



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Wasserstoff- und Wärmespeicherung in Metallhydriden

Matthias Müllner BSc.

Mat.nr.: 0706647

2. Juli 2014

Betreuung:

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas WERNER

Technische Universität Wien

Vorwort

Diese Arbeit bildet mit der Diplomprüfung den Abschluss des Masterstudiums “Physikalische Energie- und Messtechnik “.

Sie entstand mit dem Wunsch, einen Beitrag zur Energiewende und damit zu einer nachhaltigen Entwicklung unserer Gesellschaft leisten zu können.

Für die Möglichkeit, dieses Projekt an der TU Wien beginnen zu dürfen, für das Vertrauen und die Unterstützung auf so vielen Ebenen in den letzten anderthalb Jahren, möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Betreuer Prof. Andreas Werner bedanken. Ich hoffe das Projekt wird noch viele Früchte tragen.

Im besonderen möchte ich meinem Vater Manfred Müllner danken, für die kompromisslose Unterstützung in allen wichtigen Entscheidungen meines Lebens, mental, sowie finanziell und für die wunderbare Beziehung miteinander, auch in schwierigen Zeiten. Auch möchte ich mich bei meiner Tante und meinem Onkel, Margret und Harald bedanken, bei denen mir immer ein offenes Ohr, eine helfende Hand oder ein Platz zum Lernen und Erholen gewiss war.

Kurzfassung

Die Energiewende hin zu einer kohlenstofffreien Energieversorgung ist in vieler Hinsicht wünschenswert. Die Energieumwandlung von Sonnenenergie mit Photovoltaik und Windkraftwerken in elektrische Energie hat zwar das Potential, unseren Energiebedarf zu decken, doch macht die oft nicht bedarfsgerechte Produktion die Bereitstellung großer Energiespeicher erforderlich. Die elektrolytische Spaltung von Wasser und anschließende Speicherung chemischer Energie in Form von Wasserstoff bietet dieses Potential.

Die große Herausforderung bei der Speicherung von Wasserstoff ist dessen geringe Dichte. Mit $\rho_{H_2} = 0.0899 \text{ kg/m}^3$ bei 273 K und Atmosphärendruck ist er das Element mit der geringsten volumetrischen Dichte im Periodensystem.

Um die starken intermolekularen Abstoßungskräfte zu überwinden, können die Wasserstoffatome in Metallhydridgittern eingelagert und so hohe volumetrische Dichten erzielt werden.

Die Bildung von Metallhydriden ist exotherm. Die dabei freiwerdende Wärme bei Absorption muss dann bei Desorption wieder zugeführt werden. So können Metallhydride auch als Wärmespeicher Verwendung finden und durch Kopplung von Hydriden mit verschiedener Charakteristik Kombinationsspeicher als Wärmepumpen oder auch Kältemaschinen betrieben werden.

In dieser Arbeit soll das Potential der gleichzeitigen Speicherung von Wasserstoff und Wärme in Metallhydriden für stationäre und mobile Anwendungen untersucht werden. Weiters werden Verbesserungspotentiale in der Wärmeübertragung und Kinetik von Metallhydridsystemen anhand eines Versuchsaufbaus von miteinander gekoppelten Metallhydridbetten untersucht. Der geplante Aufbau konnte größtenteils fertiggestellt werden. Weitere Arbeiten sind aber noch notwendig und werden in Folgearbeiten durchgeführt. Weiters wird der Betankungsvorgang für zwei ausgewählte Hydride simuliert.

Verschiedene Speichertechnologien werden miteinander verglichen, um so das Potential der Metallhydridtechnologie aufzuzeigen. Abschließend wird ein Ausblick in die Entwicklung der elektrolytischen Wasserstoffproduktion gegeben.

Abstract

The energy transition towards a carbon free energy supply is in many ways desirable. The conversion of solar energy by photovoltaics and wind turbines into electric energy has the potential to meet our energy needs. Since production and demand differ in time and quantity the storage of great amounts of energy is necessary. The electrolytic conversion into chemical energy and the subsequent storage of hydrogen has this potential.

The big challenge in the storage of hydrogen is its low density. With $\rho_{H_2} = 0.0899 \text{ kg/m}^3$ at 273 K and atmospheric pressure, it is the element with the lowest volumetric density in the periodic system.

To overcome the strong intermolecular repulsion forces, hydrogen atoms can be absorbed in metal hydride lattices. Thus high volumetric densities can be obtained.

The formation of metal hydrides is exothermic. The released heat during the absorption process must be fed back during the desorption process. Therefore metal hydrides can also be used as heat storage materials.

By coupling different hydride beds through hydrogen as working media heat pumps and chillers can be built.

In this thesis, the potential of the simultaneous storage of hydrogen and heat for stationary and mobile applications will be investigated. On the basis of an experimental assembly of two linked hydride beds improvement potential in the reaction kinetics and conduction of heat is examined. For the most part the proposed structure could be completed. However, further work is still necessary and is carried out in follow-up work. Furthermore the refuelling for two selected hydrides is simulated.

Various storage technologies are compared to show the potential of metal hydrides. Finally an outlook on the development of electrolytic hydrogen production is given.

