

Dynamischer Betrieb von Polymer-Elektrolyt-Membran Wasserelektrolyseuren

Edward Rauls

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 658

ISBN 978-3-95806-811-7

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Technologies (IET)
Elektronische Verfahrenstechnik (IET-4)

Dynamischer Betrieb von Polymer-Elektrolyt- Membran Wasserelektrolyseuren

Edward Rauls

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

Band / Volume 658

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-811-7

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

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

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2025

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 658

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-811-7

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



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

Kurzfassung

Dynamischer Betrieb von Polymer-Elektrolyt-Membran Wasserelektrolyseuren

Von Edward Rauls

Dynamisch betriebene Wasserelektrolyseure können in Energiesystemen mit hohem Anteil an fluktuierenden erneuerbaren Stromerzeugungsanlagen wie Windkraft oder Photovoltaik für Versorgungssicherheit und Stromnetzstabilität sorgen. Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyseure sind aufgrund ihrer Fähigkeit zur hochdynamischen Lastfolge besonders geeignet für solche Einsatzszenarien. Diese Arbeit befasst sich mit den Auswirkungen des dynamischen Betriebs von PEM-Elektrolyseuren auf Effizienz und künftige Einsatzszenarien.

Dazu wird ein dynamisches Simulationsmodell für PEM-Elektrolyseure entwickelt, das an einem 100 kW_{el}-Elektrolyseur parametrisiert und validiert wird. Dieses Modell wird in den Megawattbereich skaliert und dynamische Aspekte auf unterschiedlichen Skalenebenen untersucht. Der Aufheizvorgang von Elektrolyseuren hat bei direktem Einstieg in den Teillastbetrieb mit moderaten Zellspannungen um 1,80 V mit 74,1 %_{LHV} den höchsten mittleren Wirkungsgrad. Aufheizen mit elektrischen Zusatzheizungen ist mit 60,0 %_{LHV} weniger effizient als Aufheizen unter Teillast, qualifiziert Elektrolyseure jedoch als flexible Stromsenken. Bereitschaftsbetriebsmodi ermöglichen verkürzte Abrufzeiten der Nennleistung, erfordern aber elektrische Leistung für die Aufrechterhaltung der Betriebsbedingungen. Elektrolyseure ab 400 kW_{el} benötigen etwa 2 % ihrer Nennleistung im warmen Bereitschaftsbetrieb und zwischen 7 und 9 % ihrer Nennleistung unter Minimallast. Für einen 1 MW_{el}-Elektrolyseur kann das Halten im warmen Bereitschaftsmodus bis zu 24 Stunden energetisch vorteilhaft sein und verkürzt die Rückkehr in den Nennbetriebspunkt von 37 Minuten auf wenige Sekunden. Im dynamischen Betrieb werden kurzzeitige Fluktuationen der Betriebstemperatur von maximal 5 K um den Sollwert beobachtet, die den Systemwirkungsgrad maximal um $\pm 0,5$ %_{LHV} beeinflussen. Mit 50 μ m-Membranen sind mittlere Zellwirkungsgrade von mehr als 73 %_{LHV} und Systemwirkungsgrade von mehr als 67 %_{LHV} unabhängig von der Systemnennleistung möglich. Eine Überdimensionierung der Zusatzheizung von 2,5 auf 10 % der Nennleistung des Elektrolyseurs verbessert den Zellwirkungsgrad eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs nicht, sondern verschlechtert den mittleren Systemwirkungsgrad von 59,7 %_{LHV} auf 53,5 %_{LHV}. Ein gänzlicher Verzicht auf elektrische Zusatzheizungen verbessert den Wirkungsgrad und die Teillastfähigkeit von Elektrolyseuren. So konnte für einen mit einer Photovoltaikanlage gekoppelten 400 kW_{el}-Elektrolyseur mit Simulationen nachgewiesen werden, dass der mittlere Systemwirkungsgrad im autothermen Betrieb über einen Tag verglichen zur Verwendung einer Zusatzbeheizung von 68,7 %_{LHV} auf 70,2 %_{LHV} steigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können für die Entwicklung und den optimierten Betrieb von dynamisch betriebenen Elektrolysesystemen verwendet werden. Für Energiesystemanalysen bietet die Berücksichtigung der transienten Betriebszustände von Elektrolyseuren einen ergänzenden Beitrag zum besseren Verständnis der Auswirkungen von fluktuierenden Energiequellen auf Netzregelaufgaben.

Abstract

Dynamic Operation of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzers

By Edward Rauls

Dynamically operated water electrolyzers can provide security of supply and power system stability in energy systems with a high proportion of fluctuating renewable energy sources such as wind power or photovoltaics. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) electrolyzers are particularly suitable for these operating scenarios due to their ability to handle highly dynamic load changes. This work addresses the impact of dynamic operation of PEM electrolyzers on efficiency and potential operating scenarios in future energy systems.

For this purpose, a dynamic simulation model for PEM electrolyzers is developed, parameterized, and validated on a 100 kW_{el} electrolyzer. This model is scaled up to the megawatt range and dynamic aspects are investigated on different scales. The heat-up process of electrolyzers has the highest average efficiency of 74.1 %_{LHV} when part-load operation is directly entered at moderate cell voltages around 1.80 V. Heat-up with auxiliary electric heaters has a maximum efficiency of 60.0 %_{LHV} and is therefore less efficient than heat-up under partial load but it qualifies electrolyzers as flexible power sinks. Standby modes allow reduced start-up times of nominal power but require electrical power to maintain operating conditions. Electrolyzers of 400 kW_{el} and larger require about 2 % of their rated power in warm standby mode and between 7 and 9 % of their rated power under minimum load. For a 1 MW_{el} electrolyzer, it can be energetically beneficial to stay in warm standby mode for more than 24 hours, which shortens the return to the nominal operating point from 37 minutes to a few seconds. During dynamic operation, short-term fluctuations in operating temperature of less than 5 K around the set point are observed, affecting system efficiency by less than ± 0.5 %_{LHV}. With 50 μm membranes, average cell efficiencies of more than 73 %_{LHV} and system efficiencies of more than 67 %_{LHV} are possible, regardless of the nominal system power. Oversizing the auxiliary heating from 2.5 to 10 % of the nominal electrolyzer power of a 1 MW_{el} electrolyzer does not improve the cell efficiency but worsens the average system efficiency from 59.7 %_{LHV} to 53.5 %_{LHV}. Completely eliminating auxiliary electrical heating improves the efficiency and part-load capability of electrolyzers. For example, for a 400 kW_{el} electrolyzer coupled to a photovoltaic system, simulations demonstrated that the average system efficiency over one day increases from 68.7 %_{LHV} when using auxiliary heating to 70.2 %_{LHV} in autothermal operation.

The results of the present work can be used for the development and optimized operation of electrolysis systems. For energy system analyses, the consideration of the transient operating conditions of electrolyzers offers a complementary contribution towards a better understanding of the effects of fluctuating energy sources on grid stability provision services.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	X
Nomenklatur	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung.....	2
1.3 Gliederung der Arbeit.....	3
2 Elektrolytische Wasserstoffherzeugung.....	4
2.1 Funktionsweise von Elektrolysezellen.....	5
2.1.1 Technologien der Niedertemperaturelektrolyse.....	5
2.1.2 Thermodynamische Grundlagen.....	7
2.1.3 Polarisierung von PEM-Elektrolysezellen	8
2.2 Aufbau von PEM-Elektrolyseuren	11
2.2.1 Elektrolysestack.....	11
2.2.2 Elektrolysesystem.....	12
2.2.3 Gasaufbereitung	14
2.3 Stand der Technik und Marktausblick	17
2.4 Modellierung von Elektrolyseuren.....	20
2.4.1 Überblick vorhandener Modelle	20
2.4.2 Dynamische Modellierungsansätze.....	25
2.4.3 Forschungsbedarf.....	32
2.5 Zusammenfassung von Abschnitt 2	34
3 Dynamischer Betrieb von Elektrolyseuren.....	35
3.1 Betriebsstrategien von Elektrolyseuren.....	35
3.1.1 Betriebsbereiche von Elektrolyseuren	37

3.1.2	Bereitschaftsbetrieb	39
3.2	Kopplung mit wetterabhängigen Stromquellen	41
3.2.1	Kopplung mit Windkraftanlagen	41
3.2.2	Kopplung mit Photovoltaikanlagen	45
3.3	Einsatz zur Stabilisierung von Stromnetzen	49
3.3.1	Arten von Regelleistungen am Strommarkt	49
3.3.2	Einsatzpotenzial von Wasserelektrolyseuren	51
3.4	Degradation im dynamischen Betrieb	54
3.5	Diskussion zum dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren	55
3.6	Zusammenfassung von Abschnitt 3	57
4	Methodenteil: Versuche und Modellbildung	58
4.1	Versuche zum dynamischen Systemverhalten	58
4.1.1	Beschreibung des Referenzteststandes	58
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung	60
4.1.3	Thermische Charakterisierung	61
4.1.4	Vergleich von Aufheizstrategien	66
4.1.5	Systemantwort auf dynamische Lastvorgaben	69
4.2	Dynamisches Simulationsmodell für PEM-Elektrolyseure	73
4.2.1	Dynamisches Zellmodell	74
4.2.2	Dynamisches Stackmodell	81
4.2.3	Dynamisches Systemmodell	83
4.2.4	Modellierung der Regelungen	97
4.2.5	Skalierung von Elektrolyseuren	101
4.3	Zusammenfassung von Abschnitt 4	108
5	Parametrisierung und Validierung	109
5.1	Parametrisierung des Simulationsmodells	109
5.1.1	Elektrochemische Parameter	109
5.1.2	Thermische Parameter	111
5.2	Thermoneutrale Betriebspunkte	122
5.2.1	Realer Elektrolyseur	122

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Methodischer Ansatz der vorliegenden Arbeit	2
Abbildung 2.1: Verfahrensschema von Wasserelektrolyseuren.....	4
Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich der Niedertemperatur-Elektrolysetechnologien	5
Abbildung 2.3: Aufbau und Funktionsweise eines PEM-Elektrolyseestacks.....	11
Abbildung 2.4: Aufbau eines PEM-Elektrolyseurs mit zwei Wasserkreisläufen	13
Abbildung 2.5: Verfahrensschema einer adsorptiven Gastrocknungsanlage.....	15
Abbildung 2.6: Skalierungsansätze für Wasserelektrolyseure	18
Abbildung 2.7: Quantitative Kategorisierung der untersuchten Modelle	21
Abbildung 2.8: Graphischer Vergleich nach Modellierungsdomänen.....	23
Abbildung 2.9: Ersatzschaltbild der vereinfachten Randles-Zelle	26
Abbildung 3.1: Einsatzszenarien von Wasserelektrolyseuren	36
Abbildung 3.2: Betriebsbereiche und charakteristische Größen von Elektrolyseuren	37
Abbildung 3.3: Minimale Stromdichte von PEM-Elektrolyseuren	39
Abbildung 3.4: Aufbau von Windkraftanlagen	42
Abbildung 3.5: Erzeugungsdynamik von Windkraftanlagen	43
Abbildung 3.6: Aufbau von Photovoltaikanlagen	45
Abbildung 3.7: Charakteristische solare Einstrahlprofile für Mitteleuropa.....	47
Abbildung 3.8: Arten von Regelleistung zur Stabilisierung von Stromnetzen	50
Abbildung 4.1: Elektrolyseestacks des 100 kW _{el} -Referenzteststands dieser Arbeit.....	59
Abbildung 4.2: Wärmedurchgang durch eine einschichtige Wand.....	61
Abbildung 4.3: Prinzip der Bestimmung idealisierter Abkühlkurven	65
Abbildung 4.4: Synthetisches Stromdichteprofil für den 100 kW _{el} -Elektrolyseur	70
Abbildung 4.5: Windkraft-Stromdichteprofil für den 100 kW _{el} -Elektrolyseur.....	71
Abbildung 4.6: Photovoltaik-Stromdichteprofil für den 100 kW _{el} -Elektrolyseur.....	72
Abbildung 4.7: Aufbau des Simulationsmodells und des Kapitels.....	73
Abbildung 4.8: Regelkreisstruktur für die Temperaturregelung.....	97
Abbildung 4.9: Regelkreisstruktur für die Füllstandsregelung.....	98
Abbildung 4.10: Regelkreisstruktur für die Gasdruckregelung.....	99
Abbildung 4.11: Vorgehensweise bei der Auslegung von Elektrolyseuren	101
Abbildung 4.12: Auslegungskennfeld der Rohre.....	105
Abbildung 5.1: Temperaturabhängige Polarisationskurven	110
Abbildung 5.2: Experimentell bestimmte Parameter für das Zellpolarisationsmodell	110
Abbildung 5.3: Wärmebildaufnahmen eines Elektrolyseestacks.....	112
Abbildung 5.4: Temperaturverläufe an Endplatten und Rahmen	113
Abbildung 5.5: Auswertung der Temperaturverläufe.....	114

Abbildung 5.6: Oberflächenverteilung am 100 kW _{el} -Referenzteststand	116
Abbildung 5.7: Berechnete thermische Widerstände des Referenzteststands.....	117
Abbildung 5.8: Vergleich der der thermischen Charakterisierungsmethoden	118
Abbildung 5.9: Parameter für die rechnerische Bestimmung der Wärmekapazität	120
Abbildung 5.10: Abkühlkurve am 100 kW _{el} -Referenzteststand	121
Abbildung 5.11: Abgleich experimenteller und simulierter Temperaturen	123
Abbildung 5.12: Simulierte Temperatur- und Wirkungsgradverläufe des 100 kW _{el} - Referenzteststands im autothermen Betrieb	124
Abbildung 5.13: Temperaturverläufe eines idealen und realen Systems.....	125
Abbildung 5.14: Erreichbare Zellspannungen adiabater Elektrolyseure	127
Abbildung 5.15: Gemessene mittlere Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil.....	128
Abbildung 5.16: Gemessene mittlere Temperaturverläufe am Eingang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil.....	129
Abbildung 5.17: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Stufenprofil	130
Abbildung 5.18: Gemessene mittlere Zellspannung am Ausgang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil	131
Abbildung 5.19: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Stufenprofil	132
Abbildung 5.20: Vergleich experimenteller und simulierter Zellspannungsverläufe als Antwort auf das Stufenprofil	133
Abbildung 5.21: Gemessene mittlere Temperaturverläufe der Elektrolysestacks als Antwort auf das Windkraftprofil.....	134
Abbildung 5.22: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Windkraftprofil	135
Abbildung 5.23: Gemessene elektrische Aufnahmeleistung als Antwort auf das Windkraftprofil	135
Abbildung 5.24: Gemessener Zellwirkungsgrad als Antwort auf das Windkraftprofil.....	136
Abbildung 5.25: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Windkraftprofil.....	137
Abbildung 5.26: Vergleich experimenteller und simulierter Leistungsaufnahmen als Antwort auf das Windkraftprofil.....	138
Abbildung 5.27: Gemessene mittlere Temperaturverläufe der Elektrolysestacks als Antwort auf das Photovoltaikprofil.....	139
Abbildung 5.28: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Photovoltaikprofil.....	140
Abbildung 5.29: Gemessene elektrische Aufnahmeleistung als Antwort auf das Photovoltaikprofil.....	140
Abbildung 5.30: Gemessener Zellwirkungsgrad als Antwort auf das Photovoltaikprofil	141

Abbildung 5.31: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Photovoltaikprofil	142
Abbildung 5.32: Vergleich experimenteller und simulierter Leistungsaufnahmen als Antwort auf das Photovoltaikprofil	143
Abbildung 6.1: Massenanteile der Komponenten von Elektrolysestacks bis 1 MW _{el}	147
Abbildung 6.2: Oberflächenanteile der Komponenten von Elektrolysestacks bis 1 MW _{el}	148
Abbildung 6.3: Wärmekapazitäten von Elektrolysestacks bis 1 MW _{el}	149
Abbildung 6.4: Eigenschaften von Gas-Wasser-Abscheidebehältern	150
Abbildung 6.5: Eigenschaften der Verrohrung von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el}	151
Abbildung 6.6: Leistungsbedarf der Umwälzpumpen und Gesamtdruckverlust von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el}	152
Abbildung 6.7: Thermische und elektrochemische Flächen von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el}	153
Abbildung 6.8: Wärmekapazitäten von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el}	155
Abbildung 6.9: Aufheizkurven des Referenzteststands	158
Abbildung 6.10: Zeitaufwand und Wirkungsgrad der Aufheizstrategien für das Aufheizen des Referenzteststandes.....	159
Abbildung 6.11: Vergleich von experimentellen und simulierten Aufheizkurven	161
Abbildung 6.12: Einfluss der Heizungsleistung.....	162
Abbildung 6.13: Vergleich des Aufheizverhaltens eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs bei unterschiedlichen Aufheizstrategien	164
Abbildung 6.14: Vergleich der Aufheizdauern von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien	165
Abbildung 6.15: Simulierte Wärmeproduktions- und Leistungsdichten	166
Abbildung 6.16: Vergleich des Energiebedarfs für das Aufheizen von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien	167
Abbildung 6.17: Vergleich des Wärmebedarfs für das Aufheizen von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien	168
Abbildung 6.18: Dimensionslose Beschreibung der Aufheizdauer von Elektrolyseuren durch die Aufheizzahl.....	170
Abbildung 6.19: Zusammenhang zwischen Dauer sowie Aufheizwirkungsgrad und der Aufheizzahl mit 50 µm Nafion™-Membranen.....	171
Abbildung 6.20: Zusammenhang zwischen Dauer sowie Aufheizwirkungsgrad und der Aufheizzahl mit 200 µm Nafion™-Membranen.....	172
Abbildung 6.21: Simulierte Abkühlkurven für Elektrolyseure bis 1 MW _{el}	174
Abbildung 6.22: Aufheizdauer in Abhängigkeit der verstrichenen Zeit nach dem Ausschalten	175

Abbildung 6.23: Elektrische Leistungsaufnahme im Minimallast- und im warmen Bereitschaftsbetrieb für a) einen 100 kW _{el} - und b) einen 1 MW _{el} -Elektrolyseur	176
Abbildung 6.24: Elektrische Leistungsaufnahme im Minimallast- und im warmen Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el} a) als Absolutwert und b) relativ zur Nennleistung	178
Abbildung 6.25: Energieaufwand für Aufheizen und Bereitschaftsbetrieb eines 400 kW _{el} -Elektrolyseurs	179
Abbildung 6.26: Kennfeld zur Entscheidung über Abschalten oder Bereitschaftsbetrieb	180
Abbildung 6.27: Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el} als Antwort auf das Windkraft-Betriebsprofil	183
Abbildung 6.28: Wirkungsgradverläufe eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs als Antwort auf das Windkraft-Betriebsprofil	184
Abbildung 6.29: Temperaturverläufe für verschiedene Auslegungen des Thermomanagements eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs als Antwort auf das synthetische Stufenprofil	187
Abbildung 6.30: Wirkungsgradverläufe eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs mit 100 kW _{th} Heiz- und 400 kW _{th} Kühlleistung als Antwort auf das synthetische Stufenprofil	188
Abbildung 6.31: Temperaturabhängigkeit des Zellwirkungsgrades eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs	191
Abbildung 6.32: Temperaturabhängigkeit des Systemwirkungsgrades eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs	192
Abbildung 6.33: Druckabhängigkeit des Zellwirkungsgrades eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs ..	193
Abbildung 6.34: Druckabhängigkeit des Systemwirkungsgrades eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs	194
Abbildung 6.35: Vergleich simulierter Temperaturverläufe	196
Abbildung 6.36: Vergleich simulierter Wirkungsgradverläufe	197
Abbildung 6.37: Simulierter Einfluss des Druckniveaus auf den Zellwirkungsgrad	198
Abbildung 6.38: Simulierter Einfluss des Druckniveaus auf den Systemwirkungsgrad	199
Abbildung 9.1: Molare Wärmekapazität von Wasserstoff;	225
Abbildung 9.2: Molare Wärmekapazität von Sauerstoff;	225
Abbildung 9.3: Molare Wärmekapazität von Argon;	226
Abbildung 9.4: Realgasfaktoren von a) Wasserstoff und b) Sauerstoff bis 200 bar	226
Abbildung 9.5: Molare Wärmekapazität von Wasserdampf;	227
Abbildung 9.6: Molare Wärmekapazität von flüssigem Wasser	227
Abbildung 9.7: Verdampfungsenthalpie von Wasser;	229
Abbildung 9.8: Kennfeld für den Druckverlust durch ein Ionenaustauscherbett	238

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Charakteristische Eigenschaften alkalischer und PEM-Elektrolyseure.....	6
Tabelle 2.2: Skalierung kommerzieller Elektrolysestacks.....	17
Tabelle 3.1: Unterscheidung von Bereitschaftsbetriebsmodi.....	40
Tabelle 4.1: Parameter zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten	63
Tabelle 4.2: Parameter der untersuchten Aufheizstrategien am 100 kW _{el} -Teststand.....	66
Tabelle 4.3: Parameter für das Zellmodell	80
Tabelle 4.4: Gewichtungsfaktoren für die Rohrleitungen am 100 kW _{el} -Referenzteststand ...	90
Tabelle 4.5: Parameter für die Modellierung der Gasaufbereitung	95
Tabelle 4.6: Regelparameter für die Temperatur-, Füllstands- und Druckregelungen.....	100
Tabelle 4.7: Zell- und Stackparameter für die Auslegung der Elektrolysestacks	102
Tabelle 4.8: Materialeigenschaften der Stackkomponenten.....	103
Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte elektrochemische Parameter.....	111
Tabelle 5.2: Rechnerische und experimentelle thermische Zeitkonstanten	121
Tabelle 6.1: Umwälzraten und Ionenaustauschereigenschaften.....	153
Tabelle 6.2: Thermische Parameter von Elektrolyseuren bis 1 MW _{el}	156
Tabelle 6.3: Vergleichsquanten der simulierten Aufheizstrategien	169
Tabelle 6.4: Mittlere simulierte Zell- und Systemwirkungsgrade von Elektrolyseuren	184
Tabelle 6.5: Mittlere simulierte Zell- und Systemwirkungsgrade eines 1 MW _{el} -Elektrolyseurs bei unterschiedlicher Auslegung des Thermomanagements als Antwort auf das synthetische Lastsprungprofil.....	189
Tabelle 9.1: Stoffdaten für die thermodynamischen Grundlagen der Wasserelektrolyse	224
Tabelle 9.2: Parameter für die Vogel-Gleichung.....	229
Tabelle 9.3: Auslegungsparameter für die Endplatten der Elektrolysestacks	235
Tabelle 9.4: Auslegungsparameter für die Rahmen der Elektrolysestacks.....	235
Tabelle 9.5: Auslegungsparameter für die Isolierplatten der Elektrolysestacks	236
Tabelle 9.6: Auslegungsparameter für die Stromsammler der Elektrolysestacks	236
Tabelle 9.7: Auslegungsparameter für die Abscheidebehälter der Elektrolysesysteme	237
Tabelle 9.8: Auslegungsparameter für die Verrohrung der Elektrolysesysteme	237
Tabelle 9.9: Auslegungsparameter für die Ionenaustauscher der Elektrolysesysteme	238

Nomenklatur

Lateinische Symbole

a	-	Aktivität
A	cm ²	Fläche
c	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Wärmekapazität
C	J K ⁻¹	Konzentrierte Wärmekapazität
d	cm	Dicke
D	m ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
d	cm	Durchmesser
e	C	Elementarladung
E	J	Energie
f	s ⁻¹	Frequenz
F	As mol ⁻¹	Faraday-Konstante
G	J	Gibbs-Enthalpie
H	J	Enthalpie
I	A	Elektrischer Strom
j	A cm ⁻²	Stromdichte
J	kg m ²	Massenträgheitsmoment
k	mol cm ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹	Permeabilität
K	kW _{el} kW _{th} ⁻¹	Leistungsfaktor
L	m	Länge
m	g	Masse
M	g mol ⁻¹	Molare Masse
n	-	Anzahl
	mol	Stoffmenge
N _A	-	Avogadro-Konstante
p	bar	Druck
P	W	Leistung
Q	W	Wärme
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Gaskonstante
	V A ⁻¹	Ohm'scher Widerstand
R _{th}	K kW _{th} ⁻¹	Thermischer Widerstand
S	J K ⁻¹	Entropie
	-	Löslichkeit
	m ²	Oberfläche
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
u	m s ⁻¹	Geschwindigkeit
U	V	Spannung
V	cm ³	Volumen
X	-	Beladung
z	-	Wertigkeit einer elektrochemischen Reaktion
Z	-	Realgasfaktor

Griechische Symbole

α	-	Ladungstransferkoeffizient
	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	Wärmetransferkoeffizient
γ	$bar\ cm^{-2}\ A^{-1}$	Permeationsfaktor
Δ		Differenz
ε	-	Porosität
η	V	Aktivierungsüberpotenzial
	%	Wirkungsgrad
	Pas	dynamische Viskosität
κ	-	Isentropenkoeffizient
λ	$mol_{H_2O}\ mol_{SO_3}^{-1}$	Membranfeuchtigkeit
	$J\ m^{-1}\ K^{-1}\ s^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
	-	Reibungsbeiwert
ρ	$g\ cm^{-3}$	Dichte
τ	s	Zeitkonstante
	-	Turtuosität
Φ	%	Gaskonzentration
ϕ	-	Sättigungsgrad
	-	Längenanteil
ψ	-	Druckverhältnis

Akronyme

AC	Wechselspannung
AEM	Anionenaustauschermembran
Bi	Biot-Zahl
BPP	Bipolarplatte
CC	Stromsammler
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DC	Gleichspannung
EO, EOD	Elektroosmotisch, elektroosmotischer Drag
GDL	Gasdiffusionsschicht
GWS	Gas-Wasser-Abscheider
HT	Heizung
HX	Wärmeübertrager
IEK-14	Institut für Energie- und Klimaforschung - Elektrochemische Verfahrenstechnik
IP	Isolierplatte
IX	Ionenaustauscher
LHV	unterer Heizwert
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
Nu	Nusselt-Zahl
OV	Überspannungen
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PMP	Pumpe

PSA	Druckwechseladsorption
PTL	Poröse Transportschicht
PV	Photovoltaik
Re	Reynolds-Zahl
TSA	Temperaturwechseladsorption

Indizes

0	bei Standardbedingungen (25 °C; 1013 mbar) initial
∞	im Gleichgewichtszustand
A	Aktivierungs-
act	Aktivierungs-
ads	Adsorptions-, adsorptiv
amb	Umgebungs-
an	anodisch
bends	Bögen
c	Kompression
cat	kathodisch
cell	Zelle
conc	Konzentration
cond	über Wärmeleitung
ct	Ladungstransfer
current	momentan
cyc	Umwälz-
cyl	zylindrisch
des	Desorptions-, desorptiv
dif	diffusiv
dis	dissipiert
dl	Doppelschicht
dry	Trocknung
dry	trocken
eff	effektiv
el	elektrisch
endpl.	Endplatten
f	Bildungs-
feed	Nachfüll-
frame	Rahmen
gas	gasförmig
HT	Heizung
ht	Heizungs-
heat	Heiz-
heat-up	Aufheiz-
in	Innen-. eingehend
l	flüssig
lim	Grenzwert

max	maximal
mean	mittlere
mem	Membran
min	minimal
nernst	Nernst-
nom	nominell
ohm	Ohmsch
out	Außen-, ausgehend
overload	Überlast
p	bei konstantem Druck
per	permeiert
peri	Peripherie-
pipes	Rohre
pl	Platte
prod	produziert
rc	Randles-Zelle
rea	reagiert
rec	rekombiniert
ref	Referenz-
res	residual
rev	reversibel
s	Speicherdruck
	Oberflächen-
sat	Sättigungs-
sep	Separator
set	Sollwert
SSt	Edelstahl
stack	Zellstapel
stages	Stufen
start	Anfahr-
stop	Abschalt-
sys	System
th	thermisch
total	Gesamt-
turb	turbulent
vap	dampfförmig
vent	Gebläse, Abblas-
w	Wasser

1 Einleitung

Ein wachsendes Bewusstsein um die Auswirkungen eines fortschreitenden anthropogenen Klimawandels und um die Endlichkeit fossiler Ressourcen führt gegenwärtig zu verstärkten Bemühungen um eine nachhaltigere Gestaltung der zukünftigen Energiepolitik. Durch die Ratifizierung des Pariser Klimaabkommens von 2015 verpflichtete sich die Bundesrepublik Deutschland dazu, Schritte zu unternehmen, die eine Begrenzung der Erderwärmung auf maximal 2,0 °C im Vergleich zu vorindustriellen Temperaturen anstreben [1]. Dazu sollen die Kohlenstoffdioxid- (CO₂-)Emissionen im Vergleich zum Jahr 1990 stufenweise reduziert werden, weil CO₂ als Treibhausgas maßgeblich zur Erderwärmung beiträgt [2]. Laut verschärftem Bundes-Klimaschutzgesetz von 2021 sollen die deutschen CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2030 um mindestens 65 % und bis zum Jahr 2040 um mindestens 88 % gesenkt werden, damit im Jahr 2045 Klimaneutralität erreicht werden kann [3].

Energiespeichertechnologien sollen in künftigen, vornehmlich auf nichtregelbaren und volatilen Energiequellen basierenden, Energiesystemen sowohl Versorgungssicherheit als auch elektrische Netzstabilität gewährleisten. Das Potenzial für den Ausbau von Pumpwasserkraftwerken gilt weltweit bereits als ausgeschöpft sowie nicht für hochdynamische Netzregelleistungen geeignet [4]. Batterie- und Schwungradspeicher bieten zwar sehr kurzen Ansprechzeiten [5; 6], verfügen aber im Fall von Schwungradspeichern über geringe Energiespeicherdichten [7] oder im Fall von Batterien aktuell noch über hohe Kosten [8] und eignen sich deshalb bislang nur bedingt für netzrelevante Aufgaben. Als vielversprechende Technologie zur kurz- und langfristigen Energiespeicherung – und damit als Lösungsansatz der geschilderten Probleme – gilt mittels Wasserelektrolyse gewonnener Wasserstoff.

1.1 Motivation

Durch die Wandlung von elektrischer in chemische Energie ist eine wirtschaftliche und skalierbare Energiespeicherung in einem Maßstab realisierbar, der einen hohen Anteil volatiler Erneuerbarer an der Stromproduktion erlaubt [9]. Aktuell wird ein Großteil der globalen Wasserstoffproduktion aus Kohlenwasserstoffverbindungen durch Dampfreformierung von Erdgas gewonnen [10], wobei etwa 10 kg CO₂ pro kg Wasserstoff freigesetzt werden [11]. Nur 4 % der globalen Wasserstoffproduktion erfolgen elektrolytisch, davon ein Großteil als Nebenprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse [10] und lediglich 0,1 % durch Wasserelektrolyse [12]. Es sind mehrere Elektrolysetechnologien verfügbar, mittels derer elektrischer Strom aus erneuerbaren Energien zur kohlenstoffneutralen Wasserstoffherstellung genutzt werden kann: die alkalische Elektrolyse, die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM), die Anionenaustauschermembran- (AEM-) und die Festoxid-Elektrolyse. Jede dieser

Technologien bietet spezifische Vorteile, jedoch wird der PEM-Wasserelektrolyse eine besondere Eignung für den Einsatz in Energiesystemen mit hohem Anteil volatiler erneuerbaren Energien bescheinigt. Durch die Fähigkeit zu schnellen Lastwechseln und hohen Leistungsdichte könnte die PEM-Elektrolyse in künftigen Energiesystemen als flexible Energiewandlungs- und Speicheroption breiten Einsatz finden.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit wird der Einfluss des dynamischen Betriebs von PEM-Wasserelektrolyseuren hinsichtlich ihrer Eignung zur Stabilisierung von Stromnetzen mit hohem Anteil volatiler Elektrizitätsquellen untersucht. Dies erfolgt über einen kombinierten Ansatz aus Experimenten auf einem praxisrelevanten Maßstab und Simulationen anhand eines eigens entwickelten, dynamischen Modells für PEM-Wasserelektrolyseure. Das methodische Vorgehen und das Zusammenspiel von Experimenten und Simulationen wird in Abbildung 1.1 deutlich. Aus realen Stromerzeugungsprofilen werden repräsentative Einsatzszenarien für die Kopplung von Elektrolyseuren mit Windkraft- und PV-Anlagen, sowie für den Einsatz zur Stabilisierung von Stromnetzen generiert. Diese dienen als Grundlage für Experimente an einem 100 kW_{el}-PEM-Elektrolyseur mit denen das Simulationsmodell experimentell parametrisiert und validiert wird.

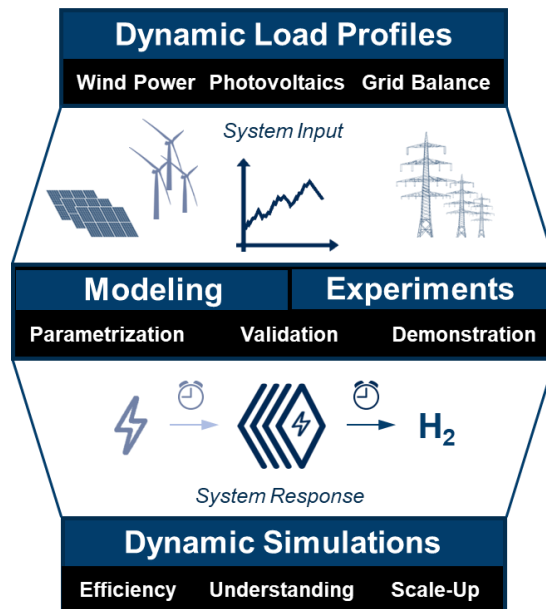


Abbildung 1.1: Methodischer Ansatz der vorliegenden Arbeit

Die übergeordneten Fragen, die durch den methodischen Ansatz dieser Arbeit untersucht werden sollen, lauten wie folgt:

- Welche Auswirkungen hat der dynamische Betrieb auf die Effizienz und Einsatzbarkeit von PEM-Elektrolyseuren in künftigen Einsatzszenarien?
- Welchen Einfluss hat die Skalierung von PEM-Elektrolyseuren auf ihre dynamischen Eigenschaften?
- Welche Handlungsempfehlungen für einen optimierten dynamischen Betrieb lassen sich aus den angestellten Untersuchungen ableiten?

Aus dieser Zielsetzung und dem gewählten Lösungsansatz ergibt sich die Gliederung dieser Arbeit, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem dynamischen Betrieb von PEM-Wasserelektrolyseuren und gliedert sich wie folgt:

- In Kapitel 2 wird die elektrolytische Wasserelektrolyse hinsichtlich ihrer Funktionsweise, dem Stand der Technik und der Modellierungsansätze in der Literatur vorgestellt.
- In Kapitel 3 wird der dynamische Betrieb von Elektrolyseuren in Verbindung mit erneuerbaren Elektrizitätsquellen und zur Stabilisierung von Stromnetzen betrachtet.
- Kapitel 4 beschreibt die zur Beantwortung der Forschungsfragen erarbeiteten Methoden. Dazu zählen sowohl Teststandversuche als auch Simulationen mittels eines dafür entwickelten dynamischen Simulationsmodells für PEM-Elektrolyseure.
- In Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse aus Versuchen am Referenzteststand vorgestellt und diskutiert. Neben Experimenten zur Parametrisierung und Validierung des Simulationsmodells werden auch Untersuchungen zu thermoneutralen Betriebspunkten durchgeführt, die eine charakteristische Eigenschaft von Elektrolyseuren darstellen.
- In Kapitel 6 werden dynamische Aspekte der Wasserelektrolyse beleuchtet, die von der Skalierung von Elektrolyseuren, über die Anfahrtdynamik bis hin zur Betriebsdynamik reichen.
- In Kapitel 7 werden die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst.

2 Elektrolytische Wasserstoffherzeugung

Elektrolyseure ermöglichen die Produktion von Wasserstoff aus Wasser mit elektrischer Energie. Im elektrolytisch erzeugten Wasserstoff wird ein großer Teil der elektrischen Energie in Form von chemischer Energie gespeichert. Als Nebenprodukte der Wasserstoffproduktion fallen Sauerstoff und Wärme an.

Abbildung 2.1 verdeutlicht das Verfahrensschema von Wasserelektrolyseuren, unabhängig von den eingesetzten Technologien, die in Abschnitt 2.1.1 eingeführt werden.

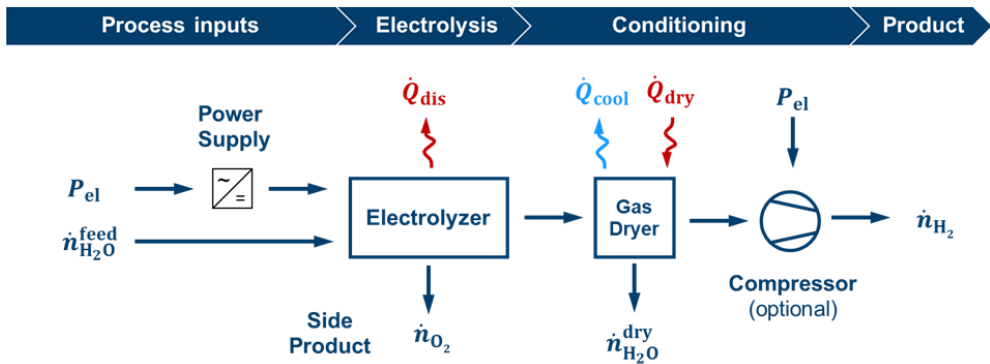


Abbildung 2.1: Verfahrensschema von Wasserelektrolyseuren inklusive Leistungselektronik und Gasaufbereitung

Der für die Wasserelektrolyse benötigte elektrische Strom muss als Gleichspannung bereitgestellt werden. Für an das öffentliche elektrische Stromnetz angeschlossene Elektrolyseure muss der dort verwendete Wechselstrom zunächst auf das benötigte Spannungsniveau transformiert und anschließend gleichgerichtet werden. Diese Funktionen werden durch Leistungselektronik vorgenommen. Wasser dient im Niedertemperatur-Elektrolyseprozess sowohl als Edukt für die elektrochemische Wasserspaltung, als auch als Medium für den Wärmeabtrag aus dem System.

Die Produktion von Wasserstoff kann in Elektrolyseuren bereits unter Druck erfolgen, wodurch sich insbesondere Trocknung und Kompression effizienter gestalten lassen. Auf die Gasaufbereitungsschritte wird in Abschnitt 2.2.3 eingegangen. In Abschnitt 2.3 wird der aktuelle Entwicklungsstand von PEM-Wasserelektrolyseuren unter den Gesichtspunkten Nennleistung, Wirtschaftlichkeit und Zukunftsaussichten diskutiert. Schließlich befasst sich Abschnitt 2.4 mit der Modellierung von Elektrolyseuren und stellt den Forschungsbedarf hinsichtlich dynamischer Simulationsmodelle heraus.

2.1 Funktionsweise von Elektrolysezellen

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die gängigsten Technologien für die Wasserelektrolyse bei niedrigen Temperaturen eingegangen. Anschließend werden die thermodynamischen Grundlagen der Wasserelektrolyse vorgestellt. Schließlich werden die Modellierung der Polarisation von PEM-Elektrolysezellen vorgestellt und die Beiträge unterschiedlicher Effekte zur Zellspannung diskutiert.

2.1.1 Technologien der Niedertemperaturelektrolyse

Zur elektrochemischen Produktion von Wasserstoff werden verschiedene Funktionsprinzipien verwendet, die unterschiedliche Elektrolyten verwenden und in Abbildung 2.2 verglichen werden. Der Elektrolyt ermöglicht die Ionenleitung und isoliert die Halbzellen bezüglich der elektronischen Leistung.

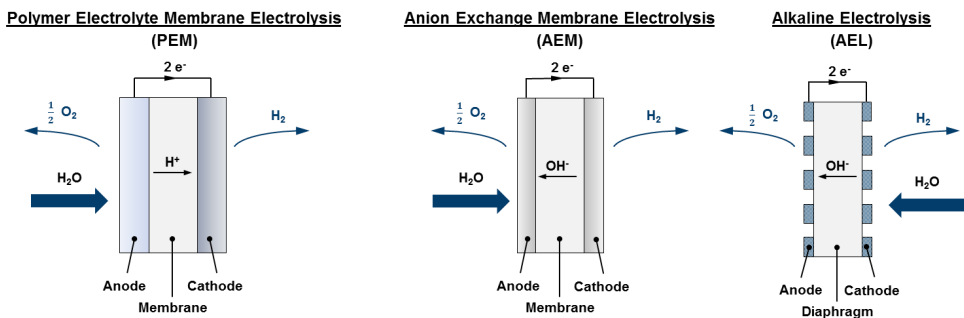
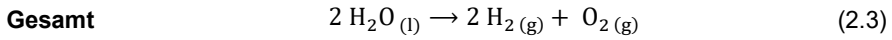
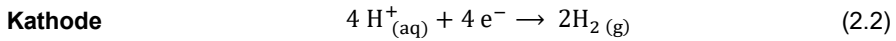
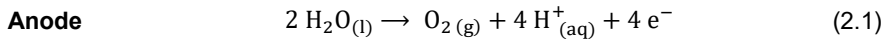


Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich der Niedertemperatur-Elektrolysetechnologien, adaptiert nach [13], [14]

Die saure Polymer Elektrolyt Membran (PEM) Elektrolyse ist benannt nach dem protonenleitfähigen Membranelektrolyten, der Anode und Kathode elektronisch trennt [15]. Die elektrochemische Wasserstoffproduktion erfolgt bei der PEM-Elektrolyse nach den Reaktionen, die mit den Gleichungen (2.1) bis (2.3) beschrieben werden. An der Anode wird Sauerstoff aus flüssigem Wasser unter Abspaltung von Protonen und Elektronen freigesetzt, wie in Gleichung (2.1) beschrieben. Die Protonen werden über die Membran zur Kathode transportiert und die Elektronen im Fall einer Einzelzelle über den äußeren Stromkreis abgeleitet. An der Kathode werden die Protonen unter Aufnahme von Elektronen zu Wasserstoff reduziert, wie Gleichung (2.2) wiedergibt.



Bei der alkalischen Elektrolyse dient hingegen ein flüssiger Elektrolyt dem Ionentransport; ein sogenanntes Diaphragma trennt die elektrochemischen Halbzellen [16]. Als Elektrolytflüssigkeit wird oftmals KOH-Lösung mit einer Konzentration von 30 wt% verwendet [16]. Gegenüber der PEM-Elektrolyse ergeben sich bei diesem Leitungsmechanismus andere Halbzellenreaktionen und geringere Leistungsdichten und langsamere Reaktionen auf Lastwechsel. Als Katalysatoren werden bei der PEM-Elektrolyse durch das korrosive Verhalten der PEM anodenseitig Edelmetalle der Ir-Rt-Gruppe und kathodenseitig Pt-Legierungen benötigt. Bei der alkalischen Elektrolyse hingegen können edelmetallfreie Katalysatoren auf Ni-Basis verwendet werden. Dadurch ergeben sich höhere Kapitalkosten für PEM-Elektrolyseure von bis zu 2.300 € kW_{el}⁻¹ [17] gegenüber alkalischen Systemen mit etwa halb so hohen spezifischen Investitionskosten von 1.000 bis 1.200 € kW_{el}⁻¹ [17]. Weitere charakteristische Eigenschaften der Elektrolysetechnologien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Charakteristische Eigenschaften alkalischer und PEM-Elektrolyseure

Eigenschaft	Alkalisch	PEM	Quelle
Temperatur	60 – 80 °C	50 – 80 °C	[18]
Stromdichte	0,2 – 0,4 A cm ⁻²	≥ 2 A cm ⁻²	[18]
Teillastgrenze	20 – 40 %	0 – 10 %	[18]
Systemantwort	Sekunden	Millisekunden	[14]
Langzeitstabilität	< 90.000 h Stack ⁻¹	< 20.000 h Stack ⁻¹	[18]
Katalysator	Ni/C, Ni/Co/Fe	Pt, Ir	[18]
Kapitalbedarf	1.000 – 1.200 € kW _{el} ⁻¹	1.900 – 2.300 € kW _{el} ⁻¹	[17]
Wirkungsgrad	53 – 71 % _{LHV}	57 – 71 % _{LHV}	[18]

Bei alkalischen Elektrolyseuren handelt es sich um technisch ausgereifte Systeme, die mit Laufzeiten von bis zu 90.000 Stunden gegenüber PEM-Elektrolyseuren mit ungefähr 20.000 Stunden eine deutlich bessere Langzeitstabilität aufweisen. Aufgrund der niedrigen Ansprechzeiten von PEM-Elektrolyseuren in der Größenordnung Millisekunden im Vergleich zu Sekunden bei alkalischen Elektrolyseuren, gelten PEM-Systeme als besonders geeignet für einen dynamischen Betrieb, wie er für die Erbringung von netzstabilisierenden Regelleistungen und die Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen benötigt wird.

In Abbildung 2.2 ist zusätzlich die Anionenaustauschmembran- (AEM-)Elektrolyse aufgeführt. Diese junge Technologie befindet sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium, soll jedoch perspektivisch die Vorteile der alkalischen und PEM-Elektrolyse vereinen. Durch eine anionenleitende Membran würde der Einsatz von Edelmetallen für Katalysatoren und Systemkomponenten überflüssig und gleichzeitig das dynamische Potenzial von protonenleitenden Membranen repliziert. Gegenwärtig bestehen jedoch große Herausforderungen, um die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität von AEM-Zellen zu steigern, weshalb die Wettbewerbsfähigkeit mit konventionellen Elektrolyseuren noch nicht besteht. [14]

2.1.2 Thermodynamische Grundlagen

Unabhängig von der verwendeten Technologie können thermodynamische Gesetzmäßigkeiten formuliert werden, gemäß derer die elektrochemische Wasserstoffproduktion abläuft. Die für die Aufspaltungsreaktion von Wasser in die Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff benötigte Reaktionsenthalpie ΔH kann anhand folgender Gleichung nachvollzogen werden:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.4)$$

Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG beschreibt dabei den Anteil der Reaktionsenthalpie, der als elektrische Energie aufgebracht werden muss. Das Produkt aus Temperatur und Entropieänderung ΔS kann durch Wärme substituiert werden. Unter Standardbedingungen kann die Gibbs-Energie aus der Änderung der Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,i}^0$ und Standardbildungsentropien $\Delta S_{f,i}^0$ entsprechend den stöchiometrischen Koeffizienten aus Reaktionsgleichung (2.3) mit Gleichung (2.4) bestimmt werden. Dabei steht der Index ,i' für die jeweilige chemische Spezies; Koeffizienten von Produkten werden positiv, die von Edukten negativ definiert.

$$\Delta G^0 = \left(\Delta H_{f,H_2}^0 + \frac{1}{2} \Delta H_{f,O_2}^0 - \Delta H_{f,H_2O}^0 \right) - T^0 \cdot \left(\Delta S_{f,H_2}^0 + \frac{1}{2} \Delta S_{f,O_2}^0 - \Delta S_{f,H_2O}^0 \right) \quad (2.5)$$

Bei Verwendung der jeweiligen Stoffdaten (siehe Anhang 9.1.1) erhält man für flüssiges Wasser eine Änderung der Reaktionsenthalpie um 285,84 kJ mol⁻¹ und eine Änderung der Gibbs-Energie um 237,15 kJ mol⁻¹. Die Wasserspaltungsreaktion ist somit bei Standardbedingungen endergon und endotherm.

Für elektrochemische Anwendungen ist die zum Ablauf von Reaktionen aufzubringende elektrische Spannung entscheidend, um Effizienzen und Materialanforderungen bewerten zu können. Anhand der Faraday'schen Gesetze können aus der Reaktionsenthalpie oder Gibbs-

Energie E aufzubringende Spannungen U bestimmt werden. Diese für die Reaktion benötigten Spannungen sind antiproportional zum Produkt aus der Wertigkeit der beteiligten Spezies z (also der Zahl der an der Reaktion teilnehmenden Elektronen pro Formelumsatz) und der Faraday-Konstante, wie Gleichung (2.6) beschreibt. Die Faraday-Konstante setzt sich nach Gleichung (2.7) aus dem Produkt der Avogadro-Zahl und der Elementarladung eines Elektrons zusammen und hat einen Wert von $96485 \text{ A s mol}^{-1}$.

$$U = \frac{E}{zF} \quad (2.6)$$

$$F = N_A \cdot e \quad (2.7)$$

Bei Einsetzen der Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen ergibt sich für die sogenannte thermoneutrale Spannung U_{th}^0 ein Wert von $1,48 \text{ V}$. Diese minimale Spannung muss aufgebracht werden, um die Wasserspaltung komplett mittels elektrischer Energie und ohne externe Wärmezufuhr durchzuführen. Bei Einsetzen der Änderung der Gibbs-Energie erhält man mit $1,23 \text{ V}$ die minimale aufzubringende, reversible Spannung U_{rev}^0 bei Standardbedingungen.

$$\dot{n}_{\text{prod}} = \frac{I}{zF} = \frac{j_{\text{cell}} A_{\text{cell}}}{zF} \quad (2.8)$$

Der elektrochemisch produzierte molare Stoffmengenstrom \dot{n}_{prod} einer Spezies nach dem Faraday'schen Gesetze ist abhängig vom fließenden Strom I , der Zahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen z und der Faraday-Konstante F , wie in Gleichung (2.8) dargestellt. Bei der Wasserstoffbildungsreaktion werden zwei, bei der Sauerstoffbildungsreaktion vier Elektronen transferiert. Zwecks besserer Vergleichbarkeit werden bei Beschreibung elektrochemischer Vorgänge konventionsgemäß auf die geometrische Zellfläche A_{cell} bezogene Stromdichten j_{cell} verwendet.

2.1.3 Polarisation von PEM-Elektrolysezellen

Über die thermodynamisch mindestens benötigten Spannungen aus Abschnitt 2.1.2 hinaus fallen in Elektrolysezellen weitere Überspannungen an. Die Zellspannung U_{cell} ergibt sich aus den in Gleichung (2.9) aufsummierten Beiträgen. Die Terme werden in diesem Abschnitt einzeln vorgestellt und kurz diskutiert.

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{hernst}} + \Delta U_{\text{act}} + \Delta U_{\text{ohm}} + \Delta U_{\text{conc}} \quad (2.9)$$

Die **Nernst-Spannung** U_{nernst} beschreibt die thermodynamisch zu erwartende Spannung einer idealen, verlustfreien Reaktion und kann durch die Nernst-Gleichung gemäß Gleichung (2.10) berechnet werden:

$$U_{\text{nernst}} = U_{\text{rev}}(T) + \frac{RT_{\text{cell}}}{2F} \cdot \ln \left(\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}} \right) \quad (2.10)$$

In der Nernst-Gleichung werden Temperatur- und Druckeinfluss auf die reversible Zellspannung getrennt. In Gleichung (2.10) bezeichnet R die ideale Gaskonstante, T_{cell} die Zelltemperatur und p_{O_2} sowie p_{H_2} die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise den Referenzdruck p_0 von 1 bar. Alternativ können aufwändigere Modelle zur thermodynamischen Berechnung oder Auslesung zuvor berechneter Werte der Gibbs-Energie verwendet werden.

Die **Aktivierungsüberspannung** ΔU_{act} umfasst die notwendige kinetische Energie für die elektrochemische Reaktion. Die Butler-Volmer-Gleichung (2.11) beschreibt die Abhängigkeit der fließenden Stromdichte j vom angelegten Zellpotenzial η . Die Stromdichte ist dabei proportional zur Austauschstromdichte j_0 . Die Beiträge von Anoden- und Kathodenhalbzelle werden über separate Exponentialterme abgebildet, bei denen jeweils eigene Ladungstransferkoeffizienten α_{an} und α_{cat} verwendet werden.

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{cat}} z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.11)$$

Aus der Butler-Volmer-Gleichung kann unter Annahme einer vernachlässigbaren Kathoden-Halbzellenspannung die Tafel-Gleichung (2.12) hergeleitet werden. Diese Annahme ist zulässig, weil der überwiegende Potenzialbeitrag auf der Anodenseite anfällt.

$$\Delta U_{\text{act}} = \frac{RT}{2F\alpha} \ln \left(\frac{j_{\text{cell}}}{j_0} \right) \quad (2.12)$$

Der Ladungstransferkoeffizient α wird häufig mit 0,5 angenommen, kann aber temperatur- und materialbedingt andere Werte annehmen [19].

Die **ohmsche Überspannung** ΔU_{ohm} ergibt sich – wie in Gleichung (2.13) beschrieben – aus der fließenden Stromdichte und dem ionischen Widerstand der Membran R_{mem} und weiteren elektrischen Widerständen der Leiter und Kontaktwiderstände, die als Vorwiderstand R_0 zusammengefasst werden. Der Vorwiderstand kann experimentell durch elektrochemische Impedanzspektroskopie ermittelt werden.

$$\Delta U_{\text{ohm}} = j_{\text{cell}} \cdot (R_{\text{mem}}(T) + R_0) \quad (2.13)$$

Der ionische Widerstand der Membran dominiert dabei die ohmschen Verluste von Elektrolysezellen, weshalb die Reduktion der Membranwiderstände ein wichtiges Forschungs- und Entwicklungsfeld der PEM-Elektrolyse ist. Wie aus Gleichung (2.14) ersichtlich, hängt der ionische Widerstand von der Membrandicke d_{mem} und der temperaturabhängigen $\sigma_{\text{mem}}(T)$ Leitfähigkeit des Membranmaterials ab.

$$R_{\text{mem}}(T) = \frac{d_{\text{mem}}}{\sigma_{\text{mem}}(T)} \quad (2.14)$$

Folglich kann der Membranwiderstand durch Verwendung dünnerer Membranen oder Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit gesenkt werden. In der Literatur werden verschiedene Modelle für die ionische Leitfähigkeit vorgestellt, gemäß derer die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und Membranbefeuchtung zunimmt. Das empirische Modell von Springer et al. [20] aus Gleichung (2.15) wurde für PEM-Brennstoffzellen entwickelt und berücksichtigt den Befeuchtungsgrad als Zahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe. Die Membranfeuchtigkeit wird häufig als Anpassungsparameter benutzt, weshalb eine Vielzahl von Werten verwendet wurden, deren physikalische Sinnhaftigkeit nicht immer gesichert erscheint.

$$\sigma_{\text{mem}}(T) = (0,005139 \cdot \lambda_{\text{mem}} - 0,00326) \exp\left\{1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (2.15)$$

Ein anderes empirisches von Yadav et al. aufgestelltes Modell [21] umfasst neben der Temperatur den Einfluss der Aktivität von Wasser auf die Protonenleitfähigkeit, wie Gleichung (2.16) beschreibt. Für voll befeuchtete Membranen, die in der Wasserelektrolyse bei korrekter Auslegung und Betriebsweise vorliegen, kann die Aktivität von flüssigem Wasser zu eins angenommen werden. Die Modelle von Springer et al. und Yadav et al. stimmen in diesem Fall bei einer Membranfeuchtigkeit von $15 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$ überein. Die Membranfeuchtigkeit von Nafion™-Membranen im Kontakt mit flüssigem Wasser kann bis zu $23 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$ betragen

$$\sigma_{\text{mem}}(T, a_w) = (0,6877 + a_w) \exp\left\{-\frac{10440 \cdot a_w^{-1/4}}{RT}\right\} \quad (2.16)$$

Die **Massentransferüberspannung** ΔU_{conc} resultiert aus einer suboptimalen Versorgung der elektrochemisch aktiven Zellfläche mit Wasser oder zu langsamem Abtransport der Produktgase weg von den Elektroden. Dadurch können Teile der Zelle nicht an den

elektrochemischen Reaktionen teilnehmen. Es ergibt sich eine erhöhte Stromdichte in den übrigen, noch mit Wasser versorgten Teilen, weshalb die Zellspannung ansteigt. Massentransferüberspannungen können in der PEM-Elektrolyse durch gute Zellauslegung und ausreichende Wasserversorgung vermieden werden. In diesem Fall treten selbst bei sehr hohen Stromdichten keine Überspannungen durch Massentransferhemmungen auf [22]. In der alkalischen Elektrolyse muss dieser Effekt gesondert betrachtet werden, da Gasblasenbildung und Elektrodenabdeckung in den höherviskosen alkalischen Medien stärker ausgeprägt sind [23].

2.2 Aufbau von PEM-Elektrolyseuren

Im nachfolgenden Abschnitt werden typische Komponenten von PEM-Wasserelektrolyseuren vorgestellt und hinsichtlich ihrer Prozessaufgaben eingeordnet. Anschließend wird der Aufbau von Elektrolysezellstapeln erläutert, um so die theoretische Grundlage für die experimentelle und modellgestützte Untersuchung von Elektrolyseuren zu legen.

2.2.1 Elektrolysestack

Die zentrale Komponente von Wasserelektrolyseuren ist der Zellstapel, englisch „Stack“ genannt. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick des Aufbaus und der Funktionsweise eines bipolaren PEM-Elektrolysestacks.

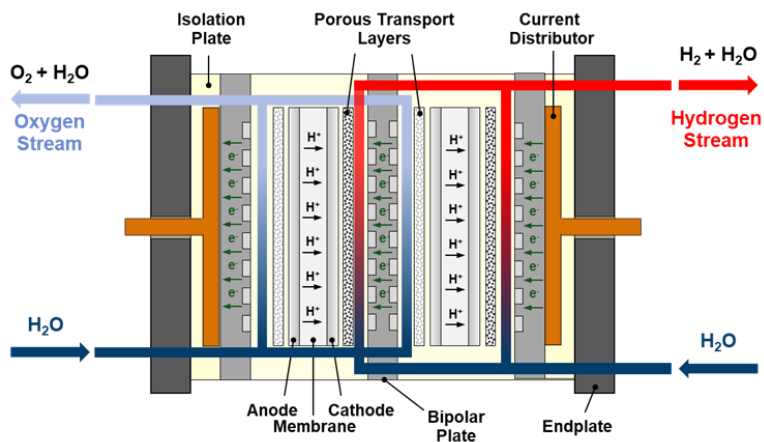


Abbildung 2.3: Aufbau und Funktionsweise eines PEM-Elektrolysestacks

Im Zellstapel können eine Vielzahl von elektrochemischen Zellen elektrisch in Reihe geschaltet werden, um so in einer kompakten Bauweise die spezifische elektrische Anschlussleistung zu erhöhen. Hinsichtlich der Zu- und Abführung der Medien sind die einzelnen Zellen parallel geschaltet. Über Kanalstrukturen wird das zugeführte Wasser auf die Zellen aufgeteilt und die

durch den Elektrolysebetrieb entstehenden Wasser-Gas-Mischungen werden jeweils für die Anoden- und Kathodenräume zusammengeführt und ausgeleitet. Jedes Zellpaket besteht aus einer wiederkehrenden Abfolge von Bipolarplatte, poröser Transportschicht (englisch: *Porous Transport Layer*, PTL), Membran-Elektroden-Einheit (englisch: *Membrane Electrode Assembly*, MEA), Gasdiffusionsschicht (englisch: *Gas Diffusion Layer*, GDL) und einer weiteren Bipolarplatte. Bipolarplatten dienen der elektrischen Kontaktierung, dem effizienten Medientransport und verleihen dem Stack mechanische Stabilität [13]. Sie werden aufgrund der harschen Betriebsbedingungen (niedriger pH-Wert bei hohen Potenzialen) typischerweise aus Titan gefertigt. Kostengünstigere Materialalternativen wie Edelstahl mit korrosionsbeständiger Beschichtung wurden ebenfalls erprobt [24]. Poröse Transportschichten verteilen den elektrischen Strom auf die aktive Zellfläche, unterstützen den effektiven Transport von Wasser zu den katalytisch aktiven Elektroden und den Abtransport der Produktgase weg von den Elektroden [13]. Titanbasierte Sinterkörper sind verbreitet, weil sie den stark korrosiven Bedingungen, insbesondere auf der Anodenseite, widerstehen können [13]. Die Eigenschaften der PTL müssen zur Vermeidung von Massentransporthemmungen optimal gewählt sein, um den komplexen Fluidtransport zu gewährleisten [25].

Weitere Komponenten von Elektrolysestacks sind Stromverteiler, Isolations- und Endplatten. Über die Endplatten werden die Zellen mittels Zugankern mechanisch verspannt, um den notwendigen Anpressdruck für eine ausreichende Dichtwirkung und Kontraktion der Zellen untereinander herzustellen [26]. Der für die Elektrolyse benötigte elektrische Strom wird über die Stromverteiler eingebracht. In bipolaren Elektrolysestacks ergibt sich eine vorteilhafte Fortpflanzung des Elektronentransports über die Bipolarplatten benachbarter Zellen, weshalb die Elektrizitätszufuhr lediglich über die beiden Stromverteilerpole erfolgt. Isolationsplatten aus elektrisch isolierenden Kunststoffmaterialien verhindern Kurzschlussströme über die Endplatten. Aus demselben Grund werden alle Stack- und Zellkomponenten in elektrisch isolierende Rahmen eingebracht, die bei der Assemblierung nach einem Filterpressenprinzip aneinandergereiht werden.

2.2.2 Elektrolysesystem

Die Systemarchitektur von Elektrolyseuren dient der Sicherstellung eines gefahrlosen und effizienten Betriebs der Elektrolysestacks. Folglich müssen die einzelnen Komponenten die in Abbildung 2.1 aufgeführten Grundfunktionen erfüllen. Dazu zählen die Konditionierung von Strom und Wasser, die Regelung von Prozessgrößen, wie Temperatur und Gasdruck sowie die Gasaufbereitung. Bei der klassischen Prozessführung für PEM-Elektrolyseure werden die Elektrolysezellen nur anodenseitig mit Wasser versorgt. Beim in Abbildung 2.4 gezeigten Fall,

der dem in dieser Arbeit experimentell untersuchten Elektrolyseur entspricht, werden beide Elektroden mit Wasser gespült. Dadurch kann das Thermomanagement des Systems unterstützt werden, weil auf beiden Seiten niedrigere Wasserflussraten benötigt werden. Die produzierten Gase verlassen den Zellstapel angereichert mit Wasserdampf in einer Wasser-Gas-Mehrphasenströmung. In den Gas-Wasser-Abscheidern werden die Produktgase gravimetrisch vom flüssigen Wasser getrennt und über ein Druckregelventil bei einem definiertem Druck aus dem Prozess abgeführt. Die anschließende Gasaufbereitung wird in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Die Betriebstemperatur wird mittels Wärmetauschern und Heizelementen geregelt. Ionentauscher werden dazu verwendet, Fremdionen aus den Wasserströmen zu beseitigen, die andernfalls die MEA beschädigen könnten. Die in diesem Kontext toxischen Ionen können aus metallischen Bauteilen wie Rohren oder Zellstapelkomponenten herausgelöst werden oder bei der Degradation der Elektrolysezellen freigesetzt werden. Anodenseitig bei der elektrochemischen Zersetzung verbrauchtes Wasser wird durch eine Speisepumpe nachgefüllt. Zusätzlich wird Wasser durch den sogenannten elektroosmotischen Drag von der Anode über die Membran zur Kathode gefördert. Durch den elektroosmotischen Drag akkumuliert kathodenseitig Wasser, welches über ein Regelventil am dortigen Abscheider abgelassen wird.

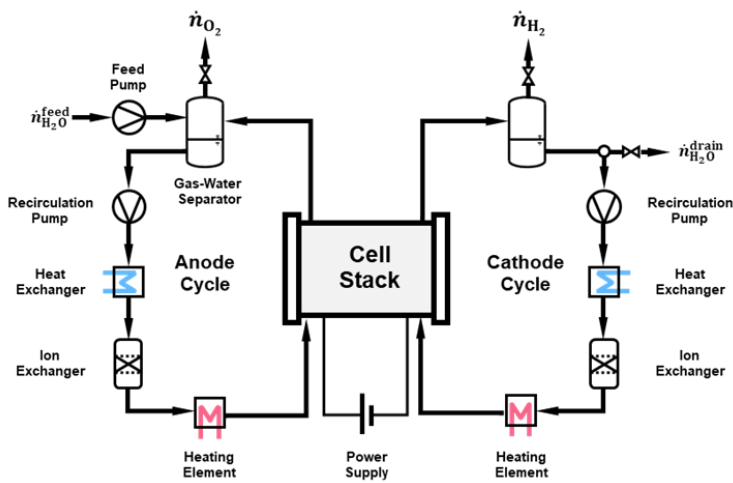


Abbildung 2.4: Aufbau eines PEM-Elektrolyseurs mit zwei Wasserkreisläufen

Die Bereitstellung des elektrischen Stroms unter Gleichspannung wird über die Leistungselektronik des Netzgerätes vorgenommen. Wasserelektrolyseure benötigen hohe Ströme bei niedriger Spannung, weshalb vor allem thyristorbasierte oder diodenbasierte Gleichrichter eingesetzt werden [27]. Je nach Güte der nachgeschalteten Filter verbleiben Wechselspannungsreste in der Ausgangsgleichspannung solcher Gleichrichter. Der Einfluss

dieser sogenannten Rippel auf die Effizienz von Elektrolyseuren ist negativ, wie Untersuchungen zu alkalischen [28] und PEM-Elektrolyseuren [29] ergaben. Die Wasserstoffproduktionsrate wird durch die Rippel nicht beeinflusst, wohl aber der spezifische Energiebedarf [30]. Moderne Leistungselektronik auf Basis von Bipolartransistoren mit isolierter Gate-Elektrode (IGBT) kann Abhilfe verschaffen, würden aber technische Anpassungen bestehender Systeme erfordern und höhere Kosten verursachen [31].

2.2.3 Gasaufbereitung

Je nach der anschließenden Verwendung des Wasserstoffs müssen Produktspezifikationen hinsichtlich Reinheit, Lieferdruck und Aggregatzustand erfüllt werden. Aufgrund der geringen volumetrischen Dichte von Wasserstoff muss das Gas unter Druck gespeichert werden, um ausreichende energetische Speicherdichten für praktische Anwendungen aufzuweisen. Für den effizienten Transport kann die Verflüssigung des Wasserstoffs Vorteile bieten [32]. Für den energetischen Vergleich des Betriebs von Druckelektrolyseuren ist die Berücksichtigung der Aufbereitungsschritte unerlässlich.

Gasreinheit

Wasserstoff verlässt den Elektrolyseur mit Wasserdampf angereichert, der nach den erforderlichen Reinheitsanforderungen des Folgeprozesses entfernt werden muss. Beispielsweise beträgt der maximal zulässige Feuchtigkeitsanteil für mobile Anwendungen 5 ppm [33], um einer Auskondensation von Wasser und damit verbundenen möglichen Frostschäden am Tank bei niedrigen Temperaturen vorzubeugen. Für eine Übersicht gängiger Reinheitsanforderungen in verschiedenen Anwendungsgebieten wird auf [34] verwiesen. Im Gegensatz zur Aufbereitung von Wasserstoff aus Erdgasreformat, fallen bei elektrolytischem Wasserstoff keine Verunreinigungen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid oder sonstige Fremdgase an, die entfernt werden müssen. Deshalb sind Wasserelektrolyseure als Wasserstofferzeuger für Prozesse und Anwendungen mit hohen Reinheitsanforderungen besonders geeignet [13]. In großen Elektrolyseanlagen werden durch Permeation über die Membran anfallende Sauerstoffverunreinigungen in einem De-Oxo-Schritt katalytisch beseitigt [35]. Alternativ können Rekombinationsschichten zum Beispiel in der MEA oder den kathodischen Bipolarplatten verwendet werden [36], um den Sauerstoff direkt im Stack umzusetzen.

Trocknung

Die Trocknung des Wasserstoffs wird zunächst über Auskondensation des Wasserdampfs mittels Kühlung vorgenommen. Dadurch kann die Wasserdampfbeladung beispielsweise bei

einer Kühlung von 75 °C auf 10 °C bei atmosphärischem Druck bereits um 98 % reduziert werden. Wird eine noch niedrigere Gasfeuchtigkeit benötigt, so können adsorptive Verfahren wie zum Beispiel Druckwechsel-Adsorption (englisch: „*Pressure Swing Adsorption*“, PSA) oder Temperaturwechsel-Adsorption (englisch: „*Temperature Swing Adsorption*“, TSA) verwendet werden. Bei der PSA wird das Adsorptionsmittel durch Absenken des Druckes unter Ausschleusung von Gas regeneriert, wobei Wasserstoffverluste entstehen. Demgegenüber wird das Adsorptionsmittel bei der TSA durch Beschickung mit erhitztem Prozessgas regeneriert und das desorbierte Wasser anschließend thermisch auskondensiert. Dadurch kann ein geschlossener, isobarer Prozess realisiert werden [37].

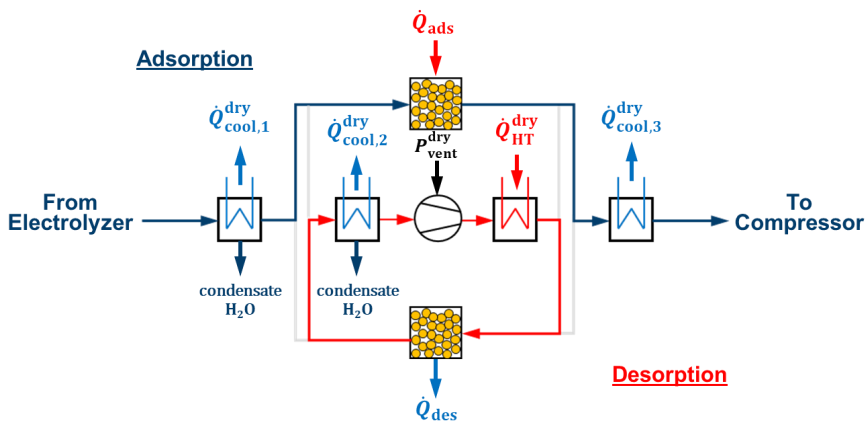


Abbildung 2.5: Verfahrensschema einer adsorptiven Gastrocknungsanlage; adaptiert nach [37]

Abbildung 2.5 zeigt das Verfahrensschema eines solchen TSA-Trocknungsprozesses nach Tjarks et al. [37]. Unmittelbar nach dem Wasserstoffauslass des Elektrolyseurs wird der Wasserstoff in einem Wärmeübertrager auf etwa 15 °C abgekühlt und Wasserdampf auskondensiert. Anschließend wird ein Adsorptionsbett – beispielsweise bestehend aus Silikagelpartikeln – mit dem Wasserstoffgas durchströmt und der Wasserstoff entsprechend den Produktspezifikationen getrocknet. Bei der Adsorption von Wasserdampf an Silikagel wird die Adsorptionswärme \dot{Q}_{ads} abgegeben, wodurch sich das Prozessgas erhitzt. Vor dem Eintritt in den Kompressor muss das Gas deshalb auf die vorgesehene Einlasstemperatur des Kompressors heruntergekühlt werden. Damit TSA-Trocknungsanlagen kontinuierlich betrieben werden können, umfassen sie üblicherweise zwei Adsorptionsbetten, von denen sich eines im Adsorptions- und eines im Desorptionsbetrieb befindet. Sobald ein Adsorptionsbett mit Wasser gesättigt ist, wird auf das regenerierte andere Bett umgeschaltet und die Desorption des gesättigten Bettes eingeleitet. Bei der Desorption von Silikagelbetten kühlt das Prozessgas ab. Deshalb wird Gas mit einer Temperatur von etwa 160 °C mittels

eines Ventilators durch das Bett geblasen und das Wasser vom Adsorptionsmittel in das Gas desorbiert. Danach wird das Gas abgekühlt und das Wasser auskondensiert, um es aus der TSA-Anlage zu entfernen. Der Energiebedarf von TSA-Anlagen wird durch den Bedarf an Heizenergie im Desorptionsbetrieb \dot{Q}_{HT}^{dry} dominiert. Zusätzliche Energie wird für die Vor- und Nachkühlung des Gases im Adsorptionsbetrieb und die Zwischenkühlung im Desorptionsbetrieb benötigt. Die Leistung des Ventilators P_{vent}^{dry} in der Desorptionsstrecke ist im Vergleich zu den anderen Leistungsaufnahmen des Prozesses vernachlässigbar. [37]

Kompression

Die Verdichtung des Wasserstoffs auf das erforderliche Druckniveau erfolgt üblicherweise mittels mehrstufiger Kompressoren. Der spezifische Energiebedarf zur Kompression von Wasserstoff $w_{c,total}$ vom Ausgangsdruck des Elektrolyseurs ergibt sich nach Gleichung (2.17) aus der Anzahl von Kompressorstufen z_{stages} , dem Wirkungsgrad des Kompressors η_c , der Eingangstemperatur T_1 und dem Kompressionsverhältnis ψ_{stage} . In jeder Kompressionsstufe wird der Druck entsprechend Gleichung (2.18) um das konstante Kompressionsverhältnis erhöht, wobei dieses durch die Temperaturerhöhung auf die zulässige Maximaltemperatur T_2 begrenzt ist. Nach jeder Stufe muss deshalb Zwischenkühlung erfolgen. Für mehrstufige Kompressoren liegt diese Temperatur bei etwa 140 °C [38]. Aus dem Gesamtkompressionsverhältnis ψ_{total} vom Ausgangsdruck des Elektrolyseurs p_0 auf den Speicherdruck p_s gemäß Gleichung (2.19) kann mit Gleichung (2.20) die benötigte Anzahl an Kompressionsstufen berechnet werden.

$$w_{c,total} = z_{stages} \cdot w_{c,stage} = \frac{z_{stages}}{\eta_c} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot T_1 \cdot \frac{R}{M_{H_2}} \cdot Z_{H_2} \cdot \left[(\psi_{stage})^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (2.17)$$

$$\psi_{stage} = \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_1} = \dots = \frac{p_n}{p_{n-1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (2.18)$$

$$\psi_{total} = \frac{p_s}{p_0} \quad (2.19)$$

$$z_{stages} = \frac{\ln(\psi_{total})}{\ln(\psi_{stage})} \quad (2.20)$$

Der Druckbetrieb von PEM-Elektrolyseuren führt so zu einer Reduktion der benötigten Kompressionsstufen und damit zu geringeren Investitionskosten. Zusätzlich reduziert sich bei einem höheren Betriebsdruck die Wasserdampfbeladung des Wasserstoffs und somit der Trocknungsenergiebedarf [34]. Die bei höherem Druckniveau gesteigerte Permeation von Gasen über die Membran kann die Effizienz reduzieren und die Entfernung von

unerwünschten Gasen in den Produktgasen aufwändiger werden. Insgesamt muss für jedes einzelne System ein Kompromiss zwischen den Betriebsbedingungen und der Gasaufbereitung gefunden werden, um optimale Betriebspunkte zu finden [39].

2.3 Stand der Technik und Marktausblick

PEM-Wasserelektrolyseure haben in den vergangenen Jahrzehnten Marktreife erlangt und werden von nationalen und internationalen Herstellern kommerziell angeboten. In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick zum Leistungsspektrum einiger verfügbarer Systeme gegeben und Entwicklungsperspektiven aufgezeigt werden. Der Fokus liegt hierbei nicht primär auf einzelnen Komponenten, sondern auf der Systemebene.

Stand der Technik

In Tabelle 2.2 sind einige Elektrolyseure aufgeführt, deren Auslegungsdaten aus der Literatur oder aus Herstellerangaben bekannt sind. Die Elektrolyseure sind in aufsteigender Reihenfolge nach Nennleistung und maximaler Leistung geordnet. Ergänzend werden – wenn bekannt – aktive Zellfläche und Anzahl der Zellen laut Hersteller angegeben. Zur Einordnung in den Kontext kommerzieller Elektrolyseure wurde der in dieser Arbeit als experimentell untersuchte Referenzteststand (Hersteller Jülich IEK-14) ebenso eingetragen.

Tabelle 2.2: Skalierung kommerzieller Elektrolysestacks und Einordnung des Referenzstacks

Hersteller	Nennleistung kW _{el}	Max. Leistung kW _{el}	Zellfläche cm ²	Zellanzahl -
Proton Onsite [40]	8	10	93	20
Areva [41]	50	75	300	65
Jülich IEK-14	65	100	300	54
Hydrogenics [42]	1000	1500	1500	212
Siemens Sylizer 200 [35]	1250	2000	n. a.	250
Hydrogenics* [43]	n. a.	2500	n. a.	≤ 420
Siemens Sylizer 300 [44]	n. a.	6000	n. a.	n. a.

Der Leistungsbereich der aufgelisteten Elektrolyseure erstreckt sich von wenigen Kilowatt bis in den Megawattbereich. Mit zunehmender elektrischer Aufnahmeleistung werden größere aktive Zellflächen benötigt, was über größere geometrische Flächen der einzelnen Zellen und

die Anzahl der Zellen erreicht wird. Über die Steigerung der Zellfläche sollen Skalenvorteile die Wirtschaftlichkeit der Produktion von Elektrolysezellen begünstigen. Gleichzeitig bedingt eine größere aktive Zellfläche auch höhere Ströme, die von der Leistungselektronik bereitgestellt werden müssen. Um das Spannungsniveau relativ zum Strombedarf ausreichend hoch halten zu können, kann die Zellanzahl gesteigert werden. Aus diesen beiden Effekten resultieren lange Elektrolysestacks mit großem Querschnitt, bei denen Medienversorgung und -ableitung, sowie Wartungskonzepte, zum Beispiel beim Ausfall einzelner Zellen, herausfordernd sind.

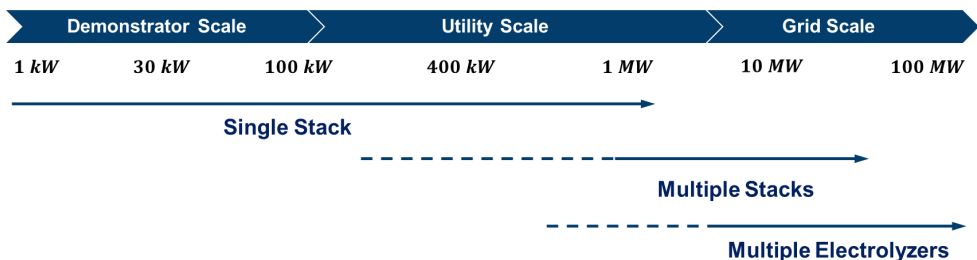


Abbildung 2.6: Skalierungsansätze für Wasserelektrolyseure auf Demonstrator-, Anwendungs- und Netzmaßstab

Bei der Skalierung von Elektrolyseuren werden verschiedene Ansätze verfolgt, um für die jeweilige Anwendung passende Konzepte anbieten zu können. Abbildung 2.6 stellt Skalierungsansätze bezüglich der elektrischen Aufnahmeleistung dar. Elektrolyseure mit elektrischen Aufnahmeleistungen im niedrigen bis mittleren Kilowatt-Bereich dienen – abgesehen von Spezialanwendungen – häufig als Demonstratoren für Forschungs- und Entwicklungsvorhaben. Sie können durch Skalierung der Zellfläche und Zellanzahl als Einzelstacksysteme ausgeführt werden, wie in Tabelle 2.2 zu erkennen. Der Referenzteststand dieser Arbeit liegt mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ an der Grenze zu einer für industrielle Anwendungen relevanten Nennleistung, die sich in den niedrigen Megawatt-Bereich erstreckt. Solche Systeme umfassen mitunter mehrere Elektrolysestacks, können aber auch als Einzelstacksysteme ausgeführt werden. Größere Elektrolysesysteme mit Nennleistungen von über $10 \text{ MW}_{\text{el}}$, die zum Beispiel für Netzstabilisierungsaufgaben geeignet sind, werden nach aktuellem Technikstand als Verbundanlagen mehrerer Elektrolyseure realisiert. Eine Anpassung der Aufnahmeleistung durch Teilaktivierung der Anlage bietet in diesem Fall zusätzliche Flexibilität für den Betrieb. So können zum Beispiel kritische Betriebszustände, die im niedrigen Teillastbereich auftreten, vermieden werden.

Marktausblick

Der größte Inhibitor einer schnelleren Ausbreitung von PEM-Wasserelektrolyseuren liegt bislang in ihrer Wirtschaftlichkeit. Bemühungen zur Senkung der Investitionskosten zielen unter anderem auf eine großskalige Produktion der benötigten Komponenten, die Identifikation kostengünstigerer Materialien und die Senkung des Edelmetallbedarfs durch Katalysatorentwicklungen ab. Zur Senkung der Betriebskosten wären effizienzverbessernde und haltbarkeitssteigernde Maßnahmen zu finden. Dazu könnten beispielsweise Membrane mit höherer Temperaturbeständigkeit oder innovative Systemarchitekturen beitragen. Des Weiteren werden besonders effiziente Betriebsweisen erforscht, die den Ertrag aus verfügbaren Erneuerbaren maximieren sollen. Auch prozessintensivierende Maßnahmen zur Nutzung des Nebenprodukts Sauerstoff und der dissipierten Wärme könnten die Attraktivität der Wasserelektrolyse erhöhen.

Wirtschaftlichkeitsstudien zu Folge könnten die Investitionskosten für PEM-Elektrolyseure ein ähnliches Niveau wie für alkalische Systeme erreichen [45]. Aufgrund der Vorteile von PEM-Elektrolyseuren hinsichtlich der größeren betrieblichen Flexibilität, wird eine weitere Verbreitung dieser Systeme in der Zukunft erwartet [17]. Zum Nachweis der Anwendbarkeit von Wasserstoff- und Wasserelektrolysetechnologien sind sowohl technologische als auch regulatorische Anpassungen von Energiesystemen notwendig [46]. Auch der Aufbau und Betrieb von Demonstrationsanlagen soll in einer ersten Phase den Markteintritt von Elektrolyseuren unterstützen [46].

2.4 Modellierung von Elektrolyseuren

Zur wissenschaftlichen Untersuchung der elektrolytischen Wasserstoffherzeugung wurden seit den 1990er-Jahren in der Fachliteratur zahlreiche Simulationsmodelle vorgestellt. In Abschnitt 2.4.1 wird ein Überblick über diese vorhandenen Modelle gegeben und auf gängige Modellierungskonzepte eingegangen. Dann werden in Abschnitt 2.4.2 dynamische Modellierungsansätze für die Modellierungsbereiche von Elektrochemie, Temperatur, Druck, Massentransfer und Strömungsmechanik vorgestellt. Auf Basis dieser Literaturrecherche wird in Abschnitt 2.4.3 der bestehende Forschungsbedarf in der dynamischen Modellierung von Elektrolyseuren definiert. Dieser Forschungsbedarf wird durch ein selbst entwickeltes und experimentell validiertes Simulationsmodell aufgegriffen.

Im Kontext dieser Arbeit liegt der Fokus der Literaturrecherche zur Modellierung von Elektrolyseuren auf der PEM-Elektrolyse. Aufgrund der historisch engen Verwandtschaft einiger Modellierungskonzepte mit der Modellierung von alkalischen Elektrolyseuren werden solche Modelle ebenfalls berücksichtigt.

2.4.1 Überblick vorhandener Modelle

Bei der Modellierung von Wasserelektrolyseuren handelt es sich im Vergleich von ähnlichen Untersuchungen zu Brennstoffzellen um einen jungen Forschungsbereich. Erste dedizierte Modelle erschienen in den Jahren 1991 von Millet [47] und 1992 von Goldberg [48] und befassten sich mit Temperaturverteilungen respektive Strömungsuntersuchungen in elektrolytischen Membranen. In der Folge wurden unterschiedlichste Modelle entwickelt; in aller Regel mit dem Ziel, ein besseres Verständnis der Elektrolysetechnologien zu erlangen oder optimierte Bedingungen für den Betrieb und die Auslegung von Elektrolyseuren zu finden.

Da bereits einige umfassende Reviews zur Modellierung von Elektrolyseuren veröffentlicht wurden, soll in dieser Arbeit neben der Darstellung des aktuellen Forschungsstands vor allem eine systematische Einordnung der vorhandenen Modelle bezüglich dynamischer Aspekte vorgenommen werden. Eine minutiöse Nachverfolgung einzelner Modellgleichungen kann dem Review von Olivier et al. [49] aus dem Jahr 2017 entnommen werden. Ein weniger umfassendes Review zur Modellierung von Elektrolyseuren mit einem Schwerpunkt bezüglich des Stofftransports wurde von Abdol et al. [50] veröffentlicht. Als Einstieg für die Modellierung von Elektrolyseuren wird auf das Review von Falcao et al. [51] von 2020 verwiesen.

Struktureller Vergleich vorhandener Modelle

Für eine umfassende Darstellung des Forschungsstands in der Modellierung von Elektrolyseuren werden 89 Modelle aus der Fachliteratur analysiert und anhand qualitativer Kriterien miteinander verglichen. Die analysierten Modelle sind in Anhang 9.2 unter Berücksichtigung der vorgenommenen Kategorisierung aufgelistet. Durch diese systematische Analyse werden strukturelle Ähnlichkeiten der Modelle sichtbar und können hinsichtlich ihrer Auftretenshäufigkeit bewertet werden. Eingangs werden einige grundlegende Eigenschaften der Modelle verglichen, während anschließend ein struktureller Vergleich bezüglich dynamischer Modellierungskonzepte vorgenommen wird.

