

Abschlussbericht zum Projekt

KALTDAMPF-KÄLTEPROZESS MIT ELEKTROCHEMISCHEM VERDICHTER FÜR DEN LEISTUNGSBEREICH BIS 100 W

Kurztitel: Mikro-Kältemaschine

Projektnummer 32537/01-24/0
März 2018

**Fraunhofer-Institut für Umwelt-,
Sicherheits- und Energietechnik
UMSICHT**

Osterfelder Straße 3
D-46047 Oberhausen

Beteiligte Personen:

Name	Telefon	E-Mail
Dr.-Ing. Clemens Pollerberg	0208-8598-1418	clemens.pollerberg@umsicht.fraunhofer.de
Dr.-Ing. Michael Joemann	0208-8598-1436	michael.joemann@umsicht.fraunhofer.de

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Deutsche Bundestiftung Umwelt unter dem Förderkennzeichen 32537/01-24/0 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

An dieser Stelle sei der Deutsche Bundestiftung Umwelt für die Bereitstellung der Projektmittel zur Erforschung und Entwicklung eines Kaltdampf-Kälteprozesses mit elektrochemischem Verdichter für den Leistungsbereich bis 100 W gedankt.

Ferner möchten wir uns bei Firma Dometic WAECO International GmbH aus Emsdetten für die beratende Projektbegleitung sowie die Beistellung von Komponenten bedanken.

Oberhausen, 2018

Die Autoren

Projektkennblatt

<small>06/02</small>		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	32537/01	Referat	24/0	Fördersumme	98.960,- €
Antragstitel	Untersuchung einer neuartigen Mikro-Kältemaschine auf Basis eines elektrochemischen Verdichters				
Stichworte	Energie				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	11.12.2015	11.12.2017	1		
Bewilligungsempfänger	Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Osterfelder Straße 3 46047 Oberhausen			Tel 0208 8598 1418 Fax 0208 8598 1290 Projektleitung Herr Dr. Clemens Pollerberg Bearbeiter Herr Dr. Clemens Pollerberg Herr Dr. Michael Joemann	
Kooperationspartner					
<p>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens</p> <p>Das Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung einer Mikrokältemaschine für eine Kälteleistung bis 100 W als Kaltdampf-Kälteprozess für die Lebensmittelkühlung im mobilen bzw. Camping-Bereich oder für Minibars in Hotels. Voraussetzung für die Realisierung eines Kaltdampf-Kälteprozesses mit kleiner Kälteleistung ist das Verdichten von sehr kleinen Kältemittelströmen. Hierzu sind sogenannte elektrochemische Verdichter potenziell geeignet. Das Forschungsvorhaben soll zunächst die Erkenntnis hervorbringen, ob sich ein elektrochemischer Verdichter (ECV) zum Antrieb kleiner Kaltdampf-Kälteprozesse eignet.</p> <p>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</p> <p>Im Rahmen des Projekts wurden theoretische sowie experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde eine Literatur- und Patentrecherche zum Thema durchgeführt. Anschließend wurden die theoretischen Grundlagen ermittelt. Um experimentelle Untersuchungen durchführen zu können wurde ein Versuchstand aufgebaut. Als elektrochemischer Verdichter (ECV) wurde eine einzellige Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle mit Nafion Membran umfunktioniert, welche als Protonenpumpe betrieben wurde. Nach Inbetriebnahme des Versuchsstandes wurde zunächst die Wasserstoffförderung mit dem einzelligen ECV untersucht, anschließend wurden diverse Versuche mit unterschiedlichen Konfigurationen des ECVs sowie mit Wasser und Methanol als Kältemittel durchgeführt. Abschließend wurden die wesentlichen technologischen Herausforderungen für die weitere technische Entwicklung des Kälteprozesses abgeleitet und die Einflüsse auf die Gesamteffizienz des Prozesses diskutiert. Die Erkenntnisse dieses Projektes dienen als Grundlage für die Weiterentwicklung und Konstruktion eines elektrochemischen Verdichters speziell für den Einsatz in einem Kaltdampf-Kälteprozess.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bomau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de</small>					

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen gelang es zunächst nur, Wasserdampf bei Kondensatortemperaturen unterhalb der Verdampferemperatur zu fördern. Nach verschiedenen Umbauten des Versuchsstands und Versuchsfahrten mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen gelang es schließlich doch, Wasserdampf gegen einen höheren Partial- sowie Gegendruck zu fördern. Dabei wurden wichtige Erkenntnisse über den Prozess sowie zum Betrieb des elektrochemischen Verdichters gewonnen. Diese stehen nun als Grundlage für die weitere Entwicklung des Prozesses sowie für einen elektrochemischen Verdichter speziell für den Einsatz in Kaldampf-Kälteprozessen zur Verfügung.

Im Projektverlauf wurde die Brennstoffzelle, die als elektrochemischer Verdichter eingesetzt wurde, auf einen mehrzelligen Stack erweitert und es wurden Versuche mit unterschiedlichen Konfigurationen der Brennstoffzelle, mehrzellig hydraulisch in Reihe und Parallelschaltung sowie elektrisch in Reihe und Parallelschaltung, durchgeführt. Ein wesentliches Problem bei den experimentellen Versuchen waren die niedrigen Drücke im System, welche von Lecklufteintrag begleitet waren, was es schwierig machte, die Prozessparameter aufrecht zu halten. Hier zeigte sich, dass die beschaffte, handelsübliche Brennstoffzelle für den Einsatz als ECV unter den vorgegebenen Rahmenbedingungen nicht gut geeignet war. Nachdem Wasserdampf jedoch erfolgreich gefördert werden konnte, konzentrierten sich die Arbeiten auf die Steigerung der Förderrate. Als ein Hemmnis, die Förderrate zu steigern, wurde die geringe Dichte des Wasserdampfes im Verdampfer ausgemacht, die zu einem ungünstigen Verhältnis an Wasser-zu-Wasserstoffmolekülen führt. Ferner stellte die Kondensation von Wasserdampf im Kondensator bei Vorhandensein von nicht-kondensierbaren Gasen, wie Wasserstoff und Leckluft, eine technische Herausforderung dar. Mit dem Ziel, die Einflussgrößen auf die Kondensationsbedingungen zu bewerten und die Kondensationsbedingungen zu verbessern, wurden Versuche zur Kondensation durchgeführt und der Kondensationsvorgang mathematisch beschrieben sowie bewertet. Abschließend wurde Methanol als Kältemittel untersucht. Auch Methanol ließ sich mit dem ECV gegen einen höheren Gegendruck sowie Partialdruck fördern. Durch den Einsatz von Methanol im System konnte das Druckniveau gegenüber Wasser erhöht werden. Auch die Förderleistung scheint bei Einsatz von Methanol gegenüber Wasser höher zu sein. Letzteres steht im Einklang mit den in der Literatur angegebenen höheren Transportzahl für Methanol gegenüber Wasserdampf.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projekts wurden bisher nicht veröffentlicht.

Fazit

Die Ergebnisse des Projekts zeigen, dass sich elektrochemische Verdichter prinzipiell zum Antrieb kleiner Kaldampf-Kältemaschinen eignen. Es wurde nachgewiesen, dass die Kältemittel Wasser und Methanol von einem elektrochemischen Verdichter gefördert werden können, wobei sich Methanol u.a. aufgrund höherer Transportzahlen besser eignet. Die erreichbare Effizienz eines Kaldampf-Kälteprozesses mit ECV ist theoretisch höher als von Kaldampf-Kälteprozessen mit herkömmlichen Verdichtern, da keine mechanischen Verluste im Verdichter entstehen. Entscheidend für die Effizienz des Prozesses ist jedoch die erforderliche Konzentration an Wasserstoff zum Betrieb des ECVs. Eine hohe Wasserstoffkonzentration im System verschlechtert die Prozessbedingungen, insbesondere die Kondensationsbedingungen für das Kältemittel, merklich und führt so zu Effizienzeinbußen. Ferner zeigte sich, dass eine handelsübliche Brennstoffzelle nicht als ECV geeignet ist. Demnach wäre nun ein optimierter ECV unter Berücksichtigung der spezifischen Anforderungen im Rahmen der weiteren Technologieentwicklung zu entwickeln.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	2
Projektkennblatt	3
1 Einleitung	7
2 Grundlagen	9
2.1 Funktionsweise eines elektrochemischen Verdichters	9
2.1 Elektrochemische Verdichter zum Antrieb eines Kälteprozesses	14
2.2 Stand der Technik	21
3 Theoretische Untersuchungen	27
3.1 Effizienz und Leistungsdichte von Kälteprozessen mit ECV	27
3.2 Kondensation des Kältemittels in Gegenwart nicht-kondensierbarer Gase	37
4 Experimentelle Untersuchungen	43
4.1 Aufbau und Funktionsweise des Versuchsstands	43
4.2 Versuchsbetrieb	50
4.3 Kondensationsversuche ohne ECV	50
4.4 Versuche mit einzelligem ECV	55
4.4.1 Erste Betriebserfahrungen	55
4.4.2 Nachweis der Förderung von Wasserstoff	56
4.4.3 Untersuchung der erforderlichen Wasserstoffkonzentration	57
4.4.4 Einfluss der Versorgungsspannung auf die Förderrate	60
4.4.5 Versuche mit Wasser als Kältemittel	62
4.4.6 Versuche mit Methanol als Kältemittel	77
4.5 Versuche mit mehrzelligem ECV	78
4.6 Bestimmung der Leistung und der benötigten Zellfläche	87
5 Diskussion und Bewertung	89
6 Zusammenfassung und Ausblick	92
Literaturverzeichnis	94
Abbildungsverzeichnis	97

Tabellenverzeichnis	100
Formelzeichen, Symbole, Abkürzungen, Indizes	101
Formelzeichen	101
Griechische Symbole	101
Abkürzungen	102
Indizes	102

1 Einleitung

Im Bereich kleiner Kühlgeräte für Lebensmittel um 100 W, zu denen Minibars, Campingkühler und Kühlboxen zählen, werden häufig sehr ineffiziente Kühlaggregate eingesetzt. Am Markt sind verschiedene Technologien verfügbar, hierzu gehören die Absorber-Technik, die Kompressor-Technik und die Peltierelemente bzw. thermoelektrische Kühler. Die höchste Effizienz erreicht die Kompressor-Technik. Kühlschränke auf Basis der Kompressor-Technik emittieren jedoch Geräusche, weshalb sie zum Einsatz in Wohn- und Schlafräumen ungeeignet sind. Daher werden in Wohn- und Schlafräumen, z.B. in Hotelzimmern, meist Absorber-Kühlschränke eingesetzt. In Kühlboxen werden häufig Peltierelemente verwendet, da diese vergleichsweise kostengünstig sind und ein geringes spezifisches Gewicht aufweisen. Der Aspekt der Energieeffizienz rückte dabei bislang in den Hintergrund.

Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz kleiner Kühlgeräte konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Verbesserung der Kälteisolation und des mechanischen Kompressors für Kaltdampf-Kälteprozesse. Letzteres wurde seit Jahrzehnten intensiv betrieben, sodass weitere, große Effizienzsteigerungen nur durch einen sehr hohen, technischen Aufwand zu erzielen sind. Dementsprechend werden neue Prozesse zur Kälteerzeugung erforscht, wie beispielsweise die magnetokalorische Kühlung, um die Effizienz der Geräte zukünftig noch weiter steigern zu können. Ein bisher kaum beachtetes Konzept sieht den Einsatz eines elektrochemischen Verdichters (ECV) als Kältemittelverdichter in einem üblichen Kaltdampf-Kälteprozess vor. Der Einsatz von ECV stellt eine potenziell umweltfreundliche und energieeffiziente Alternative zu mechanischen Verdichtern im kleinen Leistungsbereich dar.

Bei einem ECV wird mit Hilfe einer elektrischen Potentialdifferenz ein Stoffstrom durch eine Membran erzeugt und somit eine Förderleistung erzielt. An einer Anode wird dabei Wasserstoff ionisiert, welcher dann aufgrund einer elektrischen Potentialdifferenz in Form von Protonen durch eine Membran zu einer Kathode strömt. Dabei vermögen die Protonen weitere polare Moleküle zu trans-

portieren, sodass Wasser, Methanol etc., gefördert werden kann. Dadurch eignet sich ein ECV auch als Kältemittelverdichter. Großer Vorteil eines ECV ist, dass bei der Verdichtung die elektrische Energie direkt in kinetische Energie der Moleküle gewandelt wird und so eine hohe Effizienz der Verdichtung möglich ist. Gemäß [Catalano et al. 2015] sind mit ECV Verdichterwirkungsgrade bis > 50 % möglich; mechanische Verdichter, wie beispielsweise in Haushaltskühlschränken, erreichen nur etwa 30 %. Ferner besitzt der ECV keine beweglichen Teile, womit keine Geräuschentwicklung oder abrasiver Verschleiß zu befürchten sind. Damit ist der ECV wartungsarm.

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung einer Mikrokältemaschine für eine Kälteleistung bis 100 W als Kaltdampf-Kälteprozess für die Lebensmittelkühlung im mobilen bzw. Camping-Bereich oder für Minibars in Hotels. Voraussetzung für die Realisierung eines Kaltdampf-Kälteprozesses mit kleiner Kälteleistung ist das Verdichten von sehr kleinen Kältemittelströmen. Hierzu sind sogenannte ECV potenziell geeignet und soll im Rahmen des Forschungsprojekts untersucht werden. Dafür werden theoretische sowie experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Um die experimentellen Untersuchungen vornehmen zu können wird ein Versuchstand aufgebaut. Als ECV wird eine Brennstoffzelle umfunktioniert, die als Protonenpumpe betrieben wird. Abschließend werden die wesentlichen technologischen Herausforderungen für die weitere technische Entwicklung aufgezeigt und die Einflüsse auf die Gesamteffizienz des Prozesses diskutiert. Darüber hinaus werden Gestaltungskonzepte des ECV untersucht und bewertet sowie die Einsatzfähigkeit möglicher Kältemittel erörtert.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsweise eines elektrochemischen Verdichters

Ein elektrochemischer Verdichter (ECV) ähnelt einer galvanischen Zelle. Allerdings dient der ECV nicht der Wandlung von chemischer in elektrische Energie, sondern nutzt elektrische Energie um einen Stoffstrom zu fördern. Der Aufbau eines ECV entspricht dem Aufbau einer Tertiärzelle. Er besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, einem Elektrolyten und einer dazwischen angeordneten ionenleitenden Membran. Bislang getestete ECV nutzen Membranen mit festen Polymerelektrolyt. Die Elektroden sind mit einem Katalysator versehen, welcher meist aus Platin besteht. Platin wird verwendet, da es die Reduktions- und Oxidationsreaktion an den Elektroden erleichtert. Als Polymerelektrolytmembranen wird beispielsweise Nafion eingesetzt, welches aus einem sulfoniertem Perfluorkohlenstoffpolymer besteht.

Bei ECVs wird mit Hilfe einer elektrischen Potenzialdifferenz ein Stoffstrom durch eine Membran geleitet und somit eine Förderleistung erzeugt. Dabei wird Wasserstoff als sogenanntes Trägergas eingesetzt. Dieser Wasserstoff wird mit Hilfe elektrischer Energie an der Anode der elektrochemischen Zelle oxidiert und vom Polymerelektrolyten absorbiert. Die so erzeugten Protonen werden dann aufgrund des elektrischen Potentials zwischen Anode und Kathode durch die Membran geschleust und an der Kathode der elektrochemischen Zelle wieder zu Wasserstoff reduziert. Neben dem Wasserstoff können auch weitere Stoffe durch die Membran transportiert werden. Dabei erfolgt dieser Transport aufgrund einer elektrostatischen Schleppeffekt zwischen den Protonen und weiteren polaren Molekülen oder durch die Reaktion der Protonen mit weiteren Stoffen, die dann wiederum als Ion durch die Membran wandern können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zwei Kältemittel untersucht, die aufgrund der Schleppeffekt durch die Membran gefördert werden: Wasser (R 718) und Methanol. Dabei wird das verdampfte Kältemittel von der Membran adsorbiert und bildet eine Hülle, im Fall von Wasser auch Hydrationshülle genannt, um das Proton. Wichtig ist, dass die Kältemittel mit der Membran chemisch kompatibel sind. Die Proto-

nen schleppen die »zusätzlichen« Moleküle unter dem Einfluss des Potenzialgradienten durch die Membran. Dieses Schleppen oder Ziehen von Molekülen seitens der Protonen durch die Membran wird im englischen als »electro-osmotic drag« bezeichnet.

Abbildung 2-1 zeigt eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines ECVs.

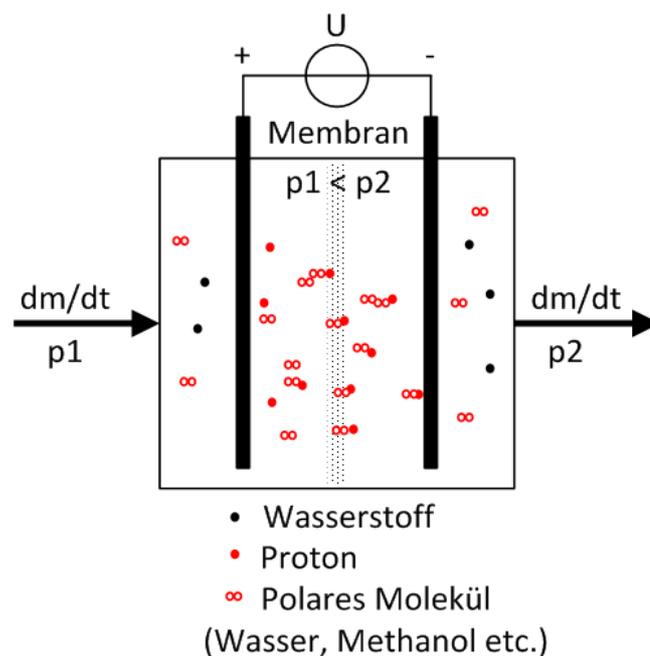


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung eines elektrochemischen Verdichters

Solvation¹ und die Ausbildung einer Solvathülle² bzw. Hydrathülle erfolgen spontan für jegliche stark geladenen Teile oder für Materialien mit einer hohen Ladungsdichte wie Protonen. Je höher die Ladungsdichte eines Ions, desto größer ist die Solvationshülle und desto stärker sind sie gebunden. Höherer Druck und niedrige Temperaturen für die Solvataion erhöhen die Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen und dem Arbeitsfluid. [Bahar 2013]

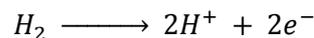
¹ Solvation: Assoziation von Lösungsmittelmolekülen mit Molekülen oder Ionen des gelösten Stoffes

² Solvathülle: Geordnete Struktur der Lösungsmittelmoleküle um das gelöste Molekül

Der Wassergehalt in Nafion-Membranen beeinflusst maßgeblich die physikalischen Eigenschaften der Membran. Wenn der elektrochemische Kompressor in Betrieb ist, muss die Membran hydratisiert werden, da sich sonst die Zelleistung mit der Zeit stark verschlechtert. Beim Durchströmen des Gases durch die Membran, nimmt das Gas Feuchtigkeit auf. Um diesem Effekt entgegen zu wirken, muss die Membran ständig befeuchtet werden. Bei Arbeitsfluiden, die als Kältemittel kein Wasser verwenden, muss deswegen Wasser mitgeführt werden. Die Gestaltung des Strömungskanals in Bipolarplatten ist, im Hinblick auf die Effizienz, einer der Schlüsselfaktoren von Protonenaustauschmembranen in ECV. Die Querschnittsgeometrie und die Struktur des Strömungskanals beeinflussen den Reaktantengastransport, das Wassermanagement und die Effizienz der Kältemittelverdichtung.

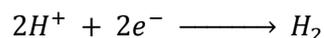
Die folgende Reaktion erfolgt im ECV:

Anode



Wenn Wasserstoff zur Anode strömt und eine Potentialdifferenz an der Zelle angelegt wird, oxidiert das Wasserstoffgas und formt H^+ -Ionen bzw. Protonen und Elektronen. Die Protonen werden durch die Membran zur Kathode transportiert, die Elektronen wandern durch die äußere elektrische Schaltung zur Kathode.

Kathode



An der Kathode findet die umgekehrte Anodenreaktion statt. Die transportierten Protonen werden reduziert und rekombinieren mit den Elektronen aus dem externen Stromkreis zu Wasserstoff.

Durch die Elektrodenreaktionen wird der Wasserstoff somit von einem anfänglichen Anodenpartialdruck p_a auf einen Kathodenpartialdruck von p_k komprimiert.

Die Zellspannung V_Z , mit der der ECV betrieben und der Wasserstoff vom Partialdruck p_a auf den Partialdruck p_k angehoben wird, kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$V_Z = E_N + ir + \eta \quad \text{Gleichung 2-1}$$

mit:	E_N	–	Nernst Potenzial
	ir	–	Membran-Widerstand (Ohmsche Verluste) [A/cm^2]
	η	–	Aktivierungs-Überpotential [V]

Die Nernst-Gleichung verbindet die elektrische Größe Spannung mit der chemischen Größe Konzentration und beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares.

$$E_N = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{p_k}{p_a} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

mit:	R	–	Universelle Gaskonstante [J/mol/K]
	T	–	Temperatur [K]
	F	–	Faradaykonstante [As/mol]
	p_a	–	Partialdruck Anode [Pa]
	p_k	–	Partialdruck Kathode [Pa]

Die Leistung eines ECV wird durch einen isothermen Prozess beschrieben (vgl. [Onda et al. 2007]), während die Leistung eines mechanischen Verdichters durch einen adiabatischen Prozess beschrieben wird.

Die isotherme Verdichtungsarbeit W_i kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$W_i = R \cdot T \ln \frac{p_k}{p_a} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Die adiabatische Verdichtungsarbeit W_a wird ausgedrückt als:

$$W_{ad} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT \left[\frac{p_k^{(\gamma-1)/\gamma}}{p_a} - 1 \right] \quad \text{Gleichung 2-4}$$

mit:	γ	–	Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten $\frac{c_p}{c_v}$
	c_p	–	spez. Wärmekapazität für konst. Druck [J/mol/K]
	c_v	–	spez. Wärmekapazität für konst. Volumen [J/mol/K]

Unter Annahme einer idealen verlustfreien Verdichtung, kann aus den Gleichungen ersehen werden, dass die isotherme Kompressionsarbeit niedriger ist als die adiabatische.

Der Protonenfluss durch die Membran bestimmt die Stromdichte in der Zelle. Für die Kompression von Wasserstoff ist die erforderliche Zellspannung niedrig. In praktischen Anwendungen werden jedoch hohe Stromdichten angestrebt um die erforderliche Membranfläche und damit die Kosten zu minimieren. Daher sind mit steigenden Stromdichten ansteigende Zellspannungen erforderlich, um den Membranwiderstand und das Aktivierungsüberpotential zu überwinden.

Aufgrund der Druckdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer kommt es zur »Rückdiffusion« des Wasserstoffs durch die Membran von der Hochdruckseite der Kathode zur Niederdruckseite der Anode. Auf der Niederdruckseite steht dieser Wasserstoff für die Oxidation an der Anode zur Verfügung und verursacht so die im Englischen genannte »Reverse Current Density«, welche die Gesamtstromdichte der Zelle und letztendlich den Gesamtwirkungsgrad entsprechend reduziert.

Bislang werden hauptsächlich Nafion-Membranen in ECVs eingesetzt, da deren Stoffeigenschaften gut erforscht sind. Andere Membranarten könnten aber durchaus auch interessant sein. Nafion ist ein perfluoriertes Polymer mit starken Sulfonsäuregruppen, die dem Polymer ionische Eigenschaften verleihen. Membranen aus Nafion sind selektiv leitend für Protonen und andere Kationen. Die physikalischen Eigenschaften, wie Ionen- und Lösungsmitteltransport, Ionenpermeabilität und Gaspermeabilität, von perfluorierten Membranen wie Nafion werden durch die Mikrostrukturen in den Membranen bestimmt. Um die Gaspermeabilität in den Membranen zu verringern und somit Querpermeationslecks zu verringern, können den Membranen mit anorganischen protonenleitenden Verbindungen wie Zirkonylphosphatsalzen, Heteropolysäuren oder Hydrosulfate von Metallen in ihre Struktur eingebaut werden. Diese Verbindungen befinden

sich als Mikroausfällungen in den ionischen Clustern der Polymere in der Membran, was zu einer Erhöhung der elektrischen Beständigkeit und der mechanischen Festigkeit der Membran führt. Für einen optimalen Betrieb und damit optimale Zusammensetzung der Membran muss ein Kompromiss zwischen ausreichender Ionenleitfähigkeit und niedriger Gasdurchlässigkeit gefunden werden. [Grigoriev et al. 2011] führten Tests mit Nafion durch, in die 17 Gew.-% Zirconylphosphat (ZP) eingebracht waren. Die hygroskopischen ZP-Teilchen ersetzen ungebundene Wassermoleküle in dem Fluor-Kohlenstoff-Polymer, wodurch die Hydratation der Membran verändert wird. Aufgrund des höheren elektrischen Widerstandes, den die modifizierte Membran im Vergleich zur unmodifizierten Membran bietet, konnte eine höhere Zellspannung bei ähnlichen Stromdichten festgestellt werden. Der höhere Widerstand entsteht aufgrund der Verringerung der Anzahl freier Sulfonatgruppen, welcher wiederum auf die ZP-Imprägnierung zurückzuführen ist. Darüber hinaus wurde an der modifizierten Membran eine Verringerung der »Rückdiffusion« des Wasserstoffs zur Anode beobachtet.

2.1 Elektrochemische Verdichter zum Antrieb eines Kälteprozesses

Kaltdampf-Kälteprozess

Beim Kaltdampf-Kälteprozess handelt es sich um einen linksdrehenden Kreisprozess. Eine Kältemaschine erzeugt auf der kalten Seite eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur und auf der warmen Seite eine Temperatur oberhalb der Umgebungstemperatur. Zur Kälteerzeugung werden die physikalischen Effekte des Verdampfens oder Verdunstens einer Flüssigkeit genutzt. Insbesondere Kaltdampf-Kälteprozessen, bei denen der Effekt des Verdampfens einer Flüssigkeit zur Kälteerzeugung genutzt wird, kommt derzeit im Bereich der Kälte- und Klimatechnik mit mehr als 90 % aller installierten Anlagen die größte Bedeutung zu [Wischhusen 2005].

Verfahrenstechnisch können sich Kaltdampf-Kälteprozesse deutlich unterscheiden, wobei die Leistungscharakteristik des Kälteprozesses maßgeblich durch den eingesetzten Verdichtertyp bestimmt wird. Dabei richtet sich die Wahl des Verdichters nach der Art des Kältemittels und dem benötigten Verdichtungsverhältnis sowie nach der zu fördernden Kältemittelmenge und damit nach der Kälteleistung. Bei größeren Kältemaschinen im hohen Kälteleistungsbereich werden

effiziente Strömungsmaschinen zur Verdichtung eingesetzt. Bei kleinen Kältemaschinen mit geringerer Kälteleistung kommen eher Verdrängermaschinen zum Einsatz. Alternativ kann auch ein Sorptionsprozess zum Verdichten des Kältemittels genutzt werden, wie beispielsweise bei der Absorptionskältemaschine. Zum Antrieb einer Absorptionskältemaschine wird Wärme benötigt, um das Sorptionsmittel zu regenerieren. Dementsprechend ist bei Absorptionskältemaschinen nicht Strom, sondern Wärme die Antriebsenergie des Kälteprozesses. In vielen Anwendungen bei denen Wärme zur Verfügung steht, wie beispielweise Abwärme bei der Stromerzeugung oder bei der Solarthermie, ist der Einsatz von Absorptionskältemaschinen sehr vorteilhaft und es können sehr energieeffiziente Systeme realisiert werden. Wird zum Betrieb die notwendige Wärme elektrisch erzeugt, ist dies mit einer deutlichen Entwertung der Energie verbunden, die die Gesamteffizienz der Kältebereitstellung negativ beeinflusst. Trotzdem haben sich elektrisch beheizte Absorptionskältemaschinen mit Leistungen zwischen 40 und 200 W, sogenannte Diffusions-Absorptionskältemaschinen, für Hotel-Minibars und Campingkühlschränken durchgesetzt, da die Verdichtung des Kältemittels mit Hilfe eines Absorptionskreislaufes sehr geräuscharm realisiert werden kann. Dies ist sehr vorteilhaft, da der Nutzer bei diesen Anwendungen oftmals in räumlicher Nähe zu den Geräten schläft und auch leise Geräusche als Störung empfunden werden.

Eine Kaltdampf-Kälteanlage besteht im Allgemeinen aus einem Verdichter, einem Verdampfer, einem Kondensator und einem Expansionsventil. Abbildung 2-2 zeigt das Verfahrensschema einer Kaltdampf-Kältemaschine.

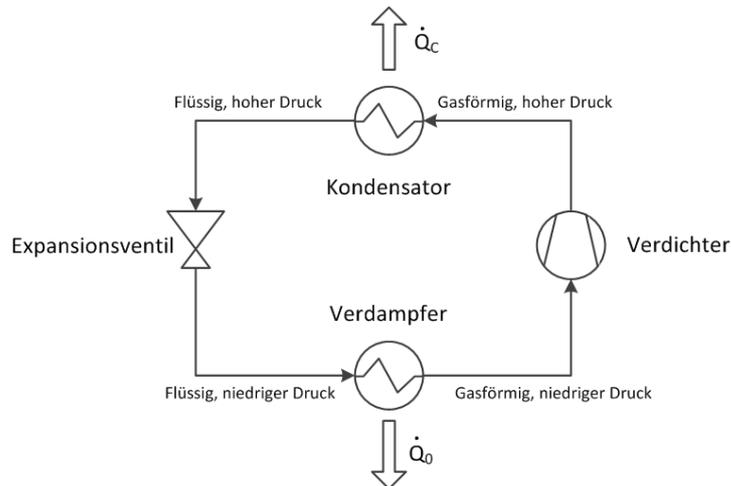


Abbildung 2-2: Verfahrensschema einer Kaltdampf-Kältemaschine

Der Verdichter erzeugt einen Unterdruck im Verdampfer, sodass die Siede- bzw. Verdampfungstemperatur des Kältemittels erreicht wird. Die benötigte Verdampfungswärme wird dabei dem zu kühlenden Medium bzw. der zu kühlenden Umgebung entzogen und stellt die Kälteleistung \dot{Q}_0 dar. Der Verdampfer ist saugseitig an dem Verdichter angeschlossen. Bei dem Verdichtungsprozess wird ein vorhandenes Ansaugvolumen V_0 (verdampftes Kältemittel) mit dem Betriebsdruck p_0 zu einem kleineren Volumen V_c (verdichtetes Kältemittel) verdichtet. Durch die Verdichtung erhöhen sich Druck und Temperatur im Kältemittel, es gilt $V_0 > V_c$ und $p_0 < p_c$. Der Verdichter fördert gasförmiges Kältemittel in den Kondensator. Durch Abgabe der Kondensationswärme \dot{Q}_c an die Umgebung wird das Kältemittel verflüssigt.