Inhaltsverzeichnis

Symbole	6
1. Einleitung	8
2. Grundlagen und Theorie	9
2.1. Wasserstoff	9
2.2. Metallhydride	10
2.2.1. Grundlagen	10
2.2.2. Hydridbildung, Absorptionsprozess	12
2.2.3. Dehydrierung, Desorptionsprozess	15
2.2.4. Konzentrations-Druck-Isotherme KDI	15
2.2.5. Reale KDI	16
2.2.6. Mathematische Modelle zur P-C-T Charakterisierung	18
2.2.7. Technische Einteilung der Hydridarten	23
2.2.8. Ausgewählte Metallhydride	23
2.2.9. Wärmeleitfähigkeit	28
2.2.10. Schüttungen und Pelletierung	28
2.2.11. Kinetik der Wasserstoffreaktion mit Metallen	34
2.3. Metallhydrid-Kombinationsspeicher	35
2.3.1. Wärmetransformator	35
2.3.2. Kältemaschine und Wärmepumpe	35
2.3.3. Abwärmespeicherung im Kombinationsspeicher	36
3. Versuchsaufbau und Simulation	39
3.1. Versuchstank	39
3.1.1. Flanschberechnung	41
3.2. Versuchsaufbau	46
3.3. Simulation	48
4. Wasserstoffspeicher im Vergleich	60
4.1. Kompression und Hochdruckspeicher	60
4.1.1. Energieaufwand der Kompression	60
4.1.2. Hochdrucktank	62
4.2. Flüssig-Wasserstoff	63
4.2.1. Ortho-und Parawasserstoff	63

4.2.2. Energieaufwand der Verflüssigung	64
4.2.3. Flüssiggasspeicher und Cryogen-Hochdruckspeicher	65
4.3. Metallhydridspeicher für mobile Anwendungen	67
4.4. Hochdruckhydridspeicher	70
4.5. Direkter Vergleich der Tanksysteme	71
5. Wasserstoffproduktion und Energiespeicherung	73
5.1. Elektrolyse	74
5.1.1. Alkalische Elektrolyse	79
5.1.2. PEM-Elektrolyse	82
6. Zusammenfassung und Ausblick	84
A. Appendix	93
A.1. Berechnungen zu Graphit-Dichtungen	93
A.2. Berechnungen zu Edelstahldichtungen	98
A.3. Simulationsprogramm für Wasserstoffabsorption von Mg(2%Ni)	103

Symbole

ΔG	freie Enthalpie (Gibbs-Energie) [<i>J</i>]
ΔH	Reaktionsenthalpie [<i>J/mol</i>]
ΔS	Reaktionsentropie [<i>J/mol K</i>]
ΔS_f^0	Standardbildungsentropie [<i>J/mol · K</i>]
Δ_f^0	Standardbildungsenthalpie [<i>J/mol</i>]
η	Wirkungsgrad [%]
λ	Wärmeleitfähigkeit [<i>W/m · K</i>]
ρ	Dichte [<i>kg/m³</i>]
τ	Lebenszeit
Θ	Beladungsumsatz [-]
c_{max}	maximale Wasserstoffkapazität [%]
c_p	Wärmekapazität [<i>J/kg · K</i>]
E_a	Aktivierungsenergie [<i>kJ/mol</i>]
E_D	Dissoziationsenergie [<i>kJ/mol</i>]
E_{Kl}	Klemmspannung [<i>V</i>]
E_{zell}	Zellspannung [<i>V</i>]
E_Z	Zersetzungsspannung [<i>V</i>]
f_{Hys}	Hysteresefaktor [-]
K_0	Arrheniuskonstante [<i>1/s</i>]
k_B	Boltzmannkonstante [<i>J/K</i>]
m_{Pl}	Plateauneigungsfaktor [-]
N_A	Avogadrokonstante [<i>1/mol</i>]
p_0	Standarddruck [<i>Pa</i>]

p_{Pl}	Plateaudruck [Pa]
Q	Wärme [J]
R_m	Molare Gaskonstante [$J \cdot K^{-1} mol^{-1}$]
v_H	Reaktionsrate [$mol/(cm^3 \cdot s)$]
$v_{St,i}$	stöchiometrische Koeffizienten [-]
y	Volumenanteil [-]
a	Dipolinteraktion [$m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}$]
b	Kohäsionsdruck [$m^3 \cdot mol^{-1}$]
c	Konzentration [mol/m^3]
e	Elementarladung [C]
F	Faradaykonstante [C/mol]
h	spezifische Enthalpie [J/kg]
I	Stromstärke [A]
M	Molmasse [kg/mol]
p	Druck [Pa]
q	elektrische Ladung [C]
q	spezifische Wärme [J/kg]
R	Spezifische Gaskonstante [$J/(kg \cdot K)$]
R	Widerstand [Ω]
s	spezifische Entropie [J/kg·K]
t	Zeit [s]
u	Atomare Masseneinheit [kg]
V	Volumen [m^3]
W	Arbeit [J/kg] bzw. [kWh/kg]
Z	Realgasfaktor [-]
z	Ladungszahl

1. Einleitung

Für den stabilen Netzbetrieb bei Ausbau der erneuerbaren Energien ist eine Bereitstellung von großen Speicherkapazitäten notwendig. Durch elektrolytische Spaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff können große Energiemengen umgewandelt werden. Um diesen Umwandlungsprozess von elektrischer Energie in chemische Energie möglichst energieeffizient zu meistern, wird noch viel Entwicklungsarbeit im Bereich der Elektrolyse zu leisten sein.

Die nächste Herausforderung besteht dann in der Speicherung des Wasserstoffs. Diskutiert wurde die Druckgasspeicherung oder auch die Verflüssigung von Wasserstoff. Auch wäre die direkte Einspeisung in das vorhandene Erdgasnetz bis zu einem gewissen Prozentsatz Wasserstoff möglich. In größeren Mengen auch durch vorherige Methanisierung mit CO_2 .