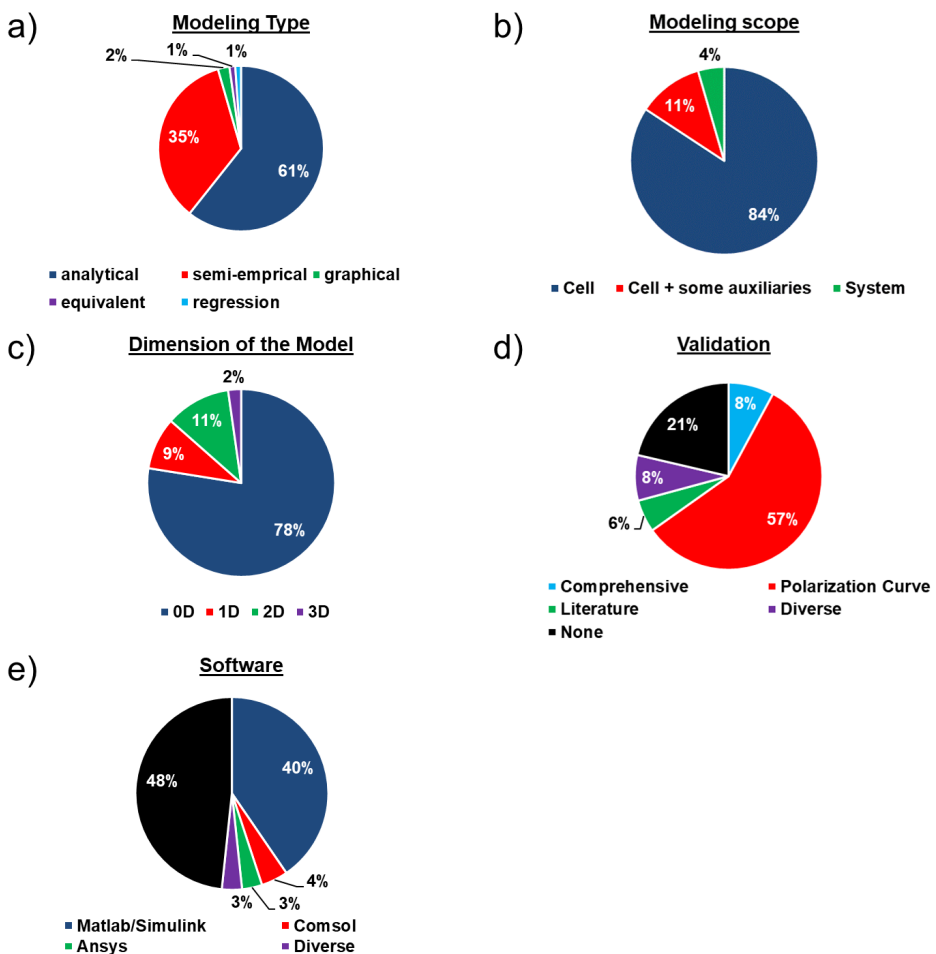


Abbildung 2.7: Quantitative Kategorisierung der untersuchten Modelle zu Elektrolyseuren nach a) Modellart, b) Modellumfang, c) Dimension, d) Validierung, e) verwendeter Software

Von allen für diese Arbeit analysierten Modellen von Elektrolyseuren befassten sich 82 % mit der PEM-Technologie, was einen klaren Trend in diesem Forschungsbereich weg von der vornehmlichen Modellierung von alkalischen Elektrolyseuren widerspiegelt [49]. Weitere Kriterien zur Unterscheidung der Modelle können anhand von Abbildung 2.7 nachvollzogen werden. Hinsichtlich des Modellierungsansatzes überwiegen analytische Gleichungssysteme mit 61 % und semi-empirische Modelle mit 35 %. Andere Ansätze wie graphische Verfahren [52], elektrische Ersatzschaltkreise [53] oder Regressionsmodelle [54] finden nur in Einzelfällen Anwendung. Die überwiegende Mehrheit der Modelle beschränkt sich auf die elektrolytische Zelle, während lediglich 11 % weitere ausgewählte Komponenten des Elektrolysesystems berücksichtigen. Hierbei handelt es sich zumeist um den Energiebedarf des Kompressors zur Verdichtung des Wasserstoffs – nach Gleichung (2.17) – auf ein festgelegtes Druckniveau. Dadurch kann ein energetischer Vergleich des Druckbetriebs bei unterschiedlichen Druckniveaus vorgenommen werden [22; 55]. Lediglich vier der untersuchten Modelle befassen sich mit der Untersuchung des gesamten Elektrolysesystems. Neben der Beschränkung auf elektrolytische Zellen als repräsentatives Element von Elektrolyseuren, überwiegt in 78 % der Modelle die konzentrierte, nulldimensionale Modellierung. Demgegenüber dienen höherdimensionale Modelle der Untersuchung einzelner Komponenten. Im eindimensionalen Fall werden so beispielsweise die Temperaturverteilung über den Membranquerschnitt von Millet et al. [47] oder Gasblasenbewegung durch poröse Strukturen durch Han et al. untersucht [56]. Zwei- oder dreidimensionale Modelle hingegen werden für fluiddynamische Strömungsuntersuchungen, zum Beispiel in [57] benötigt. Die experimentelle Validierung von Simulationsmodellen stellt ein wichtiges Kriterium zur Bewertung der Modellgüte und damit gleichzeitig eine häufige Schwäche der Elektrolyseurmodelle aus der Literatur dar. In 57 % der untersuchten Modelle wurden ausschließlich experimentell bestimmte Polarisationskurven verwendet; in 21 % der Fälle wurde keinerlei Validierung vorgenommen. Umfassende experimentelle Validierungen, die neben der Zellpolarisation auch Wasserstoffproduktion, Temperatur- und Druckverläufe oder elektrische Leistungsaufnahme umfassten, liegen nur bei 6 % der Modelle vor. Für spezielle Untersuchungen wurden weitere Eigenschaften wie Strömungsmuster [58; 59] oder Wassertransport [60] validiert. Als Simulationssoftware wurden in 40 % der Fälle MATLAB oder MATLAB-Simulink verwendet. Jeweils 3 % der Studien wurden mit Ansys und Comsol durchgeführt. Diese Programme bieten sich für Strömungsuntersuchungen und mechanische Analysen an. Obwohl in 48 % der Publikationen die verwendete Software nicht genannt wurde, ist davon auszugehen, dass viele mathematisch einfache, statische Modelle in Spreadsheet-Programmen wie Microsoft Excel implementiert wurden.

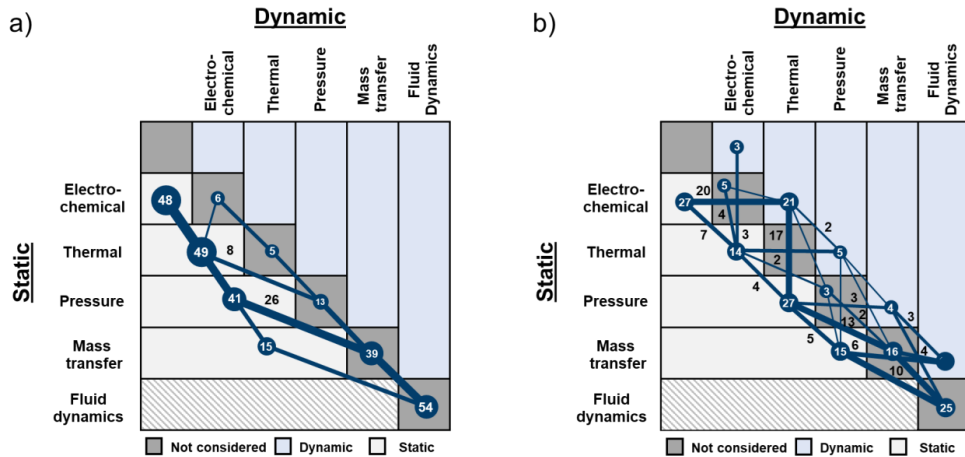


Abbildung 2.8: Graphischer Vergleich nach Modellierungsdomänen für a) rein statische und b) dynamische Modelle. Die Punkt- und Liniengrößen korrelieren mit der Auftretenshäufigkeit. Punkte repräsentieren die absolute Häufigkeit von Modellen der jeweiligen Domäne; Linien zwischen zwei Punkten zeigen die absolute Häufigkeit übereinstimmender Domänen

Die systematische Einordnung der analysierten Modelle bezüglich dynamischer Eigenschaften kann anhand von Abbildung 2.8 verdeutlicht werden. Dazu wird das Gesamtmodell eines Elektrolyseurs in Anlehnung an die Vergleichsmethode von Olivier in fünf – mitunter interdependente – Modellierungsdomänen unterteilt. Bei der ersten Domäne handelt es sich um das elektrochemische Modell, in dem neben der Zellspannung auch die elektrochemische Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff berücksichtigt wird. Die zweite Domäne umfasst das thermische Modell, in dem der Zusammenhang zwischen Zelltemperatur und Wärmebilanzen gezogen wird. Das Druckmodell beschreibt die dritte Domäne. Die vierte Domäne befasst sich mit dem Stofftransfer von Gasen über die Membran oder aus den porösen Schichten der Elektroden. Strömungsmechanische Aspekte werden in der dritten Domäne betrachtet. Bei der Analyse der Modelle aus der Literatur werden die Modellgleichungen den jeweiligen Domänen zugeordnet und bewertet, ob sie statisch oder dynamisch sind. Unter dynamischen Gleichungen werden in diesem Fall zeitabhängige Differentialgleichungen verstanden, während statische Gleichungen rein algebraisch sind.

Durch diese Einordnung in die Domänen und Kategorien lassen sich ähnliche Modelle als Pfade in die Matrix aus Abbildung 2.8 eintragen. Dabei stehen jeweils Felder für dynamische und statische Teilmodelle in den fünf Domänen zur Verfügung. Bleiben einzelne Domänen im Modell unberücksichtigt, so verläuft der Pfad über die Felder der Hauptdiagonalen. Jeder Pfad entspricht einem Modelltyp und kann nur in einer absteigenden Richtung verfolgt werden. Die

Zahlen an den Pfaden weisen auf die Häufigkeit überschneidender Pfade und Anfangspunkte hin. Pfade ohne Zahl entsprechen einzelnen Modellen. Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind in Abbildung 2.8 a) Modelle mit ausschließlich statischen Gleichungen abgebildet. In Abbildung 2.8 b) hingegen sind solche Modelle dargestellt, die zumindest einzelne dynamische Aspekte abbilden. Die Einstufung eines Simulationsmodells für Elektrolyseure als ‚dynamisch‘ wird mitunter kritisch gesehen, da mit hoher Zeitaufösung simulierte statische Gleichungssysteme oftmals plakativ als dynamische Modelle bezeichnet werden [61]. Im Kontext dieser Vergleichsarbeit werden alle Modelle als dynamisch betrachtet, die in Abbildung 2.8 b) einen Eintrag oberhalb der Hauptdiagonalen besitzen.

Von den 89 analysierten Modellen lassen sich 64 als gänzlich statisch einstufen. Die Häufigkeit dieses Modelltyps lässt sich durch ihre breite Anwendbarkeit zur Auslegung und energetischen Bewertung von Elektrolyseuren erklären. Statische Gleichungen sind für die Beschreibung von stabilen Betriebspunkten völlig ausreichend und ermöglichen aufgrund ihrer geringeren mathematischen Komplexität einen geringeren Modellierungs- und Rechenleistungsaufwand. Einige Modelle aus der Literatur verzichten gänzlich auf physikalisch motivierte Gleichungen. Es handelt sich dabei um klassische empirische Modelle [54] oder solche, die auf künstlicher Intelligenz beruhen [62; 63]. Solche Modelle bieten die Möglichkeit zur exakten Wiedergabe des Systemverhaltens, ohne langwierige Akquise von Verständnis zu den ablaufenden Prozessen. Die Extrapolation des Modells auf Systeme mit anderen Parametern ist in aller Regel nicht möglich, weshalb ihre Anwendbarkeit meist auf den untersuchten Fall limitiert ist. Die Vielzahl der analytischen, statischen Modelle baut hingegen auf statischen elektrochemischen Modellen auf, die durch weitere Modelldomänen ergänzt werden können. In diesem Kontext wurden die Einflüsse von Temperatur und Druck häufig berücksichtigt, da sie ausgeprägte Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit von Elektrolyseuren aufweisen. Massentransferphänomene werden nur in 28 % der statischen Modelle abgebildet, wodurch effizienzmindernde Folgen dieser Vorgänge vernachlässigt werden. Die Modellierungspfade aus Abbildung 2.8 a) spiegeln den sukzessiven Aufbau von immer umfassenderen Elektrolyseurmodellen wider.

Beim Vergleich der dynamischen Modelltypen in Abbildung 2.8 b) ist eine deutlich größere Vielfalt an Modellpfaden zu beobachten als bei den rein statischen Modellen. Der häufigste als dynamisch anzusehende Modelltyp umfasst statische Teilmodelle für Elektrochemie und Druck, vernachlässigt Massentransfer und Fluidmechanik, während der dynamische Beitrag durch das thermische Modell geleistet wird. Drei der untersuchten Modelle beinhalten dynamische elektrochemische Aspekte, die entweder den Abschaltprozess betreffen [64] oder kinetische Untersuchungen in den Katalysatorschichten beschreiben [65]. Fluidmechanische Modelle beschränken sich oft auf die Beschreibung dieser Phänomene unter festgelegten

Randbedingungen, weil der Rechenaufwand bei Betrachtung weiterer Freiheitsgrade stark ansteigen würde. Übergreifend zeigt sich bei den dynamischen Modellen eine Tendenz zur statischen Modellierung unter Ergänzung einzelner dynamischer Domänen. Umfassend dynamische Modelle sind hingegen selten und üblicherweise stark auf einzelne Komponenten des Elektrolysesystems eingeschränkt.

2.4.2 Dynamische Modellierungsansätze

Nachdem im vorigen Abschnitt ein struktureller Vergleich zur Identifikation ähnlicher Modelle von Elektrolyseuren aus der Literatur vorgenommen wurde, sollen nun solche Modellierungsansätze vorgestellt werden, die als dynamisch eingestuft werden können. Dabei werden die Modellierungsdomänen aus Abbildung 2.8 getrennt betrachtet und Vorteile der Berücksichtigung dynamischer Effekte kurz diskutiert. Das in dieser Arbeit entwickelte dynamische Simulationsmodell für Elektrolyseure greift einige der vorgestellten Konzepte auf.

Elektrochemisches Modell

Zur Abbildung des elektrochemischen Verhaltens von Elektrolysezellen und -systemen werden üblicherweise die in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten statischen Gleichungen verwendet. Dynamische Aspekte wie eine verzögerte Spannungsantwort von Elektrolysezellen auf Änderungen der beaufschlagten Stromdichte oder kapazitive Auf- und Entladeströme werden selten in Modellen abgebildet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Effekte nur bei Messungen mit sehr hoher Zeitauflösung zu beobachten sind und folglich für statische Modelle keine Bedeutung besitzen. Für Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden äquivalente Schaltkreise benötigt, um die gemessenen Impedanzen spezifischen Effekten zuordnen zu können. Auf Basis dieser Ersatzschaltkreise werden vereinzelt Modellierungsbemühungen durchgeführt, um das hochdynamische elektrochemische Verhalten von Wasserelektrolyseuren darzustellen.

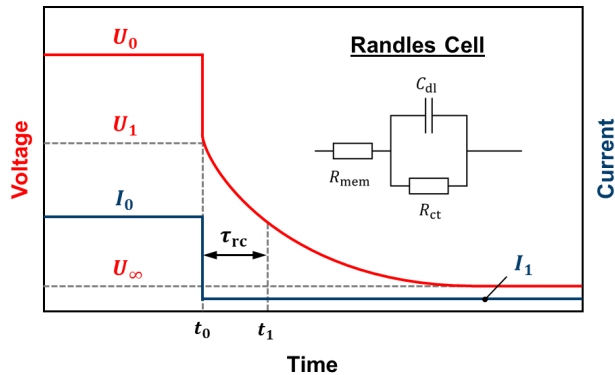


Abbildung 2.9: Ersatzschaltbild der vereinfachten Randles-Zelle und Spannungsantwort bei Lastwechsel; adaptiert nach [66]

Das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.9 zeigt eine Repräsentation von Elektrolysezellen in Form der vereinfachten Randles-Zelle nach [66]. Sie umfasst den Membranwiderstand R_{mem} in Reihe geschaltet mit einer Parallelschaltung aus einem Kondensator, welche die elektrische Doppelschichtkapazität C_{dl} wiedergibt, und einem Widerstand, der den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} repräsentiert. Anhand der Randles-Zelle können dynamische Vorgänge bei Lastwechseln erklärt und charakteristische elektrochemische Zellparameter bestimmt werden. Dazu wird die Spannungsantwort der Zelle bei Änderung des Stromes zum Zeitpunkt t_0 beobachtet.

$$R_{\text{mem}} = \frac{U_0 - U_1}{I_0} \quad (2.21)$$

Der Spannungsabfall nach plötzlicher Reduktion des Stroms ermöglicht gemäß Gleichung (2.21) einen Rückschluss über den Membranwiderstand, da der instantane Spannungsabfall lediglich durch den ohmschen Widerstand der Membran entsteht [64]. Für die experimentelle Bestimmung der Zellparameter wird eine hohe Messauflösung benötigt; bei PEM-Brennstoffzellen beispielsweise finden die Prozesse in einem Zeitraum von 0,5 bis 10 ns nach dem Schaltvorgang statt [67].

$$R_{\text{ct}} = \frac{U_1}{I_0} \quad (2.22)$$

Der Ladungsdurchtrittswiderstand kann anhand von Gleichung (2.22) berechnet werden [64]. Diese Gleichung berechnet aus dem Entladestrom zum Zeitpunkt t_0 und der anliegenden Spannung U_1 unmittelbar nach dem Schaltvorgang den Widerstand R_{ct} .

$$U(t_1 + \Delta t) = U_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{rc}}\right) \quad (2.23)$$

Aus dem Ersatzschaltbild der Randles-Zelle kann eine Differentialgleichung für den Ladungszustand des Kondensators C_{dl} aufgestellt werden, deren Lösung in Gleichung (2.23) dargestellt ist. Es ergibt sich ein exponentieller Abbau der Spannung U_1 am Kondensator mit dem Zeitinkrement Δt . Aus dem zeitlichen Verlauf der Zellspannung nach dem Abschalten kann die Zeitkonstante τ_{rc} bestimmt werden, mittels derer die Kapazität der elektrischen Doppelschicht nach Gleichung (2.24) charakterisiert werden kann. Die Größenordnung der Zeitkonstanten liegt für eine Nafion™-117-Membran mit Platin-Katalysatoren auf Anoden- und Kathodenseite bei etwa 0,2 ms bis 5 s [64].

$$C_{dl} = \frac{\tau_{rc}}{R_{ct}} \quad (2.24)$$

Neben den in diesem Abschnitt vorgestellten Modellen können durch komplexere Ersatzschaltbilder weitere elektrochemische Effekte berücksichtigt werden. Deren Auswirkungen auf anwendungsbezogene Fragestellungen sind jedoch begrenzt untersucht und liegen außerhalb des Fokus dieser Arbeit.

Thermisches Modell

Elektrolysesysteme werden häufig isotherm modelliert, um die Modellkomplexität zu begrenzen und Simulationen zu beschleunigen. Für eine Bewertung des stetigen Betriebs von Elektrolyseuren ist die Vereinfachung zulässig, weil transiente Zustände dort unberücksichtigt bleiben dürfen. Soll jedoch der Einfluss des dynamischen Betriebs auf Effizienz und Leistungsfähigkeit von Wasserelektrolyseuren berücksichtigt werden, so findet oft das zuerst von Ulleberg vorgeschlagene thermische Modell [68] mit einer konzentrierten Wärmekapazität C_{th} aus Gleichung (2.25) Verwendung. Die zeitliche Änderungsrate der Temperatur T ergibt sich somit aus der Wärmebilanz des betrachteten Systems mit den Beiträgen aus Enthalpie- und Wärmeströmen.

$$C_{th} \frac{dT}{dt} = \sum_i \dot{m}_i h_i + \sum_j \dot{Q}_j \quad (2.25)$$

Eine vereinfachte Darstellung des zeitabhängigen thermischen Verhaltens von Festkörpern über konzentrierte Wärmekapazitäten kann unter Erfüllung bestimmter Bedingungen beziehungsweise Annahmen auf komplexere, zusammengesetzte Systeme übertragen werden. Dabei muss die thermische Leitfähigkeit λ innerhalb des Systems wesentlich höher

sein als die Konvektionsverluste über die Systemgrenzen. Dies lässt sich mit der dimensionslosen Biot-Zahl Bi in Gleichung (2.26) fassen. [69]

$$Bi \equiv \frac{\alpha L}{\lambda} \ll 1 \quad (2.26)$$

Die konzentrierte Wärmekapazität eines Teilsystems ergibt sich aus der Summe der Produkte der Massen und spezifischen Wärmekapazitäten der vorhandenen Spezies l , gemäß Gleichung (2.27).

$$C_{\text{th}} = \sum_k m_k c_{p,k} \quad (2.27)$$

Die Kombination mehrerer Teilsysteme kann äquivalent zu den Regeln für Kondensatoren in elektrischen Stromkreisen, unter Berücksichtigung vorliegender Reihen- und Parallelschaltungen, vorgegangen werden.

$$R_{\text{th}} = \sum_l (\alpha_l A_{\text{th},l})^{-1} \quad (2.28)$$

Thermische Verluste werden innerhalb dieses Konzeptes über sogenannte thermische Widerstände R_{th} erfasst. Der thermische Widerstand eines Teilsystems wird über die Summe der inversen Produkte der Wärmetransferkoeffizienten α_l und der thermischen Oberflächen $A_{\text{th},l}$ der jeweiligen Elemente l bestimmt, wie in Gleichung (2.28) dargestellt. Der gesamte, äquivalente thermische Widerstand eines thermodynamischen Systems kann ebenfalls analog zu den Rechenregeln für elektrische Widerstände bestimmt werden. Die thermischen Verluste durch Wärmedissipation an die Umgebung ergeben sich gemäß Gleichung (2.29) aus der Temperaturdifferenz zwischen dem betrachteten System T und der Umgebung T_{amb} , sowie dem thermischen Widerstand R_{th} .

$$\dot{Q}_{\text{dis}} = \frac{1}{R_{\text{th}}} (T - T_{\text{amb}}) \quad (2.29)$$

Ebenfalls in Analogie zu elektrischen Ersatzschabildern ergibt das Produkt von thermischer Kapazität und thermischem Widerstand die thermische Zeitkonstante, wie in Gleichung (2.30) zusammengefasst. Die thermische Zeitkonstante gibt die Zeitdauer wieder, die ein System bei konvektivem Abkühlen benötigt, bis seine Temperaturdifferenz zur Umgebung auf 36,8 % (entspricht e^{-1}) der ursprünglichen Temperatur abgesunken ist [69]. Ferner wird anhand dieser Größe in kompakter Form deutlich, dass der zeitliche Temperaturverlauf von Systemen mit großer Wärmekapazität und hohem Wärmeaustausch (C_{th} groß, R_{th} klein) ähnlich sein kann

wie der von Systemen mit kleiner Wärmekapazität und niedrigem Wärmeaustausch (C_{th} klein, R_{th} groß).

$$\tau_{th} = C_{th} \cdot R_{th} \quad (2.30)$$

Für den Sonderfall eines rein konvektiven Abkühlvorgangs kann die Differentialgleichung aus Gleichung (2.25) analytisch gelöst werden. Dies ist möglich, da sich die Wärmebilanz auf der rechten Seite von Gleichung (2.25) auf die dissipativen Wärmeverluste reduziert, die anhand von Gleichung (2.29) berücksichtigt werden können. Die Lösungsfunktion in Gleichung (2.31) beinhaltet die Anfangstemperatur T_0 , die stationäre Endtemperatur T_∞ und die thermische Zeitkonstante τ_{th} . Dabei kann die stationäre Endtemperatur durch die als konstant angenommene Umgebungstemperatur T_{amb} ersetzt werden. Es ergibt sich für das modellierte System also qualitativ ein exponentiell abnehmender Temperaturverlauf, wie er in Abbildung 2.2 in ähnlicher Weise beim Entladevorgang eines Kondensators auftritt. Systeme mit größerer thermischer Zeitkonstante kühlen folglich schneller ab als Systeme mit kleinerer thermischer Zeitkonstante.

$$T(t) = T_\infty + (T_0 - T_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{th}}\right) \quad (2.31)$$

Anhand der thermischen Kapazität und dem thermischen Widerstand des Elektrolysesystems lässt sich das thermische Verhalten von Elektrolysesystemen mit angemessenem Rechenaufwand beschreiben. Detaillierte thermische Untersuchungen wie von Millet, 1991 [47] und Kasukurthi, 2009 [57] durchgeführt, konzentrieren sich aufgrund des stark ansteigenden Rechenaufwands bei höherer Auflösung auf einzelne Komponenten. In Abschnitt 4.1.3 werden experimentelle Methoden zur thermischen Charakterisierung von Elektrolyseuren vorgestellt, mittels derer Parameter für die oben vorgestellten Modellgleichungen bestimmt werden können.

Druckmodellierung

Die isobare Modellierung von Elektrolyseuren stellt die weitaus häufigste Herangehensweise für die Berücksichtigung von Druckeinflüssen dar. Dynamische Aspekte wie Druckaufbauphasen und Druckwechsel hängen von Systemkomponenten und Regeleinrichtungen ab, weshalb deren Einfluss bei der Modellierung von elektrochemischen Zellen oft vernachlässigt werden kann. Für die Systemmodellierung kann jedoch mittels weniger Modellgleichungen der – auch für den in der Folge vorgestellten Massentransfer über die Membran – sehr wichtige Druckeinfluss dynamisch beschrieben werden.

$$p_{\text{total}} = p_{\text{dry,gas}} + p_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T) \quad (2.32)$$

Unter Annahme der idealen Gastheorie für Gase im niedrigen Druckbereich kann das Dalton-Gesetz für Gasgemische verwendet werden, wonach sich der Gesamtdruck aus der Summe der Partialgasdrücke ergibt. Auf die Elektrolyse übertragen bedeutet dies gemäß Gleichung (2.32), dass der Gesamtdruck von feuchten Gasen aus der Summe unbefeuchteter Gase und dem temperaturabhängigen Wasserdampfdruck besteht. Die Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks kann anhand empirischer Beziehungen für den Satttdampfdruck von Wasser, wie die Antoine-Gleichung [70] oder Magnus-Gleichung [71], mit für viele Anwendungen zufriedenstellender Genauigkeit bestimmt werden. Werden sehr genaue Daten für die Wasserdampfbeladung benötigt, können numerisch aufwändigere Virialansätze wie jene von Huang für Wasserstoff [72] und Sauerstoff [73] herangezogen werden.

$$X_{\text{H}_2\text{O,vap}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T)}{p_{\text{total}}/\varphi - p_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T)} \quad (2.33)$$

Die molare Beladung eines Gasstromes mit Wasserdampf kann mit Gleichung (2.33) in Abhängigkeit des Gasdrucks, des Sättigungsgrads mit Wasserdampf φ und des Wasserdampfpartialdruckes bestimmt werden. Aufgrund des intensiven Kontaktes zwischen den gebildeten Gasen und Wasser in den Elektrodenschichten und dem gesamten Elektrolysesystem wird üblicherweise von einer vollständigen Sättigung der Produktgase mit Wasserstoff – also von einem Sättigungsgrad von eins – ausgegangen.

Modellierung des Massentransfers

Der Massentransfer über den Separator bedingt eine nicht vernachlässigbare Reduktion der Effizienz von Elektrolyseuren und kann zu sicherheitsrelevanten Betriebszuständen führen. Aus diesem Grund sollten Modelle von Elektrolyseuren diese Modelldomäne unbedingt berücksichtigen. Eine dynamische Beschreibung des Massentransfers liegt dann vor, wenn die Modellgleichungen Temperatur- oder Druckabhängigkeiten berücksichtigen und mindestens eine dieser beiden Zustandsgrößen dynamisch implementiert ist.

$$\dot{n}_{\text{dif},i} = S_i(T)D_i(T) \cdot \frac{p_i}{d_{\text{sep}}} = k_i(T) \cdot \frac{p_i}{d_{\text{sep}}} \quad (2.34)$$

Der flächenspezifische diffusive Stofftransport über den Separator kann anhand von Gleichung (2.34) beschrieben werden. Die Permeabilität des Separators $k_i(T)$ für den Stoff i resultiert aus dem Produkt der Löslichkeit $S_i(T)$ und des Diffusionskoeffizienten $D_i(T)$ bei der jeweiligen Temperatur [74]. Diese Beschreibung beruht auf dem Mechanismus, laut dem ein

Stoff zunächst in der Wasserphase gelöst werden muss, um anschließend durch das Medium diffundieren zu können. Der Einfluss poröser Schichten von Elektroden und porösen Transportschichten kann durch die Materialparameter Porosität ε und Tortuosität τ berücksichtigt werden, wie in Gleichung (2.35) durch den effektiven Diffusionskoeffizienten wiedergegeben werden.

$$D_{i,\text{eff}}(T) = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i(T) \quad (2.35)$$

Zusätzlich zur Gaspermeation über den Separator findet in PEM-Elektrolyseuren auch Wassertransfer über die Membran statt. Elektrochemische Wasserproduktion erfordert anodenseitig eine ausreichende Wasserzufuhr, um die aufgespaltenen Wassermoleküle zu ersetzen. Neben diffusivem Wassertransport über die Membran durch Konzentrationsunterschiede zwischen Anoden- und Kathodenseite und pneumatischem Wassertransport bei Differenzdruckbetrieb, überwiegt bei PEM-Elektrolyseuren der Wassertransport durch den sogenannten elektroosmotischen Drag [60]. Dieser Effekt entsteht auf Grund elektrostatischer Anziehung zwischen Wassermolekülen und den durch die Membran migrierenden Protonen. Außerdem verlässt Wasser den Elektrolyseur in Form von Wasserdampf durch die Befeuchtung der Produktgase mit Wasserdampf. Während des Betriebs bedingen diese Wassertransportmechanismen einen Wasserbedarf auf der Anodenseite und einen Wasserüberschuss auf der Kathodenseite.

Wassertransport durch elektroosmotischen Drag ist direkt abhängig vom fließenden elektrischen Strom, da dieser die Protonenbewegung durch die Membran auslöst. Wie Gleichung (2.36) verdeutlicht kann der elektroosmotisch von Anode zu Kathode beförderte Wasserstoffmengenstrom mit dem Faraday'schen Gesetz beschrieben werden, das die Bewegung der Protonen über die Membran quantifiziert und anschließend mit dem sogenannten Dragfaktor multipliziert wird. Der Dragfaktor gibt an, wie viele Wassermoleküle pro Proton elektroosmotisch über die Membran geleitet werden. Eine allgemeingültige Bestimmung des Dragfaktors über PEM-Zellen steht noch aus. In einigen Studien wurden Einflüsse von Betriebsdruck, Temperatur und Membranmaterial ermittelt [60].

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,EOD}} = n_{\text{EO}} \cdot \frac{j_{\text{cell}}}{F} \quad (2.36)$$

Eine stromdichteabhängige Modellierung des elektroosmotischen Wasserdrags stellt somit eine Möglichkeit zur dynamischen Beschreibung des Wassertransports beispielsweise für Simulationen des Füllstands in den Abscheidern dar. Aufgrund der schnellen Lastfolge von elektrolytischen Zellen kann eine Modellierung mit algebraischen Gleichungen als ausreichend angesehen werden.

Fluiddynamische Modellierung

Fluiddynamische Untersuchungen stellen einen eigenen naturwissenschaftlichen Forschungsbereich dar, der nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit liegt. Aus diesem Grund werden lediglich einige Modellierungsbeispiele zur Elektrolysetechnologie gegeben und auf eine tiefere Analyse der zugrundeliegenden Modellgleichungen verzichtet.

Kasukurthi et al. untersuchten Strömungsgeschwindigkeits- und Temperaturverteilungen in einer Bipolarplatte, was durch einen modellgestützten Entwicklungsprozess zu optimierten Komponenten für Elektrolyseure führen sollte [57]. Lafmejani et al. nutzten fluidmechanische Simulationen, um Blasenbewegung und -verhalten in Mikrokanälen zu visualisieren und Rückschlüsse auf das Zellverhalten zu ziehen [58]. Einflüsse der mechanischen Druckverteilung von Elektrolysezellen auf die Polarisierung wurden von Frensch et al. experimentell und modellbasiert untersucht [75]. Wie diese Beispiele zeigen, konzentrieren sich solche Untersuchungen vornehmlich auf Phänomene auf Zellebene.

2.4.3 Forschungsbedarf

Nachdem der Stand der Forschung in der Modellierung von Wasserelektrolyseuren aufgezeigt wurde, soll in diesem Abschnitt der bestehende Forschungsbedarf definiert werden. Basierend darauf wird das in Abschnitt 4.2 vorgestellte Simulationsmodell entwickelt und Lösungsansätze für die hier identifizierten Bereiche angeboten.

Der Forschungsbedarf in der Modellierung von Wasserelektrolyseuren lässt sich anhand der in aktuellen Reviewartikeln aufgeführten Schwächen bestehender Modelle ableiten. Abdol et al. fordern einen stärkeren Fokus auf die Modellierung von Gasdurchtritt und Wassertransport durch die Membran, sowie eine Modellierung von Massentransporthemmungen und deren Auswirkungen auf die Zellpolarisation [50]. Olivier et al. beobachten einen Mangel an dynamischen Modellen für das elektrische Zellverhalten und die peripheren Stromverbraucher [49]. Zudem mangelt es Olivier et al. zufolge an thermischen Modellen, die neben dem Stack auch weitere Systemkomponenten berücksichtigen. Bezüglich fluiddynamischer Modellierung fehlen laut Olivier et al. detaillierte Modelle für die Stackausgangsströmungen und Abscheiderfüllstände [49]. Ergänzend dazu heben Falcao et al. den verbreiteten Mangel an experimenteller Validierung hervor und betonen den Bedarf an Modellen für Mehrphasenströmungen in Elektrolyseuren und für dynamische Zellspannungsantworten auf Lastwechsel [51].

Simulationsmodelle, die Elektrolyseure mitsamt ihrer Peripheriekomponenten berücksichtigen, wurden bislang selten aufgestellt. Das Modell von Ygit et al. umfasst neben dem

Elektrolysestack auch Untermodelle für Netzgerät, Wassertank und -pumpe, Kühlventilator und Wasserstoffspeichertank [76]. Dieser Aufbau orientiert sich weniger an industriellen Elektrolyseuren, sondern vielmehr an kleineren Systemen im Labormaßstab. Experimentelle Validierungsmessungen wurden nicht vorgenommen. Olivier et al. [77] stellen demgegenüber ein umfassend an einem $25 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseur validiertes Modell vor, das mit einer graphischen Modellierungsmethode aufgebaut wurde.

Zusammenfassend zeigt sich ein Mangel an Modellen auf der Systemebene, die sowohl thermodynamische als auch elektrische Effekte mit an realen Elektrolyseuren experimentell validierten Modellparametern abbilden.

2.5 Zusammenfassung von Abschnitt 2

Es können zusammenfassend folgende Kernaussagen zum technologischen Potenzial für einen dynamischen Betrieb von PEM-Wasserelektrolyseuren aus der Literaturstudie getroffen werden:

- PEM-Elektrolyseure zeichnen sich gegenüber anderen Niedertemperatur-Elektrolysetechnologien durch das Potenzial zu hochdynamischen Betriebspunktwechseln im Subsekundenbereich, hohe Stromdichten von über 2 A cm^{-2} bei Zellspannung unter 2 V und das Potenzial für hohe Betriebsdrücke bei guter Gasreinheit aus.
- Damit PEM-Elektrolyseure einen relevanten Beitrag zur Dekarbonisierung von Energie-, Industrie- und Verkehrssektoren leisten können, müssen die Schwerpunkte der technologischen Entwicklungsbemühungen auf die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit abzielen. Dies kann durch den Einsatz kostengünstigerer Materialien und die Skalierung in den Megawatt-Bereich erreicht werden.
- Simulationsmodelle von PEM-Elektrolyseuren, die zur Untersuchung, Entwicklung und Regelung genutzt werden, bestehen aktuell meist aus statischen Modellgleichungen, sind selten experimentell validiert und umfassen nicht das gesamte Elektrolysesystem.

Im nächsten Abschnitt soll betrachtet werden, welche dynamischen Anforderungen und Betriebsszenarien sich für PEM-Elektrolyseure in Energiesystemen der Zukunft ergeben können.

3 Dynamischer Betrieb von Elektrolyseuren

Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff bietet eine Speichermöglichkeit für elektrische Energie in Form eines stabilen gasförmigen Energieträgers. So können Unterversorgungen im Energienetz – beispielsweise durch saisonal variierende Stromerzeugung, Dunkelflauten oder Generatorausfällen – kompensiert werden. Ein weitreichender Ausbau nichtregelbarer, variabler Energiequellen wird dadurch überhaupt erst möglich. Der dynamische Betrieb von Elektrolyseuren ist dann notwendig, wenn Spannungs- und Frequenzstabilität innerhalb eines Regelkreises garantiert werden soll. Zur Frequenzstabilisierung muss der Elektrolyseur in der Lage sein, seinen Betriebspunkt im Sub-Sekunden-Bereich anzupassen.

3.1 Betriebsstrategien von Elektrolyseuren

Aus dem jeweiligen Anwendungskontext von Elektrolyseuren ergeben sich unterschiedliche Einsatzstrategien, die in diesem Abschnitt zunächst anhand repräsentativer Beispiele vorgestellt werden. Danach werden in Abschnitt 3.1.1 charakteristische Betriebsbereiche von Elektrolyseuren diskutiert, durch welche sich technische Grenzen für den Betrieb ergeben. Schließlich wird in Abschnitt 3.1.2 der Bereitschaftsbetrieb von Wasserelektrolyseuren behandelt.

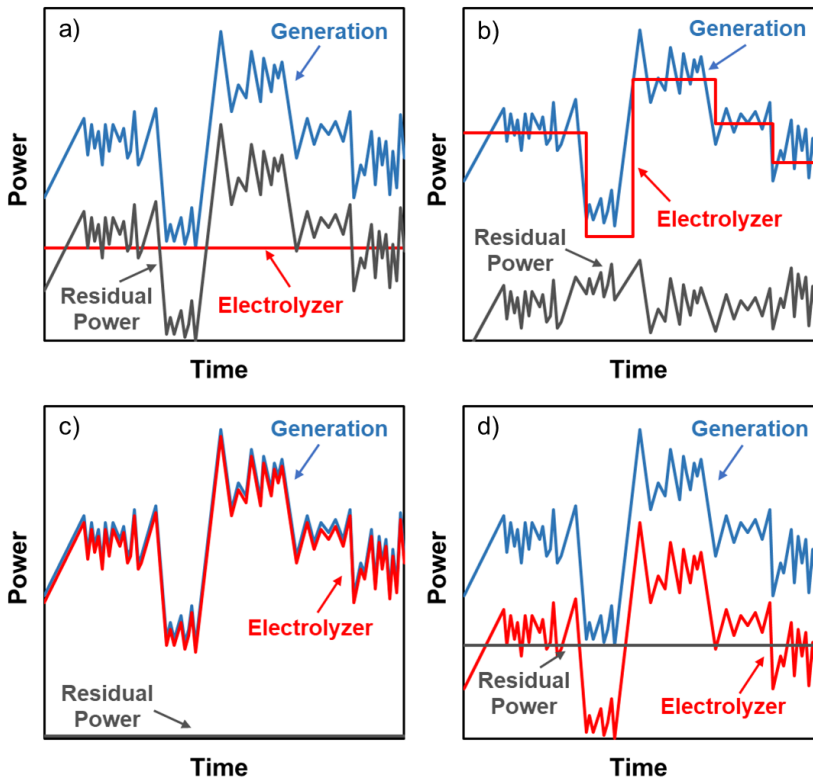


Abbildung 3.1: Einsatzszenarien von Wasserelektrolyseuren a) im Grundlastbetrieb, b) mit Anpassung des Betriebspunktes, c) direkte Lastfolge und d) Netzstabilisierung

In Abbildung 3.1 wird die Strombilanz von Regelkreisen mit einer variablen Stromerzeugung (blau) und einem mit unterschiedlichen Strategien betriebenen Elektrolyseur (rot) betrachtet. Die Differenz aus Erzeugung und Verbrauch wird als graue Linie dargestellt. Abbildung 3.1 a) zeigt einen Elektrolyseur im kontinuierlichen Grundlastbetrieb. Durch den Grundlastbetrieb ergeben sich keinerlei dynamische Anforderungen an den Elektrolyseur; die Schwankungen der Stromerzeugung werden allerdings nicht ausgeglichen. Bei einer Betriebsstrategie mit Anpassung der Betriebspunkte des Elektrolyseurs, wie in Abbildung 3.1 b) können niederfrequente Schwankungen der Stromerzeugung kompensiert werden. Je nachdem wie schnell der Elektrolyseur auf die Änderungen der Stromerzeugung reagieren kann, desto geringer können kurzzeitige Abweichungen an den Lastwechsellpunkten gehalten werden. Hochfrequente Änderungen können durch diese Strategie nicht aufgefangen werden. Eine vollständige Stabilisierung der Stromdifferenz in einem solchen Regelkreis ist nur bei einer dynamischen Betriebsweise des Elektrolyseurs möglich. Im Fall der direkten Lastfolge, der in

Abbildung 3.1 c) dargestellt ist, folgt der Elektrolyseur der variablen Stromerzeugung unter möglichst synchroner Anpassung des Betriebspunktes. Daraus ergibt sich ein vollständiger Verbrauch des bereitgestellten Stroms, was zumeist nur in Inselsystemen mit großen Erzeugungsüberschüssen auftritt. Im allgemeinen Fall aus Abbildung 3.1 d) wird der Elektrolyseur zur Netzstabilisierung dynamisch betrieben und gewährleistet durch Lastaufnahme und -abwurf eine möglichst konstante Regelkreisdifferenz.

3.1.1 Betriebsbereiche von Elektrolyseuren

Wasserelektrolyseure können entsprechend der jeweiligen Auslegung und Technologie in spezifischen Leistungsregimen betrieben werden. In diesem Abschnitt werden Definitionen für diese Bereiche eingeführt und technologische Auswirkungen auf die PEM-Wasserelektrolyse diskutiert. Die dynamischen Eigenschaften von Elektrolyseuren können anhand von charakteristischen Zeiten und Lastrampen unterschieden werden, wie in Abbildung 3.2 dargestellt.

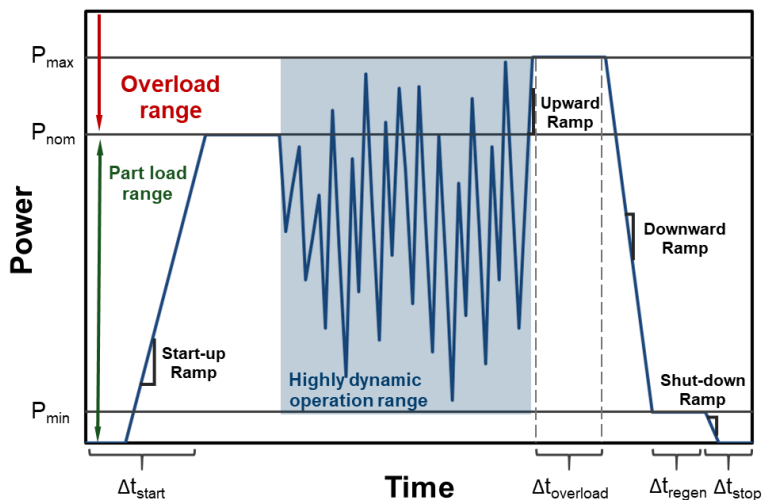


Abbildung 3.2: Betriebsbereiche und charakteristische Größen von Elektrolyseuren

Die Abgrenzung von Betriebsbereichen basiert bei Wasserelektrolyseuren zunächst auf der Wahl des Nennbetriebspunktes aus der Polarisationskurve. Zusammen mit der verwendeten aktiven Zellfläche und der Zellanzahl wird die Nennleistung des Elektrolyseurs festgelegt. Die Wahl des Nennbetriebspunktes erfolgt durch Abwägung verschiedener wirtschaftlicher und technologischer Aspekte. Wird eine niedrige Leistungsdichte gewählt, steigen zwar Effizienz und Langlebigkeit, dafür müssen aber zum Erreichen einer bestimmten Leistung mehr oder größere Zellen verwendet werden. Dadurch würden die spezifischen Kosten des

Elektrolyseurs steigen. Auf die Degradation von Elektrolysezellen im dynamischen Betrieb wird in Abschnitt 3.4 eingegangen.

Wird der Elektrolyseur unterhalb der Nennleistung betrieben, so befindet er sich im Teillastbereich. In diesem Bereich wird nicht die gesamte Systemleistung verwendet. Ein zeitlich begrenzter Betrieb oberhalb der Nennleistung ist möglich, beispielsweise um selten auftretende Lastspitzen abzufangen. In der Regel erfolgt die Systemauslegung, insbesondere der für das Thermomanagement zuständigen Komponenten, auf den Nennbetriebspunkt bezogen. Deshalb erwärmen sich Elektrolyseure im Überlastbetrieb übermäßig und müssen im Anschluss bei niedrigeren Leistungsdichten abkühlen. Die maximale Leistung von Elektrolyseuren ist häufig durch die Auslegung der Leistungselektronik festgelegt.

Ähnlich zur Praxis in der alkalischen Elektrolyse lässt sich für PEM-Elektrolyseure eine minimale Leistung definieren, in der ein Dauerbetrieb möglich ist. Diese minimale Leistung ist bedingt durch Sicherheitsrisiken in Folge von Permeation von Wasserstoff von der Kathoden- zur Anodenseite. Wasserstoffkonzentrationen von üblicherweise 2 vol.% im anodischen Sauerstoffgas dürfen in der Praxis nicht überschritten werden. Die minimale Stromdichte bei Erreichen einer bestimmten Grenzkonzentration kann in Abhängigkeit von der Membrandicke, Temperatur und kathodischem Wasserstoffpartialdruck anhand von Gleichung (3.1) berechnet werden.

$$j_{\min.} = \frac{4F k_{\text{H}_2}(T) p_{\text{H}_2}^{\text{cat}}}{d_{\text{mem}}} \cdot \left[(\Phi_{\text{H}_2/\text{O}_2, \text{lim}})^{-1} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Abbildung 3.3 weist die Bereiche minimaler Stromdichten bei unterschiedlichen Membrandicken und Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C auf. Bei höheren Temperaturen steigt die Permeabilität der Membran für Wasserstoff, weshalb die minimalen Stromdichten ansteigen. Höhere Druckniveaus verstärken die Permeation ebenso wie dünnere Membranen, weshalb die minimal benötigten Stromdichten bei dünnen Membranen stark ansteigen und Druckbetrieb diesen Anstieg bereits früher als bei dickeren Membranen hervorruft. Durch den Einsatz von Rekombinationskatalysatoren kann die Leistung des Elektrolyseurs zwar unabhängig von der Wasserstoffpermeation variiert werden, die Effizienz des Elektrolyseurs sinkt aber dennoch, weil der rekombinierte Wasserstoff verloren geht. Maßnahmen zur Reduktion der Permeabilität der Membranen, wie die Einbringung von Sperrschichten, würden eine tatsächliche Verbesserung der Teillastfähigkeit mit sich bringen.

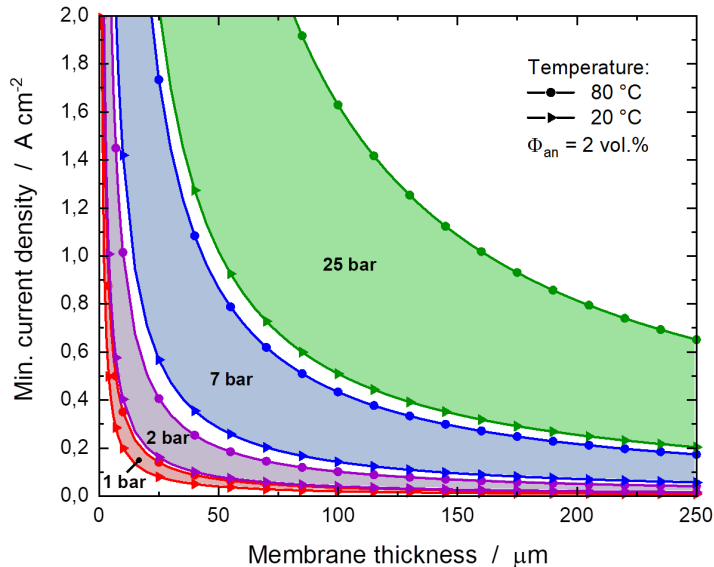


Abbildung 3.3: Minimale Stromdichte von PEM-Elektrolyseuren in Abhängigkeit von Membrandicke, Betriebstemperatur und Druckniveau

Zwischen der minimalen und der maximalen Leistung lassen sich Elektrolyseure sehr dynamisch betreiben. Die Fähigkeit zum Folgen von Lastrampen ist bei PEM-Elektrolyseuren fast ausschließlich durch die Leistungselektronik begrenzt, weil die Feststoffmembran hochdynamischen Betriebspunktwechseln ohne Verzögerungen folgt. Zur Vermeidung unzulässig hoher Zellspannungen bei niedrigen Temperaturen beim Aufheizen des Elektrolyseurs ist die initiale Fähigkeit für Lastrampen bis zum Erreichen der Betriebstemperatur zeitweilig begrenzt. Die Abschalttrampe kann im Druckbetrieb zur sicheren Entspannung der Gase benötigt werden. Bei der Wahl der Abschaltdauer gibt es darüber hinaus keine technologischen Begrenzungen.

3.1.2 Bereitschaftsbetrieb

Aus den dynamischen Einsatzszenarien von Wasserelektrolyseuren können sich Fälle ergeben, in denen die Entscheidung getroffen werden muss, den Elektrolyseur vollständig abzuschalten oder in einem Bereitschaftsbetrieb zu halten. Der Bereitschaftsbetrieb soll die Rückkehrdauer des Elektrolyseurs in den Nennzustand durch Aufbringen einer geringen Leistung reduzieren. In diesem Abschnitt werden zunächst mögliche Ziele des Bereitschaftsbetriebs diskutiert. Anschließend werden verschiedene Arten des Bereitschaftsbetriebs definiert und energetisch miteinander verglichen.

Das Halten des Elektrolyseurs in einem Bereitschaftszustand kann dann sinnvoll sein, wenn der nächste Betriebszeitraum vorhergesehen werden kann – beispielsweise, wenn für ein bestimmtes Zeitintervall Energie an der Strombörse ersteigert wurden – oder der Betreiber für die Bereitstellung von Regelleistungen in Stromnetzen bezahlt wird. In diesem Fall kann bei Aktivierung des Elektrolyseurs schnell reagiert und der Elektrolyseur mitunter mit höherer Effizienz betrieben werden. Höhere Betriebstemperaturen bedingen zudem geringere Zellspannungen bei der Aufnahme einer identischen elektrischen Last wodurch sich der Zellwirkungsgrad verbessert, weil die protonische Leitfähigkeit der Membran steigt und die ohmschen Verluste folglich sinken. Ein Bereitschaftsbetrieb kann außerdem dann notwendig sein, wenn der Fokus auf der Bereitstellung von Wasserstoff mit bestimmten Spezifikationen wie Druck und Reinheit liegt. Entsprechende Anwendungsfälle könnten die bedarfssynchrone Wasserstoffproduktion an Wasserstofftankstellen oder im Kontext chemischer Anlagen liegen.

Tabelle 3.1: Unterscheidung von Bereitschaftsbetriebsmodi anhand der aufrechterhaltenen Betriebsgrößen

Auf Sollwert?	Kalter Modus	Warmer Modus	Minimallast-Modus
Prozesstemperatur	nein	ja	ja
Prozessdruck	nein	nein	ja
Elektrolysestrom	nein	nein	ja

Anhand der Betriebsgrößen Temperatur, Druck und Elektrolysestrom können drei Hauptmodi des Bereitschaftsbetriebs unterschieden werden. Tabelle 3.1 verdeutlicht die jeweiligen Bedingungen der Bereitschaftsmodi. Im **kalten Modus** werden alle drei genannten Betriebsgrößen nicht bei Prozessbedingungen gehalten und der Elektrolyseur nach beendeter Wasserstoffproduktion abgeschaltet. Die elektronischen Mess- und Steuereinrichtungen können weiterhin betrieben werden, um das Wiederhochfahren zu beschleunigen. Im **warmen Modus** wird die Temperatur des Elektrolyseurs über zusätzliche Heizelemente auf Prozesstemperatur – oder zumindest bei einer Temperatur deutlich über der Umgebungstemperatur – gehalten. Die Heizung muss somit Wärmeverluste des Elektrolyseurs ständig ausgleichen. Eine Zirkulation des Wassers zur gleichmäßigen Verteilung der Wärme im Elektrolyseur bedingt zusätzlichen Energieaufwand durch die Zirkulationspumpen. Im **Minimallast-Modus** werden Temperatur und Druck auf Prozessniveau gehalten und es fließt zusätzlich ein minimaler Prozessstrom. Durch diese Bedingungen kann die Wasserstoffproduktion instantan stark gesteigert und der Wasserstoff mit hoher momentaner Effizienz bei beliebig wählbarem Gasdruck erzeugt werden. Der Minimallast-Modus benötigt den größten Energieaufwand, ermöglicht dafür aber die schnellste und flexibelste Aktivierung des Elektrolyseurs.

Durch den gesteigerten Energieaufwand der Bereitschaftsmodi kann die Rückführung von Elektrolyseuren im industriellen Maßstab in den Nennbetriebspunkt von Stunden aus dem kalten Modus, zu Minuten im warmen Modus und zu Sekunden im Minimallast-Modus reduziert werden. Die Anfahrtdynamik von Elektrolyseuren wird in Abschnitt 6.2 tiefergehend untersucht.

3.2 Kopplung mit wetterabhängigen Stromquellen

Die den erneuerbaren Energiequellen aus Wind- und Sonnenenergie inhärente Dynamik bedingt spezifische Anforderungen an den Betrieb von Elektrolyseuren. Als theoretischer Extremfall kann die direkte Kopplung an die Energiequellen betrachtet werden. Der Elektrolyseur muss demnach in der Lage sein, jeglichen Schwankungen der Erzeugung unmittelbar zu folgen und sollte gleichzeitig mit möglichst hoher Effizienz arbeiten. Die direkte Kopplung zu Windkraft und PV-Anlagen wird in der Folge getrennt betrachtet und systematische Schlussfolgerungen gezogen. Dazu werden beide Technologien zunächst unter dem Gesichtspunkt dynamischer Aspekte vorgestellt und anschließend werden Anforderungen an Elektrolyseure identifiziert, die sich aus einer Kopplung zu diesen Stromquellen ergeben.

3.2.1 Kopplung mit Windkraftanlagen

Windkraftanlagen dienen der Gewinnung von elektrischer Energie aus der kinetischen Energie des Windes und stellen weltweit eine der wichtigsten regenerativen Stromquellen dar. In diesem Abschnitt werden theoretische Hintergründe zur Stromerzeugung aus Windkraft übersichtshalber unter dem besonderen Gesichtspunkt der Kopplung mit Elektrolyseuren gegeben. Dazu werden zunächst der technische Aufbau und die Variabilität der Stromerzeugung aus Windkraft vorgestellt. Abschließend werden die Auswirkungen dieser Aspekte auf die direkte Kopplung mit Elektrolyseuren diskutiert.

Aufbau von Windkraftanlagen

Aus der Vielzahl an kommerziell verfügbaren Windturbinensystemen wird anhand von Abbildung 3.4 eine weit verbreitete, allgemeine Variante vorgestellt. Anhand dieser Bauform einer Windkraftturbine mit variabler Geschwindigkeit können technologische Aspekte nachvollzogen werden, die einen Einfluss auf den dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren haben. Für umfassende und tiefere Informationen wird auf die Fachliteratur verwiesen.

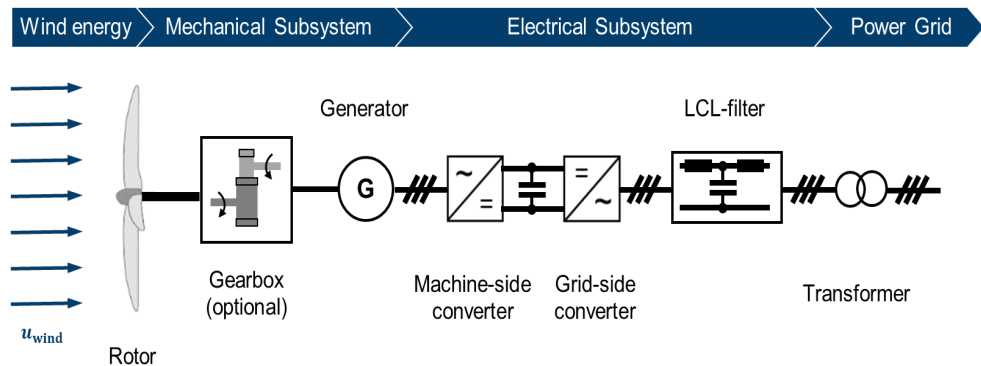


Abbildung 3.4: Aufbau von Windkraftanlagen bis zum Netzanschluss; adaptiert nach [78]

Der Rotor von Windkraftanlagen wandelt kinetische Windenergie in Rotationsenergie und führt sie dem Generator über eine Welle zu [78]. Optional kann zwischen Windrad und Generator ein Getriebe eingebaut werden, um günstigere Generatoren verwenden zu können. Erhöhter Wartungsaufwand und höhere Ausfallwahrscheinlichkeiten von Windrädern mit Getriebe bedingen die große Popularität von Windrädern ohne Getriebe, insbesondere bei Offshore-Anwendungen [79]. Das mechanische Untersystem aus Rotor, Getriebe und weiteren Regeleinrichtungen wie Bremsen, Flügelanstell- und Rotorausrichtungsvorrichtungen dient der Optimierung der Energieextraktion aus dem Wind und dem Überlastschutz im Fall von Unwettern [80]. Der Generator stellt den Übergang zum elektrischen Untersystem mit der Leistungselektronik her. Die vom Generator erzeugte Wechselspannung ist abhängig von der Drehzahl des Rotors und muss entsprechend der Einspeisevorschriften des verbundenen Netzes auf ein festgelegtes Spannungsniveau mit definierter Frequenz konditioniert werden. Zu diesem Zweck wird die generierte Wechselspannung gemäß Abbildung 3.4 zunächst gleichgerichtet und mittels eines Gleichspannungszwischenkreises geglättet. Anschließend wird sie in eine hochfrequente Wechselspannung umgewandelt und eventuelle Frequenzabweichungen werden über einen Filter beseitigt. Durch die hochfrequente Spannung kann der Transformator für die Einspeisung ins Übertragungsstromnetz wirtschaftlicher dimensioniert werden [81].

Dynamische Phänomene der Stromerzeugung mit Windkraftanlagen

Die Dynamik der Stromerzeugung von Windkraftanlagen wird vornehmlich durch die Variabilität der Windgeschwindigkeit bestimmt. Offshore-Windparks weisen oft deutlich stärkere Fluktuationen ihrer Stromproduktion auf als Onshore-Windparks mit gleicher Leistung, weil die Windräder inländisch meist über größere Flächen verteilt sind [82]. Diese Verteilung der Windräder bedingt eine Glättung der Stromproduktion, ebenso wie mildere meteorologische Verhältnisse auf dem Festland [83]. Die Stromproduktion von Offshore-Windparks fluktuiert ebenfalls deutlich schwächer als jene einzelner Windturbinen, wie die nach Martin-Martínez et al. [84] adaptierte Abbildung 3.5 verdeutlicht. Milan et al. beobachten Änderungen der Stromproduktion mit Onshore-Windrädern von bis zu 50 % der Nennleistung in zwei Minuten [85]. Außerdem sind negative Einflüsse der Einspeisung von Windstrom auf die Stabilität der verknüpften Stromnetze bei starken Übertragungsnetzen geringer als bei schwachen Netzen [86].

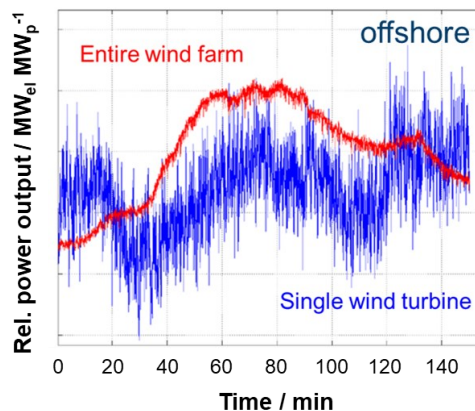


Abbildung 3.5: Erzeugungsdynamik von Windkraftanlagen; nach [84]

Weitere Fluktuationen der Stromerzeugung von Windkraftanlagen können durch Windscherung und den sogenannten Turmeffekt auftreten [87]. Windscherung wird durch mit zunehmender Höhe über der Oberfläche zunehmenden Windgeschwindigkeiten verursacht. Dadurch ändert sich die Anströmungsgeschwindigkeit über das Windrad verteilt und es kann zu ungleichmäßigen Drehbewegungen kommen. Der Windeffekt wird durch das Passieren des Turmes verursacht, wodurch die An- oder Abströmung der Rotoren kurzzeitig gestört wird. Dieser Effekt tritt unabhängig davon auf, ob das Windrad im oder gegen den Wind gerichtet arbeitet [87]. Für die typischen Windräder mit drei Rotoren ergeben sich durch den Turmeffekt Fluktuationen mit dreifacher Frequenz zur Rotation des Windrades [88]. Diese Fluktuationen

sollten bei der Simulation von Windkraftanlagen berücksichtigt werden, weil sie besondere Anforderungen an die Leistungselektronik und -filterung stellen [80].

Direkte Kopplung von Windkraftanlagen und Elektrolyseuren

Der Wasserstoffproduktion aus überschüssigem Windstrom wird zunehmende Beachtung geschenkt, um den Ausbau dieser Technologie zu unterstützen und eventuelle negative Auswirkungen auf die Stabilität verknüpfter Stromnetze abzufangen.

Frühe Forschungsprojekte beschäftigten sich vornehmlich mit alkalischen Elektrolyseuren, welche die Energieversorgung von Inseln sicherstellen sollten [89]. In diesem Kontext wurden dynamische Limitationen der alkalischen Elektrolyse zur Lastfolge variabler Windstromprofile deutlich [90]. Aus diesem Grund werden zunehmend auch PEM-Elektrolyseure für die Kopplung an Windkraftanlagen untersucht. Als Beispiel ist der 6 MW PEM-Elektrolyseur im Energiepark Mainz zu nennen, dessen dynamische Leistungsfähigkeit in der Praxis nachgewiesen wurde [35]. Ein vielversprechender Ansatz besteht in der Kopplung des Elektrolyseurs an die Gleichstromstufe von Windkraftturbinen. Somit benötigt der Elektrolyseur keinen eigenen Gleichrichter und die typischerweise bedeutsamen Investitionskosten für diese Komponente entfallen [91]. Ein praktischer Nachweis der Umsetzbarkeit dieser Variante steht allerdings noch aus.

Die Speicherung ansonsten abgeregelter Elektrizität bietet Potenzial zur wirtschaftlicheren Wasserstoffproduktion und besseren Ausnutzung der Generierungspotenziale von Windturbinen [91]. Die relative abgeregelte Windstrommenge kann je nach Anteil der Windkraft an der gesamten Stromerzeugung signifikant sein. In isolierten Inseln kann sie bis zu 40 % betragen [92]. Auch in Küstenregionen am Festland können bis zu 12 % der Windstromproduktion abgeregelt werden [93]. Im Allgemeinen liegt die mittlere Abregelung international deutlich niedriger, bei 1 bis 3 % und hängt stark von der Güte des Netzausbaus und den geltenden Einspeisevorschriften ab [94]. Eine vollständige Nutzung dieses abgeregelten Windstroms kann nach wissenschaftlichem Konsens mitunter dennoch wirtschaftlich nicht sinnvoll sein. Dies gilt, wenn die Kosten für die benötigte Elektrolyseleistung mit zunehmender zu kompensierender Abregelung die Profitmargen des produzierten Wasserstoffs übersteigen [95]. Eine kostenseitige Optimierung der Elektrolyseurauslegung kommt ebenfalls zum Ergebnis, dass die Systeme mit den minimalen Wasserstoffgestehungskosten aus Windkraft und dem niedrigsten Grad der Abregelung nicht übereinstimmen [96]. Zudem können niedrigere Wasserstoffpreise durch einen ergänzenden Bezug von Strom aus dem Verteilnetz durch den so erhöhten Nutzungsgrad der Elektrolyseure erzielt werden [97]. Dennoch ist in diesem Fall die Dynamik der Windstromproduktion entscheidend für den Betrieb von Wasserelektrolyseuren. Eine flexible Leistungsregelung des

Elektrolyseurs ist entscheidend für die Fähigkeit zur Lastfolge, weshalb sie mittels Simulationsstudien auf die Kopplung mit Windkraftanlagen hin entwickelt werden sollte [98].

3.2.2 Kopplung mit Photovoltaikanlagen

Photovoltaische Zellen ermöglichen die Erzeugung von elektrischem Strom aus Sonnenstrahlung und finden breiten Einsatz zur CO₂-neutralen Energiegewinnung. In diesem Abschnitt wird zunächst der Aufbau von Photovoltaikanlagen dargestellt. Um dynamische Anforderungen für an diese Technologie gekoppelte Elektrolyseure zu beurteilen, wird anschließend die Variabilität solarer Stromerzeugung betrachtet. Die elektrolytische Wasserstoffproduktion hat gegenüber anderen thermo- oder photochemischen Verfahren nachhaltigkeitsrelevante Vorteile [99].

Aufbau von Photovoltaikanlagen

Photovoltaikanlagen umfassen einige typische Komponenten, die in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt sind. Zentrales Element sind die Photovoltaikmodule, welche durch Verschaltung einzelner Zellen und Module die photoelektrische Stromerzeugung aus Sonnenlicht durchführen. Ein nachgeschalteter Regler zur Leistungsanpassung dient der Ansteuerung des Betriebspunktes maximaler Leistung (englisch: *Maximum Power Point*, MPP) und optimiert den Ertrag von PV-Anlagen durch Variation von Strom und Spannung entlang der Leistungskennlinie.

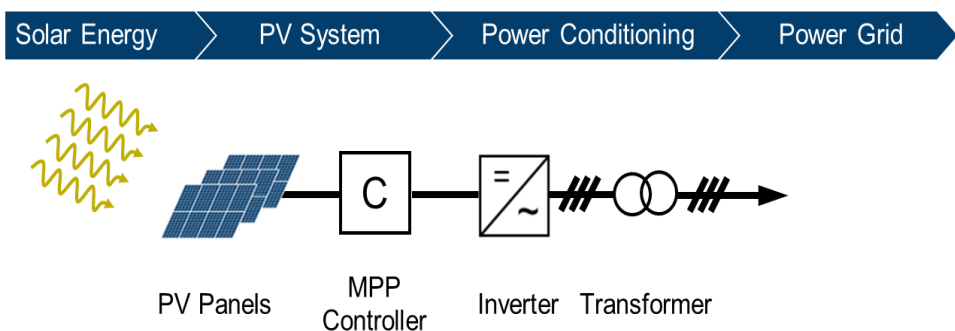


Abbildung 3.6: Aufbau von Photovoltaikanlagen bis zum Netzanschluss;
adaptiert nach [99, 117]

Durch PV-Module wird Strom mit Gleichspannung erzeugt, der vor der Netzeinspeisung über einen Wechselrichter zunächst in Wechselspannung umgewandelt und mit einem Transformator auf das benötigte Spannungsniveau gebracht werden muss. Bei direkter

Kopplung mit Elektrolyseuren wäre ein Verzicht auf den Netztransformator möglich und die generierte Gleichspannung könnte durch einen DC-DC-Konverter konditioniert werden.

Dynamische Phänomene der Stromerzeugung mit PV-Anlagen

Die PV-Stromerzeugung ist unmittelbar von der solaren Einstrahlung abhängig, die auf die PV-Zellen fällt. Der zuvor vorgestellte Aufbau von PV-Anlagen bietet kaum Möglichkeiten zur Entkopplung bei kurzfristigen Änderungen der Einstrahlung, weshalb bei Systemen ohne Zwischenspeicher ein dynamischer Fluss des produzierten elektrischen Stroms erfolgt. Dynamische Effekte in der solaren Stromerzeugung können grundlegenderweise auf astronomische und atmosphärische Ursachen zurückgeführt werden [100; 101]. Aufgrund der astronomischen Bewegung der Erde um die Sonne und der Durchstrahlung der Erdatmosphäre ergeben sich tages- und jahreszeitveränderliche Einstrahlstärken, -dauern und -winkel [102]. Diese Einflüsse auf die solare Einstrahlung verursachen somit Schwankungen in der Größenordnung von Stunden bis Tagen. Daraus ergeben sich keine kurzfristigen Probleme für die Stabilität der erneuerbaren Stromerzeugung, sondern vielmehr Bedingungen für die korrekte Auslegung von PV-Anlagen zur Erfüllung des jeweiligen Energieversorgungsziels. Weitere atmosphärische Effekte ergeben sich aus der Interaktion der solaren Strahlung mit Partikeln und Partikelschwärmen wie Wolken oder Staubwolken. Insbesondere durch windbedingte Wolkenbewegung können sich unterschiedlich stark ausgeprägte dynamische PV-Erzeugungsprofile ergeben, die stark von den klimatischen Gegebenheiten am Standort der PV-Anlage abhängen [101]. Schattenwurf durch Wolkenabdeckung kann zu Schwankungen bis in den Sub-Sekundenbereich führen, weil ohne Zeitverzug lediglich diffuse Strahlung zur Stromerzeugung genutzt werden kann. Ein weiteres Phänomen, das dynamische Schwankungen erzeugen kann, ergibt sich aus der Reflektion und Streuung von Sonnenlicht an Wolkenkanten. Dieser sogenannte Cloud-Enhancement-Effekt führt zu vorübergehenden Einstrahlstärken, die bis zu 150 % der theoretischen Sonnenstrahlung betragen können [103]. Da der Fokusbereich dieses Phänomens in einer Größenordnung von 10 m liegt, sind seine Auswirkungen auf große PV-Anlagen begrenzt und treten selten auf [104]. Die Dauer der Strahlungsverstärkung liegt in den meisten Fällen unter einer Minute, kann in seltenen Fällen aber einige Minuten anhalten [104].

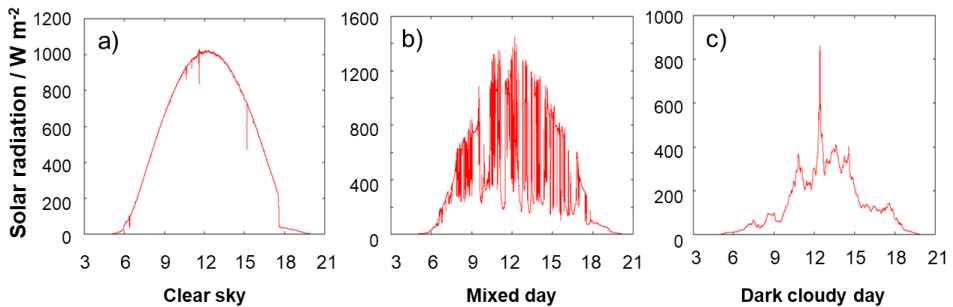


Abbildung 3.7: Charakteristische solare Einstrahlprofile für Mitteleuropa; adaptiert nach [105]

Abbildung 3.7 ermöglicht einen Vergleich von typischen solaren Einstrahlprofilen in Mitteleuropa und wurde von Piotrowicz et al. [105] adaptiert. An wolkenlosen Tagen ergibt sich ein stetiger, parabolischer Verlauf der bodennahen Einstrahlung, wie er in Abbildung 3.7 a) zu sehen ist. Bei Bewölkung und rascher Wolkenbewegung durch Wind treten die beschriebenen Schwankungen der Einstrahlung aus Abbildung 3.7 b) auf. Dabei ergeben sich starke instantane Sprünge in Aufwärts- und Abwärtsrichtung und die Verweildauer bei der jeweiligen Einstrahlstärke ist sehr kurz. Entsprechend ergibt sich in diesem Fall für PV-Stromerzeuger ein fortwährend dynamischer Wechsel des Betriebspunktes, der zu fluktuierenden Einspeisungen in verbundene Stromregelkreise führt. Bei Kopplung mit Wasserelektrolyseuren muss der Dynamik der Stromerzeugung demnach gefolgt werden können. Das Ausmaß der Schwankungen ist unter anderem von der Größe der betrachteten Anlage abhängig. Größere Anlagen weisen oft geringere Schwankungen in ihrer Stromproduktion auf als kleinere [106]. Für kleine PV-Installationen wurden im Sekundenmaßstab Schwankungen von $\pm 50\%$ beobachtet, während über Intervalle von 20 Sekunden sogar Sprünge um mehr als 90% gemessen wurden [107]. Bei größeren Anlagen im Megawatt-Bereich reicht für Betreiber häufig eine gröbere Zeitauflösung zur Überwachung des Betriebs im Sekundenbereich; Minutenauflösungen sind jedoch zu grob [108]. Die niedrige Verfügbarkeit zeitlich hochaufgelöster Datensätze für die solare Stromproduktion begrenzt wissenschaftliche Bemühungen in diesem Bereich [101]. Ein vollständiger Ausfall der solaren Stromerzeugung ist allerdings selten, wie in Abbildung 3.7 b) zu beobachten, weil in vielen Fällen zumindest diffuse Sonnenstrahlung auf die PV-Module fällt. Aus demselben Grund kann auch an Tagen mit starker Bewölkung, wie in Abbildung 3.7 c), eine geringe Strommenge erzeugt werden. Ein kurzzeitiges Aufreißen der Wolkendecke führt im betrachteten Beispiel nach zwölf Stunden zu einer kurzen Stromerzeugungsspitze.

Direkte Kopplung von PV-Anlagen und Elektrolyseuren

Die direkte Kopplung von PV-Anlagen und Elektrolyseuren stellt ein international stark untersuchtes Forschungsfeld dar, in dem sowohl experimentelle als auch simulative Untersuchungen durchgeführt werden. Die entwickelten Simulationsmodelle werden beispielsweise zur Optimierung von Regelungen [109] oder für Machbarkeitsstudien neuartiger Konzepte zur Wasserstofferzeugung [110] benutzt. Als Ausgangslage für die Simulationen werden teilweise reale, gemessene oder simulierte solare Einstrahl- und PV-Erzeugungsprofile verwendet. Eine realitätsnahe Simulation der dynamischen Variabilität der Stromerzeugung, die durch Wolkenzug verursacht wird, erfordert mitunter ein hohes Maß an Informationen über die zu modellierenden Effekte. Deshalb sind real gemessene Profile mit ausreichend hoher Zeitauflösung zu bevorzugen.

Validierungsmessungen sollten dazu verwendet werden, die Güte der Modelle von der Sonneneinstrahlung über die PV-Erzeugungscharakteristik bis hin zum Elektrolyseur zu bewerten. Mraoui et al. machen deutlich, dass statische Modelle für eine korrekte Abbildung des dynamischen Systemverhaltens nicht ausreichend sind [111]. In anderen Experimenten wiesen Ursua et al. im Demonstratormaßstab die Fähigkeit alkalischer Elektrolyseure zur sicheren und effizienten Kopplung mit PV-Erzeugerprofilen nach [112]. Der Verzicht auf jegliche Leistungselektronik und die dadurch tatsächlich direkte Kopplung von PV-Modulen und Elektrolyseuren stellt einen weiteren Forschungsbereich dar. Obwohl in der Vergangenheit behauptet wurde, DC-DC-Konverter seien für Anwendungen im mittleren Leistungsbereich vorteilhaft [113], werden weiterhin Konzepte ohne Leistungselektronik vorgestellt. Durch eine optimierte Abstimmung der Leistungskurven von PV-Modulen und Elektrolyseuren soll bei diesen Ansätzen ein unregelmäßiger Betrieb in der Nähe des Betriebsoptimums gewährleistet werden [114]. Relativ zum optimalen Betriebspunkt der PV-Module können somit durchschnittlich mehr als 90 % der theoretisch erzeugbaren Elektrizität für die Elektrolyse generiert werden [115]. In einer Studie zur direkten Kopplung mit PV-Modulen wurde der Elektrolyseur systemseitig durch eine Wasserversorgung ausschließlich über die Kathodenseite so weit reduziert, dass für einen 1,2 MW_{el}-Elektrolyseur eine Kostensenkung um 15 % erzielt wurde [116].

Bei den vorgestellten Systemen muss immer der jeweilige Anwendungskontext beachtet werden. Manche Konfigurationen und Regelungsalgorithmen zielen beispielsweise auf eine lokale Maximierung der Betriebsdauer des Elektrolyseures ab und greifen dazu bei zu niedriger Stromerzeugung durch die PV-Anlage auf das Versorgungsnetz zurück [117]. Dieser Anwendungsfall trägt somit nicht zu einer Stabilisierung des verknüpften Stromnetzes bei, sondern dient einer wirtschaftlichen Wasserstoffproduktion.

3.3 Einsatz zur Stabilisierung von Stromnetzen

Für einen stabilen Betrieb von Stromnetzen müssen die Einspeisung durch Stromerzeuger und der Verbrauch durch die kumulierte Netzlast inklusive der Verluste möglichst gleich sein [118]. Die Differenz zwischen Stromnachfrage und -erzeugung wird „Residuallast“ genannt [119] und beschreibt die Richtung, in die sich das dynamische Gleichgewicht des Stromnetzes bewegt. In Wechselspannungsnetzen erzeugt eine positive Residuallast ein Absinken, eine negative Residuallast hingegen ein Ansteigen der Netzfrequenz. Neben der Netzfrequenz müssen Übertragungsnetzbetreiber weitere Stromeigenschaften – wie das Spannungsniveau – beherrschen, indem sie eine ausreichende Flexibilität der Residuallast gewährleisten. Die beschriebene Flexibilität kann durch gezielte Steuerung konventioneller Kraftwerksgeneratoren, erneuerbarer Stromquellen wie Windkraft- oder PV-Anlagen, Energiespeichern und Laststeuerung erwirkt werden [120]. Dies geschieht durch eine Anpassung der Stromeinspeisung und – wo möglich – durch Steuerung der elektrischen Last. Der Wandel vieler Energiesysteme hin zu nicht-steuerbaren, erneuerbaren Energiequellen stellt eine große Herausforderung für die Netzbetreiber dar, weil neuartige Konzepte nötig sind, um die Stabilisierungsaufgaben der völlig steuerbaren konventionellen Generatoren schrittweise zu ersetzen.

3.3.1 Arten von Regelleistungen am Strommarkt

Zur Realisierung dieser Stabilisierungsaufgaben existieren am Strommarkt verschiedene Mechanismen, die im Rahmen sogenannter Regelleistungen gegen finanzielle Kompensation erbracht werden. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Arten von Regelleistungen am Strommarkt vorgestellt und hinsichtlich der Folgen des fortschreitenden Beitrags erneuerbarer Stromquellen diskutiert.

Die Regelleistungsarten lassen sich wie in Abbildung 3.8 dargestellt anhand ihrer Aktivierungszeiten, Wirkungsbereiche und Regelungsprinzipien unterscheiden. In konventionellen Stromnetzen wirkt im Sub-Sekundenbereich die sogenannte **Schwungradreserve** momentanen Veränderungen der Netzfrequenz entgegen. Diese intrinsische Eigenschaft von Stromnetzen wird durch mit der Netzfrequenz rotierenden Turbinen-Generator-Einheiten konventioneller Kraftwerke und lastseitig zu einem geringen Maß durch rotierende Maschinen gestellt [121].

Während die Schwungradreserve ohne Eingriff des Netzbetreibers geschieht, werden **Primärregelleistungen** automatisiert abgerufen, um Abweichungen der Frequenz vom Sollwert zu stabilisieren. Technische Einrichtungen, die Primärregelleistungen leisten, müssen in einem Zeitraum von 5 bis 30 s auf ihre Aktivierung reagieren. Deshalb ist der Begriff

„Sekundenreserve“ für diese Regelleistung ebenfalls geläufig. Das gesamte Netz ist von dieser Regelleistung betroffen. Entlohnungen für diese Netzregelleistungen entsprechen der abgerufenen Leistung und nicht der Energiekapazität, von der die Investitionskosten vieler Energiespeichertechnologien abhängen, weshalb die abrufbare Leistung pro Einheit maximiert werden sollte [122].

Da die Primärregelung nicht darauf ausgelegt ist, die Frequenzabweichung zu beseitigen, sondern nur zu stabilisieren, wird sie automatisch durch die **Sekundärregelung** abgelöst. Die Sekundärregelung muss innerhalb von 30 Sekunden auf die Aktivierung reagieren und in der Lage sein, diese Regelleistung bis zu 15 Minuten zu liefern. Mittels einer proportional-integrierenden Regelung soll die Frequenz, in der jeweils vom Ungleichgewicht aus Stromerzeugung und -verbrauch betroffenen Regelzone, auf die Sollfrequenz zurückgeführt werden. [123]

Die **Tertiärregelung** wird manuell für den jeweiligen Regelkreis zugeschaltet und muss nach 15 Minuten vollständig bereitgestellt werden können. Sie löst die Sekundärregelung ab und ist wirtschaftlich günstiger als die zuvor genannten Regelleistungsarten. Aufgrund ihrer Aktivierungsdauer wird für die Tertiärregelung auch der Begriff „Minutenreserve“ verwendet. [123]

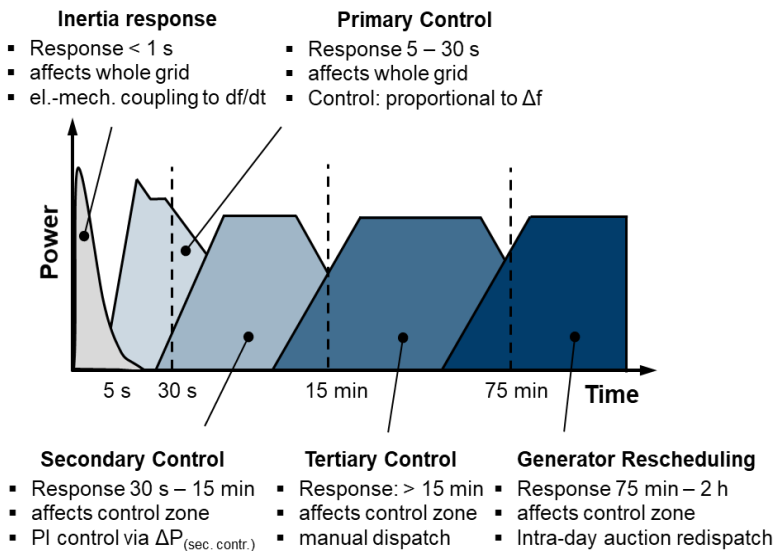


Abbildung 3.8: Arten von Regelleistung zur Stabilisierung von Stromnetzen; adaptiert nach [122]

Hält die Frequenzabweichungen verursachende Störung weiter an, werden die benötigten Kapazitäten auf der Strombörse in sogenannten Intraday-Auktionen versteigert und somit ein **Bilanzkreisausgleich** erzielt. Diese Regelleistung weist Aktivierungszeiten von 75 Minuten bis zwei Stunden auf. [123]

Durch den steigenden Anteil fluktuierender und nichtregelbaren Stromerzeugungsarten in Energiesystemen der Zukunft kommt der Stabilisierung zunehmende Bedeutung zu. Während die Stromerzeugung klassischerweise mittels rotierender Generatoren erfolgte, sind PV- und Windkraftanlagen zumeist durch Leistungselektronik vom Netz entkoppelt angeschlossen [124]. Die unvorhersehbare Einspeisung von elektrischer Energie bei gleichzeitig sinkenden Schwungradreserven muss abgefangen werden und alte Annahmen verlieren teilweise ihre Gültigkeit [125]. Energiesysteme mit hohem Anteil an variabler Stromerzeugung aus Windkraft müssen für die Planung der benötigten Regelleistungen Wettervorhersagen berücksichtigen, brauchen aber eher mehr langfristig wirkende Regelleistungen als Schwungradreserven [126]. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Anteil der erneuerbaren Stromproduktion und Stromfrequenzinstabilitäten ist momentan im deutschen Netz noch nicht zu beobachten [127]. Zukünftige Entwicklungen sind mitunter schwer absehbar. Neue Konzepte auf Basis von Energiespeichertechnologien müssen gefunden werden, um eine stabile Stromversorgung auch in Zukunft sicherzustellen.