Für Kaltdampf-Kälteprozesse gibt es verschiedene Anwendungen wie etwa in Kühlschränken, Minibars, Campingkühlschränken oder Kühlboxen. Kühlschränke mit einem mechanischen Verdichter im Leistungsbereich um 100 W Kälteleistung haben typischerweise eine Leistungszahl von etwa 1,5, abhängig von der Kühlraumtemperatur. In diesem Marktsegment werden neben Kältemaschinen mit mechanischen Verdichtern auch Peltier-Elemente und Diffusionsabsorptionskältemaschinen verwendet. Peltier-Elemente erreichen eine Leistungszahl von 0,3 bis 0,4 während Campingkühlschränke mit Diffusions-Absorptionskältemaschinen unter der Voraussetzung, dass die Wärme über einen elektrischen Heizstab bereitgestellt wird, eine Leistungszahl von 0,2 bis 0,3 besitzen.

Die Verwendung von reinem Wasserstoff als Kältemittel in Kühlkreisen mit ECV ist nicht realistisch, da ein solcher Prozess ein extrem hohes Kompressionsverhältnis erfordern würde, um den Wasserstoff zu verflüssigen. Alternativ ist es jedoch möglich mit Hilfe der Wasserstoffprotonen polare Moleküle, wie zum Beispiel Wasser, Methanol, Ethanol, Ammoniak etc., durch die Membran mitzutransportieren, sodass ein zweiter Stoff mitgefördert wird. Somit besteht grundsätzlich die Möglichkeit, einen ECV auch zur direkten Kompression dieser Gase zu nutzen. Da Wasser, Methanol und Ethanol sich auch als Kältemittel einsetzen lassen, ist ein Kälteprozess mit Hilfe eines ECVs realisierbar.

Kaltgas-Kälteprozess

Beim Kaltgas-Kälteprozess wird ein Gas durch einen Verdichter komprimiert. Anschließend wird das Gas in einer Expansionsmaschine expandiert. Die dabei abgegebene technische Arbeit entspricht einer Enthalpieabsenkung, was mit einem Temperaturabfall verbunden ist. Häufige Anwendungen von Kaltgas-Kälteprozessen sind Joule-Thomson- und Stirling- Kältemaschinen.

Bei dem Joule-Thomson-Kälteprozess wird das zuvor komprimierte gasförmige Arbeitsfluid (z.B. Wasserstoff) in einem Joule-Thomson-Ventil entspannt. Bei der Expansion des Gases in dem Joule-Thomson-Ventil wird der Kühleffekt erzeugt. Dadurch sinkt die Temperatur des Fluides ab.

Kontaminate wie Wasser müssen in einem Joule-Thomson-Kälteprozess vermieden bzw. vorher auskondensiert werden, um das Joule-Thomson-Ventil vor Beschädigungen zu schützen. Da Wasser zur Befeuchtung der Membran in einem ECV erforderlich ist, muss das aus dem Verdichter austretende Gas getrocknet werden. Für diesen Zweck wird in [Trush 1991] ein Sorbensbett vorgeschlagen, durch welches das Gas hindurchgeleitet wird. Die mitgeführte Feuchtigkeit wird absorbiert. Durch Umkehren der Polarität der Stromquelle wird die Elektrolytmembran ständig durch die kondensierbaren Komponenten des Arbeitsfluids benetzt.

Bei einem Stirling-Prozess wird das Arbeitsfluid zunächst isotherm verdichtet und gibt dabei Wärme an die Umgebung ab. Das Arbeitsfluid wird anschließend isochor durch einen Regenerator geführt, dabei kühlt es sich ab. Die abgegebene Wärme wird im Regenerator zwischengespeichert. Im nächsten Schritt wird das Arbeitsfluid bei niedriger Temperatur isotherm entspannt und nimmt dabei

Wärme aus der Umgebung auf, was der Kälteerzeugung entspricht. Anschließend wird das Fluid isochor durch den Regenerator geleitet und nimmt die zuvor zwischengespeicherte Wärme wieder auf. Es erwärmt sich und nimmt wieder den thermodynamischen Ausgangszustand an. Durch die Zwischenspeicherung der Wärme im Regenerator verbessert sich die Effizienz des Gesamtprozesses.

In der Kältetechnik werden Kaltgas-Kältemaschinen traditionell eher im Bereich der Tieftemperaturtechnik verwendet, da sie in tiefen Temperaturbereichen effizienter arbeiten als Kaltdampf-Kältemaschinen. Stirling-Prozesse werden bisher meist im Temperaturbereich zwischen 20 und 80 K (-253 °C und -193 °C) eingesetzt. Bei höheren Temperaturen größer -30 °C erzielen Kaltdampf-Kälteprozesse in der Regel höhere Wirkungsgrade als Kaltgas-Kälteprozesse. [Schikora et al. 2003]

Kälteprozesse mit elektrochemischen Verdichtern

Elektrochemische Verdichter stellen eine Alternative zu mechanischen Verdichtern in Kälteprozessen dar. Sie können zur Komprimierung von Wasserstoff und polaren Fluiden wie Wasser, Ammoniak oder Alkoholen eingesetzt werden und sind besonders zur Verdichtung von kleinen Gas- und Dampfstromen geeignet, da sie hier Effizienzvorteile gegenüber mechanischen Verdichtern versprechen. Gemäß [Catalano et al. 2015] sind mit ECVs Verdichterwirkungsgrade bis > 50 % möglich. Mechanische Verdichter in Haushaltskühlschränken erreichen nur etwa 30 %. Ein wesentlicher Vorteil von ECVs ist, dass sie über keine bewegten Teile verfügen, wodurch sie wartungsarm sind und keine Geräusche emittieren. Des Weiteren sind ECV bedingt durch ihre Stackbauweise hinsichtlich der Förderrate und dem Druckverhältnis gut skalierbar. Zur Erhöhung der Förder rate können mehrere Zellen hydraulisch parallel und zur Erhöhung des Druckverhältnisses seriell verschaltet werden. Ferner kann die Leistung einfach durch die Höhe der Spannung geregelt werden. Mechanische Kompressoren benötigen hingegen eine Frequenzregelung und Permanentmagnet-Motoren, um die Leistung zu regulieren, was aufwendig und kostspielig ist. ECVs können sowohl im Vakuum als auch zur Erzeugung sehr hoher Drücke von mehreren hundert bar eingesetzt werden. Zudem besteht die Möglichkeit ECVs aus Kunststoff zu fertigen, wodurch das Gewicht des Verdichters im Vergleich zu mechanischen Kompressoren deutlich reduziert werden kann.

Es bestehen prinzipiell verschiedene Möglichkeiten ECV in einem Kälteprozess einzusetzen: Kalt dampf-Kälteprozesse oder Kaltgas-Kälteprozesse wie Joule-Thomson- oder Stirling-Prozesse lassen sich realisieren.

Eine weitere Unterscheidung von Kälteprozessen mit ECV kann nach der Art der Kompression erfolgen:

- Direkte Kompression des Kältemittels
→ Kältemittel wird mit Wasserstoff als Trägergas verdichtet
- Indirekte Kompression des Kältemittels
→ separate Kammern für Wasserstoff und das zu komprimierende Kältemittel, z.B. getrennt durch eine elastische Membran

Bei der direkten Kompression des Kältemittels wird das Kältemittel mittels zuvor an der Anode aufgespalteten Wasserstoffionen (Protonen) durch die protonenleitende Membran transportiert. An der Kathode lösen sich die Kältemittelmoleküle wieder von den Wasserstoffprotonen, welche dann wieder mit den Elektroden zu Wasserstoff rekombinieren. Bei diesem Vorgang findet eine Verdichtung des Kältemittels von der Niederdruckseite zur Hochdruckseite des ECV statt. Die Variante der direkten Kompression ist ausschließlich zur Verdichtung polarer Kältemittel geeignet. Abbildung 2-3 zeigt ein exemplarisches Verfahrensschema eines Kalt dampf-Kälteprozesses mit direkter Kompression des Kältemittels durch einen ECV.

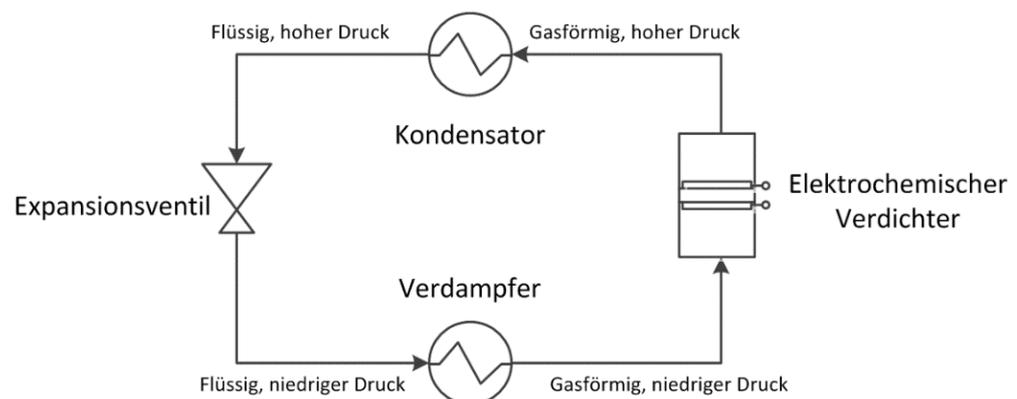


Abbildung 2-3: Verfahrensschema Kalt dampf-Kälteprozess mit direkter Kompression des Kältemittels durch einen ECV

Bei der indirekten Kompression des Kältemittels wird mit Hilfe des ECV zunächst der Wasserstoff komprimiert. Das Kältemittel ist beispielsweise durch eine flexible Membran vom Wasserstoff getrennt. Die Volumenänderung des Wasserstoffes bewirkt eine Hubbewegung der Membran, die wiederum zu einer Volumenänderung des Kältemittels führt. Abbildung 2-4 zeigt ein exemplarisches Verfahrensschema eines Kaltdampf-Kälteprozesses mit indirekter Kompression des Kältemittels durch einen ECV.

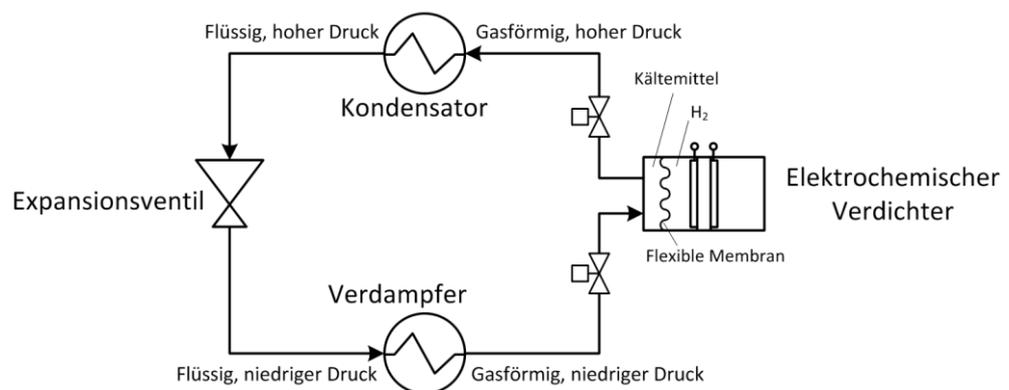


Abbildung 2-4: Verfahrensschema Kaltdampf-Kälteprozess mit indirekter Kompression des Kältemittels durch einen ECV

Der Wasserstoff wird mit dem ECV zwischen zwei Gasräumen zyklisch hin und her gefördert. Der Kältemitteldampf wird in einer nachgeschalteten Kammer, welche durch die elastische Membran von der ersten Kammer getrennt ist, verdichtet. Die Wasserstoffkompressionsenergie wird über die Membran zum Kältemittelkreislauf übertragen. Der Entspannungszyklus kann durch ein Ventil oder durch Umkehrung der Polarität des Stromes zu den Elektroden des ECV realisiert werden. Anders als die direkte Kompression ist die indirekte Kompression nicht nur auf polare Kältemittel beschränkt.

2.2 Stand der Technik

Bisher werden ECVs hauptsächlich für die Wasserstoffkompression erforscht. Erste Wasserstoffverdichter sind bereits kommerziell verfügbar. Die Verdichtung von Wasserstoff durch einen ECV gilt als erfolgsversprechend, zumal der Wasserstoff durch die Membran von anderen Gasen gereinigt werden kann. Dies ist insbesondere für Brennstoffzellensysteme interessant.

Der Einsatz von ECV in anderen Bereichen, wie zum Beispiel als Kältemittelverdichter, ist derzeit wissenschaftliches Thema von Diskussionen und wurde bisher kaum praktisch untersucht, sodass nur wenige Versuchsanlagen verwirklicht wurden und der Grad der technischen Reife gering ist. Zum Thema der elektrochemischen Verdichtung von Kältemitteln haben jedoch bereits verschiedene Forschungsreinrichtungen und Unternehmen publiziert.

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurden Veröffentlichungen zum Themenbereich der Kälteprozesse mit ECV recherchiert und ausgewertet. Tabelle 2-1 zeigt eine Übersicht der identifizierten Veröffentlichung. Der Tabelle sind die Namen der Autoren, das Jahr der Veröffentlichung, der Titel der jeweiligen Veröffentlichung sowie die Art der Veröffentlichung zu entnehmen. Die Veröffentlichungen stammen aus dem Zeitraum zwischen 1994 und 2015 und untergliedern sich in Patente und Offenlegungsschriften, Aufsätze in Fachzeitschriften sowie einen Konferenzbeitrag. Der Großteil der veröffentlichten Arbeiten ist theoretischer Natur. Bisher werden nur wenige Versuchsanlagen beschrieben. Die Auswertung der verschiedenen Patente zeigt, dass sich die Patentansprüche bisher nur auf das Prinzip eines Kälteprozesses mit ECV beziehen. Es besteht demnach noch erheblicher Entwicklungsbedarf z.B. in den Bereichen Konstruktion, Werkstoffwahl, Prozessdesign. ECV werden für Kaltdampf-Kälteprozesse mit direkter und indirekter Verdichtung des Kältemittels sowie für Kaltgas-Systeme mit Joule-Thomson- und Stirling-Kälteprozesse vorgeschlagen. Als Membrantyp wird bisher vor allem Nafion eingesetzt. Ferner zeigt die Recherche, dass der Kaltdampf-Kälteprozess favorisiert wird. Ebenso wird das Kältemittel überwiegend nach der Methode der direkten Kompression verdichtet.

Tabelle 2-1: Ausgewählte Veröffentlichung zu Kälteprozessen mit ECV

Autor	Jahr der Veröffentlichung	Titel	Art der Veröffentlichung	Art der Verdichtung
Trush	1994	Einen elektrochemischen Verdichter mit umkehrbarem Antrieb verwendender Joule-Thomson-Kühlkreislauf	Patent	Kaltgas-Prozess; Direkte Kompression
Maget	2001	Electrochemical refrigeration system and method	Patent	Kaldampf-Prozess; Indirekte Kompression
Onda et al.	2006	Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane	Aufsatz in Fachzeitschrift	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Bahar	2009	Electrochemical Compressor and Refrigeration System	Patent	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Grigoriev et al.	2010	Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology	Aufsatz in Fachzeitschrift	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Bahar	2013	Using Proton Exchange membranes (PEMs) to Revolutionize Refrigeration	Konferenzbeitrag	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Baysal & Winner	2014	Haushaltskältegerät mit einem elektrochemischen Verdichter	Offenlegungsschrift	Kaltgas-Prozess; Direkte Kompression
Catalano et al.	2014	Efficiency of electrochemical gas compression, pumping and power generation in membranes	Aufsatz in Fachzeitschrift	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Tao et al.	2015	Electrochemical compressor driven metal hydride heat pump	Aufsatz in Fachzeitschrift	Kaldampf-Prozess; Direkte Kompression
Long et al.	2015	Performance analysis of a solar-powered electrochemical refrigerator	Aufsatz in Fachzeitschrift	Kaltgas-Prozess; Direkte Kompression

Im Folgenden werden die wesentlichen Informationen der verschiedenen Veröffentlichungen aus Tabelle 2-1 kurz zusammengefasst.

Trush meldete 1991 einen Joule-Thomson-Kühlkreislauf mit einem ECV zum Patent an. Dieser Kältekreislauf besitzt einen umkehrbaren Antrieb, d.h. dass die Polarität der Stromquelle umkehrbar ist. Bei Umkehrung der Polarität wird auch die Flussrichtung des Kompressors umgekehrt, d.h. die Niederdruckseite des Kompressors wird zu der Hochdruckseite. Hierdurch wird die Membran ohne erneute Zugabe von Wasser permanent befeuchtet. [Trush 1991]

Maget meldete 2001 einen ECV für kleine Kaltdampf-Kälteprozesse zum Patent an. Die Verdichtung erfolgt bei diesem System indirekt. Mit Hilfe des Verdichters wird zunächst Wasserstoff komprimiert. Das Kältemittel, welches sich in einer nachgeschalteten separaten Kammer befindet, wird anschließend indirekt mittels einer flexiblen Membran komprimiert. Vorteil dieser Methode ist, dass als Kältemittel nicht nur polare Medien verwendet werden können, sondern beispielsweise auch chlorfluorierte Verbindungen. [Maget 2001]

Onda et al. untersuchen im Rahmen einer experimentellen Studie die grundlegenden Eigenschaften der direkten Wasserstoffkompression in einem Kaltdampf-Kälteprozess. Es wurde festgestellt, dass der H_2 -Durchfluss mit steigender Stromdichte linear ansteigt. Zudem zeigt sich, dass die Leerlaufspannung steigt, wenn der Ausgangsdruck des ECV erhöht wird. Der ECV benötigt etwa das 1,6-fache der idealen isothermen Kompressionsleistung, um ein Kompressionsverhältnis von 10 zu erreichen. Ferner stellten Onda et al. fest, dass sich die Zellspannung mit Abnahme der H_2 -Konzentration erhöht. [Onda et al. 2007]

Bahar meldete 2009 ein Kaltdampf-Kältesystem mit ECV und Kationenaustauschmembran zum Patent an. Der beschriebene elektrochemische Kompressor dient zur Förderung eines Mehrkomponenten-Arbeitsfluids unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas für das Kältemittel. Als Kältemittel schlägt Bahar Kohlenstoffdioxid vor. Durch den hohen erforderlichen Systemdruck wird eine hohe Energiedichte erzielt, was eine Miniaturisierung des Systems für den kleinen Leistungsbereich wie z.B. den Automobilbereich ermöglicht. Als Alternative zu dem beschriebenen System schlägt Bahar die Verwendung einer Ionenaustauschmembran vor, was den Einsatz von einem chlorhaltigen Arbeitsfluid ermöglicht. [Bahar 2010]

Grigoriev et al. stellen in ihrer Veröffentlichung einen eigens entwickelten Monozellenkompressor im Labormaßstab zur Verdichtung von H₂ vor. Der ECV hat eine Förderrate von ca. 10 l/h. Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen wurde der Einfluss der verschiedenen Betriebsparameter wie Stromdichte, Temperatur der elektrochemischen Zelle, Wasserdampfpartialdruck in dem Wasserstoffzufuhrgas, anodische Gaszusammensetzung usw. ermittelt und bewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass die relative Feuchtigkeit des Wasserstoffs, der an der Anode des Kompressors oxidiert während des Betriebs an die Stromdichte angepasst werden sollte, um Massentransferbeschränkungen oder Elektrodenfluten zu vermeiden. Ist der Wassergehalt der Wasserstoffquelle nicht ausreichend, können signifikante Massentransportbeschränkungen auftreten. Dies kann den Energieverbrauch des Kompressionsprozesses signifikant erhöhen und die Kompressionseffizienz reduzieren. Im Rahmen der Untersuchungen wurden Versuche mit einer nicht modifizierten Nafion 117-Membran und einer modifizierten Nafion-Membran durchgeführt. Die Modifikation der Membran erfolgt durch die Zugabe von 17 Gew. % Zirconylphosphat. Grigoriev et al. stellten fest, dass trotz des erhöhten elektrischen Widerstands der modifizierten Membran, die Kreuzpermeation reduziert werden kann. Bei der Kreuzpermeation durchdringen Wasserstoff und Sauerstoff, die auf beiden Seiten der Elektrode hergestellt werden, die Membran und vermischen sich im jeweils anderen Elektrodenabteil. Dieses Vermischen erhöht die Gasexplosions-Gefahr und verringert den Umwandlungswirkungsgrad. [Grigoriev et al. 2011]

Die Firma Xergy Inc. hat ebenfalls einen ECV entwickelt und getestet, welcher speziell für Kälte- und Wärmepumpenprozesse konzipiert wurde. Bei dem Verdichter handelt es sich um einen acht-zelligen Stack, der elektrisch in Reihe und hydraulisch parallel verschaltet ist. In ihrer Veröffentlichung »Using Proton Exchange Membranes (PEMs) to Revolutionize Refrigeration« werden experimentell gewonnene Untersuchungsergebnisse präsentiert sowie eine simulative Untersuchung des Systems erwähnt. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden Strom-/ Spannungskennlinien sowie Druck-/ Spannungskennlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Zelle ein Kompressionsverhältnis von > 15 erzielbar ist. Entsprechend eigener Angaben hat Xergy bereits Kälte- bzw. Wärmepumpensysteme mit ECV für die Arbeitsfluide Wasser, Methanol und Ammoniak untersucht. Ferner gibt Xergy in den Veröffentlichungen hinsichtlich der Förderrate eines ECV an, dass Protonen, die durch die Membran wandern, zwischen 4 und 20 Moleküle einer polaren

Flüssigkeit (wie Wasser) durch die Membran mit sich führen können. Dies erfolgt in einer sogenannten »Solvathülle«. [Bahar 2013]

Baysal und Winner entwickelten ein Haushaltskältegerät mit einem ECV, basierend auf dem Joule-Thomson-Prinzip. Das Besondere an ihrem Kältegerät ist die Verwendung einer Anionenmembran. Hierdurch kann auf die Verwendung von Wasserstoff als Arbeitsfluid verzichtet werden, da das Kältemittel selbst auch das Arbeitsfluid ist. Als mögliche Arbeitsmittel werden Stickstoff und Sauerstoff angegeben. Beide Gase besitzen eine Inversionstemperatur, welche über 0 °C liegt, und sind somit als Kältemittel für Kälteprozesse auf Basis des Joule-Thomson-Prinzips nutzbar. [Baysal und Winner 2012]

Catalano et al. untersuchten in ihrer Veröffentlichung »Efficiency of electrochemical gas compression, pumping and power generation in membranes« die elektrokinetischen Effekte in Membranen für Systeme zur Verdichtung von Gasen und zur Stromerzeugung. Catalano et al. schlagen ein solches System u. a. für den Einsatz in Kälteprozessen vor, da die elektrokinetische Kompression eine Effizienz deutlich oberhalb der Effizienz von mechanischen Verdichtern erwarten lässt. Unter anderem stellen Catalano et al. in ihrer Veröffentlichung phänomenologische Transportgleichungen sowie die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung der Effizienz und der Leistungsdichte von ECV vor. Als Kältemittel schlagen sie Methanol vor, da es eine deutlich höhere Transportzahl als z.B. Wasser aufweist. Catalano et al. erwarten, dass mit einer Zellfläche von 20 cm x 20 cm eine Kälteleistung von ca. 100 W erzielbar wäre. [Catalano et al. 2015]

Tao et al. stellen ein Metallhydrid (MH)-Wärmepumpensystem, welches durch einen elektrischen Verdichter betrieben wird, in ihrer Veröffentlichung »Electrochemical compressor driven metal hydride heat pump« vor. Das System nutzt den ECV, um Absorptionswärme und Desorptionskühlung in zwei identischen LaNi₅-Reaktoren, die auf unterschiedlichen Druckniveaus arbeiten, zu erzeugen. Tao et al. weisen nach, dass die Kälteleistung mit der Stromdichte zu-, die Leistungszahl jedoch abnimmt. Ebenso weisen sie nach, dass die Kälteleistung des Systems mit zunehmendem Masseverhältnis zwischen Metallhydrid und Reaktor zunimmt. [Tao et al. 2015]

Long et al. analysieren theoretisch ein solarbetriebenes Kühlsystem mit ECV für einen Kaltgas-Kälteprozess. Das System besitzt zwei Zellen, eine heiße und eine

kalte Zelle. Die heiße Zelle befindet sich im Kontakt mit der Wärmequelle, während die kalte Zelle mit der Wärmesenke (z.B. einem Raum) verbunden ist. In beiden Zellen läuft die elektrochemische Reaktion ab. Die Zellen fungieren zudem als Wärmetauscher. Durch beide Zellen zirkuliert eine Elektrolytlösung. Es wurde festgestellt, dass die Kälteleistung und die Leistungszahl mit zunehmender Temperatur des heißen Reservoirs absinken und mit zunehmender Temperatur des kalten Reservoirs ansteigen. Außerdem zeigen Long et al., dass es eine optimale PV-Betriebstemperatur gibt, die zu der maximalen Kälteleistung führt, jedoch erreicht die Leistungszahl des Systems dann ihr Minimum. [Long et al. 2015]

3 Theoretische Untersuchungen

3.1 Effizienz und Leistungsdichte von Kälteprozessen mit ECV

Grundlagen

Zur Bewertung der Effizienz von Kälteprozessen wird die Leistungszahl verwendet. Sie gibt das Verhältnis von der bereitgestellten Kälteleistung zur eingesetzten elektrischen Leistung an:

$$\varepsilon_{KKM} = \frac{\dot{Q}_0}{P_{el,KKM}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

mit: \dot{Q}_0 – Kälteleistung [kW]

$P_{el,KKM}$ – elektrische Antriebsleistung [kW]

Im Folgenden wird die erreichbare Effizienz eines Kälteprozesses mit ECV auf Basis von Literaturdaten zum Energie- und Stofftransport in galvanischen Zellen abgeschätzt.

Die Effizienz der elektrochemischen Verdichtung ist maßgeblich von der Transportzahl TPZ abhängig. Die Anzahl der transportierten polaren Moleküle pro Ladungseinheit entspricht der Transportzahl. Einfluss darauf haben das elektrische Potenzial, der Membrantyp, die Größe des zu fördernden Moleküls, Transporttunnel-Effekte und die durch Druck und Temperatur bedingte Aktivität der Moleküle. In der Literatur sind theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Transportzahl von Wasserdampf in Nafion-Membranen beschrieben. In der Veröffentlichung von [Fuller und Newman 1992] mit dem Titel »Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane« wurde die Transportzahl für Wasser und Nafion 117-Membranen mit unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen ermittelt. Die maximal erreichbare Transportzahl betrug 1,4. In den Experimenten von [Ratkje et al. 1995] lag die ermittelte Transportzahl für eine Nafion 117-Membran mit flüssigem Wasser im Bereich von 2 –

3 mit Durchschnittswerten von 2,6. Catalano et al. schätzen, dass bei der Verwendung von Methanol als Kältemittel für die elektrochemische Verdichtung mit Wasserstoff als Trägergas Transportzahlen von 5 bis 20 erwartet werden können. Die niedrigen Transportwerte für Wasser entstehen durch den Transfer von Protonen durch Tunneln von einem Wassermolekül zum nächsten über Wasserstoffbrückenbindungen, auch als Transport-Tunnelmechanismus bekannt, was keine tatsächliche Bewegung des Ions, sondern eine Umlagerung von Atomen ist. In einem Lösungsmittel wie Methanol können Protonen hingegen nicht tunneln, sodass in diesem Fall eine höhere Transportzahl zu erwarten ist.

Entsprechend des Faradayschen Gesetzes ist der Stoffumsatz in einer elektrochemischen Zelle proportional zur durchgeflossenen Ladung. Beim ECV ist demnach der Wasserstoffmassenstrom \dot{m}_{H_2} durch die Membran proportional zum Stromfluss. Der Wasserstoffmassenstrom kann anhand des Faradayschen Gesetzes zur Elektrolyse in Abhängigkeit von der molaren Masse des Wasserstoffs, der Stromstärke, der Ladungszahl von Wasserstoff und der Faraday-Konstante berechnet werden:

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{M_{H_2} \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit:	M_{H_2}	–	molare Masse Wasserstoff [kg/mol]
	I	–	Stromstärke [A]
	t	–	Zeit [s]
	z	–	Ladungszahl Wasserstoff [-]
	F	–	Faraday-Konstante [As/mol]

Der Stromfluss ist wiederum bedingt von der angelegten Spannung, der sich einstellenden Stromdichte und der Membranfläche. Die maximale Zellspannung, mit welcher der ECV betrieben werden kann, muss unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser liegen und darf maximal 1,23 V betragen, um Elektrolyse zu vermeiden. In der Literatur finden sich typische Werte für die Stromdichte. [Grigoriev et al. 2011] untersuchten experimentell einen eigens hergestellten ECV für einen direkten Kaltdampf-Kälteprozess. Der ECV besteht aus einer einzelnen, elektrochemischen Zelle mit einer aktiven Membranfläche von 25 cm². Grigoriev

et al. geben an, dass die üblichen Stromdichten von PEM-Wasserelektrolyse- und Brennstoffzellen im Bereich von 0,5 bis 1 A/cm² liegen. [Onda et al. 2007] untersuchten experimentell die grundlegenden Eigenschaften von Wasserstoffverdichtern unter verschiedenen Betriebsbedingungen in einem direkten Kaltdampf-Kälteprozess. Es wurden Zellen mit einer Zellfläche von 10 cm² eingesetzt und mittlere Stromdichten von 0,5 A/cm² erreicht. Die Zellspannung betrug bei den Versuchen 0,6 V. Onda et al. kamen dabei auf eine Stromstärke von 5 A und auf eine Leistungsdichte von 0,3 W/cm². Die Firma XERGY entwickelte und testete einen ECV für einen direkten Kaltdampf-Kälteprozess [Bahar 2013]. Die mittlere Stromdichte dieses Verdichters betrug 0,95 A/cm² bei einer Stromstärke von 2,2 A und einer Zellspannung von 0,3 V.