Die Erforschung und Verbesserung von Brennstoffzellen und H_2 ICEs Hydrogen Internal Combustion Engines für die neuerliche Umwandlung der chemischen Energie in elektrische und thermische Energie ist eine weitere große Aufgabe hin zur Hydrogen-Economy.

Energetisch wie ökonomisch attraktiv wird hier v.a. die direkte Nutzung des Wasserstoffs als kohlenstofffreier Treibstoff für Kraftfahrzeuge sein.

Neben der Bereitstellung von elektrischer Energie auch stationär ist die Bereitstellung von thermischer Energie (Heizung oder Kühlung) für Innenräume ein wichtiger Faktor in unserer Energielandschaft.

Die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden bietet neben der Speicherung von chemischer Energie als weiteren Vorteil die Möglichkeit der gleichzeitigen Speicherung von thermischer Energie. Ein Überblick zu den Möglichkeiten, Vor- und Nachteilen dieser Technologie soll in dieser Arbeit gegeben werden.

2. Grundlagen und Theorie

2.1. Wasserstoff

Das häufigste Wasserstoff-Isotop H genannt Protium [1],[2], hat eine atomare Masse von 1,008 u (1 Proton und 1 Elektron). Im Jahr 1932 konnte von Urey [3],[1] die Isolation des stabilen Isotops Deuterium nachgewiesen werden. Dieses hat die atomare Masse 2.014 u (1 Proton, 1 Neutron, 1 Elektron). Das instabile Isotop Tritium mit einer Halbwertszeit von ca. 12.5 Jahren wurde 2 Jahre später nachgewiesen. 1 Proton, 2 Neutronen und 1 Elektron ergeben eine atomare Masse von 3.016 u.

Die Isotope des Wasserstoffs reagieren aufgrund ihres einzelnen Elektrons miteinander und binden sich kovalent zu den Wasserstoffmolekülen H_2, D_2, T_2 .

In Abhängigkeit von Temperatur und Druck kommen Wasserstoffmoleküle H_2 in verschiedensten Aggregatzuständen vor. Der Festzustand mit einer Dichte von $70.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ tritt nur bei Temperaturen tiefer als -262°C auf. Der flüssige Zustand mit einer Dichte von $70.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ bei -253°C entsteht in einer kleinen Zone zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt. Bei höheren Temperaturen ist Wasserstoff ein geruch- und farbloses Gas mit einer Dichte von nur $0.08988 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ bei 0°C . Anschaulich hat also ein kg Wasserstoff H_2 bei Normbedingungen ein Volumen von $V_{H_2} = 11.12 \text{ m}^3$. So wird die Herausforderung deutlich, die die Speicherung von Wasserstoff mit sich bringt.

Bei Raumtemperatur kann das Wasserstoffgas mit der Van-der-Waals-Gleichung

$$p(V) = \frac{n \cdot R_m \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \frac{n^2}{V^2} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Hier ist p der Gasdruck, V das Volumen, T die absolute Temperatur in $^\circ\text{K}$, n die Anzahl der Mole, $R_m = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ die molare Gaskonstante, a die Dipol Interaktion bzw. der Kohäsionsdruck ($a = 2.476 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$) und $b = 2.661 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. [1],[2]

Neben hohem Rechenaufwand ist diese Methode aber nicht sehr genau. Für eine einfache und exakte Berechnung wird der dimensionslose Realgasfaktor Z eingeführt.

Er stellt einen Korrekturfaktor für die ideale Gasgleichung dar, indem er die Abweichung vom idealen Gaszustand beschreibt. Es gilt dann

$$Z(p, T) = \frac{p \cdot V}{n_{real} \cdot R_m \cdot T} = \frac{p \cdot V}{m_{real} \cdot R \cdot T} = \frac{m_{ideal}}{m_{real}} = \frac{n_{ideal}}{n_{real}} \quad (2.2)$$

mit der spezifischen Gaskonstante $R = 4124 \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$. Z ist somit ein empirischer Wert der durch geeignete Funktionen beschrieben werden kann. Eine sehr gute Näherung nach NIST [4] ist