3.3.2 Einsatzpotenzial von Wasserelektrolyseuren

Die Eignung von Technologien zur Erbringung von Regelleistung kann anhand einiger charakteristischen Eigenschaften bewertet werden. So muss die jeweilige Technologie für die Regelleistung physikalisch geeignet sein, sich in einem betriebsbereiten Zustand befinden und einen wirtschaftlichen Anreiz zur Aktivierung oder Deaktivierung besitzen [128]. Die physikalische Eignung lässt sich vollständig durch drei integrativ beziehungsweise differenziell voneinander abhängige Größen beschreiben: Die Fähigkeit Lastrampen in Aufwärts- und Abwärtsrichtung aufzunehmen, die abrufbare Leistung und die aufnehmbare Energiemenge [120]. Je nach Anwendungsfall unterscheiden sich die Anforderungen bezüglich dieser Kenngrößen. Für schnell abrufbare Regelleistungen ist beispielsweise neben einer kurzen Ansprechzeit vor allem die Leistung und das Rampenverhalten über kurze Zeiträume entscheidend und weniger die Energiemenge entscheidend [129]. Unterstützt wird diese These auch dadurch, dass historisch gesehen bis zu 80 % der Netzstörungen, die einen Einfluss auf die Stromqualität hatten, für weniger als eine Sekunde anhielten [130].

Der abnehmenden Schwunghmassenreserve durch verstärkte Stromproduktion mittels inverterverbundenen Erneuerbaren kommt im Diskurs über die Machbarkeit von Emissionsreduktionszielen große Bedeutung zu. Einige Konzepte wurden vorgeschlagen, um

die elektro-mechanische Kopplung konventioneller Generatoren und Maschinen artifiziiell nachzubilden. Davon sind Technologien mit einem schnellen Frequenzgang (englisch: *Fast Frequency Response*) zu unterscheiden, weil sie vielmehr als Primärregeldienst wirken [131]. Unter dem Begriff der synthetischen Massenträgheit kann die Nutzung der inhärenten Schwungmassen von Wind- und Laufwasserturbinen verstanden werden, während virtuelle Massenträgheit von Energiespeichersystemen über spezielle Regelungen erzeugt wird [132].

Simulationen zufolge kann eine Reduktion der Schwungmassenreserve auch durch kürzere Ansprechzeiten der Primärregelleistungen kompensiert werden [118]. Kritische Schwellen für den Anteil erneuerbarer Stromquellen oder die benötigte Schwungmassenreserve können für komplexe, verbundene Stromnetze wie dem kontinentalen europäischen Verbundsystem nicht bestimmt werden [133]. Außerdem ist die verfügbare Schwungmassenreserve in Zukunft zeitabhängig und räumlich heterogener, wenn zentrale Kraftwerke durch verteilte erneuerbare Stromerzeuger ersetzt werden [120]. Insofern könnten Wasserelektrolyseure, die bevorzugt in der Nähe der Stromquellen installiert sind und in der Lage sind netzstabilisierende Regelleistungen zu erbringen, dieser Netzentwicklungsrichtung problemlos folgen. Beispielsweise berichten Kiaee et al. von einem fünffach niedrigeren Bedarf an Schwungmassenreserve, wenn dynamische Elektrolyseure die Stromspitzen von Windkraftanlagen aufnehmen [134].

Weil Technologien für einen schnellen Frequenzgang nicht instantan wirken, sondern nur mit Verzögerungen aktiviert werden können, müssen die Ansprech-, Mess- und Kommunikationszeiten der jeweiligen Technologie berücksichtigt werden [135]. Zur korrekten Ansteuerung der Regelleistung ist eine Messung der Frequenzänderungsrate RoCoF (englisch: *Rate of Change of Frequency*) notwendig [136]. Bei einer Netzfrequenz von 50 Hz ist zwar in jedem Zyklus eine Messung der RoCoF innerhalb von etwa 10 ms möglich, zur Vermeidung unzureichender Aktivierung der Regelleistung wird aber häufig über längere Zeiträume von mindestens 100 ms gemittelt [132]. Synthetische Massenträgheit über Windturbinen kann erst nach einigen Zyklen in einer Größenordnung von 0,5 bis 5 Sekunden voll genutzt werden, während maximale Leistungsrampen bei etwa 20 bis 30 % der Nennleistung liegen [132]. Die Stromproduktion großer PV-Anlagen kann zwar noch deutlich schneller, innerhalb von 50 bis 100 ms angepasst werden [137], jedoch muss wie bei der Drosselung von Windkraftanlagen zugunsten der Netzstabilität auf dringend benötigte erneuerbare Energie verzichtet werden [138]. Außerdem ist bei Regelleistungen aus erneuerbaren Stromerzeugungsanlagen wegen ihrer intrinsischen Wetterabhängigkeit nie gesichert, wie lange die Regelleistung erbracht werden kann [139].

Speichertechnologien bieten für dieses Problem wichtige Lösungsansätze. Oft wurde der Fokus bei der Untersuchung dynamischer Speichertechnologien für netzstabilisierende

Aufgaben vor allem auf Superkondensatoren, Schwungradspeicher oder Batterien gelegt, die innerhalb von einigen hundert bis wenigen Sekunden Energie aufnehmen oder abgeben können [140]. Wasserelektrolyseure können einen wertvollen Beitrag zur Erfüllung derselben Ziele leisten und weisen ähnliche Ansprechzeiten wie die genannten Technologien auf. Bei einer Untersuchung zur Eignung alkalischer Elektrolyseure für Regelleistungsdienste wurden dynamische Systemantworten von unter 200 ms berichtet und ausreichende Lastwechselrampen bescheinigt [141]. Die Lastwechselzeiten von PEM-Elektrolyseuren sind aufgrund des schnelleren Ionentransports des polymerischen Elektrolyten verglichen zur alkalischen Technologie deutlich kürzer. So berichten Immerz et al. von Lastpunktwechselzeiten von PEM-Elektrolysezellen im Labormaßstab in der Größenordnung von 1 ms, mit einer Einschwingdauer von etwa 3 s [142]. Mohanpurkar et al. bescheinigen einem Elektrolyseur mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 120 kW_{el} Einschwingdauern im Sub-Sekunden-Bereich [143]. Damit sind PEM-Elektrolyseure grundsätzlich für netzstabilisierenden Aufgaben geeignet.

Adäquate Lösungsansätze hängen von den jeweiligen Netzanforderungen und geografischen Randbedingungen ab, jedoch können einige allgemeine Voraussagen getroffen werden. Die wichtigsten Energietechnologien werden demnach über eine Gleichstromebene verfügen; unabhängig davon, ob Gleichstromverteilnetze realisiert werden oder nicht [144]. Im Fall einer anschließenden Kopplung an Wechselspannungsverteilnetze können Algorithmen den Bedarf an künstlicher Schwungmassenreserve ermitteln und den Wechselrichter entsprechend steuern. Batterien können durch Entladen, Wasserelektrolyseure durch Lastabwurf abwärtsgerichtete Regelleistungen bereitstellen. Durch das Potenzial zur Speicherung großer Energiemengen in Druckspeichern, Pipelines oder Salzkavernen können Elektrolyseure über lange Zeiträume kontinuierlich Regelleistungen erbringen, während Batteriespeicher über begrenzte Speicherkapazitäten verfügen und entladen werden müssen. Außerdem wird der Wasserstoffbedarf anderer Sektoren wie Industrie und Verkehr gedeckt und die Sektorkopplung somit unterstützt. Die Wirtschaftlichkeit von netzstabilisierenden Elektrolyseuren wird in der Literatur differenziert eingeschätzt. Basierend auf Kostenrechnungen und Simulationen auf Basis von historischen Strommarktdaten schlussfolgern Guinot et al. ein unattraktives Marktumfeld für Primärreservendienste durch PEM-Elektrolyseure [145]. Demgegenüber bescheinigen Kopp et al. PEM-Elektrolyseuren, die in der Nähe von inländischen Windkraftanlagen Regelleistungsdienste erbringen, profitable Geschäftsbedingungen bei der Erbringung von Sekundärregelleistungen [35].

3.4 Degradation im dynamischen Betrieb

Dynamische Lastwechsel werden in der Literatur häufig als wichtige Ursache für beschleunigte Degradation von Elektrolysezellen genannt. Obwohl die zugrundeliegenden Mechanismen noch nicht abschließend verstanden sind, gibt es einige vielversprechende Erklärungsansätze und sogar Strategien zur Vermeidung von Zelldegradation. Da im dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren häufige Lastwechsel auftreten, soll in diesem Abschnitt eine kurze Übersicht des aktuellen Forschungsstands zu den möglichen Auswirkungen auf die Haltbarkeit von Elektrolysezellen gegeben werden.

Leistungsverluste durch Zelldegradation können durch Zersetzung der Membran bis hin zur Bildung von Löchern, Kationenvergiftung der Membran, Katalysatorverlust und Passivierung der porösen Transportschicht aus Titan verursacht werden [146]. Veränderungen an der Membran bewirken eine reduzierte ionische Leitfähigkeit durch den Verlust funktionaler Endgruppen, einen erhöhten Gasdurchtritt bei Abnahme der Membrandicke oder gar Kurzschlussströme bei vollständiger Penetration der Membran. Alia et al. beobachteten in Untersuchungen mit unterschiedlichen dynamischen Betriebsprofilen, mit denen Elektrolysezellen beaufschlagt wurden, fortschreitende Leistungseinbußen unter zyklischer Belastung [147]. Als Ursache werden die Auslösung von Iridium aus den Katalysatorschichten durch die Lastwechsel und die daraus resultierende Abnahme der katalytisch aktiven Schichtdicke angeführt [147]. Auf Windkraft- oder PV-Daten basierende Betriebsprofile führten zu geringerer Zelldegradation, weil sie im Vergleich zu synthetischen Sägezahn- oder Rechteckprofilen weniger aggressiv sind [147]. Frensch et al. weisen eine erhöhte Fluoridausscheidung der Membran oder dem Bindemittel und damit eine Degradation von Nafion™ im dynamischen Betrieb nach [148]. Rakousky et al. folgern aus ihren Untersuchungen, dass Zelldegradation bei 1,84 V Zellspannung auftritt, nicht aber bei 1,70 V und empfehlen, vollständige Unterbrechungen des Elektrolysebetriebs zu vermeiden [149]. Diese Beobachtungen werden durch Weiß et al. [146] unterstützt, die zum einen die anodische Katalysatorschicht als hauptverantwortlich ausmachen und zum anderen eine Erklärung für die Degradation bei Lastunterbrechungen anbieten. Demnach führt ein Wechsel von oxidierenden Bedingungen während des Elektrolysebetriebs zu reduzierenden Bedingungen während Lastunterbrechungen zu gesteigerter Herauslösung von Iridium und Leistungsverlusten durch geringere Katalysatoraktivität [146].

Der allgemeine Trend in der Entwicklung von effizienten und wirtschaftlichen Elektrolysezellen zu immer dünneren Membranen und geringen Katalysatorbelastungen – insbesondere auf der Anode – macht weitere Bemühungen um ein besseres Verständnis zu den Ursachen von Zelldegradation im dynamischen Betrieb ausweglos. Als Maßnahme zur Vermeidung der

Degradation wird vorgeschlagen, auf das vollständige Abschalten des Elektrolyseurs zu verzichten und stattdessen dauerhaft eine minimale Last zu halten [146]. In diesem Fall muss jedoch ein Rekombinationskatalysator verwendet werden, um permeierten Wasserstoff aus dem Sauerstoffstrom zu entfernen, damit es nicht zu den bei geringen Stromdichten typischen Sicherheitsproblemen kommt. Dies würde höhere Investitionskosten mit sich bringen.

3.5 Diskussion zum dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren

Die Fähigkeit zum dynamischen Betrieb von PEM-Elektrolyseuren wird bereits durch die Auslegung hinsichtlich Teillast- und Betriebspunktwechselfähigkeit festgelegt. Bei Verwendung dünner Membranen steigt die Minimallastgrenze von Elektrolyseuren ohne Rekombinationskatalysator mit zunehmendem Druckniveau, weil die Konzentration von anodischem Sauerstoff sicherheitskritische Konzentrationen überschreiten würde. Dies mindert einen wichtigen Vorteil von PEM-Elektrolyseuren im Vergleich zu alkalischen Elektrolyseuren. Auch mit Rekombinationskatalysator würde bei niedrigen Leistungsdichten und dünnen Membranen der Wirkungsgrad wegen der hohen Wasserstoffverluste stark abnehmen. In solchen Fällen könnte die Hybridisierung von Elektrolyseuren mit Batteriespeichern vorteilhaft sein. Bei Stromproduktion unter der Minimallastgrenze könnten Batteriespeicher geladen und zu späterem Zeitpunkt zur Elektrolyse genutzt werden. Gleichzeitig könnten die Batterien hochdynamische Schwankungen der Strombereitstellung glätten. Durch diese Kombination von Batteriespeicher und Elektrolyseur kann die Batteriekapazität niedrig gehalten und der Leistungsbereich des Elektrolyseurs, inklusive seiner Fähigkeit zum kontinuierlichen Betrieb voll ausgenutzt werden. Ergänzend kann in diesem Kontext der Bereitschaftsbetrieb genutzt werden, um die Abrufbarkeit von Elektrolyseuren bei Nennbetriebsbedingungen zu verbessern. Batteriespeicher könnten die Energie für den Bereitschaftsbetrieb vorhalten, sowohl im Fall von Inseln mit begrenzter Verfügbarkeit an elektrischem Strom als auch bei Kopplung mit dem Stromnetz, um zeitlich begrenzt niedrigere Strompreise auszunutzen.

In Demonstrationsprojekten wurde die Kopplung von PEM-Elektrolyseuren mit Windkraft- und Photovoltaikanlagen erprobt und die Eignung für vollständige Lastrampen im Subsekundenbereich nachgewiesen [150]. Auf großem Maßstab wurde der wirtschaftliche Betrieb von Elektrolyseuren im Energiepark Mainz in unmittelbarer Nähe zu einem Onshore-Windpark demonstriert [35]. Wissenschaftliche Untersuchungen zu transienten Betriebszuständen von Elektrolyseuren sind selten, wurden auf Labormaßstab durchgeführt [151] oder dienen vornehmlich beschleunigten Alterungstest [147; 149]. Es besteht also ein Mangel an Untersuchungen zum dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren, insbesondere in direkter Kopplung zu erneuerbaren Stromquellen.

Allgemein wurden kurzfristige Variationen der Stromproduktion aus Windkraft und Photovoltaik bislang nur selten untersucht [152]. Dies spiegelt sich auch in einem Mangel an frei zugänglicher Daten mit hoher Zeitaufösung in diesen Bereichen wider [101]. Über den Einfluss der verschiedenen erneuerbaren Stromerzeugungsarten können generelle Aussagen getroffen werden. Schwankungen in der Stromproduktion mit kleinen Photovoltaikanlagen sind im Vergleich zu jenen mit Windkraftanlagen zwar stärker, aber langsamer [153]. Als Erklärung hierzu können auch die Leistungskurven beider Technologien verglichen werden. Bei Windkraftanlagen ist die Leistungskurve im Bereich niedriger Windgeschwindigkeiten sehr steil, weshalb Fluktuationen der Windgeschwindigkeit in der Stromproduktion verstärkt werden [154]. In Wechselspannungsnetzen mit abnehmender Schwungmassenreserven und zunehmendem Anteil volatiler Stromquellen kann Netzstabilisierung durch Elektrolyseure geleistet werden. Während der tägliche Bedarf an Regelleistung stark vom Anteil an photovoltaischer Stromproduktion abhängt, wird der wöchentliche Bedarf stärker durch den Windkraftanteil bestimmt [155]. Klare Prognosen zum zukünftigen Beitrag von Elektrolyseuren zur Reduzierung der Abregelung von erneuerbaren Energieerzeugern sind schwierig, da diese Größen stark von vielen anderen Faktoren, vor allem jedoch vom Netzausbau abhängen [94].

3.6 Zusammenfassung von Abschnitt 3

Mit den angestellten Betrachtungen zu charakteristischen Einsatzszenarien von Wasserelektrolyseuren in künftigen Energiesystemen in diesem Abschnitt endet der Grundlagenteil dieser Arbeit. Es ergeben sich folgende Hauptergebnisse der Literaturstudie:

- Windkraftanlagen ändern ihre Elektrizitätsproduktion um bis zu 50 % ihrer Nennleistung innerhalb von 2 min [85]. Photovoltaik-Anlagen ändern ihre Stromproduktion im Sekundenzeitraum um 50 % und innerhalb von 20 s um bis zu 90 % ihrer Nennleistung [152]. Fluktuationen der Stromproduktion aus Windkraft sind weniger stark, aber schneller als jene aus Photovoltaik [153].
- Netzstabilisierende Regelleistungen können von Windkraftanlagen innerhalb von 0,5 bis 5 s und mit Leistungsrampen von 20 bis 30 % [132] und von Photovoltaik-Anlagen innerhalb von 50 bis 100 ms [137] aufgebracht werden. Solchen Regelleistungen durch die Erzeugungsanlagen regeln erneuerbarer Energie ab, weshalb stattdessen Energiespeichertechnologien eingesetzt werden sollten.
- Wasserelektrolyseure können netzstabilisierende Regelleistungen erbringen, indem sie die abnehmende Schwungmassenreserve in Wechselspannungsnetzen mit kurzen Ansprechzeiten kompensieren. PEM-Wasserelektrolyseure können ihren Betriebspunkt innerhalb von 1 ms anpassen [142] und reagieren damit deutlich schneller als alkalische Elektrolyseure, die 200 ms benötigen [141]. Demnach können PEM-Elektrolyseure mit ihrer Fähigkeit zu Leistungsrampen über den gesamten Lastbereich positive und negative Regelleistungen im kHz-Bereich bereitstellen.

Transiente Betriebszustände der Elektrolyseure und deren Auswirkungen auf den Wirkungsgrad bedürfen in diesem Kontext genauerer Untersuchung, weshalb sich die folgenden Abschnitte dieser Arbeit mit diesen befassen.

4 Methodenteil: Versuche und Modellbildung

In diesem Abschnitt werden alle Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden, um die modellgestützten Untersuchungen zum dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren durchzuführen. Dazu werden in Abschnitt 4.1 zunächst praktische Versuche an einem Referenzteststand vorgestellt. Anschließend werden mit diesen Versuchsergebnissen physikalische und elektrochemische Parameter bestimmt, die Simulationen auf Basis von validen, anwendungsnahen Parametern zulassen. In Abschnitt 4.2 erfolgt die Beschreibung des entwickelten Simulationsmodells.

4.1 Versuche zum dynamischen Systemverhalten

Als Referenz für die Untersuchung des dynamischen Systemverhaltens von PEM-Wasserelektrolyseuren wurde ein am Forschungszentrum Jülich (IEK-14) entwickelter Teststand mit einer maximalen Elektrolyseurleistung von $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ genutzt. Zur Parametrisierung des in dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodells wurden an diesem Teststand gezielt Experimente durchgeführt. Nach einer Beschreibung des Referenzteststands in Abschnitt 4.1.1, werden in Abschnitt 4.1.2 die Versuche zur elektrochemischen Charakterisierung, in Abschnitt 4.1.3 die Versuche zur thermischen Charakterisierung, in Abschnitt 4.1.4 die Versuche zum Aufheizverhalten und in Abschnitt 4.1.5 zur Untersuchung des dynamischen Betriebs vorgestellt.

4.1.1 Beschreibung des Referenzteststandes

Der verwendete Elektrolyseur soll zunächst anhand seiner technischen Daten und Zusammensetzung beschrieben werden. Der Teststand umfasst zwei Elektrolyseestacks mit jeweils $50 \text{ kW}_{\text{el}}$ Nennleistung, die elektrisch und hydraulisch parallelgeschaltet sind. Beide Stacks enthalten jeweils 27 Elektrolysezellen mit einer geometrischen Zellfläche von 300 cm^2 . Die Elektrolyseestacks sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Als Elektrolyt wird eine $200 \mu\text{m}$ dicke Nafion™-117-Membran von DuPont verwendet. Der anodenseitige Katalysator für die Sauerstoffbildungsreaktion basiert auf Iridiumoxid; auf der Kathodenseite wird ein Platinkatalysator genutzt. Als Bipolarplatten werden auf der Anodenseite geprägte Titanbleche mit Mäanderstrukturen und auf der Kathodenseite Lochbleche benutzt. Sinterkörper aus Titan dienen als poröse Transportschicht auf der Anodenseite, während auf der Kathodenseite Kohlenstoffpapier verwendet wird.

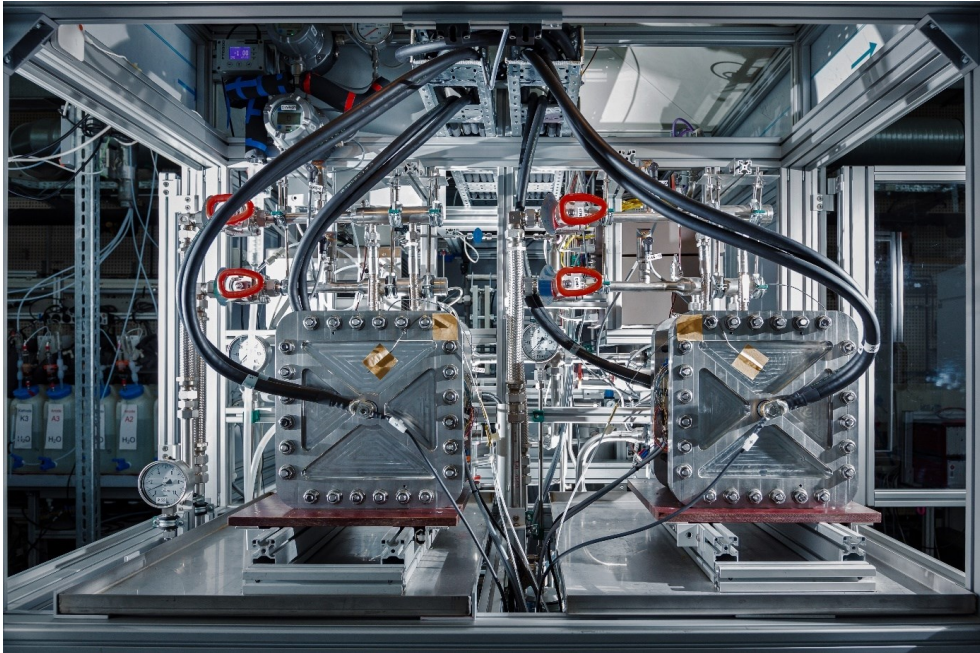


Abbildung 4.1: Elektrolysestacks des 100 kW_{el}-Referenzteststands dieser Arbeit
Aufnahme: Forschungszentrum Jülich/Sascha Krekla

Bei der Nennleistung von 100 kW_{el} beträgt die Wasserstoffproduktion 25 Norm-m³ bei einem Stack-Wirkungsgrad von 59,7 %. Der Teststand ermöglicht eine Wasserstoffproduktion bei bis zu 50 bar unter Gleich- und Differenzdruck zwischen Anode und Kathode. Das Prozessschema des Referenzteststandes entspricht dem aus Abbildung 2.4 und umfasst ebenfalls getrennte Wasserzyklen für die Wasserstoff- und die Sauerstoffseite. Die Stacks verlassende Wasser-Gas-Gemische werden gesammelt und den Abscheidern mit einem Trenraumvolumen von 9 l zugeführt. Ein 100 kW_{el}-Netzgerät mit Bipolartransistor mit isolierter Gate-Elektrode von aixcon PowerSystems stellt den Gleichstrom zur Verfügung. Das Netzteil kann entweder Strom und Spannung für zwei Stacks jeweils separat regeln oder nur einen Strom und eine Spannung liefern, die sich dann parallel auf beide Stacks verteilen. Heizpatronen mit einer Leistung von 2 kW_{th} (Türk+Hillinger) und Plattenwärmetauscher (AlphaLaval) mit einer Kühlleistung von 18 kW_{th} sind jeweils im Anoden- und Kathodenkreislauf eingebracht, um die Temperatur der Wasserströme regulieren zu können. Bei der Regelung der Temperatur kann entweder die Temperatur vor oder hinter den Elektrolysestacks eingestellt werden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird jeweils die Temperatur hinter dem Stack als Regelgröße definiert, weil bei exothermen Betriebspunkten diese Temperatur kritisch wird, wenn sie die maximal zulässige Temperatur der Membran überschreitet.

4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Für die Parametrisierung des elektrochemischen Verhaltens wird die Temperaturabhängigkeit der mittleren Zellspannung experimentell bestimmt. Dazu werden Betriebspunkte im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 75 °C und Stromdichten von 0,05 A cm⁻² bis 1,50 A cm⁻² jeweils für eine Stunde gehalten, um eine Stabilisierung der Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Der Gasdruck während der Polarisationsversuche beträgt 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite. Anschließend wird die jeweilige mittlere Zellspannung über das gesamte Zeitintervall berechnet. Bei Temperaturen unter 75 °C wird die maximale Stromdichte je Temperatur so angepasst, dass eine zulässige mittlere Zellspannung von 1,85 V möglichst nicht überschritten wird. Dies beugt einer beschleunigten Degradation der Elektrolysezellen vor.

Zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektrolysezellen und -stacks im großen Maßstab müssen einige Annahmen getroffen werden. Eine exakte Bestimmung der in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Zellparameter erfordert Messgenauigkeiten, die am Referenzteststand nicht realisierbar sind. Beispielsweise kann der ohmsche Vorwiderstand nicht durch elektrochemische Impedanzspektroskopie bestimmt werden, weil zu hohe Messströme erforderlich wären. Da der ohmsche Vorwiderstand relativ zum ionischen Widerstand der Membran einen geringeren Beitrag zur ohmschen Überspannung von Elektrolysezellen leistet, wird er ohne großen Einfluss auf die Güte der Modellierung durch Parameterschätzung bestimmt und als temperaturunabhängig angenommen. Die temperaturabhängigen Ladungstransferkoeffizienten und die Austauschstromdichten werden ebenfalls anhand von numerischen Ausgleichsrechnungen bestimmt. Zur Bewertung der Ausgleichsrechnung wird die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Experimental- und Modelldaten aller untersuchten Betriebspunkte herangezogen. Für die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte wird Gleichung (4.1) verwendet. In dieser Arrhenius-Gleichung nach [156] werden eine Referenz-Austauschstromdichte bei der Referenztemperatur (in diesem Fall bei 25 °C) und eine Aktivierungsenergie von 40 kJ mol⁻¹ [157] eingesetzt.

$$j_0 = j_{0,\text{ref}} \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)\right\} \quad (4.1)$$

Die Ladungstransferkoeffizienten werden zunächst für alle Temperaturen einzeln bestimmt. An den so gewonnenen Werten werden Regressionsrechnungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und auf einen exponentiellen Zusammenhang zur Temperatur angenommen. Deshalb wird eine zur Gleichung (4.1) äquivalente Arrhenius-Form aufgestellt,

um physikalisch sinnvolle Inter- und Extrapolationen während der Simulationen zu ermöglichen.

4.1.3 Thermische Charakterisierung

Das thermische Systemverhalten stellt einerseits einen wichtigen dynamischen Prozess beim Betrieb von Elektrolyseuren dar und hat andererseits einen unmittelbaren Einfluss auf den Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion. Deshalb werden die thermischen Eigenschaften mit Hilfe der kumulierten Größen des thermischen Widerstands und der konzentrierten Wärmekapazität experimentell am Referenzteststand validiert und in der Folge mittels modellgestützter Skalierung auf Systeme mit größerer Nennleistung übertragen.

Thermischer Widerstand

Über den thermischen Widerstand werden die dissipativen Wärmeverluste eines Elektrolyseurs aufgrund eines Temperaturgradienten der thermischen Oberflächen zur Umgebung beschrieben, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Zur experimentellen Bestimmung des thermischen Widerstands werden in dieser Arbeit zwei Methoden vorgestellt und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile miteinander verglichen.

Bei der ersten Methode wird dem Elektrolyseur mittels der Heizelemente eine definierte Heizleistung zugeführt und die Temperaturen des Wasserstroms nach den Elektrolyseestacks und die Temperatur der Umgebung werden aufgezeichnet. Stabilisiert sich die Temperatur des Wasserstroms, so befinden sich Elektrolysesystem und Umgebung im thermischen Gleichgewicht und der thermische Widerstand kann mit Gleichung (2.29) berechnet werden. Durch Wiederholung dieser Messung bei unterschiedlichen Heizleistungen kann der temperaturabhängige thermische Widerstand bestimmt werden.

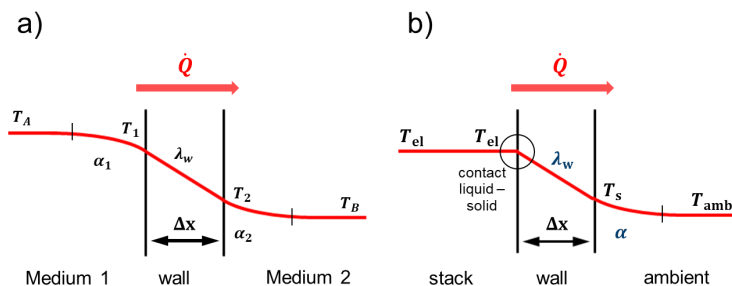


Abbildung 4.2: Wärmedurchgang durch eine einschichtige Wand
a) im allgemeinen Fall und b) für Elektrolyseestacks

Bei der aufwändigeren zweiten Methode werden die Wärmeübergangskoeffizienten der Oberflächen der Stacks bestimmt und der thermische Widerstand des Elektrolyseurs auf Basis dieser Größen berechnet. Die hier betrachteten Elektrolysestacks umfassen zwei grundsätzliche thermische Oberflächen zur Umgebung, die sich hinsichtlich ihrer Materialien und Geometrie unterscheiden. Die Endplatten bestehen aus Edelstahl und die Rahmen der Zellkomponenten aus Polymerkunststoffen. Für die Bestimmung der thermischen Oberflächen wird davon ausgegangen, dass die Untergruppen des Elektrolysestacks eine homogene Temperaturverteilung aufweisen. Am Referenzteststand wurden Temperatursensoren an den Oberflächen von Endplatten und Rahmen angebracht, um neben der Umgebungstemperatur auch die Oberflächentemperaturen dieser Komponenten aufzeichnen zu können. Anhand der sich einstellenden Gleichgewichtstemperaturen und einer anschließenden Wärmebilanzierung können die Wärmeübergangskoeffizienten an Rahmen und Endplatten bestimmt werden. Dazu wird der Wärmedurchgang durch die unmittelbar an die Temperatursensoren angrenzenden Bauteile berechnet. Aus dem allgemeinen Fall des Wärmedurchgangs durch eine einschichtige Wand – wie in Abbildung 4.2 a) gezeigt – wird hierzu der Sonderfall des Wärmedurchgangs für Elektrolysestacks nach Abbildung 4.2 b) hergeleitet. Für das Innere des Stacks wird dabei eine homogene Temperaturverteilung angenommen. Folglich wird der konvektive Wärmeübergang vom Stackinneren an die Wand ebenfalls vernachlässigt. Diese Annahme ist durch den deutlich besseren Wärmeübergang zwischen Prozesswasser im Inneren und der Stackwand verglichen zum Wärmeübergang zwischen Stackoberfläche und Umgebungsluft zulässig. Der Wärmetransport durch ebene, mehrschichtige Wände erfolgt nach dem Gesetz von Fourier in Gleichung (4.2), und kann für praktische Anwendungen über diesen stationären Ansatz zufriedenstellend modelliert werden [158]. Der flächenspezifische Wärmestrom \dot{q} ergibt sich demnach aus der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren der Stacks T_{el} und der äußeren Oberfläche der Wand T_s , sowie der Summe der Quotienten der Schichtdicken Δx_i mit den konduktiven Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{w,i}$ über alle Schichten i .

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{S} = \frac{T_{el} - T_s}{\sum_i \frac{\Delta x_i}{\lambda_{w,i}}} \quad (4.2)$$

Derselbe spezifische Wärmestrom wird an der Oberfläche des Stacks konvektiv an die Umgebung abgegeben. Weil durch die Belüftung des Teststandes eine Mischung aus natürlicher und erzwungener Konvektion vorliegt, wird ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient α angenommen und auf eine Unterscheidung beider Effekte verzichtet. Die dissipierte Wärme ergibt sich somit direkt aus der Differenz zwischen Oberflächen- und Umgebungstemperatur, wie in Gleichung (4.2) dargestellt.

$$\dot{q} = \alpha (T_s - T_{\text{amb}}) \quad (4.3)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (4.2) und Gleichung (4.3) ergibt sich durch Umformung nach dem Wärmeübergangskoeffizienten ein formaler Zusammenhang zwischen experimentell ermittelbaren Temperaturen und den konstruktiven Eigenschaften der Komponenten entsprechend Gleichung (4.4).

$$\alpha = \frac{T_{\text{el}} - T_s}{T_s - T_{\text{amb}}} \left(\sum_i \frac{\Delta x_i}{\lambda_{w,i}} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

Die Parameter für die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten des 100 kW_{el}-Teststands können Tabelle 4.1 entnommen werden. Dabei müssen für den Koeffizienten der Endplatten die Angaben für Endplattenkörper, Isolationsplatte und Stromverteiler berücksichtigt werden. Der Rahmen wird als einschichtiges Element angenommen.

Tabelle 4.1: Parameter zur Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten mit Gleichung (4.4)

	Dicke mm	Material	Wärmeleitfähigkeit W m ⁻¹ K ⁻¹	Quelle
Endplatte	30	Edelstahl	15	[159]
Isolationsplatte	10	PEEK	0,25	[160]
Stromverteiler	10	Kupfer	385	[159]
Rahmen	30	PEEK	0,25	[160]

Der thermische Widerstand eines Stacks $R_{\text{th,stack}}$ ergibt sich aus den Widerständen von Endplatten $R_{\text{th,endpl.}}^{-1}$ und Rahmen $R_{\text{th,frame}}^{-1}$ nach Gleichung (4.5) analog zu einer Parallelschaltung von elektrischen Widerständen. Für die Berechnung der thermischen Widerstände von Endplatten und Rahmen werden in Gleichung (2.28) die jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten und Oberflächen eingesetzt.

$$R_{\text{th,stack}} = (R_{\text{th,endpl.}}^{-1} + R_{\text{th,frame}}^{-1})^{-1} \quad (4.5)$$

Der äquivalente thermische Widerstand der Systemperipherie $R_{\text{th,peri}}$ setzt sich aus den Beiträgen der mit dem Prozesswasser in direktem Kontakt stehenden Komponenten zusammen. Entsprechend werden pro Wasserkreislauf auf Anoden- und Kathodenseite jeweils ein Gas-Wasserabscheider, ein Wärmeübertrager, die Verrohrung und zwei Ionenaustauscher berücksichtigt. Der thermische Widerstand der Peripherie ergibt sich demnach aus Gleichung (4.6), wobei der Wärmeübergangskoeffizient für Edelstahl α_{SST} verwendet wird, der experimentell an den Endplatten bestimmt wurde. Die Anzahl der

Wasserkreisläufe n_{cyc} beträgt für den Referenzteststand zwei. Alle Parameter für die thermischen Oberflächen der Komponenten aus Gleichung (4.6) sind in Anhang 9.3 aufgelistet.

$$R_{th,peri} = \left(S_{GWS} + S_{pipes} + S_{HX} + \frac{S_{IX}}{2} \right)^{-1} \cdot (\alpha_{SST} \cdot n_{cyc})^{-1} \quad (4.6)$$

Schließlich kann der thermische Widerstand des gesamten Elektrolysesystems $R_{th,system}$ anhand von Gleichung (4.7) berechnet werden. Der Referenzteststand umfasst zwei Elektrolysestacks, was durch den Parameter für die Anzahl der n_{stacks} berücksichtigt wird.

$$R_{th,system} = \left(\frac{n_{stacks}}{R_{th,stack}} + R_{th,peri}^{-1} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

Mit dem thermischen Widerstand des Elektrolyseurs soll nun die konzentrierte Wärmekapazität des Systems charakterisiert werden.

Konzentrierte Wärmekapazität

Die konzentrierte Wärmekapazität von Elektrolyseuren bestimmt die Dynamik der thermischen Systemantwort auf Veränderungen im Wärmehaushalt. Sie kann anhand von Gleichung (2.27) auf Basis der stofflichen Zusammensetzung des Elektrolysesystems berechnet oder experimentell anhand von Gleichung (2.25) charakterisiert werden. Der experimentelle Weg ist beispielsweise dann zu bevorzugen, wenn bestehende Systeme charakterisiert werden sollen, bei denen die stoffliche Zusammensetzung und die thermischen Massen unbekannt sind. In der vorliegenden Arbeit werden beide Methoden angewendet und miteinander verglichen.

Bei der experimentellen Methode zur Bestimmung der konzentrierten Wärmekapazität wird der Elektrolyseur so betrieben, dass der Wärmeein- beziehungsweise -austrag bekannt ist und Änderungsraten der Elektrolyseurtemperatur beobachtet werden können. Dieses Vorgehen geschieht analog zu kalorischen Methoden für die Charakterisierung kleiner Festkörperproben bei niedrigen Temperaturen [161]. Sind die thermischen Verluste des Elektrolysesystems bekannt, so kann die konzentrierte Wärmekapazität aus Abkühlkurven des Systems bestimmt werden.

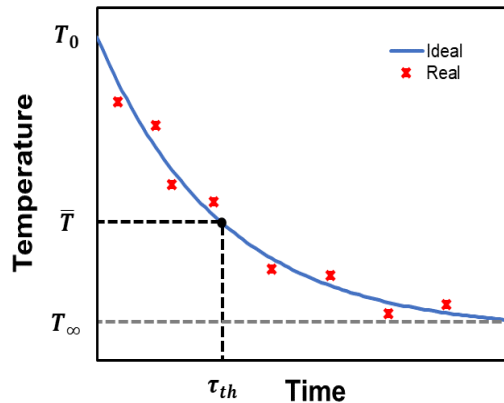


Abbildung 4.3: Prinzip der Bestimmung idealisierter Abkühlkurven aus realen Messdaten

Das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung der thermischen Kapazität des Elektrolyseurs ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zu Beginn des Experiments wird der Elektrolysebetrieb bei der Anfangstemperatur T_0 gestoppt und die Temperaturregelung durch Heizung oder Wärmeübertrager abgeschaltet, sodass sämtliche Wärmeverluste zur Umgebung lediglich konvektiv erfolgen. Das gleichmäßige Abkühlen des Systems wird durch Umwälzung des Prozesswassers bei niedriger Pumprate sichergestellt. In der Folge wird die Wassertemperatur am Stackausgang kontinuierlich aufgezeichnet, bis sie sich der Umgebungstemperatur T_∞ angeglichen hat. Im idealen Fall folgt der Temperaturverlauf während des Abkühlvorgangs einer wie in Abschnitt 2.4.2 durch Gleichung (2.31) beschriebenen Exponentialfunktion. Aus dieser ließe sich bei Erreichen der charakteristischen Temperatur \bar{T} direkt die thermische Zeitkonstante τ_{th} (Zeit bis zum Erreichen von 63,2 % des Endwertes) ablesen. In realen Versuchen an Elektrolyseuren liegt dieses ideale thermische Systemverhalten oft nicht vor, weil die Messpunkte Schwankungen aufweisen. Dieser reale Fall ist in Abbildung 4.3 mit roten, diskreten Datenpunkten dargestellt. Zur Bestimmung der thermischen Zeitkonstante wird deshalb Gleichung (2.31) angewandt und mittels numerischer Ausgleichsrechnung eine minimale Quadratsumme der Residuen zwischen Modell- und Experimentaldaten sichergestellt. Aus Gleichung (2.30) kann anschließend die konzentrierte Wärmekapazität berechnet werden, da thermische Zeitkonstante und thermischer Widerstand bekannt sind.

4.1.4 Vergleich von Aufheizstrategien

Verschiedene Betriebsstrategien können verwendet werden, um den Elektrolyseur von der Umgebungstemperatur auf die nominelle Betriebstemperatur zu bringen. In diesem Abschnitt wird eine Methode für den energetischen Vergleich von Aufheizstrategien vorgestellt, durch die Empfehlungen für den Betrieb von Elektrolyseuren abgeleitet werden. Einerseits können Elektrolyseure über elektrische Zusatzheizungen, andererseits über die anfallende Abwärme im Elektrolysebetrieb aufgeheizt werden. Beide Ansätze lassen sich zudem miteinander kombinieren.

Um die Sinnhaftigkeit dieser Heizelemente für beschleunigte Aufheizstrategien energetisch mit anderen Strategien ohne zusätzliche elektrische Heizung vergleichen zu können, muss die Wasserstoffproduktion im Teillastbetrieb berücksichtigt werden.

Tabelle 4.2: Parameter der untersuchten Aufheizstrategien am 100 kW_{el}-Teststand

Strategie	Betriebsparameter	Heizleistung	Temperaturbereich
Heizung	0,00 V	4 kW _{th}	25 °C – 75 °C
Potentiostatisch	1,80 V	0 kW _{th}	25 °C – 75 °C
	1,80 V	4 kW _{th}	25 °C – 75 °C
Galvanostatisch zweistufig	0,0 A cm ⁻²	4 kW _{th}	25 °C
	0,5 A cm ⁻²	4 kW _{th}	40 °C
	1,0 A cm ⁻²	4 kW _{th}	60 °C – 75 °C
Galvanostatisch dreistufig	0,0 A cm ⁻²	4 kW _{th}	25 °C
	0,5 A cm ⁻²	4 kW _{th}	40 °C
	1,0 A cm ⁻²	4 kW _{th}	50 °C
	1,5 A cm ⁻²	4 kW _{th}	60 °C – 75 °C

Das Aufheizverhalten des 100 kW_{el}-Referenzteststandes wird hinsichtlich des Temperaturbereichs von 25 °C bis 75 °C experimentell untersucht. Als Maß für den Aufheizfortschritt wird dabei die mittlere Temperatur aller Wasserströme an den Ausgängen der Stacks genutzt. Tabelle 4.2 ist eine Übersicht der untersuchten Aufheizstrategien zu entnehmen, die sich in elektrochemischen Betriebsparametern, aufgebrachtener Heizleistung und der Anzahl von Prozedurschritten unterscheiden. In einer ersten Aufheizstrategie wird über den gesamten Temperaturbereich ausschließlich über die Zusatzheizung mit 4 kW_{th} aufgeheizt. Des Weiteren werden zwei potentiostatische Aufheizstrategien zum einen mit und zum anderen ohne Zusatzbeheizung bei einer Zellspannung von 1,80 V durchgeführt.

Außerdem werden eine zwei- und eine dreistufige galvanostatische Aufheizstrategie untersucht. Durch die Begrenzung der Stromdichte bei festgelegten Temperaturen soll die Zellspannung in zulässigen Grenzen gehalten und spannungsbedingter beschleunigter Zelldegradation vorgebeugt werden. Bei der zweistufigen Strategie wird zunächst bis zu einer Temperatur von 40 °C nur mittels der Heizung aufgeheizt, ehe dann eine Stromdichte von 0,5 A cm⁻² und bei 60 °C eine Stromdichte von 1,0 A cm⁻² aufgeprägt wird. Bei der dreistufigen Strategie wird ebenfalls bis zu einer Temperatur von 40 °C ausschließlich die Heizung genutzt. Danach werden bei 40 °C, 50 °C und 60 °C Stromdichten von 0,5 A cm⁻², 1,0 A cm⁻² und 1,5 A cm⁻² eingestellt.

$$E_{\text{heat-up}} = E_{\text{ht,heat-up}} + E_{\text{el,heat-up}} \quad (4.8)$$

$$E_{\text{ht,heat-up}} = \int_{t_0}^{t_{\text{heat-up}}} \dot{Q}_{\text{ht}}(t) dt \quad (4.9)$$

$$E_{\text{el,heat-up}} = \int_{t_0}^{t_{\text{heat-up}}} \left(\sum_{j=1}^{n_{\text{stacks}}} U_{\text{stack},j}(t) \cdot I_{\text{stack},j}(t) \right) dt \quad (4.10)$$

$$E_{\text{H}_2,\text{heat-up}} = \int_{t_0}^{t_{\text{heat-up}}} \dot{m}_{\text{H}_2}(t) dt \cdot LHV_{\text{H}_2,\text{wt}} = m_{\text{H}_2,\text{heat-up}} \cdot LHV_{\text{H}_2,\text{wt}} \quad (4.11)$$

$$\dot{Q}_{\text{mean}} = \frac{E_{\text{heat-up}} - E_{\text{H}_2,\text{heat-up}}}{\Delta t_{\text{heat-up}}} \quad (4.12)$$

Zum energetischen Vergleich der Aufheizstrategien werden die Energiemengen für das Aufheizen $E_{\text{heat-up}}$ und die im Teillastbetrieb im Wasserstoff gespeicherte Energie $E_{\text{H}_2,\text{heat-up}}$ bestimmt. Die für den Aufheizvorgang aufgebrauchte Energiemenge setzt sich nach Gleichung (4.8) aus der thermischen, durch die Heizung aufgebrauchten, Energiemenge $E_{\text{ht,heat-up}}$ und der elektrischen Energiemenge für den Teillastbetrieb des Elektrolyseurs $E_{\text{el,heat-up}}$ zusammen. Wie in Gleichung (4.9) definiert, wird $E_{\text{ht,heat-up}}$ mittels des zeitlichen Integrals der Heizleistung \dot{Q}_{ht} über die Aufheizdauer vom Zeitpunkt t_0 bis zum Erreichen der Betriebstemperatur zum Zeitpunkt $t_{\text{heat-up}}$ berechnet. Analog dazu berechnet sich $E_{\text{el,heat-up}}$ nach Gleichung (4.10). Umfasst der untersuchte Elektrolyseur – wie der Referenzteststand dieser Arbeit – mehrere Elektrolyseestacks n_{stacks} , so müssen die elektrischen Aufnahmeleistungen aller Stacks aufsummiert werden. Die im produzierten Wasserstoff gespeicherte Energiemenge $E_{\text{H}_2,\text{heat-up}}$ wird nach Gleichung (4.11) ebenso über das zeitliche Integral der momentanen Wasserstoffproduktionsraten $\dot{m}_{\text{H}_2}(t)$ und anschließender Multiplikation mit dem gravimetrischen Heizwert von Wasserstoff $LHV_{\text{H}_2,\text{wt}}$ berechnet. Der

Leistungsbedarf weiterer peripherer Verbraucher im Elektrolyseur werden für diese Betrachtungen vernachlässigt. Mit Gleichung (4.12) lässt sich zudem der mittlere zugeführte Wärmestrom während des Aufheizvorgangs \dot{Q}_{mean} berechnen. Diese Größe ermöglicht es, beschleunigte Aufheizstrategien mit Teillastbetrieb und solche, die lediglich mittels Zusatzbeheizung erfolgen, quantitativ miteinander zu vergleichen.

$$m_{\text{H}_2,\text{res}} = m_{\text{H}_2,\text{max}} - m_{\text{H}_2,\text{heat-up}} \quad (4.13)$$

$$E_{\text{res}} = \frac{m_{\text{H}_2,\text{res}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2,\text{wt}}}{\eta_{\text{nom}}} \quad (4.14)$$

$$t_{\text{res}} = m_{\text{H}_2,\text{res}} / \dot{m}_{\text{H}_2,\text{nom}} \quad (4.15)$$

Ferner wird die maximale produzierte Wasserstoffmenge $m_{\text{H}_2,\text{max}}$ unter allen untersuchten Aufheizstrategien am jeweiligen Elektrolyseur als Referenz genutzt. Alle anderen Aufheizstrategien werden anschließend um die Energiemenge ergänzt, die zur Produktion des Residuums zwischen der maximalen Wasserstoffmasse und der jeweils während des Aufheizens generierten Masse $m_{\text{H}_2,\text{heat-up}}$ im Nennbetriebspunkt des Elektrolyseurs gebraucht würde. Das Wasserstoffresiduum $m_{\text{H}_2,\text{res}}$ berechnet sich mit Gleichung (4.13) und wird außerdem genutzt, um die Energiemenge E_{res} mit Gleichung (4.14) und die Dauer t_{res} , die für seine Produktion im Nennbetriebspunkt benötigt würden, mit Gleichung (4.15) zu bestimmen. Als Nennbetriebspunkt werden bei 75 °C eine Zellspannung von 1,80 V – was einer Stromdichte von 1,75 A cm⁻² entspricht – und 6 bar auf der Kathodenseite sowie 5 bar Überdruck auf der Anodenseite verwendet. Der Wirkungsgrad im Nennbetriebspunkt η_{nom} beträgt 68,3 %_{LHV}.

$$\eta_{\text{heat-up}} = \frac{m_{\text{H}_2,\text{max}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2,\text{wt}}}{E_{\text{heat-up}} + E_{\text{res}}} \quad (4.16)$$

$$t_{\text{total}} = t_{\text{heat-up}} + t_{\text{res}} \quad (4.17)$$

Mit Hilfe der somit eingeführten Größen kann anhand von Gleichung (4.16) ein Wirkungsgrad für den Aufheizvorgang $\eta_{\text{heat-up}}$ formuliert werden. Er setzt den Energieaufwand zur Produktion des Referenzquantums an Wasserstoff mit den Energieaufwänden für das Aufheizen von 25 °C auf 75 °C und der anschließenden Produktion des Wasserstoffresiduums ins Verhältnis. Ebenso kann ein zeitlicher Vergleich von Aufheizstrategien mittels der Gesamtaufheizdauer t_{total} aus Gleichung (4.17) vorgenommen werden.

$$E = \frac{C_{\text{th}} \cdot \Delta T}{\tau_{\text{th}} \cdot \dot{Q}_{\text{mean}}} \quad (4.18)$$

$$\Delta T = T_{\text{nom}} - T_0 \quad (4.19)$$

$$t' = \frac{t_{\text{heat-up}}}{\tau_{\text{th}}} \quad (4.20)$$

Anhand der dimensionslosen Aufheizzahl E aus Gleichung (4.18) kann ein Vergleich des Aufheizverhaltens verschiedener Elektrolyseure erfolgen. Im Zähler von (4.18) steht das Produkt aus der Wärmekapazität des Elektrolyseurs C_{th} und der durch das Aufheizen zu überwindenden Temperaturdifferenz ΔT , die nach Gleichung (4.19) aus der Nennbetriebstemperatur T_{nom} und der Ausgangstemperatur T_0 bestimmt wird. Folglich beschreibt der Nenner die im Teststand gespeicherte thermische Energiemenge. Im Nenner von (4.18) steht das Produkt aus der thermischen Zeitkonstante des Elektrolyseurs τ_{th} nach Gleichung (4.21) und die mittlere in den Elektrolyseur eingebrachte Wärmemenge \dot{Q}_{mean} aus Gleichung (4.12). Somit beschreibt der Nenner die eingebrachte Heizenergie während des Aufheizvorgangs. Insgesamt stellt die Aufheizzahl somit dar, wie effektiv eine Aufheizstrategie am Elektrolyseur ist. Außerdem kann sie genutzt werden, um mit Gleichung (4.20) einen dimensionslosen Zusammenhang t' zwischen der Aufheizdauer $t_{\text{heat-up}}$ und der thermischen Zeitkonstante τ_{th} herzustellen.

4.1.5 Systemantwort auf dynamische Lastvorgaben

Zur Bewertung der technologischen Grenzen und der Möglichkeiten des dynamischen Betriebs von PEM-Wasserelektrolyseuren werden charakteristische Betriebsprofile für praxisrelevante Einsatzszenarien generiert und am Referenzteststand abgefahren. Durch die Auswertung von Temperaturen, Drücken und Wasserstoffvolumenströmen wird die anschließende Modellbildung in Abschnitt 5.3 validiert.

Der Einsatz von Elektrolyseuren zur Stabilisierung von Stromnetzen wird anhand artifizierlicher Sprungantworten untersucht. Diese Sprungantworten bieten weiterhin die Möglichkeit zur systematischen Untersuchung der Systemantwort des Referenzteststands, weil die Betriebsparameter frei gewählt werden können. Für den Einsatz von Elektrolyseuren in wetterabhängigen Energiesystemen werden reale Windkraft- und PV-Erzeugerdatensätze verwendet. Vor jedem Versuch wird der Elektrolyseur im Teillastbetrieb bei 1,80 V Zellspannung auf 75 °C gebracht und dort bis zur Stabilisierung der Temperatur betrieben. Als Druckniveau werden 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite gewählt. Die Betriebsprofile werden direkt aus dem Teillastbetrieb heraus abgefahren.

Sprungantworten

Zur Untersuchung des Systemverhaltens bei dynamischen Lastsprüngen, wie sie beispielsweise beim Einsatz von Elektrolyseuren als Regelleistung am Strommarkt auftreten, wird das synthetische Stromdichteprofil aus Abbildung 4.4 verwendet. Als untere Grenze wird während dieses Versuches eine minimale Stromdichte von $0,10 \text{ A cm}^{-2}$ gewählt, da ein vollständiges Abschalten des Teststandes aus anlagenspezifischen, sicherheitstechnischen Gründen nicht über längere Zeiträume erfolgen soll. Als obere Grenze wird eine Stromdichte von $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ gewählt, die zur Begrenzung möglicher Degradationseinflüsse auf die Messung bei hohen Stromdichten und Zellspannungen nicht überschritten werden soll. Im Laufe des Versuchs folgt auf einen Lastsprung bestimmter Höhe in Aufwärtsrichtung nach einem Verweilen bei dieser Stromdichte stets ein abwärts gerichteter Sprung derselben Höhe auf die minimale Stromdichte. Im vorgestellten Versuch zur Systemantwort auf Stromdichtesprünge werden Intervalle von jeweils 10 min bei jeder Stromdichte genutzt.

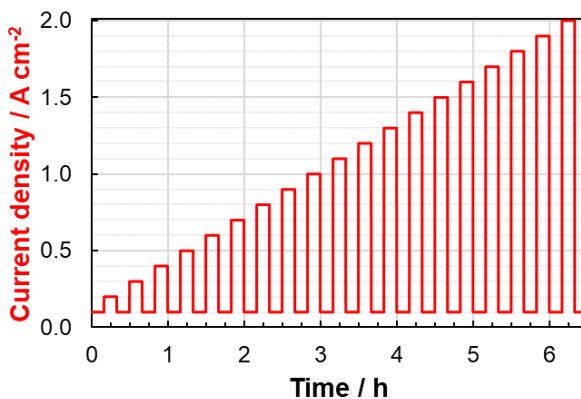


Abbildung 4.4: Synthetisches Stromdichteprofil für den $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseur

Insbesondere bei hohen Stromdichtesprüngen reicht dieses Zeitintervall nicht aus, um das System zur Solltemperatur zurückzuführen, was zu einer Beeinflussung der Systemantwort bei den nachfolgenden Versuchsschritten führt. Einflüsse der zuvor erfolgten Betriebszustände treten jedoch auch im realen Anwendungsfall auf, weshalb durch diesen Versuch wichtige Erkenntnisse über einen hochdynamischen Betrieb gemacht werden können.

Betriebsprofil für die Kopplung mit Windkraftanlagen

Die direkte Kopplung von Wasserelektrolyseuren und Windkraftanlagen wird anhand eines realen Erzeugerprofils untersucht. Dazu wird ein Auszug von Erzeugerdaten einer niedersächsischen Onshore-Windkraftanlage aus [85] mit einer Nennleistung von 2 MW normiert und auf einen Stromdichtebereich von 0 bis 2 A cm^{-2} skaliert. Dadurch wird ein Anwendungsfall simuliert, bei dem der Elektrolyseur ideal auf das elektrische Anforderungsprofil der Windkraftanlage abgestimmt ist und der fluktuierenden Stromproduktion direkt folgt. Die zeitliche Auflösung des Datensatzes aus [85] liegt bei 1 s, weshalb dynamische Effekte durch Windgeschwindigkeitsvariationen wiedergegeben werden.

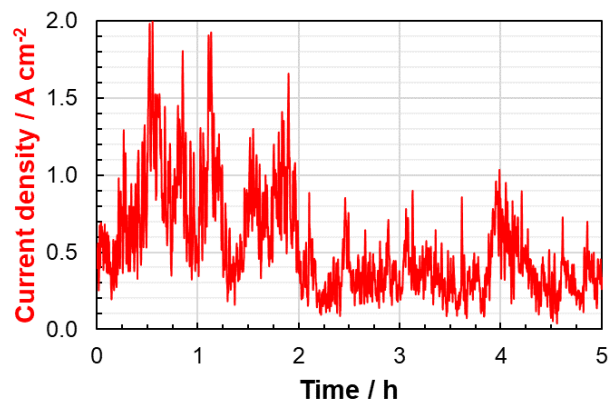


Abbildung 4.5: Windkraft-Stromdichteprofil für den $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseur

Abbildung 4.5 zeigt das charakteristische Stromdichteprofil, das über eine Versuchsdauer von 5 h zwei Abschnitte mit typischen Eigenschaften für turbulente Windgeschwindigkeiten mit Volllastbereichen und Schwachwindphasen mit Grundrauschen umfasst. Im ersten Abschnitt von 0 bis 2 h treten starke momentane Fluktuationen im Stromdichtebereich von $0,2$ bis $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ auf, denen ein ausgeprägtes Grundrauschen unterlagert ist. Dieser Bereich simuliert die Kopplung eines Elektrolyseurs mit einer Windkraftanlage während turbulenten Windverhältnissen. Im zweiten Abschnitt von 2 bis 5 h liegt die Stromdichte lediglich zwischen $0,0$ und etwa $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ bei deutlich schwächeren Fluktuationen als im ersten Abschnitt.

Betriebsprofil für die Kopplung mit Photovoltaikanlagen

Für die Betrachtung einer direkten Kopplung von Elektrolyseuren mit PV-Anlagen wird ein reales Erzeugerprofil aus Daten des PHEOBUS-Projektes (**PHO**tolvtaik, **E**lektrolyse, **B**rennstoffzelle **U**nd **S**ystemtechnik) generiert, das sich am Forschungszentrum Jülich in den Jahren von 1992 und 2000 mit einem auf Photovoltaik und Wasserstoff basierendem Inselsystem befasste [162]. Dazu werden die in Minutenauflösung vorliegenden historischen Erzeugerdaten der PV-Installation mit einer maximalen Leistung von 30 kW_p auf einen Stromdichtebereich von 0,10 bis 2,00 A cm⁻² skaliert. Für einen vollständigen Tagesgang wird eine Versuchsdauer von 14 h benötigt. Da Versuche am Referenzteststand nicht unbeaufsichtigt stattfinden dürfen, musste dieses Experiment in zwei Teilerperimente geteilt werden. Im Ergebnisteil werden beide Teilerperimente jedoch zusammen ausgewertet.

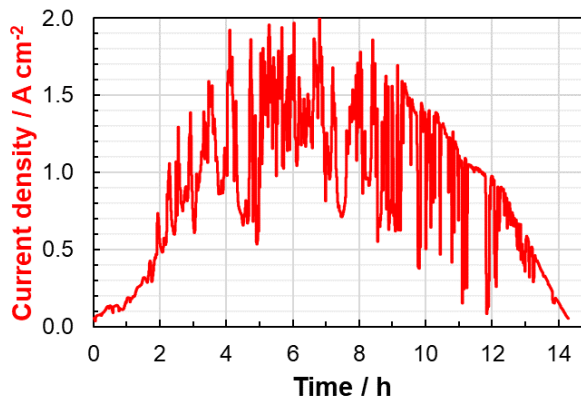


Abbildung 4.6: Photovoltaik-Stromdichteprofil für den 100 kW_{el}-Elektrolyseur

Die Auswahl des in Abbildung 4.6 dargestellten Stromdichteprofiles für die Versuche am Teststand erfolgt heuristisch, um mit möglichst geringen experimentellen und simulativen Aufwand möglichst viele Erkenntnisse über charakteristische Erzeugerprofile zu gewinnen. In der ersten Tageshälfte des Erzeugerprofils ist eine leichte Bewölkung mit sich teils öffnender und teils schließender Wolkendecke zu vermuten, wodurch die Fluktuationen zustande kommen. In der zweiten führen scheinbar große durchziehende Wolken zu signifikanten Stromdichteeinbrüchen von bis zu 0,90 A cm⁻².

4.2 Dynamisches Simulationsmodell für PEM-Elektrolyseure

Der dynamische Betrieb von PEM-Wasserelektrolyseuren bedingt eine Vielzahl miteinander interagierender Prozesse in den Komponenten des Elektrolysesystems. Durch das Aufstellen eines Simulationsmodells lassen sich diese Prozesse hinsichtlich ihres Beitrags zum Systemverhalten untersuchen und durch geeignete Parametrisierung der Modellgleichungen auf andere Systemgrößen oder -konfigurationen übertragen. Zu diesem Zweck wird in diesem Abschnitt ein dynamisches Simulationsmodell vorgestellt, das auf dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Referenzteststand 100 kW_{el}-System aufbaut. Der Aufbau des Modells kann anhand von Abbildung 4.7 nachvollzogen werden. Auf der untersten Ebene des Modells befindet sich ein dynamisches Zellmodell, das Submodelle für Anoden- und Kathodenhalbzellen sowie die Membran enthält. Während die Halbzellenmodelle in Abschnitt 4.2.1 die elektrochemische Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff sowie den Wasserhaushalt mittels Stoffmengen-, Energie- und Druckbilanzen beschreiben, stellt das Membran-Submodell ein Verbindungssystem dar. Es umfasst den Stoff- und Wärmetransport zwischen den Halbzellen und beheizt die Wärmeproduktion durch den ionischen Widerstand der Membran. In Abschnitt 4.2.2 wird ein auf dem Zellmodell aufbauendes Modell für den gesamten Zellstapel aufgestellt, mittels dessen der Bedarf an Elektrizität und Wasser für die Wasserstoffproduktion formuliert wird.

Elektrolyseurmodell Kapitel 4.2			
Zellmodell		Kapitel 4.2.1	Systemmodell 4.2.3
<p>Anode</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ O₂ Produktion ▪ H₂O Zufuhr <p>➢ Stoffbilanzen ➢ Energiebilanzen ➢ Druckbilanzen</p>	<p>Membran</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Permeation ▪ Jouleheizung ▪ Wärmetransfer <p>➢ Verbindungssystem</p>	<p>Kathode</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ H₂ Produktion ▪ H₂O Abfuhr <p>➢ Stoffbilanzen ➢ Energiebilanzen ➢ Druckbilanzen</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Leistungselektronik ▪ Gas-Wasser-Abscheider ▪ Pumpen ▪ Rohre, Filter ▪ Gasaufbereitung <p>➢ Energiebedarf ➢ Systemwirkungsgrad ➢ Dynamisches Verhalten</p>
Stackmodell		Kapitel 4.2.2	Regelungen 4.2.4
<p>➢ Polarisation: Stackwirkungsgrad ➢ Thermisches Verhalten ➢ Dynamisches Verhalten</p>			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperaturregelung ▪ Druckregelung ▪ Füllstandsregelung Abscheider

Abbildung 4.7: Aufbau des Simulationsmodells und des Kapitels

Anschließend werden in Abschnitt 4.2.3 die Submodelle für die Peripheriekomponenten des Elektrolysesystems eingeführt. Dabei werden Modelle für das Netzgerät, die Gas-Wasser-

Abscheider, Rohre und Pumpen dazu genutzt, den Energiebedarf der Peripherie – mit seinen Folgen für den Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion – und dynamische Effekte zu berücksichtigen. Im entwickelten Simulationsmodell werden Regler für Systemtemperatur und -druck, sowie die Füllstände der Gas-Wasser-Abscheider genutzt, die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt werden. Abschließend wird in Abschnitt 4.2.5 die Skalierung von Elektrolyseuren in eine Leistungsklasse von 1 MW_e vorgenommen, um auslegungsbezogene Parameter für die nachfolgenden Simulationen zu generieren.

Als Simulationssoftware wird MATLAB-Simulink (The MathWorks, Inc.) in der Version R2019a verwendet. Als Solver wird der interne „ode1“-Solver verwendet, der dem expliziten Euler-Verfahren entspricht und bei den dynamischen Simulationen mit konstanter Simulationszeitschrittweite von 0,5 ms annehmbare Rechenzeiten liefert.

4.2.1 Dynamisches Zellmodell

Da alle elektrochemischen Prozesse auf der Zellebene stattfinden und diese das Verhalten der Stack- und Systemebene entscheidend vorgeben, kommt ihrer Modellierung besondere Bedeutung zu. In diesem Abschnitt werden deshalb Bilanzgleichungen für die Zellebene vorgestellt anhand derer im Anschluss das Systemverhalten abgebildet werden kann.

Stoffbilanzen der Anodenseite

Als Nebenprodukt der elektrolytischen Wasserstoffproduktion fällt anodenseitig Sauerstoff an. Die Stoffbilanz des Sauerstoffs in Gleichung (4.21) setzt sich aus der Produktionsrate $\dot{n}_{\text{O}_2,\text{prod}}^{\text{an}}$ gemäß des Faradayschen Gesetzes (Gleichung (2.8)) abzüglich der Permeationsrate $\dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}}^{\text{an}}$ über die Membran zusammen. Auf der Anodenseite liegt durch die Permeation von der Kathodenseite zusätzlich Wasserstoff $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}}$ vor, wie in Gleichung (4.22) gefasst. Der Wasserdampfstrom ergibt sich nach Gleichung (4.24) aus dem Produkt des trockenen Gasstroms aus Sauerstoff und Wasserstoff und der molaren Beladung aus Gleichung (2.33).

$$\frac{dn_{\text{O}_2}^{\text{an}}}{dt} = \dot{n}_{\text{O}_2,\text{prod}}^{\text{an}} - \dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}}^{\text{an}} \quad (4.21)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{an}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}} \quad (4.22)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O(l),out}}^{\text{an}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{an}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,rea}}^{\text{an}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{an}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,per}} \quad (4.23)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}(\text{g}),\text{out}}^{\text{an}}}{dt} = \dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{an}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}}(T_{\text{out}}^{\text{an}}, p_{\text{current}}^{\text{an}}) = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}} \quad (4.24)$$

$$\dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{an}} = \frac{dn_{\text{O}_2}^{\text{an}}}{dt} + \frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{an}}}{dt} \quad (4.25)$$

Die Wasserversorgung der Anodenseite ergibt sich für konventionelle Elektrolyseure mit Umwälzpumpen aus der Wasserumwälzrate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an}}$, die frei wählbar ist. Beim Verlassen des Anodenraums reduziert sich der Stoffmengenstrom nach Gleichung (4.23) um das elektrochemisch gespaltene Wasser $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rea}}^{\text{an}}$, die Beladung der produzierten Gase mit Wasserdampf $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}}$ und Permeationsverluste $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}}$, die in Gleichung (4.47) beschrieben werden.

Druckbilanz der Anodenseite

Der anodenseitige Gasdruck $p_{\text{current}}^{\text{an}}$ ergibt sich aus dem Gasdruck im anodenseitigen Gas-Wasser-Abscheider $p_{\text{current}}^{\text{GWS21}}$, da ein Gasdruckregelventil die produzierten Gase in Übereinstimmung mit dem vorgegebenen Sollgasdruck $p_{\text{current}}^{\text{an}}$ regelt und sich dieser Druck im gesamten Anodenzyklus einstellt. Unter Annahme idealen Gasverhaltens und der Anwendbarkeit des Gesetzes von Dalton setzt sich der Gesamtgasdruck aus der Summe der Partialgasdrücke von Sauerstoff $p_{\text{O}_2}^{\text{an}}$, Wasserstoff $p_{\text{H}_2}^{\text{an}}$ und Wassersattdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}}^{\text{an}}(T^{\text{an}})$ zusammen.

$$p_{\text{current}}^{\text{an}} = p_{\text{current}}^{\text{GWS,an}} = p_{\text{O}_2}^{\text{an}} + p_{\text{H}_2}^{\text{an}} + p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}}^{\text{an}}(T_{\text{out}}^{\text{an}}) \quad (4.26)$$

Der Wassersattdampfdruck wird in Abhängigkeit der Temperatur am Anodenausgang bei völliger Sättigung mittels der Antoine-Gleichung berechnet. Die übrigen Partialdrücke ergeben sich aus dem Produkt des Gesamtgasdrucks und der Molanteile der jeweiligen Komponenten. Diese werden auf Basis der Stoffmengenbilanzen (Gleichung (4.21) bis Gleichung (4.25)) bestimmt.

Energiebilanz der Anodenseite

Aus der Energiebilanz der Anodenseite kann die Temperatur der Produktgas- und Wasserströme berechnet werden. Die instationäre Energiebilanz $\frac{dE^{\text{an}}}{dt}$ ergibt sich nach Gleichung (4.27) aus dem Produkt der konzentrierten Wärmekapazität $C_{\text{th}}^{\text{an}}$ und der Temperaturänderungsrate $\frac{dT^{\text{an}}}{dt}$. Dieses Produkt resultiert aus der Wärmebilanz um den Anodenhohlraum des Zellstapels mit den ein- und austretenden Enthalpieströmen $\dot{H}_{\text{in}}^{\text{an}}$ und $\dot{H}_{\text{out}}^{\text{an}}$ und Wärmeströmen, deren Beiträge in der Folge einzeln diskutiert werden. Die

eintretende Enthalpie entspricht nach Gleichung (4.28) einer einphasigen Wasserströmung. Sie errechnet sich über das Produkt aus dem anodischen Wasserstoffmengenstrom laut Umwälzrate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an}}$, der Wärmekapazität von flüssigem Wasser $c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}$ und der Differenz aus Wassertemperatur $T_{\text{in}}^{\text{an}}$ zur Referenztemperatur T_{ref} . Als Referenztemperatur wird 25 °C verwendet. Dieser Parameter wird jedoch durch die Subtraktion von ein- und austretenden Enthalpieströmen eliminiert. Am Ausgang des Zellstapels liegt eine Gas-Wasserströmung vor, weshalb die einzelnen Stoffmengenströme der Komponenten Wasser in flüssigem und gasförmigem Zustand sowie Sauerstoff und Wasserstoff mit der zugehörigen Wärmekapazität in Gleichung (4.29) multipliziert und aufsummiert werden. Die Stoffmengenströme ergeben sich aus den zuvor diskutierten Stoffbilanzen.

$$\frac{dE^{\text{an}}}{dt} = C_{\text{th}}^{\text{an}} \frac{dT^{\text{an}}}{dt} = \dot{H}_{\text{in}}^{\text{an}} - \dot{H}_{\text{out}}^{\text{an}} + \dot{Q}_{\text{OV}}^{\text{an}} - \dot{Q}_{\text{vap}}^{\text{an}} - \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{an}} - \dot{Q}_{\text{cond}} \quad (4.27)$$

$$\dot{H}_{\text{in}}^{\text{an}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot (T_{\text{in}}^{\text{an}} - T_{\text{ref}}) \quad (4.28)$$

$$\dot{H}_{\text{out}}^{\text{an}} = [\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(g)} + \dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{O}_2} + \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{H}_2}] \cdot (T_{\text{out}}^{\text{an}} - T_{\text{ref}}) \quad (4.29)$$

$$\dot{Q}_{\text{OV}}^{\text{an}} = \frac{1}{2} \dot{Q}_{\text{OV}} \quad (4.30)$$

$$\dot{Q}_{\text{vap}}^{\text{an}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}} \cdot \Delta h_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}} \quad (4.31)$$

$$\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{an}} = \frac{1}{2} \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{stack}} \quad (4.32)$$

Wärmeströme ergeben sich aus der elektrochemischen Wärmedissipation, aus der Wasserdampfbeladung der Produktgase und den konvektiven Wärmeverlusten an die Umgebung. Vereinfachend wird nach Gleichung (4.30) angenommen, dass exakt die Hälfte der elektrochemischen Wärme jeweils an die Anoden- und die Kathodenseite abgegeben wird. Die elektrochemische Wärmedissipation des gesamten Stacks \dot{Q}_{OV} wird in Gleichung (4.56) definiert. Analog wird in Gleichung (4.32) dieselbe Annahme für die Wärmeverluste des Anodenhalbraums $\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{an}}$ an die Umgebung getroffen, die im folgenden Kapitel in Gleichung (4.58) für den gesamten Stack formuliert wird. Für die Beladung des Produktgasstroms mit der Wasserdampfmenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}}$ aus Gleichung (4.24) muss flüssiges Wasser verdampft werden. Dazu wird nach Gleichung (4.31) anodenseitig die Wärmemenge $\dot{Q}_{\text{vap}}^{\text{an}}$ benötigt, die sich aus dem Produkt der Wasserdampfmenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{an}}$ und der Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta h_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}$ ergibt. Ein letzter Wärmestrom ergibt sich aus dem Wärmeleitungsbeitrag \dot{Q}_{cond} , der in Gleichung (4.57) festgelegt wird.

Stoffbilanzen der Kathodenseite

In Wasserelektrolyseuren wird kathodenseitig Wasserstoff produziert, wobei sich der freigesetzte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{prod}}$ nach Gleichung (4.33) um die Verluststoffströme $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}}$ durch Permeation über die Membran und $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{rec}}$ durch Rekombinationsreaktionen reduziert. Von der Anodenseite permeierter Sauerstoff $\dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}}$ rekombiniert am kathodischen Platinkatalysator mit zwei Mol Wasserstoff zu einem Mol Wasser $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rec}}$ pro Mol Sauerstoff, sodass sich die Stoffmengenströme gemäß Gleichung (4.34) einstellen. Oftmals wird die Rekombination aufgrund der günstigen Kinetik am Platinkatalysator als vollständig angenommen, weshalb eine gesonderte Sauerstoffbilanz für die Kathodenseite entfällt [55].

$$\frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{cat}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{prod}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{rec}} \quad (4.33)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{rec}} = 2 \dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rec}} \quad (4.34)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{cat}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{cat}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rec}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{cat}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}} \quad (4.35)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}(g),\text{out}}^{\text{cat}}}{dt} = \dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{cat}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{cat}}(T_{\text{out}}^{\text{cat}}, p_{\text{current}}^{\text{cat}}) \quad (4.36)$$

$$\dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{cat}} = \frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{cat}}}{dt} \quad (4.37)$$

Der Stoffmengenstrom von flüssigem Wasser am Kathodenausgang ergibt sich nach Gleichung (4.35) aus den positiven Beiträgen durch die Wassenumwälzung $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{cat}}$, der Rekombinationsreaktion von Sauerstoff $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rec}}$ und der Permeation von Wasser aus dem Anodenraum $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}}$, abzüglich der Wasserdampfbeladung der produzierten Gase $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{cat}}$. Die Wasserdampfmenge ergibt sich gemäß Gleichung (4.36) aus dem Stoffmengenstrom trockenen Wasserstoffgases $\dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{cat}}$ aus Gleichung (4.37) und der Wasserdampfbeladung $X_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}}^{\text{cat}}$, die von Temperatur $T_{\text{out}}^{\text{cat}}$ und Druck $p_{\text{current}}^{\text{cat}}$ am Kathodenausgang abhängt. Es wird dazu in Gleichung (2.33) von vollständiger Sättigung ausgegangen.

Druckbilanz der Kathodenseite

Auch auf der Kathodenseite stellt sich laut Gleichung (4.38) derselbe Druck $p_{\text{current}}^{\text{cat}}$ wie im darauffolgenden Gas-Wasserabscheider $p_{\text{current}}^{\text{GWS11}}$ ein. Der Gesamtgasdruck setzt sich aus dem Partialdruck des Wasserstoffs $p_{\text{H}_2}^{\text{cat}}$ und des von der Temperatur der Gas-Wasser-Phase $T_{\text{out}}^{\text{cat}}$ abhängigen Wasserdampfpartialdrucks $p_{\text{H}_2\text{O,sat}}^{\text{cat}}$ zusammen.

$$p_{\text{current}}^{\text{cat}} = p_{\text{current}}^{\text{GWS,cat}} = p_{\text{H}_2}^{\text{cat}} + p_{\text{H}_2\text{O,sat}}^{\text{cat}}(T_{\text{out}}^{\text{cat}}) \quad (4.38)$$

Aufgrund der getroffenen Annahmen liegt der produzierte Wasserstoff somit als gasförmiges Zweistoffgemisch vor. In großen kommerziellen PEM-Wasserelektrolyseuren wird bei der Gasaufbereitung jedoch mitunter eine Sauerstoffabscheidung aus dem produzierten Wasserstoffgas verwendet [35]. Dieser für den dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren nicht entscheidende Aspekt wird im hier entwickelten Modell wegen mangelnder experimenteller und fachliterarischer Informationen nicht berücksichtigt.

Energiebilanz der Kathodenseite

Die Energiebilanz der Kathodenseite ist strukturell völlig analog zur Energiebilanz der Anodenseite, weshalb die zugehörigen Gleichungen (4.39) bis (4.44) nicht gesondert diskutiert, sondern lediglich wiedergegeben werden.

$$\frac{dE^{\text{cat}}}{dt} = C_{\text{th}}^{\text{cat}} \frac{dT^{\text{cat}}}{dt} = \dot{H}_{\text{in}}^{\text{cat}} - \dot{H}_{\text{out}}^{\text{cat}} + \dot{Q}_{\text{OV}}^{\text{cat}} - \dot{Q}_{\text{vap}}^{\text{cat}} - \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{cat}} - \dot{Q}_{\text{cond}} \quad (4.39)$$

$$\dot{H}_{\text{in}}^{\text{cat}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot (T_{\text{in}}^{\text{cat}} - T_{\text{ref}}) \quad (4.40)$$

$$\dot{H}_{\text{out}}^{\text{cat}} = [\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(g)} + \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2}] \cdot (T_{\text{out}}^{\text{cat}} - T_{\text{ref}}) \quad (4.41)$$

$$\dot{Q}_{\text{OV}}^{\text{cat}} = \frac{1}{2} \dot{Q}_{\text{OV}} \quad (4.42)$$

$$\dot{Q}_{\text{vap}}^{\text{cat}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{cat}} \cdot \Delta h_{\text{H}_2\text{O}(g)} \quad (4.43)$$

$$\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{cat}} = \frac{1}{2} \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{stack}} \quad (4.44)$$

Einziger Unterschied im Vergleich zu den Gleichungen der Anodenseite ist die Zusammensetzung der Ausgangströmung der Kathodenseite. Durch die als vollständig angenommene Rekombination von Sauerstoff am kathodischen Katalysator entfällt in Gleichung (4.41) der Beitrag des Sauerstoffs an der Enthalpiebilanz.

Stofftransport über die Membran

Die Membran fungiert als Verknüpfungssystem zwischen den Teilmodellen für Anoden- und Kathodenhalbzellen. Es können Wärme- und Stofftransferphänomene unterschieden werden, durch die sich die Teilmodelle entsprechend der auftretenden Transportmechanismen gegenseitig beeinflussen. Da der Wärmetransport zwischen den Halbzellen in einem Elektrolysestack mit mehreren Zellen nicht nur über die Membran, sondern auch über die Bipolarplatten stattfindet, wird dieser in Abschnitt 4.2.2 im Zuge des Stackmodells diskutiert.

Konzentrations-, druck- und stromdichteabhängige Phänomene führen zu einem Stofftransport zwischen Anode und Kathode über die Membran von Elektrolysezellen. Diese Phänomene können entsprechend der beteiligten chemischen Spezies in Gas- und Wasserpermeation untergliedert werden. Die Permeation von Wasserstoff und Sauerstoff wird, dem Ansatz von Schalenbach et al. [55] folgend, durch Gleichung (4.45), respektive Gleichung (4.46) beschrieben. Zum einen wird die diffusionsbasierte Permeation durch das Partialdruckgefälle über die Membran und zum anderen durch den Quotienten aus temperaturabhängiger Permeabilität und Membrandicke beschrieben. Vereinfachend wird angenommen, dass der Partialdruck von Wasserstoff auf der Anodenseite so gering ist, dass die Permeation nur vom Wasserstoffpartialdruck auf der Kathodenseite abhängt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil die Wasserstoffkonzentration im Anodengas sicherheitstechnisch überwacht und in einem Bereich von unter 4 vol.% gehalten wird; vergleiche Abschnitt 3.1.1. Nach Schalenbach et al. [55] ist der Partialdruck der jeweiligen chemischen Spezies linear von der fließenden Stromdichte abhängig. Dies wird durch Addition des Produktes aus einem Permeationsfaktor und der Stromdichte berücksichtigt. Der Stromdichteeffekt wird mit einer lokalen Druckerhöhung in den Elektroden während des Elektrolysebetriebs erklärt [55]. Trinke et al. stellen diesen Erklärungsansatz in Frage und argumentieren hinsichtlich einer lokalen Übersättigung in bei der Gasfreisetzung [163].

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{per}} = (p_{\text{H}_2}^{\text{cat}} + \gamma_{\text{H}_2} \cdot j_{\text{cell}}) \cdot \frac{k_{\text{H}_2}(T_{\text{mean}}^{\text{stack}})}{d_{\text{mem}}} \cdot A_{\text{stack}} \quad (4.45)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{per}} = (p_{\text{O}_2}^{\text{an}} + \gamma_{\text{O}_2} \cdot j_{\text{cell}}) \cdot \frac{k_{\text{O}_2}(T_{\text{mean}}^{\text{stack}})}{d_{\text{mem}}} \cdot A_{\text{stack}} \quad (4.46)$$

Der Wassertransfer über die Membran setzt sich laut Gleichung (4.47) aus drei Beiträgen, nämlich der elektroosmotischen, der diffusiven und der druckabhängigen Wasserpermeation zusammen. Nach Gleichung (4.48) ist der elektroosmotische Wassertransfer $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{EOD}}$ vom Protonenfluss über die Membran abhängig, welcher der doppelten Stoffmenge an produziertem Wasserstoff $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{prod}}$ (vor permeationsbedingten Wasserstoffverlusten)

entspricht. In dieser Arbeit wird ein konstanter elektroosmotischer Wassertransferfaktor n_{EOD} aus Tabelle 4.3 angenommen. Der diffusive Wassertransfer nach Gleichung (4.49) hängt vom effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasser $D_{\text{eff,H}_2\text{O}}$, der Dichtedifferenz von Wasser $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen Anode und Kathode und der Membrandicke d_{mem} ab. Beim Wassertransfer aufgrund von Differenzdruck $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dp}}$ in Gleichung (4.50) liefert die Differenz zwischen Anodendruck $p_{\text{current}}^{\text{an}}$ und Kathodendruck $p_{\text{current}}^{\text{cat}}$ den Potenzialgradienten. Weitere Parameter sind die Permeabilität der Membran $k_{\text{H}_2\text{O}}$, die dynamische Viskosität $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$, die Wasserdichte $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und die Membrandicke d_{mem} .

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{EOD}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dif}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dp}} \quad (4.47)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{EOD}} = 2 \dot{n}_{\text{H}_2,\text{prod}} \cdot n_{\text{EOD}} \quad (4.48)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dif}} = \frac{D_{\text{eff,H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cat}}}{d_{\text{mem}}} \cdot A_{\text{stack}} \quad (4.49)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dp}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{current}}^{\text{an}} - p_{\text{current}}^{\text{cat}}}{d_{\text{mem}}} \cdot A_{\text{stack}} \quad (4.50)$$

Da der Wassertransfer durch den elektroosmotischen Effekt zwangsläufig mit der Protonenbewegung von Anode zu Kathode erfolgt, werden die anderen beiden Wassertransfermechanismen ebenfalls so definiert, dass sich ein positives Vorzeichen beim Stofftransport in diese Richtung ergibt.

Tabelle 4.3: Parameter für das Zellmodell

	Symbol	Wert	Einheit	Quelle
Permeationsfaktor	γ_{H_2}	8,0	bar cm ² A ⁻¹	[164]
	γ_{O_2}	9,4	bar cm ² A ⁻¹	[164]
Wärmeleitfähigkeiten	λ_{mem}	0,25	W m ⁻¹ K ⁻¹	[165]
	λ_{BPP}	17	W m ⁻¹ K ⁻¹	[166]
Wasserpermeabilität Nafion™	$k_{\text{H}_2\text{O}}$	$1,58 \cdot 10^{-18}$	m ²	[167],[168]
Wasserdragfaktor	n_{EOD}	3,0	-	[169]

In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Modellparameter inklusive der zugehörigen Quellen wiedergegeben. Von der Zellauslegung abhängige Parameter werden im Zuge der Skalierung von Elektrolyseuren anhand von Abschnitt 4.2.5 in Abschnitt 6.1 und Anhang 9.3 angegeben. Die verwendeten Stoffgrößen sind Anhang 9.1 zu entnehmen.

4.2.2 Dynamisches Stackmodell

Aus der Gesamtheit des Verhaltens aller Elektrolysezellen resultiert das Verhalten des Elektrolysestacks.

$$A_{\text{stack}} = n_{\text{cell}} \cdot A_{\text{cell}} \quad (4.51)$$

In Abschnitt 4.2.1 wurden die Stoffmengenströme bei den Bilanzen zum Stofftransfer über die Membran zur Vermeidung redundanter Formulierung bereits auf die gesamte geometrische Zellfläche des Stacks A_{stack} bezogen. Diese ergibt sich nach Gleichung (4.51) aus dem Produkt von Zellanzahl n_{cell} und Zellfläche A_{cell} .