Zur Abschätzung der Leistung des ECVs im Rahmen des Projektes wird im Folgenden eine mittlere Stromdichte von 0,5 A/cm² angenommen. Die Membranfläche des ECV beträgt 55 cm². Bei einer Stromdichte von 0,5 A/cm² ergibt sich eine Stromstärke von 27,5 A. Der nach Gleichung 3-2 berechnete Wasserstoff-Abscheidemassenstrom beträgt unter diesen Randbedingungen 1,03 g/h. Der Stoffmengenstrom des Wasserstoffs lässt sich aus der molaren Masse des Wasserstoffs und des zuvor ermittelten Wasserstoffmassenstroms nach Gleichung 3-3 berechnen.

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{M_{H_2}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

In einem nächsten Schritt wird der Kältemittelmassenstrom anhand der zuvor genannten Transportzahlen für Wasser (2 bis 3) und Methanol (5 bis 20) ermittelt. Der Massenstrom des Kältemittels lässt sich nach Gleichung 3-4, in Abhängigkeit von der molaren Masse und dem Stoffmengenstrom des Kältemittels, berechnen.

$$\dot{m}_K = \dot{n}_K \cdot M_K \quad \text{Gleichung 3-4}$$

mit: \dot{n}_K – Stoffmengenstrom, Kältemittel [mol/s]

M_K – molare Masse des Kältemittels [g/mol]

Der Stoffmengenstrom des Kältemittels \dot{n}_K berechnet sich nach Gleichung 3-5 aus der Molmenge des Wasserstoffs und der Transportzahl TPZ .

$$\dot{n}_K = \dot{n}_{H_2} \cdot TPZ \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Ist der Kältemittelmassenstrom bekannt, kann die Kälteleistung nach Gleichung 3-6 berechnet werden.

$$\dot{Q}_0 = \dot{m} \cdot \Delta h \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Die Verdampfungsenthalpie Δh der Kältemittel kann für eine definierte Temperatur innerhalb der Grenzen des Siedepunkt bis zur kritischen Temperatur nach der Watson-Gleichung (siehe Gleichung 3-7) berechnet werden [Watson 1943]. Die Verdampfungsenthalpie der Kältemittel am Siedepunkt wurden der Literatur entnommen.

$$\Delta h = \Delta h_1 \cdot \left(\frac{1 - \frac{T_V + 273,15}{T_{kr}}}{1 - \frac{T_{SP}}{T_{kr}}} \right)^n \quad \text{Gleichung 3-7}$$

mit:	Δh_1	–	Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt [kJ/kg]
	T_{kr}	–	kritische Temperatur [K]
	T_{SP}	–	Temperatur am Siedepunkt [K]
	n	–	Exponent [-]

Häufig wird nach Watson für den Exponenten n ein Wert von 0,38 angenommen. Viswanath und Kuloor haben jedoch in Ihrer Veröffentlichung »On a generalized Watson's Relation for latent heat of vaporisation« beschrieben, dass der Exponent in Watsons Beziehung charakteristisch für die jeweilige Substanz ist [Viswanath und Kuloor 1967].

Der Exponent n kann mit folgendem Ausdruck bestimmt werden:

$$n = \left(0,0264 \frac{\Delta h_1 \cdot M_K}{R \cdot T_{SP}} + 0,8794 \right)^{10} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

mit: R – allgemeine Gaskonstante [kJ/(kmol·K)]

Ist die Kälteleistung bekannt, lässt sich die Leistungszahl des Kälteprozesses ermitteln. Für die Spannung wird ein Wert von 1 V angenommen. Die Berechnungen gelten für eine Verdampfertemperatur von 10 °C. In Abbildung 3-1 sind die theoretisch erreichbare Kälteleistung und Leistungszahl für die Kältemittel Wasser und Methanol in Abhängigkeit der Transportzahl aufgetragen. Anhand der Darstellung wird der Einfluss der Transportzahl deutlich. Ein Vergleich mit der reversiblen Leistungszahl nach Carnot, welche die theoretisch erreichbare Obergrenze darstellt, zeigt, dass die ermittelten Leistungszahlen deutlich unterhalb der theoretischen Obergrenze nach Carnot liegen. Die reversible Leistungszahl beträgt für eine Verdampfertemperatur von 10 °C und eine Kondensatortemperatur von 35 °C ca. 11,3, bei einer Verdampfertemperatur von -10 °C beträgt die Leistungszahl nach Carnot 5,9.

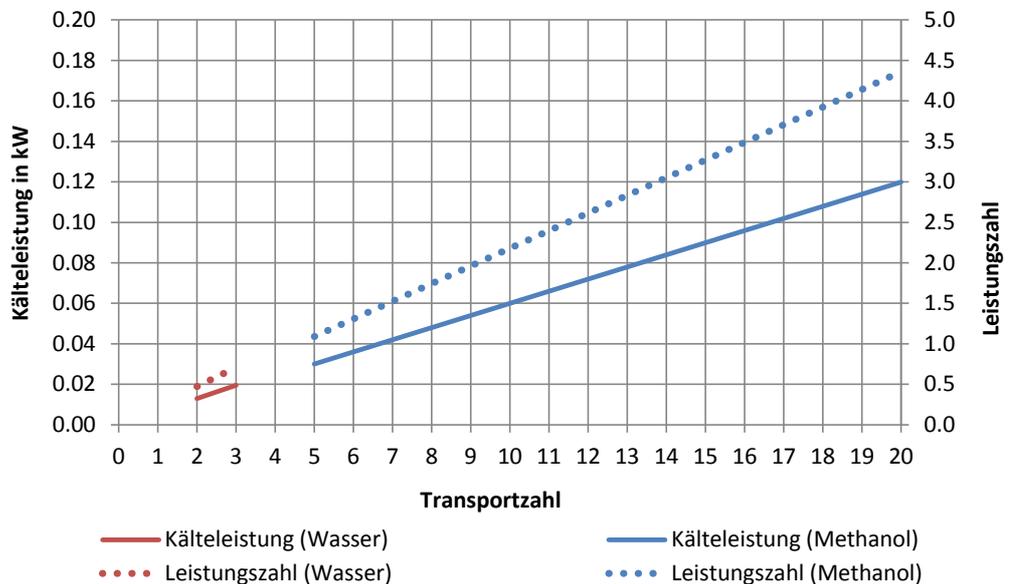


Abbildung 3-1: Kälteleistung und Leistungszahl in Abhängigkeit der Transportzahl für Wasserdampf und Methanol

Transportzahl in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration

Zur Interpretation der durchgeführten Versuche ist es wichtig, die Gaszusammensetzung aus dem Verdampfer festzustellen. Ein ordentlicher Betrieb des ECV ist nur gewährleistet, wenn das Kältemittel und der Wasserstoff in einem für den ECV günstigen Verhältnis vorliegen. Die Gaszusammensetzung im Verdampfer sollte möglichst so ausfallen, dass ein Überangebot an Kältemittel bezogen auf die Transportzahl vorliegt. Dann erzielt der ECV die höchste Effizienz. Ist der Partialdruck des Kältemittels zu niedrig und somit der Anteil des Kältemittels an dem gesamten Gasgemisch zu gering, wird dem ECV weniger Kältemittel angeboten als entsprechend der jeweiligen Transportzahl gefördert werden könnte und die Kapazität des ECV wird nicht voll ausgeschöpft.

In Abbildung 3-2 sind die Dampfdrücke für Wasserdampf und Methanol in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Der Dampfdruck von Methanol beträgt bei einer Verdampfertemperatur von 10 °C etwa 74,4 mbar, der Dampfdruck von Wasserdampf hingegen nur ca. 12,3 mbar.

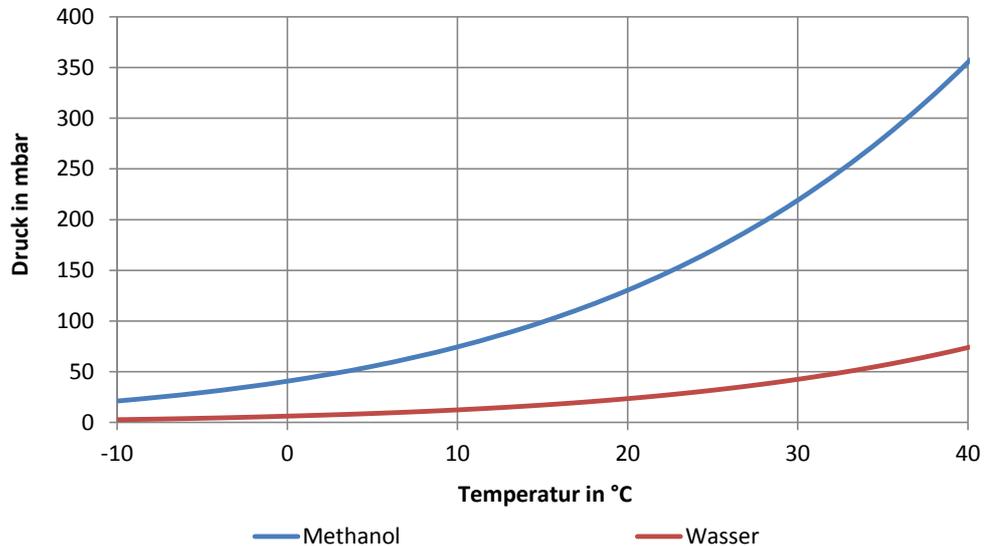


Abbildung 3-2: Dampfdruckkurve für Wasserdampf und Methanol in Abhängigkeit der Temperatur

Die möglichen Transportzahlen in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff im System sind in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Molanteile der Stoffe im Gemisch können über das Verhältnis der Partialdrücke bestimmt werden. Die blaue Kurve entspricht der Transportzahl ohne vorhandene Leckluft im System. Im Szenario ohne Berücksichtigung der Leckluft im System sinkt die Kurve zunächst bis zu einem Mol-Anteil an Wasserstoff von etwa 5 % sehr stark ab, danach fällt die Transportzahl vergleichsweise moderat. Für die rote Kurve wurde ein Partialdruck an Leckluft in Höhe von 2 mbar im System vorausgesetzt. Sie zeigt, dass ein Partialdruck an Leckluft in Höhe von 2 mbar insbesondere bei geringen Mol-Anteilen an Wasserstoff einen deutlichen Einfluss auf die erreichbare Transportzahl besitzt. In Abbildung 3-4 wird der Ausschnitt des Diagramms aus Abbildung 3-3 für Mol-Anteile an Wasserstoff zwischen 10 und 60 % in höherer Auflösung dargestellt.

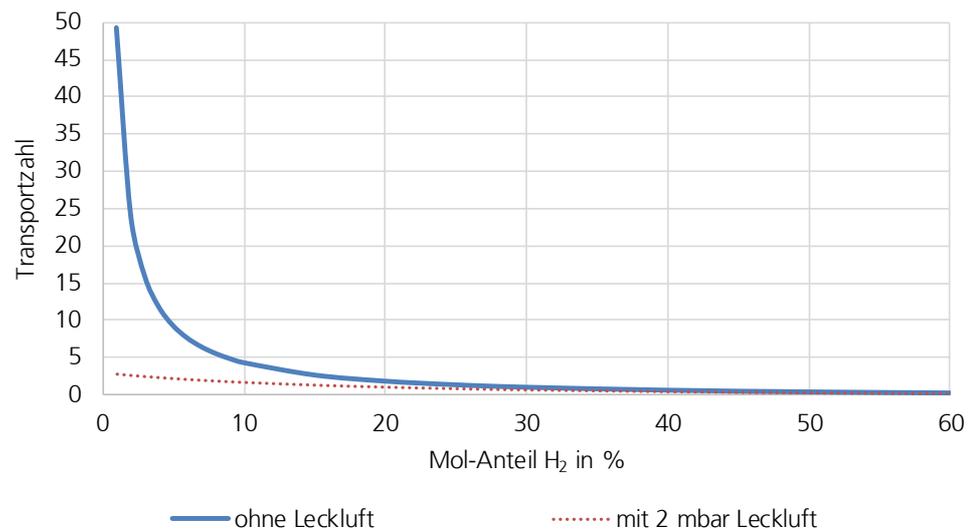


Abbildung 3-3: Transportzahl in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff im System

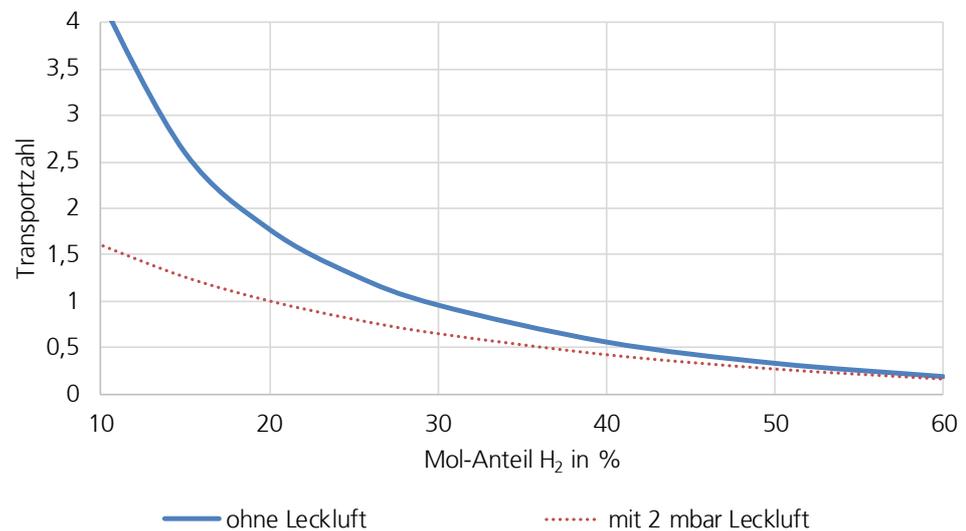


Abbildung 3-4: Transportzahl in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff im System (Ausschnitt von Abbildung 3-3)

Prozessparameter von Kälteprozessen mit ECV

In Tabelle 3-1 sind wesentliche Prozessparameter von Kälteprozessen mit ECV für Wasserdampf bzw. Methanol als Kältemittel aufgelistet. Die Leistungszahlen wurden theoretisch ermittelt. Der Berechnung liegen die Faradayschen Gesetze zur Elektrolyse sowie die Nernst-Gleichung zugrunde. Die Leistungszahl wurde für ein Stoffgemisch im Verdampfer bestehend aus Wasser und Wasserstoff bzw. Methanol und Wasserstoff bei einem Wasserstoffanteil von 20 % ermittelt. Dieser Wasserstoffanteil entspricht dem Erfahrungswert der experimentellen Untersuchungen, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4). Die Transportzahl beträgt bei der vorgegebenen Stoffzusammensetzung ca. 1,78. Daraus ergibt sich eine Leistungszahl von 0,42 für das System mit Wasserdampf als Kältemittel und von 0,41 für das System mit Methanol. Könnte der erforderliche Mol-Anteil an Wasserstoff zum Betrieb des ECVs auf 10 % reduziert werden, wäre eine Transportzahl von 4,26 möglich. Dies würde zu einer Leistungszahl von ca. 1,01 für Wasserdampf und ca. 0,99 für Methanol führen.

Tabelle 3-1: Wesentliche Prozessparameter sowie weitere Eigenschaften von Kälteprozessen mit ECV und Wasserdampf bzw. Methanol als Kältemittel

	Wasserdampf	Methanol
Theoretisch erreichbare Verdampfertemperatur	5 °C	-25 °C
Kondensationstemperatur (intern)	35 °C	35 °C
Druck im Verdampfer	ca. 10 mbar	ca. 10 mbar
Druck im Kondensator	ca. 70 mbar	ca. 350 mbar
Druckverhältnis	7	35
Leistungszahl nach Carnot	9,27	4,16
Leistungszahl berechnet (Annahme: Mol-Anteil H ₂ 20 %)	ca. 0,42	0,41
Gütegrad	0,044	0,10

Erforderliche Membranfläche

Im Folgenden wird die erforderliche Membranfläche für einen Kälteprozess mit ECV und einer Kälteleistung von 100 W abgeschätzt. Für diese Abschätzung sind insbesondere die Zellspannung und die Stromdichte von entscheidender Bedeutung. In der Literatur werden typische Stromdichten für ECV von 0,5 bis 1 A/cm² angegeben (vgl. [Bahar 2013], [Grigoriev et al. 2011], [Onda et al. 2007]). Die maximale Zellspannung mit der der ECV betrieben werden kann, muss unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser 1,23 V liegen, um eine Elektrolyse zu vermeiden. Bahar 2013 haben Versuche mit einer Zellspannung von 0,3 V und Onda et al. 2006 mit 0,6 V durchgeführt. Zur Abschätzung der erforderlichen Membranfläche wird eine Stromdichte von 0,5 A/cm² und eine Zellspannung von 0,5 V angenommen. Basierend auf diesen Annahmen ergibt sich eine Membranfläche von 400 cm² für eine Kälteleistung von 100 W.

In Tabelle 3-2 sind die Parameter und Konstanten der Berechnung aufgeführt.

Tabelle 3-2: Numerische Werte von Konstanten und anderen Faktoren

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
F	Faraday-Konstante	96485,34	As/mol
M_{H_2}	Molare Masse Wasserstoff	2,02	g/mol
M_{H_2O}	Molare Masse Wasser	18,015	g/mol
M_{CH_3OH}	Molare Masse Methanol	32,04	g/mol
$M_{C_2H_6O}$	Molare Masse Ethanol	46,068	g/mol
R	Allgemeine Gaskonstante	8134,46	J/kg·K
R_{s,H_2}	Spezifische Gaskonstante Wasserstoff	4124,24	J/kg·K
R_{s,H_2O}	Spezifische Gaskonstante Wasser	461,52	J/kg·K
R_{s,CH_3OH}	Spezifische Gaskonstante Methanol	259,50	J/kg·K
R_{s,C_2H_6O}	Spezifische Gaskonstante Ethanol	180,48	J/kg·K
t	Zeit	3600	s
T_{Krit,H_2O}	Kritische Temperatur Wasser	647,30	K
T_{Krit,CH_3OH}	Kritische Temperatur Methanol	512,50	K
T_{Krit,C_2H_6O}	Kritische Temperatur Ethanol	514,00	K
T_{SP,H_2O}	Siedepunkt Wasser	373,15	K
T_{SP,CH_3OH}	Siedepunkt Methanol	338,15	K
T_{SP,C_2H_6O}	Siedepunkt Ethanol	351,47	K
z	Ladungszahl Wasserstoff	2,00	-
$\Delta h_{1,CH_3OH}$	Verdampfungsenthalpie von Methanol am Siedepunkt	1313,17	kJ/kg
$\Delta h_{1,C_2H_6O}$	Verdampfungsenthalpie von Ethanol am Siedepunkt	1017,23	kJ/kg
$\Delta h_{1,H_2O}$	Verdampfungsenthalpie von Wasser am Siedepunkt	2466,77	kJ/kg

3.2 Kondensation des Kältemittels in Gegenwart nicht-kondensierbarer Gase

Die Kondensation ist ein Nicht-Gleichgewichtsprozess des Phasenübergangs von der gasförmigen in die flüssige Phase einer Substanz, wobei der Dampf bei einem gegebenen Druck unter seine Sättigungstemperatur abgekühlt wird. Die häufigste Form der Kondensation in Kühlkreisläufen von Kaltdampf-Kälteprozessen ist, wenn Dampf in Kontakt mit einer gekühlten Oberfläche kommt, die eine niedrigere Temperatur als die Sättigungstemperatur des Dampfes aufweist. Dampfmoleküle, die mit der gekühlten Oberfläche in Kontakt kommen, übertragen Wärme und kondensieren.

In der Regel werden seitens der Anwendung die Temperaturniveaus für das Verdampfen und Kondensieren des Kältemittels vorgegeben. Durch die Wahl eines Kältemittels bestimmen sich dann die Prozessdrücke und der Stoffmengenstrom des Kältemittels, da der Verdampfungs- und der Kondensationspunkt durch die Temperaturen festliegen. Üblicherweise werden nicht-kondensierbare Gase aus Kaltdampf-Kälteprozessen entfernt, da der Prozess der Kondensation durch das Vorhandensein von nicht-kondensierbaren Gasen behindert wird. Bei dem Einsatz eines ECV mit Trägergas liegt hingegen eine Stoffzusammensetzung aus Kältemittel und Wasserstoff vor, wobei der Wasserstoff im Prozess ein nicht-kondensierbares Gas ist. Somit wird der Verdampfungs- und Kondensationspunkt im Verdampfer und Kondensator zusätzlich von der Stoffmengen- und Stoffzusammensetzung, dem Verhältnis von Kältemittel zu Wasserstoff, bestimmt. Die Stoffzusammensetzung kann dabei nicht frei gewählt werden, da der ECV eine vorgegebene Menge an Trägergas zum Betrieb benötigt. Die Kondensation des Kältemittels aus einem Gas-Dampf-Gemisch findet dann statt, wenn durch Abkühlung des Gemisches der Dampfanteil auf die Satttdampf-temperatur abgekühlt und der Taupunkt unterschritten wird. Am Kondensatoraustritt liegt dann ein gesättigtes Gas-Dampf-Gemisch vor. Umso höher der Gasanteil in dem Gemisch ist, umso höher ist der Partialdruck des Gases. Hierdurch sinkt die erforderliche Temperatur zur Taupunktunterschreitung bei konstantem Kondensatordruck. Die Kondensatortemperatur wird in einem Kälteprozess durch die Rückkühlbedingungen bzw. die Umgebungstemperatur und die treibende Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung vorgegeben und kann demnach nicht frei gewählt werden. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Wasserstoffanteil im Kondensator der Kondensatordruck durch den ECV angehoben werden muss, um den Vorgang der Kon-

densation zu bewirken. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3-5 für das Kältemittel Wasserdampf und in Abbildung 3-6 für das Kältemittel Methanol graphisch dargestellt.

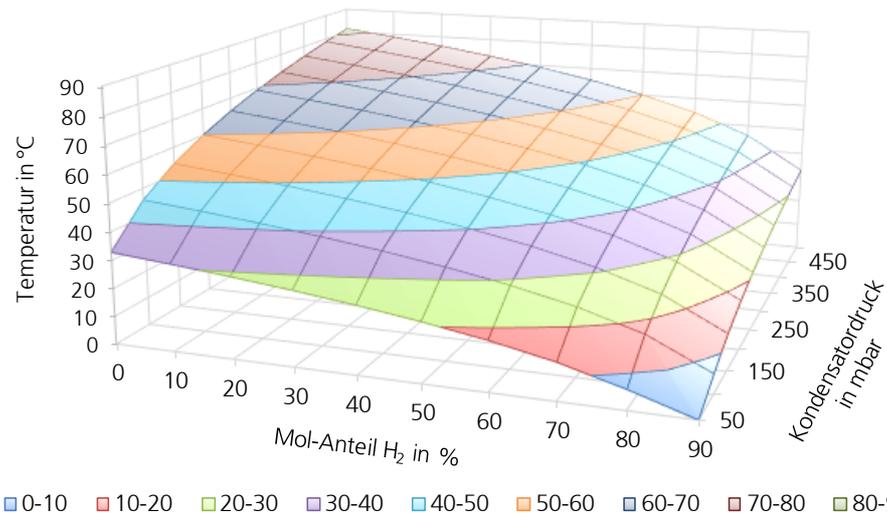


Abbildung 3-5: Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H₂O und H₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H₂ und des Kondensatordrucks

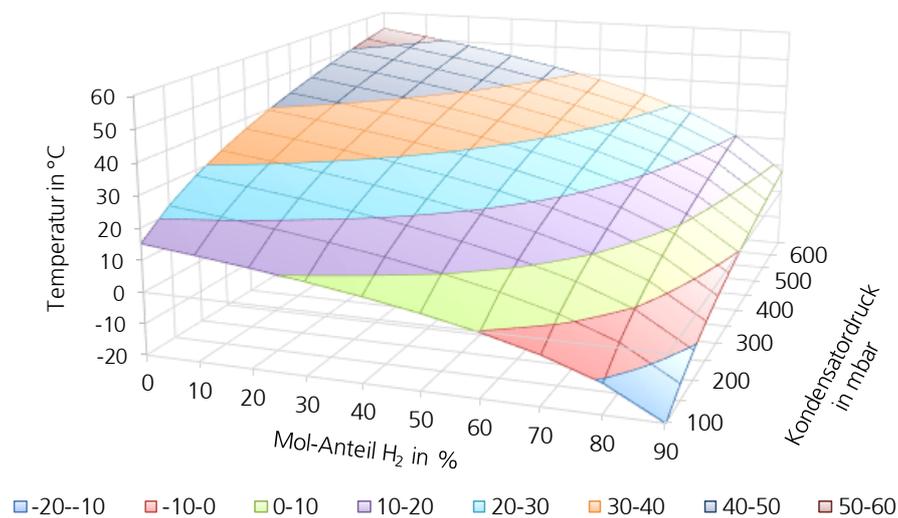


Abbildung 3-6: Kondensationstemperatur von Methanoldampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H₂O und H₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H₂ und des Kondensatordrucks

Im Folgenden wird der Einfluss des Wasserstoffanteils auf die Kondensation von Wasserdampf im Kondensator anhand eines Beispiels verdeutlicht. Eine Temperatur von 40 °C entspricht einem Wasserdampf-Partialdruck von 73,75 mbar. Das bedeutet, dass der Wasserdampf bei Drücken oberhalb von 73,75 mbar kondensieren würde, wenn kein weiteres Gas im Kondensator vorliegt. Beläuft sich der Wasserstoffanteil hingegen auf etwa 25 % muss der Kondensatordruck >100 mbar betragen, damit Kondensat ausfällt, bei einem Wasserstoffanteil von 50 % sogar >150 mbar. Muss der Kondensatordruck bedingt durch das Vorhandensein von Wasserstoff erhöht werden, vermindert dies die Effizienz des Kälteprozesses, da mehr Verdichtungsarbeit nötig ist. Darüber hinaus muss der Wasserstoff als zusätzlicher Stoffstrom gefördert werden. Ein Optimierungsziel des Prozesses besteht somit darin, den Prozess mit einer möglichst geringen Wasserstoffkonzentration zu betreiben.

Ein weiterer Aspekt bei der Kondensation eines Gas-Dampf-Gemisches ist die Verschlechterung des Wärmedurchgangs im Kondensator durch die Aufkonzentration von nicht-kondensierbaren Gasmolekülen an der Kondensat-Dampf-Grenzfläche. Beim Kondensationsprozess liegen thermische Widerstände durch den Kältemitteldampf selber, den Kondensatfilm und die Kondensat-Dampf-Grenzfläche vor. Durch die Kondensation des Dampfes verbleiben die nicht-kondensierbaren Gasmoleküle an dieser Grenzfläche und verschlechtern den Wärmeübergang. Dadurch sinkt die erforderliche Wandtemperatur der Kühlfläche zur Kondensation (vgl. Abbildung 3-7).