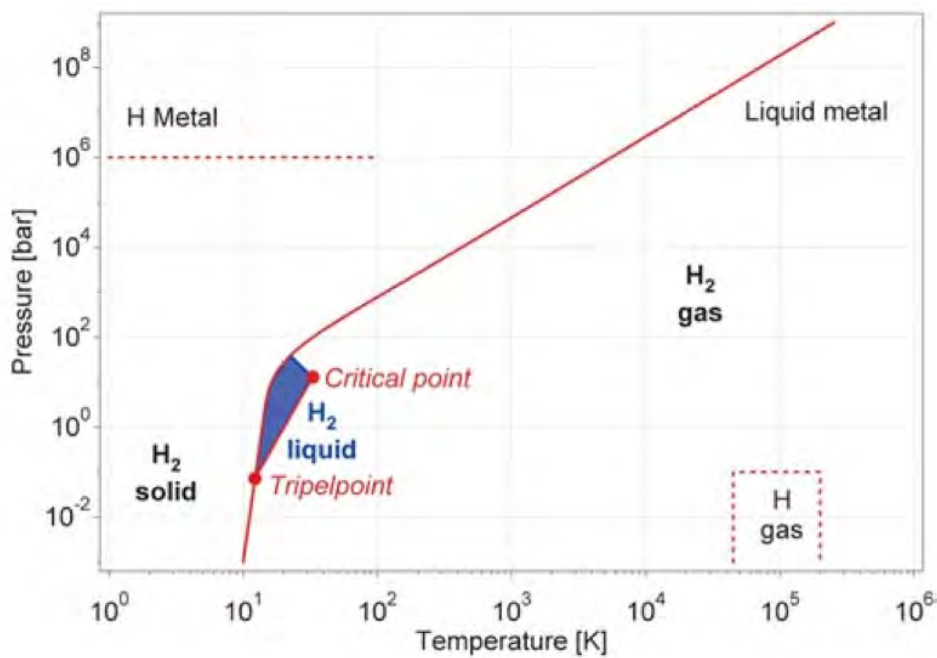


Abbildung 2.1.: Phasendiagramm von Wasserstoff [1]

$$Z(p, T) = \frac{p \cdot V}{m \cdot R \cdot T} = 1 + \sum_{i=1}^9 a_i \left(\frac{100K}{T} \right)^{b_i} \left(\frac{p}{1\text{MPa}} \right)^{c_i} \quad (2.3)$$

mit den Koeffizienten in Tabelle 2.1.

Man sieht in der graphischen Darstellung des Realgasfaktors in Abb. 2.2, dass Z bei großen Drücken aber auch niedrigen Temperaturen teilweise stark von 1 abweicht. Für einen Drucktank mit 350 bar ist $Z_{35\text{MPa}} = 1.22408$ und es würde sich so für die Dichteberechnung schon ein Fehler von 22 % ergeben, rechnet man mit der idealen Gasgleichung.

Wasserstoff ist mit $\rho_{\text{H}_2} = 0,0899\text{kg/m}^3$ bei 273 K und Atmosphärendruck das Element mit der geringsten volumetrischen Dichte im Periodensystem.

Um bei der Speicherung von Wasserstoff höhere Dichten zu erreichen, muss also entweder Kraft aufgewendet werden, um den Wasserstoff zu komprimieren, die Temperatur unter den kritischen Punkt $T_C = 33^\circ\text{K}$ gesenkt oder die Abstoßung der Moleküle durch die Interaktion mit anderen Elementen reduziert werden.

2.2. Metallhydride

2.2.1. Grundlagen

Es gibt viele Elemente, mit denen sich Wasserstoff zu einem Hydrid verbindet. Eine Art der Unterscheidung zwischen den Hydriden erfolgt über die chemische Bindung. Man unterteilt dann die Bindungsmodelle in

i	a_i	b_i	c_i
1	0.05888460	1.325	1.0
2	-0.06136111	1.87	1.0
3	-0.002650473	2.5	2.0
4	0.002731125	2.8	2.0
5	0.001802374	2.938	2.42
6	-0.001150707	3.14	2.63
7	$0.9588528 \cdot 10^{-4}$	3.37	3.0
8	$-0.1109040 \cdot 10^{-6}$	3.75	4.0
9	$0.1264403 \cdot 10^{-9}$	4.0	5.0

Tabelle 2.1.: Koeffizienten für die Berechnung des Realgasfaktors mit 2.3 nach NIST[4]

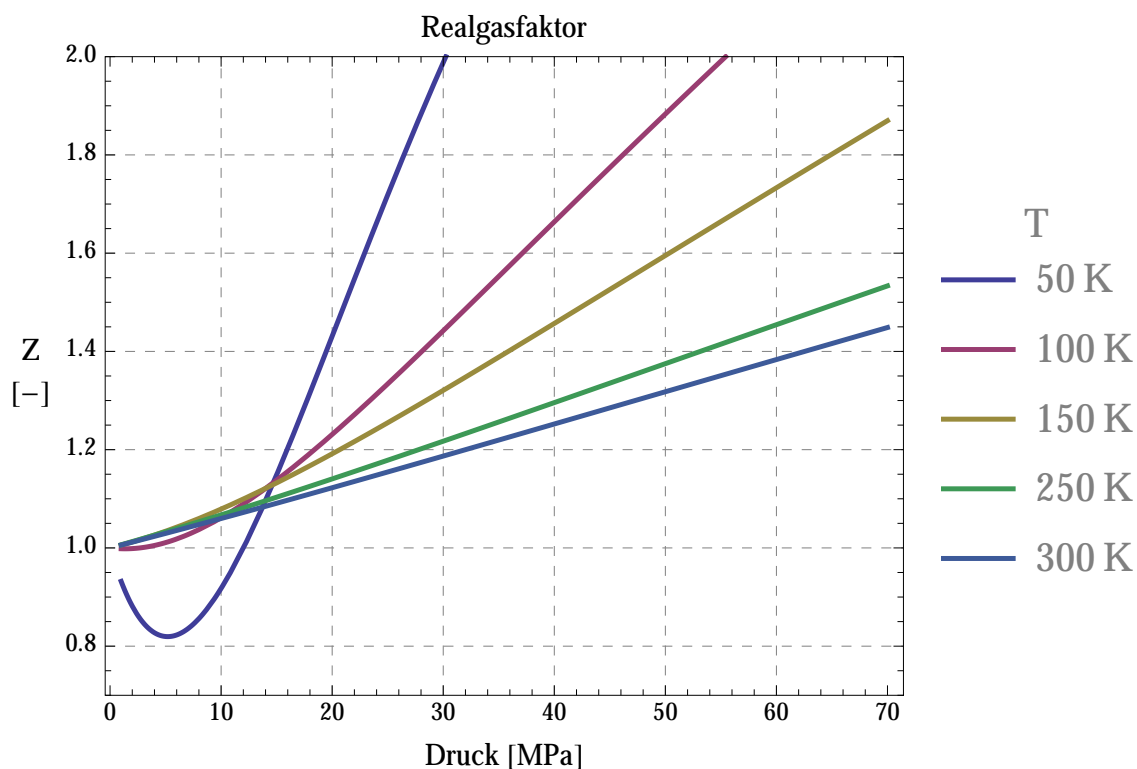


Abbildung 2.2.: Realgasfaktor Z von Wasserstoff H_2 für verschiedene Temperaturen