Polarisation des Stacks

In Abschnitt 2.1.3 wurde die Modellierung der Polarisation einzelner Elektrolysezellen vorgestellt. Im Simulationsmodell wird die Zellspannung entsprechend den vorgestellten Gleichungen berechnet. Die experimentell ermittelten elektrochemischen Parameter werden in Abschnitt 5.1.1 vorgestellt. Massentransferüberspannungen werden vernachlässigt, da sie im Versuch durch ausreichende Wasserversorgung der Elektrolysezellen vermieden werden. Für die Membranfeuchtigkeit wird das Modell von Yadav et al. [21] verwendet. Anforderungen an die Leistungselektronik von Elektrolyseuren entstehen durch den Leistungsbedarf des gesamten Elektrolysestacks, der sich aus der Polarisation U_{stack} der Elektrolysezellen ergibt. In bipolaren Elektrolyseuren skaliert die Stackspannung U_{stack} gemäß Gleichung (4.52) linear mit der Zellanzahl n_{cell} . Der fließende Strom I_{stack} hingegen ist in allen Zellen identisch und ergibt sich nach Gleichung (4.53) aus dem Produkt von Stromdichte j_{cell} und geometrischer Zellfläche A_{cell} . Aus dem Produkt von Stackspannung und Stackstrom ergibt sich nach Gleichung (4.54) die elektrische Aufnahmeleistung P_{el} des Elektrolyseurs.

$$U_{\text{stack}} = n_{\text{cell}} \cdot U_{\text{cell}} \quad (4.52)$$

$$I_{\text{stack}} = j_{\text{cell}} \cdot A_{\text{cell}} \quad (4.53)$$

$$P_{\text{el}} = U_{\text{stack}} \cdot I_{\text{stack}} \quad (4.54)$$

$$\eta_{\text{stack,LHV}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{cat}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}}{P_{\text{el}}} \quad (4.55)$$

Anhand der elektrischen Aufnahmeleistung und der Wasserstoffproduktion abzüglich von Permeationsverlusten – wie in Gleichung (4.33) beschrieben – kann gemäß Gleichung (4.55) der Wirkungsgrad des Elektrolysestacks hinsichtlich der Wandlung von elektrischer in chemische Energie aufgestellt werden. In dieser Arbeit wird der Heizwert des Wasserstoffs

(englisch: *Lower Heating Value*, LHV) als Bewertungskriterium für den Wirkungsgrad benutzt, da dieser für die Vielzahl der Verwendungsfälle des Wasserstoffs entscheidend ist.

$$\dot{Q}_{OV} = n_{\text{cell}} \cdot (U_{\text{cell}} - U_{\text{th}}(T_{\text{mean}}^{\text{stack}})) \cdot j_{\text{cell}} \cdot A_{\text{cell}} \quad (4.56)$$

Als Nebenprodukt der elektrochemischen Wasserstoffproduktion fällt Wärme an. In Gleichung (4.56) wird die elektrochemische Wärmedissipation des gesamten Stacks \dot{Q}_{OV} wiedergeben, die durch die Überspannungen verursacht werden, die in Abschnitt 2.1.3 diskutiert wurden. Demnach ergibt sich die Wärmefreisetzung aus dem Produkt aus der Differenz von Zellspannung U_{cell} und thermoneutraler Spannung U_{th} und dem fließenden Strom. Die Temperaturabhängigkeit der thermoneutralen Spannung wird nach Onda et al. [170] modelliert.

Wärmetransport zwischen Elektrolysezellen im Stack

Unterschiedliche Betriebszustände in Anoden- und Kathodenhalbräumen eines Stacks können verschiedene Temperaturen in diesen Bereichen verursachen, die Wärmeleitung verursachen.

$$\dot{Q}_{\text{cond}} = (T_{\text{out}}^{\text{an}} - T_{\text{out}}^{\text{cat}}) \cdot A_{\text{cell}} \cdot \left[\frac{\lambda_{\text{mem}}}{d_{\text{mem}}} n_{\text{cell}} + \frac{\lambda_{\text{BPP}}}{d_{\text{BPP}}} (n_{\text{cell}} - 1) \right] \quad (4.57)$$

Wärmeleitung geschieht über Membran und Bipolarplatten, weshalb die Stoffparameter und geometrischen Abmessungen der jeweiligen Elemente berücksichtigt werden müssen. Für das Membranmaterial wird Nafion™ und für das Bipolarplattenmaterial wird Titan angenommen. Maßgeblich für den Wärmetransfer sind nach Gleichung (4.57), die dem Fourierschen Gesetz folgt, die Temperaturdifferenz zwischen Anode $T_{\text{out}}^{\text{an}}$ und Kathode $T_{\text{out}}^{\text{cat}}$ sowie das Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit λ und Trennschichtdicke d . Durch Multiplikation mit der geometrischen Zellfläche und Gewichtung über die Anzahl der vorhandenen Wärmeübergänge, ergibt sich der absolute Wärmeübergang zwischen allen Zellen des Stacks. Hierbei ist die Anzahl der Wärmeübergänge über die Bipolarplatten um eins niedriger als die Zellanzahl, weil an den Endplatten der Wärmeübergang zur Umgebung und nicht zu einer anderen Halbzelle erfolgt. Der Wärmeübergang ist so definiert, dass ein Wärmestrom von Anode zu Kathode ein positives Vorzeichen erhält.

Wärmedissipation des Stacks an die Umgebung

Beim Betrieb von Elektrolyseuren ergeben sich unter anderem Wärmeverluste des Stacks an die Umgebung. Diese werden im Simulationsmodell auf Basis der Geometrie des Stacks und den simulierten Temperaturen von Anode und Kathode mit Gleichung (4.58) berechnet. Grundlage dabei ist die mittlere Stacktemperatur $T_{\text{mean}}^{\text{stack}}$, die sich nach Gleichung (4.59) als arithmetisches Mittel der Ein- und Ausgangstemperaturen der anodischen und kathodischen Stoffströme ergibt. Zur Ermittlung der Beiträge von Edelstahl- und PEEK-Polymer-Komponenten gemäß Abschnitt 4.1.3 werden mit Gleichung (4.59) jeweils die Produkte der Oberflächen von Endplatten $S_{\text{th}}^{\text{endplates}}$ und Rahmen $S_{\text{th}}^{\text{frames}}$ mit den zugehörigen Wärmetransferkoeffizienten von Edelstahl α_{SSt} sowie PEEK α_{PEEK} gewichtet und aufsummiert.

$$\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{stack}} = (T_{\text{mean}}^{\text{stack}} - T_{\text{amb}}) \left[S_{\text{th}}^{\text{endplates}} \cdot \alpha_{\text{SSt}}(T_{\text{mean}}^{\text{stack}}) + S_{\text{th}}^{\text{frames}} \cdot \alpha_{\text{PEEK}}(T_{\text{mean}}^{\text{stack}}) \right] \quad (4.58)$$

$$T_{\text{mean}}^{\text{stack}} = \frac{T_{\text{in}}^{\text{an}} + T_{\text{in}}^{\text{cat}} + T_{\text{out}}^{\text{an}} + T_{\text{out}}^{\text{cat}}}{4} \quad (4.59)$$

Die temperaturabhängigen Wärmetransferkoeffizienten von Edelstahl und PEEK werden experimentell am Referenzteststand ermittelt und in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt. Die thermischen Oberflächen von Elektrolyseestacks werden im Zuge der Skalierung in Abschnitt 4.2.5 bestimmt.

4.2.3 Dynamisches Systemmodell

Durch den Elektrolyseestack wird das Verhalten aller übrigen Systemkomponenten bestimmt. In diesem Abschnitt werden die Modellgleichungen vorgestellt, mittels derer das Systemverhalten im dynamischen Betrieb beschrieben werden kann. Im Simulationsmodell werden die Untermodelle der Komponenten dazu chronologisch entsprechend des Verfahrensschemas aus Abbildung 2.4 durchlaufen und Prozessgrößen wie Temperaturen oder Stoffmengenströme über Verknüpfungen ausgetauscht. Die Gas-Wasserabscheider werden umfassend modelliert, weil sie einen großen Einfluss auf unterschiedliche Aspekte des Systemverhaltens, wie Temperatur, Druckaufbau und Wasserhaushalt, ausüben. Bei Wärmeübertragern und Heizelementen werden lediglich Temperaturmodelle aufgestellt. Rohrleitungen und Ionenaustauscher werden analog zueinander hinsichtlich der Wärme- und Druckverluste modelliert. Schließlich wird der Leistungsbedarf der Pumpen basierend auf dem berechneten Druckverlust der anderen Komponenten bestimmt.

Modellierung der Gas-Wasser-Abscheider

Bei der Modellierung der Gas-Wasserabscheider werden Stoff-, Energie und Druckbilanzen aufgestellt, mittels derer die Zusammensetzung der auftretenden Stoffmengenströme, Temperaturen und Gasdruck in Abhängigkeit dynamischer Eingangsgrößen modelliert werden.

Zunächst werden die Stoffbilanzen von Sauerstoff (Gleichung (4.60)), Wasserstoff (Gleichung (4.61)) und Argon (Gleichung (4.62)) aufgestellt. Während Sauerstoff und Wasserstoff elektrochemisch an der Anode beziehungsweise Kathode gebildet werden und somit positiv in die Bilanzen eingehen, liegt Argon nur beim Start des Elektrolyseurs nach vollständigem Stillstand oder Notabblase vor. Der Austrag von Spezies im Auslasstrom der Abscheider wird über Druckregelventile gesteuert und erzeugt negative Beiträge zu den Stoffmengenbilanzen. Bei Argon beschränkt sich die Stoffmengenbilanz auf den Austrag $\dot{n}_{Ar,out}^{GWS}$. Aus der Summe der Stoffbilanzen von Sauerstoff, Wasserstoff und Argon ergibt sich entsprechend Gleichung (4.63) die Bilanz für die Änderung der trockenen Gasmenge im Abscheider $\dot{n}_{dry\ gas}^{GWS}$, mittels derer die Wasserdampfbeladung bestimmt wird. Die Änderungsrate der Wasserdampfmenge im Behälter ergibt sich laut Gleichung (4.64) aus dem Produkt der Trockengasmengenänderung $\dot{n}_{dry\ gas}^{GWS}$ und der molaren Wasserdampfbeladung $X_{H_2O,vap}^{GWS}$ bei der Temperatur T_{out}^{GWS} und dem Gasdruck $p_{current}^{GWS}$. Dabei wird aufgrund iniger Durchmischung von Gas- und Wasserphase im Abscheider davon ausgegangen, dass Gas und Wasser dieselbe Temperatur haben. Zur Berechnung der molaren Wasserdampfbeladung wird Gleichung (2.33) verwendet.

$$\frac{dn_{O_2}^{GWS}}{dt} = \dot{n}_{O_2}^{an/cat} - \dot{n}_{O_2,out}^{GWS} \quad (4.60)$$

$$\frac{dn_{H_2}^{GWS}}{dt} = \dot{n}_{H_2}^{an/cat} - \dot{n}_{H_2,out}^{GWS} \quad (4.61)$$

$$\frac{dn_{Ar}^{GWS}}{dt} = -\dot{n}_{Ar,out}^{GWS} \quad (4.62)$$

$$\dot{n}_{dry\ gas}^{GWS} = \frac{dn_{O_2}^{GWS}}{dt} + \frac{dn_{H_2}^{GWS}}{dt} + \frac{dn_{Ar}^{GWS}}{dt} \quad (4.63)$$

$$\frac{dn_{H_2O(g)}^{GWS}}{dt} = \dot{n}_{dry\ gas}^{GWS} \cdot X_{H_2O,vap}^{GWS}(T_{out}^{GWS}, p_{current}^{GWS}) \quad (4.64)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,sep}}^{\text{GWS}} = \dot{n}_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} \cdot \left(X_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{an/cat}} \left(T_{\text{out}}^{\text{an/cat}}, p_{\text{current}}^{\text{an/cat}} \right) - X_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}} \left(T_{\text{out}}^{\text{GWS}}, p_{\text{current}}^{\text{GWS}} \right) \right) \quad (4.65)$$

Zur Bilanzierung des flüssigen Wassers muss zwischen anodischem und kathodischem Abscheider unterschieden werden. Es wird von einer vollständigen Abscheidung des flüssigen Wassers aus den Gas-Wasserströmen ausgegangen. Somit ergeben sich für den anodischen Abscheider nach Gleichung (4.66) positive Beiträge durch das von der Anode abtransportierte Wasser $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{an}}$, die Auskondensation von Wasserdampf im Abscheider $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,sep}}^{\text{an}}$ und die Wassereinspeisung $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,feed}}^{\text{an}}$; negativ geht das Abziehen von Wasser entsprechend der Umwälzrate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{an}}$ in die Bilanz ein. Die Abscheidung von Wasserdampf kann durch Temperaturunterschiede zwischen den Ausgangsströmungen des Stacks und dem Abscheider auftreten. Die davon betroffenen Stoffmengen werden nach Gleichung (4.65) aus der Differenz der Wasserdampfbeladung bei den jeweiligen Zuständen bestimmt. Die Wasserbilanz des kathodischen Abscheiders laut Gleichung (4.67) unterscheidet sich nur dadurch, dass statt einer Einspeisung von Wasser das Ablassen $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,drain}}^{\text{cat}}$ von überschüssigem Wasser zur Regelung des Füllstands berücksichtigt wird. Im Simulationsmodell werden sowohl Einspeisung als auch Ablassen über Füllstandsregler vorgenommen, die in Abschnitt 4.2.4 beschrieben werden.

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{\text{GWS, an}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{an}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{an}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,sep}}^{\text{an}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,feed}}^{\text{an}} \quad (4.66)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{\text{GWS, cat}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{cat}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{cat}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,sep}}^{\text{cat}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,drain}}^{\text{cat}} \quad (4.67)$$

Die Gasphasenzusammensetzung im Behälter wird unter Annahme idealen Gasverhaltens über die zeitlichen Integrale der Stoffmengenbilanzen der gasförmigen Komponenten bestimmt. Die Gesamtgasmenge $n_{\text{gas}}^{\text{GWS}}$ setzt sich folglich nach Gleichung (4.68) aus der Trockengasmenge $n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}}$ und der Wasserdampfmenge zusammen $n_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}}$. Gemäß Gleichung (4.69) ergibt sich die Trockengasmenge aus der Summe der Stoffmengen von Sauerstoff $n_{\text{O}_2}^{\text{GWS}}$, Wasserstoff $n_{\text{H}_2}^{\text{GWS}}$ und Argon $n_{\text{Ar}}^{\text{GWS}}$ im Behälter. Die Wasserdampfmenge $n_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}}$ ergibt sich laut Gleichung (4.70) aus dem Produkt der Trockengasmenge und der molaren Wasserdampfbeladung bei den Bedingungen im Behälter. Der Stoffmengenanteil y_i^{GWS} der Spezies i an der Gasphase eines Abscheiders errechnet sich mit Gleichung (4.71) aus dem Verhältnis ihrer absoluten Stoffmenge n_i^{GWS} und der Gesamtgasmenge $n_{\text{gas}}^{\text{GWS}}$. Über den Gasmengenanteil werden nach Gleichung (4.72) mit dem über das Druckregelventil abgelassenen Gasstoffmengenstrom die jeweiligen Stoffmengen $\dot{n}_{i,\text{out}}^{\text{GWS}}$ der aus dem Behälter entfernten Spezies bestimmt, die in die Stoffbilanzen eingehen.

$$n_{\text{gas}}^{\text{GWS}} = n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} + n_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}} \quad (4.68)$$

$$n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} = n_{\text{O}_2}^{\text{GWS}} + n_{\text{H}_2}^{\text{GWS}} + n_{\text{Ar}}^{\text{GWS}} \quad (4.69)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}} = n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{GWS}}(T_{\text{out}}^{\text{GWS}}, p_{\text{current}}^{\text{GWS}}) \quad (4.70)$$

$$y_i^{\text{GWS}} = \frac{n_i^{\text{GWS}}}{n_{\text{gas}}^{\text{GWS}}}; \quad (i = \text{O}_2; \text{H}_2; \text{Ar}; \text{H}_2\text{O, vap}) \quad (4.71)$$

$$\dot{n}_{i,\text{out}}^{\text{GWS}} = \dot{n}_{\text{vent}}^{\text{GWS}} \cdot y_i^{\text{GWS}}; \quad (i = \text{O}_2; \text{H}_2; \text{Ar}; \text{H}_2\text{O, vap}) \quad (4.72)$$

Zur Berechnung des aktuellen Gasdrucks im Separator wird zunächst die Volumenbilanz nach Gleichung (4.73) herangezogen. Demnach setzt sich das Gesamtvolumen eines Abscheiders V^{GWS} aus den Teilvolumina der Flüssigphase $V_{\text{liq}}^{\text{GWS}}$ und der Gasphase $V_{\text{gas}}^{\text{GWS}}$ zusammen. Unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Dalton im betrachteten Druckbereich bis 50 bar und Temperaturen unterhalb von 100 °C ergibt sich laut Gleichung (4.74) der aktuelle Gasdruck im Behälter $p_{\text{current}}^{\text{GWS}}$ aus der Summe der Partialdrücke des trockenen Gases $p_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}}$ und dem Sattampf $p_{\text{H}_2\text{O,sat}}^{\text{GWS}}$ von Wasser bei der Behältertemperatur. Schließlich ergibt sich der Gasdruck des trockenen Gases gemäß Gleichung (4.75) aus Trockengasmenge $n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}}$, Temperatur $T_{\text{out}}^{\text{GWS}}$ und Gasvolumen $V_{\text{gas}}^{\text{GWS}}$. Vom idealen Gas abweichende Zustandsänderungen werden über den Realgasfaktor berücksichtigt. Für den anodischen Behälter wird der Realgaskorrektur vernachlässigt, weil er im betrachteten Temperatur- und Druckbereich nahe bei eins liegt. Für den kathodischen Behälter wird der Realgasfaktor von Wasserstoff entsprechend einer empirischen Gleichung von Lemmon [171] verwendet. Die Realgasfaktoren von Sauerstoff und Wasserstoff werden in Anhang 9.1.2 vergleichend gegenübergestellt.

$$V^{\text{GWS}} = V_{\text{liq}}^{\text{GWS}} + V_{\text{gas}}^{\text{GWS}} \quad (4.73)$$

$$p_{\text{current}}^{\text{GWS}} = p_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} + p_{\text{H}_2\text{O,sat}}^{\text{GWS}}(T_{\text{out}}^{\text{GWS}}) \quad (4.74)$$

$$p_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} = \frac{n_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}} \cdot R \cdot T_{\text{out}}^{\text{GWS}}}{V_{\text{gas}}^{\text{GWS}}} \cdot Z(p_{\text{dry gas}}^{\text{GWS}}, T_{\text{out}}^{\text{GWS}}) \quad (4.75)$$

Die Gas-Wasser-Abscheider werden nach Gleichung (4.76) wie ein kontinuierlich betriebener Rührkessel modelliert, bei dem eine ideale Durchmischung des Wassers im Behälter zu einer homogenen Temperatur $T_{\text{out}}^{\text{GWS}}$ führt, die der Temperatur am Ausgang entspricht. In der Enthalpiebilanz entfallen die Beiträge der Gase, weil ihre Wärmekapazitätsströme relativ zum Wasser vernachlässigbar sind. Am Eingang der Abscheider fließt laut Gleichung (4.77) jeweils

der Wasserstoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{an/cat}}$ mit den Temperaturen $T_{\text{pipe 1}}^{\text{an/cat}}$, die wegen der Wärmeverluste an den Rohroberflächen etwas geringer als die Temperaturen an den Stackausgängen sind. Am Ausgang der Abscheider wird der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}}$ durch die Umwälzpumpen abgezogen, wobei das Wasser nach Gleichung (4.78) die Temperatur $T_{\text{out}}^{\text{GWS}}$ hat. Über die Oberflächen der Abscheidebehälter finden dissipative Wärmeverluste statt. Diese werden anhand von Gleichung (4.79) über den Wärmetransferkoeffizienten von Edelstahl α_{SSt} bei der Oberflächentemperatur T_s^{GWS} , der thermischen Oberfläche $S_{\text{th}}^{\text{GWS}}$ und der Differenz zwischen Behälteroberflächentemperatur T_s^{GWS} und Umgebungstemperatur T_{amb} berechnet. Die Oberflächentemperatur der Abscheidebehälter wird mittels Gleichung (4.58) für Edelstahl und der Wandstärke der Behälter entsprechend den Auslegungsdaten in Anhang 9.3.2 berechnet.

$$\frac{dE^{\text{GWS}}}{dt} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{\text{GWS}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \frac{dT_{\text{out}}^{\text{GWS}}}{dt} = \dot{H}_{\text{in}}^{\text{GWS}} - \dot{H}_{\text{out}}^{\text{GWS}} - \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{GWS}} \quad (4.76)$$

$$\dot{H}_{\text{in}}^{\text{GWS}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{out}}^{\text{an/cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \left(T_{\text{pipe 1}}^{\text{an/cat}} \right) \cdot \left(T_{\text{pipe 1}}^{\text{an/cat}} - T_{\text{ref}} \right) \quad (4.77)$$

$$\dot{H}_{\text{out}}^{\text{GWS}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \left(T_{\text{out}}^{\text{GWS}} \right) \cdot \left(T_{\text{out}}^{\text{GWS}} - T_{\text{ref}} \right) \quad (4.78)$$

$$\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{GWS}} = \alpha_{\text{SSt}} \left(T_s^{\text{GWS}} \right) \cdot S_{\text{th}}^{\text{GWS}} \left(T_s^{\text{GWS}} - T_{\text{amb}} \right) \quad (4.79)$$

Anoden- und Kathoden-Gas-Wasserabscheider unterscheiden sich durch je einen weiteren Beitrag zur Wärmebilanz voneinander, durch den Gleichung (4.76) entsprechend ergänzt werden muss. Anodenseitig muss der Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{feed}}^{\text{GWS,an}}$ des nachgefüllten Wassers nach Gleichung (4.80) berücksichtigt werden. Der benötigte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{feed}}^{\text{an}}$ wird in diesem Modell durch die Füllstandsregelung vorgegeben, die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt wird. Da für das nachgefüllte Wasser eine mittlere Temperatur T_{feed} von 15 °C angenommen wird, die der mittleren Temperatur von Leitungswasser in Deutschland entspricht [172], wirkt frisch zugeführtes Wasser kühlend auf die Wärmebilanz des Abscheiders ein. Rückführung von warmem, überschüssigem Wasser aus dem Kathodenkreislauf wird nicht berücksichtigt.

$$\dot{H}_{\text{feed}}^{\text{GWS,an}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{feed}}^{\text{an}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \left(T_{\text{feed}} \right) \cdot \left(T_{\text{feed}} - T_{\text{ref}} \right) \quad (4.80)$$

$$\dot{H}_{\text{drain}}^{\text{GWS,cat}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{drain}}^{\text{cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \left(T_{\text{out}}^{\text{GWS}} \right) \cdot \left(T_{\text{out}}^{\text{GWS}} - T_{\text{ref}} \right) \quad (4.81)$$

Kathodenseitig muss der Enthalpiestrom $\dot{H}_{\text{drain}}^{\text{GWS,cat}}$ des abzulassenden Wassers nach Gleichung (4.81) berücksichtigt werden. Analog zum Anodenkreislauf ergibt sich der

Wasserstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(l),\text{drain}}^{\text{cat}}$ aus der Füllstandsregelung; die Temperatur des abzulassenden Wassers entspricht jedoch der Wassertemperatur des Behälters $T_{\text{out}}^{\text{GWS}}$.

Modellierung von Heizelementen und Wärmeübertrager

Die Regelung der Temperaturen durch Heizelemente und Wärmeübertrager wird basierend auf stationären Wärmebilanzen um diese Komponenten modelliert. Demnach ergibt sich die Temperatur $T_{\text{out}}^{\text{HT}}$ am Ausgang eines Heizelements nach Gleichung (4.82) aus der Eingangstemperatur $T_{\text{in}}^{\text{HT}}$ zuzüglich der Temperaturänderung, die proportional zum Quotienten aus der eingebrachten Heizleistung \dot{Q}_{heat} und dem Produkt aus Wasserstoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}}$ und Wärmekapazität $c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}$ ist. Es wird eine vollständige, instantane Wärmeübertragung an eine einphasige Wasserströmung angenommen. In völliger Analogie wird die Ausgangstemperatur der Wärmeübertrager $T_{\text{out}}^{\text{HX}}$ mit Gleichung (4.83) modelliert. Da die Kühlleistung \dot{Q}_{cool} als negativ definiert wird, ergibt sich eine Temperaturabnahme bei Aktivierung der Kühlung. Sowohl Heiz- als auch Kühlleistung werden in Abhängigkeit der Betriebsparameter durch die Temperaturregelung aktiviert, die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt wird.

$$T_{\text{out}}^{\text{HT}} = T_{\text{in}}^{\text{HT}} + \frac{\dot{Q}_{\text{heat}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}(T_{\text{out}}^{\text{HT}})} \quad (4.82)$$

$$T_{\text{out}}^{\text{HX}} = T_{\text{in}}^{\text{HX}} + \frac{\dot{Q}_{\text{cool}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}(T_{\text{out}}^{\text{HX}})} \quad (4.83)$$

Zur Bestimmung des Systemwirkungsgrades von Elektrolyseuren müssen die thermischen Heiz- und Kühlleistungen in elektrische Leistungsäquivalente überführt werden. Elektrische Widerstandsheizungen wandeln elektrische Energie vollständig in Wärmeenergie um, sodass die aufgebrauchte Heizleistung direkt in den Systemwirkungsgrad eingeht. Kühlung wird in Elektrolysesystemen üblicherweise durch Rückkühlung gegen die Umgebung, also durch Kombination eines Kühlwasserkreislaufs und einem Kühler mit Ventilator, erzeugt. Dabei muss folglich der Leistungsbedarf von Wasserpumpen und Ventilatoren berücksichtigt werden. Kühlsysteme aus der Gebäudetechnik erreichen Leistungsfaktoren von etwa $22 \text{ kW}_{\text{th}} \text{ kW}_{\text{el}}^{-1}$, die wegen saisonal schwankenden Außenlufttemperaturen über den Jahresverlauf gemittelt werden [173]. Industrielle Wasser-Luft-Rückkühler erreichen Leistungsfaktoren von bis zu $100 \text{ kW}_{\text{th}} \text{ kW}_{\text{el}}^{-1}$. In dieser Arbeit wird für alle Elektrolyseurnennleistungen ein mittlerer Leistungsfaktor K_{cool} von $50 \text{ kW}_{\text{th}} \text{ kW}_{\text{el}}^{-1}$ angenommen, wodurch saisonale Schwankungen der Außenlufttemperaturen und die Leistungsaufnahme von Wasserpumpen berücksichtigt werden.

$$P_{el,cool} = \dot{Q}_{cool}/K_{cool} \quad (4.84)$$

Das Stromäquivalent $P_{el,cool}$ zur Kühlleistung \dot{Q}_{cool} ergibt sich folglich gemäß Gleichung (4.84).

Modellierung der Rohrleitungen

Die Rohrleitungen von Elektrolyseuren dienen dem Transport von Gas-Wassergemischen zwischen den Systemkomponenten. Relevante Phänomene, die mit dem Simulationsmodell abgebildet werden sollen, sind konvektive Wärmeverluste an die Umgebung, die damit zusammenhängenden Temperaturen von Wasserströmungen, Rohren und Rohroberflächen, und hydraulische Reibungsverluste.

$$\frac{dE_{pipe,i}}{dt} = C_{th}^{pipe} \cdot \varphi_i^{pipe} \cdot \frac{dT_{pipe,i}}{dt} = \dot{H}_{in,i}^{pipe} - \dot{H}_{out,i}^{pipe} - \dot{Q}_{dis,i}^{pipe} \quad (4.85)$$

$$\varphi_i^{pipe} = l_i^{pipe} / l^{pipe} \quad (4.86)$$

$$\dot{H}_{in,i}^{pipe} - \dot{H}_{out,i}^{pipe} = \dot{n}_{H_2O,cyc}^{an/cat} \cdot c_{p,H_2O(l)} \cdot (T_{in,i}^{pipe} - T_{out,i}^{pipe}) \quad (4.87)$$

$$\dot{Q}_{dis,i}^{pipe} = \alpha_{SSt}(T_{s,i}^{pipes}) \cdot S_{th}^{pipes} \cdot \varphi_i^{pipe} \cdot (T_{s,i}^{pipe} - T_{amb}) \quad (4.88)$$

$$T_{s,i}^{pipe} = \frac{\frac{\lambda_{SSt}}{d^{pipe}} T_{out,i}^{pipe} + \alpha_{SSt} T_{amb}}{\frac{\lambda_{SSt}}{d^{pipes}} + \alpha_{SSt}} \quad (4.89)$$

Das instationäre thermische Verhalten der Rohre zwischen den einzelnen Systemkomponenten wird mit Gleichung (4.85) aus der anteilig an der Gesamtröhrlänge gewichteten konzentrierten Wärmekapazität C_{th}^{pipe} und der Wärmebilanz, bestehend aus ein- und ausgehenden Enthalpieströmen und den konvektiven Wärmeverlusten $\dot{Q}_{dis,i}^{pipe}$ bestimmt. Die Gewichtungsfaktoren φ_i^{pipe} werden nach Gleichung (4.86) aus dem Verhältnis der jeweiligen Teilröhrlängen l_i^{pipe} und der Gesamtröhrlänge l^{pipe} berechnet. Für die Simulationen werden die Gewichtungsfaktoren aus dem Referenzteststand verwendet, die in Tabelle 4.4 aufgeführt sind. Somit wird bei Variation der Gesamtröhrlänge von struktureller Ähnlichkeit der untersuchten Elektrolyseure ausgegangen.

Tabelle 4.4: Gewichtungsfaktoren für die Rohrleitungen am 100 kW_{el}-Referenzteststand

Teilstück	Rohrindex i	Länge l_i^{pipe} / m	Gewichtung φ_i^{pipe}
Stack - Abscheider	1	2,20	28,6 %
Abscheider - Pumpe	2	1,25	16,2 %
Pumpe - Wärmeübertrager	3	0,05	0,6 %
Wärmeübertrager - Ionenaustauscher	4	1,00	13,0 %
Ionenaustauscher - Heizelement	5	1,20	15,6 %
Heizelement - Stack	6	2,00	26,0 %
gesamt	-	7,70	100,0 %

Die Differenz der Enthalpieströme zwischen Eingang $\dot{H}_{\text{in},i}^{\text{pipe}}$ und Ausgang $\dot{H}_{\text{out},i}^{\text{pipe}}$ ergibt sich laut Gleichung (4.87) aus dem Stoffmengenstrom von Wasser $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}}$, der Wärmekapazität des flüssigen Wassers $c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}$ und Differenz zwischen Eingangs- $T_{\text{in},i}^{\text{pipe}}$ und Ausgangstemperatur $T_{\text{out},i}^{\text{pipe}}$ des Wassers. Die im Rohrteilstück zwischen Stack und Abscheider vorhandenen Enthalpieströme werden aufgrund der im Vergleich zu flüssigem Wasser deutlich geringeren Wärmekapazität vernachlässigt. Konvektive Wärmeverluste an die Umgebung werden mit Gleichung (4.88) in Abhängigkeit der mit den Gewichtungsfaktoren φ_i^{pipe} aus Tabelle 4.4 multiplizierten Anteile der thermischen Rohroberflächen $S_{\text{th}}^{\text{pipes}}$, des Wärmetransferkoeffizienten α_{Sst} und der Temperaturdifferenz zwischen Rohroberfläche $T_{\text{s},i}^{\text{pipe}}$ und Umgebung T_{amb} berechnet. Die Oberflächentemperatur wird nach Gleichung (4.89) aus der Rohrwanddicke d^{pipe} und der Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl λ_{Sst} berechnet.

$$\Delta p_{\text{pipes}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \cdot \left(u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pipe}}\right)^2 \cdot \lambda_{\text{turb}} \cdot \frac{l_{\text{pipes}}}{d_{\text{inner}}^{\text{pipes}}} \cdot \lambda_{\text{bends}} \quad (4.90)$$

$$u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pipe}} = \dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{cyc}}^{\text{an/cat}} \cdot \left(\frac{\pi}{4} d_{\text{inner}}^{\text{pipes}2}\right)^{-1} \quad (4.91)$$

$$Re = \frac{u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pipes}} \cdot d_{\text{inner}}^{\text{pipes}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.92)$$

$$\lambda_{\text{turb}} = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} ; 2300 < Re < 10^5 \quad (4.93)$$

Der Druckverlust Δp_{pipes} bei der Durchströmung der Rohrleitungen wird mit Gleichung (4.90) unter Annahme einer turbulenten Strömung bestimmt. Zur Prüfung dieser Annahme wird zunächst die Wassergeschwindigkeit $u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{pipe}}$ bei der vorgegebenen Umwälzrate $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{an/cat}}$ und dem inneren Rohrdurchmesser $d_{\text{inner}}^{\text{pipes}}$ nach Gleichung (4.91) berechnet. Liegt die Reynoldszahl aus Gleichung (4.92) zwischen 2300 und der Größenordnung von 10^5 , so kann das Widerstandsgesetz von Blasius aus Gleichung (4.93) angewendet und der Reibungsbeiwert λ_{turb} bestimmt werden. Zusammen mit dem Verhältnis aus durchströmter Rohrlänge und innerem Durchmesser kann somit anhand von Gleichung (4.90) der Druckverlust über die Rohrleitung berechnet werden. Außerdem werden weitere Druckverluste durch Einbauten und Strömungsumlenkungen über einen konstanten Formfaktor λ_{bends} von 5 berücksichtigt.

Modellierung der Ionenaustauscher

Ionenaustauscher stellen ähnlich wie die Verrohrung von Elektrolyseuren passive Bauteile dar, die Wärme- und Druckverluste hervorrufen. Ihr instationäres thermisches Verhalten findet in völliger Analogie zur Modellierung der Rohre statt, weshalb auf ausführliche Erklärungen verzichtet wird. Im Vergleich zu den Rohren entfällt in Gleichung (4.94) und Gleichung (4.96) lediglich die Aufteilung der konzentrierten Wärmekapazität respektive thermischen Oberflächen.

$$\frac{dE_{\text{IX}}}{dt} = c_{\text{th}}^{\text{IX}} \frac{dT_{\text{IX}}}{dt} = \dot{H}_{\text{in}}^{\text{IX}} - \dot{H}_{\text{out}}^{\text{IX}} - \dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{IX}} \quad (4.94)$$

$$\dot{H}_{\text{in}}^{\text{IX}} - \dot{H}_{\text{out}}^{\text{IX}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,cyc}}^{\text{an/cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(l)} \cdot (T_{\text{in}}^{\text{IX}} - T_{\text{out}}^{\text{IX}}) \quad (4.95)$$

$$\dot{Q}_{\text{dis}}^{\text{IX}} = \alpha_{\text{SSt}} (T_{\text{s}}^{\text{IX}}) \cdot S_{\text{th}}^{\text{IX}} \cdot (T_{\text{s}}^{\text{IX}} - T_{\text{amb}}) \quad (4.96)$$

$$T_{\text{s}}^{\text{IX}} = \frac{\frac{\lambda_{\text{SSt}}}{d^{\text{IX}}} T_{\text{out}}^{\text{IX}} + \alpha_{\text{SSt}} T_{\text{amb}}}{\frac{\lambda_{\text{SSt}}}{d^{\text{IX}}} + \alpha_{\text{SSt}}} \quad (4.97)$$

Bezüglich des Druckverlustes wird zur leichteren Handhabung ein vereinfachtes Modell aufgestellt. Dazu wird ein in Anhang 9.3.2 aufgeführtes Kennfeld des Ionenaustauschsubstratherstellers verwendet und der Druckverlust in Abhängigkeit der Durchströmungsgeschwindigkeit des Wassers mit Gleichung (4.98) über einen Regressionsparameter λ_{IX} beschrieben. Die gemittelte Durchströmungsgeschwindigkeit nach Gleichung (4.99) im Ionenaustauscher vernachlässigt zwar die Reduktion der Querschnittsfläche durch das Haufwerk des Ionenaustauschersubstrats, dieser Effekt wird

jedoch durch den Parameter λ_{IX} auch für andere, geometrisch ähnliche Ionenaustauscher mit gleichem Substratbett berücksichtigt.

$$\Delta p_{IX} = \frac{\rho_{H_2O}}{2} (\bar{u}_{H_2O}^{IX})^2 \cdot \lambda_{IX} \quad (4.98)$$

$$\bar{u}_{H_2O}^{IX} = \frac{\dot{V}_{H_2O,cyc}^{an/cat}}{\frac{\pi}{4} (d_{IX})^2 \cdot n_{IX}} \quad (4.99)$$

Im Referenzteststand sind zwei Ionenaustauscher parallel installiert, weshalb der Wasserstrom auf beide Ionenaustauscher aufgeteilt wird. Dies wird bei der Berechnung der mittleren Wassergeschwindigkeit im Ionenaustauscherbett mit Gleichung (4.99) durch die Anzahl der Ionenaustauscher pro Wasserkreislauf n_{IX} berücksichtigt.

Modellierung der Pumpen

Im Elektrolyseur werden Pumpen für die Wasserumwälzung in Anoden- und Kathodenkreislauf und Frischwassereinspeisung auf der Anodenseite eingesetzt. Der Leistungsbedarf P^{PMP} von Pumpen wird allgemein mit Gleichung (4.100) beschrieben und ergibt sich aus dem Produkt des inversen Wirkungsgrades η_{PMP} der Pumpe, des zu überwindenden Druckverlustes Δp und des geförderten Volumenstroms \dot{V} . Für die Umwälzpumpen und die Speisewasserpumpe werden gesonderte Modellgleichungen aufgestellt.

Nach Gleichung (4.101) wird der Leistungsbedarf der Umwälzpumpen P_{cyc}^{PMP} aus der gewählten Umwälzrate $\dot{V}_{H_2O,cyc}^{an/cat}$ im jeweiligen Kreislauf und dem Gesamtdruckverlust Δp_{total} bestimmt. Der Gesamtdruckverlust Δp_{total} eines Kreislaufs setzt sich nach Gleichung (4.102) aus den Beiträgen der Rohrleitungen Δp_{pipes} und den Ionenaustauschern Δp_{IX} zusammen, die anhand von Gleichung (4.90) und Gleichung (4.98) berechnet werden.

$$P^{PMP} = \frac{1}{\eta_{PMP}} \cdot \Delta p \cdot \dot{V} \quad (4.100)$$

$$P_{cyc}^{PMP} = \frac{1}{\eta_{PMP}} \cdot \Delta p_{total} \cdot \dot{V}_{H_2O,cyc}^{an/cat} \quad (4.101)$$

$$\Delta p_{total} = \Delta p_{pipes} + \Delta p_{IX} \quad (4.102)$$

$$P_{feed}^{PMP} = \frac{1}{\eta_{PMP}} \cdot (p^{an} - p_{H_2O}^{tap}) \cdot \dot{V}_{H_2O,feed}^{an} \quad (4.103)$$

Für den Energiebedarf zur Einspeisung von Frischwasser $P_{\text{feed}}^{\text{PMP}}$ in den Anodenkreislauf ist nach Gleichung (4.103) die Druckdifferenz zwischen Anode p^{an} und dem Druck in der Wasserleitung $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{tap}}$ entscheidend. Ist der Druck auf der Anodenseite geringer als der Leitungsdruck, so wird die Wassereinspeisung ohne Speisepumpe durchgeführt. Da der Wasserbedarf $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{feed}}^{\text{an}}$ bei dynamischer Modellierung des Anodenfüllstandes durch die Füllstandsregelung festgelegt wird, ergibt sich eine zeitlich veränderliche Leistungsaufnahme durch die Speisepumpe.

Modellierung der Gasaufbereitung

Über die Eigenschaften des produzierten Wasserstoffs hinausgehende Anforderungen an Gasreinheit und Druckniveau werden über Gastrockung und -kompression in dem Elektrolyseur nachgeschalteten Schritten vollzogen. Zur energetischen Vergleichbarkeit verschiedener Betriebsstrategien müssen diese im Systemmodell berücksichtigt werden. Die Modellierung der Gasaufbereitung orientiert sich an den in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Verfahrensschritten. Für die Modellgleichungen werden die Bezeichnungen aus Abbildung 2.5 verwendet.

$$\dot{Q}_{\text{cool},1}^{\text{dry}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{out}}^{\text{GWS,cat}} (c_{p,\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,in}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) (T_{\text{out}}^{\text{GWS,cat}} - T_{\text{in}}^{\text{ads}}) + (X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{el}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,in}}) \Delta h_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}} \quad (4.104)$$

$$T_{\text{out}}^{\text{ads}} = T_{\text{in}}^{\text{ads}} + \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,out}}}{c_{p,\text{H}_2} + c_{p,\text{H}_2\text{O}} (X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,out}})} \cdot \Delta h_{\text{ads}} \quad (4.105)$$

Zunächst wird der aus dem Elektrolyseur austretende Wasserstoffstrom $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{out}}^{\text{GWS,cat}}$ in einem Wärmeübertrager unter Aufbringung der Kühlleistung $\dot{Q}_{\text{cool},1}^{\text{dry}}$ auf 15 °C isobar heruntergekühlt, wie in Gleichung (4.104) beschrieben. Dabei wird der Wasserdampfanteil des Gasstroms entsprechend dieser Temperatur und dem Betriebsdruck des Elektrolyseurs heruntergesetzt. Beim anschließenden Durchtritt durch das Adsorptionsbett erhitzt sich der Gasstrom von der Eintrittstemperatur gemäß Gleichung (4.105) von $T_{\text{in}}^{\text{ads}}$ auf $T_{\text{out}}^{\text{ads}}$. Das Ausmaß der Temperaturerhöhung hängt dabei von der Differenz des Wasserdampfanteils am Auslass des Elektrolyseurs $X_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{in}}^{\text{ads}})$ und dem geforderten maximalen Wasserdampfanteil des Gases am Ausgang des Trockners $X_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{out}}^{\text{ads}})$ ab. Die Adsorptionenthalpie von Wasser an Silikagel wird als konstant mit 48,6 kJ mol⁻¹ angenommen [174].

$$\gamma_{\text{reg}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ads}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,des}}} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads,out}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,out}}} \quad (4.106)$$

$$T_{\text{out}}^{\text{des}} = T_{\text{in}}^{\text{des}} + \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,out}}}{c_{p,\text{H}_2\text{O}} + c_{p,\text{H}_2\text{O}}(X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,out}})} \cdot \Delta h_{\text{ads}} \quad (4.107)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{cool},2}^{\text{dry}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,out}}^{\text{GWS,cat}} (c_{p,\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,out}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) (T_{\text{out}}^{\text{des}} - T_{\text{out}}^{\text{HX2}}) \\ + (X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,out}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{des,in}}) \Delta h_{\text{H}_2\text{O,vap}} \end{aligned} \quad (4.108)$$

$$\dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{dry}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,out}}^{\text{GWS,cat}} \cdot c_{p,\text{H}_2} \cdot (T_{\text{in}}^{\text{des}} - T_{\text{out}}^{\text{HX2}}) \quad (4.109)$$

$$P_{\text{el}}^{\text{dry}} = \dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{dry}} + \frac{\dot{Q}_{\text{cool}}^{\text{dry}}}{K_{\text{cool}}} = \dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{dry}} \cdot \gamma_{\text{reg}} + \frac{\dot{Q}_{\text{cool},1}^{\text{dry}} + \dot{Q}_{\text{cool},2}^{\text{dry}} \cdot \gamma_{\text{reg}}}{K_{\text{cool}}} \quad (4.110)$$

Da die Regeneration der Trockenbetten über Desorption parallel zur adsorptiven Trocknung, aber nicht zwangsläufig in derselben Geschwindigkeit erfolgt, muss eine Annahme zur kontinuierlichen Anrechnung des Energiebedarfs für die Desorptionsstrecke getroffen werden. Mittels des Regenerationsverhältnisses γ_{reg} aus Gleichung (4.106) werden die Stoffmengenströme von adsorbiertem und desorbiertem Wasser – $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ads}}$ und $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,des}}$ – ins Verhältnis gesetzt. Das Regenerationsverhältnis hängt von den gewählten Prozesstemperaturen im Gastrockner ab und bedeutet, dass jegliches Wasser, das adsorptiv entfernt wird, zum gleichen Zeitpunkt im zweiten Trockenbett desorbiert wird [37]. Bei der Desorption von Wasser von Silikagel mit heißem, trockenem Gas wird das Regenerationsgas abgekühlt. Die Temperatur des Gases am Ausgang des zu regenerierenden Bettes $T_{\text{out}}^{\text{des}}$ kann mit Gleichung (4.107) iterativ berechnet werden. Die erforderliche Kühlleistung $\dot{Q}_{\text{cool},2}^{\text{dry}}$ zur Auskondensation des desorbierten Wassers wird mit Gleichung (4.108) berechnet; die erforderliche Heizleistung zum Aufheizen des Regenerationsgases $\dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{dry}}$ mit Gleichung (4.109). Insgesamt ergibt sich mit Gleichung (4.110) der Bedarf an elektrischer Leistung für die Gastrocknung $P_{\text{el}}^{\text{dry}}$. Hierbei wird zur Bereitstellung von Kühlleistung ein Leistungsfaktor K_{cool} von $50 \text{ kW}_{\text{th}} \text{ kW}_{\text{el}}^{-1}$ angenommen, wie in Gleichung (4.84) hergeleitet.

$$P_{\text{el}}^{\text{comp}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,out}}^{\text{GWS,cat}} \cdot \left(w_{c,\text{total}} + z_{\text{stages,ideal}} \cdot \frac{c_{p,\text{H}_2} (T_{\text{out}}^{\text{CMP}} - T_{\text{out}}^{\text{CMP}})}{M_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{cool}}} \right) \quad (4.111)$$

Der spezifische Leistungsbedarf für die Gaskompression $w_{c,\text{total}}$ wurde in Abschnitt 2.2.3 vorgestellt. Mit Gleichung (4.111) wird der absolute Leistungsbedarf eines Kompressors $P_{\text{el}}^{\text{comp}}$ mit der idealisierten Stufenzahl $z_{\text{stages,ideal}}$ und Zwischenkühlung des Gases berechnet. Eine

idealisierte Stufenzahl nach Gleichung (2.20) kann unrealistische, nicht ganzzahlige Werte annehmen. Diese Vereinfachung macht das Simulationsmodell flexibler, weil beim Vergleich verschiedener Druckniveaus keine Unstetigkeiten durch Berücksichtigung realisierbarer Kompressorkonstruktionen auftreten. Neben dem Leistungsbedarf für die Kompression berücksichtigt Gleichung (4.111) zudem die Zwischenkühlung, zur Wahrung der maximal zulässigen Gastemperatur $T_{\text{out}}^{\text{CMP}}$.

Tabelle 4.5: Parameter für die Modellierung der Gasaufbereitung

	Symbol	Wert	Einheit	Quelle
Trocknung	Δh_{ads}	48,6	kJ mol^{-1}	[174]
	$T_{\text{in}}^{\text{ads}}$	15	$^{\circ}\text{C}$	[37]
	$T_{\text{in}}^{\text{des}}$	160	$^{\circ}\text{C}$	[37]
	$T_{\text{out}}^{\text{HX2}}$	30	$^{\circ}\text{C}$	[Tjarks]
	$T_{\text{DP,dry}}$	-70	$^{\circ}\text{C}$	[33]
Kompression	η_{CMP}	84	%	[175]
	$T_{\text{in}}^{\text{CMP}}$	30	$^{\circ}\text{C}$	Annahme
	$T_{\text{out}}^{\text{CMP}}$	140	$^{\circ}\text{C}$	[38]
	ψ_{stage}	2,96	-	[38]

In Tabelle 4.5 sind die Parameter für die Modellierung der Gasaufbereitung aufgelistet. Darüberhinausgehende Parameter werden bei den Simulationsergebnissen spezifiziert.

Systemwirkungsgrad von Elektrolyseuren

Aus dem Systemmodell lässt sich der momentane Systemwirkungsgrad des Elektrolyseurs anhand von Gleichung (4.114) bestimmen. Er unterscheidet sich vom Stackwirkungsgrad aus Gleichung (4.55) in der Berücksichtigung der Peripheriekomponenten des Elektrolyseurs. Dazu zählen die Leistungselektronik, die Temperaturregelung, die Pumpen, die Gastrocknung und die Gaskompression. Für die Leistungselektronik wird ein konstanter Wirkungsgrad angenommen, durch den die elektrische Aufnahmeleistung des Elektrolyseurs dividiert wird. Das thermische Wärmemanagement wird nach Gleichung (4.112) als elektrisches Leistungsäquivalent $P_{\text{el}}^{\text{THM}}$ für anodische und kathodische Heizleistung $\dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{an/cat}}$ sowie Kühlleistung $\dot{Q}_{\text{cool}}^{\text{an/cat}}$ berechnet. Zur erforderlichen Pumpleistung tragen nach Gleichung (4.113) die Umwälzpumpen und die Speisepumpe bei.

$$P_{\text{el}}^{\text{THM}} = \dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{an}} + \dot{Q}_{\text{HT}}^{\text{cat}} + \frac{\dot{Q}_{\text{cool}}^{\text{an}} + \dot{Q}_{\text{cool}}^{\text{cat}}}{K_{\text{cool}}} \quad (4.112)$$

$$P_{\text{el}}^{\text{PMP}} = P_{\text{cyc,an}}^{\text{PMP}} + P_{\text{cyc,cat}}^{\text{PMP}} + P_{\text{feed}}^{\text{PMP}} \quad (4.113)$$

$$\eta_{\text{system}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot LHV_{\text{H}_2}}{\frac{P_{\text{el}}}{\eta_{\text{PS}}} + P_{\text{el}}^{\text{THM}} + P_{\text{el}}^{\text{PMP}} + P_{\text{el}}^{\text{DRY}} + P_{\text{el}}^{\text{CMP}}} \quad (4.114)$$

Durch die Berücksichtigung des momentanen Gesamtwirkungsgrades des Elektrolyseurs können die Auswirkungen spezifischer Betriebsbereiche zeitaufgelöst bewertet werden. Außerdem kann die tatsächlich zur Wasserstoffproduktion verwendete Strommenge aus der Stromverfügbarkeit anwendungsnah bestimmt werden.

4.2.4 Modellierung der Regelungen

Dynamische Effekte an realen Elektrolyseuren ergeben sich nicht ausschließlich aufgrund konstruktionsbedingter, physikalischer Trägheit, sondern ebenfalls durch die Güte der implementierten Prozessregleinrichtungen. Das vorgestellte Simulationsmodell umfasst Regelungen für die Temperaturen am Ausgang des Elektrolyseestacks, den Füllstand in den Gas-Wasser-Abscheidern und den Druck der Produktgase. In diesem Abschnitt werden die Struktur der Regelkreise und die Parametrisierung der Regelelemente im MATLAB-Simulink-Modell vorgestellt.

Temperaturregelung

Um die Temperaturregelung des Referenzteststandes im Simulationsmodell abzubilden, wird ein Regelungskonzept mit Vorsteuerung aus Abbildung 4.8 implementiert. Wie im realen System wird die Wassertemperatur am Ausgang der Elektrolyseestacks durch eine betriebspunktabhängige aktive Ansteuerung von Heizung und Kühlung geregelt. Da der Wärmeeintrag der Elektrolysezellen im dynamischen Betrieb stark veränderlich und damit ein effektives Einregeln der Temperatur sehr herausfordernd ist, gibt die Vorsteuerung den instantanen Bedarf an Heiz- beziehungsweise Kühlleistung vor. Dazu wird die Zellspannung anhand der Sollwerte der Temperatur sowie den Istwerten von Druck und Stromdichte berechnet und die Wärmeproduktion im Stack im Sollbetriebszustand mit Gleichung (4.56) abgeschätzt. Ein negativer Wärmebedarf steuert die Kühlung und ein positiver Wärmebedarf die Heizung an. Die Stellgrößen sind durch die maximalen Kühl- und Heizleistungen begrenzt.

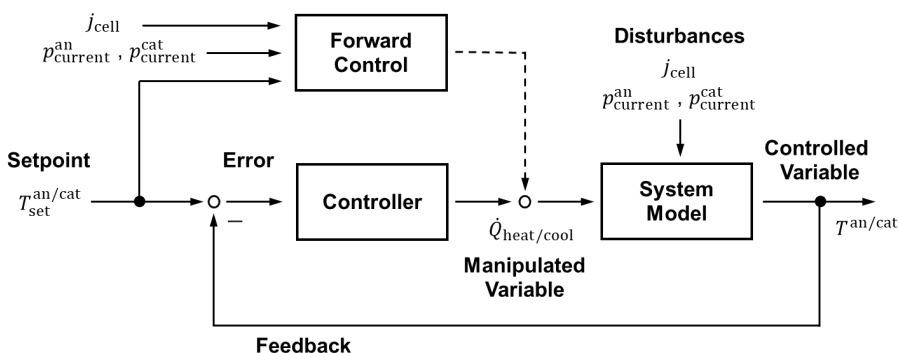


Abbildung 4.8: Regelkreisstruktur für die Temperaturregelung inklusive Vorsteuerung

Thermische Störgrößen ergeben sich aus den dissipativen Wärmeverlusten der Wasserströmung in den Kreisläufen des Elektrolyseurs, vor allem aber aus dem dynamischen

Betrieb. Die Systemkomponenten und die Elektrolysestacks dämpfen durch ihre thermische Trägheit die Temperaturantwort auf den dynamischen Wärmeeintrag ab. Des Weiteren entscheiden neben der Einstellung des Temperaturreglers die Dimensionierung von Heizung und Kühlung sowie mögliche Trägheit durch Rohrleitungslängen und Umwälzraten über die Schnelligkeit der Temperaturreückführung im dynamischen Betrieb. Der Einfluss dieser Faktoren wird durch die Variation von Simulationsparametern modellgestützt untersucht. Die Regelparameter der Temperaturregelung sind Tabelle 4.6 zu entnehmen.

Füllstandsregelung

Die Füllstände der Gas-Wasserabscheider müssen im dynamischen Betrieb durch Regelung der Wasserablass- beziehungsweise -nachfüllströme stabilisiert werden. Da Aktoren wie Ventile und die Speisepumpe in realen Systemen träge auf die Änderung der Stellgröße reagieren, ergeben sich unmittelbar nach Betriebspunktwechseln Schwankungen im Füllstand. Dadurch können sich zum einen negative Auswirkungen auf die Regelung des Gasdrucks und zum anderen Beeinträchtigungen der Trennleistung bis hin zum Überlaufen oder Trockenlaufen des Abscheiders ergeben. Deshalb wird die Füllstandsregelung im hier vorgestellten Simulationsmodell berücksichtigt und anhand des Regelkreises in Abbildung 4.9 implementiert.

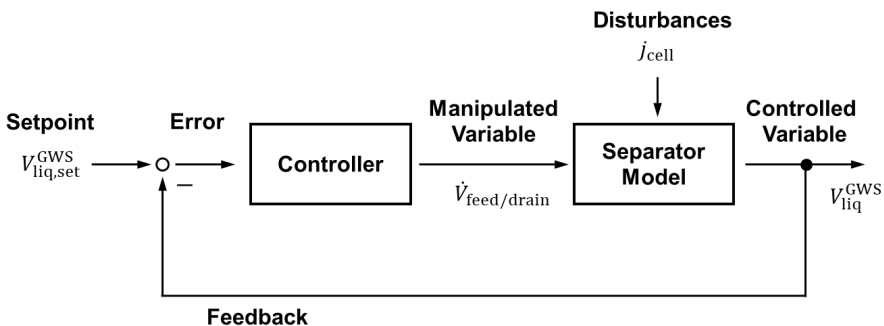


Abbildung 4.9: Regelkreisstruktur für die Füllstandsregelung der Gas-Wasser-Abscheider

Der Sollwert des Wasservolumens im Abscheider $V_{liq,set}^{GWS}$ ergibt sich im Modell aus dem Produkt von vorgegebenem prozentualen Füllstand φ_{set}^{GWS} und Gesamtvolumen V^{GWS} des Abscheiders. Die Füllstandsregler regeln den Nachfüllvolumenstrom \dot{V}_{feed} des anodenseitigen Abscheiders und den Auslassvolumenstrom \dot{V}_{drain} des kathodenseitigen Abscheiders. Als Störgröße geht primär die Änderung der Wasserbilanz bei signifikanten Betriebspunktwechseln ein.

Druckregelung

Die hochdynamischen Änderungen der Gasproduktion erfordern sehr kurze Schaltzeiten von Regelventilen, um den Gasdruck im Elektrolyseur konstant zu halten. Zusätzlich bestimmt das gesamte Gasvolumen im Elektrolyseur vor dem Regelventil das Ausmaß der Abweichungen des Gasdrucks vom Sollwert in welcher Zeitspanne maximal möglich sind. Außerdem wirken Füllstandschwankungen als Störgrößen im Regelkreis der Druckregelung. Durch eine verstetigende Druckregelung sollen mögliche mechanische Beanspruchungen der Bauteile vermieden und konstante Betriebsbedingungen erzeugt werden. Abbildung 4.10 zeigt den für Anoden- und Kathodenkreislauf verallgemeinerten Regelkreis der Druckregelstrecke. Als Sollwert dienen der vorgegebene Druck $p_{\text{set}}^{\text{an/cat}}$ auf der Anoden- respektive Kathodenseite. Als Stellgröße wird die aus dem Elektrolyseur ausgeschleuste Gasmenge $\dot{n}_{\text{vent}}^{\text{GWS}}$ benutzt. Diese Größe geht – wie in Gleichung (4.72) beschrieben – in die Stoffmengen- und Druckbilanzen der jeweiligen Abscheider ein. Ziel ist es, den aktuellen Druck des Gases $p_{\text{current}}^{\text{an/cat}}$ hinter dem Druckregelventil möglichst in Übereinstimmung mit den Sollwerten zu bringen.

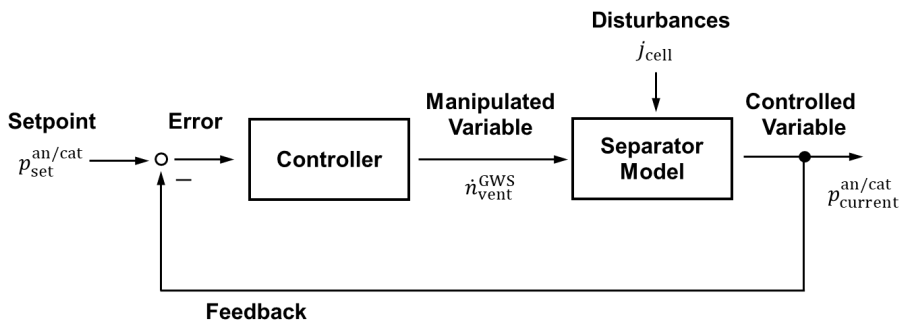


Abbildung 4.10: Regelkreisstruktur für die Gasdruckregelung

Die Parameter der im Simulationsmodell eingesetzten Regler sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Für Temperatur-, Füllstands- und Druckregler wurden proportional-integrale Regelglieder verwendet.

Tabelle 4.6: Regelparameter für die Temperatur-, Füllstands- und Druckregelungen

Regelung	Parameter	Anode	Kathode
Temperatur	P	20	30
	I	0,1	0,1
	D	0	0
Füllstand	P	100	100
	I	0,1	0,1
	D	0	0
Druck	P	30	10
	I	0,1	0,1
	D	0	0

Parameter der Regler: P: proportional, I: integrierend, D: differenzierend

Die Einstellung der Regelparameter wird im Zuge der Modellvalidierung anhand der experimentellen Daten vorgenommen. Die Regelparameter werden während der Simulationen konstant gehalten.

4.2.5 Skalierung von Elektrolyseuren

Anhand der vorgestellten Modellgleichungen soll in der Folge das dynamische Systemverhalten von Elektrolyseuren unterschiedlicher Leistungsklassen simulationsgestützt untersucht werden. Die Skalierung von Elektrolyseuren wird dabei durch realitätsnahe Modellparameter hinsichtlich der System- und Stackkomponenten abgebildet. Dazu wird in diesem Abschnitt eine vereinfachte Auslegungsmethode für PEM-Wasserelektrolyseure vorgestellt. Sie basiert zum Teil auf heuristischen Abschätzungen, die auf bestehenden Systemen am IEK-14 basieren, deren technischer Aufbau und Auslegung bekannt ist. Zu diesem Zweck wurden drei Systeme mit elektrischen Aufnahmeleistungen von 30 kW_{el}, 100 kW_{el} und 400 kW_{el} untersucht. Die Skalierung in den Megawatt-Bereich wird anhand einer Extrapolation dieser Eigenschaften auf Elektrolyseestacks mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 750 kW_{el} und 1 MW_{el} vollzogen. Eine detaillierte Auslegung wird nicht beabsichtigt, vielmehr soll eine Methode vorgestellt werden, mit der charakteristische Parameter abgeschätzt werden können, die bei der Skalierung von Elektrolyseuren auftreten.

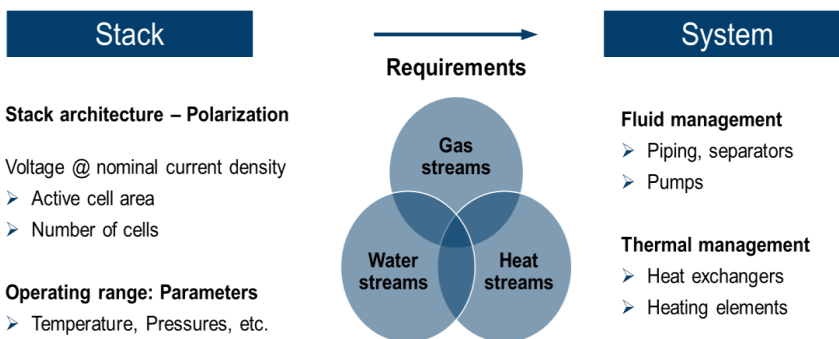


Abbildung 4.11: Vorgehensweise bei der Auslegung von Elektrolyseuren von Stack zu System

Die grundlegende Vorgehensweise bei der Auslegung von Elektrolyseuren ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Ausgehend von der Polarisation der Elektrolysezellen erfolgt zunächst die Festlegung eines Nennbetriebspunktes. Dabei muss ein Kompromiss zwischen höheren Leistungsdichten bei hohen Zellspannungen – beziehungsweise Stromdichten – und niedrigeren Wirkungsgraden bei gleichzeitig oftmals höherer Zelldegradation gefunden werden. Die Dicke der Membran, die Katalysator- und Zellkomponenten sowie die Stackassemblierung beeinflussen die Überspannungen, die in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wurden. Großen Einfluss auf die Zellpolarisation haben dabei ebenfalls die angestrebten Betriebsbedingungen. In dieser Arbeit wird für die Auslegung von einer maximal zulässigen Temperatur von 80 °C und einem Druckbetrieb bei weniger als 50 bar ausgegangen. Mit dem

Nennbetriebspunkt kann anschließend die Auslegung der Elektrolysestacks erfolgen, bei der Zellfläche und -anzahl so festgelegt werden, dass die angestrebte Nennleistung erreicht wird. Mittels bekannter Komponenten aus Referenzsystemen wird in dieser Arbeit eine Abschätzung der Wärmekapazität der Stacks durchgeführt. Nach der Auslegung der Stacks können die Anforderungen an die Systemauslegung bestimmt werden. Solche Anforderungen ergeben sich für das System aus Gas-, Wasser- und Wärmeströmen, entsprechend derer die Systemkomponenten dimensioniert werden müssen. Die fluidbezogenen Auslegungsgrößen resultieren gasseitig aus der Stromdichte im Nennbetriebspunkt und wasserseitig aus dem Wasserbedarf für die elektrochemische Wasserspaltung und dem thermischen Wasserbedarf zur Kühlung der Zellen. Dementsprechend müssen Gas-Wasser-Abscheider und Rohre für die zu transportierenden Fluidströmungen ausgelegt werden. Des Weiteren werden die minimal erforderlichen Leistungen von Wärmeübertragern und Heizelementen bestimmt, die für die Temperaturregelung benötigt werden. Ergänzend wird eine Abschätzung der Wärmekapazität der Ionenaustauscher vorgenommen.

Zellfläche und -anzahl

Bei der Skalierung der Zellfläche muss zum einen die Medienversorgung sowie -abführung sichergestellt werden und zum anderen müssen fertigungstechnische Aspekte berücksichtigt werden. Als Ausgangspunkt für die Skalierung in dieser Arbeit wurden Zellflächen, Zellanzahlen und Membrandicken der am Forschungszentrum Jülich (IEK-14) bestehenden Systeme bis 400 kW_{el} und der extrapolierten Systeme mit Aufnahmeleistungen bis 1 MW_{el} vergleichend in Tabelle 4.7 nebeneinandergestellt.

Tabelle 4.7: Zell- und Stackparameter für die Auslegung der Elektrolysestacks; zur besseren Vergleichbarkeit werden Simulationen des Aufheizvorgangs mit derselben Membrandicke vorgenommen

Nennleistung kW _{el}	Membrandicke µm	Zellfläche cm ²	Zellanzahl -
5	50	100	8
50	200 / 50*	300	27
400	50	1056	73
750	50	2220	64
1000	50	3000	53

Für die Stacks der höheren Leistungsklassen wird eine dem aktuellen Entwicklungsstand entsprechende Membrandicke von 50 µm angenommen. Durch die Skalierung der

geometrischen Zellfläche von 17,64 cm² bei einem 1 kW_{el}-Stack, über 1056 cm² bei 400 kW_{el} bis hin zu 3000 cm² bei einem 1 MW_{el}-Stack kann die Zellanzahl in einem annehmbaren Bereich gehalten werden. Für die Simulation des Aufheizvorgangs von Elektrolyseuren in Abschnitt 6.2 werden fiktive 50 kW_{el}-Elektrolysestacks mit gleicher Zellfläche und -anzahl verwendet, die – wie alle anderen simulierten Stacks – mit 50 µm Membranen ausgestattet sind. Dadurch wird eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse insbesondere bei Aufheizen unter Teillast gewährleistet.

Elektrolysestacks

Insbesondere zur Bestimmung der Wärmekapazitäten und Wärmeverluste der Elektrolysestacks werden die Beiträge der Stackkomponenten ermittelt, die in Abbildung 2.3 vorgestellt wurden. Die Auslegung erfolgt auf Basis der Referenzdaten der bekannten Systeme und anschließender Extrapolation für die größeren Stacks. Die verwendeten Daten sind tabellarisch Anhang 9.3 zu entnehmen.

Tabelle 4.8: Materialeigenschaften der Stackkomponenten

Werkstoff	Dichte g cm ⁻³	Wärmekapazität J kg ⁻¹ K ⁻¹	Komponenten -	Quellen
Edelstahl	8,00	500	Endplatten	[159]
Titan	4,50	522	Bipolarplatten	[159]
Kupfer	8,96	385	Stromsammler	[159]
PEEK	1,51	1050	Rahmen, Isolationsplatten	[160]

Mittels Gleichung (2.27) kann die Wärmekapazität der auszulegenden Elektrolyseure berechnet werden. Für bestehende Systeme können dabei die Massen der realen Komponenten verwendet werden, während für die neu ausgelegten Systeme zunächst heuristisch Bauteilabmessungen abgeschätzt und deren Massen berechnet werden müssen. Aufgrund ihrer relativ zu den anderen Stackkomponenten geringen Massen bleiben die Membran-Elektroden-Einheiten und die porösen Transportschichten hierbei unberücksichtigt. Die verwendeten Dichten und Wärmekapazitäten sind in Tabelle 4.8 ebenso wie die Zuordnung der Materialien zu den jeweiligen Komponenten aufgelistet.

Neben den Konstruktionsmaterialien des Stacks trägt auch das Wasser in den Hohlräumen im Inneren zur Wärmekapazität bei. Da die konstruktive Ausführung der Fluidtransportstrukturen einen großen Einfluss auf die Wassermenge im Inneren hat und eine allgemeine Beschreibung nicht möglich ist, wird der Wasseranteil der Referenzstacks bezogen auf das äußere Volumen

der Zellrahmen während der Skalierung konstant gehalten. Der Hohlraum in beiden 50 kW_{el}-Stacks wurde durch vollständiges Befüllen mit Wasser und Messen der benötigten Wassermenge zu 2,65 l jeweils für die Anoden- und Kathodenseite bestimmt. Dies entspricht einem Hohlraumanteil der Stacks von 65 %, der für die anderen Systeme als konstant angenommen wird.

Gas-Wasser-Abscheider

Die Auslegung der Gas-Wasser-Abscheider wird in dieser Arbeit anhand der Methodik von Steinfartz [176] vorgenommen. Nur durch ein ausreichendes Abscheidevolumen und -design können die Mehrphasenströmungen zuverlässig in getrennte Gas- und Wasserströmungen aufgeteilt werden. In dieser Arbeit werden Anoden- und Kathodenabscheidebehälter gleich groß dimensioniert und in senkrechter Ausführung ausgelegt. Grundlage für die Auslegung sind die Gas- und Wasserströme am Ausgang der Stacks unter Maximallast. Anschließend wird der Abscheidevorgang über dimensionslose Kennzahlen beschrieben und der minimal benötigte Durchmesser der Abscheider bestimmt. Hierzu wird eine Verweilzeit des Wassers im Behälter von 30 s gefordert, um eine vollständige Abscheidung von Gasblasen zu ermöglichen. Schließlich wird eine geometrische Ähnlichkeit zu den Abscheidebehältern des Referenzteststandes angenommen und dadurch final Volumen, Masse und Oberfläche bestimmt. Die berechneten Abmessungen und Auslegungsgrößen der Gas-Wasser-Abscheider sind in Anhang 9.3.2 aufgeführt.

Rohre

Auch die Auslegung des Durchmessers der wasserführenden Rohre von Elektrolyseuren basiert auf den Fluidströmen unter Maximallast. Der maximale Volumenstrom \dot{V}_{\max} bei einer zulässigen Wassergeschwindigkeit u_{\max} von 2 m s⁻¹ in den Rohren, die im Sanitär- und Heizungsbau üblich ist [177], ergibt sich aus Gleichung (4.115). Umgekehrt lässt sich mit dieser Gleichung der minimal benötigte Rohrdurchmesser d_{pipe} berechnen.

$$\dot{V}_{\max} = \frac{\pi}{4} d_{\text{pipe}}^2 \cdot u_{\max} \quad (4.115)$$

Der resultierende Zusammenhang zwischen maximal zulässigem Volumenstrom und Rohrdurchmesser ist in Abbildung 4.12 wiedergegeben. Die längenspezifischen Massen und Durchmesser für nichtrostende Edelstahlrohre werden DIN EN ISO 1127 [178] entnommen und sind ebenfalls in Abbildung 4.12 eingetragen. Für die Auslegung wurden anhand der durch die Norm vorgeschriebenen Größen empirische Gleichungen aufgestellt, um übermäßige Unstetigkeiten der Rohrparameter der Elektrolyseure untereinander durch mögliche Querschnittssprünge zu vermeiden.

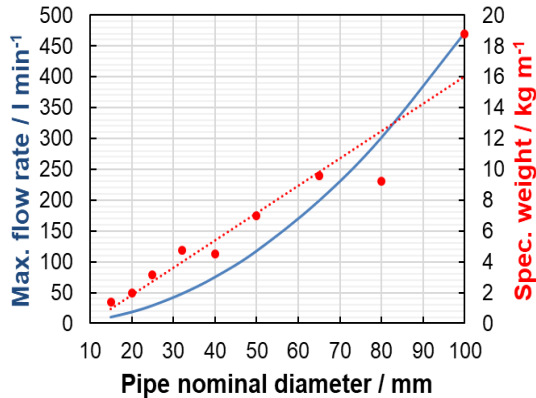


Abbildung 4.12: Auslegungskennfeld der Rohre nach DIN EN ISO 1127 [181]

Neben dem Rohrdurchmesser soll auch die Länge der verwendeten Rohre mit der elektrischen Aufnahmeleistung skaliert werden. Dazu wird der Fußabdruck des gesamten Elektrolyseurs verwendet. Nach Gleichung (4.114) ergibt sich die Gesamtrohrlänge l_{pipes} aus dem Vierfachen der Summe aus Länge l_{sys} und -Breite b_{sys} des Systems. Die Formel basiert auf den verbauten Rohrlängen an den 30 kW_{el}- und 100 kW_{el}-Referenztestständen.

$$l_{\text{pipes}} = 4 \cdot (l_{\text{sys}} + b_{\text{sys}}) \quad (4.116)$$

Die tatsächliche Rohrlänge am 100 kW_{el}-Teststand beträgt 15,40 m; die Abschätzung nach Gleichung (4.114) ergibt 16,00 m. Durch die konservative Abschätzung der Rohrlänge werden Bögen und Verbindungsstücke berücksichtigt.

Wasserumwälzraten

Die Wasserumwälzraten im Elektrolyseur müssen ausreichend sein, um einen effektiven Abtransport von Produktgasen und Wärme aus dem Elektrolysestack sicherzustellen. Der Wärmeabtransport stellt größere Anforderungen an die Umwälzrate als der elektrochemische Wasserbedarf.

$$\dot{v}_{\text{th,min}} = \frac{(U_{\text{cell,max}} - U_{\text{th}}) \cdot j_{\text{cell,max}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{p,H}_2\text{O}} \cdot \Delta T_{\text{max}}} \quad (4.117)$$

Die minimal erforderliche Umwälzrate $\dot{v}_{\text{th,min}}$ wird anhand der Wärmebilanz um den Elektrolysestack berechnet, bei der die elektrochemisch dissipierte Wärme laut Gleichung (4.117) vollständig an die Wasserströme auf der Anoden- und Kathodenseite abgegeben wird. Die durch die Wärmezufuhr resultierende maximal zulässige Temperaturerhöhung ΔT_{max} zwischen Ein- und Ausgang kann als Grundlage für die Auslegung

des Umwälzbedarfs und der Kühlkapazität genutzt werden. Grigoriev et al. bescheinigen einer maximalen Temperaturerhöhung von 3 K den besten Kompromiss zwischen Wärmeaustrag und Umwälzrate an kleinen Elektrolysezellen [36]. Für die Skalierung in dieser Arbeit wird für ΔT_{\max} ein Wert von 5 K angenommen. Durch anschließende Multiplikation mit der gesamten Zellfläche der Stacks aus Gleichung (4.51) werden die absoluten Umwälzraten aus dem spezifischen Wert von $\dot{v}_{\text{th,min}}$ erhalten.

Wärmeübertrager

Die Wärmeübertrager müssen ausreichend dimensioniert sein, um ein Überhitzen des Elektrolyseurs zu vermeiden. Als Auslegungsgrundlage können der Nennbetriebspunkt oder die Maximallast verwendet werden. Gemäß der Definition der Betriebsbereiche von Elektrolyseuren bestimmt die Dimensionierung der Wärmeübertrager maßgeblich die Überlastfähigkeit dieser Systeme.

$$C_{\text{HX}} = j_{\text{cell,nom}} A_{\text{cell}} n_{\text{cell}} (U_{\text{cell,nom}} - U_{\text{th}}) \quad (4.118)$$

In dieser Arbeit werden die Wärmeübertrager nach Gleichung (4.118) auf die Stromdichte und Zellspannung im Nennbetriebspunkt ausgelegt. Anschließend muss beachtet werden, ob der Elektrolyseur – wie in dieser Arbeit angenommen – zwei Wasserkreisläufe besitzt oder über einen einzelnen Kreislauf versorgt wird. Bei zwei Wasserkreisläufen bringen zwei kleiner dimensionierte Wärmeübertrager die Gesamtleistung gemeinsam auf.

$$C_{\text{HX,gas}} = \dot{n}_{\text{gas}} c_{\text{p,gas}} (T_{\text{el,max}} - T_{\text{out}}) \quad (4.119)$$

Gaskühler, die beispielsweise nach den Gas-Wasserabscheidern für eine Kondensation von Wasserdampf aus den Produktgasströmen verwendet werden, können nach Gleichung (4.119) ausgelegt werden. Der zu kühlende Gasstrom \dot{n}_{gas} kann anhand des Faradayschen Gesetzes laut Gleichung (2.8) bei der maximalen Stromdichte bestimmt werden. Die Kühlleistung der Gaskühler $C_{\text{HX,gas}}$ ergibt sich aus dem zu kühlenden Gasstrom \dot{n}_{gas} , der Wärmekapazität des Gases $c_{\text{p,gas}}$ und der Differenz aus der maximalen Betriebstemperatur $T_{\text{el,max}}$ und der Ausgangstemperatur T_{out} .

Heizelemente

Als Kriterium für die Dimensionierung der Heizung von Elektrolyseuren werden in dieser Arbeit nach Gleichung (4.120) die dissipativen Wärmeverluste bei der maximalen Betriebstemperatur $T_{el,max}$ und minimalen Umgebungstemperatur $T_{amb,min}$ definiert. Folglich soll die Heizung in der Lage sein, den Elektrolyseur auf Betriebstemperatur zu bringen oder zu halten, auch wenn kein Wasserstoff produziert wird. Die dissipativen Wärmeverluste des gesamten Systems werden über den entsprechenden thermischen Widerstand $R_{th,sys}$ berücksichtigt.

$$C_{HT} = \frac{T_{el,max} - T_{amb,min}}{R_{th,sys}} \quad (4.120)$$

Durch Überdimensionierung der Heizung kann der Aufheizvorgang von Elektrolyseuren verkürzt und das dynamische thermische Systemverhalten effektiver geregelt werden.

Ionenaustauscher

Die Auslegung von Gehäusen für Ionenaustauscher hängt stark von den verwendeten Materialien ab. Deshalb wurde für die Skalierung ein heuristischer Ansatz gewählt, der sich am Referenzteststand orientiert. Als Kriterium für die Wahl des Durchmessers des Ionenaustauschers wurde die mittlere Geschwindigkeit durch das Ionenaustauscherbett bei der Nennumwälzrate $u_{IX,nom}^{ref}$ mit $3,3 \text{ cm s}^{-1}$ als konstant angenommen. Für die jeweiligen Umwälzraten \dot{V}_{cyc} der auszulegenden Systeme ergibt sich der Durchmesser des Ionenaustauscherbetts nach Gleichung (4.121), die durch den Parameter n_{IX} auch bei Verwendung mehrerer Ionenaustauscher gültig ist. Des Weiteren wird geometrische Ähnlichkeit der Ionenaustauscher zum Referenzsystem angenommen, weshalb die Höhe der Gehäuse der Ionenaustauscher H_{IX} mit Gleichung (4.122) berechnet werden kann. Die Oberfläche der Ionenaustauscher S_{IX} kann über Gleichung (4.123) bestimmt werden.

$$D_{IX} = \sqrt{\frac{\pi \dot{V}_{cyc}}{4 u_{IX,nom}^{ref} \cdot n_{IX}}} \quad (4.121)$$

$$H_{IX} = 1,875 \cdot D_{IX} \quad (4.122)$$

$$S_{IX} = D_{IX} \cdot \pi \cdot H_{IX} \quad (4.123)$$

Füllung und Wandstärke der Behälter der Ionenaustauscher bestimmen ihre Wärmekapazität entscheidend, weshalb eine allgemeingültige Auslegung nicht möglich ist. Als Abschätzung wird anhand der Daten vom Referenzsystem angenommen, dass die Ionenaustauscher dieselbe Wärmekapazität beitragen wie die Verrohrung.

4.3 Zusammenfassung von Abschnitt 4

In diesem Abschnitt wurden die Versuche und das Simulationsmodell vorgestellt, mittels derer in der Folge der dynamische Betrieb von PEM-Elektrolyseuren untersucht wird. Die methodische Herangehensweise lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Der 100 kW_{el}-Referenzteststand wird thermisch im Temperaturbereich von 25 °C bis 75 °C und elektrochemisch im Stromdichtebereich bis 1,50 A cm⁻² und Zellspannungen bis 1,85 V charakterisiert. Die erforderlichen Parameter für die Modellierung von Einzelzellen, Elektrolysestacks und allen wesentlichen Systemkomponenten wurden identifiziert und werden nachfolgend für das Simulationsmodell genutzt.
- Verschiedene Aufheizstrategien für Elektrolyseure werden klassifiziert und eine Methodik zur Bewertung von energetischen und dynamischen Einflüssen anhand der dimensionslosen Aufheizzahl E hergeleitet.
- Mittels dreier charakteristischer Stromdichteprofile werden Einsatzszenarien von Elektrolyseuren am Teststand bei Stromdichten bis 2,00 A cm⁻² experimentell nachgebildet. Die zeitliche Auflösung des in den Stromdichtebereich normierten Windkraftprofils beträgt 1 s und die des Photovoltaikprofil 60 s. Ein synthetisches Stufenprofil mit Intervalllängen von 10 min bildet die Erbringung von Netzregelleistungen nach. Die Experimentaldaten besitzen eine zeitliche Auflösung von 2 s und werden für die Validierung des Simulationsmodells verwendet.
- Das entwickelte mathematische Modell und die Regelstrecken wurden in MATLAB-Simulink implementiert. Das Simulationsmodell bildet das dynamische Verhalten ganzer Elektrolysesysteme inklusive Gastrocknung und -kompression mit einer Auflösung von 0,5 ms ab.
- Durch die vorgestellte Methodik zur Skalierung von Elektrolyseuren kann auch das dynamische Verhalten größerer Systeme untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit werden Elektrolyseure mit Aufnahmeleistungen bis 1 MW_{el} betrachtet.

5 Parametrisierung und Validierung

Als Grundlage für die modellgestützte Analyse des dynamischen Betriebs von PEM-Elektrolyseuren wird der Referenzteststand in diesem Abschnitt hinsichtlich ausgewählter Aspekte experimentell charakterisiert. Dazu werden in Abschnitt 5.1 elektrochemische und thermische Parameter des Referenzsystems vorgestellt, die anschließend im Simulationsmodell verwendet werden. Mithilfe dieser Parameter werden in Abschnitt 5.2 thermoneutrale Betriebspunkte von Elektrolyseuren bestimmt, die eine besondere Bedeutung für den dynamischen Betrieb haben. Abschnitt 5.3 befasst sich mit der Validierung des Simulationsmodells anhand von Experimenten zur Systemantwort auf charakteristische Betriebsprofile. Zuerst wird dazu in Abschnitt 5.3.1 ein synthetisches Stufenprofil am Referenzteststand abgefahren und mit den zugehörigen Simulationsergebnissen verglichen. Die direkte Kopplung mit Erzeugerprofilen erneuerbarer Energiequellen wird zunächst in Abschnitt 5.3.2 am Beispiel eines Windkraftprofils untersucht, ehe in Abschnitt 5.3.3 die Kopplung mit einer Photovoltaikanlage betrachtet wird.

5.1 Parametrisierung des Simulationsmodells

Bei der Entwicklung von zuverlässigen Simulationsmodellen ist die Güte der verwendeten Modellparameter entscheidend. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt elektrochemische und thermische Parameter mit Hilfe des Referenzteststandes experimentell ermittelt. So kann die grundlegende Übereinstimmung des Simulationsmodells mit dem realen System sichergestellt werden. Hierzu wird soweit möglich auf eine analytische Beschreibung mittels physikalischer beziehungsweise thermodynamischer Parameter geachtet. Dadurch werden empirische Modelle für die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter generiert, die für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit auf andere Systeme unter ähnlichen Betriebsbedingungen übertragen werden können.

5.1.1 Elektrochemische Parameter

Die am Referenzsystem aufgenommenen temperaturabhängigen Polarisationskurven sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Experimentell ermittelte Messpunkte sind als Punkte dargestellt, während modellierte Zellspannungen als durchgezogene Linien eingetragen sind. Mit abnehmender Betriebstemperatur können zunehmende Zellspannungen beobachtet werden. Anhand der gleichfalls mit abnehmender Temperatur zunehmenden Steigungen im linearen Teil der Polarisationskurven ab dem mittleren Stromdichtebereich – beginnend bei etwa $0,50 \text{ A cm}^{-2}$ – wird ein ohmscher Widerstand als Ursache für dieses Verhalten deutlich. Dieser Widerstand wiederum lässt sich vornehmlich auf die Membranen der Elektrolysezellen

zurückführen, deren protonische Leitfähigkeit eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist [20; 21]. Andere ohmsche Widerstände von elektrischen Leitern und Kontaktwiderständen können als temperaturunabhängig angenommen werden, da ihr Beitrag zum Gesamtwiderstand von niedrigerer Ordnung ist, wie anhand der ermittelten Parameter aus Tabelle 5.1 nachvollzogen werden kann.