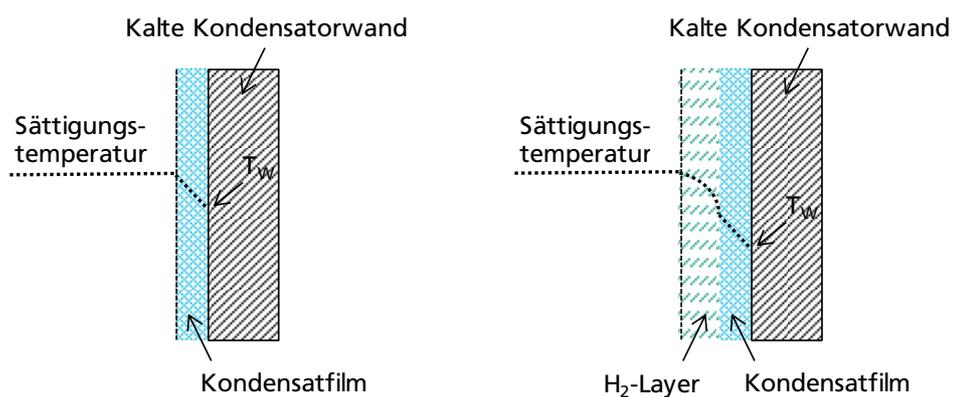


Abbildung 3-7: Einfluss von Wasserstoff auf den Wärmeübergang bei der Kondensation

Üblicherweise werden waagerechte Rohre zur Kondensation in kleinen Kühlaggregaten mit Kaltdampf-Kältemaschinen eingesetzt. Auf diese wird im Folgenden eingegangen. Einflussgrößen auf den Wärmeübergang im Kondensator und somit auf den Kondensationsprozess sind die Strömungsgeschwindigkeit des Gas-Dampf-Gemisches sowie die Ausrichtung und Länge des Strömungskanals. Diese Parameter bestimmen das Strömungsregime [Marto 1998]. Es können die folgenden Arten von Fluidströmungen auftreten: Blasen-, Kolben-, Schichten-, Wellen-, Schwall-, Ring- und Sprühströmung [Sihana 2002]. In waagerechten Rohren wirkt die Schwerkraft rechtwinklig zur Strömungsrichtung und drückt die Flüssigkeit in Richtung der Rohrunterseite. Abhängig von der Dampf- und Kondensatverteilung innerhalb des Kondensators variiert der Wärmeübergangskoeffizient beträchtlich entlang der Röhrenachse. Beim Eintritt des Dampfs in den Kondensator ist dieser zunächst überhitzt und hat eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, die ggf. zu einer turbulenten Strömung führt [Marto 1998]. Bei Wandtemperaturen oberhalb der Sättigungstemperatur erfolgt die Wärmeübertragung durch einphasige Konvektion ohne Kondensation von Dampf. Bei Wandtemperaturen unterhalb der Sättigungstemperatur beginnt der Dampf an der Wand zu kondensieren, während er im Kern des Rohrs noch überhitzt ist. Wenn sich der Dampf entlang der Röhrenachse weiterbewegt, gibt es eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit aufgrund des durch die Kondensation verursachten Massentransfers. Dies führt zu einem ringförmigen Strömungsregime, da sich das Kondensat als dünner Film auf der Rohrwand ansammelt. Der Flüssigkeitsfilm verdickt sich weiter entlang der Röhrenachse. Die Kondensatfilmverteilung im Kondensator ist aufgrund der Schwerkraft nicht gleichförmig. Weiter entlang der Röhrenachse kann sich die Flüssigkeit abhängig von der Größe der Dampfscherkräfte im Vergleich zu den Gravitationskräften und der Ausrichtung des Rohrs schichten. Es können sich Kräuselungen oder Wellen auf dem Flüssigkeitsfilm in dem ringförmigen Strömungsregime bilden, die den gesamten Querschnitt des Strömungskanals ausfüllen und zu einer Schwallströmung führen können. Die Flüssigkeitsschwälle drücken kleine Dampfblasen gegen das Ende der Röhre. Je nach Wärmestrom kann es vorkommen, dass der gesamte Dampf kondensiert, was am Ausgang des Rohres zu einer einphasig unterkühlten Flüssigkeit führt. [Marto 1998]

In Experimenten von [Wu und Vierow 2006] wurden lokale Profile des Wärmeübergangskoeffizienten in horizontalen Kondensatorrohren mit nicht kondensierbaren Gasen untersucht. Es wurden Versuche für Luft-Dampf-Gemische

durchgeführt, wobei die Strömungsraten, der Systemdruck und die Luftmassenanteile zwischen den Versuchen variiert wurden. Die erhaltenen Temperaturprofile zeigten die höchsten Temperaturen entlang der Röhrenachse und niedrigere Temperaturen an der inneren Oberfläche der Kondensatorröhre. Darüber hinaus wurden asymmetrische Wandtemperaturen beobachtet, mit höheren Temperaturen an der Oberseite der Röhre im Vergleich zur Unterseite. Bei hohen Drücken und Massenströmen wurde eine Abnahme der Wandtemperatur am Eingang der Röhre beobachtet. Dies war bedingt durch das hohe Kondensationspotential an deren Einlass. Dampf wird in Richtung der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche gesaugt, und die Diffusion von Luft in Richtung der Mitte der Röhre wird reduziert, was zu einer höheren Luftkonzentration an der Grenzfläche führt. Daher sind die Grenzflächen- und die Röhrenwandtemperatur niedrig. Bei höheren Luftmassenanteilen am Einlass sind der Partialdruck der Luft sowie der Anteil am Gesamtdruck größer, was in einem verminderten Anteil des Partialdrucks des Dampfs resultiert. Aufgrund eines niedrigeren Dampfpartialdrucks ist die lokale Sättigungstemperatur ebenfalls gering. Die Versuchsergebnisse zu den lokalen Profilen des Wärmeübergangskoeffizienten zeigen am Einlass der Röhre die höchsten Werte und entlang der Länge der Röhre eine Abnahme. Dies deutet darauf hin, dass lokale Wärmeübergangskoeffizienten von dem lokalen Strömungsregime, der lokalen Luftmassenkonzentration und der Dicke des Kondensatfilms abhängen. Darüber hinaus waren die Wärmeübertragungskoeffizienten an der Oberseite der Röhre aufgrund des asymmetrischen Filmdickenprofils höher als an der Unterseite der Röhre. In der Nähe des Röhreneinlasses ist der vorherrschende Wärmeübertragungsmechanismus die Wärmeübertragung durch Kondensation. In Richtung Auslass, wenn der größte Teil des Dampfes kondensiert ist, ändert sich dies in eine einphasige Gaskühlung durch erzwungene Konvektion. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten, die zu ringförmigen oder Übergangsströmungsregimen führen, zeigen eine bessere Kondensation aufgrund von Turbulenzmischung, die es dem Dampf ermöglicht, in die Grenzschicht der nicht kondensierbaren Gase einzudringen und auf der Oberfläche des Rohrs zu kondensieren. Es gibt eine geringe Abhängigkeit von der Reynoldszahl der Mischung in ringförmigen oder Übergangsströmungsregimen. Geringere Strömungsgeschwindigkeiten des Gemisches, die zu geschichteten Strömungsregimen führen, zeigen jedoch eine schnelle Abnahme der lokalen Wärmeübertragungskoeffizienten bei gleichzeitig schnellem Anstieg der lokalen Luftmassenanteile entlang der Rohrlänge. Es besteht eine erhöhte Abhängigkeit von der lokalen Reynoldszahl in ge-

schichteten Strömungsregimen. Dies ist bedingt durch die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge an Dampf in der Mischung in Richtung des Auslasses im Fall von höheren Strömungsraten, während im Fall von geringen Strömungsraten der Großteil oder der gesamte Dampf bereits kondensiert ist.

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Aufbau und Funktionsweise des Versuchsstands

Zur Untersuchung der Betriebscharakteristik des ECV wurde ein Versuchsstand bei Fraunhofer UMSICHT errichtet. Dieser Versuchsstand dient dazu, den ECV zu betreiben und wesentliche Betriebsbedingungen zu messen. Der eingesetzte ECV ist in seiner ursprünglichen Ausführung eine einzellige Brennstoffzelle mit einer Membranfläche von 55 cm². Die konstruktive Ausführung der Brennstoffzelle erlaubt es, einen mehrzelligen Stack aufzubauen. Neben der messtechnischen Erfassung der Fluidzustandsgrößen wurde der Versuchsstand so konzipiert, dass möglichst gleichbleibende Betriebsbedingungen eingestellt werden können. Der Versuchsstand besteht, neben dem ECV, aus einem Verdampfer, einem Kondensator, einem Elektrolyseur und zwei Thermostaten. Abbildung 4-1 zeigt das R&I-Schema des Prozesses.

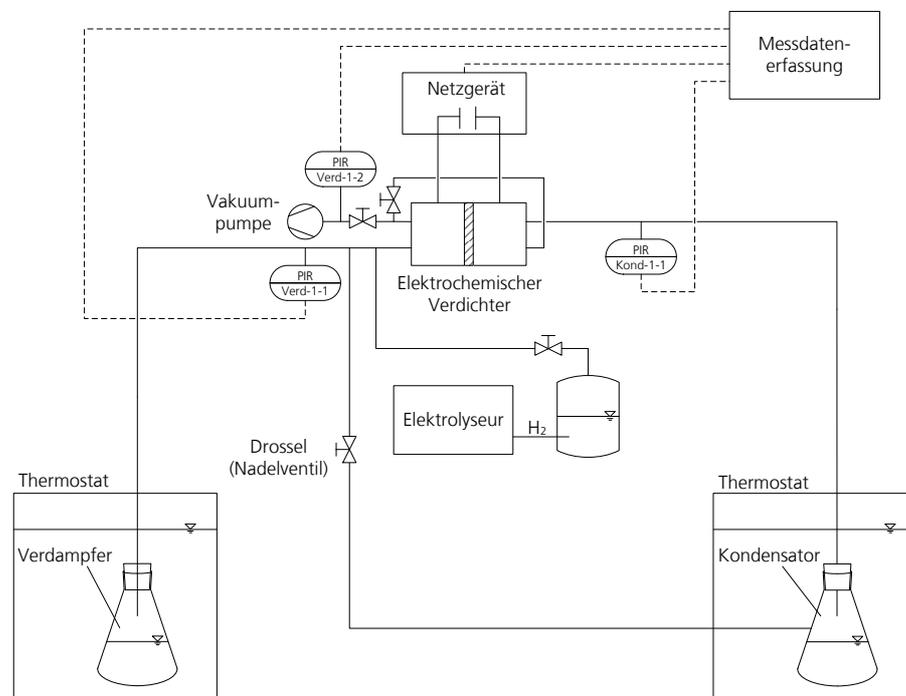


Abbildung 4-1: R&I-Schema des Versuchsstands

Die einzelnen Systemkomponenten sind hydraulisch mit 6 und 10 mm Kunststoffschläuchen sowie Pneumatik-Steckverbindern verbunden. Für die Rückführung des Wasserstoffs, welcher das Kältemittel durch die Membran schleppt, ist eine Leitung zwischen der Druck- und Saugseite installiert. In dieser Leitung ist ein Drosselorgan in Form eines Nadelventils der Firma Swagelock installiert. Zwei Glaskolben mit einem Volumen von je 50 ml dienen als Verdampfer und Kondensator. Diese sind jeweils in eines der beiden Thermostate installiert, sodass die Glaskolben für die verschiedenen Versuche nach Bedarf temperiert werden können. Eine Rückführung des verflüssigten Kältemittels vom Kondensator zurück in den Verdampfer erfolgt nicht. Da die Vorlage im Verdampfer ausreichend groß dimensioniert ist, kann der Versuchsstand jedoch über einen längeren Zeitraum kontinuierlich betrieben werden. Darüber hinaus wurden im Rahmen des Projekts zwei weitere Kondensatoren mit unterschiedlichen Geometrien und Strömungsquerschnitten getestet. Neben den 50 ml Glaskolben wurden zwei verschiedene Koaxialrohre aus Glas mit verschiedenen Strömungsquerschnitten des inneren Röhrchens verwendet. Bei dem jeweiligen Koaxialrohr strömt im inneren Röhrchen das Gas-Dampf-Gemisch und im Ringspalt das Kühlmedium. Die Strömungsrichtung der beiden Fluidströme ist entgegengesetzt.

Der Versuchsstand wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert. Vor der Vakuumpumpe ist eine Kältefalle installiert, um den im Saugstrom enthaltenen Kältemitteldampf aus-zu-kondensieren. Mittels des Elektrolyseurs wird für den Betrieb des ECV Wasserstoff erzeugt und in einer Gasvorlage mit einem Volumen von 30 cm³ gespeichert. Der Elektrolyseur hat eine Leistungsaufnahme von ca. 2,3 W und produziert im Elektrolysebetrieb 10 cm³/min H₂ und 5 cm³/min O₂. Der Gasspeicher wird drucklos betrieben und ist über einen Kunststoffschlauch mit einem Kugelhahn mit dem Kälteprozess verbunden. Wird der Kugelhahn geöffnet, strömt der Wasserstoff aufgrund des geringeren Drucks in den Versuchsstand.

Mit Hilfe eines Netzgerätes kann eine definierte Spannung an den ECV angelegt und somit die Förderleistung reguliert werden. Eine Messdatenerfassung überwacht den Prozess und zeichnet die Prozessdaten auf. Der Versuchsstand ist mit drei Drucktransmittern ausgestattet. Die Drucktransmitter PIR-Ver.-1-1 und PIR-Kond.-1-1 erfassen die Drücke im Verdampfer- und im Kondensator. Der dritte Drucktransmitter PIR-Verd.-1-2 kann flexibel platziert werden und dient zu unterschiedlichen Zwecken, u.a. zur Erfassung des Druckverlusts des ECV oder zur Erfassung des Drucks im Zellzwischenraum eines mehrzelligen ECV.

Abbildung 4-2 zeigt ein Foto des Versuchsstands. Hierbei handelt es sich um den ursprünglichen Aufbau mit einem 50 ml Glaskolben als Kondensator. Abbildung 4-3 zeigt die beiden Koaxialrohre, welche als Kondensatoren verwendet wurden; links Koaxialrohr mit »großem« Querschnitt und rechts Koaxialrohr mit »kleinem« Querschnitt. Den Koaxialröhrchen sind jeweils ein Glaskolben als Sammelgefäß für das anfallende Kondensat nachgeschaltet. In Abbildung 4-4 ist ein Foto des umgebauten Versuchsstands mit dem »großem« Koaxialrohr dargestellt. Rechts im Bild ist die Messdatenaufzeichnung zu erkennen.

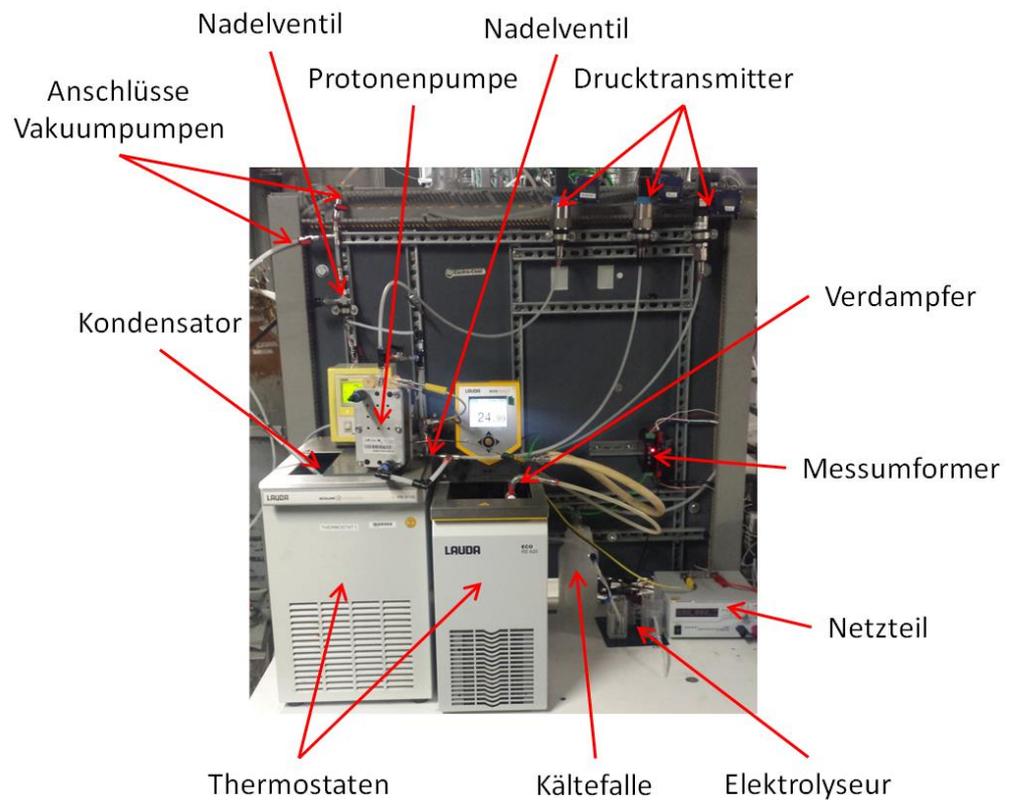


Abbildung 4-2: Foto des Versuchsstands



Abbildung 4-3: Kondensatoren: Koaxialrohr »großer« Querschnitt (links) Koaxialrohr »kleiner« Querschnitt (rechts)

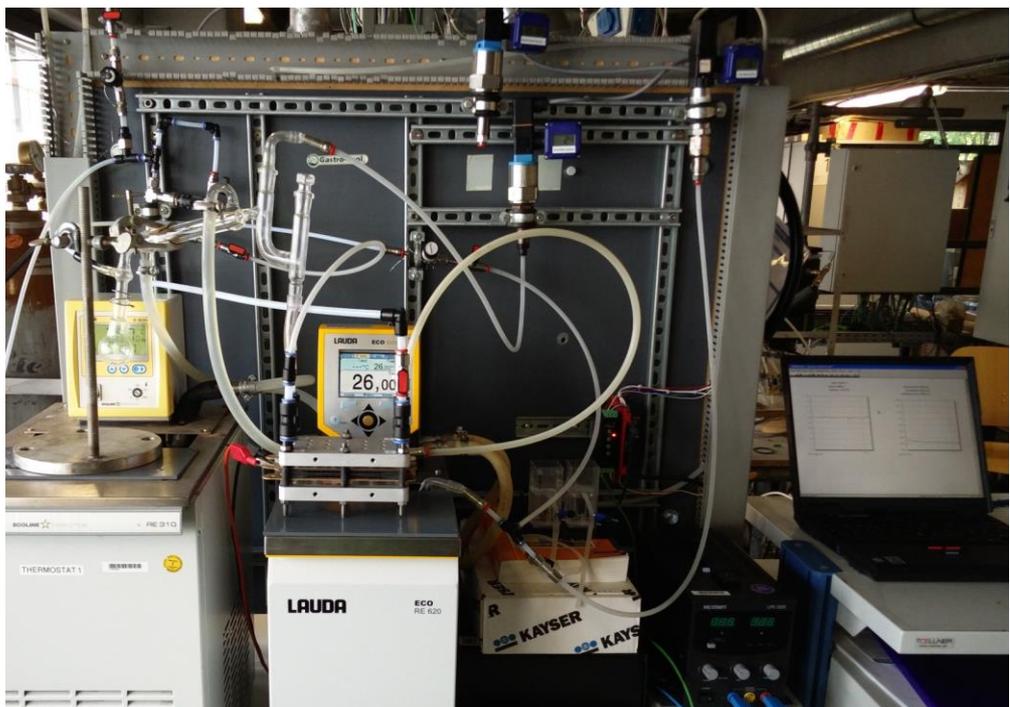


Abbildung 4-4: Foto des Versuchsstand mit Koaxialrohr (»großer« Querschnitt) als Kondensator

Als ECV wird ein Brennstoffzellenstack (Abbildung 4-5) der ZBT GmbH - Zentrum für Brennstoffzellen Technik - aus Duisburg, welcher als ECV umfunktioniert wird, verwendet. Die zentralen Komponenten der Zelle sind die Membran, die Bipolarplatten und die Elektroden bzw. Stromableiter- und Stromzuleiterplatten.

Die Membran besitzt eine Stärke von 0,39 mm, die Bipolarplatte von 2,55 mm und die Stromzuleiterplatten von 15 mm. Bei der Membran handelt es sich um eine Nafionmembran, die beidseitig mit einem Elektrolyten versehen. Die Membran hat eine Fläche von 55 cm². Die Bipolarplatten sind aus Grafit gefertigt und mit Mikrokanälen versehen, um Gase bzw. Dämpfe an die Membran zu leiten. Die Membran ist zwischen zwei Bipolarplatten montiert, die Bipolarplatten wiederum befinden sich zwischen den Stromleiterplatten. Die Stromleiterplatten sind an der Spannungsquelle angeschlossen.

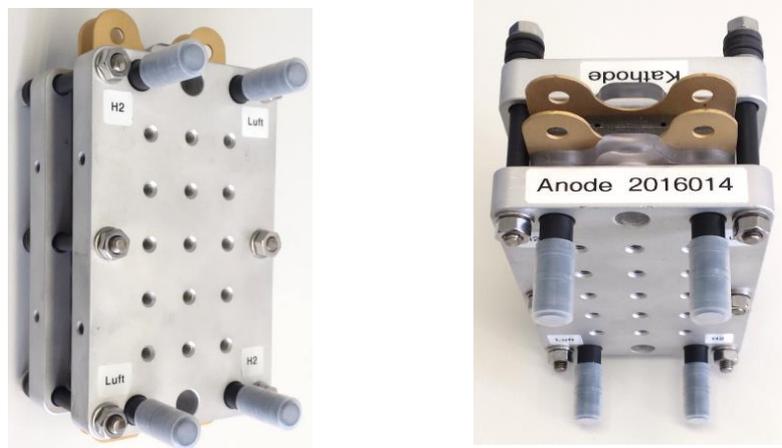


Abbildung 4-5: Fotos des elektrochemischen Verdichters

Abbildung 4-6 zeigt die protonendurchlässige Nafion-Membran. Es handelt sich um eine perfluorierte Ionomermembran, welche für die meisten Stoffe undurchlässig ist. Abbildung 4-7 ist ein Foto der Anschlusselektrode des ECV.

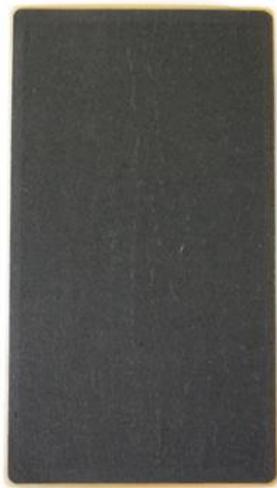


Abbildung 4-6: Nafion-Membran



Abbildung 4-7: Elektrode

Abbildung 4-8 zeigt die Vorderansicht der aus Graphit bestehenden Bipolarplatte mit Sicht auf das Flowfield. Die Membran wird zwischen zwei Bipolarplatten mit Flowfield eingespannt. Abbildung 4-9 zeigt die Rückansicht der Bipolarplatte. Zu sehen sind die Luftkanäle zur Kühlung der Zelle.



Abbildung 4-8: Bipolarplatte mit Sicht auf das Flowfield



Abbildung 4-9: Bipolarplatte mit Sicht auf die Kühlrippen (Luft)

Inbetriebnahme des Versuchsstands

Bevor der Versuchsstand in Betrieb genommen werden kann, muss das System zunächst auf Dichtigkeit überprüft werden. Hierfür wird der Druck des Systems mit Hilfe der Vakuumpumpe abgesenkt und nach Abschaltung der Vakuumpumpe der Druckanstieg beobachtet. Im Rahmen der Dichtigkeitsprüfung wurde festgestellt, dass die Brennstoffzelle nicht vakuumdicht und ein Druckanstieg im System von ca. 1 bis 2 mbar pro Minute zu verzeichnen ist. Die verwendete Brennstoffzelle wird üblicherweise mit einem leichten Überdruck betrieben und ist demnach nicht für den Betrieb im Vakuum konzipiert. Der Gasraum im Versuchsstand ist mit ca. 200 ml recht gering, sodass eine kleine Leckagerate bereits zu einem signifikanten Druckanstieg führt. Aus diesem Grund muss der Versuchsstand kontinuierlich evakuiert werden, um den Druck im System konstant zu halten. Zur Einregulierung des Saugvolumenstroms der Vakuumpumpe, ist ein Nadelventil vorgeschaltet.

Im Anschluss an die Dichtigkeitsprüfung wird der Verdampfer mit dem Kältemittel befüllt und die Verdampfer- und Kondensatortemperatur über die Thermostate voreingestellt. Das System wird etwa auf den Satttdampfdruck des Kältemittels evakuiert. Vor der Vakuumpumpe ist eine Kältefalle platziert, sodass im Saugvolumenstrom enthaltenes Kältemittel auskondensiert wird. In einem nächsten Schritt wird dem System auf der Verdampferseite Wasserstoff zugeführt, welcher sich mit dem Wasserdampf im System vermischt. Wird nun der ECV über das Netzteil mit Strom versorgt, fördert dieser das Gasgemisch auf die Kondensatorseite. Liegen im Kondensator Kondensationsbedingungen vor, wird ein Teil des Kältemittels auskondensiert. Der mit Kältemittel gesättigte Wasserstoff wird anschließend auf die Verdampferseite zurückgeführt. In der Rückströmleitung ist ein Swagelock-Nadelventil platziert, mit dem der Kondensatordruck eingeregelt werden kann.

Im Laufe des anfänglichen Probetriebs wurden verschiedene Verschaltungsvarianten getestet. Unter anderem wurde geprüft, an welcher Stelle der Anschluss der Vakuumpumpe und des Elektrolyseurs zur Wasserstoffzufuhr vorteilhaft sind. Zudem wurden verschiedene Kondensatoren getestet. Ferner wurde im Rahmen des Versuchsbetriebs der ECV mehrmals umgebaut, um verschiedene Verschaltungsvarianten zu testen sowie Tests mit einem mehrzelligen ECV durchführen zu können. Nach jeder Veränderung am Zellstack oder an der Versuchsapparatur wurde eine erneute Druckprobe durchgeführt.

4.2 Versuchsbetrieb

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden zunächst Kondensationsversuche ohne den ECV durchgeführt. Dafür wurde der ECV aus dem Versuchsstand ausgebaut, der restliche Versuchsstand blieb weitestgehend unverändert. Als Kältemittel wurde Wasser verwendet. Das Ziel dieser Versuche war die Validierung der in Kapitel 3 beschriebenen Theorien zur Kondensation des Kältemittels in Gegenwart von nicht-kondensierbaren Gasen.

Anschließend wurden diverse Versuche mit dem ECV zunächst in seiner Grundkonfiguration, also als einzelliger Stack, durchgeführt. Dabei wurden zunächst folgende Ziele verfolgt:

- Erste Betriebserfahrungen
- Nachweis der Förderung von Wasserstoff
- Untersuchung der erforderlichen Wasserstoffkonzentration zum Betrieb des ECV
- Einfluss der Versorgungsspannung auf die Förderrate des Verdichters
- Versuche mit Wasser als Kältemittel
- Versuche mit Methanol als Kältemittel

Im weiteren Projektverlauf wurde die Brennstoffzelle zu einem mehrzelligen Stack erweitert und es wurden Versuche mit unterschiedlichen Konfigurationen der Brennstoffzelle durchgeführt.

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Versuche beschrieben und die Versuchsergebnisse diskutiert.

4.3 Kondensationsversuche ohne ECV

Zum Erkenntnisgewinn über die Kondensation von Wasserdampf in einer Wasserstoffatmosphäre wurden Kondensationsversuche durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche war die Validierung der in Kapitel 3 beschriebenen Theorien zur Kondensation des Kältemittels in Gegenwart von nicht-kondensierbaren Gasen.

Für die Versuche wurden der ECV aus dem Versuchsstand ausgebaut sowie Verdampfer und Kondensator über eine Verbindungsleitung direkt miteinander gekoppelt. Abbildung 4-10 zeigt das R&I-Schema des Versuchsstands zur Durchführung der Kondensationsversuche.

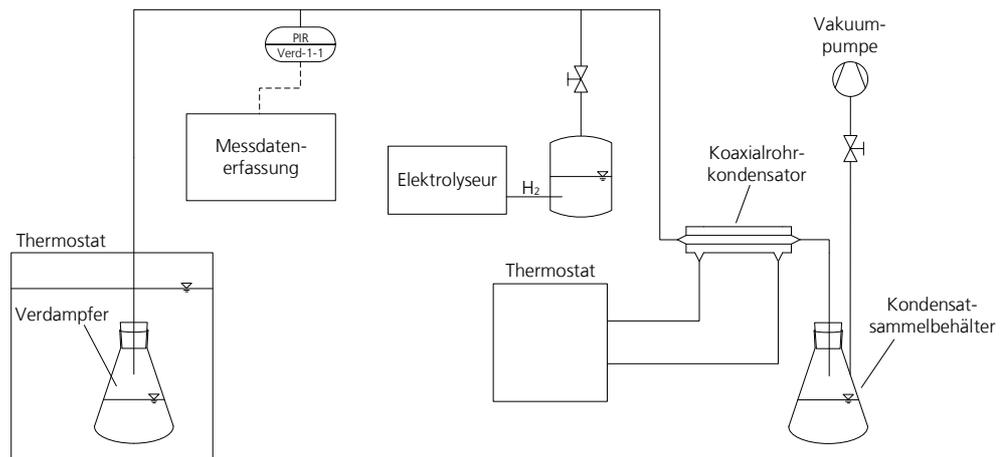


Abbildung 4-10: R&I-Schema des Versuchsstands zur Durchführung der Kondensationsversuche

Verdampfer und Kondensator wurden mit Hilfe der Thermostate temperiert. Die Vakuumpumpe wurde direkt am Sammelbehälter für anfallendes Kondensat, welcher dem Kondensator nachgeschaltet ist, angeschlossen. Sobald die Vakuumpumpe bzw. das System den Satttdampfdruck des Wassers im Verdampfer erreicht hat, wird der Kondensator mit Wasserdampf aus dem Verdampfer gespült, um auszuschließen, dass Leckluft im Kondensator verbleibt. Als Kondensator wurde ein Koaxialrohr aus Glas verwendet. Bei dem Koaxialrohr strömt im inneren Röhrchen das Gas-Dampf-Gemisch und im Ringspalt das Kühlmedium. Die Strömungsrichtungen der beiden Fluidströme sind entgegengesetzt.

Ziel der Versuche war es, den Einfluss der Wasserstoff- und Leckluftkonzentration auf die Kondensation zu untersuchen. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen an nicht-kondensierbaren Gasen im System durchgeführt. Der Versuchsablauf ist dabei wie folgt: Zunächst wird der Verdampfer mit Wasser befüllt. Anschließend wird das System auf etwa 33 mbar evakuiert. Ein niedrigerer Druck konnte mit der verwendeten Vakuumpumpe nicht erreicht werden. Die im System verbliebene Luftmenge nach der Evakuierung wird anhand der Druckdifferenz zwischen dem Satttdampfdruck des Wasserdampfes und

dem Systemdruck nach der Evakuierung bestimmt. Die Temperatur im Verdampfer und im Kondensator wurde mit Hilfe der Thermostate auf 20 °C eingestellt. In einem nächsten Schritt wurde dem System eine definierte Menge an Wasserstoff zugeführt. Die Konzentration des Wasserstoffs im System wurde über den Partialdruck ermittelt. Hierfür wurde der Druck vor und nach der Zudosierung des Wasserstoffs gemessen. Anschließend wurde die Temperatur im Kondensator stufenweise in 0,5 °C-Schritten abgesenkt. Durch diese Absenkung baut sich ein Druckgefälle zwischen Verdampfer und Kondensator aufgrund der unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücke auf, sodass Wasserdampf vom Verdampfer in den Kondensator strömt. Gleichzeitig wurde beobachtet, ob bzw. ab welcher Temperaturdifferenz sich Kondensat im Kondensator bildet.

In Tabelle 4-1 sind die aufgenommenen Messdaten der einzelnen Versuche aufgelistet. Insgesamt wurden 24 Versuche durchgeführt. In Abbildung 4-11 sind die Kondensationstemperatur sowie der Kondensationsdruck in Abhängigkeit von der Konzentration an nicht-kondensierbaren Gasen im System aufgetragen. Zusätzlich zu den Messungen wurde die Kondensationstemperatur auch auf Basis der gemessenen Partialdrücke, analog zu den Berechnungen aus Kapitel 3 (vgl. Abbildung 3-5), berechnet und im Diagramm dargestellt. Gemessene und berechnete Kondensationstemperaturen korrelieren gut. Die Abweichungen sind wohl auf Ungenauigkeiten bei der visuellen Erfassung des Kondensationszeitpunktes zurückzuführen. Die erforderliche Kondensationstemperatur nimmt mit steigender Konzentration an nicht-kondensierbaren Gasen im Kondensator ab. Die dargestellten Drücke setzen sich aus den Partialdrücken des Wasserdampfs, des Wasserstoffs und der Leckluft zusammen. Bei der Bestimmung der Leckluftmenge wurden sowohl die sich im System befindliche Leckluftmenge zu Beginn des Versuchs als auch die bis zum Kondensationszeitpunkt einströmende Leckluftmenge berücksichtigt. Die Leckagerate wurde im Vorfeld der Versuche messtechnisch für das trockene System ermittelt und beträgt ca. 1,1 mbar pro Minute.