1. ionisch (z.B. LiH)
2. kovalent (z.B. H_2O , NH_3 , C_7H_{14})
3. metallisch (z.B. TiH_2 , VH_2)

Eine andere Art der Unterscheidung richtet sich nach der Anwendung. [[5] S.26, [6]] Die Aufnahme von Wasserstoff, also die Metallhydridbildung findet unter Wärmeabgabe statt, bei der Dehydrierung, also der Abgabe des Wasserstoffs, wird die Wärme wieder aufgenommen.



Je nachdem bei welchen Temperaturen der Zersetzungsdruck Werte über 1 bar erreicht unterscheidet man zwischen

1. Tieftemperaturhydriden (-30-100°C)
2. Mitteltemperaturhydriden (100-200°C)
3. Hochtemperaturhydriden (>200°C)

Mehr dazu folgt in Kapitel [2.2.7]

2.2.2. Hydridbildung, Absorptionsprozess

Der Gesamtreaktionsmechanismus der Hydridbildung ist eine heterogene Gas-Feststoff-Reaktion und kann in mehrere Schritte unterteilt werden. Nach Züttel und Klein [7], [8], [9] wird der Absorptionsprozess, die Reaktion des Wasserstoffgases mit dem Metall, durch eine vereinfachte eindimensionale Energie-Potentialkurve (Lennard-Jones- Potential [10]) beschrieben, siehe Abb. [2.4]

1. Adsorption bzw. Physiosorption

In größerer Entfernung vom Metall ist die Differenz zwischen den Potentialen eines Wasserstoff Moleküls H_2 und der zweier Wasserstoffatome $2H$ die Dissoziationsenergie



Werden die Wasserstoffmoleküle an die reine Metalloberfläche angenähert, ungefähr 1 H_2 Radius ($\approx 0.2 \text{ nm}$), kommt es zu attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Der physiosorbierte Zustand wird gebildet ($E_{phys} \approx 10 \text{ kJmol}^{-1} H_2$) und die H_2 -Moleküle werden an der Oberfläche des Metalls adsorbiert bzw. physiosorbiert.

2. Chemisorbtion und Dissoziation

Um näher an die Oberfläche zu gelangen, muss der Wasserstoff eine Aktivierungsenergie-Barriere überwinden, um in $2H$ dissoziieren zu können und anschließend die metallische Bindung zu bilden. Die Größe der Barriere hängt von den Oberflächenelementen ab.

Die Aktivierungsenergie für die Chemisorbtion ist $E_{chem}^a = 50 kJ mol^{-1} H_2$. Um diesen Betrag steigt die Energie des H_2 -Moleküls an. Bei der Chemisorbtion treten spezifische chemische Bindungskräfte zwischen Adsorbatmolekülen und der Feststoffoberfläche auf. Dies ist auf die nicht voll abgesättigten Valenzen der Oberflächenatome zurückzuführen. Es kommt also zu einer chemischen Reaktion zwischen Wasserstoffmolekül und Metalloberflächenatomen, die zu der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in die Atome führt. Dies ist durch eine hohe Adsorptionswärme gekennzeichnet. Die chemisorbierten H-Atome teilen ihre Elektronen mit der Metalloberfläche, haben eine hohe Oberflächenmobilität, reagieren miteinander und bilden großflächige Phasen.

3. Diffusion in das Metall und Lösung darin (α -Phase)

Die Atome an der Oberfläche können nun in die tiefer liegenden Schichten springen und diffundieren anschließend in das Metall. Man spricht hier auch von interstitieller fester Lösung, Lösungs- oder α -Phase. Das Metallgitter expandiert proportional zur Wasserstoffkonzentration um ungefähr $2-3 \text{ \AA}^3$ pro Wasserstoffatom. Es kommt zu starker Wechselwirkung zwischen H-Atomen und Metallgitter und schwache Wechselwirkung der Wasserstoffatome untereinander bei geringem Wasserstoff-Metallverhältnis ($H/M < 0.1$). Die Volumensdehnung erleichtert die weitere Absorption von Wasserstoffatomen.

Druck p und Konzentration c stehen hier über das experimentell nachgewiesene Gesetz von Sievert [11]

$$c_H \propto \sqrt{p_H} \quad (2.6)$$

in festem Verhältnis. Das Sievert'sche Gesetz kann auch durch theoretische Überlegungen mit einem Ising-Modell gefolgert werden, [12].

4. Bei steigender Wasserstoffkonzentration und Sättigung der Lösungsphase kommt es zu stärkerer Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen und zur Nukleation bzw. Bildung der sogenannten Hydrid- oder β -Phase. Dies geschieht unter Freisetzung der Hydridbildungsenthalpie ΔH_f . Die Volumendehnung des Kristallgitters kann jetzt bis zu 30 % betragen. Aufgrund extremer Gitterspannungen zwischen α - und β -Phase und ungleichmäßiger Dehnung in verschiedene Richtungen kommt es zu extremer Versprödung des Metalls und Zerschneiden des Gitters in $1-10 \mu m$ große Körner.
5. Weiter nachströmende Wasserstoffatome diffundieren durch die Hydridphase und bilden die α -Phase weiter aus.