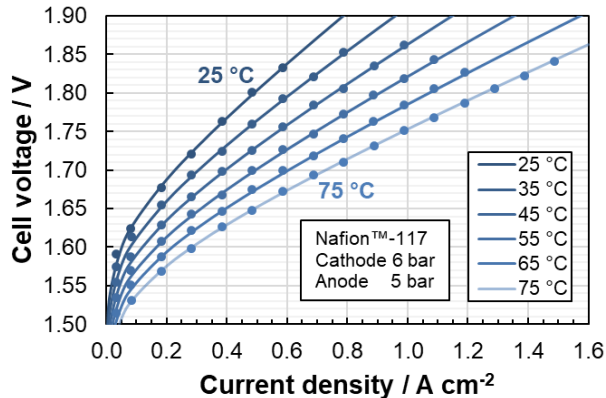


Abbildung 5.1: Temperaturabhängige Polarisationskurven der Referenz-Elektrolysestacks mit Nafion™-117-Membranen bei 6 bar Kathodendruck und 5 bar Anodendruck

Aus den gemessenen Polarisationskurven können durch numerische Ausgleichsrechnung Parameter ermittelt werden, die eine mathematische Beschreibung der Polarisation gemäß Abschnitt 2.1.3 erlauben. Die Ergebnisse der numerischen Parameterbestimmung für den Ladungstransferkoeffizienten und die Austauschstromdichte sind in Abbildung 5.2 in Abhängigkeit von der Zelltemperatur dargestellt.

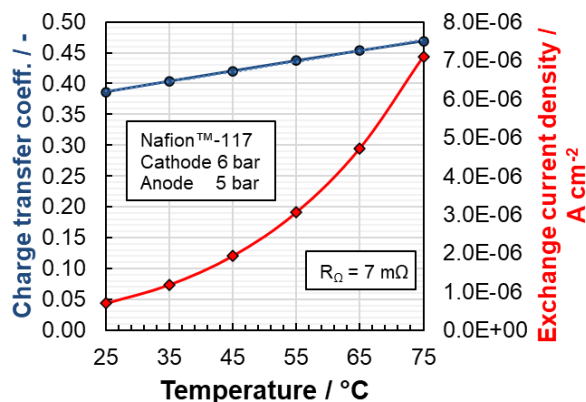


Abbildung 5.2: Experimentell bestimmte Parameter für das Zellpolarisationsmodell

Es zeigt sich eine schwächere Temperaturabhängigkeit des Ladungstransferkoeffizienten, der von 0,381 bei 25 °C bis auf 0,469 bei 75 °C ansteigt. Dieser Wertebereich entspricht der

erwarteten Größenordnung und zeigt zugleich, warum für den Ladungstransferkoeffizienten in vielen Modellen für Elektrolysezellen oft vereinfachend der konstante Wert 0,50 angenommen wird. Demgegenüber zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Temperatur, mit einem mehr als zehnfachen Anstieg von $7,00 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ bei 25 °C auf $7,11 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ bei 75 °C . Da die Austauschstromdichte häufig als einziger Anpassungsparameter bei der Modellierung der Aktivierungsüberspannung verwendet wird, finden sich in der Literatur über mehrere Größenordnungen verteilte Werte. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Parameter mit Literaturwerten bietet sich zur Validierung folglich nicht an. Gleichwohl liegt eine gute Übereinstimmung der Parameter mit anderen am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik charakterisierte Elektrolysezellen – wie zum Beispiel in [22] – vor.

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte elektrochemische Parameter

	Symbol	Wert	Einheit
Ladungstransferkoeffizient	$\alpha_{0,\text{ref}}$	0,381	-
	E_{A,α_0}	3,363	kJ mol^{-1}
Austauschstromdichte	$i_{0,\text{ref}}$	$7,00 \cdot 10^{-7}$	A cm^{-2}
	E_{A,i_0}	40,00	kJ mol^{-1}
Ohm'scher Vorwiderstand	R_0	7,00	$\text{m}\Omega \text{ cm}^2$

Anhand der in Tabelle 5.1 eingetragenen Parameter lässt sich die Polarisation der Elektrolysezellen des Referenzsystems mit Hilfe der Gleichungen wiedergeben.

5.1.2 Thermische Parameter

Das thermische Verhalten des Referenzteststandes wird aufbauend auf dem Verhalten der Elektrolysestacks analysiert. Das thermische Verhalten des gesamten Elektrolyseurs wird durch die in den Stacks ablaufenden elektrochemischen Prozesse diktiert, weshalb sich eine thermische Charakterisierung dieser Schlüsselkomponenten anbietet. In einem ersten Schritt werden dazu die temperaturabhängigen Wärmetransferkoeffizienten von Endplatten und Rahmen der Stacks bestimmt. Basierend auf diesen Koeffizienten wird anschließend der thermische Widerstand der Stacks und des gesamten Systems bestimmt. Zuletzt wird die konzentrierte Wärmekapazität des Systems mittels Abkühlexperimenten bestimmt und mit dem errechneten Wert verglichen.

Thermisches Verhalten von Elektrolysestacks

Der Aufheizvorgang von Elektrolysestacks wird in Abbildung 5.3 anhand von thermografischen Aufnahmen verdeutlicht. Da die Genauigkeit thermografischer Verfahren bezüglich absoluter Temperaturen begrenzt ist, sollen die hier beschriebenen Aufnahmen lediglich einen qualitativen Eindruck der ablaufenden Vorgänge vermitteln. Quantitative Untersuchungen an den Elektrolysestacks werden anschließend anhand von Temperatursonden gemacht.

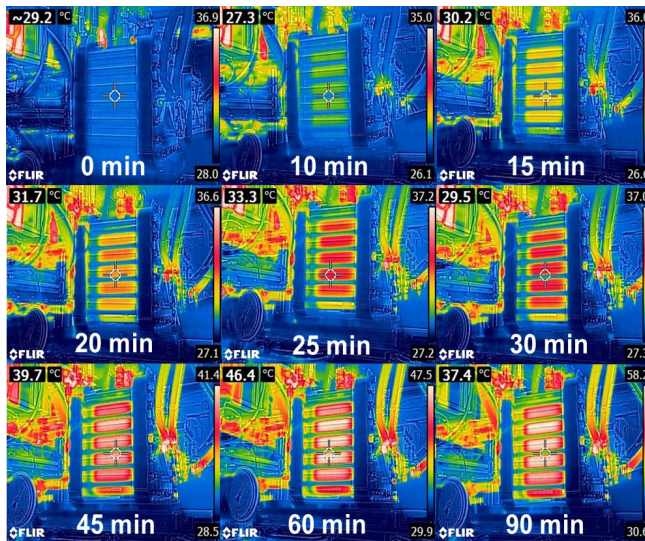


Abbildung 5.3: Wärmebildaufnahmen eines Elektrolysestacks während des Aufheizvorgangs

Zu Beginn der Messung befindet sich das gesamte System im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bei etwa 22 °C. In der Folge wird der Elektrolyseur im Teillastbetrieb V bei einer mittleren Zellspannung von 1,80 V und Zusatzbeheizung mit 4 kW_{th} auf die Betriebstemperatur von 75 °C gebracht. Innerhalb der ersten 15 Minuten zeigt sich zunächst, wie sich die Rahmen der Elektrolysezelle aus PEEK-Kunststoff und die im linken Bildbereich befindlichen Edelstahlrohre stärker als ihre Umgebung erwärmen. An den Endplatten selbst ist bis zu diesem Zeitpunkt keine Temperaturerhöhung zu beobachten, während sich die Stelle, an der die Stromkabel am Stromverteiler kontaktiert sind, sehr stark erwärmt. Dies ist auf die hohe Wärmeleitfähigkeit von Kupfer zurückzuführen, durch die Wärme direkt aus dem Stackinneren an die Oberfläche transportiert wird. Im weiteren Verlauf des Aufheizvorgangs nimmt die Temperatur der Rahmenflächen sukzessive zu und erreicht nach etwa 90 Minuten einen Gleichgewichtszustand. Die Endplatten heben sich auf den thermografischen Aufnahmen nicht von ihrer Umgebung ab; eine Erwärmung tritt dennoch auf, wird aber durch

die ständige automatische Anpassung der Farbskala der IR-Kamera bei jeder neuen Aufnahme verdeckt.

Die thermografischen Aufnahmen zeigen wiederholte Farbwechsel auf den Rahmenflächen der Elektrolysestacks, die auf die vor den Rahmen liegenden Zuganker zurückzuführen sind. Für die dahinter liegenden Rahmenoberfläche kann auf eine homogene Erwärmung geschlossen werden. Die Endplatten erwärmen sich ebenfalls gleichmäßig und erreichen niedrigere finale Temperaturen als die Rahmen. Für die Modellierung des Elektrolyseurs bietet es sich demnach an, temperaturabhängige, konvektive Wärmetransferkoeffizienten an Endplatten und Rahmen zu bestimmen und diese auf andere Komponenten zu übertragen. Dieses Vorgehen trifft auf Gas-Wasser-Abscheider, Rohre und Ionenaustauscher zu, die wie die Endplatten aus Edelstahl bestehen. Zudem erfahren alle Komponenten des Elektrolyseurs dieselbe Luftzirkulation wie die Elektrolysestacks, da sie sich in derselben Einhausung und Entlüftung befinden.

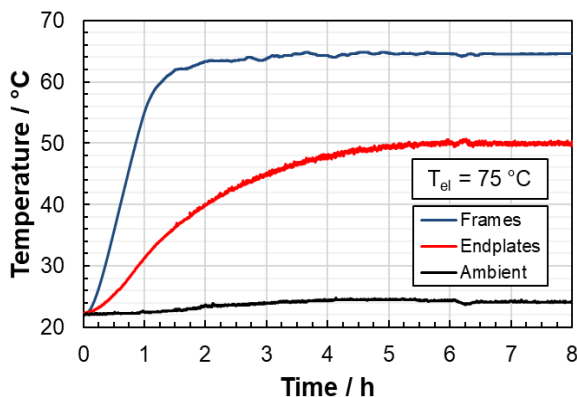


Abbildung 5.4: Temperaturverläufe an Endplatten und Rahmen eines 50 kW_{el}-Elektrolysestacks während des Aufheizens

Abbildung 5.4 zeigt die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen von Rahmen und Endplatten der Elektrolysestacks über den gesamten Aufheizvorgang des Prozesswassers im Elektrolyseur von 22 °C auf 75 °C. Beide Stacks verhalten sich thermisch nahezu identisch und weisen für die Oberflächentemperaturen der Rahmen einen deutlich schnelleren Aufheizvorgang auf als für die Endplatten. Während die Rahmen bereits nach etwa 120 Minuten eine näherungsweise stationäre Endtemperatur von 64 °C erreichen, benötigen die Endplatten etwa 5 Stunden, um eine annähernd konstante Temperatur von 50 °C anzunehmen. Der zeitliche Verzug ist nicht allein auf die größere Masse der Endplatten zurückzuführen, sondern durch die größere Wandstärke und die thermisch isolierende Wirkung der elektrischen Isolationsplatte zu erklären.

Da die Umgebungstemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die endgültige stationäre Temperatur der beiden Komponenten hat, ist sie ebenfalls aufgetragen. Über die Versuchsdauer hinweg bewegt sie sich im Bereich von 22 bis 24 °C und kann wegen nicht vorhandener Klimatisierung der Umgebung des Teststands nicht konstant gehalten werden. Solche Temperaturschwankungen wirken sich jedoch nicht negativ auf die Versuchsergebnisse aus, solange die Schwankungen sich in einem begrenzten Bereich bewegen. Die Umgebungstemperatur bei Erreichen der stationären Oberflächentemperaturen geht in die Bestimmungsgleichung der Wärmetransferkoeffizienten ein, weshalb der negative Einfluss schwankender Umgebungstemperaturen zumindest teilweise kompensiert wird.

Wärmetransferkoeffizienten

Das zuvor beispielhaft diskutierte Vorgehen zur experimentellen Bestimmung der Oberflächentemperaturen von Rahmen und Endplatten wurde auf den gesamten, für den Betrieb von Wasserelektrolyseuren relevanten Temperaturbereich von 25 °C bis 75 °C angewendet. Anhand der so gewonnenen Ergebnisse in Abbildung 5.5 a) wird eine linearere Abhängigkeit der Oberflächentemperaturen von der Betriebstemperatur deutlich. Die Bestimmtheitsmaße der entsprechenden linearen Regressionsfunktion betragen 0,999 und 0,996 für die Temperaturen von Rahmen respektive Endplatten. Die sich stationär einstellende Temperatur an der Rahmenoberfläche ist stets höher als die an den Endplatten. Je höher die Betriebstemperatur, desto größer ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Elementen. Die Differenz steigt von 2,9 K bei einer Betriebstemperatur von 35 °C auf 13,4 K bei einer Betriebstemperatur von 75 °C.

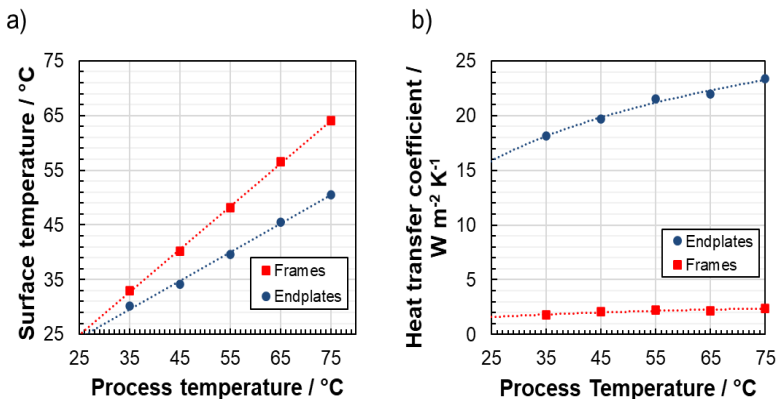


Abbildung 5.5: Auswertung der Temperaturverläufe in Form von a) Oberflächentemperaturen und b) Wärmetransferkoeffizienten an Endplatten und Rahmen der 50 kW_{el}-Elektrolysestacks

Aus den stationären Oberflächentemperaturen an Rahmen und Endplatten lassen sich die zugehörigen Wärmetransferkoeffizienten mittels Gleichung (4.4) bestimmen. Die Ergebnisse

sind in Abbildung 5.5 b) dargestellt und weisen für die aus Edelstahl gefertigten Endplatten deutlich größere Wärmetransferkoeffizienten auf als für die Rahmen aus PEEK. Dies ist vor allem durch die höhere Wärmeleitfähigkeit von Metallen im Vergleich zu polymerbasierten Werkstoffen zu erklären. Des Weiteren ist die Temperaturabhängigkeit des Wärmetransferkoeffizienten der Endplatten ausgeprägter als die der Rahmen. Im Temperaturbereich von 35 °C bis 75 °C steigt er von 18,13 auf 23,39 W m⁻² K⁻¹. Dem gegenüber steigert sich der Wärmetransferkoeffizient der Rahmen im selben Temperaturbereich lediglich von 1,78 auf 2,39 W m⁻² K⁻¹. Die Größenordnung der Koeffizienten passt gut zu gängigen Abschätzungen für den erzwungenen konvektiven Wärmetransfer von Edelstahl respektive Kunststoffen zu Luft. Für beide Wärmetransferkoeffizienten lassen sich empirische Gleichungen herleiten, anhand derer im untersuchten Temperaturbereich experimentell basierte Simulationen durchgeführt werden können. Gleichung (5.1) beschreibt den Wärmetransfer von Edelstahl zu Luft, wie er an den Endplatten bestimmt wurde und Gleichung (5.2) beschreibt den an den Rahmen gemessenen Wärmetransfer von PEEK zu Luft. Beide Formeln beziehen sich auf die Oberflächentemperaturen der jeweiligen Elemente i und j und nicht auf die Betriebstemperatur des Elektrolyseurs, weil so in der Modellierung der tatsächlich unter Berücksichtigung der vorliegenden Wandstärken und Materialien vorliegende Wärmetransferkoeffizient verwendet wird.

$$\alpha_{\text{SSt}}(T_s) = 6,77 \cdot \ln\left(\frac{T_{s,i} - 11,33}{0,52}\right) - 5,95 \quad (5.1)$$

$$\alpha_{\text{PEEK}}(T_s) = 0,73 \cdot \ln\left(\frac{T_{s,j} - 5,37}{0,78}\right) - 0,76 \quad (5.2)$$

Auf Basis der so gewonnenen Wärmetransferkoeffizienten können in der Folge der thermische Widerstand beziehungsweise die konvektiven Wärmeverluste von sehr unterschiedlichen Elektrolyseuren unter vergleichbaren Betriebsbedingungen berechnet werden.

Thermischer Widerstand

Zur Bestimmung des thermischen Widerstands von Elektrolyseuren werden am Referenzteststand zwei verschiedene Methoden erprobt, wie in Abschnitt 4.1.3 ausgeführt. Die erste Methode basiert auf den im vorigen Abschnitt vorgestellten konvektiven Wärmetransferkoeffizienten, die über Messungen von Oberflächentemperaturen an den Elektrolyseestacks bestimmt wurden. Die zweite Methode basiert auf der Einbringung einer definierten Wärmemenge in den Elektrolyseur und Bestimmung der dissipativen Wärmeverluste an die Umgebung, was durch Heizelemente oder stationären Elektrolysebetrieb realisierbar ist. In diesem Abschnitt werden die thermischen Widerstände aller Komponenten und des gesamten Elektrolyseurs zunächst rechnerisch über die experimentell ermittelten Wärmetransferkoeffizienten bestimmt. Anschließend werden die beiden Methoden zur direkten experimentellen Bestimmung der thermischen Widerstände miteinander verglichen.

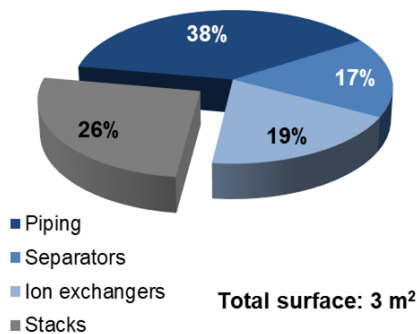


Abbildung 5.6: Oberflächenverteilung am 100 kW_e-Referenzteststand

In den thermischen Widerstand eines Systems gehen neben den konvektiven Wärmetransferkoeffizienten auch dessen thermische Oberflächen mit ein. Abbildung 5.6 stellt die relative Verteilung der thermischen Oberfläche des Referenzteststandes auf die Systemkomponenten dar. Insgesamt beträgt die thermische Oberfläche 3 m², wobei der größte Anteil durch die Rohrleitungen aufgebracht wird, die 38 % dieser Fläche ausmachen. Die Stacks tragen 26 % der Oberfläche bei. Der Rest verteilt sich auf die Ionenaustauscher mit 19 % und die Gas-Wasser-Abscheider mit 17 %. Bei den Stacks ist zu beachten, dass 35 % ihrer thermischen Oberfläche aus PEEK-Polymer besteht und nicht aus Edelstahl wie die restlichen Komponenten des Teststandes. Dies muss bei der Berechnung des thermischen Widerstandes nach Gleichung (2.28) durch den entsprechenden Wärmetransferkoeffizienten dieses Materials berücksichtigt werden.

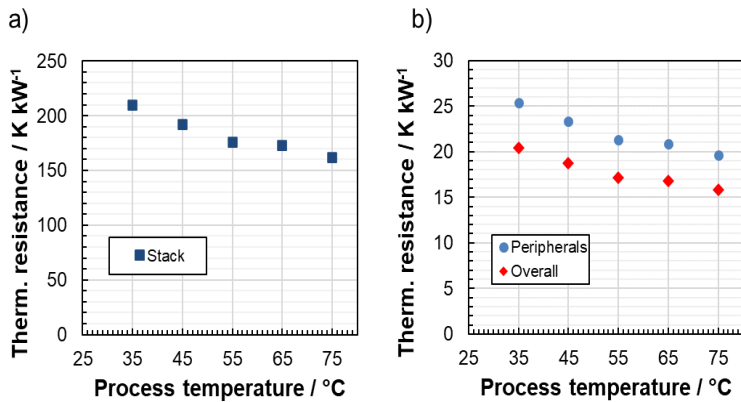


Abbildung 5.7: Berechnete thermische Widerstände des Referenzteststands für a) Stack sowie b) Peripheriekomponenten und Gesamtsystem

Mit den experimentell bestimmten Wärmetransferkoeffizienten am Referenzsystem und den thermischen Oberflächen aller Systemkomponenten lässt sich der thermische Widerstand berechnen. Abbildung 5.7 a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der thermischen Widerstände der Elektrolysestacks, der Peripheriekomponenten und des gesamten Systems. Der thermische Widerstand der Elektrolysestacks zeigt eine ausgeprägte Abnahme mit zunehmender Betriebstemperatur und sinkt von $210 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $162 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ergebnisse für die thermischen Widerstände der Peripheriekomponenten und den zusammengesetzten, gesamten thermischen Widerstand des Elektrolyseurs sind in Abbildung 5.7 b) dargestellt. Aufgrund der größeren Flächen sind diese Wärmeverluste im Vergleich zu den Elektrolysestacks deutlich höher und die thermischen Widerstände absolut betrachtet niedriger. Sie nehmen ebenfalls mit zunehmender Betriebstemperatur ab und sinken von $25,35 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $19,65 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Mit Gleichung (4.7) können die Wärmewiderstände von Elektrolysestack und Peripheriekomponenten zum thermischen Gesamtwiderstand des Elektrolyseurs zusammengeführt werden. Wie Abbildung 5.7 b) zu entnehmen ist, verhält sich der thermische Widerstand des gesamten Elektrolyseurs qualitativ ähnlich wie jener der Peripherie und sinkt von $20,4 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $15,8 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies entspricht Wärmeverlusten zwischen $2,45 \text{ kW}_{\text{th}}$ und $3,29 \text{ kW}_{\text{th}}$ in diesem Temperaturbereich.

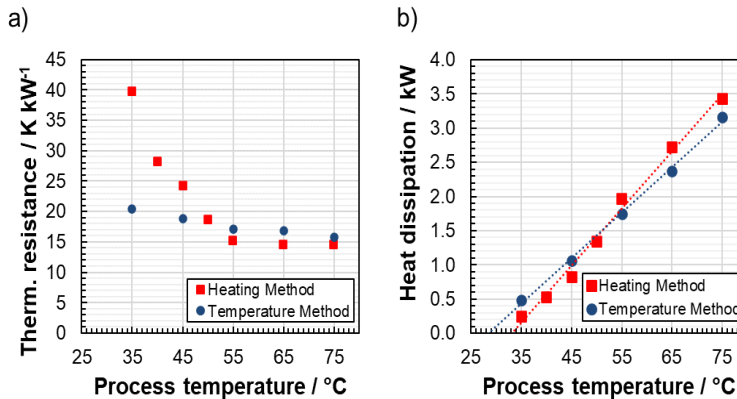


Abbildung 5.8: Vergleich der der thermischen Charakterisierungsmethoden für a) thermischen Widerstand und b) Wärmeverluste durch definierte Heizleistungen und Temperaturmessungen

Diese Ergebnisse zum thermischen Widerstand von Elektrolyseuren wurden rechnerisch auf Basis der experimentell ermittelten Wärmetransferkoeffizienten von Edelstahl und PEEK-Polymer generiert. Gegenüber der zweiten, in der Folge vorgestellten, Methode zur Bestimmung des thermischen Widerstands bietet dieser Ansatz den Vorteil, dass er für theoretische Untersuchungen auf andere Elektrolyseure übertragbar ist und zudem die Beiträge der einzelnen Systemkomponenten charakterisiert werden können.

Bei der zweiten Methode wird eine definierte Heizleistung in das System eingebracht und die Stabilisierung aller Oberflächentemperaturen am Elektrolyseur abgewartet. Im Gleichgewichtszustand entspricht der Wärmeeintrag den dissipativen Wärmeverlusten an die Umgebung. Aus diesen Wärmeverlusten lässt sich mit Gleichung (2.29) der thermische Gesamtwiderstand des Elektrolyseurs bestimmen. Eine separate Betrachtung einzelner Systemkomponenten und Übertragung auf andere Systeme ist mit dieser Methode nicht möglich.

Abbildung 5.8 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des thermischen Gesamtwiderstands des Elektrolyseurs mittels der zuvor diskutierten Methode über die Oberflächentemperaturen und der zweiten Methode über die Heizleistung. Wie Abbildung 5.8 a) zeigt, ergeben beide Methoden ähnliche thermische Widerstände für Betriebstemperaturen über 55 °C, die mit $24,2 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei 55 °C und $15,2 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei 75 °C etwas niedriger als die mit der anderen Methode bestimmten Werte sind. Bei den niedrigeren Temperaturen ergeben sich aus der Heizmethode deutlich höhere Werte, die mit $39,7 \text{ K kW}_{\text{th}}^{-1}$ bei 35 °C etwa doppelt so hoch sind, wie bei der Methode, die sich der Oberflächentemperaturen bedient. Diese Abweichungen entstehen dadurch, dass zur Berechnung des Wärmewiderstands lediglich die Temperatur des Wassers am Ausgang der

Elektrolysestacks und die eingebrachte Heizleistung genutzt werden. Diese Temperatur beschreibt den thermischen Zustand des Elektrolyseurs insbesondere bei niedrigen Temperaturen nur unzureichend, da sich Schwankungen der Umgebungstemperatur bei niedrigen Temperaturen des untersuchten Systems stärker auf die Messergebnisse auswirken als bei höheren Betriebstemperaturen. Zusätzlich führt die Division mit der Heizleistung in Gleichung (2.29) bei gegen Null strebender Heizleistung den thermischen Widerstand bei Annäherung der Betriebstemperatur an die Umgebungstemperatur zu unendlich hohen Werten. Folglich verstärken sich Messungenauigkeiten der Temperatur und der Heizleistung bei Betriebstemperaturen, die sich der Umgebungstemperatur annähern. Abbildung 5.8 b) zeigt die zugehörigen absoluten Werte für die Wärmeverluste des Referenzteststandes, die mittels der vorgestellten Methoden bestimmt wurden. Beide Methoden ergeben näherungsweise lineare Zusammenhänge zwischen Betriebstemperatur und Wärmeverlusten, die über punktierte Ausgleichsgeraden verdeutlicht werden. Die Methode über die Oberflächentemperaturen weist auf eine schwächere Temperaturabhängigkeit hin, was anhand der niedrigeren Steigung der Ausgleichsgeraden deutlich wird. Wird eine Extrapolation beider Ausgleichsgeraden zu Wärmeverlusten von 0 kW_{th} vorgenommen, so liegt bei der Temperaturmethode dieser Nulldurchgang bei $28 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei der Heizmethode bei $33 \text{ }^\circ\text{C}$.

Insgesamt zeigt sich eine größere Genauigkeit und Übertragbarkeit der aufwändigeren Methode zur Bestimmung der thermischen Widerstände über die Oberflächentemperaturen des Elektrolyseurs. Die Methode, die sich der Einbringung einer definierten Heizleistung in den Elektrolyseur bedient, ist jedoch für Untersuchungen an bestehenden Elektrolyseuren wesentlich praktikabler und ergibt für Betriebstemperaturen über $55 \text{ }^\circ\text{C}$ zufriedenstellende, mit den Ergebnissen der anderen Methode vergleichbare, Ergebnisse.

Konzentrierte Wärmekapazität

Die konzentrierte Wärmekapazität des Referenzteststandes wurde mittels eines Abkühlexperimentes bestimmt. Neben diesem experimentellen Ansatz wurde die gesamte Wärmekapazität des Teststandes rechnerisch bestimmt, um so diese Herangehensweise zu validieren und im Zuge der Skalierung von Elektrolyseuren in Abschnitt 6.1 anwenden zu können. Für den rechnerischen Ansatz müssen zunächst die thermischen Massen am Teststand ermittelt werden. Dabei kann zwischen der trockenen Masse an Edelstahl und dem Wasser in den jeweiligen Komponenten unterschieden werden. Nur solche Bauteile, die in direktem Kontakt mit dem Prozesswasser stehen, werden hierbei berücksichtigt. Abbildung 5.9 a) zeigt die Massenanteile der Edelstahlkomponenten am Referenzteststand, welche insgesamt 368 kg wiegen. Mit 51% tragen die Ionenaustauscher den größten Anteil zur Trockenmasse bei. Die Elektrolysestacks machen 26% der Trockenmasse aus; die Wärmeübertrager hingegen 11% . Sowohl die Verrohrung als auch die Gas-Wasser-

Abscheider machen 6 % der Trockenmasse aus. Wie in Abbildung 5.9 b) deutlich wird, gestaltet sich die Verteilung des Wassers im Teststand anders. Insgesamt liegen bei einer 65-prozentigen Füllung der Abscheidebehälter, die in den durchgeführten Experimenten den Sollwert darstellt, 33 Liter an Wasser vor. Davon befinden sich 34,5 % in den Abscheidebehältern, 32,5 % in den Stacks, 17,5 % in den Ionenaustauschern und 14,8 % in den Rohren. In den Plattenwärmetauschern befinden sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise nur 0,6 % des Wassers. Auf Basis dieser Daten kann die Wärmekapazität des Referenzteststandes rechnerisch mit Gleichung (2.27) abgeschätzt werden.

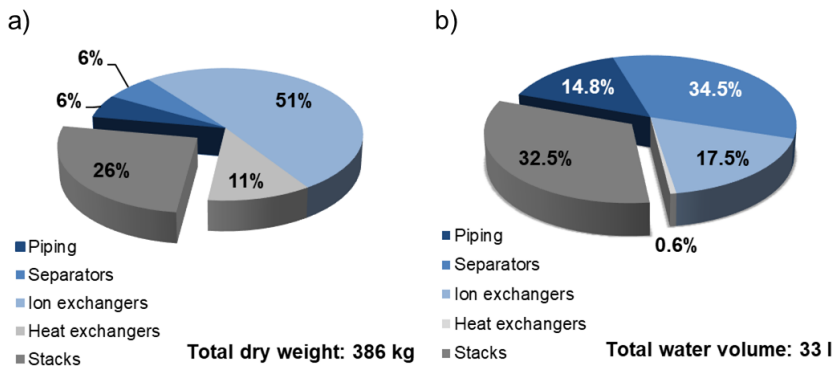


Abbildung 5.9: Parameter für die rechnerische Bestimmung der Wärmekapazität: durch a) Trockenmassen und b) Wasservolumina des 100 kW_{el}-Referenzteststands

Da beim rechnerischen Ansatz einige Vereinfachungen hinsichtlich der Geometrie von Bauteilen getroffen werden müssen, bietet sich eine experimentelle Validierung dieser Methode an. Abbildung 5.10 zeigt die Abkühlkurve des Referenzteststandes, die durch Abschalten der Temperaturregelung unter fortgesetzter Zirkulation des Wassers aufgenommen wurden. Der 100 kW_{el}-Teststand kühlt in der Folge innerhalb von sechs Stunden von 75 °C auf die Umgebungstemperatur von 30 °C ab. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, wurde auf Basis von Gleichung (2.31) eine Ausgleichsrechnung durchgeführt und die thermische Zeitkonstante des Teststandes bestimmt. Dazu wurden die zuvor bestimmten thermischen Widerstände verwendet. Versuch und Simulation zeigen in Abbildung 5.10 leicht voneinander abweichende Verläufe der Temperatur, insbesondere im Bereich von 60 Minuten bis etwa 240 Minuten, was sich durch die getroffenen Annahmen erklären lässt. Insgesamt bildet die Simulation den Temperaturverlauf jedoch mit maximalen Abweichungen von 2 K sehr gut ab.

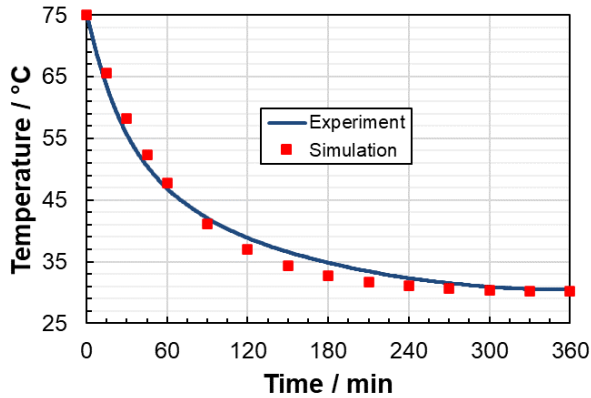


Abbildung 5.10: Abkühlkurve am 100 kW_{el}-Referenzteststand

Aus der Abkühlkurve in Abbildung 5.10 lässt sich eine thermische Zeitkonstante von 64,5 Minuten bestimmen. Zusammen mit dem thermischen Widerstand des Systems bei 75 °C ergibt sich eine konzentrierte Wärmekapazität von 300 kJ K⁻¹. Wie Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, beträgt die rechnerische thermische Zeitkonstante 61,1 Minuten und die resultierende Wärmekapazität 318 kJ K⁻¹.

Tabelle 5.2: Rechnerische und experimentelle thermische Zeitkonstanten und konzentrierte Wärmekapazitäten für den 100 kW_{el}-Referenzteststand

	Symbol	Einheit	Rechnerisch	Experimentell
Therm. Zeitkonstante	τ_{th}	min	61,1	64,5
Konz. Wärmekapazität	C_{th}	kJ K ⁻¹	318	300

Folglich kommen sowohl der experimentelle als auch der rechnerische Ansatz zu vergleichbaren Werten für die Wärmekapazität des gesamten Teststandes und der rechnerische Ansatz kann für die Skalierung von Elektrolyseuren in Abschnitt 6.1 genutzt werden.

5.2 Thermoneutrale Betriebspunkte

Thermoneutrale Betriebspunkte resultieren aus dem autothermen Betrieb von Elektrolyseuren, bei dem keine zusätzliche Heizleistung zugeführt wird und lediglich die elektrochemische Dissipationswärme genutzt wird. Durch Zufuhr von Kühlleistung können unzulässig hohe Temperaturen im Elektrolyseur und ein Betrieb bei hohen Leistungsdichten ermöglicht werden. In autotherm betriebenen Elektrolyseuren ändert sich die Betriebstemperatur bei Betriebspunktwechseln im Teillastbereich, wodurch sich Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion ergeben. Dieser Betriebsweise steht ein isothermer Betrieb bei der maximal zulässigen Temperatur zur Optimierung des Zellwirkungsgrades entgegen. Durch eine Betriebspunktadaptive Temperaturregung mittels Heizung und Kühlung werden möglichst konstante Temperaturen angestrebt. Diese Betriebsweise maximiert den Zellwirkungsgrad von Elektrolyseuren zwar, es ergeben sich mitunter jedoch geringere Systemwirkungsgrade. Heizleitung über elektrische Widerstandsheizungen geht unmittelbar in den Wirkungsgrad ein, wohingegen Kühlleistung bei Rückkühlung gegen die Umgebungsluft energetisch vorteilhaft ist und sich viel schwächer auf den Systemwirkungsgrad auswirkt. Im thermoneutralen Betriebspunkt steht die heizende Wirkung der elektrochemischen Abwärme aus der Wasserspaltungsreaktion mit den kühlenden Effekten der dissipativen Verluste an die Umgebung und der Wasserdampfbeladung der Produktgase im Gleichgewicht.

In diesem Abschnitt wird deshalb der autotherme Betrieb des Referenzteststands experimentell und simulativ untersucht, um mögliche Auswirkungen dieser Betriebsstrategie im dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren zu bewerten. Hierzu wird in einem ersten Schritt das Verhalten eines realen Systems untersucht, bei dem Wärmeverluste an die Umgebung auftreten. Danach werden in einem zweiten Schritt ideale Systeme betrachtet, die als adiabate Systeme den Grenzfall perfekter Isolation darstellen.

5.2.1 Realer Elektrolyseur

Im Zuge der Untersuchungen zu den thermischen Parametern wurden am Referenzteststand Experimente im Teillastbereich des Elektrolyseurs durchgeführt, bei denen sich die Temperatur am Ausgang der Elektrolyseestacks ohne jegliche Temperaturregelung selbstständig ausbilden durfte. Diese Experimente erfolgten im Stromdichtebereich von $0,40 \text{ A cm}^{-2}$ bis $1,20 \text{ A cm}^{-2}$ und bei zwei Gasdruckniveaus. In der ersten Versuchsreihe lagen 6 bar auf der Kathodenseite sowie 5 bar auf der Anodenseite; in der zweiten lagen 3 bar auf der Kathodenseite und 2 bar auf der Anodenseite vor. Höhere Gasdrücke erhöhen durch höhere Zellspannungen bei gleicher Stromdichte die elektrochemische Wärmeproduktion und reduzieren durch eine sinkende Wasserdampfbeladung der Produktgasströme zugleich die

latente Kühlwirkung im Elektrolysestack. Demnach sind bei höheren Gasdrücken im Elektrolysestack höhere Gleichgewichtstemperaturen bei identischer Stromdichte zu erwarten.

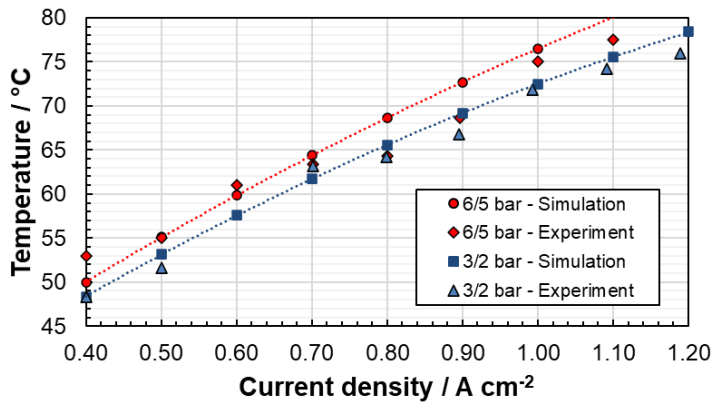


Abbildung 5.11: Abgleich experimenteller und simulierter Temperaturen im autothermen Betrieb des 100 kW_{el}-Referenzteststands

Abbildung 5.11 zeigt die experimentell ermittelten Temperaturen dieser beiden Druckzustände in Abhängigkeit der Stromdichte für einen autothermen Betrieb des Elektrolyseurs. Zusätzlich sind simulative Ergebnisse für die sich einstellende Temperatur bei den jeweiligen Betriebsbedingungen eingetragen. Mit zunehmender Stromdichte steigt die Gleichgewichtstemperatur am Ausgang der Elektrolysestacks im autothermen Betrieb. Ebenso stellt sich wie erwartet bei gleicher Stromdichte ein höheres Temperaturniveau ein. Bei 3 bar auf der Kathodenseite und 2 bar auf der Anodenseite liegen die Temperaturen zwischen 48 °C bei 0,40 A cm⁻² und 76 °C bei 1,20 A cm⁻². Bei 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite liegen sie hingegen zwischen 53 °C bei 0,40 A cm⁻² und 77,5 °C bei 1,10 A cm⁻². Die simulativen Ergebnisse treffen die Experimentaldaten mit einer Genauigkeit von ± 3 K und weisen einen stetigeren Charakter als die realen Daten auf. Neben der Messgenauigkeit der verwendeten Temperatursensoren, die konservativ mit ± 1 K angenommen werden kann, sind diese Abweichungen auf Schwankungen der Umgebungsbedingungen zurückzuführen. Des Weiteren umfasst das Simulationsmodell zwangsläufig viele vereinfachende Annahmen, die einen stetigeren Temperaturverlauf im untersuchten Stromdichtebereich als das reale System unterstützen. Die Messergebnisse bestätigen dennoch die simulativen Ergebnisse im autothermen Bereich und erlauben eine modellgestützte Untersuchung dieses Betriebsmodus.

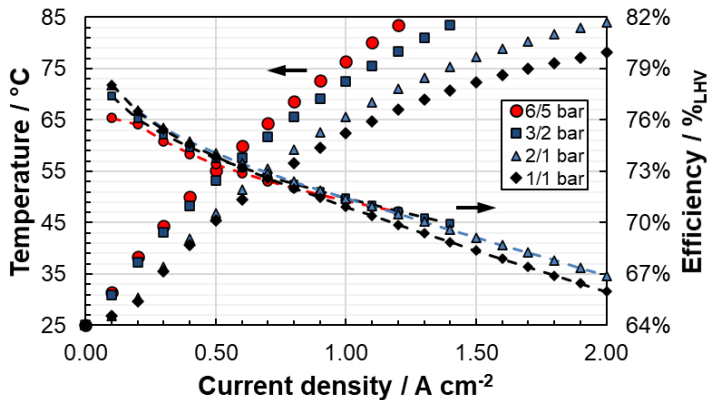


Abbildung 5.12: Simulierte Temperatur- und Wirkungsgradverläufe des 100 kW_{el}-Referenzteststands im autothermen Betrieb

Mit dem Simulationsmodell lässt sich das Einsatzpotenzial des autothermen Betriebs abschätzen. In Abbildung 5.12 sind dazu die sich einstellenden Gleichgewichtstemperaturen im Stromdichtebereich von 0,00 A cm⁻² bis 2,00 A cm⁻² bei Drücken von 6 bar und 5 bar, 3 bar und 2 bar, 2 bar und 1 bar sowie 1 bar und 1 bar jeweils auf der Kathoden- respektive Anodenseite dargestellt. Am Referenzsystem sind im atmosphärischen Betrieb bei 77 °C mit 2,00 A cm⁻² beträchtliche Stromdichten realisierbar. Bereits bei einem nur leicht anderen Druckniveau 2 bar auf der Wasserstoffseite und 1 bar auf der Sauerstoffseite reduziert sich die mögliche Stromdichte im autothermen Betrieb auf 1,40 A cm⁻² bei 75 °C. Bei 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite können bei 75 °C nur noch Stromdichten von maximal 0,96 A cm⁻² aufgenommen werden. Somit eignet sich der autotherme Betrieb vor allem für Elektrolyseure, die unter atmosphärischen Bedingungen beziehungsweise bei sehr niedrigem Gasdruck betrieben werden oder niedrige Stromdichten aufnehmen sollen.

Anhand der Zellwirkungsgrade bei diesen Bedingungen, die ebenfalls in Abbildung 5.12 eingetragen sind, wird die besondere Eignung des autothermen Betriebs zur Verbesserung der Minimallastfähigkeit ebenfalls deutlich. Da die Permeabilität der Membran mit sinkenden Temperaturen abnimmt, bleibt der Zellwirkungsgrad bei den für den Gasdurchtritt kritischen niedrigen Stromdichten dennoch hoch. Bei einer Stromdichte von 0,70 A cm⁻² kreuzen sich die Verläufe der Wirkungsgrade der untersuchten Druckniveaus für die konservative 200 µm-dicke Membran des Referenzsystems. Unterhalb dieser Stromdichte dominiert der Gasdurchtritt durch die Membran den Zellwirkungsgrad, der umso höher ausfällt, desto niedriger die anliegenden Druckniveaus sind. Der atmosphärische Betrieb ergibt beispielsweise einen Zellwirkungsgrad von 78,0 %_{LHV} bei der minimalen Stromdichte von 0,10 A cm⁻². Demgegenüber liegt der Zellwirkungsgrad bei 6 bar auf der Wasserstoffseite und 5 bar auf der Sauerstoffseite für dieselben Stromdichte bei 76,1 %_{LHV}. Bei Stromdichten von mehr als

0,70 A cm⁻² sind höhere Druckniveaus energetisch günstiger, was jedoch lediglich auf die höheren Temperaturen und folglich niedrigeren Zellspannungen bei identischer Stromdichte zurückgeht.

5.2.2 Adiabater Elektrolyseur

Die Grenzen des autothermen Betriebs mit zunehmender thermischer Isolierung des Elektrolyseurs lassen sich anhand der Simulation eines idealen, adiabaten Elektrolyseurs prognostizieren. Dazu werden die simulierten Temperaturen des adiabaten Elektrolyseurs in Abbildung 5.13 den simulierten Temperaturen des realen Elektrolyseurs gegenübergestellt. Gegenüber dem realen Elektrolyseur sind die Temperaturen des idealen Elektrolyseurs bei derselben Stromdichte höher, da sich die kühlenden Effekte auf die Wasserdampfbeladung reduzieren und die Wärmedissipation an die Umgebung entfällt. In Abbildung 5.13 a) sind die thermoneutralen Betriebspunkte im atmosphärischen Betrieb aufgetragen. Bei diesem Druckniveau erreicht der adiabate Elektrolyseur mit der verwendeten 200 µm-dicken Membran bei 75 °C eine Stromdichte von 0,80 A cm⁻². Wird der Druck auf der Kathodenseite lediglich auf 2 bar erhöht, so zeigt sich in Abbildung 5.13 b), dass die Temperatur von 75 °C in adiabaten Elektrolyseuren bereits bei 0,37 A cm⁻² erreicht wird. Für höhere Druckniveaus verstärkt sich dieser Effekt, weshalb ein thermoneutraler Betrieb adiabater Niedertemperaturelektrolyseuren nur im atmosphärischen Betrieb wirtschaftlich sein kann. Bei 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite ist ein thermoneutraler Betrieb des adiabaten Elektrolyseurs wegen, unzulässig hoher Temperaturen gänzlich unmöglich.

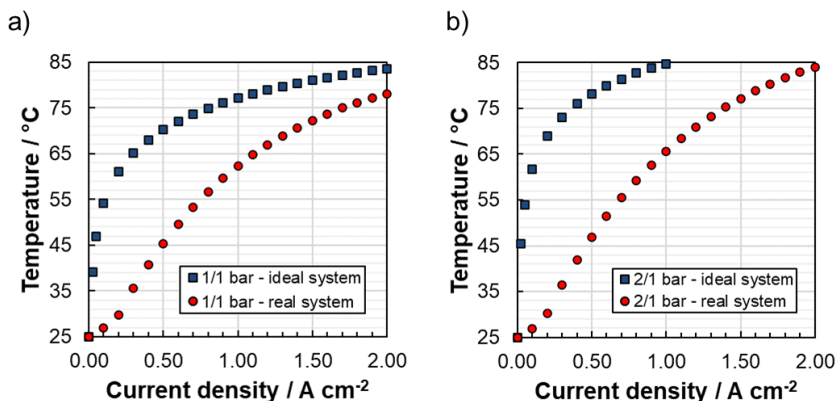


Abbildung 5.13: Temperaturverläufe eines idealen und realen Systems im autothermen Betrieb mit 1 bar auf der Anodenseite und a) 1 bar sowie b) 2 bar auf der Kathodenseite

Aus der Wärmebilanz des adiabaten Elektrolyseurs im thermoneutralen Betrieb lässt sich eine Verallgemeinerung des Betriebsbereiches solcher Systeme herleiten. Wie Gleichung (5.3) zeigt, müssen der kühlende Einfluss der Wasserdampfbeladung und der aufheizende Einfluss

der elektrochemischen Abwärme miteinander im Gleichgewicht stehen. Da die Wärmeverluste an die Umgebung entfallen und alle übrigen Terme der Wärmebilanz stromabhängig sind, enthält Gleichung (5.3) keine Stromdichteabhängigkeit. Entsprechend entfällt der Einfluss der Auslegung des Elektrolyseurs und ein allgemeines Kriterium für die thermoneutralen Punkte adiabater Elektrolyseure mit der Temperatur T_{el} und dem Druck auf der Anode p_{an} und dem Druck auf der Kathode p_{cat} kann aufgestellt werden. Der kühlende Anteil auf der linken Seite von Gleichung (5.3) ist druckabhängig und proportional zur Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta h_{v,w}$. Der aufheizende Anteil auf der rechten Seite von Gleichung (5.3) beruht auf der Differenz zwischen Zellspannung U_{cell} und thermoneutraler Spannung U_{th} . Da bis auf das gewählte Druckniveau alle Parameter von der als homogen vorliegenden Betriebstemperatur abhängen, muss Gleichung (5.3) iterativ gelöst werden.

$$\Delta h_{v,w}(T_{el}) \left(\frac{1}{2F} \frac{p_{s,w}(T_{el})}{p_{cat} - p_{s,w}(T_{el})} + \frac{1}{4F} \frac{p_{s,w}(T_{el})}{p_{an} - p_{s,w}(T_{el})} \right) = U_{cell}(T_{el}) - U_{th}(T_{el}) \quad (5.3)$$

Dadurch kann für jede Betriebstemperatur beim jeweiligen Druckniveau eine Zellspannung bestimmt werden, bei der ein thermoneutraler Betrieb des adiabaten Elektrolyseurs möglich ist. Wasserstoffproduktionsrate und Wirkungsgrad eines solchen Elektrolyseurs sind wiederum von der verwendeten Membran-Elektroden-Einheit abhängig und können nicht verallgemeinerbar hergeleitet werden.

$$U_{cell}(T_{el}) = U_{th}(T_{el}) + \Delta h_{v,w}(T_{el}) \frac{3}{4F} \frac{p_{s,w}(T_{el})}{p - p_{s,w}(T_{el})} \quad (5.4)$$

Wird ein Gleichdruckbetrieb des Elektrolyseurs mit identischem Druck auf Anoden- und Kathodenseite angenommen, so vereinfacht sich Gleichung (5.3) weiter zu Gleichung (5.4) und der mögliche Einsatzbereich adiabater Elektrolyseure lässt sich veranschaulichen. In Abbildung 5.14 sind hierzu die erreichbaren Zellspannungen in Abhängigkeit der Betriebstemperatur und bei verschiedenen Betriebsdrücken bis 50 bar dargestellt. Wie zuvor in Abbildung 5.13 am Beispiel des Referenzelektrolyseurs bereits beobachtet, ist ein thermoneutraler Betrieb adiabater Systeme nur bei niedrigem Druck möglich. Im atmosphärischen Gleichdruckbetrieb können solche Systeme Zellspannungen von 1,76 V bei einer Temperatur von 80 °C erreichen. Für Elektrolyseure mit hocheffizienten, dünnen Membranen sind hier sinnvolle Anwendungsfälle denkbar. Bei einem Druck von 2 bar reduziert sich die erzielbare Zellspannung bei 80 °C auf 1,57 V; bei 5 bar auf 1,51 V. Demnach sind bereits moderate Druckniveaus für adiabate Elektrolyseure nicht sinnvoll, da selbst sehr dünne Membranen keine ausreichend hohen Leistungsdichten mehr erzielen würden und Gasdurchtritt durch die Membran den Wirkungsgrad weiter senken würde.

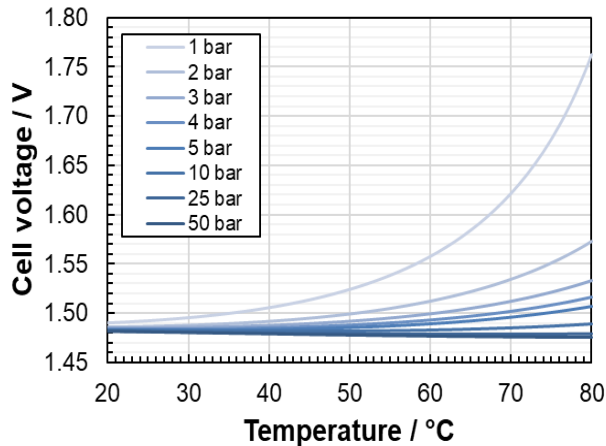


Abbildung 5.14: Erreichbare Zellspannungen adiabater Elektrolyseure im Gleichdruckbetrieb

Insgesamt zeigt die Betrachtung des adiabaten Elektrolyseurs die Begrenzung dieser Betriebsstrategie auf niedrige Druckniveaus auf. Insbesondere der atmosphärische Betrieb von Elektrolyseuren mit dünnen Membranen könnte dort Anwendung finden, wo der Zugang zu Kühlwasser oder hinreichend kühler Umgebungsluft schwierig ist. Dabei ist entscheidend, Sicherheitsrisiken und Wirkungsgradeinbußen wegen der erhöhten Wasserstoffpermeation durch dünne Membranen zu vermeiden.

5.3 Validierung des Simulationsmodells

In diesem Abschnitt soll die Validierung des Simulationsmodells mit Experimentaldaten vom 100 kW_{el}-Referenzteststand vorgenommen werden. Zu diesem Zweck werden zunächst Versuchsdaten der am Teststand abgefahrenen Stromdichteprofile aus Abschnitt 4.1.5 analysiert und Beobachtungen hinsichtlich des dynamischen Systemverhaltens diskutiert. Dann werden ausgewählte Verläufe von Betriebsgrößen wie Temperatur und Leistungsaufnahme von Experimenten und Simulation verglichen. Die Validierung erfolgt für charakteristische Einsatzszenarien von Elektrolyseuren in Abschnitt 5.3.1 für synthetische Lastsprünge, die den Einsatz zur Stabilisierung von Stromnetzen nachbildet, in Abschnitt 5.3.2 für die Kopplung mit Windkraftanlagen und in Abschnitt 5.3.3 für die Kopplung mit Photovoltaikanlagen.

5.3.1 Synthetisches Stufenprofil

Das dynamische Verhalten von PEM-Wasserelektrolyseuren wurde in einem ersten Versuch anhand definierter Stromdichtesprünge untersucht. Durch die direkte Abfolge von auf- und abwärts gerichteten Sprüngen gleichen Betrages lässt sich die Antwort des Systems in ihrem Betrag und der vorliegenden Dynamik beurteilen. Die Entwicklung der gemessenen und über alle Ausgänge der beiden Elektrolysestacks gemittelten Temperaturen der Gas-Wasser-Strömungen ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Zu Beginn des Versuches ist ein instantaner Abfall der gemessenen Temperatur zu beobachten, der auf das Umschalten von einer höheren Stromdichte, bei Abschluss der teillastunterstützten Aufheizprozedur, auf die deutlich niedrigere Stromdichte von $0,10 \text{ A cm}^{-2}$ zurückzuführen ist. Dieser Effekt wird durch die Temperaturregelung jedoch bereits beim zweiten Stromdichtesprung kompensiert und bei den nachfolgenden Sprüngen bewegt sich die gemessene mittlere Temperatur am Ausgang um den Sollwert von $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

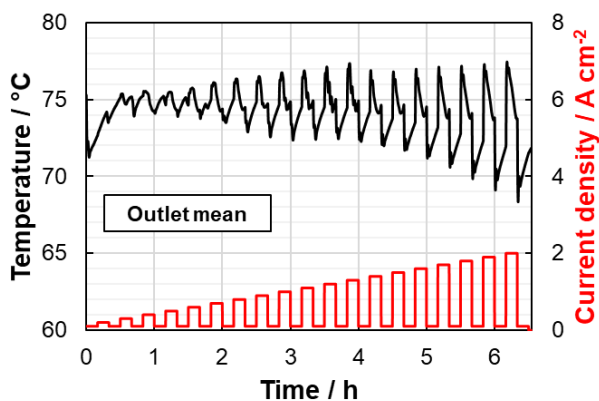


Abbildung 5.15: Gemessene mittlere Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil

Bei jedem Sprung ist eine charakteristische thermische Antwort zu beobachten, die sich nur hinsichtlich des Ausmaßes der jeweiligen Temperaturabweichungen unterscheidet. Unmittelbar nach einem Stromdichtesprung nach oben steigt die Temperatur zunächst an. Innerhalb des Messintervalls von 2 s reagiert die Temperaturregelung auf die sich einstellende Abweichung der Ausgangstemperatur und aktiviert die Kühlung. In der Folge stellt sich eine Abkühlkurve ein, wie sie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben ist. Anschließend sind Einschwingvorgänge der Ausgangstemperaturen zu beobachten, die auf den Temperaturregler zurückzuführen sind, der durch Anpassung des Kälteeintrags eine Stabilisierung bei der Solltemperatur anstrebt. Im betrachteten Versuch reicht das Intervall von 10 min bei der jeweiligen Stromdichte für ein vollständiges Einschwingen auf die

Solltemperatur nicht aus. Vielmehr erfolgt dann ein Stromdichtesprung gleichen Betrages nach unten, wodurch die Temperatur unmittelbar abfällt. Die Temperaturregung wirkt dieser Temperaturänderung durch die Aktivierung der Heizelemente entgegen, wodurch in der Folge ein Ansteigen der Temperaturen eintritt. Aufgrund der geringeren maximalen Heizleistung im Vergleich zur Kühlung des untersuchten Teststandes ist der Aufheizvorgang nach abwärts gerichteten Sprüngen wesentlich langsamer als der Abkühlvorgang nach aufwärts gerichteten Sprüngen.

Über den gesamten Versuch hinweg werden maximale Temperaturen von 77 °C nicht überschritten und die Temperaturregung ist grundsätzlich in der Lage, das System zeitnah zur Solltemperatur zurückzuführen. Ab Sprunghöhen mit einem Betrag von mehr als 1,40 A cm² ist die installierte Heizleistung nicht mehr ausreichend, um die Temperatur vor dem nächsten Lastsprung vollständig anzuheben. Deshalb fallen die maximalen Temperaturen nach den anschließenden Sprüngen nach oben zwar einerseits geringer aus, andererseits sinken die minimalen Temperaturen nach abwärts gerichteten Sprüngen aber kontinuierlich bis auf etwa 67 °C nach dem höchsten Sprung ab. Der absolute Betrag der instantanen Temperaturänderung ist für auf- und abwärts gerichtete Stromdichtesprünge identisch. Dies ist der Fall, weil die unmittelbare Temperaturantwort am Ausgang nur vom Wärmeeintrag in die Elektrolysestacks und deren Wärmekapazität abhängig ist. Einflüsse durch das übrige System und die Temperaturregung wirken sich wegen des Totzeitverhaltens und der Trägheit der Systemkomponenten erst verzögert nach Änderung des Betriebspunktes aus.

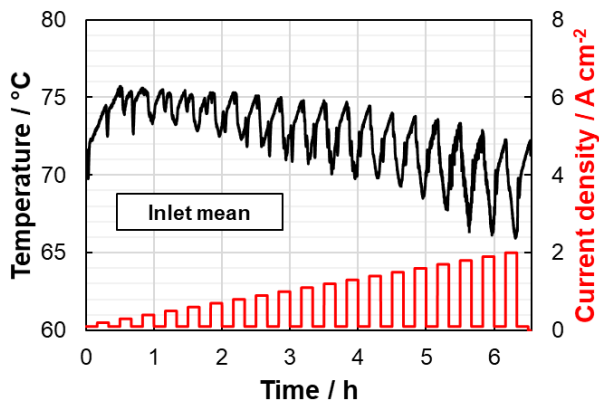


Abbildung 5.16: Gemessene mittlere Temperaturverläufe am Eingang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil

Ähnliche Beobachtungen lassen sich an diesem Versuch auch für die in Abbildung 5.16 dargestellten mittleren Temperaturen am Eingang der Elektrolysestacks machen. Mit zunehmender Sprunghöhe werden die Elektrolysestacks mit immer kühlerem Wasser

versorgt, um die Temperatur am Ausgang zu regulieren. Dabei wird die Temperatur des Wassers am Eingang durch die Temperaturregelung stets entgegen der Temperaturänderung der Gas-Wasser-Strömungen am Ausgang der Elektrolysestacks eingestellt, um eine Stabilisierung zu erzielen. Es sind stärkere momentane Schwankungen der Wassertemperaturen am Eingang zu beobachten, was durch das Regelverhalten von Heizung und Kühlung und die Dämpfung dieser Effekte durch die thermische Trägheit der Elektrolysestacks zu erklären ist.

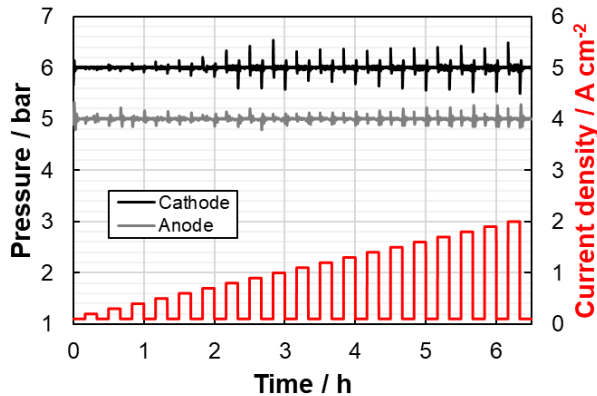


Abbildung 5.17: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Stufenprofil

Stromdichtesprünge wirken sich ebenfalls auf die Regelung der Gasdrücke im Anoden- und Kathodenkreislauf aus, wie anhand von Abbildung 5.17 deutlich wird. Demnach treten vor allem momentane Abweichungen direkt nach der Änderung des Betriebspunktes auf, weil die Stellung der Gasdruckregelventile den veränderten Volumenströmen angepasst werden muss. Da reale Gasdruckregelventile zwangsläufig mit einer gewissen Trägheit auf Stellvorgaben reagieren, sind Abweichungen nach Schaltvorgängen unvermeidlich. Wird wie im Referenzteststand eine auf die Ventilcharakteristik abgestimmte Vorsteuerung verwendet, lassen sich die Beträge der momentanen Abweichungen jedoch einschränken. Auf der Kathodenseite fallen die Abweichungen bei einem Sollwert von 6 bar mit etwa $\pm 0,5$ bar größer aus als auf der Anodenseite, wo maximale Abweichungen von etwa 0,3 bar bei einem Sollwert von 5 bar auftreten. Dieser Unterschied bedingt sich durch den etwa doppelt so hohen Gasstrom auf der Kathodenseite und die dadurch stärkeren Auswirkungen von Ventilschaltvorgängen.

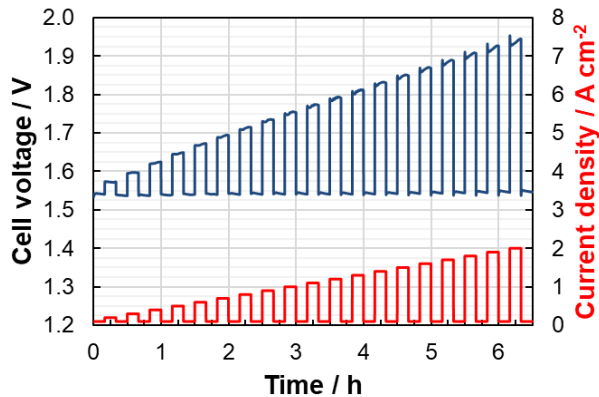


Abbildung 5.18: Gemessene mittlere Zellspannung am Ausgang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Stufenprofil

Temperatur- und Druckzustand wirken sich gemäß Abschnitt 2.1.3 unmittelbar auf die elektrochemische Leistung von Elektrolysezellen aus. Folglich müssen sich die in diesem Abschnitt diskutierten instationären Zustandsgrößen im stromdichtegeführten Versuch auf die Zellspannungen der Elektrolysezellen auswirken. Abbildung 5.18 zeigt die mittlere Zellspannung als Antwort auf die definierten Stromdichtesprünge. Während des Versuches liegt zu keinem Zeitpunkt eine konstante Zellspannung vor, sondern sie passt sich vielmehr den vorherrschenden Temperaturen und Gasdrücken an. Die Spannungsantwort ist hierbei wesentlich langsamer als die Temperaturantwort des Systems und folgt ihr gedämpft. Bei einem aufwärts gerichteten Sprung liegt zunächst kurzzeitig eine Spannungsspitze vor, die sich danach innerhalb weniger Sekunden wieder abbaut. In der Folge steigt die Zellspannung bis zum Ende des Intervalls konstanter Stromdichte wieder an. Die Spannungsspitzen bei Stromdichtesprüngen nach oben werden durch die zunächst niedrigere Temperatur beim Beaufschlagen einer höheren Stromdichte und in geringerem Ausmaß durch mögliche Druckspitzen durch nichtideale Ventilschaltung verursacht. Durch den anhand von Abbildung 5.15 diskutierten Temperaturanstieg nach einem Sprung nach oben, sinkt die mittlere Zellspannung vorübergehend, ehe die eingreifende Temperaturregulation über sinkende Zelltemperaturen für höhere Zellspannungen sorgt. Die kurzzeitigen Überspannungen nach aufwärts gerichteten Stromdichtesprüngen betragen bei den höchsten Stromdichtesprüngen bis zu 29 mV. Bei abwärts gerichteten Sprüngen liegen in entsprechend umgekehrter Logik analoge Entwicklungen der Zellspannungen vor. Direkt nach dem Sprung zur niedrigen Stromdichte werden die Elektrolysezellen noch bei höheren Temperaturen betrieben, weshalb die mittlere Zellspannung zuerst stark abfällt und anschließend nach dem Abkühlen der Zelle durch nachfließendes noch kühles Wasser am Zelleingang wieder zunimmt. Sobald die Heizung nachgeregelt ist und die Zelltemperaturen sich erhöhen, sinkt die mittlere Zellspannung.

Validierung des Simulationsmodells an den synthetischen Lastsprüngen

Aufgrund der klar definierten Wechsel des Betriebspunktes und der regelmäßigen Abfolge von aufwärts und abwärts gerichteten Stromdichtesprüngen, stellt das synthetische Stufenprofil ein anspruchsvolles Szenario für die Validierung des dynamischen Simulationsmodells dar. In diesem Abschnitt werden die gemittelten Temperaturen der Ausgangsströmung der Elektrolysestacks und die resultierende Zellspannung von Simulationsmodell und zugehörigen Experimentaldaten miteinander verglichen. Der Temperaturverlauf am Ausgang der Elektrolysestacks stellt ein gutes Kriterium für die Güte der Modellierung dar, weil er Aufschluss über die Bilanzgleichungen, die elektrochemische Modellierung und die Regelungen gibt. Die Zellspannung bei einer vorgegebenen Stromdichte spiegelt gleichfalls die elektrochemische Modellierung und die Simulation der Betriebsbedingungen wie Zelltemperatur und Betriebsdruck in Folge von Lastsprüngen wider.

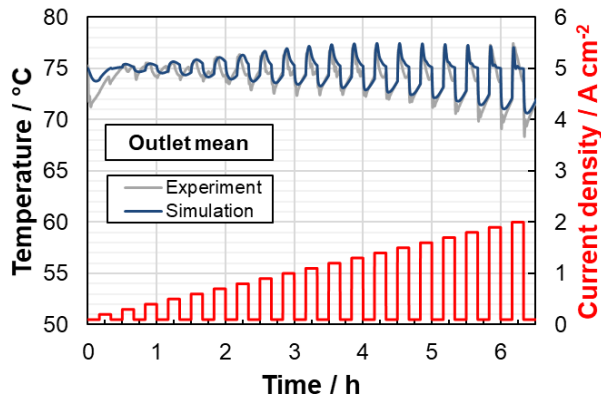


Abbildung 5.19: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Stufenprofil

In Abbildung 5.19 sind die gemittelten Temperaturen an den Ausgängen der Elektrolysestacks aus Versuch und Simulation gegenübergestellt. Bei den niedrigen Stromdichtesprüngen ergibt das Simulationsmodell weniger stark abfallende Temperaturen als das reale System. Teilweise verstärkt sich dieser Unterschied durch das Ausmaß des initialen Temperaturabfalls im Experiment, der durch die Temperaturregelung innerhalb der zehnminütigen Intervalle des synthetischen Stufenprofils nicht kompensiert wird. Über das gesamte Modell betrachtet ist zu beobachten, dass der reale Elektrolyseur stärkere Temperaturabfälle nach abwärts gerichteten Lastsprüngen erzeugt als das Simulationsmodell. Neben getroffenen vereinfachenden Annahmen kann dies durch die Trägheit des Kühlwasserstellventils erklärt werden, die im Simulationsmodell nicht gesondert abgebildet werden, um bauartbedingte Effekte beim späteren Transfer des Modells auf andere Elektrolyseure nicht zu übertragen.

Die Temperaturspitzen nach aufwärts gerichteten Stromdichtesprüngen werden durch das Modell sehr exakt abgebildet. Im Anschluss an diesen Temperaturanstieg folgt eine Abkühlkurve, welche die Zelltemperatur im Experiment kurzzeitig unter die Solltemperatur bringt. Das Simulationsmodell ergibt hier ein aperiodisches Abkühlen zur Solltemperatur von 75 °C, was wiederum auf die im Vergleich zum realen Elektrolyseur dynamischere Aktivierung der Kühlleistung zurückzuführen ist. Die mittlere Abweichung zwischen den Temperaturen zwischen Versuch und Simulation beträgt $\pm 0,6$ K. Die maximale momentane Abweichung wird mit 3,1 K beim letzten Stromdichtesprung erzielt. Bezogen auf die Integrale der Temperaturverläufe aus Experiment und Simulation wird eine Genauigkeit der Simulation von 99,4 % erzielt.

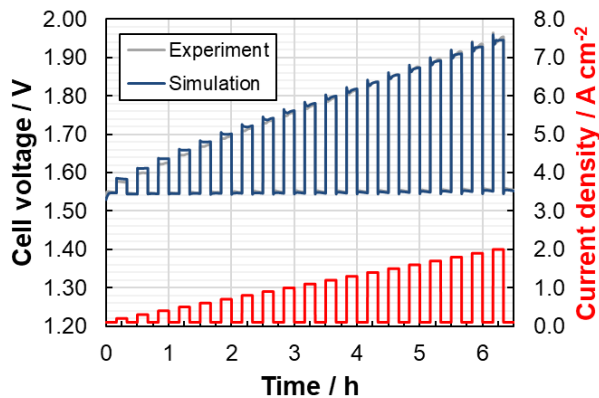


Abbildung 5.20: Vergleich experimenteller und simulierter Zellspannungsverläufe als Antwort auf das Stufenprofil

Wie der Vergleich der Zellspannungen in Abbildung 5.20 zeigt, sind die simulierten Temperaturen sowie die elektrochemische und thermische Parametrisierung jedoch ausreichend, um eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erreichen. Das Simulationsmodell trifft die gemessenen Zellspannungen sowohl bei aufwärts als auch bei abwärts gerichteten Sprüngen mit einer mittleren Abweichung von 5,4 mV. Dies entspricht 0,33 % der mittleren Zellspannung. Selbst die Spannungsspitzen infolge von Temperatur- und Druckschwankungen nach den dynamischen Lastwechseln werden getroffen. Ein Vergleich der durch die Elektrolysestacks aufgenommenen elektrischen Energiemenge in Experiment und Simulation ergibt eine Genauigkeit von 99,7 %. Auf Basis dieser Validierung können weitere Untersuchungen an realen Betriebsprofilen vorgenommen und die Anwendbarkeit des Simulationsmodells auf solche Szenarien bestätigt werden.

5.3.2 Windkraft-Betriebsprofil

In diesem Abschnitt wird anhand des vorgestellten Windkraft-Betriebsprofils experimentell untersucht, welche dynamischen Effekte bei einer direkten Kopplung von Windkraftanlagen mit Wasserelektrolyseuren auftreten.

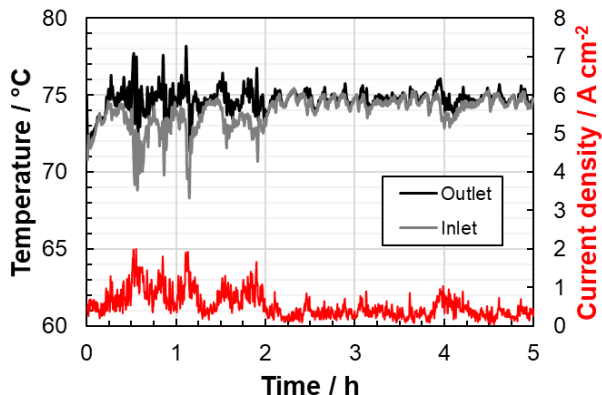


Abbildung 5.21: Gemessene mittlere Temperaturverläufe der Elektrolysestacks als Antwort auf das Windkraftprofil

Die gemessenen mittleren Temperaturen an Ein- und Ausgängen der Elektrolysestacks sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Innerhalb der ersten beiden Stunden des Windkraft-Erzeugerprofils führen im Vergleich zur restlichen Versuchsdauer intensivere Fluktuationen der Stromdichte zu deutlichen Schwankungen der Betriebstemperaturen des Elektrolyseurs. Am Ausgang der Elektrolysestacks treten als Reaktion auf diese Lastvorgabe maximale mittlere Temperaturen von bis zu 78 °C und minimale mittlere Temperaturen von etwa 71 °C auf. Das Wasser am Eingang wird von der Temperaturregelung auf bis zu 68 °C abgekühlt, um die Temperaturspitze nach etwa 70 min abzukühlen. Die starken Temperaturschwankungen werden durch wiederholte Sprünge über den thermoneutralen Punkt des Systems erklärt, die besonders herausfordernd für die Temperaturregelung sind. Im restlichen Verlauf des Versuchs wird der Betriebspunkt zwar weiterhin kontinuierlich angepasst, sodass kein stationärer Betriebszustand erreicht wird; die Stromdichte des Elektrolyseurs befindet sich jedoch stets unterhalb des thermoneutralen Punktes.

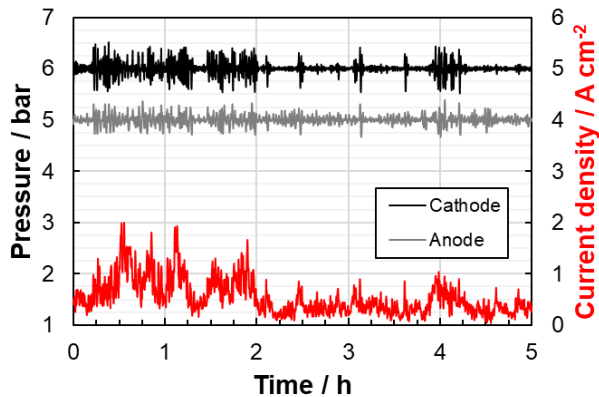


Abbildung 5.22: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Windkraftprofil

Die ständigen Wechsel des Betriebspunktes durch das Erzeugerprofil verursachen starke Schwankungen des Gasdruckes auf Anoden- und Kathodenseite, wie Abbildung 5.22 entnommen werden kann. Diese Schwankungen fallen im Bereich intensiverer Fluktuationen mit höheren Stromdichtesprüngen zu Beginn des Versuches stärker aus als bei den gemäßigeren Lastwechseln zwischen der zweiten und vierten Stunde. Wie im Versuch mit den synthetischen Lastsprüngen fallen die momentanen Abweichungen vom Sollwert des Druckes auf der Kathodenseite größer als auf der Anodenseite aus. Trotz der Schwankungen bleibt der Differenzdruckbetrieb mit einem höheren Druck auf der Wasserstoffseite zu jedem Zeitpunkt gewährleistet. Druckschwankungen können sich jedoch nachteilig auf die Haltbarkeit der Membran-Elektroden-Einheiten auswirken, da pulsierende Belastungen mechanischen Stress ausüben können. Daher ist eine stabile und schnell reagierende Druckregelung für Elektrolyseure, die mit stark fluktuierenden Erzeugern wie dem genutzten Windkraftprofil gekoppelt sind, unerlässlich.

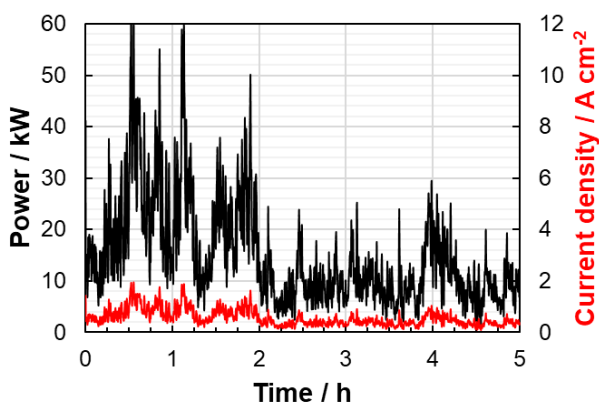


Abbildung 5.23: Gemessene elektrische Aufnahmeleistung als Antwort auf das Windkraftprofil

Das Ausmaß des dynamischen Betriebs bei der Kopplung mit dem realen Windkraft-Betriebsprofil zeigt sich an Abbildung 5.23, welche die elektrische Aufnahmeleistung des Elektrolyseurs über der Versuchszeit zeigt. In den ersten beiden Stunden des Versuchs werden Leistungen von etwa $62 \text{ kW}_{\text{el}}$ bei der maximalen Stromdichte von 2 A cm^{-2} erreicht; ansonsten schwankt die aufgenommene Leistung hauptsächlich zwischen Leistungen von 2 kW_{el} bis $30 \text{ kW}_{\text{el}}$. Darüberhinausgehende Leistungen werden bei kurzzeitigen Leistungsspitzen erreicht, die im Erzeugerprofil auf signifikante Schwankungen der Windgeschwindigkeit, beispielsweise durch Böen, zurückzuführen sind. Selbst im zweiten, weniger dynamischen Teil des Windkraftprofils nach 2 h treten wiederholte Lastspitzen auf und die zugeführte Leistung schwankt ständig.

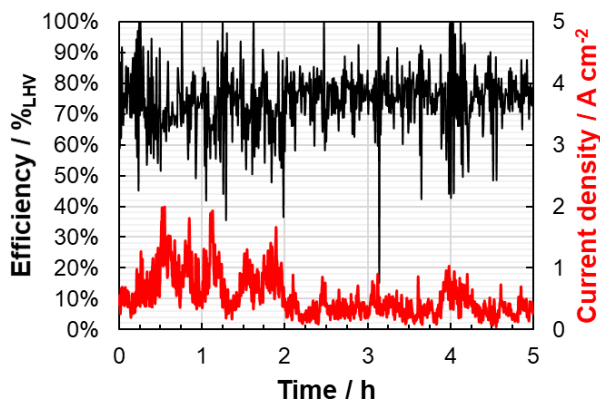


Abbildung 5.24: Gemessener Zellwirkungsgrad als Antwort auf das Windkraftprofil

Anhand des am Teststand gemessenen momentanen Wasserstoffvolumenstroms und der zum selben Zeitpunkt vom Netzgerät abgegebenen elektrischen Leistung der Stacks lässt sich der Zellwirkungsgrad experimentell messen. Hierbei ist zu beachten, dass sowohl das Totzeitverhalten, insbesondere bei geringen Gasströmen, als auch Unstetigkeiten der Druckregelung eine Verzerrung der tatsächlichen momentanen Wasserstoffproduktion verursachen. Aus diesen Gründen sind im zeitlichen Verlauf des Wirkungsgrades in Folge des Windkraft- Betriebsprofils in Abbildung 5.24 momentane Wirkungsgrade von mehr als $100 \%_{\text{LHV}}$ zu beobachten. Solch unrealistische Werte können auftreten, wenn das Druckregelventil kurzzeitig Gasströme ausleitet, die größer als die momentane Gasproduktion sind. Analog sind Gasflussschwankungen auch für kurzzeitig auftretende sehr niedrige Wirkungsgrade verantwortlich. Dennoch vermittelt Abbildung 5.24 einen Eindruck zum Wirkungsgrad von Elektrolyseuren im dynamischen Betrieb. Während der ersten beiden Versuchsstunden schwankt der Wirkungsgrad im Bereich von $55 \%_{\text{LHV}}$ bis $80 \%_{\text{LHV}}$, da in diesem Bereich des Windkraft- Betriebsprofils die höchsten Leistungsdichten aufgenommen werden. Im restlichen Versuch schwankt der Wirkungsgrad von $70 \%_{\text{LHV}}$ bis $80 \%_{\text{LHV}}$, weil die

aufgeprägten Stromdichten unter 1 A cm^{-2} und damit moderater sind als im ersten Versuchsteil.

Validierung des Simulationsmodells am Windkraft-Betriebsprofil

Zur Validierung des Simulationsmodells werden in diesem Abschnitt die Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks und die aufgenommene elektrische Leistung des Simulationsmodells mit Messdaten am Referenzteststand für das Windkraft-Betriebsprofil miteinander verglichen. Das Betriebsprofil besitzt eine zeitliche Auflösung von einer Sekunde, weshalb es das Simulationsmodell und die implementierten Regelungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, hochdynamische Vorgänge richtig abzubilden, stärker erprobt als die beiden bisher untersuchten Betriebsprofile.

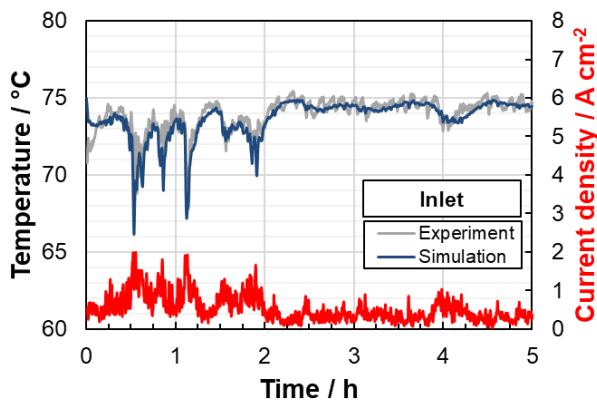


Abbildung 5.25: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Windkraftprofil

Abbildung 5.25 zeigt die Temperaturen am Ausgang der Elektrolysestacks als Antwort auf das Windkraft-Betriebsprofil. Temperaturspitzen in Folge aufwärts gerichteter Stromdichtesprünge werden vom Simulationsmodell mit einer maximalen Abweichung von 1 K abgebildet. Bei den Temperaturabfällen nach abwärts gerichteten Stromdichtesprüngen fallen diese Abweichungen von der Solltemperatur in der Simulation schwächer aus als im Validierungsexperiment. Die maximale Abweichung für diesen Fall beträgt während des Hauptversuchs 2 K. Da die Messgenauigkeit der verwendeten Temperatursensoren etwa 1 K beträgt und die Temperaturmessung am Ausgang der Elektrolysestacks durch die Gas-Wasserströmung zudem herausfordernd ist, ist die Übereinstimmung von Simulations- und Experimentaldaten als zufriedenstellend zu beurteilen. Bezogen auf die Integrale der Temperaturverläufe aus Versuch und Simulation ergibt sich eine Genauigkeit des Simulationsmodells von 98,6 %. Am realen System werden für viele Stellgrößen außerdem systemspezifische Kennfelder für Vorsteuerungsregelungen verwendet, die im

Simulationsmodell nicht implementiert sind. Durch den Verzicht auf Kennfelder und sonstige Korrekturfaktoren soll das Simulationsmodell verallgemeinerbar werden und für den verwendeten Teststand spezifische Effekte nicht übernehmen.

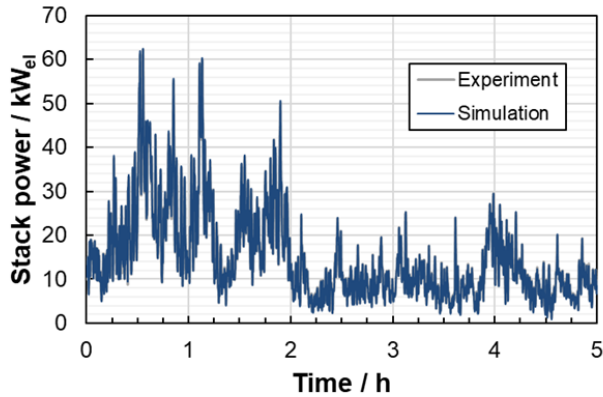


Abbildung 5.26: Vergleich experimenteller und simulierter Leistungsaufnahmen als Antwort auf das Windkraftprofil

Der Vergleich des Simulations- und Experimentaldaten zur aufgenommenen elektrischen Leistung in Abbildung 5.26 weist auf eine sehr gute Modellgenauigkeit hin. Die zeitlichen Leistungsverläufe, für die von den Elektrolysestacks aufgenommene elektrische Leistung von Simulationsmodell und Experiment, stimmen nahezu exakt überein. Dies äußert sich in einer Genauigkeit von 99,9 % bezogen auf die Integrale der Leistungsverläufe von Experiment und Simulation. Folglich ist das Modell für den untersuchten Fall der Kopplung eines Elektrolyseurs mit Windkraftanlagen anwendbar. Zudem kann es der im Vergleich zu den anderen Validierungsexperimenten höheren zeitlichen Auflösung des Stromdichteprofils folgen und liefert gute Ergebnisse bezüglich der elektrischen Leistungsaufnahme der Elektrolyse

5.3.3 Photovoltaik-Betriebsprofil

In diesem Abschnitt wird die direkte Kopplung von Elektrolyseuren mit photovoltaischen Erzeugern am Referenzteststand experimentell untersucht. Dazu wird der Teststand mit dem vorgestellten Photovoltaikprofil betrieben

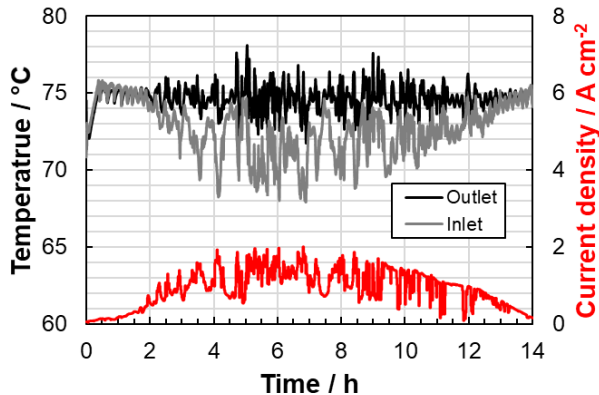


Abbildung 5.27: Gemessene mittlere Temperaturverläufe der Elektrolysestacks als Antwort auf das Photovoltaikprofil

Abbildung 5.27 zeigt den zeitlichen Verlauf der mittleren Temperaturen an Ein- und Ausgängen der Elektrolysestacks als Antwort auf das photovoltaische Stromdichteprofil. In den ersten drei Stunden des Versuchs, die den frühen Sonnenstunden des Tages entsprechen, schwanken die mittleren Temperaturen an Ein- und Ausgang der Elektrolyse in einem Band von etwa $\pm 1\text{K}$ um die Solltemperatur von $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei den noch sehr niedrigen Stromdichten und dem recht stetigen Verlauf des Erzeugerprofils ist die Temperaturregelung ohne Weiteres in der Lage, die Temperatur zu stabilisieren. Die anfänglich sehr niedrige Wassertemperatur am Eingang ist – wie in den zuvor erläuterten Versuchen – auf eine deutlich höhere Stromdichte gegen Ende der teillastunterstützten Aufheizprozedur zurückzuführen. Mit fortschreitender Versuchsdauer folgen während der Versuchszeit von 3 h bis 12 h ausgeprägte und häufige Lastsprünge. Aufgrund dieser Lastsprünge schwankt die mittlere Ausgangstemperatur stark zwischen einem Maximalwert von etwa $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Minimalwert von etwa $72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Besonders große Abweichungen von der Solltemperatur sind auch in diesem Versuch zu beobachten, wenn der thermoneutrale Punkt des Elektrolyseurs überschritten wird. Insgesamt kann die Temperaturregelung durch das Kühlen des Wassers am Eingang der Elektrolysestacks die Temperatur an den Ausgängen in einem angemessenen Bereich halten. Gegen Ende des Versuchs zeigen sich, wie zu Beginn, schwach fluktuierende Temperaturen bei niedrigen und wenig wechselnden Stromdichten.