In Abbildung 4-12 ist, analog zu Abbildung 3-5, die Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff und des Kondensatordrucks dargestellt. Ferner sind die Datenpunkte ausgewählter Versuche (Versuch 2, 8, 9, 12 und 16; vgl. Tabelle 4-1) in das Diagramm zur Verifizierung eingetragen. Die gemessenen Werte entsprechen den berechneten Werten.

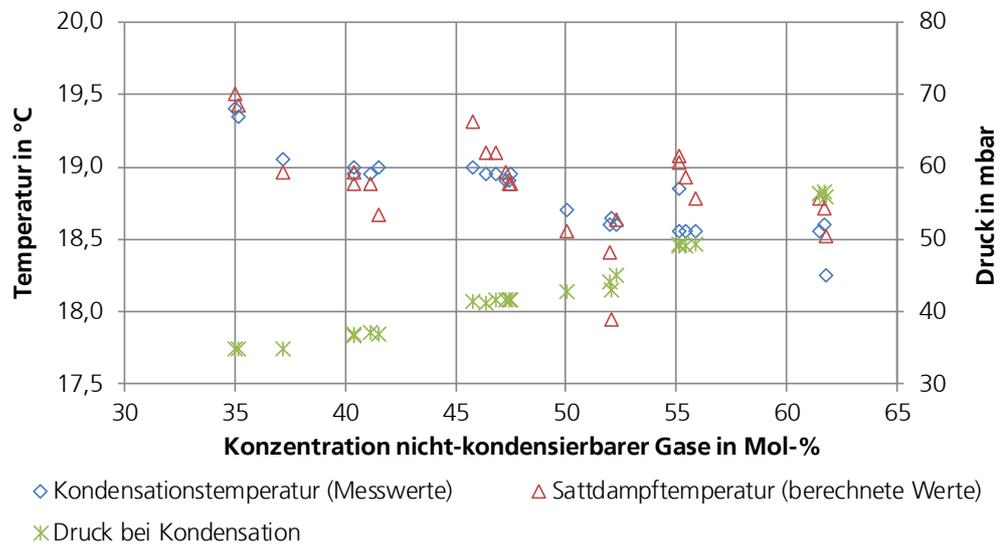


Abbildung 4-11: Kondensationstemperatur und -druck in Abhängigkeit der Konzentration an nicht-kondensierbaren Gasen im System

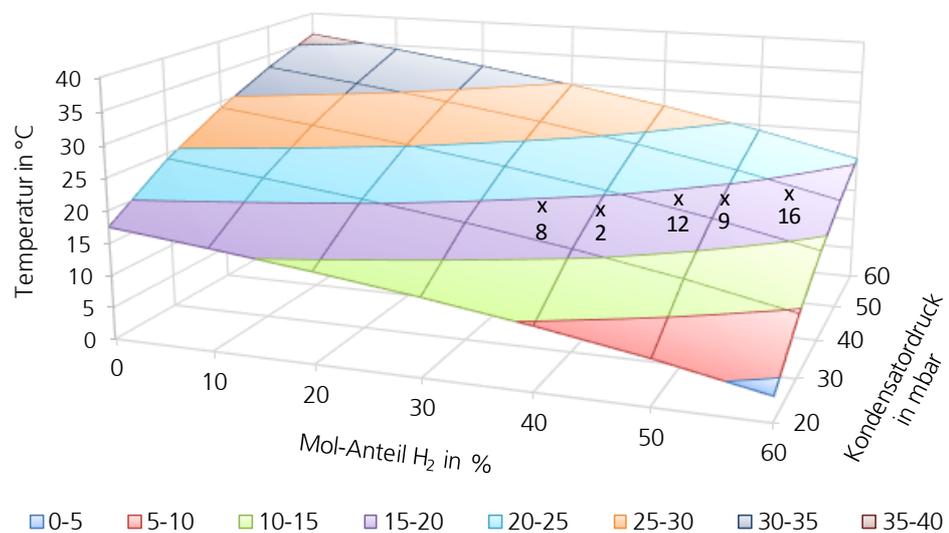


Abbildung 4-12: Vergleich der gemessenen (Versuch 2, 8, 9, 12 und 16; vgl. Tabelle 4-1) und berechneten Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H₂O und H₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H₂ und des Kondensatordrucks (berechnete Werte analog zu Abbildung 3-5)

Tabelle 4-1: Messdaten der Kondensationsversuche

Versuch	Druck bei Versuchsbeginn	Partialdruck Leckluft bei Versuchsbeginn	Druck bei einsetzender Kondensation	Temperatur bei einsetzender Kondensation	Partialdruck H ₂	Partialdruck der bis zum Kondensationszeitpunkt eingeströmten Leckluft	Summe der Partialdrücke nicht-kondensierbarer Gase	Mol-Anteil nicht-kondensierbarer Gase
	mbar	mbar	mbar	°C	mbar	mbar	mbar	mol %
1	33,7	10,3	42,9	18,7	9,8	2,2	22,3	52,0
2	33,0	9,6	36,6	19,0	3,5	1,6	14,8	40,4
3	33,3	9,9	36,8	19,0	3,7	1,6	15,3	41,5
4	33,1	9,7	37,1	19,0	3,9	1,6	15,3	41,2
5	33,3	9,9	36,8	19,0	3,3	1,6	14,9	40,4
6	33,3	9,9	34,9	19,1	1,4	1,6	13,0	37,2
7	33,3	9,9	34,8	19,4	1,2	1,1	12,2	35,1
8	33,3	9,9	34,9	19,4	1,2	1,1	12,2	35,0
9	33,1	9,7	42,8	18,7	9,5	2,2	21,4	50,1
10	33,3	9,9	44,1	18,6	10,8	2,2	22,9	52,0
11	33,1	9,7	45,0	18,6	11,6	2,2	23,5	52,3
12	34,0	10,6	41,3	19,0	6,6	1,7	18,9	45,7
13	33,5	10,1	41,2	19,0	7,3	1,7	19,1	46,3
14	33,6	10,2	41,6	19,0	7,6	1,7	19,5	46,9
15	33,6	10,2	49,1	18,6	14,8	2,2	27,2	55,4
16	33,5	10,1	49,2	18,6	14,8	2,2	27,1	55,1
17	33,6	10,2	49,2	18,6	15,1	2,2	27,5	55,9
18	33,7	10,3	49,1	18,9	15,1	1,6	27,1	55,1
19	33,7	10,3	41,6	19,0	7,8	1,6	19,8	47,5
20	33,8	10,4	41,5	18,9	7,6	1,6	19,7	47,4
21	33,7	10,3	41,6	18,9	7,7	1,6	19,7	47,3
22	33,5	10,1	55,9	18,3	21,7	2,7	34,6	61,8
23	33,0	9,6	56,3	18,6	22,8	2,2	34,6	61,5
24	33,8	10,4	56,4	18,6	22,2	2,2	34,8	61,7

Verdampfer Temperatur: 20 °C
 Sattdampfdruck Verdampfer: 23,4 mbar

4.4 Versuche mit einzelligem ECV

4.4.1 Erste Betriebserfahrungen

Zunächst wurden im Rahmen erster Tests Erfahrungen und Erkenntnisse gewonnen, bevor gezielte Versuche durchgeführt wurden. Eine wesentliche Erkenntnis dieser Tests war, dass der ECV aktiv durchströmt werden muss, um einen kontinuierlichen Betrieb zu erzielen. Erfolgt dies nicht, bricht die Förderrate des ECV nach kurzer Betriebszeit zusammen und der Prozess kommt zum Erliegen. Da der Versuchsaufbau kleine Undichtigkeiten aufweist und kontinuierlich Leckluft in das System eintritt, besteht die Vermutung, dass sich die Leckluft vor der Membran ansammelt und die Wasserstoffzufuhr zur Membran blockiert wird. Eine kontinuierliche Durchströmung der Brennstoffzelle führt zu einem Gaswechsel vor der Membran und etwaige Leckluft würde aus dem Gasraum vor der Membran ausgespült werden. Eine aktive Durchströmung der Brennstoffzelle ist in der Technik durchaus üblich.

Während der weiteren Vorversuche wird das Nadelventil, welches der Vakuumpumpe vorgeschaltet ist und zur Einregulierung des Saugvolumenstroms der Vakuumpumpe dient, so eingestellt, dass der verdampferseitige Systemdruck während des Versuchsbetriebs konstant bleibt. Somit ist gewährleistet, dass die einströmende Leckluft aus dem System abgesaugt und der ECV kontinuierlich durchströmt wird. Neben der Leckluft wird von der Vakuumpumpe auch etwas Kältemitteldampf und Wasserstoff aus dem Prozess abgesaugt. Da die Vorlage an Kältemittel im Verdampfer ausreichend groß bemessen ist, stellt das Absaugen von Kältemittel jedoch kein Problem dar. Demgegenüber ist das Absaugen von Wasserstoff ungünstig, da dieser für den Betrieb des ECV erforderlich ist. Die nachfolgenden Versuche haben jedoch gezeigt, dass durch die Vakuumpumpe nur eine sehr geringe Menge Wasserstoff abgesaugt wird und die Förderrate des ECV nur sehr langsam absinkt. Demnach wird ein Großteil des Wasserstoffs vom ECV auf die Kondensatorseite gefördert, bevor dieser von der Vakuumpumpe abgesaugt wird. Ein weitaus geringerer Anteil des Wasserstoffs muss von Zeit zu Zeit durch Nachdosieren vom Elektrolyseur ersetzt werden. Das Nachdosieren erfolgt »stoßweise«, sodass kurzzeitig viel Wasserstoff zum ECV strömt. Es kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des Wasserstoffs direkt von der Vakuumpumpe wieder abgesaugt wird.

4.4.2 Nachweis der Förderung von Wasserstoff

Zunächst wurde der Nachweis erbracht, dass mit dem ECV Wasserstoff gefördert werden kann. Hierfür wurde der Versuchsstand, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, angefahren. Die Versorgungsspannung des ECV wurde auf 1,2 V eingestellt.

Zwei Phänomene weisen darauf hin, dass Wasserstoff vom ECV gefördert wird: ein Druckanstieg im Kondensator und eine Erhöhung der Stromaufnahme des ECV. In Abbildung 4-13 sind die Messdaten exemplarisch für eine Versuchsfahrt geplottet. Im Diagramm sind die Drücke in Verdampfer und Kondensator (Ordinate links) sowie die Stromaufnahme des ECV (Ordinate rechts) über die Zeit aufgetragen.

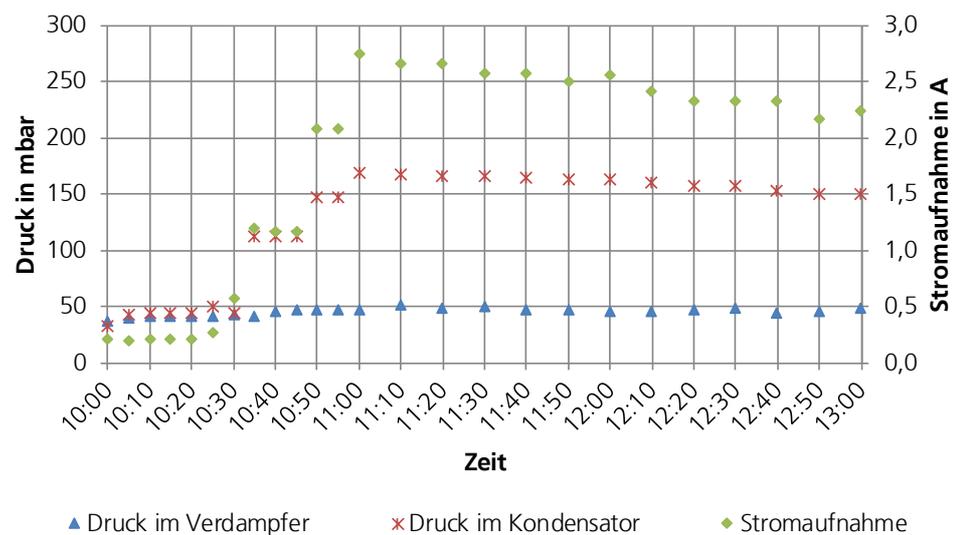


Abbildung 4-13: Nachweis Wasserstoffförderung

Um den Prozess zu starten und einen stabilen Betrieb des ECV erreichen, musste mehrfach Wasserstoff in das System eingespeist werden. Das Zuführen von Wasserstoff ist in den Messdaten anhand der kondensatorseitigen Druckanstiege um 10:30 Uhr, 10:45 Uhr und 10:55 Uhr zu erkennen. Das Drosselventil in der Rückströmleitung zwischen Verdampfer und Kondensator wurde so eingestellt, dass sich ein signifikanter Druckunterschied zwischen Saug- und Druckseite des ECV einstellen konnte. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass sich ab ca.

11:00 Uhr eine näherungsweise konstante Förderrate einstellte. Der leichte Abfall der Stromaufnahme ist bedingt durch das kontinuierliche Absaugen von Leckluft, wodurch auch ein geringer Teil des Wasserstoffs mit abgesaugt wird. Von 10:30 Uhr bis 13:00 Uhr wurde eine konstante Druckdifferenz von etwa 100 mbar aufrechterhalten, was als Beleg für die Wasserstoffförderung zu bewerten ist. Die Stromaufnahme erreichte einen Maximalwert von ca. 2,8 A. Die Stromdichte bei 2,8 A entspricht ca. 0,05 A/cm².

4.4.3 Untersuchung der erforderlichen Wasserstoffkonzentration

Wasserstoff wird zum Betrieb des ECV benötigt, behindert jedoch auch den Kondensationsprozess. Demzufolge ist eine minimale Wasserstoffkonzentration anzustreben. Die erforderliche Konzentration zum Betrieb des ECVs wurde anhand von Versuchen ermittelt. Im Folgenden werden die Ergebnisse von vier Versuchen vorgestellt, in denen schrittweise Wasserstoff zudosiert und die Leistungsaufnahme des ECV beobachtet und dokumentiert wurde.

Die Versuchsparameter sowie die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 4-15 und Tabelle 4-2 dargestellt. Die Versuche wurden mit einer Versorgungsspannung des ECV von 1,2 V durchgeführt. Als Kältemittel wurde Wasser verwendet. Abbildung 4-14 zeigt exemplarisch die Systemdrücke und die Leistungsaufnahme des ECV für den Versuch 1. Zunächst wurde das System evakuiert. Anschließend wurden die Positionen des Nadelventils zur Einregulierung des Saugvolumenstroms der Vakuumpumpe sowie das Drosselventil eingestellt. Während eines Versuchs wurde dem System in ca. 5-Minuten-Schritten Wasserstoff zugeführt, bis sich eine Leistungsaufnahme von ca. 3,5 W eingestellt hat. Eine Leistungsaufnahme von etwa 3 bis 4 W stellt die im Rahmen von vorangegangenen Versuchen maximal erreichte Leistungsaufnahme des hier verwendeten einzelligen ECVs dar. Die Zudosierung von Wasserstoff ist in Abbildung 4-14 deutlich anhand der Druckpeaks im Verdampfer, des Druckanstiegs im Kondensator sowie der Peaks der Leistungsaufnahme des ECV zu erkennen. Zur Vereinfachung des Vergleichs der Ergebnisse für Versuch 1 aus Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 sind in Abbildung 4-15 die Zeitpunkte, an denen Wasserstoff zudosiert wurde, eingetragen.

Bei den Versuchen wurde die Stellung der Nadelventile zur Einregulierung des Saugvolumenstroms der Vakuumpumpe sowie das Drosselventil variiert. Bei den Versuchen 1 und 2 wurden beide Nadelventile auf die erste Position gesetzt. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde das Drosselventil auf die dritte Position eingestellt, sodass sich eine geringere Druckdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer eingestellt hat. Die Position des Vakuumventils wurde nicht verändert. Zwischen den vier Versuchen wurde das System immer vollständig evakuiert, um sämtliche Rückstände an Wasserstoff zu entfernen. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 4-15 zusammengefasst. Zum Betrieb des ECV wurde eine Wasserstoffmenge von 15 und 60 cm³ benötigt. Ferner geht aus den Versuchsergebnisse hervor, dass dem System zum Anfahren des ECV bei einem größeren Öffnungswinkel des Drosselventils (Versuche 3 und 4) weniger Wasserstoff zugeführt werden muss. Die aus dem größeren Öffnungswinkel resultierende kleinere Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator lässt mehr Wasserstoff auf die Verdampferseite zurückströmen, sodass eher eine ausreichende Wasserstoffkonzentration saugseitig erreicht wird. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich eine Mindestkonzentration an Wasserstoff von 16 bis 17 Mol-% saugseitig zum ECV bestimmen (siehe Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Versuchsparameter und Ergebnisse zur erforderlichen Wasserstoffkonzentration

Ver- such	H ₂ Füll- menge cm ³	Verdampferdruck		H ₂ -Kon- zentration vor ECV Mol-%	Kondensator- druck nach Befüllung mbar	Position Drossel -
		Vor H ₂ - Befül- lung mbar	Nach H ₂ - Befül- lung mbar			
1	40	40	53	24,5	184	1
2	60	39	47	17,0	163	1
3	15	42	50	16,0	61	3
4	25	42	57	26,3	76	3

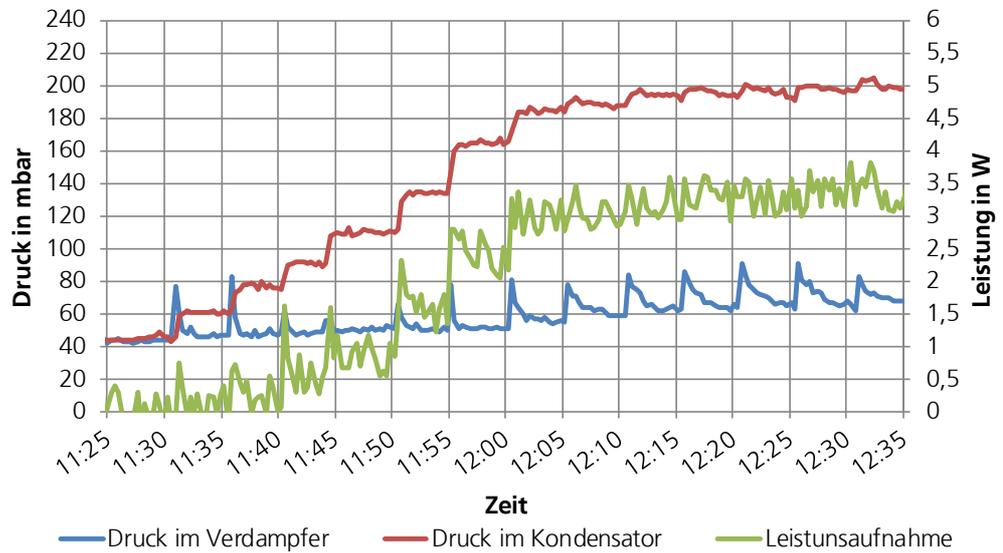


Abbildung 4-14: Versuch 1 – Systemdrücke und Leistungsaufnahme des ECV

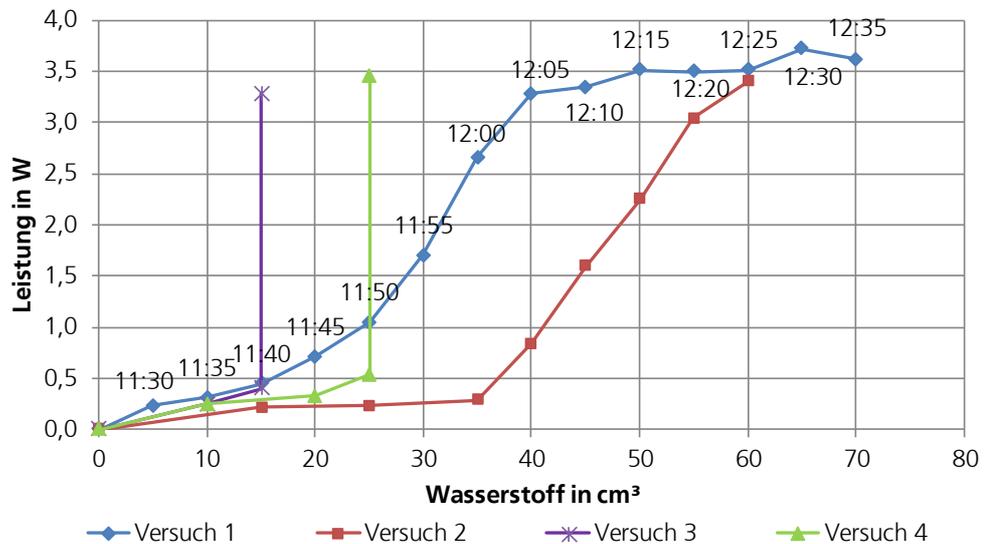


Abbildung 4-15: Versuchsergebnisse zur Bestimmung der erforderlichen Wasserstoffkonzentration

Abschließend wurden Untersuchungen mit einem deutlich höheren Systemdruck, von ca. 500 mbar, durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war eine Untersuchung, ob die erforderliche Wasserstoffkonzentration bei höherem Systemdruck in der gleichen Größenordnung liegt oder evtl. wesentlich geringer ist. Dies

könnte im Hinblick auf andere Kältemittel mit höheren Dampfdrücken ein Vorteil sein. Der Grund hierfür ist, dass bei gleicher Wasserstofffüllmenge eine geringere Wasserstoffkonzentration resultiert.

Bei dem Versuch startete der Prozess nachdem ca. 86 cm^3 Wasserstoff zudosiert wurden. Der Verdampferdruck ist dabei von 500 mbar auf 843 mbar angestiegen. Die H_2 -Konzentration im Verdampfer entspricht dabei 40,7 Mol-% und ist somit deutlich höher als bei den zuvor durchgeführten Versuchen mit einem Systemdruck im Bereich von 40 mbar. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt; die Ergebnisse ließen sich reproduzieren.

Die Versuche mit einem erhöhten Systemdruck haben gezeigt, dass auch eine höhere Wasserstoffkonzentration zum Betrieb des ECV erforderlich ist, als bei niedrigen Drücken.

4.4.4 Einfluss der Versorgungsspannung auf die Förderrate

Um den Einfluss der Versorgungsspannung auf die Förderrate des ECVs bewerten zu können, wurden drei Versuche mit dem einzelligen ECV durchgeführt. Die Messergebnisse werden nachfolgend vorgestellt und diskutiert.

Der Versuchsstand wurde wie in Kapitel 4.2 beschrieben angefahren. Es wurde solange Wasserstoff zudosiert, bis sich eine konstante Förderleistung des ECVs einstellte. Die Spannung betrug zunächst auf 1,2 V und wurde anschließend schrittweise in 0,1 V-Schritten verringert. Die Stromaufnahme des ECV sollte sich proportional zur Förderrate an Wasserstoff verhalten und wurde indirekt über den Druckanstieg im Kondensator ermittelt.

In dem Diagramm der Abbildung 4-16 sind die Drücke in Verdampfer und Kondensator in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Der Druck im Kondensator sinkt mit sinkender Spannung näherungsweise linear ab. Die Messkurven der Versuche 2 und 3 liegen sehr nah beieinander, während die Messkurve von Versuch 1 deutlich von den anderen beiden Versuchen abweicht. Die Ursache hierfür ist, dass bei Versuch 1 das Drosselventil weiter geöffnet war, als bei den Versuchen 2 und 3.

Des Weiteren ist aus Abbildung 4-16 zu erkennen, dass sich die Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator mit abnehmender Spannung verringert.

Bei den Versuchen 2 und 3 steigt der Verdampferdruck mit sinkender Spannung. Mit abnehmender Spannung lässt die Saugleistung auf der Verdampferseite nach, wodurch der Druck im Verdampfer ansteigt. In Versuch 1 bleibt der Verdampferdruck nahezu konstant, da das Drosselventil stärker geöffnet ist.

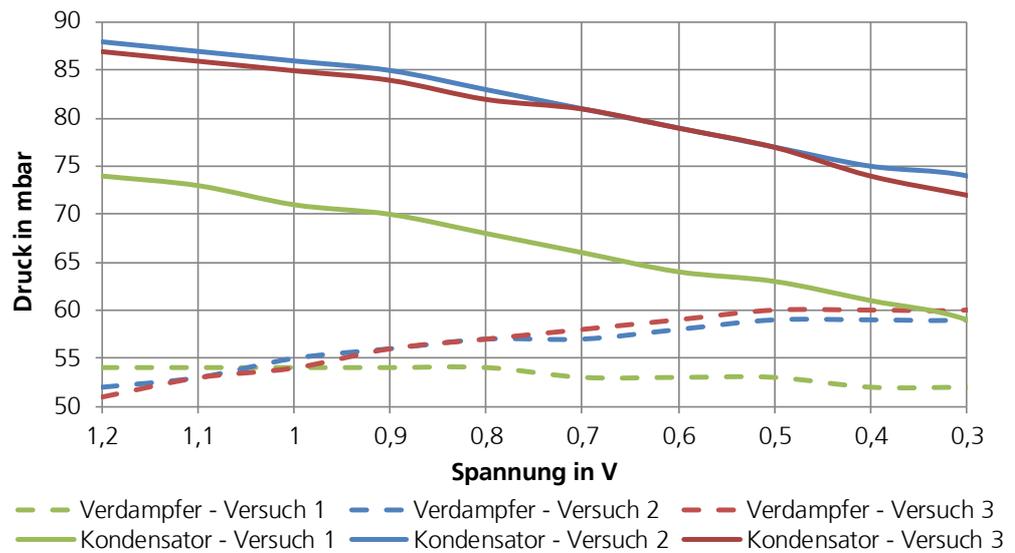


Abbildung 4-16: Spannungs-Druck-Kurven

Abbildung 4-17 zeigt die Strom- und Leistungsaufnahme des ECV, aufgetragen über der Zellspannung. Auch hier ist eine näherungsweise lineare Abnahme mit sinkender Zellspannung zu erkennen.

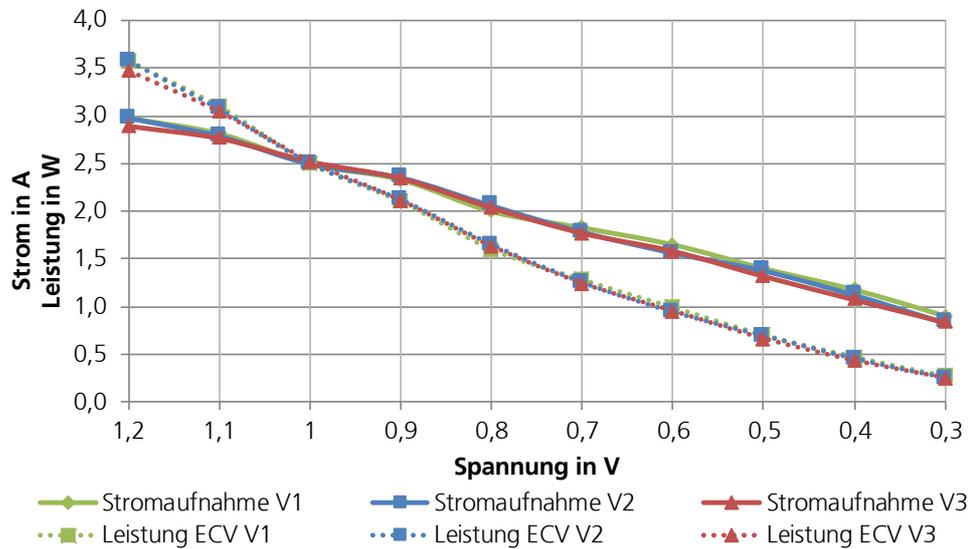


Abbildung 4-17: Spannungs-Strom-Kurven und Spannungs-Leistungs-Kurven

4.4.5 Versuche mit Wasser als Kältemittel

In einem nächsten Schritt wurde in diverse Versuchsfahrten untersucht, ob der ECV Wasserdampf fördern kann. Während der Versuche wurde optisch überprüft, ob Wasserdampf im Kondensator auskondensiert. Im Rahmen der Versuche wurden verschiedene Kondensator- und Verdampfertemperaturen sowie Drücke gefahren.

Die ersten Versuche blieben zunächst ergebnislos, es konnte kein Kondensatausfall im beobachtet werden. Als mögliche Ursachen kamen in Betracht:

1. Es wird kein Wasserdampf gefördert.
2. Das Kältemittel Wasser, welches in der flüssigen Phase durch den ECV »geschleppt« wurde, dampft kondensatorseitig nicht von der Membran ab und strömt demzufolge nicht in den Kondensator.
3. Dem ECV wird verdampferseitig nicht genügend Kältemittel angeboten.
4. Es liegen keine Kondensationsbedingungen im Kondensator vor, da die Konzentration der nicht-kondensierbaren Gase im Kondensator zu hoch bzw. die Kühlwassertemperatur nicht niedrig genug ist.

Mit dem Ziel die Ursachen zu identifizieren, wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Diese werden nachfolgend beschrieben.

Temperierung des ECV

Zunächst wurde untersucht, ob eine gezielte Temperierung des ECV oberhalb der Kondensatortemperatur erforderlich ist, damit das Wasser von dem Elektrolyten auf der Kondensatorseite des ECV abdampft und zum Kondensator strömen kann. Zu diesem Zweck wurden mehrere Versuchsfahrten durchgeführt. Die Ergebnisse einer dieser Versuchsfahrten werden im Folgenden exemplarisch vorgestellt.