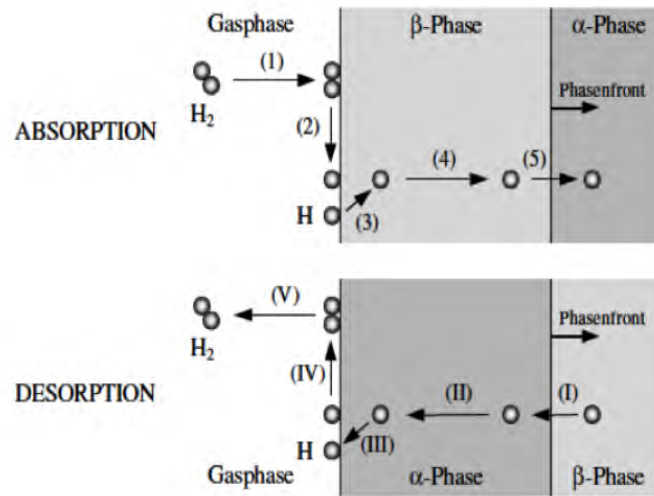


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Hydridbildung von Klein [9]

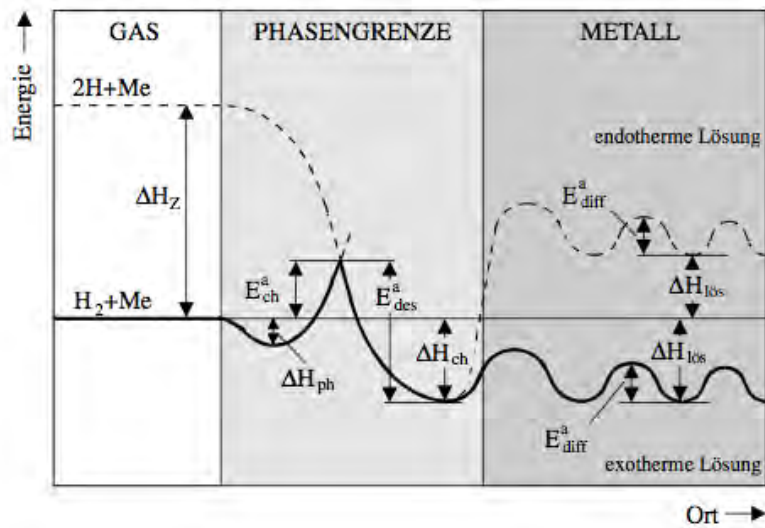


Abbildung 2.4.: Lennard-Jones-Potential der Hydridbildung von Klein [9]

2.2.3. Dehydrierung, Desorptionsprozess

Bei der Desorption kommt es zuerst zur Keimbildung der α -Phase an der Oberfläche, bis eine geschlossene Schicht entsteht. Auch hier kann man Teilschritte unterscheiden: [9]:

- (I) Phasenumwandlung zur α -Phase an der Grenzfläche
- (II) Feststoffdiffusion der Wasserstoffatome durch die α -Phase
- (III) Übergang zur Oberfläche
- (IV) Rekombination von Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff
- (V) Übergang in die Gasphase

2.2.4. Konzentrations-Druck-Isotherme KDI

Das thermodynamische Gleichgewicht des Systems Metall-Metallhydrid-Wasserstoff wird durch Konzentrations-Druck-Isothermen beschrieben. Siehe dazu Abbildung [2.5]

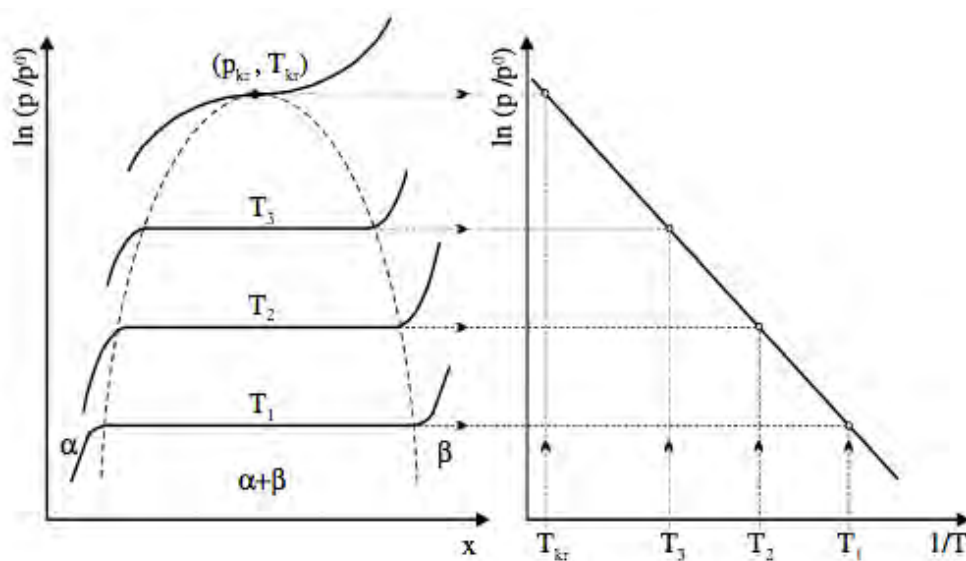


Abbildung 2.5.: Idealisierte Konzentrations-Druck-Isothermen links und Van't-Hoff-Gerade rechts, [9].