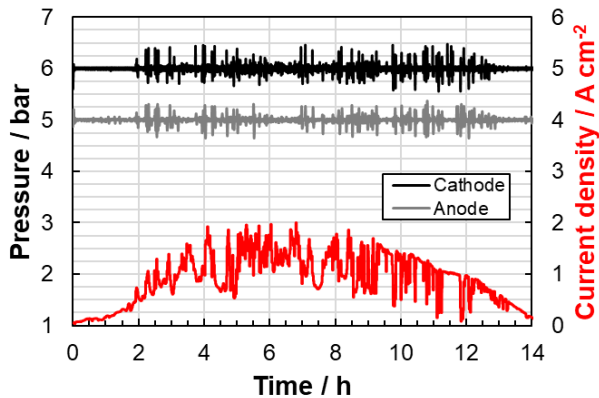


Abbildung 5.28: Gemessene Gasdruckverläufe als Antwort auf das Photovoltaikprofil

Die Auswirkungen des photovoltaischen Betriebsprofils auf die anoden- und kathodenseitigen Gasdrücke sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Bei dynamischen Stromdichtesprüngen treten auch in diesem Versuch momentane Abweichungen von den Sollrücken auf, die allesamt unter 0,5 bar bleiben. Die bei den anderen beiden Versuchen mit dem synthetischen Stufenprofil und dem realen Windkraftprofil erläuterten Einflüsse wirken sich auch hier analog in Form von Druckschwankungen aus.

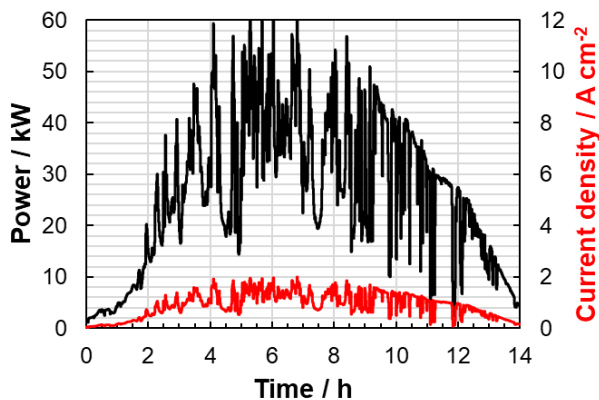


Abbildung 5.29: Gemessene elektrische Aufnahmeleistung als Antwort auf das Photovoltaikprofil

Sowohl die Temperatur als auch die Gasdrücke üben direkte Einflüsse auf die resultierende Zellspannung und somit auf die elektrische Aufnahmeleistung der Elektrolysezellen aus. Der resultierende zeitliche Verlauf der elektrischen Leistung ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Der Elektrolyseur folgt dem dynamischen Profil der photovoltaischen Stromerzeugung problemlos und nimmt Leistungssprünge von bis zu $30 \text{ kW}_{\text{el}}$ innerhalb des vorgegebenen Intervalls von 2 s auf.

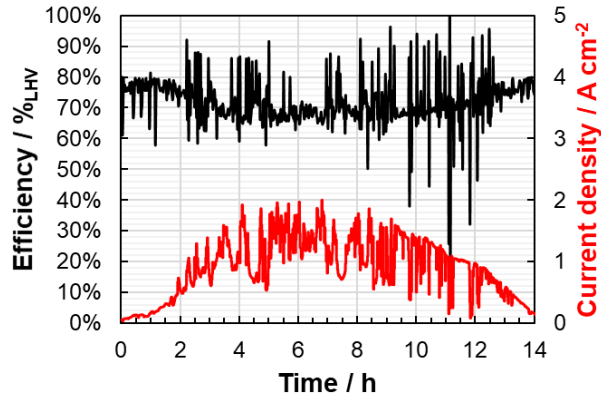


Abbildung 5.30: Gemessener Zellwirkungsgrad als Antwort auf das Photovoltaikprofil

Sobald die Zelltemperatur unter die Solltemperatur von 75 °C sinkt, wird bei gleicher Stromdichte aufgrund steigender Zellspannungen eine höhere elektrische Leistung aufgenommen. Dies hat einen sinkenden Zellwirkungsgrad zur Folge, wodurch sich die Wasserstoffausbeute aus der zugeführten elektrischen Leistung reduziert. Solche transienten Betriebszustände treten vor allem nach abwärts gerichteten Stromdichtesprüngen auf. Umgekehrt steigt der Zellwirkungsgrad bei Temperaturen über der Solltemperatur, die nach aufwärts gerichteten Sprüngen auftreten. Abbildung 5.30 zeigt den experimentell ermittelten Zellwirkungsgrad für das Photovoltaik-Betriebsprofil. Für die quantitative Interpretation des Wirkungsgradverlaufs gelten die in Abschnitt 5.3.2 diskutierten Einschränkungen bezüglich dieser Messmethode. Über den Tagesverlauf hinweg zeigen sich bei Werten von etwa 78 %_{LHV} höhere Wirkungsgrade zu Tagesbeginn und -ende, wenn die zugeführten Stromdichten geringer sind als in der Tagesmitte, wo der Wirkungsgrad unter 70 %_{LHV} sinkt. Instantane Auswirkungen der dynamischen Lastwechsel in Folge von Wolkendurchzug lassen sich aufgrund der Ungenauigkeit der Messmethode in diesen Betriebszuständen nicht zufriedenstellend bewerten. Dynamische Fluktuationen von Betriebsbedingungen wie Temperatur und Druck, die zuvor in diesem Abschnitt diskutiert wurden, wirken sich allerdings in jedem Fall auf den Zellwirkungsgrad aus. Die Folgen des dynamischen Betriebs auf den Wirkungsgrad werden in Abschnitt 6.3.2 anhand des Simulationsmodells eingehender untersucht.

Validierung des Simulationsmodells am Photovoltaik-Betriebsprofil

Als letztes Validierungsexperiment wird in diesem Abschnitt verglichen, mit welcher Güte das Simulationsmodell die experimentellen Daten des Referenzsystems abbildet. Dazu werden die simulierte gemittelte Ausgangstemperatur der Elektrolysestacks und die Leistungsaufnahme von Experiment und Simulationsmodell einander gegenübergestellt

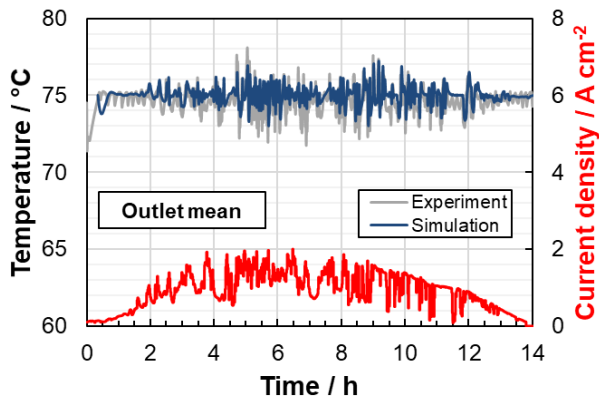


Abbildung 5.31: Vergleich experimenteller und simulierter Temperaturverläufe als Antwort auf das Photovoltaikprofil

In Abbildung 5.31 ist der zeitliche Verlauf der gemittelten Ausgangstemperatur der Elektrolysestacks im Validierungsexperiment für das Photovoltaik-Betriebsprofil dargestellt. Am Tagesbeginn – während der ersten beiden Versuchsstunden – und am Tagesende während der letzten beiden Stunden – bleiben die simulierten Temperaturen bei den aufgeprägten niedrigen Stromdichten deutlich konstanter bei der Solltemperatur als im Simulationsmodell. Der Grund hierfür liegt in der Zufuhr von kaltem Frischwasser, die im realen Teststand diskontinuierlich und im Modell kontinuierlich erfolgt. Im mittleren Teil des Validierungsversuches treten Temperaturschwankungen in Folge von auf- und abwärts gerichteten Lastwechseln auf. Temperaturspitzen durch aufwärts gerichtete Lastsprünge werden vom Simulationsmodell korrekt abgebildet und treffen die Messdaten mit einer Genauigkeit von 1 K. Durch abwärts gerichtete Lastsprünge verursachte, unter der Solltemperatur liegende Temperaturen werden hingegen nur mit einer Genauigkeit von 2 K getroffen. Dieses Verhalten ist, wie bereits bei den Validierungsexperimenten in Abschnitt 5.3.1 und Abschnitt 5.3.2 beobachtet, auf die größere Trägheit des Kühlwasserstellventils zurückzuführen. Bezogen auf die Integrale der Temperaturverläufe von Experiment und Simulation ergibt sich eine Genauigkeit des Simulationsmodells von 99,0 % für dieses Betriebsprofil.

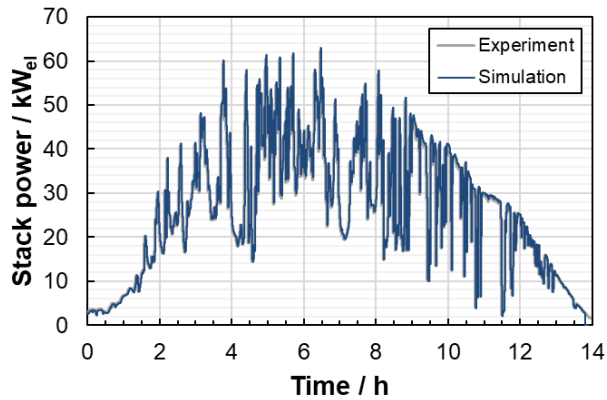


Abbildung 5.32: Vergleich experimenteller und simulierter Leistungsaufnahmen als Antwort auf das Photovoltaikprofil

Auch im betrachteten Validierungsexperiment für das Photovoltaik-Betriebsprofil wirken sich die Abweichungen der simulierten Temperaturen zu den experimentell gemessenen Temperaturen nicht negativ auf die Güte der Simulation der aufgenommenen elektrischen Leistung aus. Wie Abbildung 5.32 zu entnehmen ist, trifft das Simulationsmodell die Experimentaldaten nahezu perfekt und erzielt bezogen auf die aufgenommene Energiemenge der Elektrolysestacks eine Genauigkeit von 98,7 %.

5.4 Diskussion der Parametrisierung und Validierung

Zwischen Simulationsergebnissen und Messdaten treten in den untersuchten Kopplungsszenarien maximale Abweichungen der Temperaturen von 3 K und der mittleren Zellspannung von 29 mV pro Zelle auf. Ein Vergleich der gemessenen und simulierten elektrischen Energieaufnahmen der Elektrolysestacks ergibt für die untersuchten Betriebsprofile Modellgenauigkeit zwischen 98,7 % und 99,9 %. Die Versuchsdaten für das Windkraft- und Photovoltaik-Betriebsprofil weisen ähnlich anspruchsvolle Betriebszustände auf. Im Versuch mit dem Photovoltaik-Betriebsprofil führen wiederholte Stromdichteabfälle in Folge von Wolkenzug zu vielen transienten Zuständen, denen sich der Elektrolyseur anpassen muss. Dabei entscheidet das Ausmaß des Stromdichtesprunges über die Schwankungen von Betriebsparametern wie Temperatur oder Gasdruck. Diese Beobachtung kann am Versuch mit dem Stufenprofil ebenfalls gemacht werden. Am Stufenprofil werden die Grenzen des Thermomanagements des Teststands deutlich. Die installierte Zusatzheizung ist nicht in der Lage, die Betriebstemperatur innerhalb von 10 Minuten zum Sollwert zurückzuführen.

Auf Basis der elektrochemischen und thermischen Parameter für den Referenzteststand konnten ergänzende Untersuchungen zu einem möglichen autothemen Betrieb des Elektrolyseurs angestellt werden. In Rahmen dieses Konzeptes wird auf aktives Heizen und Kühlen verzichtet und eine veränderliche Betriebstemperatur zugelassen. Aus der Kombination von sich einstellender Temperatur und Gasdruck bei einer bestimmten Leistungsdichte ergibt sich der thermoneutrale Betriebspunkt, in den ein Elektrolyseur sich bewegt, wenn keine Temperaturregelung verwendet wird. Der thermoneutrale Betriebspunkt markiert für festgelegte Temperaturen und Druckniveaus von Anode und Kathode diejenige Stromdichte, bei der die Elektrolyse von einem Wärmedefizit in einen Wärmeüberschuss übergeht. In diesem Betriebspunkt muss weder Heiz- noch Kühlleistung aufgebracht werden, um die Betriebstemperatur konstant zu halten, was den Systemwirkungsgrad bei den gegebenen Parametern maximiert. Außerdem stellt der thermoneutrale Punkt eine wichtige Kenngröße für den thermoneutralen Betrieb dar, weil die Temperaturregelung beim Kreuzen dieses Betriebspunktes zwischen Heiz- und Kühlmodus wechseln muss.

Ein Vergleich realer Elektrolyseure, die einen Teil der produzierten Wärme über konvektive Verluste an die Umgebung abführen und idealen, adiabaten Elektrolyseuren zeigt, dass sich dieser Betriebsmodus insbesondere für Elektrolyseure mit dünner Membran bei atmosphärischem Druckniveau eignet. Für den großtechnischen Einsatz ist jedoch die Verwendung von externer Kühlung ratsam, da sich höhere Leistungsdichten erzielen lassen und dadurch die spezifischen Investitionskosten sinken. Ein Verzicht auf Zusatzbeheizung bei Leistungsdichten, die vorübergehend unter den thermoneutralen Punkt bei

Sollbetriebsbedingungen gehen, ist hingegen energetisch vielversprechend. Niedrigere Temperaturen verbessern die Minimallastfähigkeit, wie an Abbildung 3.3 deutlich wird. Außerdem wird elektrischer Strom für die Zusatzbeheizung eingespart, was den Systemwirkungsgrad verbessern kann. Dieser Ansatz von Elektrolyseuren ohne Zusatzheizung soll im anschließenden Abschnitt 6 weiter untersucht werden.

5.5 Zusammenfassung von Abschnitt 5

In diesem Abschnitt wurde der 100 kW_{el}-Referenzteststand der vorliegenden Arbeit experimentell elektrochemisch sowie thermisch charakterisiert. Das zuvor entwickelte Simulationsmodell wurde mittels charakteristischer Stromdichteprofile generierter Messdaten validiert. Folgende Ergebnisse geben die Essenz dieses Abschnitts wieder:

- Im dynamischen Betrieb zeigt der 100 kW_{el}-Referenzelektrolyseur Temperaturschwankungen von ± 5 K und Druckschwankungen von $\pm 0,5$ bar, welche transiente Spannungsspitzen von bis zu 29 mV pro Zelle verursachen. Diese Spannungsspitzen sind auf Änderungen der elektrochemischen Zelleigenschaften wie Protonenleitfähigkeit und Nernst-Spannung zurückzuführen und reduzieren den Zellwirkungsgrad kurzzeitig um bis zu 0,45 %_{LHV}.
- Das Simulationsmodell bildet die Temperaturverläufe aus den Validierungsversuchen mit einer Genauigkeit von 1 K bei Temperaturanstiegen über die Solltemperatur und 3 K bei Temperaturabfällen unter die Solltemperatur ab. Im Versuch zu den Sprungantworten betrug die mittlere Abweichung der Zellspannungen zwischen Simulationsmodell und Versuch 6,9 mV, was 0,33 % des Mittelwerts entspricht. Somit wurde die Gültigkeit der experimentell bestimmten Parameter bestätigt.
- Thermoneutrale Betriebspunkte sind wichtige Eigenschaften von Elektrolyseuren, die im autothermen Betrieb dauerhaft realisierbare Betriebspunkte beschreiben. Auch für Elektrolyseure mit Zusatzbeheizung und Kühlung sind sie wichtig, da das Kreuzen des thermoneutralen Punktes für die Temperaturregelung herausfordernd ist. Beim 100 kW_{el}-Referenzelektrolyseur liegt der thermoneutrale Betriebspunkt im atmosphärischen Betrieb bei 77 °C bei 2,00 A cm⁻² und der maximale Zellwirkungsgrad beträgt 78,0 %_{LHV}. Adiabate Elektrolyseure erreichen im rein autothermen Betrieb bis 80 °C eine maximale Zellspannung von 1,76 V.

Nachdem das Simulationsmodell mit den experimentellen Beobachtungen zum dynamischen Betrieb am Referenzteststand validiert ist, sollen im nächsten Schritt eine Skalierung in höhere Leistungsklassen erfolgen und weitere dynamische Aspekte der Wasserelektrolyse beleuchtet werden.

6 Dynamische Aspekte der Wasserelektrolyse

In diesem Abschnitt soll der dynamische Betrieb von Elektrolyseuren hinsichtlich dreier Aspekte modellgestützt untersucht werden. Dazu wird in Abschnitt 6.1 zunächst dargestellt, wie die Skalierung von Elektrolyseuren in den Megawattbereich erfolgt. Anschließend wird in Abschnitt 6.2 die Anfahrtdynamik von Wasserelektrolyseuren untersucht. Dabei werden das Aufheizverhalten und der Neustart von Elektrolyseuren verschiedener Leistungsklassen energetisch und zeitlich bewertet. In Abschnitt 6.3 werden die Einflüsse von Auslegung und Betriebsweise auf die Betriebsdynamik von Wasserelektrolyseuren analysiert. Schließlich werden die gewonnenen Erkenntnisse übergreifend diskutiert und zusammengefasst.

6.1 Skalierung von PEM-Elektrolyseuren

Bei PEM-Elektrolyseuren unterschiedlicher Leistungsklassen ergeben sich immanente Eigenschaften, die sich auf die Systemantwort im dynamischen Betrieb auswirken. Um diese Auswirkungen untersuchen zu können, wird in diesem Abschnitt eine Skalierung in den Megawattbereich vorgenommen. Dazu wird in Abschnitt 6.1.1 die Skalierung der Elektrolyseestacks betrachtet, ehe im zweiten Schritt in Abschnitt 6.1.2 die Skalierung des gesamten Elektrolysesystems einschließlich der Peripheriekomponenten erfolgt.

6.1.1 Skalierung der Elektrolyseestacks

In diesem Abschnitt wird die Skalierung der Elektrolyseestacks für Systeme mit elektrischen Aufnahmeleistungen von bis zu 1 MW_{el} nach der in Abschnitt 4.2.5 vorgestellten Methode durchgeführt. Im Zuge dieser Skalierung werden insbesondere die thermischen Eigenschaften der Elektrolyseestacks hergeleitet. Die technischen Merkmale der Stacks mit Nennleistungen 5 kW_{el} , $50 \text{ kW}_{\text{el}}$ und $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ basieren auf realen Stacks, deren konstruktive Grundlagen zur Extrapolation auf die Stacks mit $750 \text{ kW}_{\text{el}}$ und 1 MW_{el} genutzt wurden. Die gewählten Zellanzahlen und Zellflächen sind Tabelle 4.7 zu entnehmen. Demnach ist zu beachten, dass der $50 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Stack dem Referenzteststand dieser Arbeit entsprechend Nafion™-117-Membranen mit einer Dicke von $200 \mu\text{m}$ verwendet, während alle anderen Stacks gemäß dünnerer Nafion™-212-Membranen mit $50 \mu\text{m}$ ausgelegt wurden.

Massenanteile der Komponenten der Elektrolysestacks

In einem ersten Schritt können die Massen der wichtigsten Stackkomponenten und die Massenverteilung der eingesetzten Materialien der Stacks miteinander verglichen werden. Die Massenverteilung beschreibt den Beitrag einzelner Stackkomponenten zur Wärmekapazität und ist abhängig von der Auslegung. Es werden Endplatten, Rahmen, Stromsammler, Bipolar- und Isolationsplatten berücksichtigt. Andere Komponenten, wie Membran-Elektroden-Einheiten oder poröse Transportschichten, werden aufgrund ihrer relativ zu den anderen Komponenten geringen Masse in dieser Betrachtung vernachlässigt.

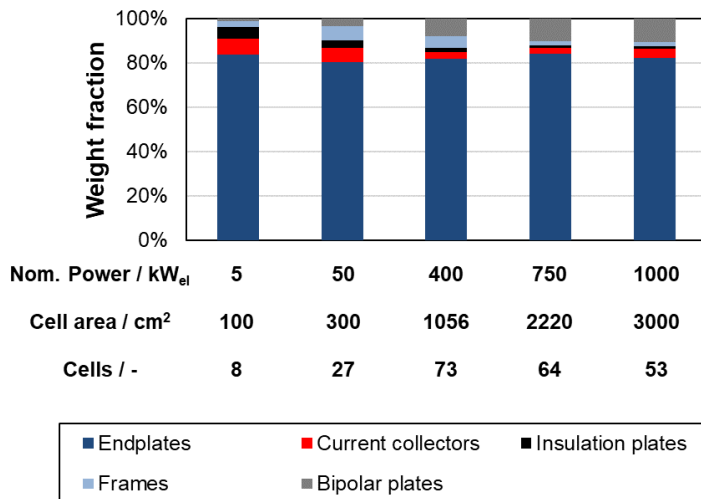


Abbildung 6.1: Massenanteile der Komponenten von Elektrolysestacks bis 1 MW_{el}

Die prozentuale Massenverteilung der Elektrolysestacks unterschiedlicher elektrischer Aufnahmeleistungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Den größten Beitrag leisten bei allen Stacks die Endplatten aus Edelstahl, die jeweils über 80 % der Gesamtmasse ausmachen. Beim 1 MW_{el}-Stack machen die Endplatten 82,3 %, beim 50 kW_{el}-Stack 80,1 % der Masse aus. Die Beiträge der übrigen Komponenten weisen hingegen eine Abhängigkeit von der Nennleistung der Stacks auf. Während der Beitrag der Isolationsplatten aus PEEK-Kunststoff beim 5 kW_{el}-Stack mit 5,1 % vergleichsweise hoch ist, sinkt er mit zunehmender Stacknennleistung schließlich auf unter 2 %. Dies ist der Fall, da jeder Stack nur zwei Isolationsplatten umfasst und die Masse der Bipolarplatten und Rahmen mit der Zellanzahl skaliert. Ähnlich wie bei den Isolationsplatten, sinkt auch der Anteil der Stromsammler aus Kupfer mit zunehmender Stacknennleistung von 7,4 % bei 5 kW_{el} auf 1,7 % bei 1 MW_{el}. Der Beitrag der Bipolarplatten ist direkt proportional zur Zellanzahl, weshalb er bei den Stacks mit 400 kW_{el} und 1 MW_{el}, welche die größte Zellanzahl aufweisen, mit 8,0 % respektive 10,8 % am größten ist. Die restlichen Beiträge werden durch die Kunststoffrahmen ausgemacht, deren

Masse mit der Zellanzahl aber auch der Zellfläche skaliert. Bei den Stacks ab 400 kW_{el} tragen sie etwa 5,5 % der Gesamtmasse bei.

Flächenanteile der Komponenten der Elektrolysestacks

Ergänzend zur Massenverteilung der Stacks, die bestimmend für die Wärmekapazität der Stacks ist, wird nun die Verteilung der thermischen Oberflächen auf die außenliegenden Komponenten betrachtet. Die thermischen Oberflächen bestimmen die Wärmeverluste der Elektrolysestacks an die Umgebung. Endplatten, Rahmen und Isolationsplatten besitzen außenliegende Oberflächen. Die prozentuale Verteilung dieser Komponenten an der thermischen Gesamtoberfläche der Stacks wird in Abbildung 6.2 zusammengefasst.

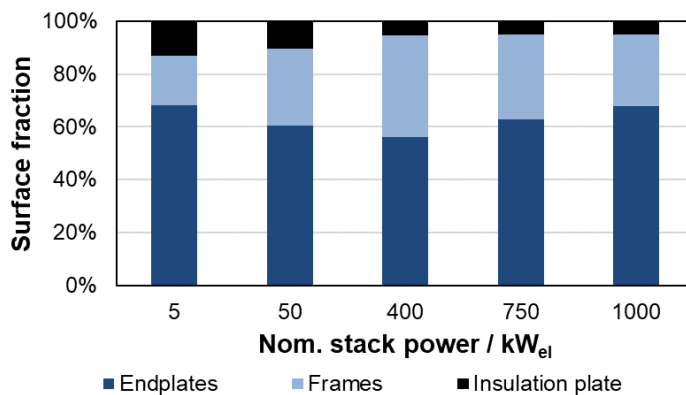


Abbildung 6.2: Oberflächenanteile der Komponenten von Elektrolysestacks bis 1 MW_{el}

Es zeigen sich vergleichbare Tendenzen für die einzelnen Komponenten wie bei der Massenverteilung. Die Endplatten tragen aufgrund ihrer großen, von der Zellfläche abhängenden Stirnflächen stets über die Hälfte der thermischen Stackoberflächen bei. Je kleiner die Stackennennleistung, desto größer der Beitrag der Isolationsplatten, die lediglich an ihren ringförmigen Außenkanten thermische Oberflächen aufweisen. Ihr Beitrag sinkt von 13,2 % bei 5 kW_{el} auf 5,1 % bei 1 MW_{el}. Die Oberflächen der Rahmen machen mit ihrer Abhängigkeit von der Zellanzahl und -fläche die restlichen Beiträge aus. Beim 400 kW_{el}-Stack tragen sie mit 38,6 % den größten Anteil bei.

Thermische Eigenschaften der Elektrolysestacks

Sowohl die zuvor diskutierten Massenverteilungen als auch die Oberflächenverteilungen der Stacks können zusammenfassend in thermische Eigenschaften überführt werden. Abbildung 6.3 stellt die Wärmekapazität und den thermischen Widerstand der Stacks über ihrer nominellen elektrischen Aufnahmeleistung dar. Bei der Wärmekapazität muss neben den Zellkomponenten, deren Massen in Abbildung 6.1 für den nicht mit Wasser befüllten, trockenen Zustand miteinander verglichen wurden, auch das Wasser in den Kanälen des Stacks berücksichtigt werden. Deshalb werden die Wärmekapazitäten der Stacks in Abbildung 6.3 sowohl im trockenen und als auch im vollständig mit Wasser befüllten Zustand vorgestellt. Im Elektrolysebetrieb liegt die Wärmekapazität folglich aufgrund des stromdichte- und druckabhängigen Gasanteils im Stack zwischen diesen beiden Kurven.

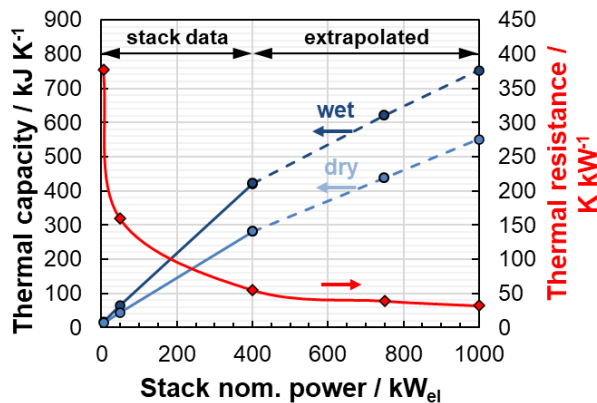


Abbildung 6.3: Wärmekapazitäten von Elektrolysestacks bis 1 MW_{ei}

Die Wärmekapazität der auf realen Daten basierenden Stacks verhält sich bis zu einer Nennleistung von 400 kW_{ei} linear und erreicht dort im trockenen Zustand 282 kJ K⁻¹ und im nassen Zustand 421 kJ K⁻¹. Bei den extrapolierten Stackleistungen nehmen die Wärmekapazitäten wegen den relativ zu den Endplatten größeren Zellflächen linear, aber weniger stark als bei den Stacks kleiner gleich 400 kW_{ei} zu. Der 1 MW_{ei}-Stack hat eine Wärmekapazität von 550 kJ K⁻¹ im trockenen und von 752 kJ K⁻¹ im nassen Zustand. Der Wärmewiderstand der Stacks nimmt hingegen mit zunehmender Nennleistung ab; die Wärmeverluste steigen also aufgrund der zunehmenden thermischen Oberflächen an. Im Gegensatz zur Wärmekapazität sinkt der Wärmewiderstand bei kleinen Nennleistungen zunächst stark und erreicht ab 400 kW_{ei} ein näherungsweise lineares Verhältnis zur Aufnahmeleistung. Während der Wärmewiderstand beim 5 kW_{ei}-Stack 378 K kW_{th}⁻¹ beträgt, sinkt er beim 400 kW_{ei}-Stack auf 55 K kW_{th}⁻¹ und beim 1 MW_{ei}-Stack auf 32 K kW_{th}⁻¹.

6.1.2 Skalierung des Elektrolysesystems

Nachdem die Elektrolysestacks im vorigen Abschnitt 6.1.1 ausgelegt wurden, werden die Peripheriekomponenten nun entsprechend der technischen Anforderungen dimensioniert. Dazu werden Gas-Wasser-Abscheider, Rohrleitungen und Umwälzpumpen ausgelegt. Die genauen Parameter der einzelnen Komponenten können Anhang 9.3.2 entnommen werden. Auch in diesem Abschnitt liegt der Fokus vor allem auf der Skalierung der thermischen Parameter. Es wird aber auch auf den Druckverlust im Elektrolyseur und die ausreichende Dimensionierung der Abscheidebehälter eingegangen.

Gas-Wasser-Abscheider

Die resultierenden Eigenschaften der zu den Elektrolyseuren mit elektrischen Aufnahmeleistungen von 5 kW_{el} bis 1 MW_{el} gehörigen Gas-Wasser-Abscheider sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Primäres Ziel der Auslegung ist die Festlegung eines adäquaten Abscheidevolumens, welches auch bei abrupten Lastwechseln im dynamischen Betrieb eine vollständige Separation von flüssigen und gasförmigen Phasen sicherstellt. Sekundär ergeben sich thermische Massen und Oberflächen, die den Wärmehaushalt des Elektrolyseurs prägen. Es ist zu beachten, dass in Abbildung 6.4 lediglich die Masse der Behälterhülle aus Edelstahl berücksichtigt ist. Bei der Berechnung der Wärmekapazität des Abscheiders muss zusätzlich das beinhaltete Wasservolumen einbezogen werden. Jeder Elektrolyseur umfasst auf der Anoden- und auf der Kathodenseite jeweils einen Abscheider.

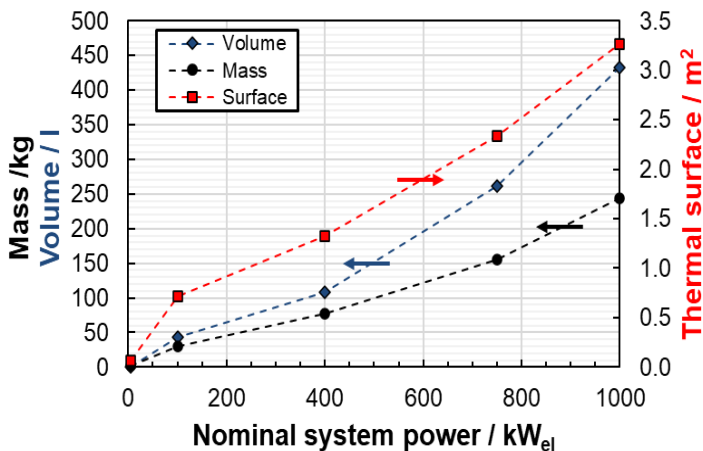


Abbildung 6.4: Eigenschaften von Gas-Wasser-Abscheidebehältern für Elektrolyseure bis 1 MW_{el}

In Abbildung 6.4 wird deutlich, dass für Elektrolyseure im Labormaßstab bereits verhältnismäßig kleine Abscheidervolumina ausreichen. Das 5 kW_{el}-System benötigt beispielsweise Abscheider von 850 ml, während das 100 kW_{el}-System hingegen Abscheider von 44 l zugewiesen bekommt. Die Abscheidebehälter des 100 kW_{el}-Referenzsystems umfassen mit lediglich 9 l deutlich kleinere Abscheider. Hierbei ist zu beachten, dass diese Volumina experimentell im hochdynamischen Betrieb gemäß Abschnitt 5.3 kritische Betriebszustände hervorrufen können, die durch eine konservativere Auslegung der Abscheider vermieden werden. Um eine einheitliche Skalierung über den gesamten untersuchten Nennleistungsbereich zu gewährleisten, werden für die theoretischen Überlegungen die größeren Volumina verwendet. Bei der Validierung des Simulationsmodells in Abschnitt 5.3 werden hingegen die tatsächlichen Volumina verwendet. Bei einem 400 kW_{el}-Elektrolyseur beträgt das benötigte Abscheidevolumen 108 l; beim 1 MW_{el}-System sind es 433 l. Daraus ergeben sich pro Abscheider im Bereich von 100 kW_{el} bis 1 MW_{el} Behältermassen von 30 kg bis 244 kg und Oberflächen von 0,72 m² bis 3,27 m².

Rohrleitungen

Da sich die Länge und der verwendete Durchmesser der Rohrleitungen nicht nur auf das thermische Verhalten, sondern auch auf den Druckverlust der Elektrolyseurperipherie auswirken, werden diese Parameter in diesem Abschnitt vorgestellt. Bei der Skalierung der Rohrleitungen gemäß Abschnitt 4.2.5 wird die maximal zulässige Wassergeschwindigkeit im Rohr konstant gehalten, weshalb steigende Rohrdurchmesser die mit der Nennleistung zunehmenden Wasservolumenströme kompensieren.

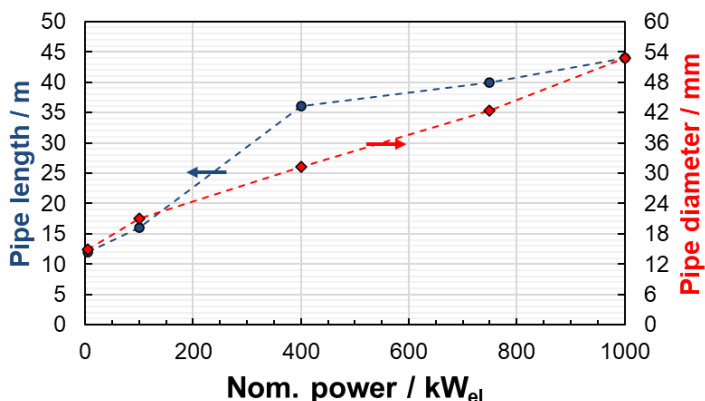


Abbildung 6.5: Eigenschaften der Verrohrung von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Abbildung 6.5 zeigt einen mit der elektrischen Aufnahmeleistung nahezu linear zunehmenden Rohrrinnendurchmesser zwischen 15 mm bis 53 mm im Bereich von 5 kW_{el} bis 1 MW_{el}. Bei der Skalierung der Rohrrinnendurchmesser wurde vereinfachend nicht auf tatsächliche

kommerzielle Verfügbarkeit, beziehungsweise normgerechte Rohrdurchmesser, geachtet, da das Systemverhalten lediglich abgeschätzt werden soll. Die Länge der verwendeten Rohrleitungen ist gemäß Gleichung (4.116) vom Fußabdruck des Elektrolyseurs abhängig und ergibt für die extrapolierten Systeme zwischen 400 kW_{el} bis 1 MW_{el} Längen von 36 m bis 44 m. Mit diesen Abmessungen können die Massen und thermischen Oberflächen der Rohrleitungen berechnet werden, die in der Folge Eingang in die thermischen Parameter des Elektrolyseurs finden. Die genauen Werte können Anhang 9.3.2 entnommen werden.

Umwälzpumpen

Rohrleitungen und Ionenaustauscher verursachen Druckverluste, die in der hier betrachteten Architektur durch die Umwälzpumpen des Elektrolyseurs überwunden werden müssen. Die Ionenaustauscher wurden nach dem auftretenden Druckverlust skaliert, weshalb dieser über den betrachteten Nennleistungsbereich konstant bei circa 0,20 bar liegt. Die erforderlichen Umwälzraten nach Gleichung (4.117) und die Parameter der Ionenaustauscher können Tabelle 6.1 entnommen werden. Der übrige Druckverlust wird durch die Rohrleitungen verursacht, da sowohl die Elektrolyseestacks als auch die Plattenwärmetauscher aufgrund der geringen Druckverluste bei korrekter Auslegung als isobar angesehen werden.

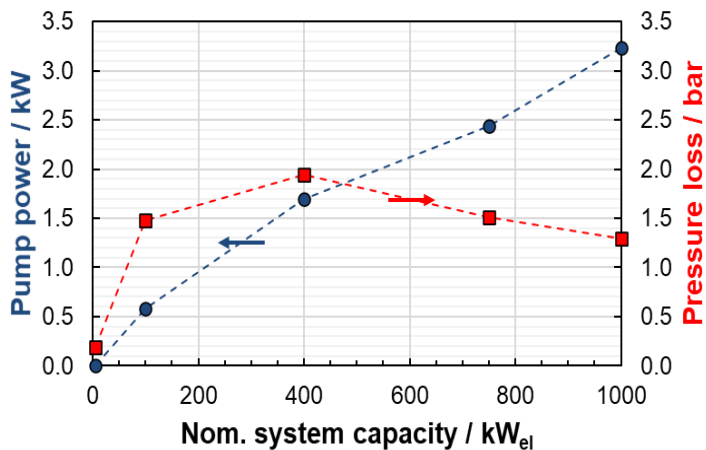


Abbildung 6.6: Leistungsbedarf der Umwälzpumpen und Gesamtdruckverlust von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Demnach ergeben sich für die untersuchten Elektrolyseure ab einer Nennleistung von 100 kW_{el} insgesamt Druckverluste zwischen 1,30 bar und 1,94 bar. Lediglich der 5 kW_{el}-Elektrolyseur auf Labormaßstab weist mit 0,20 bar deutlich geringere Druckverluste auf, die hauptsächlich auf die Ionenaustauscher zurückzuführen sind. Daraus ergeben sich im Zusammenspiel mit den zugehörigen Wasserumwälzraten schließlich Pumpenleistungen von

maximal 3,23 kW beim 1 MW_{el}-System. Somit ist der Leistungsbedarf der Pumpen verglichen zur elektrischen Leistungsaufnahme für die Elektrolyse deutlich niedriger.

Tabelle 6.1: Umwälzraten und Ionenaustauschereigenschaften von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Nennleistung	Umwälzrate	Durchmesser des Ionenaustauschers	Oberfläche des Ionenaustauschers
kW _{el}	l min ⁻¹	mm	m ²
5	4	35	0.01
100	83	160	0.15
400	184	240	0.34
750	339	330	0.64
1000	524	410	0.99

Mit den bisher vorgestellten Peripheriekomponenten von Elektrolyseuren können nun übergreifende Eigenschaften des gesamten Elektrolysesystems festgestellt werden.

Flächenverhältnisse bei der Skalierung von Elektrolyseuren

Erste Aussagen über den Wärmehaushalt von Elektrolyseuren lassen sich bereits anhand der thermischen Oberfläche und der geometrischen Zellfläche treffen.

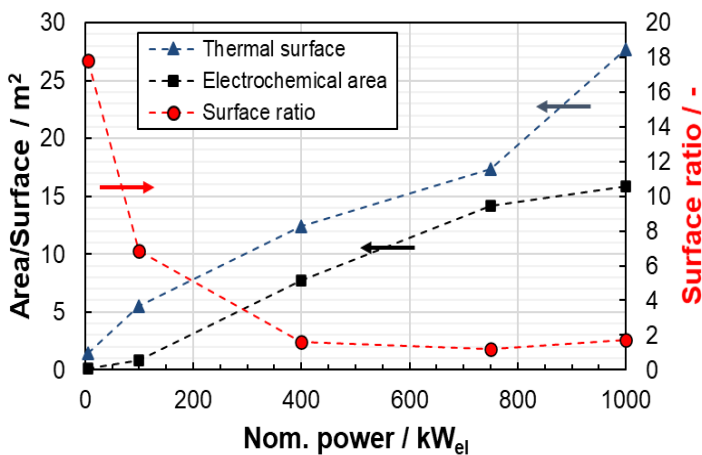


Abbildung 6.7: Thermische und elektrochemische Flächen von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Zu diesem Zweck sind in Abbildung 6.7 beide Flächen über der Nennleistung der Stacks aufgetragen. Zusätzlich werden sie als Oberflächenverhältnis, also dem Quotienten aus thermischer Oberfläche S_{th} und elektrochemischer Zellfläche $A_{el,geo}$, wie in Gleichung (6.1) definiert, miteinander verglichen. Das Oberflächenverhältnis beschreibt die gegenseitige Beeinflussung der dissipativen Wärmeverluste und elektrochemischer Wärmedissipation.

Somit kann beurteilt werden, inwiefern beim Betrieb des Elektrolyseurs der Fokus des Wärmehaushalts auf der Beheizung zum Ausgleich der Wärmeverluste oder dem Kühlen zur Kompensation der Wärmedissipation liegt.

$$\text{Surface ratio} = \frac{S_{\text{th}}}{A_{\text{el,geo}}} = \frac{S_{\text{th}}}{n_{\text{cell}} \cdot A_{\text{cell}}} \quad (6.1)$$

Die geometrischen elektrochemischen Gesamtflächen und thermischen Oberflächen der Stacks steigen mit zunehmender Nennleistung beinahe linear an und weisen lediglich beim 1 MW_{el}-Stack leicht von dieser Tendenz abweichende Eigenschaften auf. Das Oberflächenverhältnis hingegen sinkt mit zunehmender Nennleistung ab und erreicht ab einer Nennleistung von 400 kW_{el} Werte von 1,74 bis 1,22. Bei den Stacks geringerer Nennleistung liegen mit 17,84 bei 5 kW_{el} und 6,85 bei 50 kW_{el} deutlich höhere Verhältnisse vor. Dies bedeutet, dass der Fokus des Wärmehaushalts bei Elektrolyseuren im Labormaßstab und bei kleineren Anwendungen vor allem auf dem Ausgleich der dissipativen Wärmeverluste liegt. Bei größeren Elektrolyseuren hingegen überschreitet die elektrochemische Wärmeproduktion wesentlich leichter die Wärmeverluste, weshalb eine externe Kühlung benötigt wird. Für die Untersuchung des dynamischen Betriebs auf netzrelevanter Größenordnung bedeutet dies einen größeren Einfluss der implementierten Regelung und Totzeiten im Kühlkreislauf, da die stabilisierende passive Kühlung des Elektrolyseurs einen zu geringen Beitrag leistet.

Thermische Eigenschaften des gesamten Elektrolyseurs

Aus der Skalierung der Stacks und den Peripheriekomponenten ergeben sich für die untersuchten Elektrolyseure übergreifende thermische Eigenschaften, die in diesem Abschnitt diskutiert werden. Anhand dieser Eigenschaften lassen sich die thermischen Aspekte der simulativen Untersuchungen der nachfolgenden Abschnitte nachvollziehen. In Abbildung 6.8 sind die Wärmekapazitäten der Stacks, der Peripherie und des gesamten Elektrolyseurs sowie der Gesamtwärmewiderstand des Systems über der elektrischen Aufnahmeleistung aufgetragen.

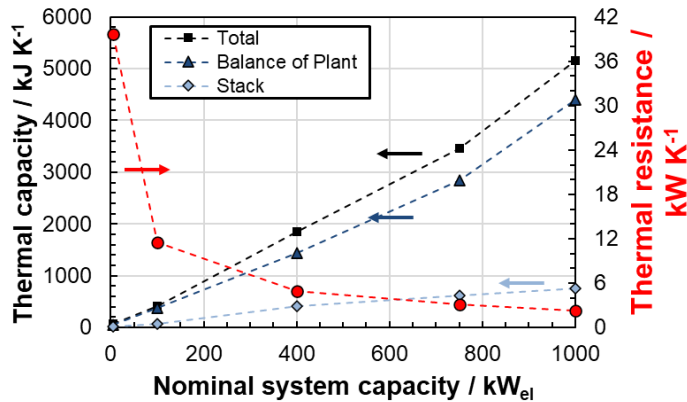


Abbildung 6.8: Wärmekapazitäten von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Die konzentrierte Wärmekapazität von Elektrolyseuren wird folglich vornehmlich durch die mit Wasser gefüllten Peripheriekomponenten bestimmt, deren Beitrag 65 % bis 74 % der gesamten Wärmekapazität ausmacht. Den größten Beitrag zur Wärmekapazität unter den Peripheriekomponenten leisten die Gas-Wasser-Abscheider, gefolgt von der Verrohrung und den Ionenaustauschern. Demnach sichern Abscheider mit größerem Volumen nicht nur eine vollständige Phasenseparation, sondern wirken im dynamischen Betrieb zudem thermisch stabilisierend. Die Wassermasse in den Abscheidern wirkt als Wärmereservoir beziehungsweise Puffer bei schwankendem Wärmeeintrag zum Beispiel bei dynamischen Lastwechseln. Außerdem reduzieren sich Temperatur- und Füllstandsschwankungen durch die Füllstandsregelung beim Nachfüllen von Frischwasser. Diesen positiven Effekten größerer Abscheider stehen höhere Investitionskosten, größere Abmessungen des Elektrolyseurs und höhere dissipative Wärmeverluste an die Umgebung gegenüber. Für den jeweiligen Anwendungsfall muss ein Kompromiss gefunden werden.

Der thermische Widerstand der gesamten Elektrolyseure wird ebenfalls hauptsächlich durch die Auslegung der Peripherie dominiert. Gas-Wasser-Abscheider, Rohre und Ionenaustauscher vergrößern die thermische Oberfläche des Systems deutlich und stehen in direktem Kontakt mit dem temperierten Prozesswasser. Da viele Niedertemperatur-Elektrolyseure in technischen Anwendungen im Kühlregime betrieben werden und eine bessere Zugänglichkeit bei Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten bevorzugt wird, wird oft auf thermische Isolation der Komponenten verzichtet. Wie zuvor beschrieben, überwiegt bei Elektrolyseuren mit niedriger Nennleistung der Heizbedarf, weshalb in solchen Fällen Isolation notwendig sein kann. Der 5 kW_{el}-Elektrolyseur hat insgesamt einen thermischen Widerstand von 39,7 K kW_{th}⁻¹, während die Elektrolyseure zwischen 400 kW_{el} und 1 MW_{el} deutlich niedrigere thermische Widerstände von 5,0 K kW_{th}⁻¹ bis 2,3 K kW_{th}⁻¹ aufweisen.

Tabelle 6.2: Thermische Parameter von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}

Nennleistung kW_{el}	C_{th} kJ K⁻¹	R_{th} K kW_{th}⁻¹	T_{th} h	C_{HT} kW_{th}	C_{HX} kW_{th}
5	52	39.7	0.6	2	2
100	372	11.5	1.2	4	36
400	1435	5.0	2.0	12	80
750	2849	3.2	2.5	18	150
1000	4407	2.3	2.8	25	200

Auf Basis dieser Wärmewiderstände können mit Gleichung (4.120) die Heizungsleistungen festgelegt werden, die benötigt würden, um die Elektrolyseure im Leerlauf auf Betriebstemperatur zu halten. Die Ergebnisse dieser Dimensionierung sind in Tabelle 6.2 eingetragen. Diese Heizungsleistungen werden in der Folge als Grundlage für die Simulationen benutzt. Zusätzlich sind die übrigen thermischen Parameter der Systeme in Tabelle 6.2 eingetragen.

6.2 An- und Abschaltdynamik von Wasserelektrolyseuren

Bevor der reguläre Betrieb im Nennbetriebspunkt aufgenommen werden kann, müssen Elektrolyseure durch Zufuhr thermischer Energie auf Betriebstemperatur gebracht werden. Diese Wärmezufuhr kann über die elektrochemisch dissipierte Wärme im Elektrolysebetrieb oder über Zusatzbeheizung mittels elektrischer Widerstandsheizung erfolgen. Im nachfolgenden Abschnitt werden unterschiedliche Aufheizstrategien untersucht und energetisch miteinander verglichen. Bei der Anfahrtdynamik von Elektrolyseuren kann das Hochfahren aus dem völlig kalten Zustand und der Neustart aus dem Bereitschaftsbetrieb unterschieden werden.

6.2.1 Aufheizverhalten von PEM-Elektrolyseuren

Zum Aufheizverhalten von Elektrolyseuren werden zunächst Aufheizversuche am Referenzteststand ausgewertet und das Simulationsmodell anhand dieser Versuchsdaten validiert. Anschließend wird das Aufheizverhalten von Elektrolyseuren mit elektrischen Aufnahmeleistungen von bis zu 1 MW_{el} modellgestützt vorhergesagt. Abschließend wird eine verallgemeinerte Beschreibung des Aufheizvorgangs mittels dimensionsloser Kennzahlen vorgestellt. In diesem Zuge wird das Aufheizverhalten von PEM-Elektrolyseuren mit fortschrittlichen, dünnen Membranen und konservativen, dickeren Membranen unterschieden.

Versuche am Referenzteststand

Am Referenzteststand wurden verschiedene Aufheizstrategien getestet, deren Parameter Tabelle 4.2 entnommen werden können. Neben einem Versuch, bei dem das Aufheizen ausschließlich über die elektrische Widerstandsheizung erfolgte, wurden auch potentiostatische sowie galvanostatische Teillaststrategien mit und ohne Zusatzbeheizung getestet.

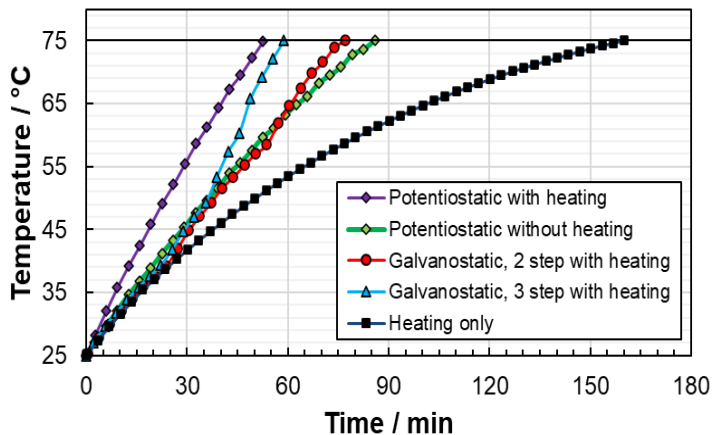


Abbildung 6.9: Aufheizkurven des Referenzteststands für verschiedene Aufheizstrategien

Abbildung 6.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Wassertemperaturen am Ausgang der Elektrolysestacks des Referenz-Teststandes bei den experimentellen Untersuchungen der Aufheizstrategien. Ausschließliches Aufheizen des Elektrolyseurs mittels der elektrischen Widerstandsheizung benötigt mit 162 Minuten am längsten, verglichen mit den anderen Strategien, die zusätzliche Wärme aus der elektrochemischen Wasserspaltungsreaktion im Teillastbetrieb nutzen. Die Heizungsleistung von 4 kW_{th} ist ausreichend, um den Elektrolyseur auf eine Temperatur von 75 °C zu bringen. Die asymptotische Annäherung an diese Temperatur weist jedoch darauf hin, dass die Aufheizdauer bei größerer Dimensionierung der Heizung deutlich verkürzt werden könnte. Potentiostatisches Aufheizen bei einer mittleren Zellspannung von $1,83 \text{ V}$ führt aufgrund der sich über den Aufheizvorgang ständig anpassenden Wärmedissipation zu linearen Temperaturverläufen beim Aufheizen. Ohne zusätzliche Beheizung wird eine Aufheizdauer von 86 Minuten erreicht; mit zusätzlicher Heizleistung von 4 kW_{th} wird die kürzeste Aufheizdauer mit 55 Minuten erzielt. Den begründenden Effekt der angepassten Stromdichte auf den Temperaturverlauf während des Aufheizens verdeutlichen die galvanostatischen Strategien. Die zweistufige, galvanostatische Strategie führt mit einer Aufheizdauer von 77 Minuten zu einem ähnlichen Aufheizvorgang wie die potentiostatische Strategie ohne zusätzliche Heizung. Hinsichtlich der spannungsbedingten Alterung und dem Bedienungsaufwand ist in diesem Fall die potentiostatische Aufheizstrategie zu bevorzugen, da über die vordefinierte zulässige Zellspannung in jedem Fall ein sicherer Betrieb unterhalb kritischer Spannungen sichergestellt ist. Dies wird bei der dreistufigen Aufheizstrategie deutlich, die ab der zweiten Stromdichtestufe nach 35 Minuten eine größere Steigung der Temperatur als die anderen Strategien aufweist, was auf eine höhere Zellspannung zurückzuführen ist. Im nächsten Schritt

sollen diese Aufheizstrategien anhand der in Abschnitt 4.1.4 vorgestellten Methode energetisch miteinander verglichen werden.

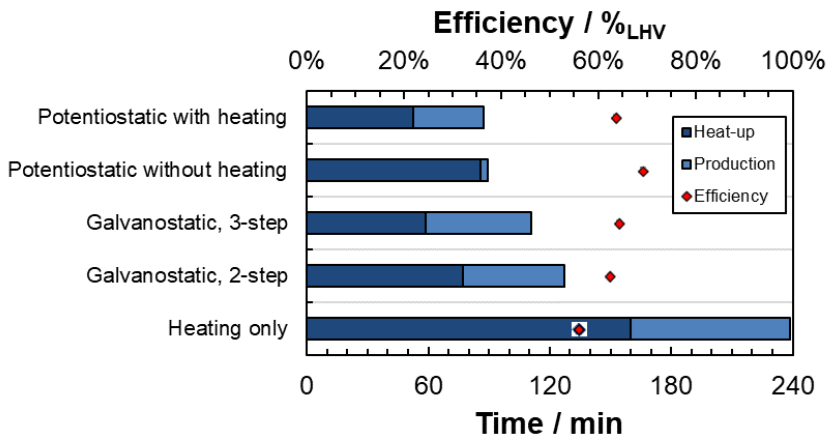


Abbildung 6.10: Zeitaufwand und Wirkungsgrad der Aufheizstrategien für das Aufheizen des Referenzteststandes auf 75 °C. „Heat-up“ beschreibt die benötigte Dauer zur Erreichung der Betriebstemperatur. „Production“ umfasst die Dauer bis zur Produktion von 1 kg Wasserstoff. Der Wirkungsgrad basiert auf der eingebrachten elektrischen Energie für Heizung und Elektrolyse und dem Energiegehalt des produzierten Wasserstoffs am Teststand.

Die experimentellen Ergebnisse des Vergleichs der Aufheizstrategien am Referenzteststand sind in Abbildung 6.10 zu entnehmen. Als Balken sind die Aufheizdauer und die Produktionsdauer bis zum Vergleichsquantum an Wasserstoff gestapelt aufgetragen. Das Vergleichsquantum betrug in diesem Versuch 0,97 kg_{H2} und wurde mit der potentiostatischen Aufheizstrategie ohne Zusatzbeheizung erzielt. Für die Berechnungen auf Basis der Versuchsergebnisse aus Abbildung 6.10 wurde ein Quantum von 1,00 kg_{H2} verwendet. Anhand der gestapelten Darstellung lässt sich erkennen, dass beim Aufheizen ausschließlich mittels der elektrischen Widerstandsheizung einschließlich der Produktion des Vergleichsquantums, mit beinahe vier Stunden, die meiste Zeit benötigt wird. Die schnellste Aufheizstrategie wiederum benötigte lediglich 84 Minuten, was für den potentiostatischen Fall mit zusätzlicher Heizung erreicht wurde. Die potentiostatische Strategie ohne Zusatzbeheizung erzielte mit 86 Minuten eine unwesentlich längere Aufheizdauer. In Abbildung 6.10 sind punktförmig ebenfalls die Wirkungsgrade der Strategien laut Gleichung (4.19) eingetragen. Energetisch ist die potentiostatische Strategie ohne Zusatzbeheizung mit einem mittleren Wirkungsgrad von 70,8 %_{LHV} am besten. Den schlechtesten mittleren Wirkungsgrad erzielt die Strategie ohne Teillastbetrieb mit 56,5 %_{LHV}. Die übrigen beiden Strategien erzielten mittlere Wirkungsgrade von 65,1 %_{LHV}.

Insgesamt geben diese beispielhaften Ergebnisse am Referenzteststand quantitativen Aufschluss über die Auswahl einer optimalen Aufheizstrategie für Betreiber von Elektrolyseuren. In Anwendungsszenarien, bei denen der Fokus auf einer schnellen Temperierung des Elektrolyseurs, beispielsweise zur Erbringung von Regelleistungsaufgaben, liegt, können über Zusatzbeheizung und hohe Zellspannungen ineffizientere Strategien wirtschaftlich sein. Durch niedrigere Zellspannungen oder ausschließliches Aufheizen über Zusatzheizungen hingegen kann die Aufheizdauer und somit die mögliche Verwendungsdauer als Stromsenke in Stromnetzen mit Überschüssen an volatiler Elektrizität maximiert werden. Widerstandsheizungen bieten für diesen Fall aufgrund der guten Regelbarkeit ohne Minimallast die Möglichkeit zur Erweiterung des Regelleistungsportfolios im unteren Leistungsbereich. Die potentiostatische Aufheizstrategie mit 1,80 V Zellspannung ohne zusätzliche Beheizung erreicht über einen Kompromiss zwischen moderater Aufheizrate und gemäßigten Stromdichten den höchsten Wirkungsgrad und empfiehlt folglich einen autothermen Aufheizvorgang, wann immer die möglich ist. In Abschnitt 6.3.2 wird der autotherme Betrieb von Elektrolyseuren bei Kopplung mit dynamischen Betriebsprofilen genauer untersucht.

Validierung des Simulationsmodells am Referenzteststand

Nachdem das Aufheizverhalten des Referenzsystems experimentell untersucht wurde und erste Schlussfolgerungen anhand dieser Ergebnisse gezogen werden konnten, soll in diesem Abschnitt die Validierung der thermischen Aspekte des Simulationsmodells am Referenzteststand erfolgen. In der Folge soll das Aufheizverhalten von Elektrolyseuren mit größeren Nennleistungen anhand des Simulationsmodells mittels der Skalierung aus Abschnitt 6.1 betrachtet werden.

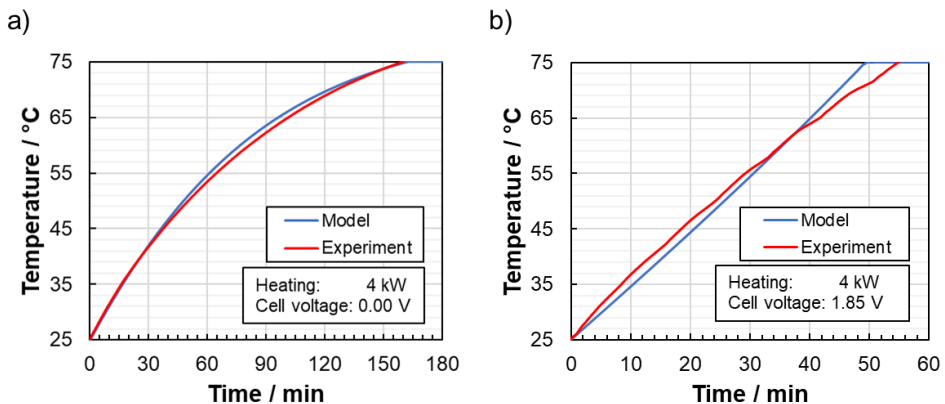


Abbildung 6.11: Vergleich von experimentellen und simulierten Aufheizkurven des Referenzteststands a) ausschließlich über Zusatzheizung sowie b) potentiostatischem Teillastbetrieb und Zusatzheizung

In Abbildung 6.11 a) sind der experimentelle zeitliche Temperaturverlauf für Aufheizen ausschließlich mittels der 4 kW_{th} -Heizelemente und der simulierte Temperaturverlauf aufgetragen. Das Simulationsmodell gibt den Aufheizvorgang sehr gut wieder. Geringe Unterschiede ergeben sich lediglich im mittleren Temperaturbereich von 43 °C bis 71 °C , bei denen das Simulationsmodell ein etwas schnelleres Aufheizen ergibt. Die Aufheizdauer wird dennoch vom Simulationsmodell mit 162 Minuten korrekt abgebildet. In Abbildung 6.11 b) ist die potentiostatische Aufheizstrategie inklusive einer zusätzlichen Heizleistung von 4 kW_{th} für Experiment und Simulation dargestellt. Beide Temperaturverläufe stimmen mit einer Genauigkeit von 99,3 % – bezogen auf die Integrale der Temperaturverläufe während des Aufheizens im potentiostatischen Fall – überein. Während die Aufheizdauer im Experiment 55 Minuten beträgt, ergibt die Simulation eine Aufheizdauer von 50 Minuten. Die Aufheizrate ist im Experiment geringer als in der Simulation, was auf die Regelgeschwindigkeit des realen Netzgerätes zurückzuführen sein könnte. Im experimentellen Temperaturverlauf sind außerdem unstetige stufenförmige Schwankungen zu beobachten, die ebenfalls auf eine nichtideale Regelung durch das Netzgerät und diskontinuierliche Anpassungen der induzierten

elektrischen Stromdichte hinweisen. Zusammenfassend ist das Simulationsmodell hinsichtlich des Aufheizvorgangs somit validiert und kann in der Folge zur modellgestützten Untersuchung anderer Elektrolyseure verwendet werden.

Aufheizverhalten von Elektrolyseuren unterschiedlicher Nennleistung

Mithilfe des Simulationsmodells kann nun das Aufheizverhalten von Elektrolyseuren mit unterschiedlichen Nennleistungen vorhergesagt werden. Dabei wird zunächst der Einfluss der Dimensionierung der Heizelemente auf die Aufheizdauer und den Energieaufwand am Beispiel eines $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseurs betrachtet. Anschließend wird beispielhaft das Aufheizverhalten eines Elektrolyseurs mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 1 MW_{el} untersucht. Darauf aufbauend wird der Zeit- und Energieaufwand für das Aufheizen der in Abschnitt vorgestellten Elektrolyseure verschiedener Nennleistungen gegenübergestellt. Abschließend wird das Aufheizverhalten von Elektrolyseuren mit dünnen und dicken Membranen verglichen.

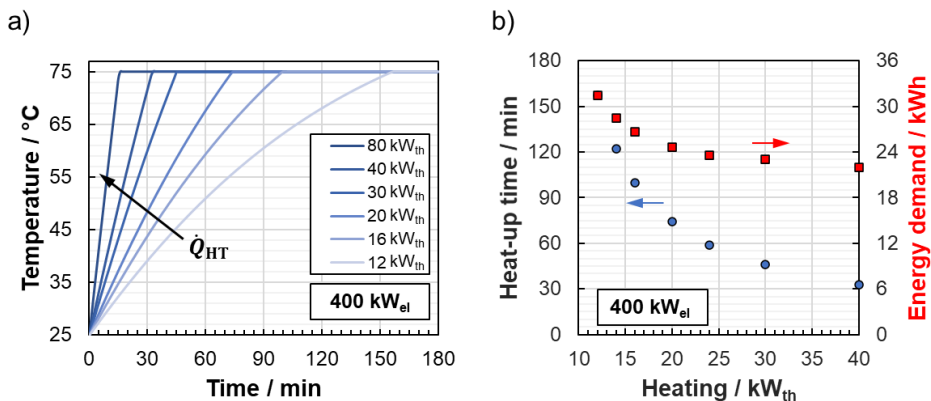


Abbildung 6.12: Einfluss der Heizleistung auf a) das Aufheizverhalten sowie b) die Aufheizdauer und den Energiebedarf zum Aufheizen eines $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseurs auf 75°C

In Abbildung 6.12 sind die Auswirkungen unterschiedlicher Heizleistungen auf den Aufheizvorgang für ein $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ -System dargestellt. Je höher die Heizleistung, desto kürzer die Aufheizdauer, wie in Abbildung 6.12 a) deutlich wird. Bei der nominell nach Tabelle 6.2 zugeordneten Heizleistung von $12 \text{ kW}_{\text{th}}$ liegt eine ausgeprägte Rechtskrümmung des Temperaturverlaufs vor. Bei den höheren Heizleistungen entwickelt sich die Temperatur zunehmend linear über die Aufheizdauer, was eine zusätzliche Beschleunigung bedeutet. Anhand von Abbildung 6.12 b) kann eine Bewertung des Einflusses der Dimensionierung der Heizung auf den Aufheizvorgang erfolgen. Neben den Dauern des Aufheizens von 25°C auf 75°C bei den jeweiligen Heizleistungen ist der zugehörige Energieaufwand aufgetragen. Die Aufheizdauer reduziert sich bei einer Verdopplung der Heizleistung von 157 Minuten, bei einer Heizung von $12 \text{ kW}_{\text{th}}$ um mehr als die Hälfte, nämlich 74 Minuten bei einer Heizung von

24 kW_{th}. Wird eine Heizung von 30 kW_{th} verwendet, so sinkt die Aufheizdauer auf 46 Minuten. Bei Heizleistungen von 40 kW_{th} und 80 kW_{th} werden Aufheizdauern von 33 respektive 16 Minuten benötigt. Diese deutliche Verkürzung des Aufheizvorgangs wirkt sich auch auf den aufzubringenden Energieaufwand aus, so müssen bei der Vergleichsheizungsleistung von 12 kW_{th} insgesamt 31,40 kWh an Wärme aufgebracht werden. Bei einer Heizung mit 20 kW_{th} nur noch 24,67 kWh und bei einer Heizung mit 30 kW_{th} noch 23,00 kWh. Der um 27 % geringere Energiebedarf zwischen der höchsten und der niedrigsten Heizungsleistung ist auf die dissipativen Wärmeverluste zurückzuführen. Demnach wird weniger Wärme an die Umgebung verloren, wenn das Aufheizen über einen kürzeren Zeitraum erfolgt, und diese zur Temperaturerhöhung des Systems eingesetzt wird. Folglich ist der Aufheizvorgang umso effizienter, je größer die installierte maximale Heizungsleistung ist. Da die benötigte Heizenergie schwächer abnimmt als die Aufheizdauer, nimmt auch der energetische Nutzen größerer Heizleistungen ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich lediglich der Einfluss der Wärmeverluste reduziert, nicht aber die Energiemenge zum Aufheizen des Elektrolyseurs bei adiabaten Bedingungen.

Nachdem der Einfluss verschiedener Heizleistungen auf den Aufheizvorgang diskutiert wurde, soll das Aufheizen unter Teillast am Beispiel eines Elektrolyseurs mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 1 MW_{el} diskutiert werden. Die simulierten Temperaturverläufe für den Aufheizvorgang von 25 °C auf 75 °C sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Für dieses System wird laut Auslegungskriterium eine Heizleistung von 25 kW_{th} verwendet. Diese Auslegung zielt primär darauf ab, dass die Heizung einen dynamischen Betrieb adäquat unterstützen und die gewählte Betriebstemperatur aufrechterhalten kann. Wird das System ausschließlich mittels dieser Heizung aufgeheizt, beträgt die Aufheizdauer 287 Minuten. Größere Heizleistungen werden unter dem Gesichtspunkt der Nutzung von Elektrolyseuren als Stromsenke untersucht. Dazu werden am 1 MW_{el}-Elektrolyseur Heizleistungen von 100 kW_{th} und 200 kW_{th} betrachtet, die somit 10 % und 20 % der Elektrolyseleistung ausmachen. Es werden drei potentiostatische Aufheizstrategien bei den Zellspannungen 1,70 V und 1,80 V untersucht. Bei einer Zellspannung von 1,70 V wird die elektrische Zusatzheizung benötigt, um ausreichend Wärme für das Aufheizen zu generieren; bei 1,80 V Zellspannung ist bereits die elektrochemische Abwärme ausreichend. Aufheizen bei Zellspannungen über 1,80 V ist ebenfalls möglich, der Elektrizitätsbedarf würde jedoch die Nennleistung des Systems überschreiten, weshalb diese Strategien in Abbildung 6.13 nicht eingetragen sind. Für die dimensionslose Beschreibung des Aufheizvorgangs in der Folge wurden solche Überlastfälle dennoch berücksichtigt.

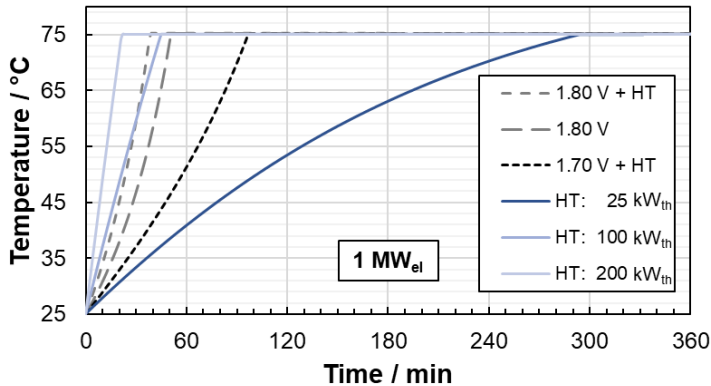


Abbildung 6.13: Vergleich des Aufheizverhaltens eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs bei unterschiedlichen Aufheizstrategien

Aufheizen im Teillastbetrieb bei Zellspannungen von 1,70 V und 25 kW_{th} Zusatzheizung führt im 1 MW_{el}-System zu einer Aufheizdauer von 91 Minuten, was gegenüber dem Fall mit ausschließlichem Aufheizen mit der 25 kW_{th}-Heizung eine Reduktion um 68 % bedeutet. Beim Aufheizen mit einer Zellspannung von 1,80 V reduziert sich die Aufheizdauer auf 49 Minuten und bei 1,80 V inklusive der 25 kW_{th}-Heizung auf 37 Minuten. Somit zeigt sich die Effektivität des Teillastbetriebs zum Aufheizen großer Elektrolyseure. Unter Ausnutzung der elektrochemischen Abwärme können Elektrolyseure großer elektrischer Aufnahmeleistung demnach ohne weitere Investitionen für Heizelemente in ähnlichen Zeiten aufgeheizt werden wie wesentlich kleinere Systeme. Wie bereits zuvor diskutiert, können Heizelemente jedoch benutzt werden, um die Elektrolyseure als Stromsenke für niedrigere Mengen an Stromüberschüssen zu qualifizieren. Wird der 1 MW_{el}-Elektrolyseur einer Heizung von 100 kW_{th} ausgestattet, so kann er diese elektrische Leistung für 45 Minuten aufnehmen. Mit einer Heizungsleistung von 200 kW_{th} kann er 22 Minuten als Stromsenke dienen. Dieses Vorgehen ist nur sinnvoll, wenn anschließend Wasserstoff produziert wird. Andernfalls ist eine Abregelung der erneuerbaren Energieerzeugung vorzuziehen.

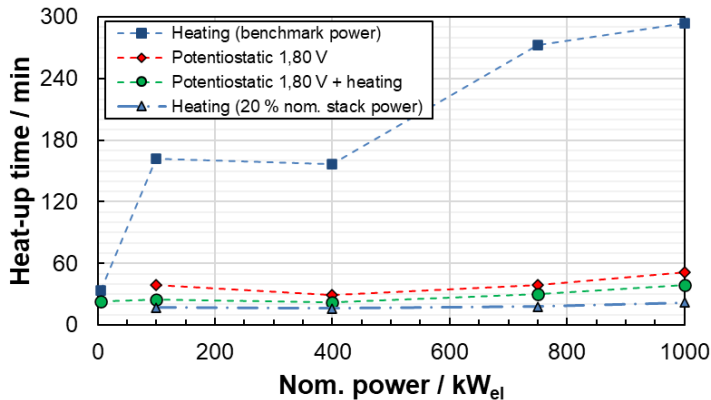


Abbildung 6.14: Vergleich der Aufheizdauern von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien

Abbildung 6.14 stellt die Ergebnisse für die Aufheizdauer von Elektrolyseuren bis zu einer elektrischen Aufnahmeleistung von 1 MW_{el}, zusammen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden nur ausgewählte Aufheizstrategien verglichen. Es werden Heizungen mit den Heizleistungen aus Tabelle 6.2 und solche, die 20 % der Elektrolyseleistung ausmachen betrachtet. Aufheizen im Teillastbetrieb wird anhand der potentiostatischen Strategien mit einer Zellspannung von 1,80 V und mit einer Zellspannung von 1,80 V zuzüglich der zugeordneten Heizungsleistung aus Tabelle 6.2 betrachtet. Für den Elektrolyseur mit einer Aufnahmeleistung von 5 kW_{el} ist das ausschließlich potentiostatische Aufheizen nicht möglich, da die elektrochemische Abwärme nicht ausreicht, um die Wärmeverluste an die Umgebung auszugleichen. Beim Aufheizen mittels der Zusatzheizungen aus Tabelle 6.2 werden die Elektrolyseure mit 100 kW_{el} und 400 kW_{el} innerhalb von etwa 160 Minuten auf Betriebstemperatur gebracht. Wird ein 1 MW_{el}-Elektrolyseur auf dieselbe Weise aufgeheizt, werden 294 Minuten benötigt; das 750 kW_{el}-System braucht 273 Minuten. Bei Elektrolyseuren mit Aufnahmeleistungen ab 400 kW_{el} näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen Aufheizdauer und elektrischer Nennleistung. Der 5 kW_{el}-Elektrolyseur ist in 34 Minuten aufgeheizt. Mit Zusatzheizungen, die 20 % der Elektrolyseleistung ausmachen, beträgt die Aufheizdauer zwischen 16 Minuten beim 400 kW_{el}-Elektrolyseur und 22 Minuten beim 1 MW_{el}-Elektrolyseur. Somit können Aufheizraten von bis zu 3 K min⁻¹ erreicht werden. Unter Ausnutzung der elektrochemischen Abwärme bei 1,80 V mittlerer Zellspannung ohne zusätzliche Heizung kann die Aufheizdauer der Elektrolyseure ab 100 kW_{el} deutlich reduziert werden und liegt für die Systeme ab 400 kW_{el} zwischen 29 und 51 Minuten. Wird bei einer Zellspannung von 1,80 V zusätzliche Heizleistung zugeführt, so können die Aufheizdauern weiter auf 22 Minuten beim 400 kW_{el}-System, auf 30 Minuten beim 750 kW_{el}-System und auf 39 Minuten beim 1 MW_{el}-System reduziert werden. Ab einem für industrielle Anwendung relevanten Maßstab von 400 kW_{el} können also Aufheizdauern von unter einer Stunde erreicht

werden, indem Abwärme aus dem Teillastbetrieb genutzt wird. Bei den Elektrolyseuren niedrigerer Nennleistung verhält sich dies qualitativ ähnlich, jedoch ist der Nutzen der elektrochemischen Abwärme durch den größeren Einfluss der Wärmeverluste relativ zur Elektrolyseleistung geringer.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde 100 kW_{el}-Elektrolyseur mit Membrandicken von 50 µm simuliert, während im Referenzsystem dieser Arbeit 200 µm dicke Membranen verwendet werden. Die Auswirkung dieser Membran auf den Aufheizvorgang bei den untersuchten Bedingungen unterscheidet sich von jenen der anderen Elektrolyseure, die über 50 µm-Membranen verfügen. Der Einfluss der Membrandicke auf den Aufheizvorgang im Teillastbetrieb wird in der Folge anhand von Abbildung 6.15 diskutiert.

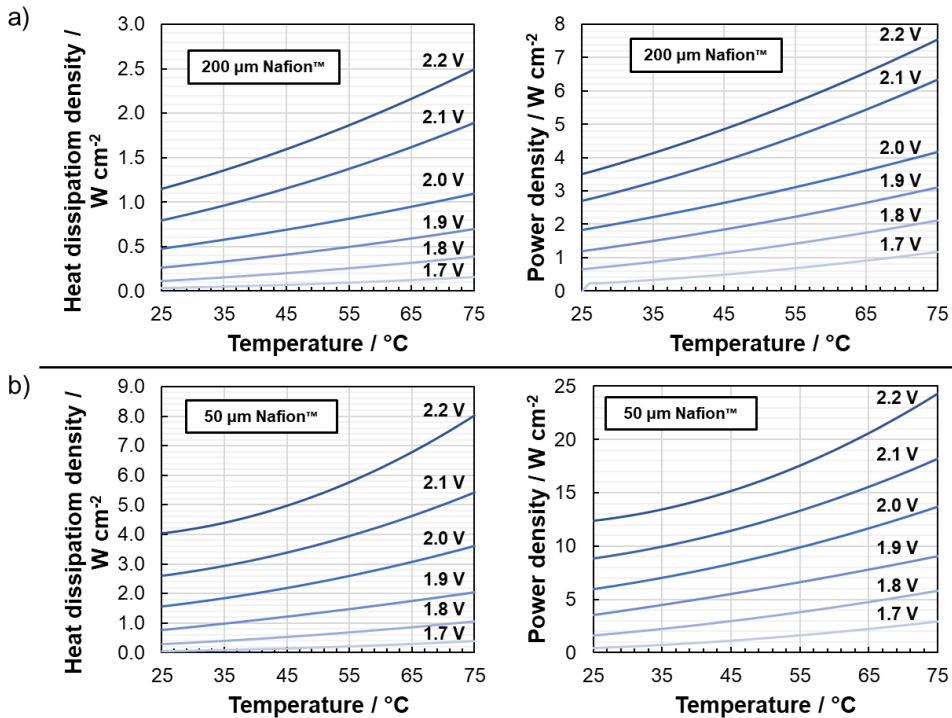


Abbildung 6.15: Simulierte Wärmeproduktions- und Leistungsdichten von Elektrolysezellen bei Zellspannungen zwischen 1,7 V und 2,2 V und 25 °C bis 75 °C für Elektrolysezellen mit a) 200 µm Nafion™- und b) 50 µm Nafion™-Membranen

Der elektrochemisch produzierte flächenspezifische Wärmestrom ergibt sich gemäß Gleichung (4.56) aus dem Produkt von Stromdichte und der Differenz aus Zellspannung und thermoneutraler Spannung. In Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks auf Anoden- und Kathodenseite kann die Stromdichte bei definierten Zellspannungen simuliert werden. Bei einer potentiostatischen Aufheizstrategie steigt die Stromdichte mit der steigenden Temperatur

der Elektrolysezellen über den Aufheizvorgang hinweg an. Somit beschleunigt sich der Aufheizvorgang durch die zunehmende Wärmeproduktion progressiv. In Abbildung 6.15 a) sind die Wärmeproduktions- und Leistungsdichten von Elektrolysezellen mit einer 200 μm dicken Membran und in Abbildung 6.15 b) einer 50 μm dicken Membran im Temperaturbereich von 25 $^{\circ}\text{C}$ bis 75 $^{\circ}\text{C}$ gegenübergestellt. Sie wurden simulativ mittels der elektrochemischen Parametrisierung aus Abschnitt 5.1.1 und dem Zellspannungsmodell dieser Arbeit für 6 bar Gasdruck auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite entsprechend den Validierungsversuchen ermittelt. Aus dem Vergleich der Wärmeproduktionsdichten zeigt sich, dass Elektrolysezellen mit dünneren Membranen bei identischer Zellspannung eine etwa dreifach höhere Wärmeproduktionsdichte als Elektrolysezellen mit dickeren Membranen. Ungeachtet dessen können dünnere Membranen höhere Wirkungsgrade in der Wasserstoffproduktion erzielen, weil die spezifische Wasserstoffproduktion stärker ansteigt als die Wärmeproduktion. Dieser Trend spiegelt sich auch in der etwa dreimal höheren Leistungsdichte der 50 μm dicken Membran wider. Aufgrund der großen verfügbaren Zellfläche kann in Elektrolyseuren mit großer Nennleistung, die über dünne Membranen verfügen, eine beträchtliche Wärmemenge bei dennoch hohem Wirkungsgrad generiert werden. Durch dieses Potenzial zum autothermen Aufheizen können Elektrolyseure im industriellen Maßstab unmittelbar nach dem Anfahren große elektrische Leistungen aufnehmen und erreichen gleichzeitig effektiv ihren Nennbetriebspunkt. Demgegenüber benötigt das 100 kW_{el} -Referenzsystem für den autothermen Aufheizvorgang bei gleicher Zellspannung länger, weil die mit der dickeren Membran erreichbare Stromdichte, und damit die Wärmeproduktionsdichte, niedriger ist.

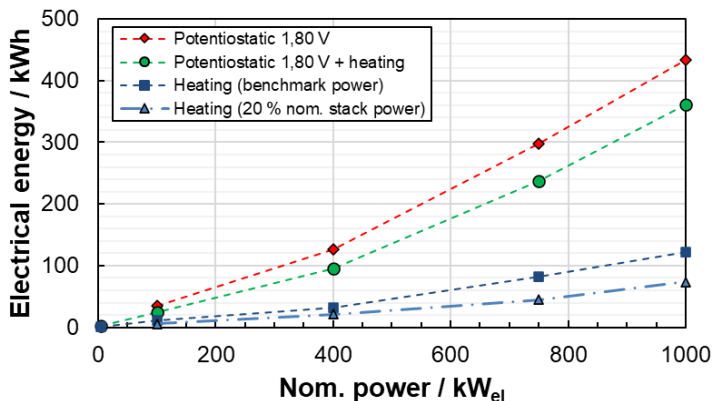


Abbildung 6.16: Vergleich des Energiebedarfs für das Aufheizen von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien

Schließlich lassen sich die Energieaufwände der Aufheizstrategien bei unterschiedlichen Nennleistungen der Elektrolyseure miteinander vergleichen. Abbildung 6.16 ist ergänzend zu

Abbildung 6.14 zu betrachten und bildet die energetische Dimension der Aufheizvorgänge ab. Der Energieaufwand der Teillaststrategien bei 1,80 V Zellspannung mit und ohne Zusatzheizung umfasst in Form von Wasserstoff gespeicherte Energie, die im Gegensatz zur Wärmeenergie nach dem Aufheizen des Elektrolyseurs anderweitig genutzt werden kann. Der um die im Wasserstoff gespeicherte Energiemenge bereinigte Energieaufwand liegt für alle Strategien etwa bei der Energiemenge für das Heizen mittels der Heizung ohne Elektrolysebetrieb, wie in Abbildung 6.17 deutlich wird. Durch das schnellere Aufheizen der Teillaststrategie mit Zusatzbeheizung ist die zugeführte Wärmemenge in allen Fällen am niedrigsten, da die Wärmeverluste weniger stark ins Gewicht fallen.