Die Versuchsparameter waren wie folgt:

- Verdampfertemperatur: 40 °C
- Kondensatortemperatur: 42 °C
- Temperatur ECV: ca. 47 °C
- Spannung ECV: 1,2 V

Der Kondensatordruck wurde so eingeregelt, dass dieser höher als der Satteldampfdruck des Wasserdampfs im Kondensator war, jedoch geringer als der Satteldampfdruck im ECV. Die Temperatur im Kondensator wurde mit Hilfe des Thermostates eingestellt. Es wurde ein Labor-Glaskolben als Kondensator verwendet. Der ECV wurde während des Versuchs mit einem Heißluftfön auf eine Temperatur von etwa 47 °C erwärmt. Die Temperatur des ECV wurde mit einem Thermoelement ermittelt, welches in der Mitte des Stacks in einem Kühlkanal platziert wurde. Der Wärmeübergang zwischen dem Thermoelement und dem ECV wurde durch Kupferpaste verbessert. Die Temperatur des ECV darf nicht zu hoch gewählt werden, da der Wasserdampf vom Verdampfer kommend auf der Niederdruckseite des ECV am Elektrolyt kondensieren muss. Der Elektrolyt stellt jedoch eine starke Säure dar wobei das freie Kation H^+ durch Solvatisierung seine Ladungsdichte erniedrigt, sodass verschiedene Hydronium-Ionen von H_3O^+ bis $H_9O_4^+$ vorliegen. Durch die Solvathülle wird der Taupunkt abgesenkt, sodass der Wasserdampf auch bei Temperaturen oberhalb der Sättigungstemperatur, bezogen auf den Verdampfendruck, kondensieren kann. Die Taupunktabsenkung ist

proportional zur Säurestärke des Elektrolyts – je saurer der Elektrolyt, desto stärker ist die Taupunktabenkung.

In Abbildung 4-18 sind die Messdaten des Versuchs dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die Systemdrücke und -temperaturen über der Zeit aufgetragen. Im unteren Teil, mit eigener Ordinate, ist die Leistungsaufnahme des ECV zu sehen. Die Drücke und Temperaturen wurden von der Messdatenerfassung in Sekundenschritten und die Stromaufnahme des ECV händisch in fünf-Minutenschritten aufgezeichnet. Kurzzeitige Schwankungen der Leistungsaufnahme können nicht erfasst werden.

Die blaue Kurve entspricht dem gemessenen Druck im Verdampfer und die gestrichelte blaue Kurve dem Sattedampfdruck entsprechend der Temperatur im Verdampfer. Die rote Kurve entspricht dem gemessenen Druck im Kondensator und die gestrichelte rote Kurve dem Sattedampfdruck entsprechend der Temperatur im Kondensator. Der Temperaturverlauf des ECV wird durch die grüne Kurve dargestellt. Die orangene Kurve ist der Verlauf des Sattedampfdruckes entsprechend der gemessenen Temperatur des ECV. Die gestrichelte orangene Kurve ist der Sollwert für den Sattedampfdruck entsprechend der Temperaturvorgabe für den ECV von 47 °C. Da der ECV händisch mit einem Heißluftfön temperiert wurde, schwankt die Temperatur leicht.

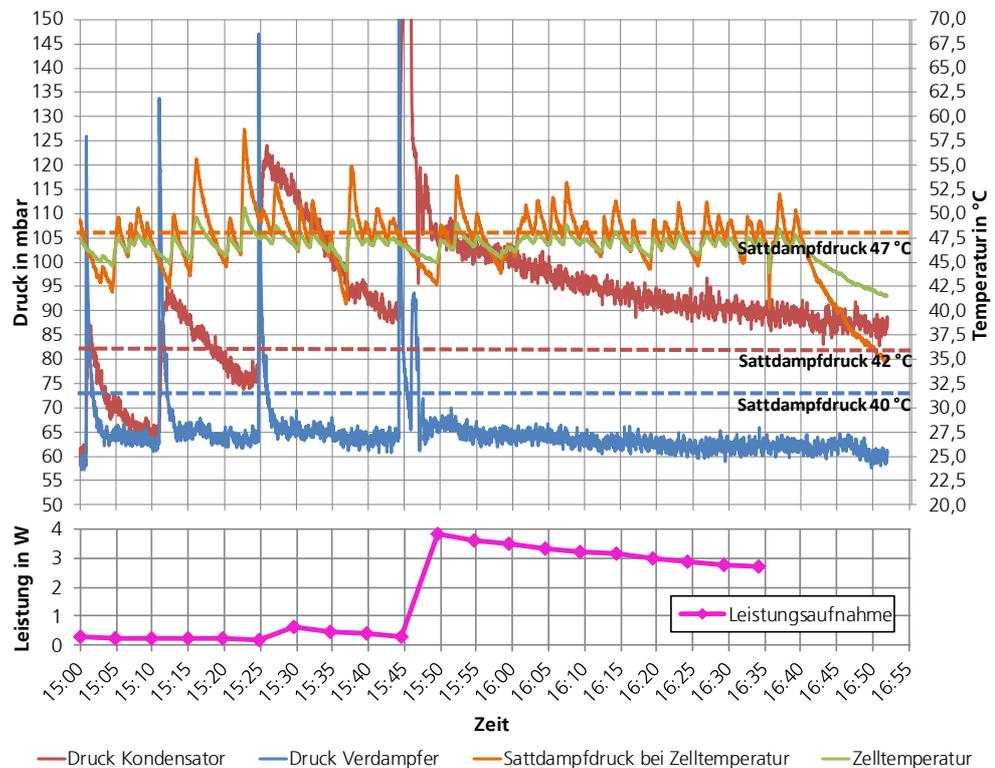


Abbildung 4-18: Prozessdrücke und -temperaturen sowie Leistungsaufnahme des ECVs während der Versuchsfahrt mit temperiertem ECV (Verdampfertemperatur: 40 °C, Kondensatortemperatur: 42 °C, Temperatur ECV: ca. 47 °C, Spannung: 1,2 V)

Der Versuchsstand wurde in Betrieb genommen und es wurde viermal Wasserstoff zugeführt. Diese Wasserstoffzufuhr verursachte die Druck-Peaks auf der Verdampferseite um 15:01 Uhr, 15:11 Uhr, 15:25 Uhr und 15:45 Uhr und die gleichzeitigen Druckanstiege auf der Kondensatorseite. Da der zugeführte Wasserstoff direkt auf die Kondensatorseite gefördert wurde, sank der Druck im Verdampfer im weiteren Zeitverlauf schnell wieder ab. Erst um ca. 15:50 Uhr, nachdem zum vierten Mal Wasserstoff zugeführt wurde, stellte sich ein kontinuierlicher Betrieb des ECVs ein. Die Leistungsaufnahme des ECV betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 4 W, die Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator 40 mbar. Der Verdampferdruck betrug ca. 65 mbar und der Kondensatordruck ca. 105 mbar. Sowohl die Leistungsaufnahme des ECV als auch der Verdampfer- und Kondensatordruck sinken im zeitlichen Verlauf allmählich ab, wobei der Verdampferdruck nur leicht sinkt. Dieses Verhalten wurde auch bei allen weiteren

Versuchen festgestellt. Es wird vermutet, dass ein Teil des Wasserstoffs von der Vakuumpumpe aus dem System mit der Leckluft ausgetragen wird.

Der Verdampferdruck liegt leicht unterhalb des Satttdampfdrucks im Verdampfer. Dies weist auf die Förderleistung des ECV hin. Im Zeitraum zwischen 15:45 Uhr und 16:35 Uhr sind die Betriebsbedingungen so eingestellt, dass der ECV das Arbeitsfluid komprimieren sollte und es zu einer Kondensation im Kondensator kommen müsste. Bei diesem Versuch gelang es jedoch nicht, Wasserdampf im Kondensator zu kondensieren. Auch die weiteren Versuche mit unterschiedlich temperiertem ECV blieben ergebnislos. Es scheint, dass die Zelltemperatur keinen oder zumindest keinen signifikanten Einfluss auf die Förderleistung von Wasserdampf besitzt.

Allerdings ist nicht auszuschließen, dass andere Ursachen wie beispielweise eine zu hohe Wasserstoffkonzentration im Kondensator die Kondensation behindern.

Unterkühlung des Kondensators

Mit dem Ziel den Nachweis zu erbringen, dass mit dem ECV Wasserstoffdampf gefördert werden kann, wurden Versuche mit stark unterkühltem Kondensator durchgeführt. In dem nachfolgend beschriebenen Versuch wurde der Kondensator auf eine Temperatur von 20 °C eingestellt, die Verdampfertemperatur betrug 32 °C. Somit war der Kondensator 12 °C kühler als der Verdampfer. Die Temperatur des ECV wurde auf eine Temperatur von ca. 28 °C eingeregelt und der Versuch wurde mit einer Zellspannung des ECV von 1,2 V durchgeführt. Bei diesem Versuch diente ein Labor-Glaskolben als Kondensator. In dem Diagramm der Abbildung 4-19 sind die Messdaten des Versuches aufgetragen.

Anhand der Druckdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer sowie anhand der Leistungsaufnahme des ECV ist erkennbar, dass der ECV zwischen etwa 14:40 Uhr und 16:00 Uhr kontinuierlich förderte. Wie auch bei dem in Abbildung 4-18 dargestellten Versuch, nimmt die Förderrate bzw. die Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator langsam ab, was auf das kontinuierliche Evakuieren des Systems und den damit verbundenen Wasserstoffaustrag zurückzuführen ist.

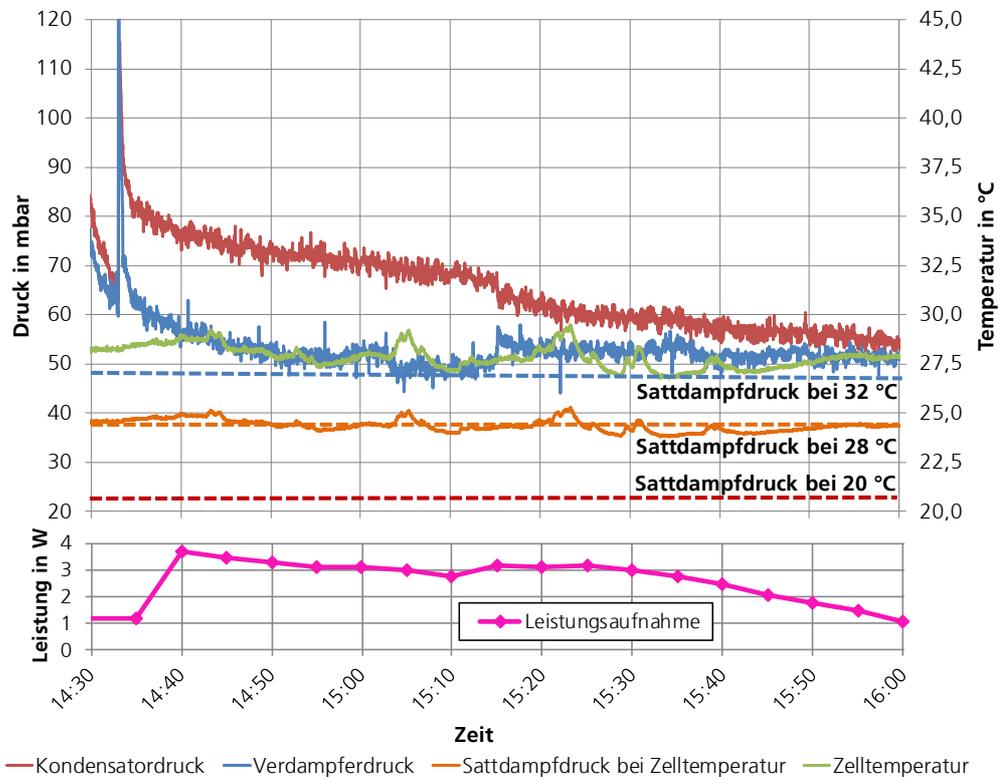


Abbildung 4-19: Prozessdrücke und -temperaturen sowie Leistungsaufnahme des ECV während der Versuchsfahrt mit unterkühltem Kondensator (Verdampfertemperatur: 32 °C, Kondensatortemperatur: 20 °C, Temperatur ECV: ca. 28 °C, Spannung: 1,2 V)

Während des Versuchs konnte Wasserdampf im Kondensator auskondensiert werden. Der ECV förderte den Wasserdampf, wobei die Förderhöhe etwa 20 mbar betrug. Es wurde somit der Nachweis erbracht, dass ein ECV prinzipiell zur Förderung von Wasserdampf einsetzbar ist. Allerdings kann noch nicht von einem „Kälteprozess“ gesprochen werden, da die Kondensatortemperatur niedriger als die Verdampfertemperatur war.

Erhöhung des Kondensatordrucks zur Verbesserung der Kondensationsbedingungen

Mit weiteren Versuchen wurde untersucht, ob die Kondensationsbedingungen durch Erhöhung des Kondensatordrucks verbessert werden können. Hierzu wurde zunächst bei dem jeweiligen Versuch der Druck im Kondensator erhöht, indem das Drosselventil im Bypass zum ECV weiter geschlossen wurde. Dies führte jedoch dazu, dass zu wenig Wasserstoff aus dem Kondensator auf die Saugseite des ECV zurückströmte und die Stromaufnahme des ECV schnell auf Werte unterhalb 0,5 A und somit die Förderrate absank. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, musste bei den Versuchen mehrfach Wasserstoff nachdosiert werden, was wiederum zu einem Anstieg der Wasserstoffkonzentration im System führte und somit die Kondensationsbedingungen eher verschlechterte. In Abbildung 4-20 ist der Anteil nicht-kondensierbarer Gase über dem Kondensatordruck für diverse Versuche aufgetragen. Dieser Anteil steigt mit dem Kondensatordruck an. Eine Erhöhung des Kondensatordrucks hat bei dem System nicht zu einer Verbesserung der Kondensationsbedingungen geführt.

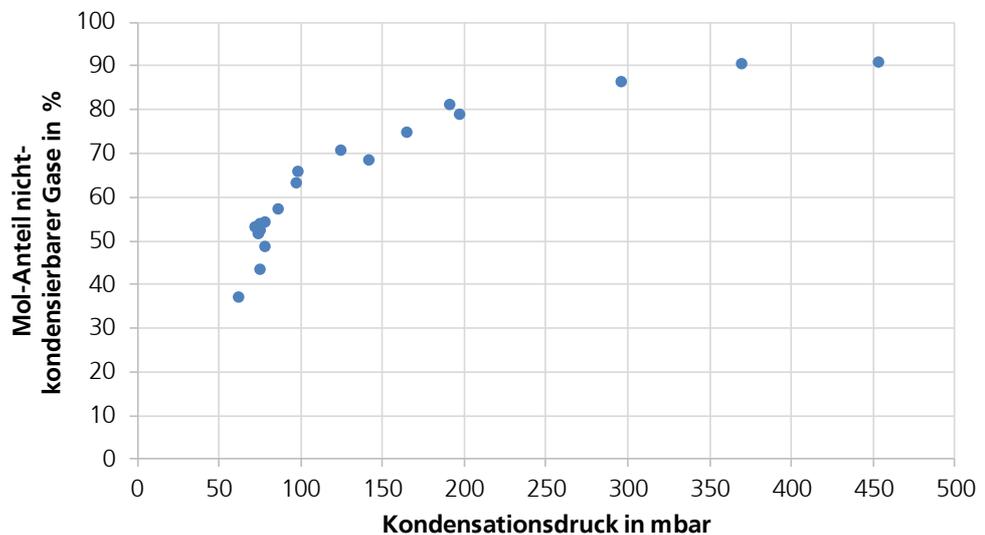


Abbildung 4-20: Anteil nicht-kondensierbarer Gase in Abhängigkeit des Kondensatordrucks

Reduzierung des Anteils an nicht-kondensierbaren Gasen im System

Im Rahmen von Kapitel 3 wurde der Einfluss nicht-kondensierbarer Gase auf die Kondensation sowie auf das verdampferseitige Wasserdampfangebot bzw. die erreichbare Transportzahl des ECV theoretisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wasserstoffkonzentration einen großen Einfluss auf die Transportzahl und die erforderliche Kondensationstemperatur besitzt. Ein Optimierungsziel besteht somit darin, den Prozess mit einer möglichst geringen Wasserstoffkonzentration zu betreiben. Dies wurde mit den nachfolgenden Versuchen untersucht, wobei der Wasserstoff in möglichst geringen Mengen dem System zudosiert wurde. Nachdem der ECV zu fördern begann, wurde zudem mit Hilfe der Vakuumpumpe der Systemdruck soweit wie möglich abgesenkt, ohne dass die Leistungsaufnahme des ECV einbrach. Die Konzentration an Wasserstoff bzw. an nicht-kondensierbaren Gasen wurde somit auf ein Minimum reduziert. Der Saugstrom der Vakuumpumpe wurde dabei mit Hilfe eines Nadelventils »feinjustiert«. Bei diesem Vorgehen war es möglich, Wasserdampf gegen einen höheren Druck vom Verdampfer in den Kondensator zu fördern und bei Kondensatortemperaturen oberhalb der Verdampferemperatur zu kondensieren. Demnach wurde mit dem Versuchsaufbau ein funktionsfähiger Kälteprozess realisiert.

Einfluss der Kondensatorgeometrie

Bei den Versuchen mit den verschiedenen Kondensatoren stellte sich heraus, dass das Koaxialrohr mit dem »großen« Durchmesser zu den besten Ergebnissen führte. Dies zeigte sich dadurch, dass größere Temperaturdifferenzen zwischen Verdampfer und Kondensator erreicht bzw. bei höheren Temperaturen kondensiert werden konnte. Mit dem Labor-Glaskolben war es nicht möglich, oberhalb der Verdampferemperatur zu kondensieren. Ein Vorteil des Koaxialrohrs mit dem »großen« Durchmesser war, dass dieses direkt mit dem ECV verbunden werden konnte und das Verbindungsstück zum temperierten Teil des Kondensators einen deutlich größeren Querschnitt aufwies, als die Kunststoffleitungen mit denen die anderen beiden Kondensatoren (Labor-Glaskolben und Koaxialrohr mit »kleinem« Durchmesser) mit dem ECV verbunden wurden. Hierdurch wurden Druckverluste zwischen ECV und Kondensator vermindert, was sich positiv auf die Kondensationsbedingungen auswirkte.

Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Kondensation am Eintritt des Kondensators startet. Das Kondensat breitet sich während der Versuchsdauer nur sehr langsam über die gesamte Länge des Koaxialrohrs bzw. im gesamten Glaskolben aus (vgl. Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22). Auch nach längerer Zeit ist deutlich mehr Kondensat am Eintritt in den Kondensator zu sehen. Da die Kühlleistung des Kühlkreises (Thermostat) deutlich größer als die abzuführende Wärmeleistung im Kondensator ist, kann für den gesamten Kondensator von einer homogenen Temperaturverteilung ausgegangen werden. Somit ist der beschriebene Effekt nicht auf unterschiedliche Wandtemperaturen im Kondensator zurückzuführen. Durch die Kondensation des Wasserdampfs am Eintritt des Kondensators steigt der Anteil an Wasserstoff im Gas-Dampf-Gemisch, sodass auch die erforderliche Kondensationstemperatur abnimmt und die Kondensation erschwert. Ein weiterer Aspekt ist, dass am Eintritt in den Kondensator Verwirbelungen entstehen, welche den Wärmeübergang und damit die Kondensationsbedingungen verbessern (vgl. Kapitel 3.2).

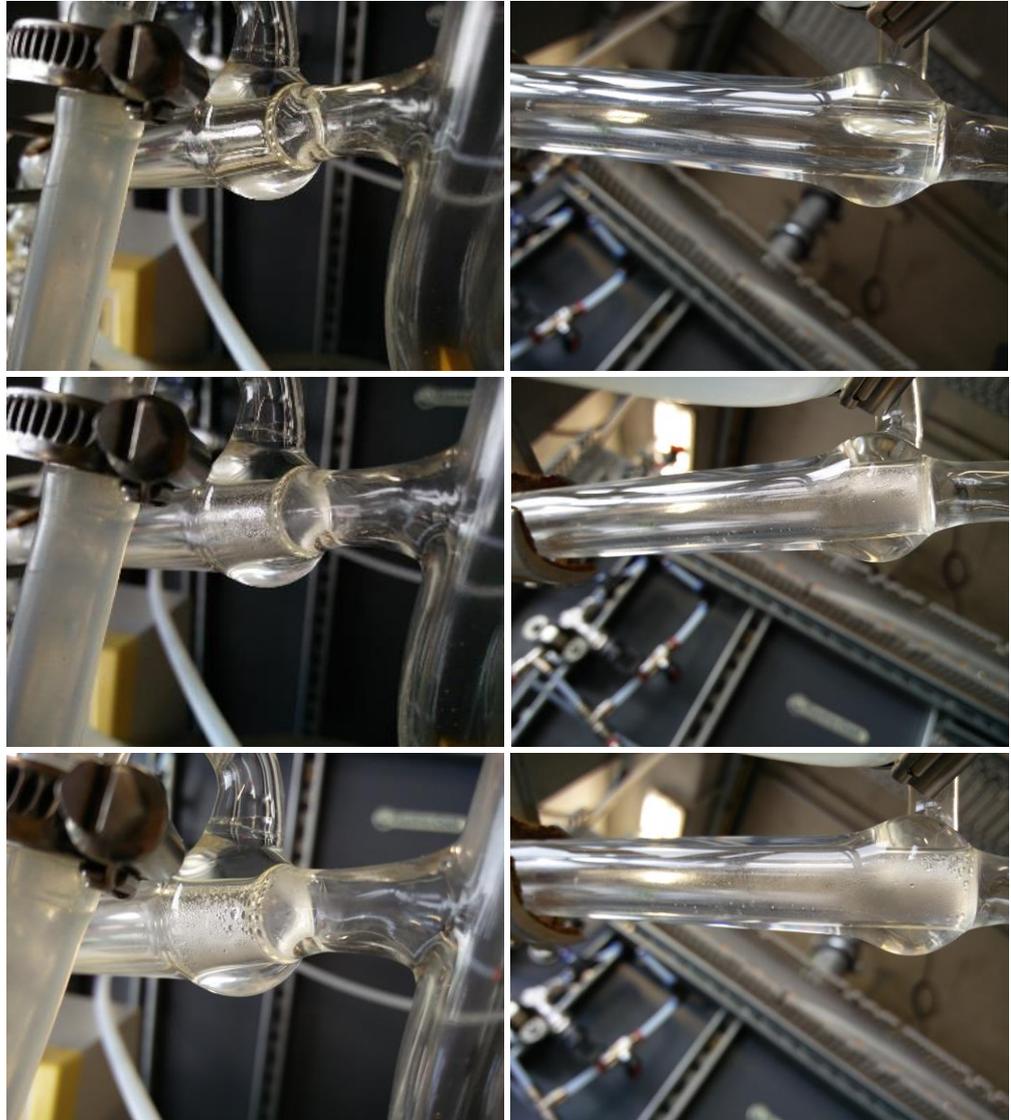


Abbildung 4-21: Typischer Verlauf der Kondensatbildung im »großen« Koaxialrohr



Abbildung 4-22: Kondensatbildung im Labor-Glaskolben; links: vereinzelt kleine Kondensattröpfchen im Glaskolben, rechts: Kondensatbildung am Eintritt in den Kondensator (die Aufnahmen wurden jeweils um 14:18 Uhr aufgenommen)

Auswertung diverser Versuchsfahrten mit variierenden Betriebsbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von diversen Versuchsfahrten vorgestellt, bei denen Wasserdampf im Kondensator auskondensiert werden konnte und gleichzeitig die Kondensatortemperatur höher als die Verdampferemperatur war. Die vorgestellten Versuche wurden alle mit dem »großen« Koaxialrohr durchgeführt.

In Tabelle 4-3 sind die Versuchsparameter und Ergebnisse von 21 Versuchen aufgeführt. Der obere Teil von Tabelle 4-3 listet die Daten der Verdampferseite und der untere Teil die Betriebsparameter im Kondensator bei einsetzender Kondensation auf. Die Wasserdampfpartialdrücke in Verdampfer und Kondensator wurden entsprechend der eingestellten Temperaturen und auf Basis der Dampf tabel

für Wasserdampf bestimmt. Die angegebenen Dampfdrücke im Kondensator beziehen sich auf den Zeitpunkt bei einsetzender Kondensation. Als weiterer Parameter ist in Tabelle 4-3 die theoretisch erreichbare Transportzahl des ECV angegeben. Diese wurde auf Basis der Stoffzusammensetzung im Verdampfer bzw. dem daraus resultierenden Kältemittelmassenstrom zum ECV, analog zu der in Kapitel 3 beschriebenen Vorgehensweise, bestimmt.

In Abbildung 4-23 sind für die verschiedenen Versuche die Partialdrücke von Wasserdampf sowie die Partialdrücke der nicht-kondensierbaren Gase (Ordinate links), welche zusammen den Gesamtdruck im Kondensator ergeben, sowie die erzielte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer bei einsetzender Kondensation (Ordinate rechts) dargestellt. In Abbildung 4-24 sind zudem für die Versuche die Mol-Anteile an nicht-kondensierbaren Gasen (Ordinate links) aufgetragen.

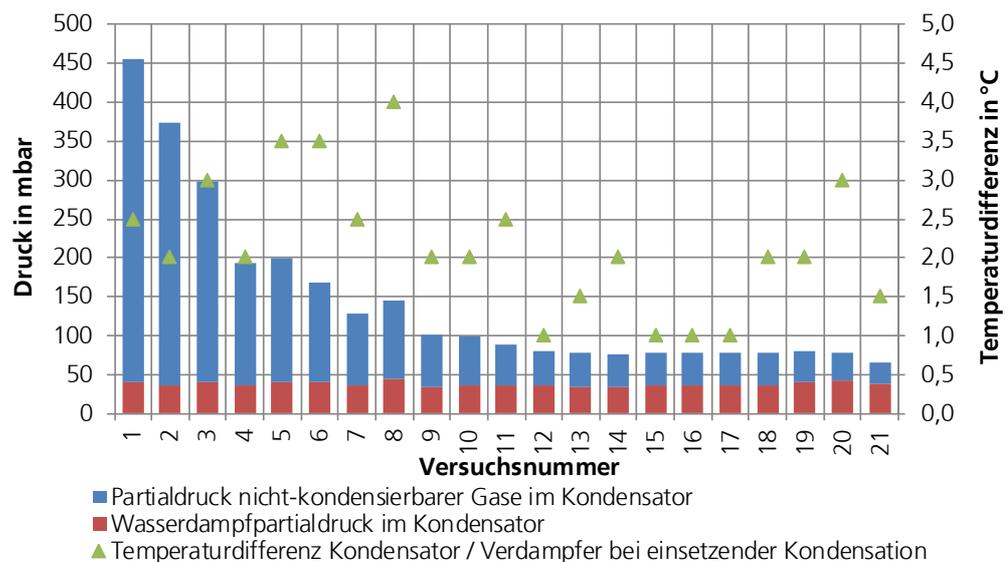


Abbildung 4-23: Partialdrücke von Wasserdampf und nicht-kondensierbaren Gasen sowie die erzielte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer bei einsetzender Kondensation; Versuche sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase

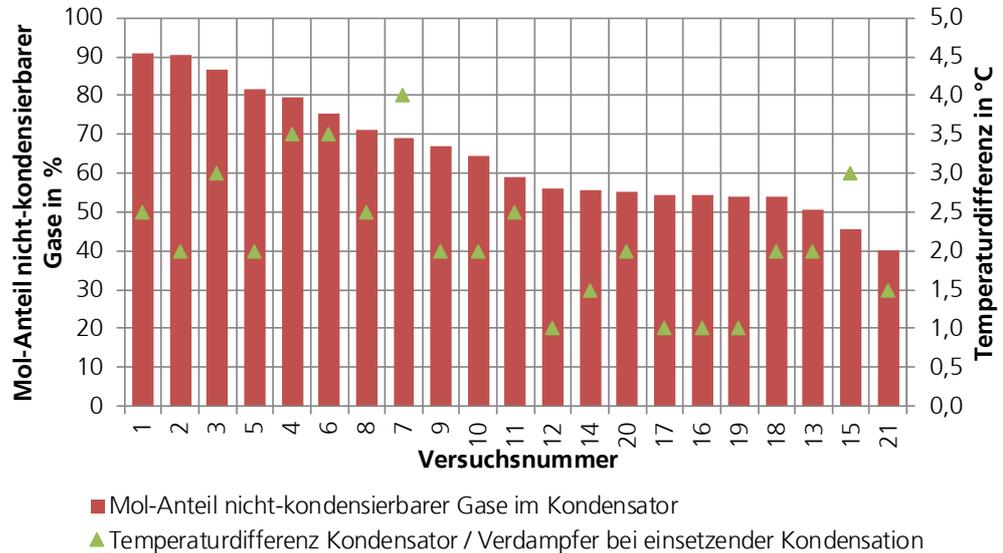


Abbildung 4-24: Mol-Anteil nicht kondensierbarer Gase sowie die erzielte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer bei einsetzender Kondensation; Versuche sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase

Der Kondensatordruck variiert zwischen etwa 65 und 450 mbar, der Molanteil nicht-kondensierbarer Gase zwischen ca. 40 und 90 %. Die maximal erreichte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer beträgt 4 K. Anhand der Daten lassen sich zunächst keine Korrelationen erkennen. Es wurde erwartet, dass ein geringerer Mol-Anteil an nicht-kondensierbaren Gasen tendenziell zu einer höheren erreichbaren Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer führen würde. Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund wurde geprüft, ob die Messdaten zu den in Kapitel 3 theoretisch berechneten Kondensationstemperaturen passen. Hierfür werden exemplarisch die Versuchsergebnisse von 11 Versuchen mit unterschiedlichen Betriebsparametern in das in Abbildung 3-5 dargestellte Diagramm (siehe Kapitel 3, S. 38) mit den berechneten Kondensationstemperaturen von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch, bestehend aus H_2O und H_2 , in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H_2 und des Kondensatordrucks eingetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-25 dargestellt. Die Versuchsergebnisse korrelieren mit den rechnerisch bestimmten Werten.