Die α -Phase wird, wie oben genannt, durch das Sievert'sche Gesetz beschrieben, [2.6]. Im Diagramm ist der Druck logarithmisch aufgetragen.

Im Gebiet, wo sowohl α - wie auch β -Phase auftreten, wird im idealisierten Fall ein horizontaler Verlauf der KDI erwartet. Dies kann durch die Gibbs'sche Phasenregel erklärt werden.

$$F = K - P + 2 \quad (2.7)$$

1. K Anzahl der chemisch verschiedenen Komponenten

In diesem Fall gibt es hier die Komponenten Wasserstoff und Metall ($K=2$)

2. P Anzahl der Phasen

Neben der Gasphase des Wasserstoffs haben wir die festen Phasen des Metalls und des Hydrids, also $P = 3$

3. Anzahl der Freiheitsgrade F

In diesem Fall die Anzahl der Variablen, welche unabhängig voneinander geändert werden können. Temperatur und Druck.

In der $\alpha + \beta$ -Phase ist $F=1$. Da wir von einer isothermen Versuchsdurchführung ausgehen fällt auch dieser Freiheitsgrad weg und somit sollte die Konzentrationsänderung ebenfalls isobar ablaufen. Somit ist das Auftreten des Druckplateaus bei Plateaudruck p_{Pl} ein Kennzeichen für die Hydridbildung.

2.2.5. Reale KDI

Unter realen Messbedingungen zeigen sich meistens Abweichungen von idealen KDI, [13].

- Im Plateaubereich zeigt sich ein leichter Anstieg des Druckes trotz konstanter Temperatur.
- Der Druck ist bei konstanter Temperatur bei Absorption höher als bei der Desorption. Dieses Phänomen bezeichnet man als Hysterese.
- Bei höheren Drücken sind weitere Plateaubildungen möglich.

Man kann dann auch nicht mehr von einem Plateaudruck p_{Pl} sprechen, sondern nur mehr von einem Plateaudruckbereich. In der Praxis bezeichnet dann der Plateaudruck p_{Pl} die Mitte des Plateaus.

Aus der Konzentrationsänderung zwischen Plateauanfang- und Ende und der damit verbundenen Änderung des Gleichgewichtsdrucks kann der Plateauneigungsfaktor

$$m_{Pl} = \left[\frac{d(\ln \frac{p_{GI}}{p_0})}{dc} \right]_{Plateaumitte} \quad (2.8)$$

ermittelt werden. Bezogen auf den Wert beim Standarddruck $p_0 = 0.101325 \text{ MPa}$. Die Plateauneigung wird auf herstellerbedingte Inhomogenitäten in mehrkomponentigen Legierungen zurückgeführt, da bei mit großer Sorgfalt hergestellten Legierungen m_{Pl} sehr gering ist.

Das oben angesprochene Phänomen der Hysterese wird auf die große Volumensänderung des Kristallgitters bei der Einlagerung der Wasserstoffatome im $\alpha + \beta$ -Umwandlungsgebiet zurückgeführt. Die dabei entstehenden Spannungen und Deformationen sind mit Verbrauch an freier Enthalpie (Gibbs-Energie) der Gasphase ΔG_{ver} verknüpft. Die auftretenden Gitterspannungen müssen durch einen höheren Wasserstoffdruck überwunden werden. [9], [14], [13].

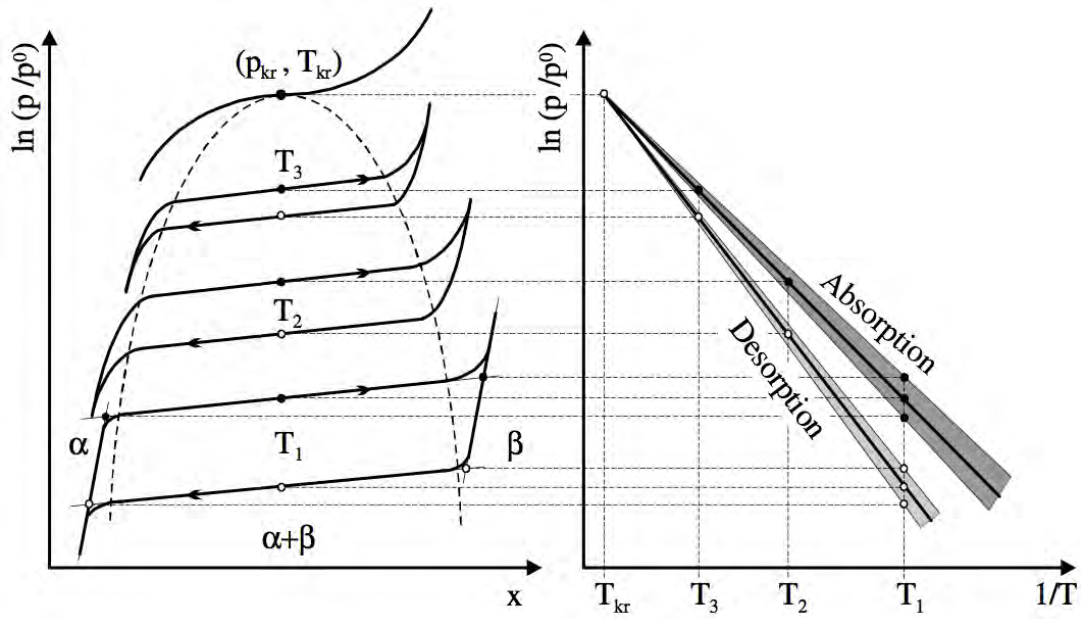


Abbildung 2.6.: Reale Konzentrations-Druck-Isothermen mit Hysterese links und Van't-Hoff-Geraden rechts. [9]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.9)$$