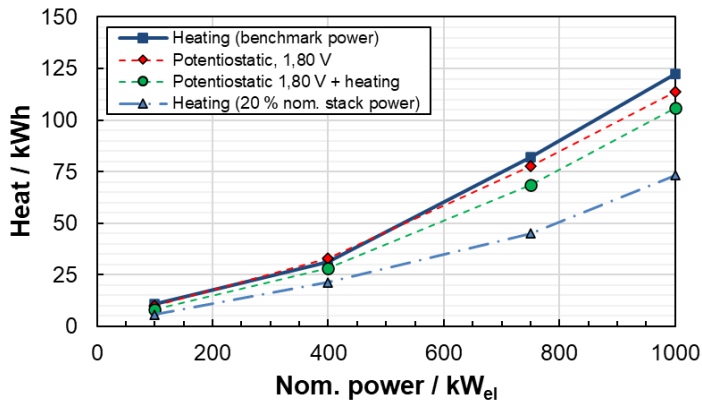


Abbildung 6.17: Vergleich des Wärmebedarfs für das Aufheizen von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el} bei verschiedenen Aufheizstrategien

Bezüglich des gesamten Energieaufwands für das Aufheizen aus Abbildung 6.16 lässt sich eine klare Einordnung vornehmen. Der Energieaufwand ist für das Aufheizen ohne Elektrolysebetrieb am höchsten und für den Fall mit 1,80 V ohne Zusatzbeheizung am niedrigsten. Der absolute Energieaufwand beim Aufheizen nur mit der Heizung ist von Interesse, wenn Elektrolyseure als reine Stromsenke genutzt werden sollen. Demnach kann ein Elektrolyseur mit einer Nennleistung von 1 MW_{el} bei einer Heizleistung von 25 kW_{th} eine Strommenge von 123 kWh rein in seiner thermischen Masse speichern. Bei Verwendung einer 200 kW_{th}-Heizung reduziert sich diese Wärmemenge aufgrund der geringeren kumulierten Wärmeverluste auf 73 kWh. Teillaststrategien haben bessere Wirkungsgrade als Aufheizen über Zusatzheizungen und ermöglichen eine signifikante Leistungsaufnahme direkt nach dem Start des Systems, ohne zusätzliche Investitionen in Heizaggregate zu erfordern. Die Energiemenge für das Aufheizen von Elektrolyseuren ist für Inselsysteme bedeutsam, in denen die verfügbare Strommenge begrenzt ist. Der Aufheizvorgang unter Teillast mit zusätzlicher Beheizung benötigt zwar die geringste Energiemenge, ist aber aufgrund des

geringeren Wirkungsgrades nur dann zu empfehlen, wenn der Fokus auf einem schnellen Aufheizvorgang liegt.

Vergleichsquantum für den Wirkungsgrad des Aufheizvorgangs

Für den energetischen Vergleich der Aufheizstrategien verschiedener Elektrolyseure mit der Methodik aus Abschnitt 4.1.4 muss die maximale, während des Aufheizvorgangs produzierte Wasserstoffmenge bestimmt werden. Diese dient als Vergleichsquantum eines Elektrolyseurs und ermöglicht die Berechnung eines Wirkungsgrades für den Aufheizvorgang.

Tabelle 6.3: Vergleichsquanten der simulierten Aufheizstrategien für Elektrolyseure bis 1 MW_{el}

Nennleistung	Wasserstoffmasse	Aufheizstrategie
5 kW_{el}	0.15 kg	potentiostatisch; 1,80 V
100 kW_{el}	1.00 kg	potentiostatisch; 1,80 V
400 kW_{el}	2.81 kg	potentiostatisch; 1,80 V
750 kW_{el}	5.57 kg	potentiostatisch; 1,80 V
1 MW_{el}	10.34 kg	potentiostatisch; 1,80 V

Die maximalen, während des Aufheizvorgangs produzierten Wasserstoffmassen aller simulierten Elektrolyseure sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Für alle untersuchten Aufheizstrategien liefert die potentiostatische Aufheizstrategie bei 1,80 V Zellspannung ohne zusätzliche Heizung die maximale Wasserstoffmasse während des Aufheizvorgangs. Bei niedrigeren Zellspannungen ist die elektrochemisch dissipierte Wärme insbesondere zu Beginn des Aufheizens gering, weshalb sich der Aufheizvorgang deutlich verlängert. Bei höheren Zellspannungen beschleunigt sich der Aufheizvorgang hingegen so deutlich, dass eine geringere absolute Wasserstoffmasse im Vergleich zu 1,80 V produziert wird.

Dimensionslose Betrachtung

Alle Beobachtungen zum Aufheizverhalten von Elektrolyseuren lassen sich anhand der dimensionslosen Aufheizzahl aus Gleichung (4.18) und der dimensionslosen Aufheizzeit auftragen. Die Aufheizzahl linearisiert den Aufheizvorgang von Elektrolyseuren und bietet bei Kenntnis der Wärmekapazität und der aufgewendeten mittleren Wärmemenge eine Prognose der Aufheizdauer. In Abbildung 6.18 sind die Ergebnisse aller Aufheizsimulationen der Elektrolyseure mit Nennleistungen von bis zu 1 MW_{el} dargestellt. Dies umfasst sowohl Simulationen mit verschiedenen Heizungsleistungen als auch Teillaststrategien bei Zellspannungen zwischen $1,70\text{ V}$ und $2,20\text{ V}$ mit und ohne Zusatzbeheizung.

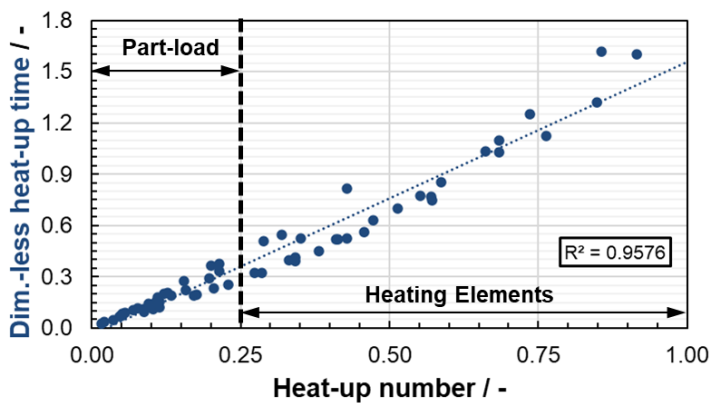


Abbildung 6.18: Dimensionslose Beschreibung der Aufheizdauer von Elektrolyseuren durch die Aufheizzahl

Zwischen der Aufheizzahl und der dimensionslosen Aufheizdauer ergibt sich für eine lineare Ausgleichsfunktion mit einer Steigung von $1,59$ und einem Ordinatenabschnitt von $-0,03$ ein Bestimmungsmaß von $0,958$. Aus den Punktmengen in Abbildung 6.18 lassen sich zwei charakteristische Bereiche unterscheiden, die den Aufheizvorgang beschreiben. Aufheizzahlen bis zu einem Wert von $0,25$ ergeben sich aus Aufheizstrategien mit hohem Wärmeeintrag. Dazu zählen vor allem die Teillaststrategien, aber auch Zusatzheizungen, deren Heizleistung mehr als 10% der elektrischen Elektrolyseleistung beträgt. Je größer die induzierte Heizleistung, desto niedriger die dimensionslose Aufheizzahl. Aufheizzahlen mit Werten größer als $0,25$ werden folglich nur durch die Strategien mit niedrigen Heizleistungen erreicht und führen zu hohen Werten der dimensionslosen Aufheizdauer. Diese kleinen Heizleistungen bilden den Fall ab, dass die Heizung die Temperaturregelung im dynamischen Betrieb unterstützen soll und der Fokus nicht auf dem Aufheizvorgang liegt. Anhand der Ausgleichsgeraden in Abbildung 6.18 kann die Aufheizdauer von Elektrolyseuren mit hoher Genauigkeit abgeschätzt werden.

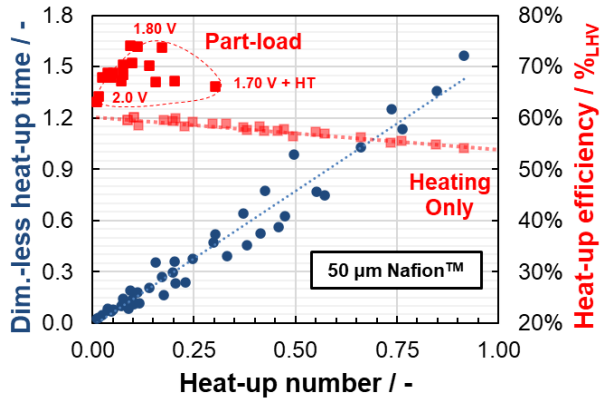


Abbildung 6.19: Zusammenhang zwischen Dauer sowie Aufheizwirkungsgrad und der Aufheizzahl mit 50 µm Nafion™-Membranen

Weiterhin kann der Wirkungsgrad der Aufheizstrategien nach Gleichung (4.16) betrachtet und für Elektrolyseure mit identischer Membrandicke über der Aufheizzahl aufgetragen werden. Abbildung 6.19 zeigt diese Auftragung für Elektrolyseure mit Membrandicken von 50 µm mit elektrischen Aufnahmeleistungen größer 400 kW_{el}. Im Teillastbereich bei Aufheizzahlen von kleiner 0,25 liegt ein Maximum, das bei 74,1 %_{LHV} liegt und für die Aufheizstrategien mit einer Zellspannung von 1,80 V ohne Zusatzbeheizung erreicht wird. Höhere Zellspannungen verkürzen zwar den Aufheizvorgang, können dadurch aber den besseren Wirkungsgrad bei niedrigerer Zellspannung nicht kompensieren. Bei Zellspannungen unterhalb von 1,80 V kann der Aufheizvorgang nur durch Zusatzbeheizung erfolgen, weshalb der Wirkungsgrad sinkt. Im Heizungsbereich von Abbildung 6.19 mit Aufheizzahlen größer 0,25 ergibt sich ein nahezu linearer, stetig abfallender Verlauf des Wirkungsgrades. Dies ist auf die längere Aufheizdauer mit kleinerer Heizungsleistung und den daraus folgenden größeren kumulativen Wärmeverlusten zurückzuführen, wie an Abbildung 6.12 diskutiert. Bei Heizleistungen von mehr als 10 % der elektrischen Aufnahmeleistung der untersuchten Systeme verlängert sich der lineare Verlauf des Wirkungsgrades zu Aufheizzahlen zwischen 0,09 und 0,11.

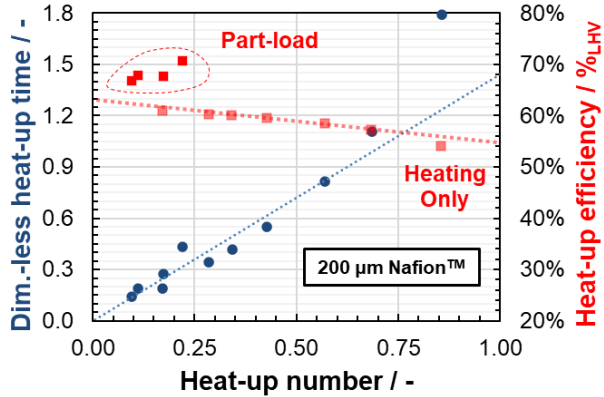


Abbildung 6.20: Zusammenhang zwischen Dauer sowie Aufheizwirkungsgrad und der Aufheizzahl mit 200 µm Nafion™-Membranen

Ergänzend ist in Abbildung 6.20 dieselbe Auftragung des Wirkungsgrades über der Aufheizzahl für den Elektrolyseur mit 200 µm-Membran dargestellt. Es bildet sich kein klares Maximum des Wirkungsgrades aus und im Bereich kleiner Aufheizzahlen bis 0,25 ergibt sich ein Plateau bei 68 %_{LHV}. Mit der dickeren Membran und den deutlich geringeren Wärmedissipationsdichten – wie anhand von Abbildung 6.15 diskutiert – werden höhere Aufheizzahlen als in Abbildung 6.19 erzielt. Für die Teillaststrategien bei 1,80 V mit und ohne Zusatzheizung liegen die Aufheizzahlen deshalb zwischen 0,32 und 0,45 und erzielen den maximalen Wirkungsgrad von 70,2 %_{LHV}.

6.2.2 Neustart aus dem Bereitschaftsbetrieb

Nachdem eine Hauptbetriebsphase abgeschlossen ist, können Betreiber von Elektrolyseuren entscheiden, ob das System abgeschaltet oder ein Bereitschaftsbetrieb aufrechterhalten wird, um den Neustart bei Wiederaufnahme des Elektrolysebetriebs zu verkürzen. Durch den Bereitschaftsbetrieb können Betriebsbedingungen wie Temperatur und Produktgasdruck beibehalten werden und Aufheiz- sowie Druckaufbauphasen werden eingespart. Diese zeitlichen Vorteile des Bereitschaftsbetriebs werden jedoch durch zusätzlichen elektrischen Energieaufwand erzielt und müssen damit abgewogen werden. Deshalb wird in diesem Abschnitt untersucht, wie sich Elektrolyseure bis zu einer elektrischen Aufnahmeleistung von 1 MW_{el} beim passiven Abkühlen gegen die Umgebung verhalten und unter welchen Bedingungen der Bereitschaftsbetrieb energetisch sinnvoll sein kann. Dazu wird der elektrische Leistungsbedarf der Elektrolyseure im Bereitschaftsbetrieb bestimmt und mit dem Energie- sowie Zeitbedarf für einen Neustart verglichen.

Abkühlkurven

Nach dem Abschalten des Elektrolyseurs kühlt das gesamte System aufgrund konvektiver Verluste an die Umgebung auf Umgebungstemperatur ab. Elektrolyseure mit größerer Nennleistung haben zwar höhere absolute Wärmeverluste, kühlen wegen ihrer höheren Wärmekapazität jedoch langsamer ab, wie an den simulierten Abkühlkurven aus Abbildung 6.21 deutlich wird. Der kleinste untersuchte Elektrolyseur mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 5 kW_{el} kühlt bereits innerhalb von 4 h von 75 °C auf die Umgebungstemperatur von 25 °C ab, während der 1 MW_{el} -Elektrolyseur innerhalb von 24 h abkühlt. Da die Elektrolyseure mittels konzentrierter Wärmekapazitäten modelliert wurden, verhält sich die Temperatur des Systems exponentiell abnehmend, obgleich sich die dissipativen Verluste wegen temperaturabhängiger Wärmetransferkoeffizienten im Simulationsmodell mit der Temperatur verändern. Das Abkühlverhalten lässt sich demnach in sehr guter Näherung bereits anhand der thermischen Zeitkonstante der untersuchten Elektrolyseure aus Tabelle 6.2 beurteilen.

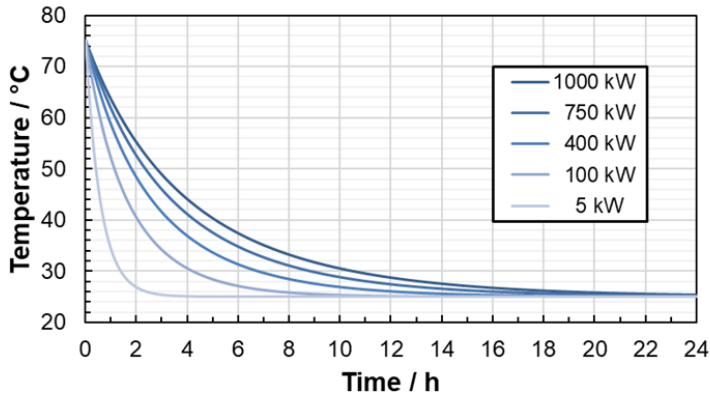


Abbildung 6.21: Simulierte Abkühlkurven für Elektrolyseure bis 1 MW_{ei}

Mit zunehmendem zeitlichem Abstand zum Abschalten des Elektrolyseurs steigen Energie- und Zeitaufwand für die Rückkehr zum nominellen Betriebspunkt. Für einen Vergleich der Vorteile eines Bereitschaftsbetriebs von Elektrolyseuren müssen diese Effekte berücksichtigt werden. Die von der seit dem Abschalten verstrichenen Zeit abhängigen Aufheizdauern der untersuchten Elektrolyseure ab Nennleistungen von 100 kW_{ei} sind in Abbildung 6.22 für zwei Aufheizstrategien dargestellt. Abbildung 6.22 a) zeigt den Aufheizfall mit Teillastelektrolysebetrieb bei Zellspannungen von 1,80 V zuzüglich Beheizung und Abbildung 6.22 b) die Aufheizdauern für denselben Teillastbetrieb ohne Zusatzbeheizung. Die Aufheizdauern verhalten sich invers zum Abkühlverhalten der Elektrolyseure aus Abbildung 6.21, was auf die lineare Temperaturentwicklung während der betrachteten Teillastaufheizstrategien zurückzuführen ist. Der direkte Vergleich der Temperaturverläufe beider in Abbildung 6.22 a) und Abbildung 6.22 b) bedarf einer genaueren Betrachtung, um die Kurvenverläufe richtig einordnen zu können. Da die in Abbildung 6.22 dargestellten Aufheizdauern aus den Abkühlkurven in Abbildung 6.21 resultieren, ändert sich die Reihenfolge der Kurven zwischen den beiden betrachteten Szenarien. Das 100 kW_{ei}-System kühlt am schnellsten ab, weshalb die zugehörigen Kurven in beiden Fällen innerhalb der ersten 2 h beziehungsweise 4 h über den restlichen Kurven liegen. Das 1 MW_{ei}-System vereint die längste Abkühl- und Aufheizdauer in sich, weshalb die Kurve nach 3 h respektive 5 h über allen anderen Kurven verläuft. Zu Beginn ist der Temperaturverlust aufgrund der höheren Wärmekapazität verglichen zu den kleineren Systemen geringer, weshalb das 1 MW_{ei}-System unmittelbar nach dem Abschalten schneller wieder auf Betriebstemperatur gebracht werden kann. Derselbe Effekt ist in abgeschwächter Form zwischen den 400 kW_{ei}- und 750 kW_{ei}-Systemen zu beobachten. Nach dem vollständigen Auskühlen wird die gesamte Aufheizdauer benötigt, weshalb sich die identischen Dauern aus Abbildung 6.14 ergeben.

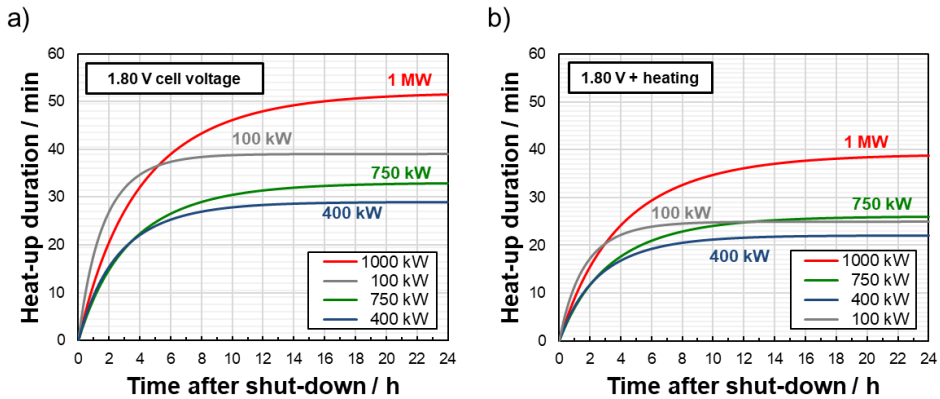


Abbildung 6.22: Aufheizdauer in Abhängigkeit der verstrichenen Zeit nach dem Ausschalten von Elektrolyseuren bis 1 MW_{ei} für das Aufheizen

a) mit 1,80 V Zellspannung und Zusatzbeheizung sowie b) nur mit 1,80 V Zellspannung

Aus der Aufheizdauer und dem damit verbundenen Aufwand an elektrischer Energie für die Rückkehr zum Nennbetriebspunkt kann der Nutzen des Bereitschaftsbetriebs abgeschätzt werden. Dazu wird im nächsten Schritt der elektrische Leistungsbedarf für den Bereitschaftsbetrieb quantifiziert.

Elektrische Leistungsaufnahme im Bereitschaftsbetrieb

Durch den Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren soll eine unmittelbare Wiederaufnahme des Elektrolysebetriebs im Nennbetriebspunkt in sicherer und alterungsreduzierter Weise ermöglicht werden. Je nach gewähltem Bereitschaftsbetriebsmodus fallen in Abhängigkeit der Nennleistung des Elektrolyseurs unterschiedlich hohe elektrische Leistungsaufnahmen an. Im warmen Bereitschaftsmodus wird elektrische Leistung für die Umwälzung des Prozesswassers und die Heizung benötigt. Unter Minimallast wird zusätzliche Leistung für die Elektrolyse und die Verluste der Leistungselektronik fällig. Je nach Betriebstemperatur werden unterschiedliche elektrische Leistungen benötigt, weil die thermischen Verluste mit der Temperatur zunehmen, die Zellspannung im Teillastbetrieb jedoch absinkt. Abbildung 6.23 zeigt die Leistungsaufnahme des 100 kW_{ei}-Elektrolyseurs (Abbildung 6.23 a) und des 1 MW_{ei}-Elektrolyseurs (Abbildung 6.23 b)) für den warmen und den Minimallastbetrieb sowie die anfallenden Zellspannungen bei der minimalen Stromdichte. Die minimale Stromdichte für die 200 µm-Membran wird in Abbildung 6.23 mit 0,10 A cm⁻² und für die 50 µm-Membran mit 0,20 A cm⁻² angesetzt.

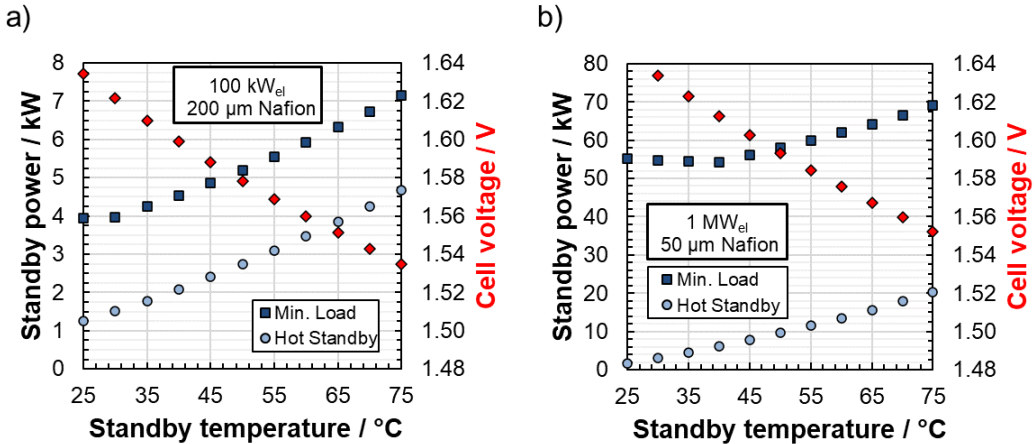


Abbildung 6.23: Elektrische Leistungsaufnahme im Minimallast- und im warmen Bereitschaftsbetrieb für a) einen 100 kW_{el}- und b) einen 1 MW_{el}-Elektrolyseur

Bei einer Temperatur von 25 °C reduziert sich die Leistungsaufnahme des Elektrolyseurs im warmen Bereitschaftsbetrieb auf die Pumpleistung, weil die Umgebungstemperatur ebenfalls mit 25 °C angenommen wird und somit keine konvektiven Wärmeverluste auftreten. Folglich überlagern die Heizleistungen zur Kompensation der Wärmeverluste an die Umgebung die näherungsweise konstante Pumpleistung bei den Leistungsaufnahmen im warmen Bereitschaftsbetriebes in Abbildung 6.23 a) bei Temperaturen höher als 25 °C. Für diesen Bereitschaftsbetriebsmodus des 100 kW_{el}-Elektrolyseurs ergeben sich Leistungsaufnahmen zwischen 1,25 kW_{el} und 4,67 kW_{el} im Temperaturbereich von 25 °C und 75 °C. Wie die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung bei einer konstanten Stromdichte unter Minimallast anzeigt, sinkt der Leistungsbedarf für den Elektrolysebetrieb in diesem anderen Bereitschaftsbetriebsmodus mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig steigen jedoch die Wärmeverluste an die Umgebung, die mit steigenden Heizleistungen ausgeglichen werden müssen. Insgesamt ergeben sich somit Leistungsaufnahmen für den Minimallastbetrieb, die im untersuchten Temperaturbereich zwischen 3,95 kW_{el} und 7,16 kW_{el} liegen. Für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur in Abbildung 6.23 b) gelten dieselben qualitativen Beobachtungen, jedoch sind die Leistungsaufnahmen aufgrund der unterschiedlichen Dimensionierung und der dünneren Membran quantitativ verschieden. Im warmen Bereitschaftsbetrieb werden Leistungen von 1,74 kW_{el} bis 20,20 kW_{el} benötigt. Für den Minimallastbetrieb fallen Leistungsaufnahmen von 54,34 kW_{el} bis 68,99 kW_{el} an. Hierbei bildet sich aus der Wärmebilanz ein Minimum des Leistungsbedarfs bei 40 °C aus. Nach diesem Minimum steigt die Leistungsaufnahme linear mit der Temperatur an, was sich aus der sinkenden Zellspannung und dadurch abnehmenden elektrochemisch dissipierten Wärmeproduktionen ergibt.

Nachdem anhand von Abbildung 6.23 die temperaturabhängigen Leistungsaufnahmen für den Bereitschaftsbetrieb beispielhaft diskutiert wurden, kann dieselbe Systematik auf alle in Abschnitt 6.1 ausgelegten Systeme angewendet werden. In Abbildung 6.24 sind die Leistungsaufnahmen im warmen Bereitschaftsbetrieb und im Minimallastbetrieb bei 50 °C und 75 °C von Elektrolyseuren mit elektrischen Aufnahmeleistungen von bis zu 1 MW_{el} dargestellt. Abbildung 6.24 a) zeigt die absoluten Werte der Leistungsaufnahmen im Bereitschaftsbetrieb und Abbildung 6.24 b) setzt diese in Relation zur Nennbetriebsleistung der Elektrolyseure. Anhand der absoluten Werte in Abbildung 6.24 a) zeigt sich zunächst der mit zunehmender Nennleistung des Elektrolyseurs zunehmende Leistungsbedarf für den Bereitschaftsbetrieb. Gleichzeitig ist zu bedenken, dass die thermische Energie, die im Elektrolyseur gespeichert werden kann, ebenfalls mit der Größe des Elektrolyseurs zunimmt. Dementsprechend wird bei Verwendung von Heizelementen für ein beschleunigtes Aufheizen mehr Energie benötigt. Bei Ausnutzung elektrochemischer Energie im Elektrolysebetrieb zum Aufheizen ist dies von untergeordneter Bedeutung. Ein Bereitschaftsbetrieb bei einer niedrigeren Temperatur als Nennbetriebstemperatur ist ebenfalls denkbar. Im Beispiel wurde ein Bereitschaftsbetrieb bei 50 °C dem Fall bei 75 °C gegenübergestellt. Im Vergleich zum vollständigen Abkühlen des Elektrolyseurs auf die Umgebungstemperatur von 25 °C wird so die Rückkehrdauer zum Nennbetriebspunkt halbiert und die benötigte Leistung für den Bereitschaftsbetrieb wird zugleich reduziert. Besonders deutlich wird diese energetische Ersparnis beim Leistungsbedarf für den warmen Bereitschaftsbetrieb, weil sich die benötigte Heizleistung ebenfalls näherungsweise halbiert. Für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur reduziert sich der Leistungsbedarf beispielsweise von 20,20 kW_{el} bei 75 °C auf 9,61 kW_{el} bei 50 °C.

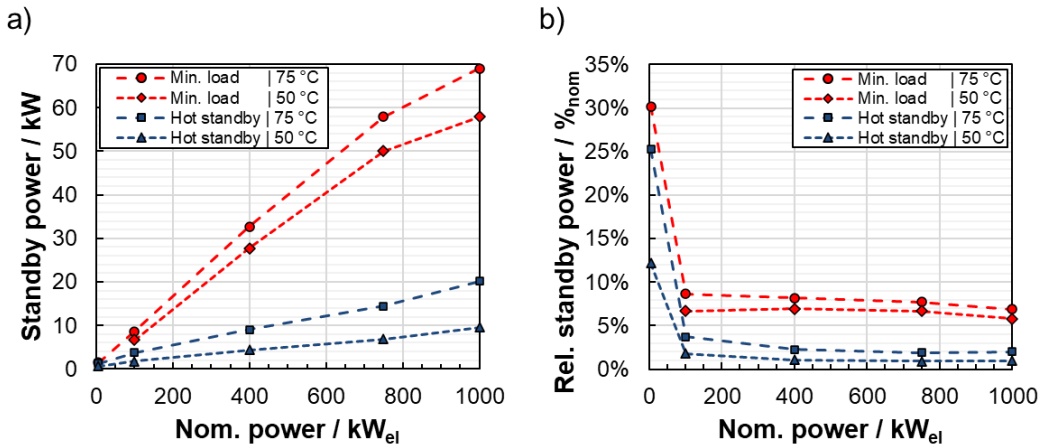


Abbildung 6.24: Elektrische Leistungsaufnahme im Minimallast- und im warmen Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el}
a) als Absolutwert und b) relativ zur Nennleistung

Werden die Leistungsaufnahmen auf die Nennleistung der Elektrolyseure bezogen, so ergibt sich in Abbildung 6.24 b) eine verallgemeinerbare Eigenschaft für den Bereitschaftsbetrieb. Ab einer Nennleistung von 400 kW_{el} betragen die Leistungsaufnahmen im warmen Bereitschaftsbetrieb etwa 2 % bei 75 °C und 1 % bei 50 °C. Kleinere Elektrolyseure benötigen aufgrund ihrer ungünstigeren thermischen Eigenschaften wesentlich größere Anteile ihrer Nennleistung für einen Bereitschaftsbetrieb. Dieser Umstand wurde bereits anhand von Abbildung 6.7 verdeutlicht und manifestiert sich ebenfalls in den relativen Leistungsaufnahmen. So benötigt der 5 kW_{el}-Elektrolyseur bei 75 °C bereits 25 % seiner Nennleistung und bei 50 °C weiterhin 12 % für einen Bereitschaftsbetrieb. Unter Minimallast benötigen die Elektrolyseure ab 100 kW_{el} zwischen 7 % und 9 % bei 75 °C sowie zwischen 5,8 % und 7 % bei 50 °C.

Ergebnisse zum Bereitschaftsbetrieb

Aufbauend auf diesen Daten zum Leistungsbedarf von Elektrolyseuren im Bereitschaftsbetrieb kann nun beurteilt werden, wann eine solche Betriebsstrategie energetisch rentabel ist. Dazu wird mit der Dauer und dem Leistungsbedarf für den Aufheizvorgang berechnet, wie groß die Energiemenge ist, die für das Aufheizen zu einem spezifischen Zeitpunkt nach dem Abschalten benötigt wird. Dies wird für autothermes Aufheizen mit 1,80 V Zellspannung und Teillastaufheizen mit Zusatzbeheizung bestimmt. Aus dem zuvor bestimmten Leistungsbedarf im Bereitschaftsbetrieb ergeben sich für die beiden untersuchten Bereitschaftsmodi zwei Geraden im Energie-Zeit-Diagramm.

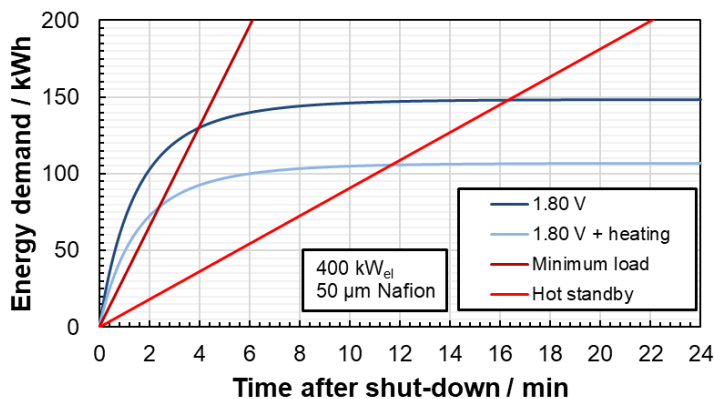


Abbildung 6.25: Energieaufwand für Aufheizen und Bereitschaftsbetrieb eines 400 kW_{el}-Elektrolyseurs

In Abbildung 6.25 ist beispielhaft das Ergebnis für das System mit einer elektrischen Aufnahmeleistung von 400 kW_{el} dargestellt. Aus den Geraden der Energieaufwände für den Bereitschaftsbetrieb und den Kurven der Energie für das Aufheizen ergeben sich vier Schnittpunkte. Diese Schnittpunkte markieren den Zeitpunkt nach dem Abschalten, ab dem der Bereitschaftsbetrieb energetisch nicht mehr sinnvoll ist. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Betreiber den elektrischen Strom außerhalb der Produktionszeiten zu ungünstigeren Konditionen einkaufen oder durch elektrische Energiespeicher vorhalten muss. Demnach ist der Minimallastbetrieb zur unmittelbaren Aufnahme des Elektrolysebetriebs bei Nennleistung für das betrachtete System bei Unterbrechungen des Betriebs energetisch rentabel, wenn diese kürzer als 143 Minuten sind und keine Zusatzbeheizung für das Aufheizen verwendet werden soll. Bei Unterbrechungen von bis zu vier Stunden ist der Minimallastbetrieb dem energieaufwändigerem Aufheizen mit Zusatzbeheizung energetisch vorzuziehen. Im warmen Bereitschaftsmodus ist die benötigte Leistung geringer als unter Minimallast, weshalb dieser bei Unterbrechungen des Elektrolysebetriebs von bis zu 697 Minuten für Aufheizen ohne

Zusatzbeheizung und 981 Minuten mit Zusatzbeheizung energetisch sinnvoll ist. In beiden Fällen wäre der Elektrolyseur bereits vollständig ausgekühlt, was die konstante Energiemenge zum Aufheizen zeigt. Durch den Bereitschaftsbetrieb wird für die Rückkehr zum Nennbetriebspunkt somit jedoch nicht die vollständige Aufheizdauer benötigt.

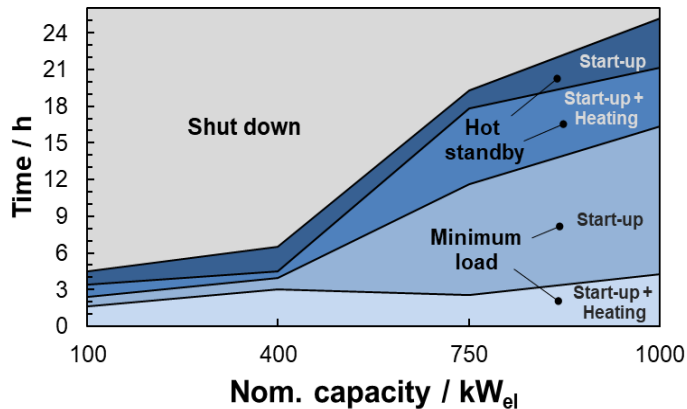


Abbildung 6.26: Kennfeld zur Entscheidung über Abschalten oder Bereitschaftsbetrieb mit verschiedenen Modi für Elektrolyseure bis 1 MW_{el}

Dieses Vorgehen kann nun auf alle untersuchten Elektrolyseure angewendet und damit zusammenfassend festgestellt werden, unter welchen Bedingungen ein Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren energetisch sinnvoll ist. Abbildung 6.26 zeigt die Ergebnisse der vier untersuchten Szenarien aus warmem Bereitschaftsbetrieb und Minimallastbetrieb und den Teillastaufheizstrategien mit und ohne elektrische Zusatzbeheizung für eine Betriebstemperatur von 75 °C. Der Bereitschaftsbetrieb unter Minimallast ist verglichen mit anschließendem Aufheizen durch die Zusatzheizung für alle untersuchten Elektrolyseure nur für kurze Unterbrechungen sinnvoll. In diesem Szenario lohnt sich der Minimallastbetrieb höchstens für 99 Minuten für den 100 kW_{el}-Elektrolyseur und für 258 Minuten für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur. Wird der Elektrolyseur ohne elektrische Zusatzbeheizung auf Nennbetriebstemperatur gebracht, so kann der Minimallastbetrieb insbesondere für Elektrolyseure großer Nennleistung deutlich längere Unterbrechungen überbrücken. Somit können Unterbrechungsdauern des Hauptbetriebs von zwölf Stunden für den 750 kW_{el}-Elektrolyseur und 16 Stunden für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur energetisch sinnvoll bedient werden. Zu beachten ist auch, dass im Minimallastbetrieb ebenfalls Wasserstoff produziert wird, der speicherbar ist. Je nach Auslegung der Peripherie können hierbei Pufferbehälter notwendig sein, beispielsweise um den minimalen Förderstrom eines nachgeschalteten Kompressors effizient zu gestalten.

Durch den geringeren aufzubringenden elektrischen Leistungsbedarf kann der warme Bereitschaftsbetrieb genutzt werden, um längere Unterbrechungen des Elektrolysebetriebs zu überbrücken. Für den Aufheizfall mit Zusatzbeheizung betragen diese Zeiträume 3,4 Stunden für den 100 kW_{el}-Elektrolyseur, 4,46 Stunden für den 400 kW_{el}-Elektrolyseur und 21,17 Stunden für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur. Wird der Elektrolyseur anschließend ausschließlich mit der elektrochemischen Abwärme aus dem Teillastbetrieb aufgeheizt, so sind längere Dauern im Bereitschaftsbetrieb denkbar. Der 400 kW_{el}-Elektrolyseur kann dadurch mit derselben Energiemenge 6,54 Stunden im warmen Bereitschaftsbetrieb gehalten werden. Für den 750 kW_{el}-Elektrolyseur sind es bereits 19,29 Stunden und für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur mit 25,15 Stunden länger als ein Tag. Insbesondere für die Systeme größerer Nennleistung zeigt sich somit ein deutliches Potenzial für den warmen Bereitschaftsbetrieb. Die benötigte Energiemenge kann durch elektrische Zwischenspeicher bereitgestellt werden und zum Abfangen von Erzeugungsspitzen aus Windkraft und Photovoltaik gewonnen werden. Im Fall der Kopplung mit Photovoltaikanlagen bietet der Bereitschaftsbetrieb zudem die Möglichkeit, auf Basis von Wettervorhersagen optimierte Betriebsweisen des Elektrolyseurs zu planen und wirtschaftliche Entscheidungen über das thermische Herunterfahren des Elektrolyseurs zu treffen.

6.3 Betriebsdynamik von Wasserelektrolyseuren

Neben den bisher betrachteten dynamischen Aspekten im Zusammenhang mit den Anfahr- und Abschaltvorgängen von Wasserelektrolyseuren treten auch im eigentlichen Betrieb von Wasserelektrolyseuren dynamische Phänomene auf. Die Systemantwort von Elektrolyseuren wird in den untersuchten Szenarien vornehmlich durch die dynamischen Lastwechsel der Stromquelle induziert und geht somit auf den jeweiligen Anwendungsfall zurück. Im nachfolgenden Kapitel werden deshalb die Auswirkungen von Auslegung und Betriebsweise von Elektrolyseuren untersucht, die mit Windkraft- und Photovoltaikanlagen gekoppelt sind. In Abschnitt 6.3.1 werden die Einflüsse der Dimensionierung des Elektrolyseurs und des Thermomanagements wie Heizung und Kühlung auf die Systemantwort untersucht. Anschließend wird in Abschnitt 6.3.2 betrachtet, wie die Betriebsweise von Elektrolyseuren in Verbindung mit fluktuierenden Stromquellen energetisch optimiert werden kann.

6.3.1 Einfluss der Auslegung

In einem ersten Schritt wird untersucht, wie sich Elektrolyseure unterschiedlicher Nennleistung in identischen Lastszenarien thermisch verhalten und welche Wirkungsgrade zu erzielen sind. In einem zweiten Schritt wird betrachtet, wie die thermische Systemantwort durch die Dimensionierung von Heizung und Kühlung beeinflusst werden kann. Abschließend wird mittels der simulierten Wirkungsgrade bewertet, inwiefern eine Überdimensionierung des Thermomanagements sinnvoll ist.

Einfluss der Systemnennleistung

In Abhängigkeit der Systemnennleistung erfahren Elektrolyseure, die in identischen Einsatzszenarien betrieben werden, unterschiedliche Betriebszustände. Diese Zustände ergeben sich aus ihren intrinsischen Eigenschaften, die auf der Auslegung des jeweiligen Elektrolyseurs beruhen, und der Betriebsstrategie, also der Wahl der Betriebsparameter wie Temperatur, Druck oder Wasserumwälzraten. Ehe die Betriebsweise von Elektrolyseuren in Abschnitt 6.3.2 gesondert betrachtet wird, sollen nun die Auswirkungen der Systemnennleistung anhand der Referenzauslegungen von Elektrolyseuren aus Abschnitt 6.1 untersucht werden. Dazu werden Simulationsergebnisse für die Kopplung von Elektrolyseuren mit elektrischen Aufnahmeleistungen von $100 \text{ kW}_{\text{el}}$, $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ und 1 MW_{el} mit einer Windkraftanlage analysiert. Die Stromdichtebereiche werden so angepasst, dass der volle Leistungsbereich der Elektrolyseure mit $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ und 1 MW_{el} abgedeckt wird. Um Vergleichbarkeit mit den Versuchsergebnissen vom $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Referenzteststand aus Abschnitt 5.3 zu gewährleisten, bleibt der Stromdichtebereich des $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Systems gleich, sodass lediglich elektrische Leistungen von $60 \text{ kW}_{\text{el}}$ aufgenommen werden. Als

Betriebsparameter werden eine Solltemperatur von 75 °C, 6 bar Druck auf der Wasserstoffseite und 5 bar Druck auf der Sauerstoffseite gewählt.

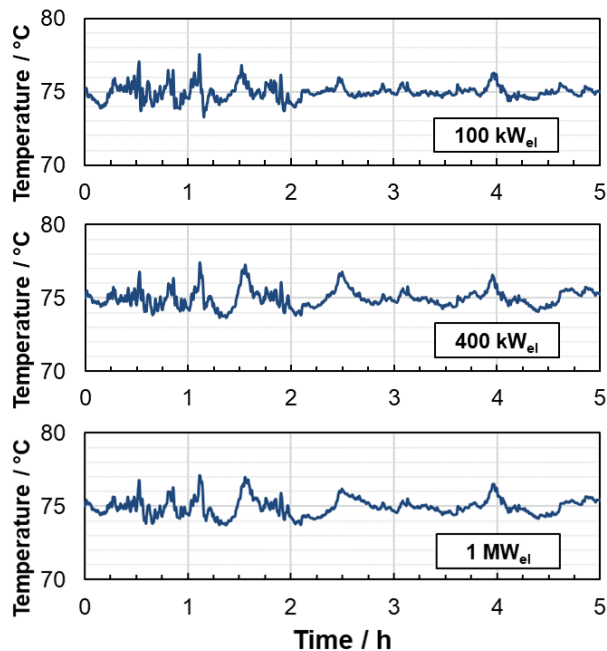


Abbildung 6.27: Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el} als Antwort auf das Windkraft-Betriebsprofil

Abbildung 6.27 zeigt mit Simulationen generierte Temperaturverläufe am Ausgang der Elektrolysestacks für unterschiedliche Systemnennleistungen. Der 1 MW_{el}-Elektrolyseur verursacht während der Versuchsdauer wesentlich schwächere Temperaturschwankungen, was auf die thermische Trägheit des Stacks und des Systems zurückzuführen ist. Als maximale Temperatur werden 77,1 °C und als minimale Temperatur 73,7 °C erreicht. Beim 400 kW_{el}-Elektrolyseur schwankt die Temperatur am Ausgang der Elektrolysestacks zwischen 73,7 °C und 77,4 °C; beim 100 kW_{el}-Elektrolyseur zwischen 73,3 °C und 77,6 °C. Damit sind die absoluten simulierten Abweichungen von der Solltemperatur für alle drei Leistungsklassen von Elektrolyseuren in derselben Größenordnung. Dies kann neben den intrinsischen, thermischen Eigenschaften der Elektrolyseure durch die Auslegung des Thermomanagements erklärt werden. Im nächsten Abschnitt wird deshalb betrachtet, wo die Grenzen des Einflusses der Temperaturregelung auf die Temperaturverläufe im dynamischen Betrieb liegen. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Skalierung des Windkraft-Erzeugungsprofils in die jeweilige Leistungsklasse die thermische Antwort während der angestellten Untersuchung beeinflusst, da Sprünge über den thermoneutralen Punkt des Elektrolyseurs besonders herausfordernd für die Temperaturregelung sind.

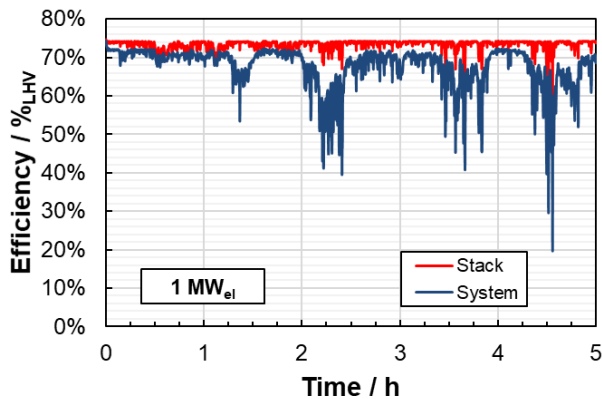


Abbildung 6.28: Wirkungsgradverläufe eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs als Antwort auf das Windkraft-Betriebsprofil

Stabilisierende Effekte der Temperaturregelung durch Heizung und Kühlung müssen jedoch durch aufzubringende Leistung erwirkt werden, wodurch der Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion abnimmt. Beispielhaft kann Abbildung 6.28 entnommen werden, wie sich Zell- und Systemwirkungsgrade des 1 MW_{el}-Elektrolyseurs im betrachteten Szenario verhalten. Im niedrigen Teillastbereich und nach abwärts gerichteten Lastsprüngen reduziert die Aktivierung der Heizung den Systemwirkungsgrad auf minimal 20 %_{LHV}. Nach 4,5 Stunden liegt das Betriebsprofil bei sehr niedrigen Stromdichten, bei denen die 50 µm-Membran erhöhten Gasdurchtritt aufweisen und den Zellwirkungsgrad auf 60 %_{LHV} sinken lassen.

Tabelle 6.4: Mittlere simulierte Zell- und Systemwirkungsgrade von Elektrolyseuren bis 1 MW_{el} bei Betrieb mit dem charakteristischen Windkraft-Betriebsprofil

Leistung kW _{el}	Zellwirkungsgrad % _{LHV}	Systemwirkungsgrad % _{LHV}
100	74,09	61,44
400	73,36	67,43
1000	73,38	67,72

Abschließend soll anhand der mittleren Zell- und Systemwirkungsgrade bewertet werden, wie sich die Nennleistung des Elektrolyseurs energetisch auswirkt. In Tabelle 2.1 sind die mittleren Wirkungsgrade zu den Simulationen aus Abbildung 6.27 aufgeführt. Es ergeben sich vergleichbare Zellwirkungsgrade für alle Nennleistungen mit 74,09 %_{LHV} für den 100 kW_{el}-Elektrolyseur, 73,36 %_{LHV} für den 400 kW_{el}-Elektrolyseur und 73,38 %_{LHV} für den 1 MW_{el}-Elektrolyseur. Obwohl im 100 kW_{el}-System eine konservative 200 µm-Membran und bei den

anderen beiden Systemen effizientere 50 μm -Membranen verwendet werden, ist der Zellwirkungsgrad dieses Systems höher. Dies ist der Fall, weil der untere Teillastbereich, der für das Betriebsprofil dieses Systems verwendet wurde, aufgrund geringerer Verluste aus Überspannungen und geringerer Gaspermeationsverluste der dickeren Membran höhere Zellwirkungsgrade erreicht. Beim mittleren Systemwirkungsgrad erzielt der 100 kW_{el} -Elektrolyseur dennoch mit 61,44 % $_{\text{LHV}}$ den niedrigsten Wirkungsgrad, da die aufgebrachte Heizleistung stärker ins Gewicht fällt als bei den beiden anderen Systemen mit dünneren Membranen. Das 400 kW_{el} -System erzielt einen mittleren Systemwirkungsgrad von 67,43 % $_{\text{LHV}}$ und ist damit vergleichbar zum 1 MW_{el} -System mit 67,72 % $_{\text{LHV}}$. Die Leistungsklasse von Elektrolyseuren hat folglich im Rahmen der getroffenen Annahmen keinen negativen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad.

Auslegung des Thermomanagements

Über Anpassungen des Thermomanagements können die Auswirkungen von intrinsischen thermischen Eigenschaften beeinflusst werden. In der Folge soll untersucht werden, welche stabilisierende Wirkung eine Variation der Leistungen von Heizung und Kühlung auf die Betriebstemperatur ausübt. Mit der Überdimensionierung von Heiz- und Kühlleistung gehen jedoch gleichzeitig gesteigerte Investitions- und Betriebskosten des Elektrolyseurs einher. Deshalb sollen nach einer Untersuchung der erzielbaren Temperaturverläufe die Zell- und Systemwirkungsgrade der einzelnen Systemkonfigurationen verglichen und eine energetische Bewertung vorgenommen werden. Die Untersuchungen erfolgen beispielhaft am 1 MW_{el} -Elektrolyseur und mit einem synthetischen Sprungprofil, da dieses aufgrund seiner definierten Lastsprünge systematische Schlussfolgerungen zur Auslegung des Thermomanagements zulässt. Dabei werden Sprünge zwischen 0,20 A cm^{-2} und 3,50 A cm^{-2} mit zehnmütigen Intervallen simuliert, bei denen nach jedem Sprung die Rückkehr auf 0,20 A cm^{-2} erfolgt und die Sprunghöhe nach oben jeweils um 0,10 A cm^{-2} zunimmt.

In Abbildung 6.29 sind die resultierenden Temperaturverläufe dieses Stromdichtesprungprofils für vier Konfigurationen des Thermomanagements dargestellt. Ganz oben ist der Referenzfall mit einer Heizungsleistung von 25 kW_{th} und einer Kühlungsleistung von 200 kW_{th} dargestellt. Bei den Temperaturanstiegen nach aufwärtsgerichteten Lastsprüngen zeigt sich, dass die thermische Trägheit des 1 MW_{el} -Elektrolyseestacks und die Kühlleistung ausreichen, um maximale Abweichungen von 1,6 K bei einem Sollwert von 75 °C zu erzielen. Diese geringe Abweichung wird allerdings durch die Temperatureinbrüche in Folge abwärts gerichteter Lastsprünge verstärkt. Diese Einbrüche sind so stark, dass die Zusatzheizung nicht in der Lage ist, eine vollständige Rückführung zum Temperatursollwert vor dem nächsten aufwärts gerichteten Lastsprung zu bewirken. Die minimale Temperatur während dieser Simulation beträgt 70,0 °C. Im zweitobersten Temperaturverlauf in Abbildung 6.29 ist das Ergebnis

desselben Lastverlaufs bei einer mit $50 \text{ kW}_{\text{th}}$ doppelt so großen Heizungsleistung bei gleich großer Kühlungsleistung wie im Referenzfall gezeigt. Qualitativ zeigt sich ein ähnliches Bild wie im Referenzfall. Bei der schnellen Abfolge von zunehmend hohen Stromdichtesprüngen nach sechs Stunden der Versuchsdauer fällt die Temperatur der Elektrolysestacks so stark ab, dass die Temperaturanstiege nach aufwärts gerichteten Lastsprüngen eine maximale Temperatur von $77,0 \text{ °C}$ nicht überschreiten. Durch die größere Heizungsleistung beschleunigt sich der Aufheizvorgang jedoch, was die leicht höhere Maximaltemperatur im Vergleich zum Referenzfall bewirkt. In dieser Konfiguration des Thermomanagements beträgt die minimale Temperatur $71,1 \text{ °C}$. Unter diesem Temperaturverlauf in Abbildung 6.29 ist der Fall für eine Heizleistung von $75 \text{ kW}_{\text{th}}$ und eine Kühlleistung von $400 \text{ kW}_{\text{th}}$ dargestellt. In dieser Konfiguration zeigt sich ein gänzlich anderes Temperaturprofil als in den zuvor diskutierten Fällen. Positive und negative Abweichungen vom Temperatursollwert sind bis zur Versuchsdauer von 10 Stunden gleich groß. Bei den anschließenden Stromdichtesprüngen ist die Heizleistung jedoch immer noch nicht ausreichend, um eine vollständige Rückführung zum Sollwert zu bewirken. Dennoch folgen aus den schnelleren Aufheizphasen nach den Temperaturabfällen während der niedrigen Stromdichten höhere kurzzeitige Temperaturspitzen als bei den zuvor untersuchten Konfigurationen. Die maximale Temperatur beträgt in diesem Fall $78,5 \text{ °C}$; die minimale Temperatur liegt bei $71,6 \text{ °C}$. Im untersten Temperaturprofil von Abbildung 6.29 wird das Ergebnis für einen 1 MW_{el} -Elektrolyseur mit einer Zusatzheizung von $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ und einer Kühlleistung von $400 \text{ kW}_{\text{th}}$ gezeigt. In dieser Konfiguration sind sowohl Heizung als auch Kühlung ausreichend, um die Temperatur der Elektrolysestacks innerhalb der zehnminütigen Intervalle wieder zum Sollwert von 75 °C zurückzuführen. Dadurch ergeben sich kurzzeitige Abweichungen der Temperaturen, die sowohl für aufwärts als auch für abwärts gerichtete Stromdichtesprünge ähnlich groß sind. In dieser Konfiguration ergeben sich eine maximale Temperatur von $79,3 \text{ °C}$ und eine minimale Temperatur von $71,8 \text{ °C}$.

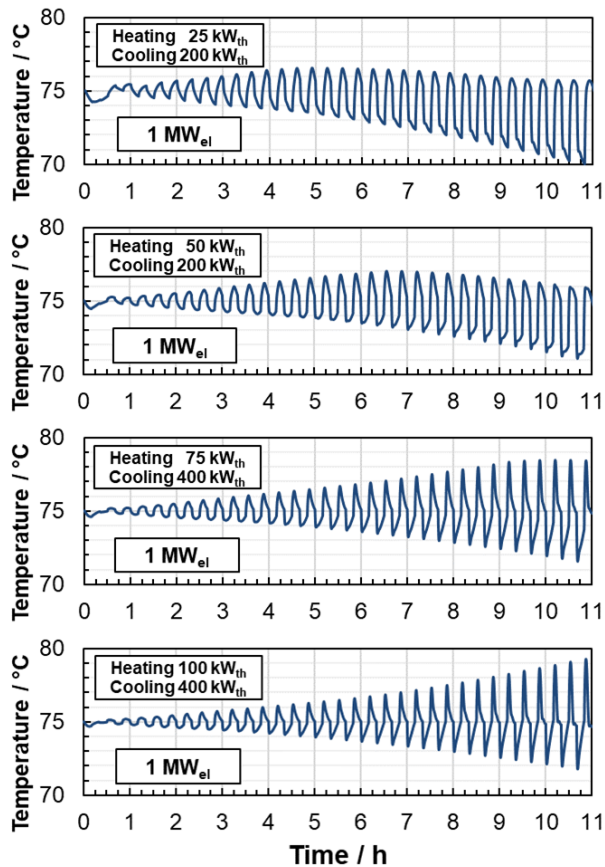


Abbildung 6.29: Temperaturverläufe für verschiedene Auslegungen des Thermomanagements eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs als Antwort auf das synthetische Stufenprofil

Somit bewirkt eine größere Dimensionierung der Wärme zu- und abführenden Aggregate im Stromdichtestufenprofil vor allem eine Verschiebung der maximalen Temperaturen nach oben, da sich die Aufheizvorgänge nach abwärts gerichteten Stromdichtesprüngen beschleunigen. Die installierte Leistung der Zusatzheizung wirkt sich folglich stärker auf das Temperaturprofil aus als die Kühlleistung, die relativ zur Heizung selbst im Referenzfall viel größer ist. Da die Kühlleistung maßgeblich für die maximale elektrische Aufnahmeleistung des Elektrolyseurs ist, muss diese zwangsläufig groß dimensioniert werden. Kurzzeitige Temperaturspitzen oder -einbrüche der Ausgangsströmungen aus Elektrolyseestacks nach signifikanten Lastsprüngen sind unvermeidlich, da sich der Wärmeeintrag durch die Wasserspaltungsreaktion viel schneller ändert als der Wärmeabtrag durch die Wasserströmung innerhalb technisch erreichbarer Wasserumwälzraten aufnehmen kann. Die Festlegung einer maximal zulässigen Temperaturspitze begrenzt zwar die Fähigkeit solcher Systeme zur Aufnahme von

Leistungsrampen, verhindert dadurch aber die thermische Degradation der verwendeten Membranen.

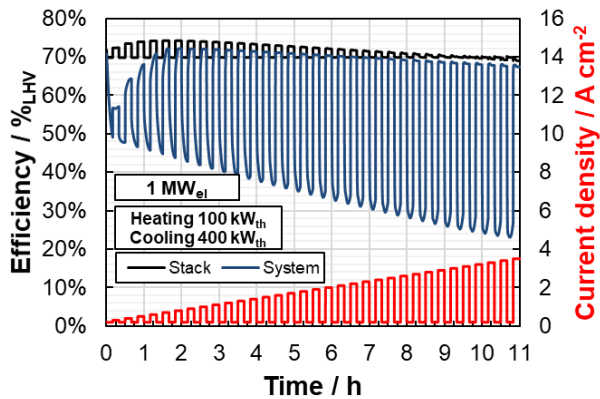


Abbildung 6.30: Wirkungsgradverläufe eines 1 MW_{ei}-Elektrolyseurs mit 100 kW_{th} Heiz- und 400 kW_{th} Kühlleistung als Antwort auf das synthetische Stufenprofil

Anhand der Zell- und Systemwirkungsgrade des 1 MW_{ei}-Elektrolyseurs soll nun untersucht werden, ob eine Überdimensionierung der Zusatzheizung energetisch sinnvoll ist. Damit sich eine Überdimensionierung der Heizleistung auszahlt, muss die Verbesserung des Zellwirkungsgrades die aufgewendete Heizleistung überkompensieren. Abbildung 6.30 zeigt die Verläufe der momentanen Wirkungsgrade für den untersten Temperaturverlauf aus Abbildung 6.29 der Konfiguration mit einer Heizleistung von 100 kW_{th} und einer Kühlleistung von 400 kW_{th}. Der Zellwirkungsgrad weist nur eine schwache Abhängigkeit von der Zelltemperatur auf, die insbesondere direkt nach Stromdichtesprüngen auftritt und durch die Temperaturregelung anschließend verstetigt wird. Im niedrigen Teillastbereich zwischen 0,30 A cm⁻² und 2,00 A cm⁻² ist der Zellwirkungsgrad höher als bei größeren Leistungsdichten, was durch das Absinken unter den Wirkungsgrad bei 0,20 A cm⁻² nach einer Versuchszeit von 6,5 Stunden deutlich wird. Der Systemwirkungsgrad im niedrigen Teillastbetrieb liegt deutlich unter den Zellwirkungsgraden. Immer wenn während der Intervalle bei 0,20 A cm⁻² die Heizung aktiviert wird, sinkt der Systemwirkungsgrad stark. Bei 1,00 A cm⁻² liegt für den untersuchten Elektrolyseur ein Optimum vor. Durch die aufgebrachte Heizleistung sinkt der Systemwirkungsgrad während der Intervalle mit niedriger Stromdichte auf 23 %_{LHV}.

Tabelle 6.5: Mittlere simulierte Zell- und Systemwirkungsgrade eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs bei unterschiedlicher Auslegung des Thermomanagements als Antwort auf das synthetische Lastsprungprofil

Heizung kW _{th}	Kühlung kW _{th}	Zellwirkungsgrad % _{LHV}	Systemwirkungsgrad % _{LHV}
25	200	70,94%	59,73%
50	200	70,95%	56,25%
75	400	70,95%	54,27%
100	400	70,94%	53,49%

Tabelle 6.5 können die mittleren Zell- und Systemwirkungsgrade der in Abbildung 6.29 untersuchten Konfigurationen entnommen werden. Es zeigt sich, dass der mittlere Zellwirkungsgrad aller Systeme nahezu unabhängig von der Auslegung des Thermomanagements ist und bei nahezu 71 %_{LHV} liegt. Der mittlere Systemwirkungsgrad sinkt jedoch mit zunehmender Überdimensionierung von Heizung und Kühlung von 59,73 %_{LHV} für das Referenzsystem, auf 56,25 %_{LHV} bei doppelter Heizleistung und gleicher Kühlleistung verglichen zur Referenz und auf 53,49 %_{LHV} für 100 kW_{th} Heizung und 400 kW_{th} Kühlung. Eine Verbesserung der Temperaturreückführung durch die Überdimensionierung der Thermomanagements kann somit nicht erreicht werden. Im nächsten Abschnitt wird deshalb untersucht, inwiefern die Installation von Zusatzheizungen für den dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren überhaupt sinnvoll ist. Der aktiven Temperaturregelung durch Heizung und Kühlung steht der autotherme Betrieb von Elektrolyseuren gegenüber, bei dem Temperaturänderungen in Kauf genommen werden.

6.3.2 Einfluss der Betriebsweise

Neben der Auslegung beeinflusst die Betriebsweise von Wasserelektrolyseuren den erzielbaren Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion maßgeblich. Unter dem Begriff der Betriebsweise werden die Wahl der Betriebsparameter wie Temperatur, Druck und Wasserumwälzraten sowie die Wahl der Lastbereiche und des Thermomanagements durch Heizung und Kühlung zusammengefasst. Es handelt sich somit um die Wahl von Bedingungen, die ohne konstruktive Veränderungen an bestehenden Systemen vorgenommen werden können.

In diesem Abschnitt soll keine allgemeine Optimierung der Betriebsbedingungen von Elektrolyseuren vorgenommen werden, die Gegenstand zahlreicher anderer Untersuchungen ist und der Literatur entnommen werden kann. Vielmehr sollen zunächst die Auswirkungen von Schwankungen der Betriebsbedingungen im dynamischen Betrieb beurteilt werden. Dazu wird anhand lastabhängiger Wirkungsgradkennfelder untersucht, wie sich Schwankungen von Temperatur und Druck auswirken. Anschließend wird der autotherme Betrieb von Elektrolyseuren, die an Photovoltaik-Anlagen gekoppelt sind, als Beispiel für eine besondere Betriebsweise betrachtet. Dazu werden Simulationsergebnisse für einen 400 kW_{el}-Elektrolyseur vorgestellt und eine Sensitivitätsanalyse des Wirkungsgrades hinsichtlich des Betriebsdruckes durchgeführt.

Auswirkungen transienter Betriebszustände

Schnelle Lastwechsel sind charakteristisch für den dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren. In Abhängigkeit auslegungsbedingter Eigenschaften und implementierter Regelungen erzeugen diese Lastwechsel transiente Betriebszustände unterschiedlichen Ausmaßes. In Abschnitt 6.3.1 wurden kurzzeitige Abweichungen von der Solltemperatur und ihre mögliche Beeinflussung durch die Dimensionierung der Temperaturregeleinrichtungen betrachtet. Nun soll anhand von Wirkungsgradkennfeldern beurteilt werden, wie stark sich Abweichungen von Sollbetriebsbedingungen energetisch auswirken. Die Kennfelder werden für einen 1 MW_{el}-Elektrolyseur generiert und geben zudem Aufschluss über die Teillastfähigkeit des Elektrolyseurs. Zunächst wird der Einfluss der Betriebstemperatur beispielhaft für ein konstantes Druckniveau mit 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite untersucht. Danach wird der Einfluss des Betriebsdruckes bei Gleichdruck auf Anoden- und Kathodenseite von bis zu 10 bar für einen isothermen Betrieb bei 75 °C betrachtet. Die energetische Bewertung der Auswirkung transienter Betriebszustände erfolgt an Zell- und Systemwirkungsgraden.

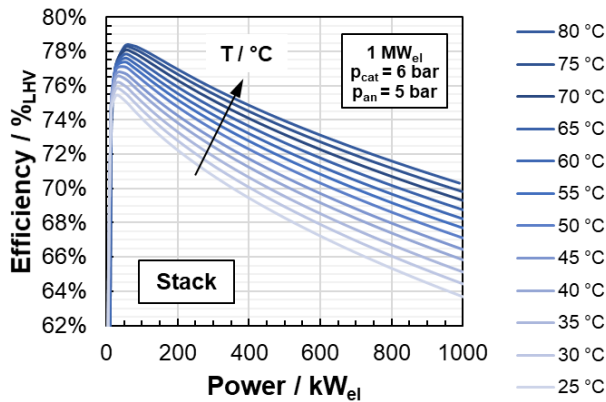


Abbildung 6.31: Temperaturabhängigkeit des Zellwirkungsgrades eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs

Mit zunehmender Betriebstemperatur sinkt die Zellspannung von Elektrolysezellen bei gleicher Stromdichte, wie in Abschnitt 5.1.1 bei der elektrochemischen Parametrisierung des Simulationsmodells mittels Experimentaldaten gezeigt wurde. Folglich steigt der Zellwirkungsgrad von Elektrolysezellen mit zunehmender Temperatur, wie Abbildung 6.31 zu entnehmen ist. Im niedrigen Teillastbetrieb bei 50 kW_{el} weist der simulierte Zellwirkungsgrad des 1 MW_{el}-Elektrolyseurs ein Optimum auf, das für 80 °C bei 79 %_{LHV} liegt. Bei gegen Null laufender elektrischer Aufnahmeleistung fällt der Zellwirkungsgrad stark ab, weil der Gasdurchtritt durch die Membranen der Elektrolysezellen beim gewählten Druckniveau in diesem Leistungsbereich die Wasserstoffproduktion überschreitet. Bei Steigerung der elektrischen Aufnahmeleistung auf die Nennleistung sinkt der Zellwirkungsgrad durch die Überspannungsverluste der Elektrolysezellen und erreicht 70,3 %_{LHV} bei 80 °C und 63,6 %_{LHV} bei 25 °C. Diese Differenz zwischen dem Wirkungsgrad bei identischer Temperatur steigt mit zunehmender Teillast an und ist im Bereich des Zellwirkungsgradoptimums am niedrigsten. Dies bedeutet, dass sich Abweichungen der Betriebstemperatur vom Sollwert mit zunehmender Teillast stärker auswirken.

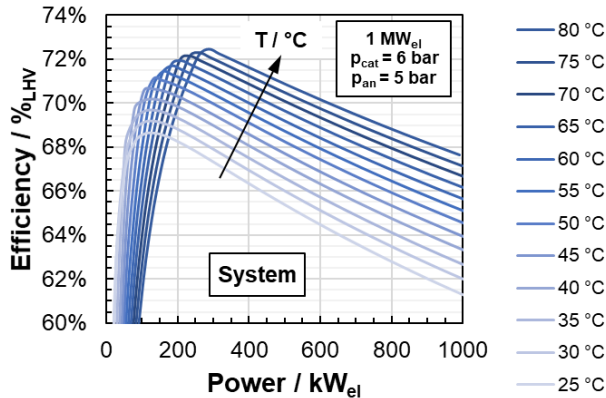


Abbildung 6.32: Temperaturabhängigkeit des Systemwirkungsgrades eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs

Größere Relevanz als die zuvor angestellte Betrachtung des Zellwirkungsgrades besitzt der Systemwirkungsgrad, der die gewählte Betriebsweise durch den Energieverbrauch der Peripheriekomponenten inklusive der Gastrocknung und -kompression berücksichtigt. Auch beim in Abbildung 6.32 dargestellten Systemwirkungsgrad zeigen sich Betriebsoptima. Der höchste Wirkungsgrad wird bei einer Temperatur von 80 °C und einer Aufnahmeleistung von 287 kW_{el} mit einem Systemwirkungsgrad von 72,5 %_{LHV} erreicht. Bei einer Temperatur von 25 °C liegt das Optimum bei 135 kW_{el} und 68,6 %_{LHV}. Bei Teillasten unterhalb dieser Betriebsoptima dominieren – wie zuvor beim Zellwirkungsgrad diskutiert – die Permeationsverluste der Membran, weshalb auch der Systemwirkungsgrad stark abfällt. In Abbildung 6.32 wird hierbei deutlich, dass niedrigere Temperaturen in diesem Teillastbereich energetisch vorteilhaft sind, weil die Permeabilität der Membranen mit sinkender Temperatur abnimmt und sich der Wirkungsgrad verbessert. Bei der Nennlast liegen die Systemwirkungsgrade zwischen 61,3 %_{LHV} bei 25 °C und 67,2 %_{LHV} bei 75 °C. Die Differenz zwischen Systemwirkungsgraden bei gleicher Aufnahmeleistung und unterschiedlichen Temperaturen sinkt leicht mit abnehmender Teillast.

In Abschnitt 5.3.2 wurden an einem Windkraftprofil und einem synthetischen Stufenprofil maximale Abweichungen der Betriebstemperatur vom Sollwert von 5 K festgestellt. In Abbildung 6.32 liegen zwischen den Wirkungsgradlinien gleicher Temperatur ebenfalls 5 K, weshalb sich die maximalen Wirkungsgradabweichungen in Folge transienter Temperaturveränderungen gut abschätzen lassen. Im Teillastbereich oberhalb der Betriebsmaxima verursachen Temperaturunterschiede von 5 K eine mittlere Änderung des Systemwirkungsgrades von $\pm 0,52$ %_{LHV}. Wie in Abschnitt 6.3.1 anhand der Dimensionierung der Zusatzheizung an Elektrolyseuren deutlich wurde, rechtfertigt die zur Rückführung der Betriebstemperatur zum Sollwert aufgebraachte Heizleistung den energetischen Nutzen des

nur leicht höheren Zell- und Systemwirkungsgrades nicht in jedem Fall. Dies wird in Abbildung 6.28 deutlich, da der Systemwirkungsgrad stark einbricht, sobald die Zusatzheizung des Elektrolyseurs aktiviert wird. Im minimalen Teillastbetrieb unterhalb des thermoneutralen Betriebspunktes steigt der Heizbedarf isotherm betriebener Elektrolyseure an, wodurch der Systemwirkungsgrad leidet. Demnach sollten solche Betriebspunkte aus energetischer Sicht gemieden werden, wodurch allerdings die Teillastfähigkeit solcher Elektrolyseure gemindert würde. Anhand von Abbildung 6.31 und Abbildung 6.32 kann gefolgert werden, dass niedrigere Temperaturen in diesem Betriebsbereich hinsichtlich der Wirkungsgrade vorteilhaft sind. Ein Verzicht auf Zusatzbeheizung im niedrigen Teillastbereich würde zwar die Betriebstemperatur des Elektrolyseurs absinken lassen, könnte energetisch dennoch günstig sein. Eine Untersuchung einer solchen autothermen Betriebsweise wird deshalb in der Folge vorgenommen.

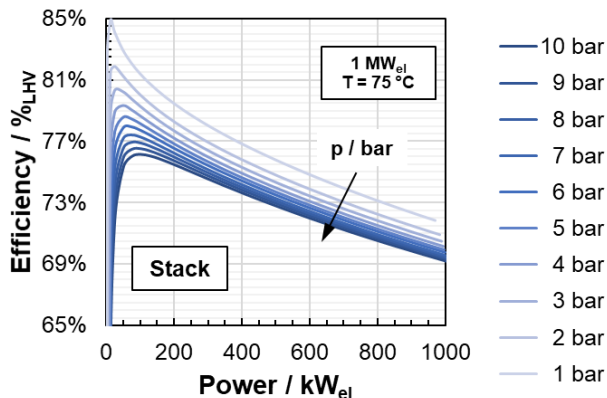


Abbildung 6.33: Druckabhängigkeit des Zellwirkungsgrades eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs

Neben den Abweichungen der Temperatur im dynamischen Betrieb können beispielsweise durch nicht ideale Druckregelungen auch Druckschwankungen auftreten. In Abschnitt 5.3 wurden im Zuge der Validierungsversuche am Referenzstand betriebsbedingte Abweichungen vom Sollwert in einer Größenordnung von $\pm 0,5$ bar beobachtet. Nach der Diskussion des Einflusses von Temperaturschwankungen auf Zell- und Systemwirkungsgrad am Beispiel eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs soll nun der Einfluss von Druckschwankungen am selben System betrachtet werden. Dabei werden simulierte Wirkungsgradkennfelder des Elektrolyseurs im isothermen Betrieb bei 75 °C bei Gleichdruck von bis zu 10 bar verglichen.

Im Betriebskennfeld des 1 MW_{el}-Elektrolyseurs in Abbildung 6.33 zeigt sich, dass der Zellwirkungsgrad mit zunehmendem Druck sinkt. Dies ist durch steigende Zellspannungen aufgrund des druckabhängigen Beitrags zur Nernst-Spannung und den gesteigerten Gasdurchtritt durch die Membran zu erklären. Mit zunehmendem Druckniveau nimmt der

Druckeinfluss zwischen den isobaren Wirkungsgradkennlinien in Abbildung 6.33 ab. Den größten Unterschied von etwa $1\%_{\text{LHV}}$ verursacht die Steigerung von 1 bar auf 2 bar Gleichdruck. Druckabhängige Betriebsoptima treten im niedrigen Teillastbereich auf und verschieben sich mit zunehmendem Druckniveau zu höheren Teillasten und geringeren Werten. Für 1 bar liegt der höchste Wirkungsgrad von $84,9\%_{\text{LHV}}$ bei 12 kW_{el} und für 10 bar bei $102\text{ kW}_{\text{el}}$ mit $76,1\%_{\text{LHV}}$ vor. Unterhalb der Betriebsoptima sinken die Zellwirkungsgrade wegen des in diesem Teillastbereich dominierenden Gasdurchtritts stark. Oberhalb der Betriebsoptima sinken die Wirkungsgrade wie zuvor bereits an Abbildung 6.31 diskutiert aufgrund der ionisch-ohmschen Verluste.

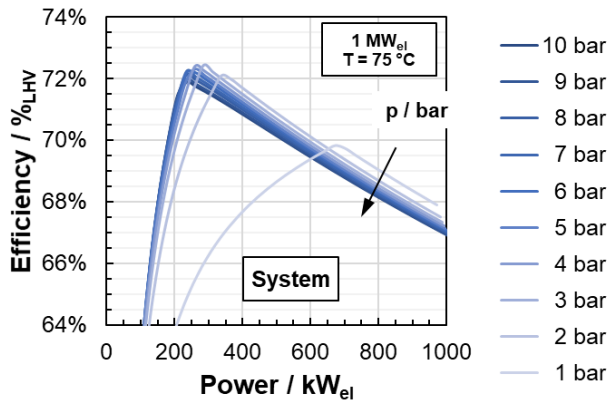


Abbildung 6.34: Druckabhängigkeit des Systemwirkungsgrades eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs

Die druckabhängigen Systemwirkungsgrade des 1 MW_{el}-Elektrolyseurs in Abbildung 6.34 weisen bis auf den atmosphärischen Betriebsfall bei 1 bar sehr ähnliche, sehr nahe beieinander liegende Verläufe auf. Für alle Druckniveaus liegen definierte Maxima des Wirkungsgrads zwischen $72\%_{\text{LHV}}$ und $73\%_{\text{LHV}}$ vor. Im atmosphärischen Betrieb liegt es mit $69,8\%_{\text{LHV}}$ bei $671\text{ kW}_{\text{el}}$ und ist damit deutlich niedriger als die Wirkungsgrade bei den anderen Druckniveaus, die bei niedrigeren Teillasten auftreten. Dies ist durch den relativ zu den anderen Druckniveaus geringeren Wärmeverlust durch die Sättigung der Produktgase mit Wasserdampf und dem größeren Aufwand zur Gastrocknung im atmosphärischen Betrieb zu erklären. Mit steigendem Druck sinkt die Wasserdampfbeladung, wodurch sich der Systemwirkungsgrad verbessert.

Druckschwankungen im dynamischen Betrieb, die experimentell in dieser Arbeit am Referenzteststand mit weniger als 0,5 bar gemessen wurden, haben somit geringe Auswirkungen auf den Wirkungsgrad von Elektrolyseuren. Eine Stabilisierung der

Druckregelung durch modellgestützte prädiktive Vorregelungen verstetigt jedoch den Betrieb und kann mechanischen Beanspruchungen der Membran vorbeugen.

Autothermer Betrieb von Elektrolyseuren

Autotherm betriebene Elektrolyseure verzichten auf externe Wärmezufuhr, um eine bestimmte Betriebstemperatur aufrecht zu erhalten. Dadurch sinkt die Betriebstemperatur bei Wärmedefiziten, die durch Wärmeverluste an die Umgebung oder die benötigte Energie zur Wasserdampfbeladung der Produktgase in Abhängigkeit des Betriebspunktes auftreten können, ab. Da die Zellspannungen mit abnehmender Temperatur ansteigen und dies die elektrochemische Wärmeproduktion der Elektrolysezellen steigert, findet eine intrinsische Stabilisierung hin zu höheren Temperaturen statt.

Um wirtschaftliche Leistungsdichten der Elektrolyseure erreichen zu können, bietet es sich an, Kühlung bei Wärmeüberschüssen und Erreichen der maximal zulässigen Betriebstemperatur bereitzustellen. In den vorigen Untersuchungen dieses Abschnittes wurde wiederholt beobachtet, dass die Zufuhr von Heizenergie im Teillastbetrieb unterhalb des thermoneutralen Betriebspunktes den Systemwirkungsgrad von Elektrolyseuren stark reduziert. Deshalb wird nun am Beispiel eines $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseurs untersucht, ob der autotherme Betrieb energetisch vorteilhaft ist. Dazu wird ein charakteristisches Photovoltaik-Betriebsprofil genutzt und eine autotherme Betriebsstrategie mit einer heizungsnutzenden Strategie verglichen. Der Elektrolyseur verfügt über eine Kühlung, welche die Einhaltung der maximalen Temperatur von 75 °C sicherstellt. Als Vergleichsbedingungen wird ein Druckniveau von 6 bar auf der Wasserstoffseite und 5 bar auf der Sauerstoffseite verwendet. Dieser Abschnitt zum autothermen Betrieb von Elektrolyseuren wird durch eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich des Wirkungsgrades bei Druckniveaus von bis zu 50 bar in diesem Betriebsmodus abgeschlossen.

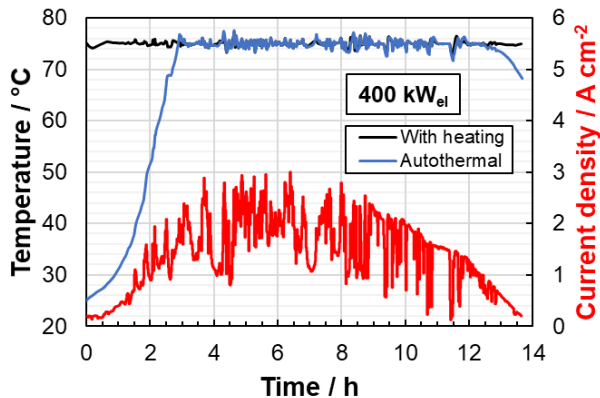


Abbildung 6.35: Vergleich simulierter Temperaturverläufe eines 400 kW_{el}-Elektrolyseurs mit aktiver Temperaturregelung und im autothermen Betrieb als Antwort auf ein Photovoltaik-Betriebsprofil

Abbildung 6.35 zeigt die simulierten Temperaturverläufe für den autotherm betriebenen Elektrolyseur und den Betriebsfall mit Verwendung der Zusatzheizung. Im autothermen Betrieb steigt die Betriebstemperatur innerhalb der ersten drei Stunden auf die Solltemperatur an und verläuft anschließend bis zum Absinken der Stromdichte am Tagesende nach 12,5 Stunden nahezu gleich wie in dem System, das eine Zusatzbeheizung verwendet. Einzig bei kurzzeitigen Stromdichtesprüngen als Folge von Wolkendurchzug fällt die Temperatur des autothermen Elektrolyseurs kurzzeitig unter die des Systems mit Zusatzbeheizung. Ein solcher Betriebszustand ist nach 4,5 Stunden zu beobachten.

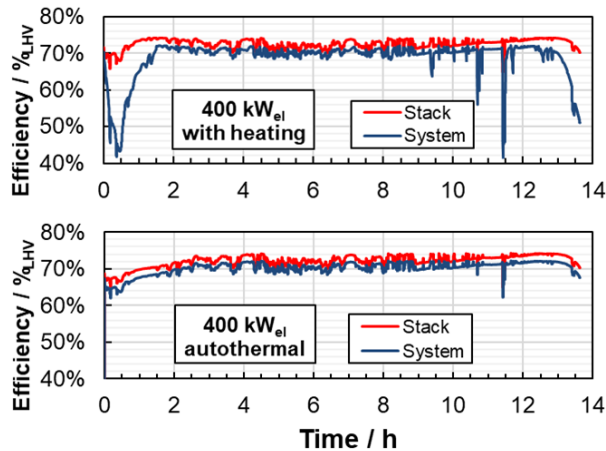


Abbildung 6.36: Vergleich simulierter Wirkungsgradverläufe eines 400 kW_{el}-Elektrolyseurs mit Zusatzbeheizung (oben) und im autothermen Betrieb (unten) bei 6 bar Kathoden- und 5 bar Anodendruck und 50 bar Speicherdruck als Antwort auf das Photovoltaik-Betriebsprofil

Entscheidende Vorteile des autothermen Betriebs sind also im untersuchten Betriebsprofil vornehmlich zu Beginn und gegen Ende der Simulation zu erwarten. In Abbildung 6.36 werden die Zell- und Systemwirkungsgrade des autotherm betriebenen Elektrolyseurs und des Systems mit Zusatzbeheizung verglichen. Innerhalb der ersten drei Versuchsstunden werden deutliche Unterschiede zwischen den beiden Betriebsweisen sichtbar. Der autotherme Elektrolyseur befindet sich in diesem Intervall noch in der Aufheizphase und erzielt Zellwirkungsgrade, die niedriger sind als die des Systems, das durch Zusatzbeheizung bereits die Solltemperatur von 75 °C erreicht hat. Hinsichtlich des Systemwirkungsgrades wird jedoch ersichtlich, dass diese leicht besseren Zellwirkungsgrade sich energetisch nicht auszahlen, da er sich durch die Heizleistung bei der niedrigen elektrischen Elektrolyseleistung in diesem Bereich drastisch verschlechtert. Während der minimale Systemwirkungsgrad in den ersten drei Stunden im autothermen Fall bei 62,0 %_{LHV} liegt, beträgt er beim Elektrolyseur mit Zusatzbeheizung lediglich 41,8 %_{LHV}. Insgesamt folgt der Systemwirkungsgrad dem Zellwirkungsgrad im autothermen Betrieb mit einer recht gleichbleibenden Differenz von 2 bis 3 %_{LHV}. Bei Verwendung der Zusatzbeheizung sinkt der Systemwirkungsgrad teilweise stark, was in Abbildung 6.36 auch während des Hauptbetriebs, beispielsweise nach 10,6 und 11,4 Stunden, zu beobachten ist. Gegen Ende des Versuches kühlt der autotherm betriebene Elektrolyseur bei den abnehmenden Stromdichten langsam ab, wodurch die Differenz zwischen Zell- und Systemwirkungsgrad nur leicht zunimmt. Im Vergleichsfall sinkt zur gleichen Zeit der Systemwirkungsgrad durch die Zusatzbeheizung erneut stark. Insgesamt erreicht der autotherme Betrieb einen mittleren Systemwirkungsgrad von 70,2 %_{LHV} und ist damit effizienter als der Betrieb mit einer Zusatzbeheizung, mit einem mittleren

Systemwirkungsgrad von 68,7 %_{LHV}. Nun soll am Beispiel des 400 kW_{el}-Elektrolyseurs untersucht werden, wie sich der Wirkungsgrad bei unterschiedlichen Druckniveaus verhält.

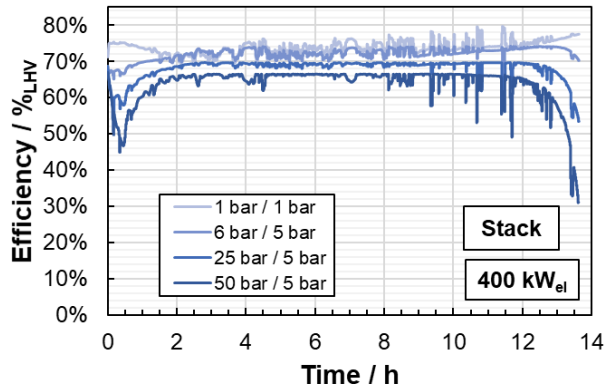


Abbildung 6.37: Simulierter Einfluss des Druckniveaus auf den Zellwirkungsgrad eines 400 kW_{el}-Elektrolyseurs im autothermen Betrieb

Zur besseren Übersichtlichkeit werden bei der Betrachtung des Einflusses der Druckniveaus am autotherm betriebenen 400 kW_{el}-Elektrolyseurs lediglich vier repräsentative Kombinationen von Kathoden- und Anodendruck ausgewählt. Diese umfassen den atmosphärischen Gleichdruckbetrieb bei 1 bar, den Referenzfall der Experimente dieser Arbeit mit 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite, einen Fall mit 25 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite und einen Fall mit 50 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite. In Abbildung 6.37 sind die Zellwirkungsgrade für den simulierten autothermen Betrieb des 400 kW_{el}-Elektrolyseurs mit dem Stromdichteprofil aus Abbildung 6.35 dargestellt. Sowohl der Fall mit 25 bar als auch der Fall mit 50 bar auf der Wasserstoffseite erzielen Zellwirkungsgrade die deutlich unter denen der niedrigeren Druckniveaus liegen und sich im Fall mit 25 bar nach dem initialen Druckaufbau zu Beginn des Versuches auf der Kathodenseite auf maximal 69,7 %_{LHV} und im Fall mit 50 bar auf 66,5 %_{LHV} belaufen. Der atmosphärische Betrieb und das Druckniveau mit 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite erreichen ähnliche Zellwirkungsgrade. Nach Abschluss der Aufheizphase, die im Gleichdruckbetrieb aufgrund der höheren latenten Kühlung durch Wasserdampfbeladung mit 4 Stunden etwas länger dauert, ist der atmosphärische Betrieb leicht effizienter und erreicht Zellwirkungsgrade von bis zu 79,7%. Durch das schnellere Aufheizen mit dem Druckniveau von 6 bar und 5 bar ist der Zellwirkungsgrad in diesem Fall während der Aufheizphase vorübergehend höher als im Gleichdruckbetrieb.