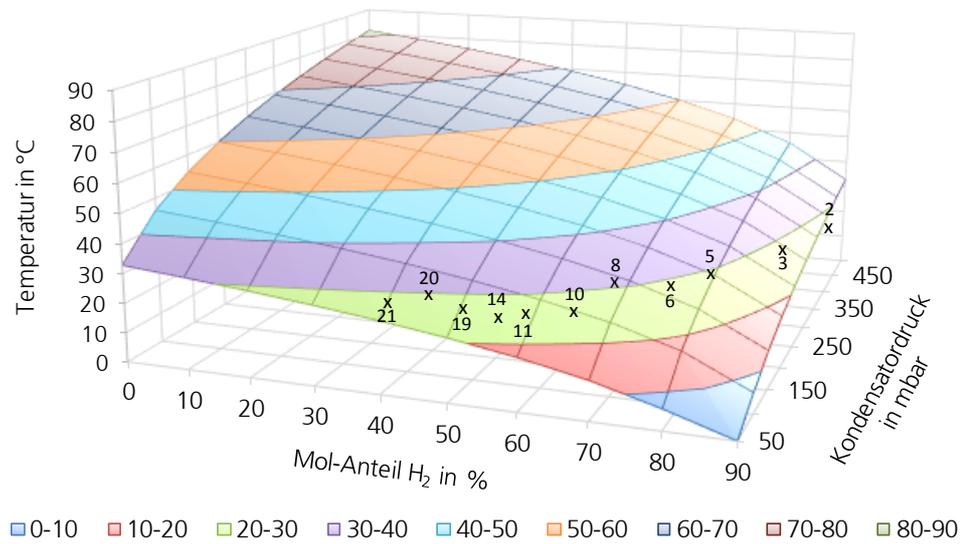


Abbildung 4-25: Vergleich der gemessenen (Versuch 4, 7, 9, 15, 19 und 21; vgl. Tabelle 4-3) und berechneten Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H₂O und H₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H₂ und des Kondensatordrucks (berechnete Werte analog zu Abbildung 3-5)

Tabelle 4-3: Versuchsergebnisse sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase

Daten Verdampfer					
Versuch	Startwert	Werte bei einsetzender Kondensation			
	Verdampfer-temperatur (konstant)	Verdampfer-druck	Wasserdampf-partialdruck im Verdampfer (berechnet)	Mol-Anteil nicht-kondensierbarer Gase im Verdampfer	Transporzahl (berechnet)
	°C	mbar	mbar	%	-
1	27,0	96,0	35,6	37,1	0,66
2	25,0	67,0	31,6	47,2	0,39
3	26,0	73,0	33,6	46,0	0,41
4	25,0	63,0	31,6	50,2	0,33
5	26,0	76,0	33,6	44,2	0,45
6	26,0	90,0	33,6	37,3	0,65
7	25,0	78,0	31,6	40,6	0,55
8	27,0	73,0	35,6	48,8	0,36
9	24,0	98,0	29,8	30,4	0,94
10	25,0	96,0	31,6	32,9	0,82
11	25,0	59,0	31,6	53,6	0,27
12	26,0	75,0	33,6	44,7	0,44
13	25,0	65,0	31,6	48,7	0,36
14	24,0	69,0	29,8	43,2	0,48
15	26,0	72,0	33,6	46,6	0,40
16	26,0	71,0	33,6	47,3	0,39
17	26,0	70,0	33,6	47,9	0,37
18	25,0	61,0	31,6	51,9	0,30
19	27,0	76,0	35,6	46,8	0,39
20	27,0	66,0	35,6	53,9	0,27
21	27,0	56,0	35,6	63,6	0,15

Daten Kondensator								
Versuch	Startwert	Werte bei einsetzender Kondensation						
	Kondensator-temperatur	Kondensator-temperatur	Temperatur-differenz Kondensator / Verdampfer	Kondensator-druck	Druckdifferenz Kondensator / Verdampfer	Wasserdampf-partialdruck im Kondensator	Partialdruck nicht-kondensierbarer Gase im Kondensator	Mol-Anteil nicht-kondensierbarer Gase im Kondensator
	°C	°C	°C	mbar	mbar	mbar	mbar	%
1	42,0	29,5	2,5	456,0	360,0	41,2	414,8	91,0
2	40,0	27,0	2,0	373,0	306,0	35,6	337,4	90,5
3	41,0	29,0	3,0	299,0	226,0	40,0	259,0	86,6
4	40,0	27,0	2,0	194,0	131,0	35,6	158,4	81,7
5	41,0	29,5	3,5	200,0	124,0	41,2	158,8	79,4
6	41,0	29,5	3,5	168,0	78,0	41,2	126,8	75,5
7	40,0	27,5	2,5	128,0	50,0	36,7	91,3	71,4
8	43,0	31,0	4,0	145,0	72,0	44,9	100,1	69,1
9	26,0	26,0	2,0	101,0	3,0	33,6	67,4	66,8
10	27,0	27,0	2,0	100,0	4,0	35,6	64,4	64,4
11	40,0	27,5	2,5	89,0	30,0	36,7	52,3	58,8
12	27,0	27,0	1,0	81,0	6,0	35,6	45,4	56,1
13	40,0	26,5	1,5	78,0	13,0	34,6	43,4	55,7
14	26,0	26,0	2,0	75,0	6,0	33,6	41,4	55,3
15	27,0	27,0	1,0	78,0	6,0	35,6	42,4	54,4
16	27,0	27,0	1,0	78,0	7,0	35,6	42,4	54,4
17	27,0	27,0	1,0	77,0	7,0	35,6	41,4	53,8
18	27,0	27,0	2,0	77,0	16,0	35,6	41,4	53,8
19	42,0	29,0	2,0	81,0	5,0	40,0	41,0	50,6
20	42,0	30,0	3,0	78,0	12,0	42,4	35,6	45,7
21	42,0	28,5	1,5	65,0	9,0	38,9	26,1	40,2

Es ist anzumerken, dass mit dem vorhandenen Setup die exakte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse häufig nicht möglich war. Bei einigen Versuchen mit nahezu

identischen Betriebsparametern musste der Kondensator deutlich unter die Verdampferemperatur temperiert werden, um den Kondensationspunkt zu erreichen, obwohl zuvor bei einer Temperatur oberhalb der Verdampferemperatur kondensiert werden konnte. Eine mögliche Ursache hierfür könnte ein unterschiedlicher Befeuchtungsgrad der Membran sein, was zu unterschiedlichen Transportzahlen des ECV führt. Hier sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um den Einfluss des Befeuchtungsgrads auf die Förderleistung des ECV zu beurteilen.

4.4.6 Versuche mit Methanol als Kältemittel

Die Versuche mit Methanol als Kältemittel wurden analog zu den Versuchen mit Wasserdampf durchgeführt. Da die Membran des ECV mit Wasser befeuchtet werden muss, wurde für die Versuche eine Methanol-Wasser Lösung angesetzt. Es wurden Versuche mit Methanol-Massen-Anteilen von 10 % und 60 % durchgeführt. Die Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuche, bei denen Kondensat angefallen ist und die Temperatur im Kondensator oberhalb der Verdampferemperatur lag, sind in Tabelle 4-4 aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen ein leicht verbessertes Bild im Vergleich zu den Versuchen mit Wasser. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer, bei der es zur Kondensation kam, konnte von 4 K mit Wasser auf 5 K mit Methanol-Wasser Lösung gesteigert werden. Ferner konnte optisch (qualitativ) festgestellt werden, dass gegenüber den Versuchen mit reinem Wasserdampf signifikant mehr Kondensat in der selben Zeit gewonnen werden konnte. Dies entspricht auch der von Catalano et al. genannten, höheren Transportzahl für Methanol mit Werten zwischen 5 und 20. Für Wasser werden Werten von 2 bis 3 beziffert.

Allerdings zeigte sich auch bei den Versuchen mit Methanol als Kältemittel, dass mit dem vorhandenen Setup die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht gegeben ist. Dies ist beispielsweise anhand der Versuchsergebnisse von Versuch 1 und Versuch 2 erkennbar. Hier sind die Versuchsparameter nahezu identisch. Jedoch wurde bei Versuch 1 eine Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator bei einsetzender Kondensation von 5 K detektiert, wohingegen die Temperaturdifferenz bei Versuch 2 nur 2 K betrug.

Tabelle 4-4: Versuchsergebnisse mit Methanol-Wasser-Gemisch

		Versuch					
		1	2	3	4	5	
Massenanteil Methanol		ca. 60	ca. 60	ca. 10	ca. 10	ca. 10	%
Verdampfer Temperatur (konstant)		15,0	15,0	21,0	20,0	20,0	°C
Kondensator Temperatur (Startwert)		20,0	25,0	36,0	35,0	25,0	°C
Werte bei einsetzender Kondensation	Kondensator Temperatur (bei Kondensation)	20,0	17,0	23,5	22,0	21,5	°C
	Temperaturdifferenz Kondensator / Verdampfer	5,0	2,0	2,5	2,0	1,5	°C
	Verdampferdruck	63,0	62,0	54,0	51,0	74,0	mbar
	Kondensatordruck	84,0	85,0	99,0	91,0	86,0	mbar
	Druckdifferenz Kondensator / Verdampfer	21,0	23,0	45,0	40,0	12,0	mbar
	Wasserdampfpartialdruck im Kondensator	23,4	19,4	28,9	26,4	25,6	mbar
	Partialdruck nicht-kondensierbarer Gase	60,6	65,6	70,1	64,6	60,4	mbar
	Mol-Anteil nicht-kondensierbarer Gase	72,2	77,2	70,8	71,0	70,2	%

4.5 Versuche mit mehrzelligem ECV

Die konstruktive Ausführung der Brennstoffzelle erlaubt es zur Steigerung der Förderleistung einen mehrzelligen Zellstack aufzubauen und somit die Membranfläche zu vergrößern. Bei einem mehrzelligen Zellstack sind prinzipiell verschiedene elektrische und hydraulische Verschaltungsvarianten der einzelnen Zellen möglich. Folgende Varianten sind realisierbar:

1. hydraulische Parallelschaltung und elektrische Reihenschaltung,
2. hydraulische Reihenschaltung und elektrische Reihenschaltung,
3. hydraulische Reihenschaltung und elektrische Parallelschaltung und
4. hydraulische Parallelschaltung und elektrische Parallelschaltung.

Mit dem Ziel eine geeignete Verschaltungsvariante zu identifizieren, wurden Versuche mit allen vier Verschaltungsvarianten durchgeführt. Bei dem verwendeten ECV ist jedoch bedingt durch den Aufbau bzw. die Strömungsführung nur eine

hydraulische Parallelschaltung und eine elektrische Reihenschaltung (Verschaltungsvariante 1) vorgesehen. Durch kleinere Modifikationen sowie zusätzliche Zwischenelemente zur Anpassung der Strömungsführung bzw. veränderte Kontaktierung durch Isolationselemente war es jedoch möglich, eine hydraulische Reihenschaltung bzw. eine elektrische Parallelschaltung zu realisieren.

Um eine hydraulische Reihenschaltung mit elektrischer Reihenschaltung (Verschaltungsvariante 2) umzusetzen, musste die Strömungsführung zwischen den einzelnen Zellen des ECV geändert werden. Zu diesem Zweck wurde eigens eine elektrisch leitende Zwischenplatte aus Aluminium angefertigt. Zur Realisierung von Verschaltungsvariante 3 wurde eine elektrisch nichtleitende Zwischenplatte aus Acryl zur Umlenkung der Fluidströmung angefertigt. Bei dieser Variante müssen die einzelnen Zellen jeweils über eigene Stromzuleiter- und Stromableiterplatte verfügen. Dies gilt ebenfalls für die Verschaltungsvariante 4. Zu deren Umsetzung wurden die einzelnen Zellen mit Hilfe einer Gummischicht elektrisch voneinander isoliert. In Abbildung 4-26 sind die einzelnen Verschaltungsvarianten des ECV zu sehen.

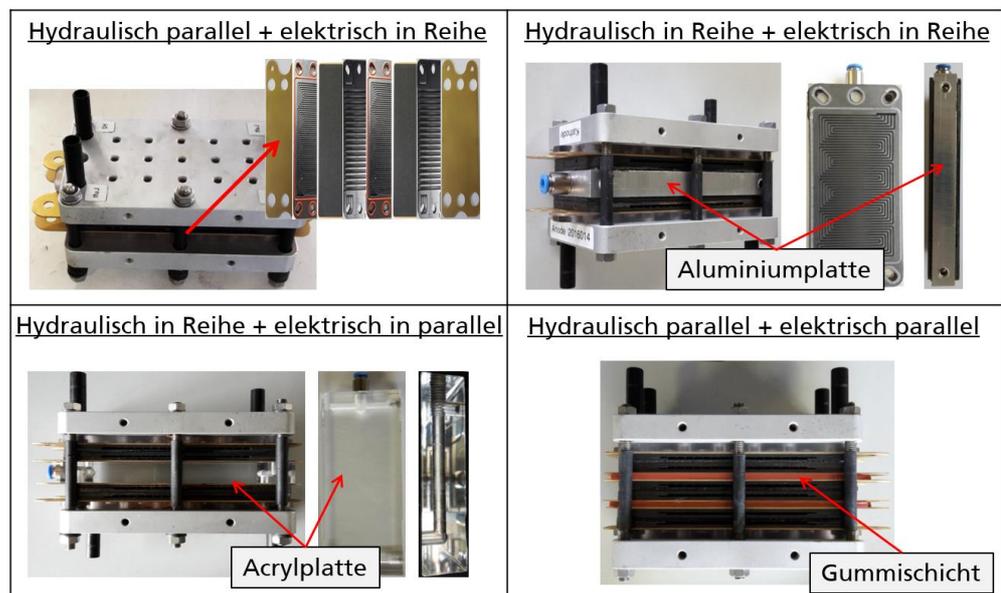


Abbildung 4-26: Verschaltungsvarianten mehrzelliger ECV

Im Folgenden werden die Versuche mit den verschiedenen Verschaltungsvarianten beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert.

Verschaltungsvariante 1: Hydraulische Parallel- und elektrische Reihenschaltung

Die Verschaltungsvariante 1 ist die Standard-Konfiguration der Brennstoffzelle bzw. des ECVs in mehrzelliger Ausführung ohne zusätzliche Modifikationen. Es wird lediglich ein zusätzlicher Zellstack – bestehend aus zwei Bipolarplatten und einer Membran – installiert. Abbildung 4-27 ist ein Foto des zwei-zelligen ECVs in der Standard-Konfiguration.

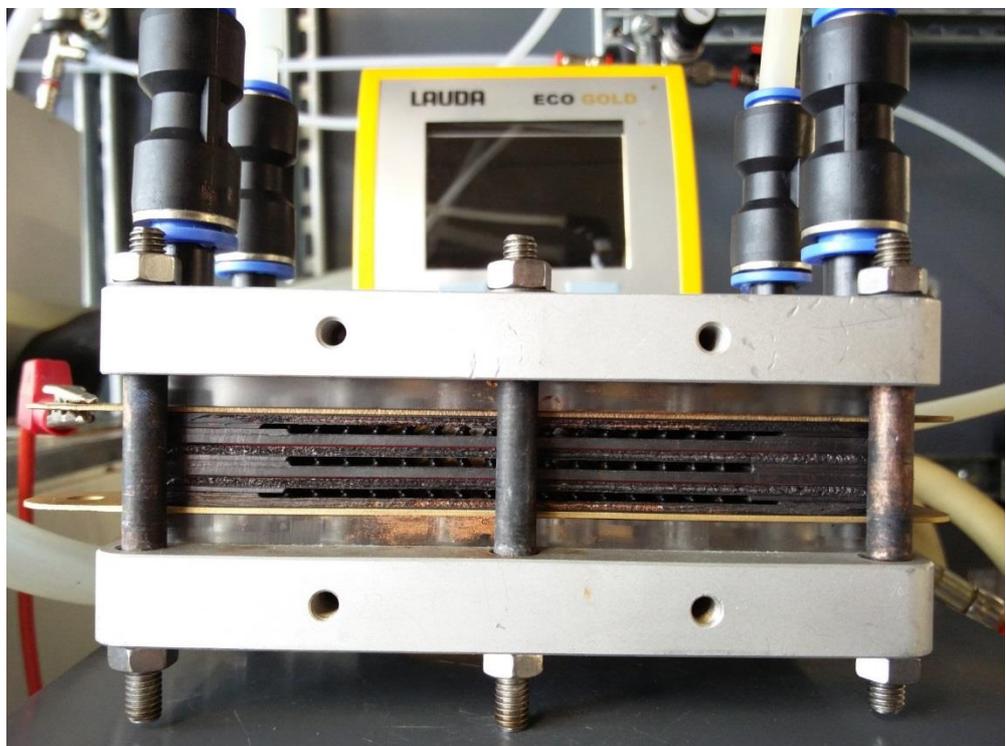


Abbildung 4-27: Zwei-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 1: Hydraulische Parallel- und elektrische Reihenschaltung

Bedingt durch die Verdopplung der Zellfläche und der elektrischen Reihenschaltung kann der ECV nun mit der doppelten Versorgungsspannung von bis zu 2,46 V (Zersetzungsspannung von Wasser 1,23 V) betrieben werden. Durch die Vergrößerung der Zellfläche und die Erhöhung der Versorgungsspannung konnte die Leistungsaufnahme des ECVs etwa verdoppelt werden, was zu einer höheren Förderrate führte. Dies konnte anhand der Stromaufnahme, welche sich proportional zur geförderten Menge an Wasserstoff verhält, festgestellt werden.

Die Stromaufnahme im kontinuierlichen Betrieb erreichte Werte zwischen ca. 8 und 12 W. Kurzzeitig wurden Spitzenwerte bis zu 20 W gemessen. Es zeigte sich jedoch, dass durch den Zuwachs an Dichtflächen der Leckluft einfall in das System angestiegen ist. Dies machte einen gleichmäßigen Versuchsbetrieb schwierig.

Verschaltungsvariante 2: Hydraulische und elektrische Reihenschaltung

Bei Verschaltungsvariante 2 wird der ECV so modifiziert, dass die Zellen hydraulisch und elektrisch in Reihe geschaltet sind. Ziel dieser Verschaltung ist eine Erhöhung der Förderhöhe des ECV bei geringerem Wasserstoffbedarf. Es wurde ein zwei-zelliger ECV realisiert. Die Modifikation erfolgte mit Hilfe einer eigens angefertigten Zwischenplatte, welche das Gas- und Dampfgemisch zwischen den einzelnen Zellen umleitet, sodass eine hydraulische Reihenschaltung realisiert wird. Die Zwischenplatte wurde aus Aluminium gefertigt und ist somit elektrisch leitend. Die Zellen des ECV wurden mit der elektrisch leitenden Zwischenplatte in Reihe geschaltet. Zusätzlich besitzt die Aluminiumplatte eine Bohrung zum Anschluss an das Vakuumsystem, um den Gasraum zwischen den Zellen evakuieren zu können. Hier wurde ein weiterer Drucktransmitter zur Überwachung des Drucks im Zwischenraum angeschlossen. In Abbildung 4-28 ist der ECV in Konfiguration 2 mit der Zwischenplatte aus Aluminium und in Abbildung 4-29 ist die Aluminiumzwischenplatte mit aufgeklebter Bipolarplatte zu sehen. Abgesehen von der zusätzlichen Vakuumentleitung wird der Aufbau des Versuchstands nicht verändert. Die Versorgungsspannung wurde bei den Versuchen auf 2 bis 2,4 V eingeregelt.

Bei den ersten Versuchsfahrten zeigte sich, dass der Druck im Zwischenraum zwischen den Zellen des ECV im Vergleich zum Kondensatordruck deutlich stärker und vor allem sehr schnell ansteigt. Die unterschiedlichen Innenwiderstände der Zellen führen zu verschiedenen Förderraten, dazu besitzt der Zellzwischenraum nur ein geringes Volumen, sodass sich diese Betriebssituationen ergaben. Die unterschiedlichen Innenwiderstände wurden mit einem Multimeter gemessen. Mögliche Ursachen dafür könnten der Befeuchtungsgrad der einzelnen Membranen, Leckluft, die sich im Zwischenraum sammelt, oder verstopfte Fluidkanäle, durch die nicht die gesamte Membranfläche für den Stofftransport nutzbar ist, sein.

Entsprechend der Vorgabe des Herstellers der Brennstoffzelle darf der Druckunterschied über einer Membran maximal 500 mbar betragen. Da der Zwischenraum ein sehr kleines Gasvolumen besitzt, führen kleine Unterschiede in der Förderleistung der Zellen schnell zu einem großen Druckunterschied über die Membran. Demzufolge musste der Zwischenraum in regelmäßigen Abständen mit der Vakuumpumpe nachevakuiert werden und es konnte kein konstantes Druckverhältnis gefahren werden. Des Weiteren bestand durch die unterschiedlichen Innenwiderstände die Gefahr, dass eine der Membranen überbeansprucht wird bzw. mit mehr als 1,23 V betrieben und somit das Wasser in der Membran elektrolysiert wird. Demnach scheint, ohne entsprechende Spannungsreglung der einzelnen Zellen, die Verschaltungsvariante 2 nicht geeignet zu sein. Weitere Versuche mit diesen Konfigurationen wurden nicht durchgeführt, um die Zellen nicht zu beschädigen.

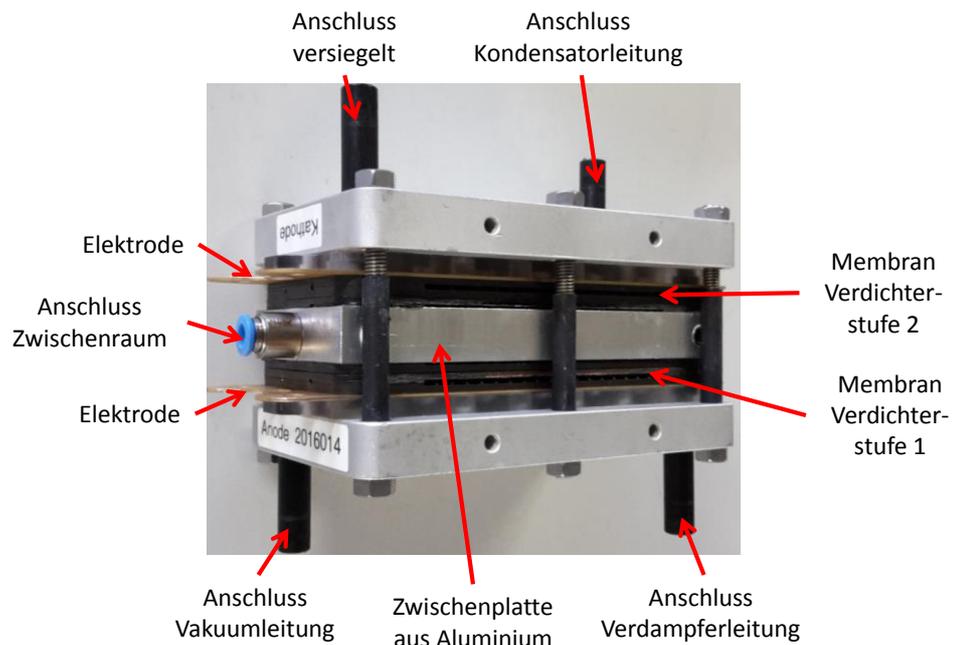


Abbildung 4-28: 2-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 2: Hydraulische und elektrische Reihenschaltung mit Aluminiumzwischenplatte

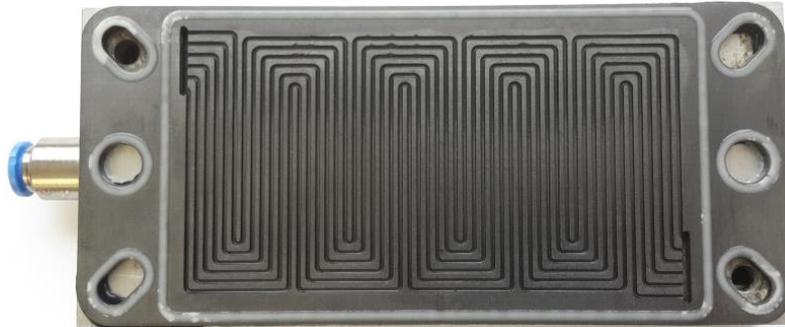


Abbildung 4-29: Zwischenplatte aus Aluminium mit aufgeklebter Bipolarplatte

Verschaltungsvariante 3: Hydraulische Reihen- und elektrische Parallelschaltung

Mit dem Ziel die Zellen differenzierter regeln zu können und somit den starken Druckanstieg im Zellzwischenraum zu vermeiden, wurde Verschaltungsvariante 3, hydraulisch in Reihe- und elektrisch in Parallelschaltung umgesetzt. Zu diesem Zweck wurde die Zwischenplatte aus Aluminium durch eine elektrisch nichtleitende, durchsichtige Acrylplatte ersetzt. Zusätzlich wurden zwei weitere Stromleiterplatten in den Zellstack eingebaut.

In Abbildung 4-30 ist der Zellstack mit der eingebauten Acrylplatte und den zusätzlichen Stromleiterplatten zu sehen. In Abbildung 4-31 blickt man auf die Acrylplatte. Zu erkennen sind die gebohrten Fluidkanälen, welche identisch mit denen der Aluminiumplatte aus Konfiguration 2 sind. Abbildung 4-32 zeigt die Frontansicht der Acrylplatte.

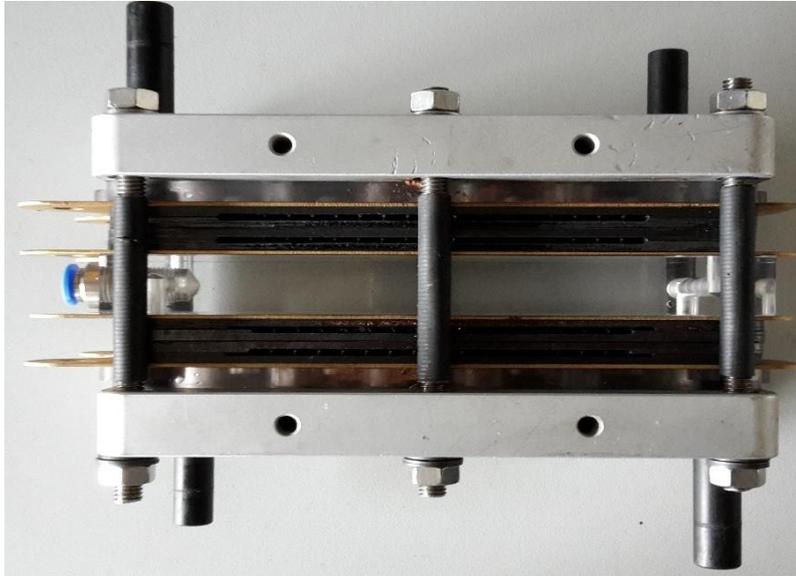


Abbildung 4-30: 2-Zelliger ECV – Verschaltungsvariante 3: Hydraulische in Reihen- und elektrische Parallelschaltung mit Acrylzwischenplatte



Abbildung 4-31: Draufsicht Acrylplatte mit Fluidkanälen



Abbildung 4-32: Frontansicht Acrylplatte mit Fluidkanälen

Durch die elektrische Reihenschaltung ist sichergestellt, dass die Zellen nicht mit mehr als 1,23 V betrieben werden. Die Messdaten der Versuchsfahrt mit Konfiguration 3 sind in Abbildung 4-33 geplottet. In der Abbildung sind die Prozessdrücke des Verdampfers, des Kondensators und des Zwischenraums sowie die Leistungsaufnahme des ECVs über die Zeit aufgetragen. Der ECV wurde zunächst von ca. 14:20 bis 15:05 Uhr mit nur einem Netzteil betrieben. Um ca. 15:05 Uhr wurde ein zweites Netzteil angeschlossen, sodass beide Teilzellen mit unterschiedlicher Spannung betrieben werden konnten.

Die Messdaten zeigen, dass der Druck im Zwischenraum während des Betriebs mit nur einem Netzteil in kurzer Zeit stark ansteigt. Damit die Membranen nicht zu stark durch den Differenzdruck beansprucht werden, wurde der Zwischenraum immer wieder nachevakuiert. Ab 15:10 Uhr wurde der ECV dann mit zwei Netzteilen betrieben. Dies führte zu einer Verbesserung, der Druckanstieg im Zwischenraum erfolgte deutlich langsamer. Es war jedoch nicht möglich, die Unterschiede in der Förderrate der beiden Zellen so auszugleichen, dass es nicht zu einem Druckanstieg im Zwischenraum kam.

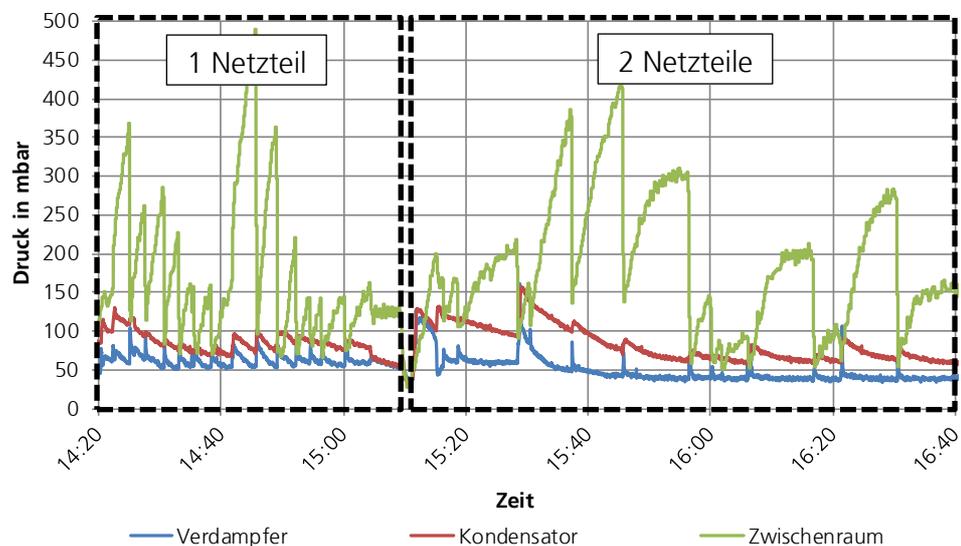


Abbildung 4-33: Prozessdrücke des ECV bei Verschaltungsvariante 3 (Verdampfertemperatur: 33 °C, Kondensatortemperatur: 30 °C)

Verschaltungsvariante 4: Hydraulische und elektrische Parallelschaltung

Für die Untersuchung von Verschaltungsvariante 4 wurde der ECV so modifiziert, dass die Zellen sowohl hydraulisch als auch elektrisch parallel geschaltet sind. In Abbildung 4-34 ist der – auf einen 3-zelligen Stack erweiterte – ECV dargestellt. Es wurden weitere Stromleiterplatten, für jede Membran ein Paar, in dem Stack installiert, sodass jede Zelle bzw. Membran wieder von jeweils einem eigenen Netzteil versorgt werden konnte. Die einzelnen Zellen wurden elektrisch durch eine Gummidichtung voneinander getrennt. Aufgrund der deutlich vergrößerten Dichtfläche wies der 3-zellige ECV jedoch große Undichtigkeiten auf, die auch nach mehrfachem Nachbessern nicht beseitigt werden konnten, sodass Versuche mit dieser Konfiguration letztendlich nicht möglich waren.