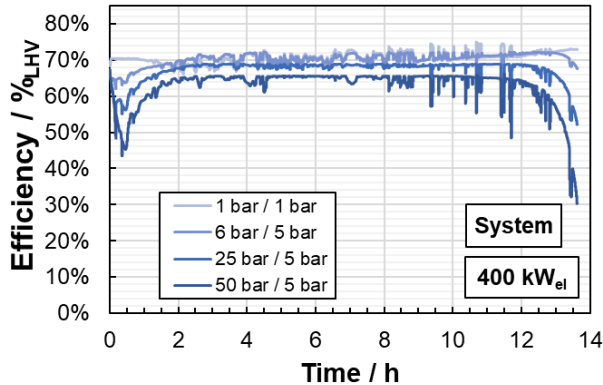


Abbildung 6.38: Simulierter Einfluss des Druckniveaus auf den Systemwirkungsgrad eines 400 kW_{el}-Elektrolyseurs im autothermen Betrieb

Da der Systemwirkungsgrad die anschließende Kompression des produzierten Wasserstoffs auf 50 bar berücksichtigt, ist diese Kennzahl entscheidend für eine Bewertung der Druckniveaus im Elektrolysebetrieb. Die beiden höchsten Druckniveaus in Abbildung 6.38 erreichen Systemwirkungsgrade, die während des gesamten Betriebsprofils unter denen des Druckniveaus mit 6 bar auf der Kathodenseite liegen. Der mittlere Systemwirkungsgrad ist im atmosphärischen Betrieb mit 70,5 %_{LHV} am höchsten, jedoch ist der Fall mit 6 bar auf der Kathodenseite und 5 bar auf der Anodenseite mit 70,2 %_{LHV} ähnlich effizient. Die momentanen Systemwirkungsgrade sind im atmosphärischen Betrieb mit bis zu 75,0 %_{LHV} ebenfalls höher als im Betrieb mit 6 bar auf der Kathodenseite, wo der maximale Systemwirkungsgrad 72,2 %_{LHV} beträgt.

6.4 Diskussion der dynamischen Aspekte

Der dynamische Betrieb von umfasst mehrere Aspekte, die in diesem Abschnitt übergreifend diskutiert werden. Als erster dynamischer Prozess beim Betrieb von Elektrolyseuren fungiert die Aufheizphase, bei der die gewünschte Betriebstemperatur erreicht wird. In dieser Arbeit wurden dazu Aufheizstrategien energetisch miteinander verglichen, die sich in Teillastbetrieb und rein über Zusatzbeheizung funktionierende Strategien unterteilen lassen. Im Teillastbetrieb bei hohen Zellspannungen werden für alle untersuchten Elektrolyseure mit elektrischen Aufnahmeleistungen bis 1 MW_{el} Aufheizdauern von unter einer Stunde erzielt. Der mittlere Wirkungsgrad der Aufheizphasen ist bei moderaten Zellspannungen von 1,80 V am höchsten und erreicht bis zu 74,1 %_{LHV} bei Verwendung einer 50 µm-Membran. Mit einer 200 µm-Membran sind mittlere Aufheizwirkungsgrade von 70,2 %_{LHV} möglich. Elektrolyseure, die dünne Membranen verwenden, heizen im Teillastbetrieb bei identischer Spannung schneller auf als Elektrolyseure mit dickeren Membranen. Dies konnte mit Simulationen auf

höhere Wärmeproduktionsdichten dünnerer Membranen zurückgeführt werden. Aufheizen, das ausschließlich über elektrische Zusatzheizungen erfolgt kann den Aufheizprozess in Abhängigkeit der installierten Heizleistung stark verkürzen. Beträgt die Heizleistung 20 % der elektrischen Aufnahmeleistung der Elektrolysestacks, so wird ein 1 MW_{el}-Elektrolyseur in 22 Minuten von 25 °C auf 75 °C aufgeheizt. Je kürzer die Aufheizphase, desto geringer ist die benötigte Wärmemenge, weil die aufsummierten Wärmeverluste geringer sind als bei langsameren Aufheizstrategien.

Bei begrenzter Verfügbarkeit an elektrischem Strom oder hohen Anforderungen bezüglich der kurzfristigen Abrufbarkeit von Elektrolyseuren können sie in Bereitschaftsbetriebsmodi gehalten werden, um den Zeit- und Energiebedarf für das Aufheizen zu sparen. Begrenzte Verfügbarkeit an elektrischem Strom liegt sowohl in Inselnssystemen vor als auch für Elektrolyseure mit Anschluss an starke Stromnetze, wenn die Strompreise zeitlich schwanken und Phasen mit hohen Preisen überbrückt werden sollen. Gleichzeitig verkürzt der Bereitschaftsbetrieb die Abrufbarkeit der vollen Systemnennleistung von Elektrolyseuren deutlich vom Stunden- in den Sekundenbereich. Dadurch ist eine Bereitstellung von Regelleistungen in effizienter Weise und mit hoher Leistungsaufnahme möglich. Vor allem für Elektrolyseure mit großer Nennleistung, die über große thermische Massen verfügen, kann der Bereitschaftsbetrieb sinnvoll sein, um lange Aufheizphasen zu vermeiden.

Im dynamischen Betrieb kann das thermische Verhalten von Elektrolyseuren durch eine angemessene Temperaturregelung und Auslegung für Elektrolyseure bis 1 MW_{el} trotz unterschiedlicher thermischer Massen konstant gehalten werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass es energetisch nicht sinnvoll ist, isotherme und isobare Betriebsbedingungen anzustreben. Solange sicherheits- und alterungsrelevante Grenzen eingehalten werden, können Abweichungen der Betriebsbedingungen von ihren jeweiligen Sollwerten zugelassen werden. Insbesondere darf der Leistungsaufwand der Temperaturregelung einen besseren Zellwirkungsgrad nicht überkompensieren. So konnte mit Simulationen für die Kopplung eines Elektrolyseurs mit einer PV-Anlage über einen Tag eine Verbesserung des mittleren Systemwirkungsgrades von 53,9 %_{LHV} mit Zusatzbeheizung auf 60,4 % im autothermen Betrieb nachgewiesen werden. Die energetisch günstige Verwendung von Kühlleistung ist vorteilhaft, weil sie die Leistungsdichte von Elektrolyseuren erhöht.

6.5 Zusammenfassung von Abschnitt 6

Dynamische Aspekte von Wasserelektrolyseuren erstrecken sich von der Auslegung über den An- und Abfahrvorgang bis hin zur eigentlichen Betriebsdynamik. In diesem Abschnitt wurden diese Facetten modellgestützt untersucht und energetische Bewertungen für Elektrolyseure mit elektrischen Aufnahmeleistungen von bis zu 1 MW_{el} vorgenommen. Dazu wurden zunächst die Ergebnisse der Skalierung in diese Leistungsklasse vorgestellt. Zentrale Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Während des Aufheizens erzielen Elektrolyseure maximale mittlere Wirkungsgrade im Teillastbetrieb bei moderaten Zellspannungen. Er liegt für einen 1 MW_{el}-Elektrolyseur mit 50 µm-Membran bei einer mittleren Zellspannung von 1,80 V bei 74,1 %_{LHV}.
- Elektrolyseure, die über zusätzliche elektrische Widerstandsheizungen verfügen, können als flexible Stromsenken genutzt werden und im Fall eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs bis zu 123 kWh an Wärme aufnehmen.
- Bei der Entscheidung über Abschalten oder Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren müssen Aufheiz- und Bereitschaftsbetriebsmodi berücksichtigt werden. Im warmen Bereitschaftsbetrieb von Elektrolyseuren ab 400 kW_{el} werden etwa 2 % der Nennleistung benötigt. Unter Minimallast müssen bei Elektrolyseuren ab 100 kW_{el} zwischen 7 und 9 % der Nennleistung aufgebracht werden. Für einen 1 MW_{el}-Elektrolyseur kann das Halten im warmen Bereitschaftsmodus für mehr als 24 Stunden energetisch vorteilhaft sein und verkürzt die Rückkehr in den Nennbetriebspunkt von 37 Minuten auf wenige Sekunden.
- Eine Überdimensionierung der Zusatzheizung von 2,5 auf 10 % der Nennleistung des Elektrolyseurs verbessert den Zellwirkungsgrad eines 1 MW_{el}-Elektrolyseurs nicht, sondern verschlechtert den mittleren Systemwirkungsgrad von 59,7 %_{LHV} auf 53,5 %_{LHV}.
- Durch Verzicht auf eine Zusatzbeheizung während des Elektrolysebetriebs verbessert sich der mittlere Systemwirkungsgrad. Im Fall eines mit einer Photovoltaikanlage gekoppelten 400 kW_{el}-Elektrolyseurs steigt er über einen Tag von 68,7 %_{LHV} mit Zusatzbeheizung auf 70,2 %_{LHV} im autothermen Betrieb.

Mit diesen Ergebnissen schließen die Betrachtungen der vorliegenden Arbeit. Sie wird durch eine übergreifende Zusammenfassung der gesammelten Erkenntnisse abgeschlossen.

7 Zusammenfassung

Dynamisch betriebene PEM-Elektrolyseure können den Wandel zu ausschließlich erneuerbar gespeisten Energiesystemen auf Basis von Windkraft und Photovoltaik unterstützen. Diese Arbeit untersucht den dynamischen Betrieb von Elektrolyseuren und analysiert die Folgen transienter Betriebszustände auf Wirkungsgrad und Leistungsfähigkeit dieser Systeme. Dazu wurde ein dynamisches Simulationsmodell entwickelt sowie an einem 100 kW_e-Elektrolyseur parametrisiert und validiert.

Das Gesamtmodell für Elektrolyseure besteht aus granularen Untermodellen, die dynamische Effekte von der Zell-, über die Zellstapel-, bis hin zur Systemebene abbilden. Hierzu werden auf der Zellebene sowohl für die Anoden- als auch Kathodenhalbzelle analytische Gleichungssysteme für Stoff-, Energie- und Druckbilanzen numerisch gelöst. Als Verbindungssystem zwischen beiden Halbzellen dient das Membranmodell, welches die Permeation von Gasen, den Wassertransport, die elektrochemische Wärmeentwicklung und den Wärmetransfer berücksichtigt. Auf der Ebene des Zellstapels bildet ein elektrochemisches Modell aus den sich dynamisch einstellenden Betriebsbedingungen die Wasserstoffproduktion und den Wirkungsgrad des Elektrolysezellstapels ab. Zugleich wird die thermische Trägheit des Zellstapels durch thermische Parameter berücksichtigt. Auf der Systemebene werden die Peripheriekomponenten von PEM-Elektrolyseuren, nämlich Leistungselektronik, Gas-Wasser-Abscheider, Pumpen, Rohre, Ionenaustauscher und Gasaufbereitung simuliert. Für die Gasaufbereitung wurde dazu ein neuartiges Modell entwickelt, das den Energiebedarf von Temperaturwechsel-Adsorptionsanlagen zusätzlich zur Verdichtung des Wasserstoffs bestimmt. Überdies umfasst das Modell Regler für Temperatur und Druck am Ausgang des Zellstapels und Regler für die Füllstände in den Abscheidebehältern. Dadurch wird die Trägheit von Aktuatoren abgebildet, welche die Dynamikfähigkeit realer Systeme beeinflusst.

Durch die dynamische Simulation werden Betriebsbedingungen von der Zell- bis auf die Systemebene bidirektional weitergegeben, weshalb die Auswirkungen des variablen Betriebs am entwickelten Modell untersuchbar sind. Die Besonderheit des vorgestellten Modells liegt in der umfassenden Berücksichtigung aller Peripheriekomponenten inklusive ihrer dynamischen Eigenschaften, der experimentellen Validierung an einem 100 kW_e-Elektrolyseur und der systematischen Skalierung der Simulationsparameter für höhere Leistungsklassen. Insgesamt lassen sich folgende Eigenschaften des Simulationsmodells festhalten:

- Als Simulationssoftware wurde MATLAB-Simulink verwendet und dynamische Simulationen mit einer zeitlichen Auflösung von 0,5 ms durchgeführt. Dadurch können zeitliche Veränderungen der Betriebsbedingungen im Subsekundenbereich untersucht werden.
- Die Temperaturverläufe aus den Validierungsversuchen am 100 kW_{el}-Elektrolyseur werden durch das Simulationsmodell mit einer Genauigkeit von 1 K bei Temperaturanstiegen über die Solltemperatur und 3 K bei Temperaturabfällen unter die Solltemperatur getroffen. Die mittlere Abweichung der Zellspannungen zwischen Simulationsmodell und Versuch betrug für das anspruchsvollste Stufenprofil 6,9 mV, was 0,33 % des Mittelwerts entspricht.

Anschließend wurde das Modell in den Megawattbereich skaliert und dynamische Aspekte der Wasserelektrolyse auf unterschiedlichen Skalenebenen untersucht. Dabei wurde Dynamik auf mehreren Zeitskalen betrachtet. Ausgehend vom Aufheizvorgang (Minuten bis Stunden) wurden Bereitschaftsbetriebsmodi (Stunden) und die Betriebsdynamik (Subsekunden bis Minuten) betrachtet. Unter diesen Gesichtspunkten lassen sich die zu Beginn dieser Arbeit gestellten Forschungsfragen wie folgt beantworten:

- PEM-Elektrolyseure sind in der Lage hochdynamischen Änderungen der Stromzufuhr im kHz-Bereich zu folgen, solange die Leistungselektronik entsprechend ausgelegt ist. Der Zellstapel limitiert die Dynamik nur bei Nutzung alterungsbegrenzender, sicherheitsbedingter oder effizienzgesteuerter Betriebsstrategien, insbesondere im niedrigen Teillastbereich unterhalb 15 % der Nennleistung.
- Bei kleinen Elektrolyseuren unter etwa 15 kW_{el} dominieren Wärmeverluste an die Umgebung die Energiebilanz. Größere Systeme im Megawatt-Bereich begrenzen Temperaturschwankungen durch ihre thermische Trägheit und die eingesetzte Temperaturregelung auf unter ± 5 K. So können bei Verwendung von 50 μ m-Membranen mittlere Zellwirkungsgrade von mehr als 73 %_{LHV} und Systemwirkungsgrade von mehr als 67 %_{LHV} unabhängig von der Systemnennleistung erzielt werden.
- Der Aufheizvorgang von Elektrolyseuren hat bei direktem Einstieg in den Teillastbetrieb bei moderaten Zellspannungen um 1,80 V mit 74,1 %_{LHV} den höchsten Aufheizwirkungsgrad. Zusätzliche Beschleunigung bei höheren Leistungsdichten ist möglich, reduziert jedoch den Wirkungsgrad und verursacht verschärfte Alterung. Aufheizen über elektrische Zusatzheizungen ist mit maximalen Aufheizwirkungsgraden von 60,0 %_{LHV} weniger effizient als Aufheizen unter Teillast, qualifiziert Elektrolyseure jedoch als flexible Stromsenken, was wirtschaftliche Vorteile generieren könnte. Der spannungsgeführte Teillastbetrieb verkürzt den Aufheizvorgang von Elektrolyseuren

drastisch. Bei einem 1 MW_{el} -Elektrolyseur reduziert sich die Aufheizdauer von 287 Minuten bei Verwendung der Zusatzheizung auf 37 Minuten, wenn zusätzlich bei $1,80 \text{ V}$ Elektrolyse betrieben wird.

- Ein Verzicht auf elektrische Zusatzheizungen und konstante Betriebstemperaturen verbessert den Wirkungsgrad und die Teillastfähigkeit dynamischer Elektrolyseure. So konnte für einen mit einer Photovoltaikanlage gekoppelten $400 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Elektrolyseur mit Simulationen nachgewiesen werden, dass der mittlere Systemwirkungsgrad im autothermen Betrieb über einen Tag verglichen zur Nutzung einer Zusatzbeheizung von $68,7 \%_{\text{LHV}}$ auf $70,2 \%_{\text{LHV}}$ steigt.

Die vorgestellten Methoden und das Simulationsmodell dieser Arbeit eignen sich sowohl für detaillierte Untersuchungen realer Systeme als auch für allgemeine Studien zum Einsatz von Elektrolyseuren. Insbesondere können die vorgestellten Parameter als Ausgangspunkt für Analysen zu dynamischen Einsatzszenarien von Elektrolyseuren genutzt werden. Energiesystemanalysen könnten durch die vorgestellten Größen um transiente Zustände und Betriebspunkte von Elektrolyseuren im Teillastbereich erweitert werden. Für Elektrolysestack- oder Systemhersteller bieten die angestellten Untersuchungen Anhaltspunkte zu typischen dynamischen Betriebszuständen und deren Auswirkungen auf Anlagenkomponenten. Betreiber von Elektrolyseuren können mittels der vorgestellten Ergebnisse Einsatzszenarien modellbasiert bewerten und Optimierungen von Anlagen erarbeiten.

8 Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change. 2015. *Paris Agreement*.
- [2] Mikhaylov, A. et al. 2020. Global climate change and greenhouse effect [online]. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*. doi: 10.9770/jesi.2020.7.4(21).
- [3] Deutscher Bundestag. 2021. *Entwurf eines Ersten Gesetzes zur Änderung des Bundes-Klimaschutzgesetzes*. Deutscher Bundestag.
- [4] Beevers, D. et al. 2015. Pumped hydro storage plants with improved operational flexibility using constant speed Francis runners [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.09.065.
- [5] Díaz-González, F. et al. 2015. Coordinated operation of wind turbines and flywheel storage for primary frequency control support [online]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*. doi: 10.1016/j.ijepes.2014.12.062.
- [6] Bullich-Massagué, E. et al. 2020. A review of energy storage technologies for large scale photovoltaic power plants [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115213.
- [7] Kousksou, T. et al. 2014. Energy storage: Applications and challenges [online]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. doi: 10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [8] Hameer, S. und van Niekerk, J. 2015. A review of large-scale electrical energy storage [online]. *International Journal of Energy Research*. doi: 10.1002/er.3294.
- [9] van Leeuwen, C. und Mulder, M. 2018. Power-to-gas in electricity markets dominated by renewables [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.217.
- [10] International Energy Agency- IEA. 2014. *Hydrogen Production & Distribution. IEA-ETSAP© Technology Brief P12 – February 2014*.
- [11] Muradov, N. 2017. Low to near-zero CO₂ production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.101.
- [12] International Energy Agency- IEA. 2019. *The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities*.
- [13] Carmo, M. et al. 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [14] Vincent, I. und Bessarabov, D. 2018. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.258.

- [15] Son, D. und Kasai, H. 2009. Proton transport through aqueous Nafion membrane [online]. *Eur Phys J E Soft Matter*. doi: 10.1140/epje/i2009-10500-1.
- [16] Schalenbach, M. et al. 2016. Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/2.0271611jes.
- [17] Schmidt, O. et al. 2017. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [18] Smolinka, T. et al. 2011. *Kurzfassung des Abschlussberichts der NOW-Elektrolysestudie: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*.
- [19] Biaku, C. et al. 2008. A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6kW PEM electrolyzer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.006.
- [20] Springer, T. 1991. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/1.2085971.
- [21] Yadav, R. und Fedkiw, P. 2012. Analysis of EIS Technique and Nafion 117 Conductivity as a Function of Temperature and Relative Humidity [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/2.104203jes.
- [22] Scheepers, F. et al. 2020. Improving the Efficiency of PEM Electrolyzers through Membrane-Specific Pressure Optimization [online]. *Energies*. doi: 10.3390/en13030612.
- [23] Vogt, H. 2011. On the gas-evolution efficiency of electrodes I – Theoretical [online]. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.101.
- [24] Langemann, M. et al. 2015. Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.155.
- [25] Garcia-Navarro, J. et al. 2018. Understanding the Role of Water Flow and the Porous Transport Layer on the Performance of Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers [online]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05369.
- [26] Borgardt, E. et al. 2019. Impact of clamping pressure and stress relaxation on the performance of different polymer electrolyte membrane water electrolysis cell designs [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.075.
- [27] Yodwong, B. et al. 2020. AC-DC Converters for Electrolyzer Applications: State of the Art and Future Challenges [online]. *Electronics*. doi: 10.3390/electronics9060912.

- [28] Dobó, Z. und Palotás, Á. 2017. Impact of the current fluctuation on the efficiency of Alkaline Water Electrolysis [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.142.
- [29] Koponen, J. et al. 2020. Effect of power quality on the design of proton exchange membrane water electrolysis systems [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115791.
- [30] Buitendach, H. et al. 2021. Effect of a ripple current on the efficiency of a PEM electrolyser. *Results in Engineering*: 100216.
- [31] Koponen, J. et al. 2018. Effect of Converter Topology on the Specific Energy Consumption of Alkaline Water Electrolyzers [online]. *IEEE Transactions on Power Electronics*. doi: 10.1109/tpel.2018.2876636.
- [32] Cardella, U. et al. 2017. Roadmap to economically viable hydrogen liquefaction [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.068.
- [33] DIN EN 17124:2019-07, Wasserstoff als Kraftstoff_ - Produktfestlegung und Qualitätssicherung_ - Protonenaustauschmembran (PEM)- Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge; Deutsche Fassung EN_17124:2018.
- [34] Bensmann, B. et al. 2016. Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.01.038.
- [35] Kopp, M. et al. 2017. Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.145.
- [36] Grigoriev, S. et al. 2009. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.047.
- [37] Tjarks, G. et al. 2018. Energetically-optimal PEM electrolyzer pressure in power-to-gas plants [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.155.
- [38] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung. 2017. *BG-Regel. Betreiben von Arbeitsmitteln*.
- [39] Bensmann, B. et al. 2013. Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies [online]. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.102.
- [40] Stansberry, J. et al. 2017. Experimental analysis of photovoltaic integration with a proton exchange membrane electrolysis system for power-to-gas [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.170.

- [41] Gemmer-Berkbilek, K. 2016. Field Test Experience with Areva's PEM Electrolysis Systems. Freiburg: Areva.
- [42] Bayer, A. et al. 2016. *Kompaktes 1 MW-PEM-Wasserstoffelektrolysesystem - Regenerativer Wasserstoff für Mobilität und Energiespeicherung*.
- [43] Cargnelli, J., 2017. *PEM MW Electrolyzer Platforms*. Hannover, 25. April 2017.
- [44] Siemens AG. 2019. Sylizer 300. Die nächste Dimension der Elektrolyse.
- [45] Saba, S. et al. 2018. The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.115.
- [46] Pivovar, B. et al. 2018. Hydrogen at Scale(H@Scale) Key to a Clean, Economic, and Sustainable Energy System [online]. *Interface Magazine*. doi: 10.1149/2.F04181if.
- [47] Millet, P. 1991. Water electrolysis using EME technology: temperature profile inside a Nafion membrane during electrolysis. *Electrochimica Acta*. 36(2): 263-267.
- [48] Goldberg, AB et al. 1992. A hydrodynamic model for water decomposition in electrolyzers with a solid polymer electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 22(12): 1147-1154.
- [49] Olivier, P. et al. 2017. Low-temperature electrolysis system modelling: A review [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.099.
- [50] Abdol Rahim, A. et al. 2016. An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.012.
- [51] Falcão, D. und Pinto, A. M. F. R. 2020. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners [online]. *Journal of Cleaner Production*. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121184.
- [52] Agbli, K. et al. 2011. Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.069.
- [53] Rozain, C. und Millet, P. 2014. Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells [online]. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.099.
- [54] Santarelli, M. et al. 2009. Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.036.

- [55] Schalenbach, M. et al. 2013. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.013.
- [56] Han, B. et al. 2016. Effects of membrane electrode assembly properties on two-phase transport and performance in proton exchange membrane electrolyzer cells. *Electrochimica Acta*. 188: 317-326.
- [57] Kasukurthi, J. et al. 2010. Numerical Modeling of Velocity and Temperature Distributions in a Bipolar Plate of PEM Electrolysis Cell With Greatly Improved Flow Uniformity. In: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection. 595-601.
- [58] Lafmejani, S. et al. 2017. VOF modelling of gas–liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.079.
- [59] Lee, B. et al. 2013. Dynamic Simulation of PEM Water Electrolysis and Comparison with experiments. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 213-248.
- [60] Medina, P. und Santarelli, M. 2010. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.
- [61] Abdin, Z. et al. 2015. Modelling and simulation of a proton exchange membrane (PEM) electrolyser cell [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.129.
- [62] Becker, S. und Karri, V. 2010. Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(18): 9963-9972.
- [63] Chavez-Ramirez, A. et al. 2011. Dynamic Model of a PEM Electrolyzer based on Artificial Neural Networks [online]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. doi: 10.14447/jnmes.v14i2.119.
- [64] Martinson, C. et al. 2014. Characterisation of a PEM electrolyser using the current interrupt method [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.153.
- [65] Oliveira, L. et al. 2012. A multiscale physical model for the transient analysis of PEM water electrolyzer anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14(29): 10215-10224.
- [66] Martinson, C. et al. 2013. Equivalent electrical circuit modelling of a Proton Exchange Membrane electrolyser based on current interruption. In: *2013 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*. IEEE. 716-721.
- [67] Mennola, T. 2002. Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00391-9.

- [68] Ulleberg, O. 2003. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. 28: 21-33.
- [69] Incropera, F. et al. 2007. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 6th. John Wiley & Sons.
- [70] Thomson, G. 1946. The Antoine equation for vapor-pressure data [online]. *Chemical Reviews*. doi: 10.1021/cr60119a001.
- [71] Alduchov, O. und Eskridge, R. 1996. Improved Magnus Form Approximation of Saturation Vapor Pressure [online]. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*. doi: 10.1175/1520-0450(1996)035<0601:IMFAOS>2.0.CO;2.
- [72] Huang, P. 2008. Humidity Standard of Compressed Hydrogen for Fuel Cell Technology [online]. *ECS Transactions*. doi: 10.1149/1.2921574.
- [73] Huang, P. 2009. Humidity Standard of Compressed Oxygen for Future Generation PEM Fuel Cells [online]. *ECS Transactions*. doi: 10.1149/1.3142768.
- [74] Schalenbach, M. et al. 2015. Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements [online]. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04155.
- [75] Frensch, S. et al. 2018. Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression [online]. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.040.
- [76] Yigit, T. und Selamet, O. 2016. Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.022.
- [77] Olivier, P. et al. 2017. Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: A bond graph approach [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.002.
- [78] Stieneker, M. *Analysis of Medium-Voltage Direct-Current Collector Grids in Offshore Wind Parks*. Dissertation. RWTH Aachen.
- [79] Liserre, M. et al. 2011. Overview of Multi-MW Wind Turbines and Wind Parks [online]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. doi: 10.1109/TIE.2010.2103910.
- [80] Hansen, A. et al. 2001. Wind farm modelling for power quality. In: *IECON'01. 27th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (Cat. No.37243)*. IEEE. 1959-1964.
- [81] Blaabjerg, F. et al. 2012. Power Electronics Converters for Wind Turbine Systems [online]. *IEEE Transactions on Industry Applications*. doi: 10.1109/TIA.2011.2181290.

- [82] Focken, U. et al. 2002. Short-term prediction of the aggregated power output of wind farms—a statistical analysis of the reduction of the prediction error by spatial smoothing effects. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. 90(3): 231-246.
- [83] Sørensen, P. et al. 2009. *Power fluctuations from large wind farms-Final report*. Risø National Laboratory for Sustainable Energy.
- [84] Martin-Martinez, S. et al. 2012. Wind Power Variability and Singular Events. In: *Advances in Wind Power*.
- [85] Milan, P. et al. 2013. Turbulent character of wind energy [online]. *Phys Rev Lett*. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.138701.
- [86] Quester, M. et al. 2019. Assessing the Impact of Offshore Wind Farm Grid Configuration on Harmonic Stability. In: *2019 IEEE Milan PowerTech*. IEEE. 1-6.
- [87] McSwiggan, D. et al. A study of tower shadow effect on fixed-speed wind turbines. In: *2008 43rd International Universities Power Engineering Conference (pp. 1-5)*. IEEE. 1-5.
- [88] Dolan, D. und Lehn, P. 2006. Simulation Model of Wind Turbine 3p Torque Oscillations due to Wind Shear and Tower Shadow [online]. *IEEE Transactions on Energy Conversion*. doi: 10.1109/tec.2006.874211.
- [89] Gazey, R. et al. 2006. A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.084.
- [90] Ulleberg, Ø. et al. 2010. The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.077.
- [91] Mantz, R. und Battista, H. de. 2008. Hydrogen production from idle generation capacity of wind turbines [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.088.
- [92] Protopapas, K. und Papathanassiou, S. 2004. Operation of hybrid wind-pumped storage systems in isolated island grids. *Proc. MedPower*.
- [93] Kaldellis, J. et al. 2004. Income loss due to wind energy rejected by the Crete island electrical network—the present situation. *Applied Energy*. 79(2): 127-144.
- [94] Bird, L. et al. 2016. Wind and solar energy curtailment: A review of international experience [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2016.06.082.

- [95] Troncoso, E. und Newborough, M. 2011. Electrolysers for mitigating wind curtailment and producing 'green' merchant hydrogen [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.047.
- [96] Beccali, M. et al. 2013. Method for size optimisation of large wind–hydrogen systems with high penetration on power grids [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.08.037.
- [97] Zhang, G. und Wan, X. 2014. A wind-hydrogen energy storage system model for massive wind energy curtailment [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.003.
- [98] Chiesa, N. et al. 2011. *Dynamic control of an electrolyser for voltage quality enhancement*.
- [99] Bozoglan, E. et al. 2012. Sustainable assessment of solar hydrogen production techniques [online]. *Energy*. doi: 10.1016/j.energy.2012.03.029.
- [100] Kleissl, J. 2013. *Solar energy forecasting and resource assessment*. Academic Press.
- [101] Lohmann, G. 2018. Irradiance Variability Quantification and Small-Scale Averaging in Space and Time: A Short Review [online]. *Atmosphere*. doi: 10.3390/atmos9070264.
- [102] Hansen, C. et al. 2016. *Simulation of Photovoltaic Power Output for Solar Integration Studies in the Southeast US* [online]. doi: 10.2172/1431320.
- [103] Pecenak, Z. et al. 2016. Simulating irradiance enhancement dependence on cloud optical depth and solar zenith angle [online]. *Solar Energy*. doi: 10.1016/j.solener.2016.07.045.
- [104] Järvelä, M. et al. 2020. Characteristics of the cloud enhancement phenomenon and PV power plants [online]. *Solar Energy*. doi: 10.1016/j.solener.2019.11.090.
- [105] Piotrowicz, Maciej, Marańda, Witold. 2013. Report on efficiency of field-installed PV-inverter with focus on radiation variability. *Proceedings of the 20th International Conference Mixed Design of Integrated Circuits and Systems-MIXDES 2013*.
- [106] Stein, J. et al. 2011. *Simulation of 1-Minute Power Output from Utility-Scale Photovoltaic Generation Systems*. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States).
- [107] Marcos, J. et al. 2011. Power output fluctuations in large scale pv plants: One year observations with one second resolution and a derived analytic model [online]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. doi: 10.1002/pip.1016.
- [108] van Haaren, R. et al. 2014. Empirical assessment of short-term variability from utility-scale solar PV plants [online]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. doi: 10.1002/pip.2302.

- [109] Andrade, G. de et al. 2019. Optimal Control of a Grid Assisted Photovoltaic-Hydrogen Production System [online]. *IFAC-PapersOnLine*. doi: 10.1016/j.ifacol.2019.06.195.
- [110] Tebibel, H. und Labeled, S. 2014. Design and sizing of stand-alone photovoltaic hydrogen system for HCNG production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.124.
- [111] Mraoui, A. et al. 2018. Experiment and simulation of electrolytic hydrogen production: Case study of photovoltaic-electrolyzer direct connection [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.035.
- [112] Ursúa, A. et al. 2010. Photovoltaic hydrogen production with commercial alkaline electrolyzers. 18th World Hydrogen Energy Conference 2010.
- [113] Solmecke, H. et al. 2000. Comparison of solar hydrogen storage systems with and without power-electronic DC-DC-converters [online]. *Renewable Energy*. doi: 10.1016/S0960-1481(99)00049-X.
- [114] Arriaga, L. et al. 2007. Direct coupling of a solar-hydrogen system in Mexico [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.067.
- [115] Cabezas, M. et al. 2018. Optimization of self-regulated hydrogen production from photovoltaic energy [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.203.
- [116] Müller, M. et al. 2019. Water management in membrane electrolysis and options for advanced plants [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.139.
- [117] Dahbi, S. et al. 2018. Management of excess energy in a photovoltaic/grid system by production of clean hydrogen [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.022.
- [118] Borsche, T. et al. 2014. Impact of Frequency Control Reserve Provision by Storage Systems on Power System Operation [online]. *IFAC Proceedings Volumes*. doi: 10.3182/20140824-6-ZA-1003.02257.
- [119] Müller, T. et al. 2017. *REflex Policy Brief-Analysis of the European energy system_Flexibility options. How to balance intermittent feed-in from renewable energies?– A techno-economic comparison of flexibility options*.
- [120] Ulbig, A. et al. 2015. Analyzing Rotational Inertia, Grid Topology and their Role for Power System Stability [online]. *IFAC-PapersOnLine*. doi: 10.1016/j.ifacol.2015.12.436.
- [121] Rohrig, K. und Knorr, K. 2017. Forschungsprojekt Kombikraftwerk 2. In: Neugebauer, R. [Hrsg.] *Ressourceneffizienz*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 45-57.

- [122] Borsche, T. et al. 2013. Power and energy capacity requirements of storages providing frequency control reserves. In: *2013 IEEE Power & Energy Society General Meeting*. IEEE. 1-5.
- [123] Ulbig, A. et al. 2014. Impact of Low Rotational Inertia on Power System Stability and Operation [online]. *IFAC Proceedings Volumes*. doi: 10.3182/20140824-6-za-1003.02615.
- [124] Ulbig, A. et al. 2013. Predictive control for real-time frequency regulation and rotational inertia provision in power systems. In: *52nd IEEE Conference on Decision and Control*. IEEE. 2946-2953.
- [125] Hillberg, E. et al. 2019. Flexibility needs in the future power system. *International Smart Grid Action Network*. ISGAN Annex 6 Power T&D Systems.
- [126] Doherty, R. und O'Malley, M. 2005. A New Approach to Quantify Reserve Demand in Systems With Significant Installed Wind Capacity [online]. *IEEE Transactions on Power Systems*. doi: 10.1109/TPWRS.2005.846206.
- [127] Xypolytou, E. et al. 2018. Impact of Asynchronous Renewable Generation Infeed on Grid Frequency: Analysis Based on Synchrophasor Measurements [online]. *Sustainability*. doi: 10.3390/su10051605.
- [128] Milligan, M. 2018. Sources of grid reliability services [online]. *The Electricity Journal*. doi: 10.1016/j.tej.2018.10.002.
- [129] Lund, P. et al. 2015. Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2015.01.057.
- [130] Hebner, R. et al. 2002. Flywheel batteries come around again. *IEEE spectrum*. 39(4): 46-51.
- [131] Eriksson, R. et al. 2018. Synthetic inertia versus fast frequency response: a definition [online]. *IET Renewable Power Generation*. doi: 10.1049/iet-rpg.2017.0370.
- [132] Johnson, S. et al. 2020. Understanding the impact of non-synchronous wind and solar generation on grid stability and identifying mitigation pathways [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114492.
- [133] Wang, Y. et al. 2016. Impact of high penetration of variable renewable generation on frequency dynamics in the continental Europe interconnected system [online]. *IET Renewable Power Generation*. doi: 10.1049/iet-rpg.2015.0141.
- [134] Kiaee, M. et al. 2013. Improvement of power system frequency stability using alkaline electrolysis plants [online]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*. doi: 10.1177/0957650912466642.

- [135] Miller, N. et al. 2017. Technology capabilities for fast frequency response. *GE Energy Consulting, Tech. Rep.* 3: 10-60.
- [136] Rutledge, L. et al. 2012. Frequency Response of Power Systems With Variable Speed Wind Turbines [online]. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*. doi: 10.1109/tste.2012.2202928.
- [137] Gevorgian, V. und O'Neill, B. 2016. *Advanced grid-friendly controls demonstration project for utility-scale PV power plants*. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO.
- [138] Kovaltchouk, T. et al. 2016. Assessment of the Impact of Frequency Containment Control and Synthetic Inertia on Intermittent Energies Generators Integration. In:
- [139] Denholm, P. et al. 2019. *An Introduction to Grid Services: Concepts, Technical Requirements, and Provision from Wind*. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO.
- [140] Delille, G. et al. 2012. Dynamic Frequency Control Support by Energy Storage to Reduce the Impact of Wind and Solar Generation on Isolated Power System's Inertia [online]. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*. doi: 10.1109/TSTE.2012.2205025.
- [141] Kiaee, M. et al. 2014. Utilisation of alkaline electrolysers to improve power system frequency stability with a high penetration of wind power [online]. *IET Renewable Power Generation*. doi: 10.1049/iet-rpg.2012.0190.
- [142] Immerz, C. et al. 2019. Understanding Electrical Under- and Overshoots in Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Cells [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/2.0881914jes.
- [143] Mohanpurkar, M. et al. 2017. Electrolyzers Enhancing Flexibility in Electric Grids [online]. *Energies*. doi: 10.3390/en10111836.
- [144] Rezkalla, M. et al. 2018. Electric power system inertia: requirements, challenges and solutions [online]. *Electrical Engineering*. doi: 10.1007/s00202-018-0739-z.
- [145] Guinot, B. et al. 2015. Profitability of an electrolysis based hydrogen production plant providing grid balancing services [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.033.
- [146] Weiß, A. et al. 2019. Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/2.0421908jes.
- [147] Alia, S. et al. 2019. Electrolyzer Durability at Low Catalyst Loading and with Dynamic Operation [online]. *Journal of The Electrochemical Society*. doi: 10.1149/2.0231915jes.

- [148] Frensch, S. et al. 2019. Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.169.
- [149] Rakousky, C. et al. 2017. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.118.
- [150] Stansberry, J. und Brouwer, J. 2020. Experimental dynamic dispatch of a 60 kW proton exchange membrane electrolyzer in power-to-gas application [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.228.
- [151] Bergen, A. et al. 2009. Transient electrolyser response in a renewable-regenerative energy system [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.007.
- [152] Graabak, I. und Korpås, M. 2016. Variability Characteristics of European Wind and Solar Power Resources—A Review [online]. *Energies*. doi: 10.3390/en9060449.
- [153] Allik, A. und Annuk, A. 2016. Autocorrelations of power output from small scale PV and wind power systems. In: *2016 IEEE International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*. IEEE. 279-284.
- [154] Widén, J. et al. 2015. Variability assessment and forecasting of renewables: A review for solar, wind, wave and tidal resources [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2014.12.019.
- [155] Heggarty, T. et al. 2019. Multi-temporal assessment of power system flexibility requirement [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.198.
- [156] Scheepers, F. et al. 2020. Temperature optimization for improving polymer electrolyte membrane-water electrolysis system efficiency [online]. *Applied Energy*. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.116270.
- [157] Lettenmeier, P. et al. 2016. Nanosized IrO(x)-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure [online]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. doi: 10.1002/anie.201507626.
- [158] Zhmakin, A. 2021. Heat Conduction Beyond the Fourier Law [online]. *Technical Physics*. doi: 10.1134/S1063784221010242.
- [159] Stoffwerte von reinen Metallen und Metallegierungen. 2006. In: *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 382-396.
- [160] Rivière, L. et al. 2016. Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by Modulated-Temperature Differential Scanning

- Calorimetry [online]. *Polymer Degradation and Stability*. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.015.
- [161] Riegel, S. und Weber, G. 1986. A dual-slope method for specific heat measurements [online]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. doi: 10.1088/0022-3735/19/10/006.
- [162] Ghosh, P. et al. 2003. Ten years of operational experience with a hydrogen-based renewable energy supply system [online]. *Solar Energy*. doi: 10.1016/j.solener.2003.09.006.
- [163] Trinke, P. et al. 2017. Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.231.
- [164] Schalenbach, M. 2016. Corrigendum to "Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover" [Int J Hydrogen Energy 38 (2013) 14921–14933] [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.009.
- [165] Burheim, O. et al. 2010. Ex situ measurements of through-plane thermal conductivities in a polymer electrolyte fuel cell [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.077.
- [166] Ermolaev, B. 1974. Thermal conductivity and electric resistance of titanium and titanium base alloy materials within the range of 20-80 to 10000K. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. (12): 46-47.
- [167] Kim, H. et al. 2013. One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.006.
- [168] Marangio, F. et al. 2009. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
- [169] Li, X. et al. 2009. Membrane water-flow rate in electrolyzer cells with a solid polymer electrolyte (SPE) [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.147.
- [170] Onda, K. et al. 2004. Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.046.
- [171] Lemmon, E. et al. 2008. Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications [online]. *J Res Natl Inst Stand Technol*. doi: 10.6028/jres.113.028.

- [172] Hausjournal.net. 2014. *Trinkwasser-Temperatur » Was ist normal?* [online]. Verfügbar unter <https://www.hausjournal.net/trinkwasser-temperatur> [abgerufen am 8. Januar 2022].
- [173] Fugmann, H. et al. 2015. Performance Evaluation of Air-Based Heat Rejection Systems [online]. *Energies*. doi: 10.3390/en8020714.
- [174] Ng, K. et al. 2001. Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics [online]. *Applied Thermal Engineering*. doi: 10.1016/s1359-4311(01)00039-4.
- [175] Tschöke, H. und Hölz, H. 2014. Kompressoren, Verdichter. In: Grote, K.-H. und Feldhusen, J. [Hrsg.] *Dubbel*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 1061-1081.
- [176] Steinfartz, V. 2019. *Dimensionierung von Gasabscheidern für die Wasserelektrolyse*. Jülich.
- [177] Albers, K.-J. [Hrsg.] 2017. *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik 2017/2018. Einschließlich Trinkwasser- und Kältetechnik sowie Energiekonzepte*. 78. Auflage. Essen: Vulkan.
- [178] DIN EN ISO 1127:2019-03, Nichtrostende Stahlrohre_- Maße, Grenzabmaße und längenbezogene Masse (ISO_1127:1992); Deutsche Fassung EN_ISO_1127:1996.
- [179] Chase, M. 1998. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*. 9.
- [180] Chen, C.-T. et al. 1977. The equation of state of pure water determined from sound speeds [online]. *The Journal of Chemical Physics*. doi: 10.1063/1.434179.
- [181] Keenan, J. et al. 1978. *Steam tables. Thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases : (international system of units - S.I.)*. New York: Wiley.
- [182] Dortmunder Datenbank. 2022. *Liquid Dynamic Viscosity Calculation by Vogel Equation (Water)* [online]. Verfügbar unter <http://ddbonline.ddbst.de/VogelCalculation/VogelCalculationCGI.exe?component=Water> [abgerufen am 25. Januar 2022].
- [183] Ahmadi, P. et al. 2013. Thermodynamic modeling and multi-objective evolutionary-based optimization of a new multigeneration energy system. *Energy Conversion and Management*. 76: 282-300.
- [184] Ali, D. et al. 2016. Developing a thermally compensated electrolyser model coupled with pressurised hydrogen storage for modelling the energy efficiency of hydrogen energy storage systems and identifying their operation performance issues [online]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2016.07.067.

- [185] Amores, E. et al. 2014. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.001.
- [186] Aouali, F. et al. 2017. Analytical modelling and experimental validation of proton exchange membrane electrolyser for hydrogen production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.101.
- [187] Atlam, O. 2009. An experimental and modelling study of a photovoltaic/proton-exchange membrane electrolyser system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(16): 6589-6595.
- [188] Atlam, O. und Kolhe, M. 2011. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. *Energy Conversion and Management*. 52(8-9): 2952-2957.
- [189] Aubras, F. et al. 2017. Two-dimensional model of low-pressure PEM electrolyser: Two-phase flow regime, electrochemical modelling and experimental validation [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.211.
- [190] Awasthi, A. et al. 2011. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.045.
- [191] Beainy, A. et al. 2014. Simulink model for a PEM electrolyzer based on an equivalent electrical circuit. In: *International Conference on Renewable Energies for Developing Countries 2014*. IEEE.
- [192] Belmokhtar, K. et al. 2013. Dynamic model of an alkaline electrolyzer based an artificial neural networks. In: *2013 Eighth International Conference and Exhibition on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*. IEEE.
- [193] Brown, T. et al. 2008. Dynamic first principles model of a complete reversible fuel cell system. *Journal of Power Sources*. 182(1): 240-253.
- [194] Busquet, S. et al. 2004. A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell. *Journal of Power Sources*. 134(1): 41-48.
- [195] Chandesris, M. et al. 2015. Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.
- [196] Chen, Y. et al. 2017. Experimental study and analytical modeling of an alkaline water electrolysis cell [online]. *International Journal of Energy Research*. doi: 10.1002/er.3806.
- [197] Choi, P. et al. 2004. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ionics*. 175(1-4): 535-539.

- [198] Colbertaldo, P. et al. 2017. Zero-dimensional dynamic modeling of PEM electrolyzers [online]. *Energy Procedia*. doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.594.
- [199] Da Costa Lopes, F. und Watanabe, E. 2009 - 2009. Experimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems. In: *2009 Brazilian Power Electronics Conference*. IEEE. 775-782.
- [200] Dale, N. et al. 2008. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.054.
- [201] Darras, C. et al. 2010. Sizing of photovoltaic system coupled with hydrogen/oxygen storage based on the ORIENTE model. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(8): 3322-3332.
- [202] Dedigama, I. et al. 2014. An experimentally Validated Steady State Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser Model. *Int. J. Electrochem. Sci*. 9: 2662-2681.
- [203] Dieguez, P. et al. 2008. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.051.
- [204] Dursun, E. et al. 2012. Modeling of hydrogen production with a stand-alone renewable hybrid power system [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.029.
- [205] Fritz, D. et al. 2014. PEM Electrolysis Simulation and Validation [online]. *ECS Transactions*. doi: 10.1149/05819.0001ecst.
- [206] Gallandat, N. et al. 2017. An Analytical Model for the Electrolyser Performance Derived from Materials Parameters [online]. *Journal of Power and Energy Engineering*. doi: 10.4236/jpee.2017.510003.
- [207] Garciavalverde, R. et al. 2008. Optimized photovoltaic generator–water electrolyser coupling through a controlled DC–DC converter [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.015.
- [208] García-Valverde, R. et al. 2012. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.027.
- [209] Görgün, H. 2006. Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.001.
- [210] Grigoriev, S. und Kalinnikov, A. 2017. Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals

- in electrocatalytic layers [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.058.
- [211] Grigoriev, S. et al. 2001. Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russian Journal of Electrochemistry*. 37(8): 819-822.
- [212] Grigoriev, S. et al. 2009. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis [online]. *Journal of Applied Electrochemistry*. doi: 10.1007/s10800-009-0031-z.
- [213] Hammoudi, M. et al. 2012. New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.015.
- [214] Han, B. et al. 2015. Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.164.
- [215] Harrison, K. et al. 2006. Semiempirical model for determining PEM electrolyzer stack characteristics.
- [216] Henao, C. et al. 2014. Simulation tool based on a physics model and an electrical analogy for an alkaline electrolyser [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.086.
- [217] Holmes-Gentle, I. et al. 2021. Dynamic system modeling of thermally-integrated concentrated PV-electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46(18): 10666-10681.
- [218] Hug, W. et al. 1993. Intermittent operation and operation modeling of an alkaline electrolyzer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/0360-3199(93)90078-o.
- [219] Kélouwani, S. et al. 2005. Model for energy conversion in renewable energy system with hydrogen storage. *Journal of Power Sources*. 140(2): 392-399.
- [220] Kolhe, M. und Atlam, O. 2011. Empirical electrical modeling for a proton exchange membrane electrolyzer. In: *2011 International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices*. IEEE.
- [221] Laoun, B. et al. 2016. Modeling of solar photovoltaic-polymer electrolyte membrane electrolyzer direct coupling for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41(24): 10120-10135.
- [222] Lebbal, M. und Lecœuche, S. 2009. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.003.

- [223] Lee, C. et al. 2017. Influence of limiting throat and flow regime on oxygen bubble saturation of polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(5): 2724-2735.
- [224] Liso, V. et al. 2018. Modelling and Experimental Analysis of a Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cell at Different Operating Temperatures [online]. *Energies*. doi: 10.3390/en11123273.
- [225] Martinez, D. und Zamora, R. 2018. MATLAB Simscape Model of An Alkaline Electrolyser and Its Simulation with A Directly Coupled PV Module. *International Journal of Renewable Energy Research*. 8(1): 9.
- [226] Maruf-ul-Karim, M. und Iqbal, M. 2009. Dynamic modeling and simulation of alkaline type electrolyzers. In: IEEE. 711-715.
- [227] Milewski, J. et al. 2014. Modeling an alkaline electrolysis cell through reduced-order and loss-estimate approaches [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.138.
- [228] Millet, P. 1994. Water electrolysis using eme technology: electric potential distribution inside a nafion membrane during electrolysis. *Electrochimica Acta*. 39(17): 2501-2506.
- [229] Mohamed, B. et al. 2016. Using the hydrogen for sustainable energy storage: Designs, modeling, identification and simulation membrane behavior in PEM system electrolyser. *Journal of Energy Storage*. 7: 270-285.
- [230] Myles, T. et al. 2012. Species transport in a high-pressure oxygen-generating proton-exchange membrane electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(17): 12451-12463.
- [231] Ni, M. et al. 2006. Electrochemistry modeling of proton exchange membrane (PEM) water electrolysis for hydrogen production. *Proceeding of the WHEC*. 16.
- [232] Ojong, E. et al. 2017. Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.183.
- [233] Olesen, A. und Kaer, S. 2015. The Effect of PFSA Membrane Compression on the Predicted Performance of a High Pressure PEM Electrolysis Cell [online]. *ECS Transactions*. doi: 10.1149/06803.0099ecst.
- [234] Olesen, A. et al. 2019. Towards uniformly distributed heat, mass and charge: A flow field design study for high pressure and high current density operation of PEM electrolysis cells [online]. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.008.

- [235] Onda, K. et al. 2002. Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 149(8): A1069.
- [236] Özgirgin, E. et al. 2015. Modeling and simulation of a hybrid photovoltaic (PV) module-electrolyzer-PEM fuel cell system for micro-cogeneration applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(44): 15336-15342.
- [237] Pino, F. et al. 2011. Influence of wind turbine power curve and electrolyzer operating temperature on hydrogen production in wind–hydrogen systems [online]. *Journal of Power Sources*. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.060.
- [238] Sartory, M. et al. 2017. Theoretical and experimental analysis of an asymmetric high pressure PEM water electrolyser up to 155 bar [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.112.
- [239] Sharifan, S. und Harasek, M. 2015. Dynamic Simulation of Hydrogen Generation from Renewable Energy Sources [online]. *Chemical Engineering Transactions*. doi: 10.3303/CET1545069.
- [240] Shen, M. et al. 2011. A concise model for evaluating water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36(22): 14335-14341.
- [241] Tijani, A. und Rahim, A. 2016. Numerical Modeling the Effect of Operating Variables on Faraday Efficiency in PEM Electrolyzer [online]. *Procedia Technology*. doi: 10.1016/j.protcy.2016.08.054.
- [242] Vanhanen, J. 1995. Computational approaches for improving seasonal storage systems based on hydrogen technologies [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/0360-3199(94)00110-I.
- [243] Zhang, H. et al. 2012. Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7: 4143-4157.
- [244] Zhou, T. und Francois, B. 2009. Modeling and control design of hydrogen production process for an active hydrogen/wind hybrid power system [online]. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.030.

9 Anhang

In diesem Abschnitt werden ergänzende Angaben gemacht, die im Zuge der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Dies umfasst Stoffdaten für das Simulationsmodell in Abschnitt 9.1, eine Übersicht über die analysierten Simulationsmodelle für Wasserelektrolyseure in Abschnitt 9.2 und konstruktionsrelevante Parameter für die Auslegung von Elektrolyseuren in Abschnitt 9.3.

9.1 Stoffdaten

In Abschnitt 9.1.1 werden Stoffdaten für die thermodynamischen Grundlagen aufgeführt. Für die Simulationen werden die in Abschnitt 9.1.2 vorgestellten Stoffdaten für Wasserstoff, Sauerstoff und Argon sowie die in Abschnitt 9.1.3 zusammengefassten Stoffdaten für Wasser benötigt.

9.1.1 Stoffdaten für die thermodynamischen Grundlagen

In Tabelle 9.1 sind die Stoffdaten für die thermodynamischen Grundlagen der Elektrolyse von flüssigem und gasförmigem Wasser nach [179] aufgelistet. Zusätzlich sind die Reaktionsenthalpie ΔH_r , Standard-Gibbs-Enthalpie ΔG^0 und die daraus resultierenden thermoneutralen U_{th} und reversiblen U_{rev} Zellspannungen. Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 von Elementen sind im Referenzzustand per Definition gleich null.

Tabelle 9.1: Stoffdaten für die thermodynamischen Grundlagen der Wasserelektrolyse

		gasförmig			flüssig		
Größe	Einheit	H ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	H ₂ O
ΔH_f^0	kJ mol ⁻¹	0	0	-241.827	0	0	-285.838
S^0	kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	130.684	205.142	188.833	130.684	205.142	69.940
ΔH_r	kJ mol ⁻¹	-241.827			-285.838		
ΔG^0	kJ mol ⁻¹	-228.583			-237.146		
U_{th}	V	1.25			1.48		
U_{rev}	V	1.18			1.23		

9.1.2 Stoffdaten von Wasserstoff, Sauerstoff und Argon

Die molaren Wärmekapazitäten von Wasserstoff, Sauerstoff und Argon werden anhand der empirischen Gleichungen in Abbildung 9.1, Abbildung 9.2 und Abbildung 9.3 auf Basis der Stoffdaten aus [179] wiedergegeben.

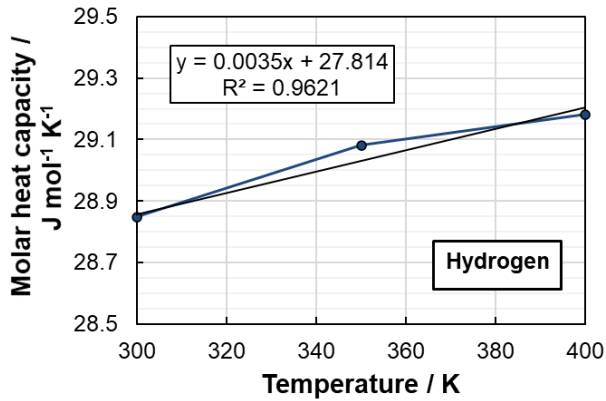


Abbildung 9.1: Molare Wärmekapazität von Wasserstoff; nach Chase, NIST-JANAF [179]

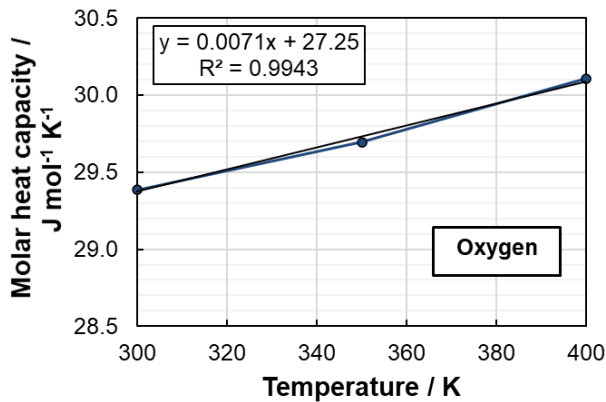


Abbildung 9.2: Molare Wärmekapazität von Sauerstoff; nach Chase, NIST-JANAF [179]

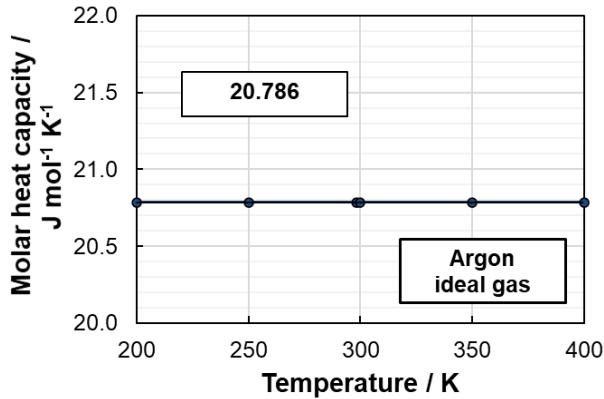


Abbildung 9.3: Molare Wärmekapazität von Argon; nach Chase, NIST-JANAF [179]

Realgasfaktoren für Wasserstoff und Sauerstoff

Die Realgasfaktoren für Wasserstoff und Sauerstoff werden anhand des empirischen Modells von Lemmon et al. [171] abgebildet.

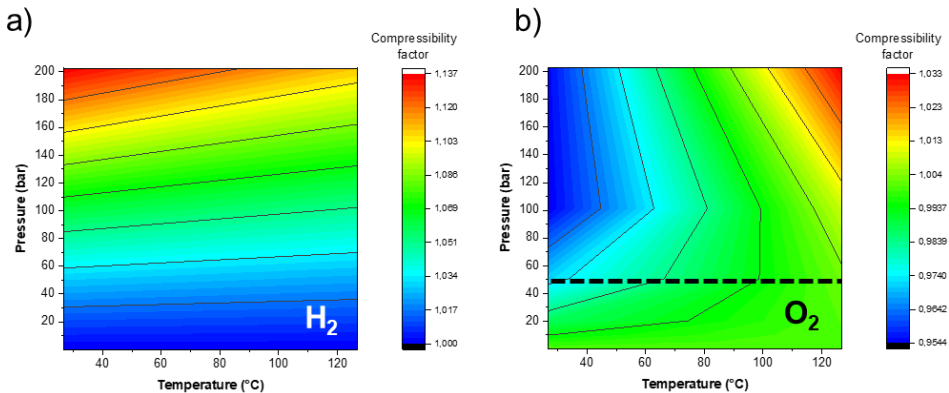


Abbildung 9.4: Realgasfaktoren von a) Wasserstoff und b) Sauerstoff bis 200 bar; nach Lemmon et al. [171]

Das Modell berücksichtigt die Einflüsse von Temperatur und Druck auf den Realgasfaktor. Der Realgasfaktor wird im Druckbereich bis 50 bar als konstant mit einem Wert von eins angenommen. Die Gültigkeit dieser Annahme wird in Abbildung 9.4 b) deutlich, weil der Bereich unterhalb der Referenzlinie bei 50 bar farblich einheitlich ist und die Extrema der Farbskala oberhalb der Linie liegen.

9.1.3 Stoffdaten von Wasser

Wärmekapazitäten

Die molaren Wärmekapazitäten von Wasserdampf und flüssigem Wasser werden anhand der empirischen Gleichungen in Abbildung 9.5 respektive Abbildung 9.6 auf Basis der Stoffdaten aus [179] wiedergegeben.

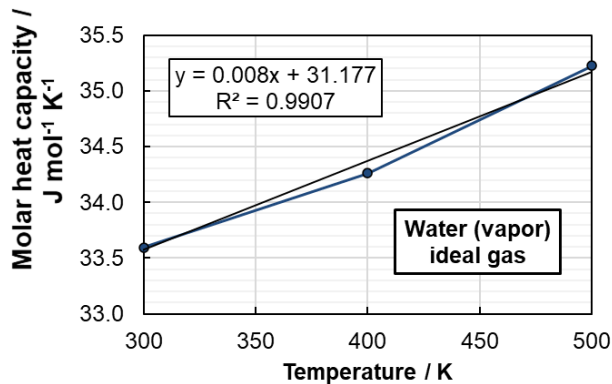


Abbildung 9.5: Molare Wärmekapazität von Wasserdampf; Daten nach [179]

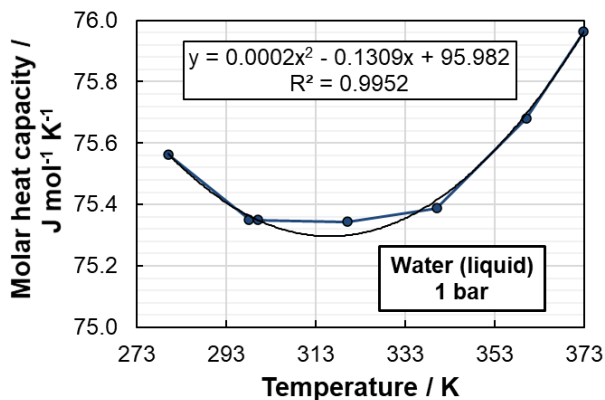


Abbildung 9.6: Molare Wärmekapazität von flüssigem Wasser bei 1 bar; nach Daten nach [179]

Massendichte von flüssigem Wasser

Für die Berechnung der Massendichte von flüssigem Wasser wird das empirische Modell von Cheng et al. [180] verwendet. Es umfasst die Einflüsse von Temperatur (in °C) und Druck (in atm).

$$V = V^0 - \frac{V^0 p}{K^0 + Ap + Bp^2} = V^0 \left(1 - \frac{p}{K^0 + Ap + Bp^2} \right) \quad (9.1)$$

$$\begin{aligned} \rho_0 = \rho_0(t) = & 0.99983952 + 6.78826 \cdot 10^{-5} \cdot t - 9.08659 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + \\ & + 1.02213 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 - 1.35439 \cdot 10^{-9} \cdot t^4 + 1.47115 \cdot 10^{-11} \cdot t^5 + \\ & - 1.11663 \cdot 10^{-13} \cdot t^6 + 5.04407 \cdot 10^{-16} \cdot t^7 - 1.00659 \cdot 10^{-18} \cdot t^8 \end{aligned} \quad (9.2)$$

$$V^0 = \frac{1}{\rho^0} \quad (9.3)$$

$$\begin{aligned} K_0 = K_0(t) = & 19652.17 + 148.183 \cdot t - 2,9995 \cdot t^2 + 0.012810 \cdot t^3 + \\ & - 4.91564 \cdot 10^{-5} \cdot t^4 + 1.03553 \cdot 10^{-7} \cdot t^5 \end{aligned} \quad (9.4)$$

$$\begin{aligned} A = A(t) = & 3.26138 + 5.225 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1.324 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + \\ & - 7.655 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 + 8.584 \cdot 10^{-10} \cdot t^4 \end{aligned} \quad (9.5)$$

$$\begin{aligned} B = B(t) = & 7.2061 \cdot 10^{-5} + 5.8948 \cdot 10^{-6} \cdot t + 8.699 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 + \\ & - 1.010 \cdot 10^{-9} \cdot t^3 + 4.322 \cdot 10^{-12} \cdot t^4 \end{aligned} \quad (9.6)$$

Verdampfungsenthalpie von Wasser

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser wird in Abbildung 9.7 anhand einer empirischen Gleichung auf Basis der Stoffdaten aus [181] wiedergegeben.

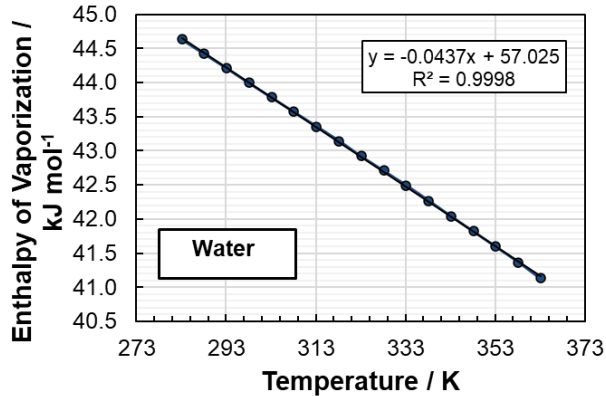


Abbildung 9.7: Verdampfungsenthalpie von Wasser; Daten nach [181]

Dynamische Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Wasser wird mittels der empirischen Vogel-Gleichung und Parametern aus der Dortmunder Datenbank [182] abgebildet.

$$\eta_{H_2O}(T) = e^{A + \frac{B}{C+T}} \quad (9.7)$$

Tabelle 9.2: Parameter für die Vogel-Gleichung, nach [182]

Größe	Einheit	Wert
<i>A</i>	-	-3,7188
<i>B</i>	-	578,919
<i>C</i>	-	-137,546
<i>T</i> _{min}	K	273,15
<i>T</i> _{max}	K	373,15

Die Vogel-Gleichung gilt im Temperaturbereich von 273,15 K bis 373,15 K.

9.2 Übersicht der analysierten Simulationsmodelle

Autoren	Jahr	Quelle	PEM/AEL	Analyt.	Dim.	Elektrochemie	Therm.	Druck	Massen-transfer	Fluidisch	Validierung	Umfang	Software
Abdin et al.	2015	[61]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Agbli et al.	2011	[52]	PEM	graph.	0D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	ja	Pol.	Zelle, Tank	MATLAB
Ahmedi et al.	2013	[183]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle	-
Ali et al.	2016	[184]	AEL	semi	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	Temp.; Pol.	System	MATLAB
Amores et al.	2014	[185]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Aouali et al.	2017	[186]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	Temp.; Pol.	Zelle	MATLAB
Attam; Kolhe	2009	[187]	PEM	semi	0D	nein	nein	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Attam et al.	2011	[188]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Aubras et al.	2017	[189]	PEM	ja	2D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	Comsol
Awashfi et al.	2011	[190]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Literatur	Zelle	MATLAB
Bealry et al.	2014	[191]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle	MATLAB
Becker; Kari	2010	[62]	PEM	-	-	-	-	-	-	-	umfassend	System	MATLAB
Beimokhtar et al.	2013	[192]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	umfassend	Zelle	MATLAB
Blaku et al.	2008	[19]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Brown et al.	2008	[193]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	umfassend	Zelle	MATLAB
Busquet et al.	2004	[194]	PEM	semi	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Chandris et al.	2015	[195]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Chavez-Ramirez	2011	[63]	PEM	-	-	-	-	-	statisch	nein	Pol.	Zelle	MATLAB

Autoren	Jahr	Quelle	PEM/AEL	Analyt.	Dim.	Elektrochemie	Therm.	Druck	Massen-transfer	Fluidisch	Validierung	Umfang	Software
Chen et al.	2017	[196]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Choi et al.	2004	[197]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Colbertaldo et al.	2017	[198]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	nein	Literatur	Zelle	Aspen
Da Costa Lopes	2009	[199]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	H ₂ ; Pol.	Zelle	MATLAB
Dale et al.	2008	[200]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	Mathematica
Darras et al.	2010	[201]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle	MATLAB
Dedigama et al.	2014	[202]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Diéguez et al.	2008	[203]	AEL	semi	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	Temp.; Pol.	Zelle	-
Dursun et al.	2012	[204]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	H ₂	Zelle	MATLAB
Frensch et al.	2018	[75]	PEM	ja	2D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	COMSOL
Fritz et al.	2014	[205]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	ja	Pol.	Zelle	-
Gallandat et al.	2017	[206]	AEL	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Zelle	-
García-Valverde	2008	[207]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	nein	nein	Zelle	MATLAB
García-Valverde	2012	[208]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	nein	Temp.; Pol.	Zelle	MATLAB
Goldberg et al.	1992	[48]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	dyn.	nein	ja	Pol.	Zelle	-
Görgün	2006	[209]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	dyn.	statisch	nein	nein	Zelle, Tank	MATLAB
Grigoriev et al.	2017	[210]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Grigoriev et al.	2001	[211]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-

Autoren	Jahr	Quelle	PEM/AEL	Analyt.	Dim.	Elektrochemie	Therm.	Druck	Massen-transfer	Fluidisch	Validierung	Umfang	Software
Grigoriev et al.	2009	[212]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	statisch	ja	nein	Zelle	-
Hammoudi et al.	2012	[213]	AEL	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	ja	Temp.; Pol.	Zelle	MATLAB
Han et al.	2015	[214]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	-
Han et al.	2016	[56]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	-
Harrison et al.	2006	[215]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Henao et al.	2014	[216]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Holmes-Gentle	2021	[217]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle; PMP	-
Hug et al.	1993	[218]	AEL	semi	0D	statisch	dynamisch	nein	statisch	nein	umfassend	Zelle	-
Kasukurthi et al.	2009	[57]	PEM	ja	3D	nein	statisch	statisch	nein	ja	nein	BPP	Ansys
Kélouwani et al.	2005	[219]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	nein	Zelle	-
Kim et al.	2013	[167]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	statisch	dyn.	ja	nein	Zelle	MATLAB
Kolhe; Atlam	2011	[220]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Lafmejani et al.	2017	[58]	PEM	ja	3D	nein	statisch	statisch	nein	ja	Strömung	Zelle	Ansys
Laoun et al.	2016	[221]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	dyn.	dyn.	nein	Pol.	Zelle	-
Lebbat et al.	2009	[222]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Lee et al.	2017	[223]	PEM	ja	2D	nein	statisch	statisch	nein	ja	Strömung	Porrenetz	-
Lee et al.	2013	[59]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle; Tank	MATLAB
Liso et al.	2018	[224]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	MATLAB

Autoren	Jahr	Quelle	PEM/AEL	Analyt.	Dim.	Elektro- chemie	Therm.	Druck	Massen- transfer	Fluidisch	Validierung	Umfang	Software
Marangio et al.	2009	[224]	PEM	ja	2D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle	-
Martinez, Zamora	2018	[225]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Martinson et al.	2013	[66]	PEM	ja	0D	dynamisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Martinson et al.	2014	[64]	PEM	ja	0D	dynamisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Maruf-ul-Karim	2009	[226]	AEL	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle	MATLAB
Medina et al.	2010	[60]	PEM	semi	0D	nein	statisch	statisch	statisch	nein	EOD	Zelle	-
Milewski et al.	2014	[227]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Millet	1991	[47]	PEM	ja	1D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Thermogr.	Zelle	-
Millet	1994	[228]	PEM	ja	2D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Mohamed et al.	2016	[229]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Literatur	Zelle	MATLAB
Myles et al.	2012	[230]	PEM	ja	2D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Zelle	-
Ni et al.	2006	[231]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Literatur	Zelle	-
Ojong et al.	2017	[232]	PEM	semi	3D	statisch	dynamisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle, PTL	COMSOL
Olesen, Kaer	2015	[233]	PEM	ja	2D	nein	statisch	statisch	statisch	ja	nein	Zelle, PTL	COMSOL
Olesen et al.	2019	[234]	PEM	ja	2D	statisch	statisch	statisch	statisch	ja	Pol.	Zelle	Ansys
Oliveira et al.	2012	[65]	PEM	ja	2D	dynamisch	statisch	statisch	dyn.	nein	Pol.	Zelle	-
Olivier et al.	2017	[77]	PEM	graph.	0D	statisch	dynamisch	dyn.	statisch	nein	umfassend	System	MATLAB
Onda et al.	2002	[235]	PEM	semi	2D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Temp.	Zelle	-

Autoren	Jahr	Quelle	PEM/AEL	Analyt.	Dim.	Elektrochemie	Therm.	Druck	Massen-transfer	Fluidisch	Validierung	Umfang	Software
Onda et al.	2004	[170]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle; CMP	-
Özgirgin et al.	2015	[236]	PEM	ja	0D	nein	nein	nein	nein	nein	nein	Zelle	-
Pino et al.	2011	[237]	PEM	semi	0D	statisch	dynamisch	statisch	nein	nein	umfassend	Zelle	MATLAB
Rozain; Millet	2014	[53]	PEM	EEC	0D	statisch	statisch	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Santarelli et al.	2009	[54]	PEM	Regres.	0D	nein	nein	nein	nein	nein	Pol.	Zelle	-
Sartory et al.	2017	[238]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Effizienz	Zelle	MATLAB
Schalenbach et al.	2013	[55]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pem.; Pol.	Zelle; CMP	-
Scheepers et al.	2020	[22]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle; CMP	-
Scheepers et al.	2020	[156]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	Pol.	Zelle; CMP	-
Sharifan et al.	2019	[239]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	statisch	dyn.	nein	Literatur	Zelle	MATLAB
Shen et al.	2011	[240]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle	MATLAB
Tijani, Rahim	2016	[241]	PEM	ja	0D	statisch	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Zelle	-
Ulleberg	2003	[68]	AEL	semi	0D	nein	dynamisch	statisch	nein	nein	umfassend	Zelle	FORTRAN
Vanhane et al.	1995	[242]	AEL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle	-
Yigit et al.	2016	[76]	PEM	ja	0D	statisch	dynamisch	dyn.	statisch	nein	Pol.	System	MATLAB
Zhang et al.	2012	[243]	PEM	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	nein	Zelle; HX	-
Zhou et al.	2008	[244]	AEL/PHIL	semi	0D	statisch	statisch	statisch	nein	nein	Pol.	Zelle; PS	MATLAB

9.3 Parameter für die Auslegung von Elektrolyseuren

In diesem Abschnitt werden die Parameter für die in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyseure vorgestellt. Dabei werden in Abschnitt 9.3.1 zuerst die Parameter für die Elektrolyseestacks und anschließend in Abschnitt 9.3.2 die Parameter für die Systemkomponenten aufgeführt.

9.3.1 Elektrolyseestacks

Die Parameter für Endplatten, Rahmen, Isolierplatten und Stromsammler werden in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 9.3: Auslegungsparameter für die Endplatten der Elektrolyseestacks

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
l_{endpl} / cm	20	34.5	60	80	100
w_{endpl} / cm	27	36.5	60	80	100
t_{endpl} / cm	3	4.5	10	10	12
V_{endpl} / cm^3	1620	5666.63	36000	64000	120000
m_{endpl} / kg	11.91	40.01	250	471.04	883.2
S_{endpl} / m^2	0.05	0.13	0.36	0.64	1
$n_{endplates} / -$	2	2	2	2	2

Tabelle 9.4: Auslegungsparameter für die Rahmen der Elektrolyseestacks

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
$l_{frames,out} / \text{cm}$	14	26.2	42.5	60	80
$h_{frames,out} / \text{cm}$	21	28.2	42.5	60	80
$l_{frames,in} / \text{cm}$	10	15	32.5	47	55
$h_{frames,in} / \text{cm}$	10	20	32.5	47	55
d_{frames} / cm	4.25	11.07	29.2	25.6	21.2
$t_{frame,an} / \text{mm}$	2.9	1.9	2	2	2
$t_{frame,cat} / \text{mm}$	2.2	2.2	2	2	2
S_{frames} / m^2	0.03	0.12	0.5	0.61	0.68
$m_{frame,an} / \text{kg}$	0.04	0.11	0.45	0.84	2.04
$m_{frame,cat} / \text{kg}$	0.05	0.13	0.45	0.84	2.04
$n_{frames} / -$	8	27	73	64	53

Tabelle 9.5: Auslegungsparameter für die Isolierplatten der Elektrolysestacks

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
$m_{IP,an} / kg$	0.72	1.6	4.99	9.64	19.86
$m_{IP,cat} / kg$	0.72	1.74	4.99	9.64	19.86
t_{IP} / cm	1.5	2	2	2	2
$n_{IP} / -$	2	2	2	2	2

Tabelle 9.6: Auslegungsparameter für die Stromsammler der Elektrolysestacks

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
l_{CC} / cm	10	15	32.5	47	55
$w_{CC,pl} / cm$	10	20	32.5	47	55
$d_{CC,pl} / cm$	1	1	2	2	2.5
$A_{CC,pl} / cm^2$	100	300	65	94	137.5
$V_{CC,pl} / cm^3$	100	300	130	188	343.75
$d_{CC,cyl} / cm$	2	2.9	7.5	7.5	10
$l_{CC,cyl} / cm$	7	11.5	21	25	28
$V_{CC,cyl} / cm^3$	1.05	75.96	927.75	1104.47	2199.11
m_{CC} / kg	1.05	3.34	9.48	11.58	22.78
$n_{CC} / -$	2	2	2	2	2

9.3.2 Systemkomponenten

Die Parameter für Abscheidebehälter, Verrohrung und Ionenaustauscher werden in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 9.7: Auslegungsparameter für die Abscheidebehälter der Elektrolysesysteme

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
D_0 / mm	60	168.3	400	550	650
H / mm	285	400	761	959	1140
s / mm	4	5	7	8	9
h / mm	14	150	24.5	28	31.5
V_{total} / l	0.85	8.67	108.38	261.09	433.20
m_{steel} / kg	2.38	30.31	77.48	155.20	243.67
S_{GWS} / m^2	0.07	0.72	1.32	2.33	3.27
m_{H_2O} / kg	0.54	27.70	68.67	165.43	274.48

Tabelle 9.8: Auslegungsparameter für die Verrohrung der Elektrolysesysteme

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
l_{piping} / m	12,00	15,40	36,00	40,00	44,00
$d_{pipe,outer}$ / mm	15,00	25,00	31,23	42,40	52,75
$d_{pipe,inner}$ / mm	21,51	20,00	39,97	52,06	63,07
V_{pipes} / l	2,12	2,42	27,58	56,49	96,15
S_{pipes} / m^2	0,81	1,21	4,52	6,54	8,72
m_{steel} / kg	11,28	32,03	137,53	232,07	336,01
m_{H_2O} / kg	2,07	5,39	26,89	55,06	93,73

Tabelle 9.9: Auslegungsparameter für die Ionenaustauscher der Elektrolysesysteme

Nennleistung kW_{el}	5	100	400	750	1000
H_{IX} / mm	65.63	300	450	618.75	768.75
D_{IX} / mm	35	160	240	330	410
S_{IX} / m^2	0.01	0.15	0.34	0.64	0.99
V_{IX} / l	0.03	3.27	11.04	28.69	55.02
$V_{th,IX} / \text{l/min}$	3.68	83.01	183.89	338.93	524.45
$u_{H_2O} / \text{m/s}$	0.03	0.07	0.07	0.07	0.07

Die Modellierung des Druckverlustes in den Ionenaustauschern wird anhand des Kennfeldes für ‚Aldex Mischbett MB1‘ aus Abbildung 9.8 vorgenommen.

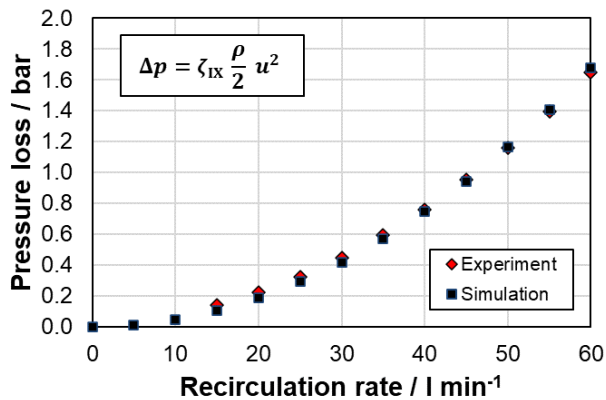


Abbildung 9.8: Kennfeld für den Druckverlust durch ein Ionenaustauscherbett

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift wurde während meiner Doktorandentätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung, Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14) am Forschungszentrum Jülich verfasst. Den vielen Unterstützerinnen und Unterstützern meiner Arbeit möchte ich an dieser Stelle danken.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten dafür danken, dass er mir eine Promotion an seinem Institut ermöglicht und mich prägend angeleitet hat. Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek von der Technischen Universität Clausthal möchte ich herzlich für die Übernahme des Koreferats und die lange Anreise zur Promotionsprüfung danken. Zudem danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Robert Pitz-Paal für den Prüfungsvorsitz und Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer für den Prüfungsbeisitz.

Meinem Abteilungsleiter Dr.-Ing. Martin Müller möchte ich für seine stetige fachliche Unterstützung und geduldrigen Hilfestellungen danken. Michael Hehemann danke ich für die stets offene Tür und herzliche Unterstützung im Alltag, durch die viele Aspekte dieser Arbeit erst möglich wurden. Außerdem danke ich Dr.-Ing. Roger Keller, Walter Zwaygardt, Richard Wegner, meiner Abschlussarbeiterin Saanika Deokule und vielen anderen für ihre vielfältige Hilfe. Meinen Bürokolleginnen und Kollegen Rita Lambertz, Dr. Gareth Keeley, Prof. Dr. Caue Ribero und Stefanie Renz möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Kameradschaft danken.

Neben der wissenschaftlichen Arbeit hatte ich das Privileg am Forschungszentrum echte Freundschaften zu schließen. Danke an Cinar Karacan, Ali Karaca, Sayed Saba und Deepjyoti Borah für viele schöne Stunden am und abseits des Forschungszentrums. Ihr habt mir viele neue Perspektiven aufgezeigt und gemeinsam haben wir viele Herausforderungen gemeistert. Danke auch an meine Öcher Jungens Dennis Möllenbeck und Simon Kubinski für ihre Freundschaft und den gemeinsamen Weg.

Dem Team der WEW GmbH danke ich für das entgegengebrachte Verständnis während der Prüfungsvorbereitung und das Feedback zum Promotionsvortrag. Besonderer Dank gilt hierbei Wiebke und Lukas Lücke, Jörg Kolbe sowie meinen Kolleginnen Isabelle Kroner und Teresa Wich-Konrad aus dem Verfahrenstechnikteam.

Ohne meine Familie wäre meine Promotion undenkbar gewesen. Meinen Eltern und meiner Schwester mit ihrer jungen Familie danke ich für ihren festen Glauben, für die emotionale Aufbauarbeit in dunklen Momenten und die Werte, die sie mir vermittelt haben. Carla und Karl Hommens danke ich für ihre unerschütterliche Unterstützung.

Band / Volume 644

Analyse des Gastransports in komplexen Membransystemen durch Modellierung und multiskalige Simulation

K. Wilkner (2024), VIII, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-784-4

Band / Volume 645

Deployment of Fuel Cell Vehicles in Road Transport and the Expansion of the Hydrogen Refueling Station Network: 2024 Update

T. Grube; M. Rex (2024), iii, 26 pp

ISBN: 978-3-95806-786-8

Band / Volume 646

Modellgestützte Analyse treibhausgasneutraler Transformationsstrategien für Deutschland

T. F. Schöb (2024), XII, 228 pp

ISBN: 978-3-95806-789-9

Band / Volume 647

Future Distribution Grids Using Geo-Referenced Synthetic Network Topologies

A. Bandam (2024), ix, 237 pp

ISBN: 978-3-95806-790-5

Band / Volume 648

Multi-scenario, high-resolution Lagrangian transport modeling for the analysis of the Asian tropopause aerosol layer

J. H. Clemens (2024), 143 pp

ISBN: 978-3-95806-792-9

Band / Volume 649

Prospektive Lebenszyklusanalysen von Power-to-Gas-Optionen

J. C. Koj (2024), XVIII, 197 pp

ISBN: 978-3-95806-794-3

Band / Volume 650

Assimilation of groundwater level and cosmic-ray neutron sensor soil moisture measurements into integrated terrestrial system models for better predictions

F. Li (2024), xvii, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-796-7

Band / Volume 651

Integration of a rib-channel design to improve air-side contacting in solid oxide cell (SOC) stacks

Y. S. Ayhan (2024), 82 pp

ISBN: 978-3-95806-797-4

Band / Volume 652

Modelling Secondary Circulation in Convective Boundary Layer Using Large Eddy Simulation

L. Zhang (2024), 84 pp

ISBN: 978-3-95806-799-8

Band / Volume 653

Optionen zur Umsetzung der Klimaschutzziele im Verkehrssektor

S. Kraus (2025), XI, 317 pp

ISBN: 978-3-95806-802-5

Band / Volume 654

Modellierung der flächendifferenzierten Grundwasserneubildung für Schleswig-Holstein im Beobachtungszeitraum 1961 – 2021 und für Klimaszenarien bis 2100

I. McNamara, B. Tetzlaff, F. Wendland, T. Wolters (2025), 191 pp

ISBN: 978-3-95806-803-2

Band / Volume 655

Entwicklung alternativer Brenngaselektroden für die Hochtemperatur-Elektrolyse

F. E. Winterhalder (2025), vii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-805-6

Band / Volume 656

Oxide-based All-Solid-State Batteries for and from Recycling Processes

V. M. Kiyek (2025), viii, 128 pp, xix

ISBN: 978-3-95806-806-3

Band / Volume 657

Investigation of current and future anthropogenic chemical regimes in simulation chamber experiments

M. Färber (2025), 213 pp

ISBN: 978-3-95806-809-4

Band / Volume 658

Dynamischer Betrieb von Polymer-Elektrolyt-Membran Wasserelektrolyseuren

E. Rauls (2025), XIV, 239 pp

ISBN: 978-3-95806-811-7

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 658
ISBN 978-3-95806-811-7