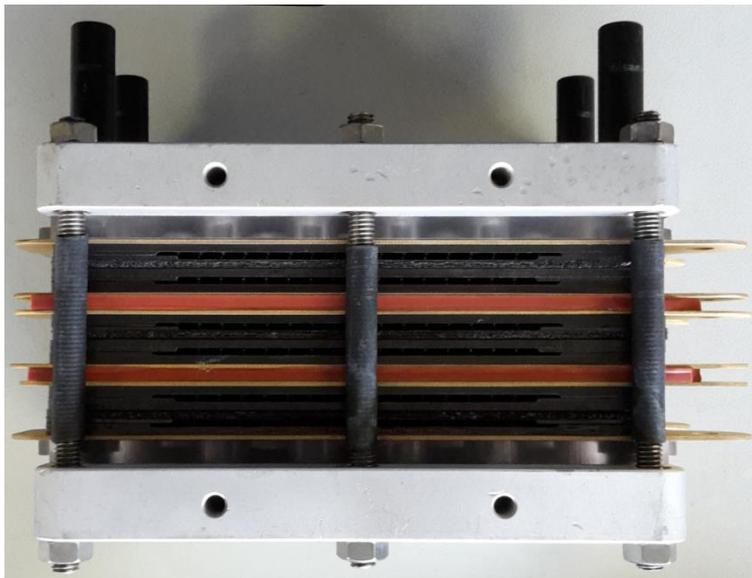


Abbildung 4-34: 3-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 4: Hydraulische und elektrische Parallelschaltung

Zusammenfassung

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen scheint eine hydraulische Reihenschaltung eines mehrzelligen ECV nicht zweckdienlich zu sein. Es konnte kein Mehrwert in Form einer verminderten erforderlichen Wasserstoffkonzentration festgestellt werden. Ferner führen unterschiedliche Innenwiderstände der Zellen

zu unerwünschten Effekten. Eine hydraulische Reihenschaltung würde nur technisch in Frage kommen, sollte die Förderhöhe mit einer Zelle nicht ausreichend sein. Ebenfalls erwies sich die elektrische Reihenschaltung als ungünstig, da nicht sichergestellt werden kann, dass die einzelnen Zellen mit gleicher Spannung betrieben werden. Für diese Verfahrensvariante wäre eine Regelung der Spannung notwendig, die wiederum einen zusätzlich technischen Aufwand darstellt. Die Verschaltungsvariante 4 mit hydraulischer und elektrischer Parallelschaltung des ECV wurde leider nicht getestet, würde aber lediglich die Membranfläche erhöhen. Dies könnte mit Blick auf eine kompaktere Bauweise des ECV interessant sein.

4.6 Bestimmung der Leistung und der benötigten Zellfläche

Der einzellige ECV wurde bei den durchgeführten Versuchen mit Spannungen zwischen 1,0 bis 1,2 V betrieben. Die Stromaufnahme des ECV variierte zwischen 2 bis 4 A. Dies entspricht einer Leistungsaufnahme von bis zu 5 W und einer Stromdichte von 0,036 – 0,073 A/cm². Bei einzelnen Versuchen wurde eine deutlich höhere Stromaufnahme zwischen 10 und 15 A gemessen, was sogar einer Stromdichte von 0,18 – 0,27 A/cm² entspricht. Diese hohe Stromdichte konnte jedoch nicht reproduziert werden. Aufgrund der geringen Leistung des ECV konnte die Kondensatmenge nicht messtechnisch erfasst werden. Die erzielte Kälteleistung bei den Versuchen wurde rechnerisch bestimmt.

Unter der Annahme einer Stromaufnahme von 4 A und einer Spannung von 1 V, entspricht die elektrische Leistungsaufnahme des ECV 4 W. Auf Basis der Stromaufnahme von 4 A kann mit Hilfe der Faradayschen Gesetze ein Wasserstoffmassenstrom von 0,15 g/h berechnet werden. Entsprechend der Werte in Tabelle 4-3 wurden Transportzahlen im Rahmen der ausgewerteten Versuche zwischen 0,15 und 0,94 erreicht. Diese Transportzahlen wurden theoretisch auf Basis der Stoffzusammensetzung im Verdampfer analog zur Vorgehensweise in Kapitel 3 berechnet. Dabei wurde angenommen, dass der vom Verdampfer zum ECV strömende Wasserdampf komplett in den Kondensator gefördert wird. Diese Annahme scheint unter Berücksichtigung der in der Literatur genannten Transportzahlen des ECV von 2 bis 3 zulässig. Wird nun für die Berechnung der Kälteleistung eine Transportzahl von 1 vorausgesetzt, ergibt sich ein Wasserdampfmassenstrom von 1,34 g/h. Unter der Annahme, dass der gesamte Wasserdampf

auskondensiert werden kann, beträgt die Kälteleistung 0,95 W. Die Leistungszahl für den Kälteprozess beträgt dann 0,24. Bei den Versuchen wurde eine Leistungsaufnahme von 4 A bei einer Stromdichte von $0,072 \text{ A/cm}^2$ erzielt. In der Literatur werden Stromdichten bis 1 A/cm^2 genannt, also um den Faktor 13,75 höher, als bei den hier durchgeführten Versuchen. Entsprechend der bisher erzielten Leistungsdaten würde eine Membranfläche des ECV von $5789,5 \text{ cm}^2$ bzw. $0,58 \text{ m}^2$ für eine Kälteleistung von 100 W benötigt. Im Falle einer Steigerung der Stromdichte auf 1 A/cm^2 , beträgt die erforderliche Zellfläche $421,1 \text{ cm}^2$. Catalano et al. geben in ihrer Veröffentlichung einen Wert von 400 cm^2 für eine Kälteleistung von 100 W an. Mit der eingesetzten Brennstoffzelle kann die benötigte Stromdichte, um eine Kälteleistung von 100 W zu erzeugen, nicht erreicht werden. Höhere Stromdichten scheinen zu sein, bedürfen allerdings eine geänderte Konstruktion des ECV.

5 Diskussion und Bewertung

Das Haupteinsatzgebiet von ECV ist bisher die Wasserstoffkomprimierung. Der Einsatz in anderen Bereichen, wie zum Beispiel als Kältemittelverdichter, ist derzeit Thema wissenschaftlicher Diskussionen und wurde kaum praktisch untersucht, sodass nur wenige Versuchsanlagen verwirklicht wurden und der Grad der technischen Reife gering ist. Der Einsatz von ECV wird in der Literatur zum Antrieb von Kaltdampf-Kälteprozessen und Kaltgas-Kälteprozessen (Joule-Thomson- und Stirling-Kälteprozesse) beschrieben. Dabei ist eine direkte sowie eine indirekte Verdichtung des Kältemittels möglich. Zu ECV und ihrem Einsatz in Kälteprozessen liegen bereits erste Patente vor. Bislang beziehen sich die Patentansprüche auf das Prinzip des EVV. Aufgrund fehlender Umsetzungserfahrungen besteht jedoch noch erheblicher Entwicklungsbedarf z.B. in den Bereichen Konstruktion, Werkstoffwahl und Prozessdesign.

Das Ziel dieses Projekts besteht darin experimentell zu untersuchen, ob sich ECV zum Antrieb von kleinen Kaltdampf-Kälteprozessen eignen. Zu diesem Zweck wurde ein Versuchsstand entwickelt und aufgebaut, um eine Brennstoffzelle, die als ECV umfunktioniert wurde, zu testen. Bedingt durch die geschraubte Stackbauweise war es möglich, den einzelligen Stack zu erweitern und damit auch verschiedene Konfigurationen eines mehrzelligen Stacks hinsichtlich der hydraulischen und elektrischen Verschaltung zu testen.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass der Brennstoffzellenstack deutliche Undichtigkeiten aufwies, da die verwendete Brennstoffzelle nicht für den Betrieb im Vakuum konzipiert ist und außerhalb ihrer Spezifikationen betrieben wurde. Diese Undichtigkeiten führten zum Eindringen von Umgebungsluft in das System und beeinflussten den Betrieb des Versuchsstands erheblich. Auch die Strömungsführung und der Aufbau der Brennstoffzelle sind für den Einsatz als ECV weniger gut geeignet. Dennoch konnte die Brennstoffzelle generell als ECV betrieben und wichtige Erkenntnisse für eine optimierte Konstruktion gewonnen werden.

Die Versuche mit einzelligem ECV und Wasserdampf als Kältemittel erbrachten die Erkenntnis, dass zum Betrieb des ECV eine Wasserstoffkonzentration von mindestens 15 bis 20 Mol-% auf der Saugseite erforderlich ist. Allerdings ist gleichzeitig eine hohe Wasserstoffkonzentration im Kälteprozess ungünstig. So werden für Wasserdampf in der Literatur Transportzahlen von 2 bis 3 für ECV angegeben. Bei der Verwendung von Methanol als Kältemittel werden Transportzahlen von 5 bis 20 erwartet. Die Berechnungen aus Kapitel 3 zeigen jedoch, dass die erreichbaren Transportzahlen bei Wasserstoffkonzentrationen $> 10\%$ unterhalb von < 4 liegen. Somit wäre ein Ziel der weiteren Technologieentwicklung die Reduktion der erforderlichen Wasserstoffkonzentrationen zum Betrieb des ECV. Neben dem Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Transportzahl, ist die Verschlechterung der Kondensationsbedingungen mit steigendem Anteil an nicht-kondensierbaren Gasen im Kondensator zu beachten. Inertgase im Kondensator erhöhen den erforderlichen Kondensatordruck für die Kondensation, was die Effizienz des Prozesses mindert.

Die Versuche mit Methanol als Kältemittel wurden analog zu den Versuchen mit Wasserdampf durchgeführt. Da die Membran des ECV mit Wasser befeuchtet werden muss, wurde für die Versuche eine Methanol-Wasser Lösung angesetzt. Es wurden Versuche mit Methanol-Massen-Anteilen von 10 % und 60 % durchgeführt. Die Ergebnisse weisen auf eine Prozessverbesserung im Vergleich zu den Versuchen mit reinem Wasser hin. Die maximal erzielbare Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator konnte von 4 K mit Wasser als Kältemittel auf 5 K mit Methanol-Wasser-Lösung als Kältemittel gesteigert werden. Ferner konnte optisch (qualitativ) festgestellt werden, dass – gegenüber den Versuchen mit Wasser – signifikant mehr Kondensat in der selben Zeit auskondensiert werden konnte. Dies entspricht auch der Einschätzung von Catalano et al., dass höhere Transportzahlen mit Methanol gegenüber Wasser zu erzielen seien.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Versorgungsspannung auf die Förderrate des ECV ergaben, dass die aufgenommene Stromstärke mit abnehmender Versorgungsspannung näherungsweise linear abnimmt. Da ein Protonenstrom durch die Membran erforderlich ist, damit ein Stromfluss zwischen Kathode und Anode des ECV erfolgen kann, wurde geschlussfolgert, dass die Stromaufnahme des ECV proportional zur Förderrate an Wasserstoff ist. Der einzellige ECV wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche mit Spannungen zwischen 1,0 bis 1,2 V betrieben. Typische Werte der Stromaufnahme betragen etwa 2 bis 4 A.

Dies entspricht einer Leistungsaufnahme des ECV von bis zu 5 W und einer Stromdichte von 0,036 – 0,073 A/cm². Aufgrund der geringen Leistung konnte die Förderrate an Kältemittel nicht messtechnisch quantifiziert werden. Bei den geringen Massenströmen ist ein hoher messtechnischer Aufwand erforderlich, um den Massenstrom und die Zusammensetzung des Stoffgemisches zu ermitteln. Basierend auf den Versuchsergebnissen wurde eine Transportzahl von 1 für Wasserdampf angenommen, was einer Kälteleistung von ca. 0,95 W und einer Leistungszahl von ca. 0,24 für den einzelligen ECV mit einer Membranfläche von 55 cm² entspricht. In der Literatur sind deutlich höhere Stromdichten für ECV von bis zu 1 A/cm² genannt. Im Falle einer Stromdichte von 1 A/cm² beträgt die erforderliche Zellfläche für eine Kälteleistung von 100 W etwa 400 cm².

Die Versuche mit mehrzelligem ECV führten zu dem Schluss, dass eine hydraulische Parallelschaltung gegenüber der hydraulischen Reihenschaltung zu bevorzugen ist. Der Grund hierfür ist, dass bei der hydraulischen Reihenschaltung die Zellen – bedingt durch variierende Innenwiderstände – unterschiedliche Fördereraten besitzen und die Förderleistungen der einzelnen Zellen nicht zueinander passen. Ist eine hydraulische Reihenschaltung dennoch nötig, um eine entsprechende Förderhöhe zu erzielen, wäre eine Regelung der einzelnen Zellen notwendig. Eine elektrische Parallelschaltung der Zellen weist hier Vorteile gegenüber der elektrischen Reihenschaltung auf. Zwar ist eine elektrische Parallelschaltung konstruktiv aufwändiger, jedoch ist sichergestellt, dass alle Zellen mit derselben Versorgungsspannung betrieben werden. Dies ist bei einer Reihenschaltung, wie sie bei Brennstoffzellen üblich ist, nicht ohne weiteres möglich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Projektlaufzeit des Vorhabens betrug zwei Jahre. Zunächst wurde eine Literatur und Patentrecherche zum Thema durchgeführt. Anschließend wurden die theoretischen Grundlagen ermittelt, ein Versuchsstand konzipiert und aufgebaut. Als ECV wurde eine einzellige Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Nafion Membran eingesetzt. Nach Inbetriebnahme des Versuchsstandes wurde zunächst die Wasserstoffförderung mit dem einzelligen ECV getestet. Anschließend wurden die Versuche zur Wasserdampfförderung durchgeführt. Es gelang mit dem ECV Wasserdampf gegen einen höheren Partial- sowie Gegendruck zu fördern. Im weiteren Projektverlauf wurde die Brennstoffzelle auf einen mehrzelligen Stack erweitert und es erfolgten Versuche mit unterschiedlichen hydraulischen und elektrischen Verschaltungsvarianten der Zellen. Ein wesentliches Problem bei den experimentellen Versuchen waren die niedrigen Drücke im System, welche Lecklufteinträge verursachten und es erschwerten, die Prozessparameter aufrecht zu halten.

Die verwendete handelsübliche Brennstoffzelle erwies sich für den Einsatz als ECV unter den vorgegebenen Rahmenbedingungen als nicht gut geeignet. Dennoch konnten mit dem Versuchsaufbau wichtige Erkenntnisse zum Betrieb und über den Prozess gewonnen werden. Als eine wichtige Einflussgröße auf die Förderrate, wurde das Verhältnis an Wasser- zu Wasserstoffmolekülen identifiziert. Dieses Verhältnis bestimmt direkt die mögliche Transportzahl des ECV. Ferner stellte die Kondensation von Wasserdampf im Kondensator bei Vorhandensein von nicht-kondensierbaren Gasen wie Wasserstoff und Leckluft eine technische Herausforderung dar. Mit dem Ziel, die Einflussgrößen auf die Kondensationsbedingungen zu verstehen und diese dann zu verbessern, wurden Versuche zur Kondensation durchgeführt und der Kondensationsvorgang mathematisch beschrieben und bewertet.

Abschließend wurde Methanol als Kältemittel getestet. Auch Methanol ließ sich mit dem ECV gegen einen höheren Gegendruck sowie Partialdruck fördern. Durch den Einsatz von Methanol im System, konnte das Druckniveau gegenüber Wasser erhöht werden. Darüber hinaus schien die Förderleistung des ECV bei

Methanol gegenüber Wasser höher zu sein. Dies entspricht auch den in der Literatur genannten höheren Transportzahlen für Methanol gegenüber Wasserdampf.

Aufbauend auf den Erkenntnissen dieses Projektes lässt sich nun ein Kaltdampf-Kälteprozess mit ECV gestalten. Wichtige nächste Entwicklungsschritte wären die Wahl eines geeigneten Kältemittels und die Konstruktion eines für das Kältemittel optimierten ECV. Ein solcher Kaltdampf-Kälteprozess mit ECV müsste dann getestet, charakterisiert und bewertet werden.

Literaturverzeichnis

- [Bahar 2010] Bahar, Bamdad: Electrochemical compressor and refrigeration system. Patentschrift. Angemeldet durch Xergy Incorporated am 03.06.2010. Veröffentlichungsnr: US 2010/0132386 A1.
- [Bahar 2013] Bahar, Bamdad: Using Proton Exchange Membranes (PEMs) to Revolutionize Refrigeration. Xergy Incorporated, 2013.
- [Baysal und Winner 2012] Baysal, Kudret; Winner, Sebastian: Haushaltskältegerät mit einem elektrochemischen Verdichter. Patentschrift. Angemeldet durch BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH am 19.12.2012. Veröffentlichungsnr: DE 10 2012 223 741 A1.
- [Catalano et al. 2015] Catalano, Jacopo; Bentien, Anders; Østedgaard-Munck, David Nicolas; Kjelstrup, Signe: Efficiency of electrochemical gas compression, pumping and power generation in membranes. In: *Journal of Membrane Science* 478 (478), S. 37–48, 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.12.042.
- [Fuller und Newman 1992] Fuller, T. F.; Newman, J.: Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane. In: *Journal of The Electrochemical Society* (Vol. 139, No. 5.), S. 1032–1037, 1992.
- [Grigoriev et al. 2011] Grigoriev, S. A.; Shtatniy, I. G.; Millet, P.; Porembsky, V. I.; Fateev, V. N.: Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology 36 (6), S. 4148–4155, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.012.
- [Long et al. 2015] Long, Rui; Li, Baode; Liu, Zhichun; Long, Wei Liu: Performance analysis of a solar-powered electrochemical refrigerator. In: *Chemical Engineering Journal* 2016 (284), S. 325–332, 2015.
- [Maget 2001] Maget, J. R. Henri: Electrochemical refrigeration system and method. Patentschrift. Angemeldet durch Henri J. R. Maget am 27.09.2001. Veröffentlichungsnr: US 6,321,561 B1.

- [Marto 1998] Marto, P. J.: Handbook of heat transfer: Handbook of heat transfer. Chapter 14: Condensation. 3. Aufl. New York: McGraw-Hill, 1998.
- [Onda et al. 2007] Onda, Kazuo; Ichihara, Keiji; Nagahama, Mitsuyuki; Minamoto, Yasuo; Araki, Takuto: Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane. In: *Journal of Power Sources* 164 (1), S. 1–8, 2007. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.018.
- [Ratkje et al. 1995] Ratkje, Signe Kjelstrup; Ottøy, Magnar; Halseid, Rune; Strømgård, Monica: Thermoelectric power relevant for the solid-polymer-electrolyte fuel cell. In: *Journal of Membrane Science* 107 (3), S. 219–228, 1995. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00117-7.
- [Schikora et al. 2003] Schikora, H.; Mai, M.; Siegel, A.: Stirling-Kältemaschine für den industriellen Einsatz, 2003.
- [Sihana 2002] Sihana, S.: Bestimmung der Strömungsform von Zweiphasenströmungen mittels Absorption und Streuung von Röntgenstrahlen und Benutzung von neuronalen Netzen. Dissertation, 2002.
- [Tao et al. 2015] Tao, Ye; Lee, Hoseong; Hwang, Yunho; Radermacher, Reinhard; Wang, Chunsheng: Electrochemical compressor driven metal hydride heat pump. In: *International Journal of Refrigeration* 60 (60), S. 278–288, 2015. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.08.018.
- [Trush 1991] Trush, B. Raymond: Einen elektrochemischen Verdichter mit umkehrbarem Antrieb verwendender Joule-Thomson-Kühlkreislauf. Patentschrift. Angemeldet durch Raymond B. Trush am 14.06.1991. Veröffentlichungsnr: EP 0463 985 B1.
- [Viswanath und Kuloor 1967] Viswanath, D. S.; Kuloor, N. R.: On a generalized Watson's Relation for latent heat of vaporisation. In: *Can. J. Chem. Eng.* 45 (1), S. 29–31, 1967. DOI: 10.1002/cjce.5450450107.
- [Watson 1943] Watson, K. M.: Thermodynamics of the Liquid State. Generalized prediction of properties. In: *Ind. Eng. Chem.* 35 (4), S. 398–406, 1943. DOI: 10.1021/ie50400a004.
- [Wischhusen 2005] Wischhusen, Stefan: Dynamische Simulation zur wirtschaftlichen Bewertung von komplexen Energiesystemen. Dissertation, 2005.

[Wu und Vierow 2006]

Wu, Tiejun; Vierow, Karen: Local heat transfer measurements of steam/air mixtures in horizontal condenser tubes. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (15-16), S. 2491–2501, 2006. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.01.025.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung eines elektrochemischen Verdichters	10
Abbildung 2-2:	Verfahrensschema einer Kaltdampf-Kältemaschine	16
Abbildung 2-3:	Verfahrensschema Kaltdampf-Kälteprozess mit direkter Kompression des Kältemittels durch einen ECV	19
Abbildung 2-4:	Verfahrensschema Kaltdampf-Kälteprozess mit indirekter Kompression des Kältemittels durch einen ECV	20
Abbildung 3-1:	Kälteleistung und Leistungszahl in Abhängigkeit der Transportzahl für Wasserdampf und Methanol	31
Abbildung 3-2:	Dampfdruckkurve für Wasserdampf und Methanol in Abhängigkeit der Temperatur	32
Abbildung 3-3:	Transportzahl in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff im System	33
Abbildung 3-4:	Transportzahl in Abhängigkeit des Mol-Anteils an Wasserstoff im System (Ausschnitt von Abbildung 3-3)	34
Abbildung 3-5:	Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H ₂ O und H ₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H ₂ und des Kondensatordrucks	38
Abbildung 3-6:	Kondensationstemperatur von Methanoldampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H ₂ O und H ₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H ₂ und des Kondensatordrucks	38
Abbildung 3-7:	Einfluss von Wasserstoff auf den Wärmeübergang bei der Kondensation	39
Abbildung 4-1:	R&I-Schema des Versuchsstands	43
Abbildung 4-2:	Foto des Versuchsstands	45
Abbildung 4-3:	Kondensatoren: Koaxialrohr »großer« Querschnitt (links) Koaxialrohr »kleiner« Querschnitt (rechts)	46
Abbildung 4-4:	Foto des Versuchsstand mit Koaxialrohr (»großer« Querschnitt) als Kondensator	46
Abbildung 4-5:	Fotos des elektrochemischen Verdichters	47
Abbildung 4-6:	Nafion-Membran	48
Abbildung 4-7:	Elektrode	48
Abbildung 4-8:	Bipolarplatte mit Sicht auf das Flowfield	48

Abbildung 4-9:	Bipolarplatte mit Sicht auf die Kühlrippen (Luft)	48
Abbildung 4-10:	R&I-Schema des Versuchsstands zur Durchführung der Kondensationsversuche	51
Abbildung 4-11:	Kondensationstemperatur und –druck in Abhängigkeit der Konzentration an nicht-kondensierbaren Gasen im System	53
Abbildung 4-12:	Vergleich der gemessenen (Versuch 2, 8, 9,12 und 16; vgl. Tabelle 4-1) und berechneten Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H ₂ O und H ₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H ₂ und des Kondensatordrucks (berechnete Werte analog zu Abbildung 3-5)	53
Abbildung 4-13:	Nachweis Wasserstoffförderung	56
Abbildung 4-14:	Versuch 1 – Systemdrücke und Leistungsaufnahme des ECV	59
Abbildung 4-15:	Versuchsergebnisse zur Bestimmung der erforderlichen Wasserstoffkonzentration	59
Abbildung 4-16:	Spannungs-Druck-Kurven	61
Abbildung 4-17:	Spannungs-Strom-Kurven und Spannungs-Leistungs-Kurven	62
Abbildung 4-18:	Prozessdrücke und -temperaturen sowie Leistungsaufnahme des ECVs während der Versuchsfahrt mit temperiertem ECV (Verdampfertemperatur: 40 °C, Kondensatortemperatur: 42 °C, Temperatur ECV: ca. 47 °C, Spannung: 1,2 V)	65
Abbildung 4-19:	Prozessdrücke und -temperaturen sowie Leistungsaufnahme des ECV während der Versuchsfahrt mit unterkühltem Kondensator (Verdampfertemperatur: 32 °C, Kondensatortemperatur: 20 °C, Temperatur ECV: ca. 28 °C, Spannung: 1,2 V)	67
Abbildung 4-20:	Anteil nicht-kondensierbarer Gase in Abhängigkeit des Kondensatordrucks	68
Abbildung 4-21:	Typischer Verlauf der Kondensatbildung im »großen« Koaxialrohr	71
Abbildung 4-22:	Kondensatbildung im Labor-Glaskolben; links: vereinzelte kleine Kondensattröpfchen im Glaskolben, rechts: Kondensatbildung am Eintritt in den Kondensator (die Aufnahmen wurden jeweils um 14:18 Uhr aufgenommen)	72

Abbildung 4-23: Partialdrücke von Wasserdampf und nicht-kondensierbaren Gasen sowie die erzielte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer bei einsetzender Kondensation; Versuche sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase	73
Abbildung 4-24: Mol-Anteil nicht kondensierbarer Gase sowie die erzielte Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Verdampfer bei einsetzender Kondensation; Versuche sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase	74
Abbildung 4-25: Vergleich der gemessenen (Versuch 4, 7, 9, 15, 19 und 21; vgl. Tabelle 4-3) und berechneten Kondensationstemperatur von Wasserdampf in einem Gas-Dampf-Gemisch bestehend aus H ₂ O und H ₂ in Abhängigkeit des Mol-Anteils an H ₂ und des Kondensatordrucks (berechnete Werte analog zu Abbildung 3-5)	75
Abbildung 4-26: Verschaltungsvarianten mehrzelliger ECV	79
Abbildung 4-27: Zwei-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 1: Hydraulische Parallel- und elektrische Reihenschaltung	80
Abbildung 4-28: 2-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 2: Hydraulische und elektrische Reihenschaltung mit Aluminiumzwischenplatte	82
Abbildung 4-29: Zwischenplatte aus Aluminium mit aufgeklebter Bipolarplatte	83
Abbildung 4-30: 2-Zelliger ECV – Verschaltungsvariante 3: Hydraulische in Reihen- und elektrische Parallelschaltung mit Acrylzwischenplatte	84
Abbildung 4-31: Draufsicht Acrylplatte mit Fluidkanälen	84
Abbildung 4-32: Frontansicht Acrylplatte mit Fluidkanälen	84
Abbildung 4-33: Prozessdrücke des ECV bei Verschaltungsvariante 3 (Verdampfertemperatur: 33 °C, Kondensatortemperatur: 30 °C)	85
Abbildung 4-34: 3-zelliger ECV – Verschaltungsvariante 4: Hydraulische und elektrische Parallelschaltung	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Ausgewählte Veröffentlichung zu Kälteprozessen mit ECV	22
Tabelle 3-1:	Wesentliche Prozessparameter sowie weitere Eigenschaften von Kälteprozessen mit ECV und Wasserdampf bzw. Methanol als Kältemittel	35
Tabelle 3-2:	Numerische Werte von Konstanten und anderen Faktoren	36
Tabelle 4-1:	Messdaten der Kondensationsversuche	54
Tabelle 4-2:	Versuchsparameter und Ergebnisse zur erforderlichen Wasserstoffkonzentration	58
Tabelle 4-3:	Versuchsergebnisse sortiert nach der Höhe des Mol-Anteils nicht kondensierbarer Gase	76
Tabelle 4-4:	Versuchsergebnisse mit Methanol-Wasser-Gemisch	78

Formelzeichen, Symbole, Abkürzungen, Indizes

Formelzeichen

c_p	[J/mol/K]	spez. Wärmekapazität für konst. Druck
c_v	[J/mol/K]	spez. Wärmekapazität für konst. Volumen
E	[V], [W/A], [J/C]	Potential
F	[As/mol]	Faradaykonstante
Δh	[kJ/kg]	Enthalpiedifferenz
Δh_1	[kJ/kg]	Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt
i_r	[A/cm ²]	Membran-Widerstand (Ohmsche Verluste)
I	[A]	Stromstärke
\dot{m}	[kg/s]	Massenstrom
M	[kg/mol]	molare Masse
n	[-]	Exponent
\dot{n}	[mol/s]	Stoffmengenstrom
p	[Pa]	Druck
P	[W]	Leistung
Δp	[Pa]	Druckdifferenz
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
R	[J/mol/K]	Universelle Gaskonstante
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
TPZ	[-]	Transportzahl
V	[V]	Spannung
W	[W]	Verdichtungsarbeit
z	[-]	Ladungszahl

Griechische Symbole

γ	[-]	Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten
ε	[-]	Leistungszahl
η	[V]	Aktivierungs-Überpotential

Abkürzungen

ECV	elektrochemischer Verdichter
MH	Metallhydrid
PEM	Proton Exchange Membrane
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenschema
R718	ASHRAE-Nummer für das Kältemittel Wasser
ZP	Zirconylphosphat

Indizes

<i>a</i>	Anode
<i>ad</i>	adiabat
<i>c</i>	Kondensator
<i>el</i>	elektrisch
H_2	Wasserstoff
<i>i</i>	isotherm
<i>k</i>	Kathode
<i>kr</i>	kritisch
<i>K</i>	Kältemittel
<i>KKM</i>	Kompressionskältemaschine
<i>N</i>	Nernst
<i>p</i>	Druck
<i>SP</i>	Siedepunkt
<i>V</i>	Volumen
<i>Z</i>	Zelle
0	Kälte