$$\Delta G_{ver} = R \cdot T \cdot f_{Hys} = \Delta H_f^0 + \Delta H_d^0 - T \cdot (\Delta S_f^0 + \Delta S_d^0) \quad (2.10)$$

$$f_{Hys} = \ln \frac{p_{Pl}^{Abs}}{p_{Pl}^{Des}} \quad (2.11)$$

Der Hysteresefaktor f_{Hys} als Maß für die Hysterese ist der Logarithmus des Quotienten von Absorptionsdruck und Desorptionsdruck bei 50 % stöchiometrischer Konzentration [13],

Betrachten wir Wasserstoff als ideales Gas, so können wir dafür eine molare Gibbs-Energie für den Plateaudruck p_{Pl} und die Temperatur T

$$G_{H_2}(p_{Pl}, T) = G_{H_2}^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{Pl}}{p_0} \quad (2.12)$$

bilden.

Verwenden wir die Definition der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 (f=formation, 0 steht für Standardbedingungen) und Standardbildungsentropie ΔS_f^0 , folgt aus der Gibbs-Energie G_i^0 der Reaktionspartner i:

$$G_i^0 = H_i^0 - T \cdot S_i^0 \quad (2.13)$$

die Van't-Hoff-Gleichung

$$\ln \frac{p_H}{p_0} = -\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H_f^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

In welcher Höhe das Druckplateau auftritt, ist abhängig von der Temperatur. Die Van't-Hoff-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie ΔH_f^0 [J/mol] und der Temperatur T [K] her.

Hier ist ΔS [J/mol K] die Reaktionsentropie bei der Hydridbildung, Die Bildungsenthalpie

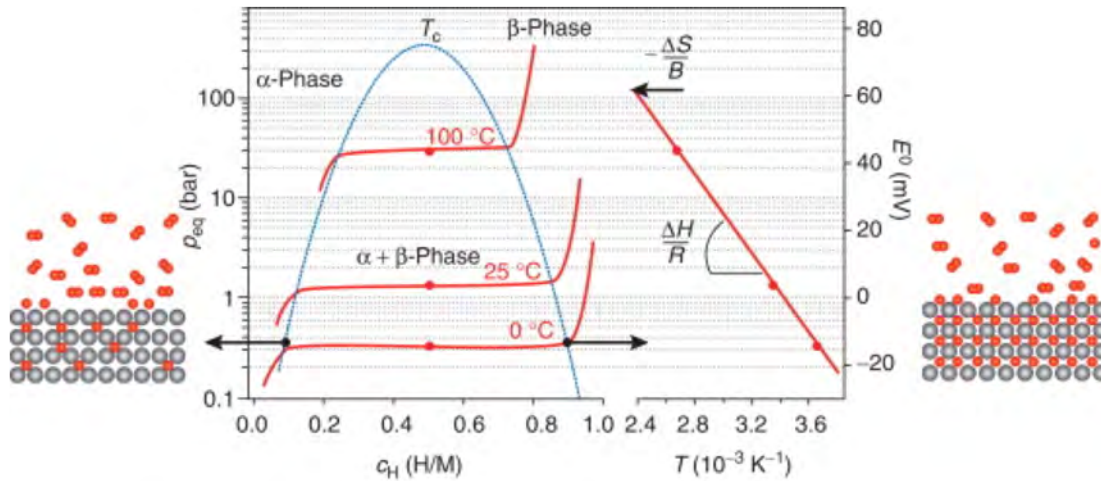


Abbildung 2.7.: Idealisierte Konzentrations-Druck-Isothermen links und Van't-Hoff-Geraden rechts [8].

ΔH_f^0 ist dann über die Steigung der Geraden bestimmt und kann über die Formel

$$\Delta H_f^0 = R \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.15)$$

berechnet werden. Die Standardbildungsentropie ΔS_f^0 entspricht dann dem Schnittpunkt der Isochoren mit der Ordinate.

Die Van't-Hoff-Geraden eignen sich zwar nicht zur vollständigen thermodynamischen Beschreibung konkreter Legierungen, da sie auch nur den $\alpha + \beta$ -Bereich beschreiben, geben aber eine gute Übersicht zu bereits untersuchten Materialien, wenn sie in einem Diagramm wie in Abb. [2.8] zusammengefasst werden.

2.2.6. Mathematische Modelle zur P-C-T Charakterisierung

Für Berechnungen und Modellierungen von Hydriden sind obige Modelle nicht mehr ausreichend, da der Gleichgewichtsdruck nur in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt wird, nicht aber von der Konzentration.

Um die KDI in allen Bereichen (α , $\alpha + \beta$, β) darstellen zu können, wurden in der Vergangenheit mehrere Ansätze vorgeschlagen, einen Überblick gibt [15].

Thermodynamische und statistische Ansätze

Wurde im geglätteten Zhou-Modell noch zwischen den einzelnen Regionen unterschieden, so gibt das Lacher-Lototsky-Modell schon einen allgemeinen Ansatz für die gesamte Region an.

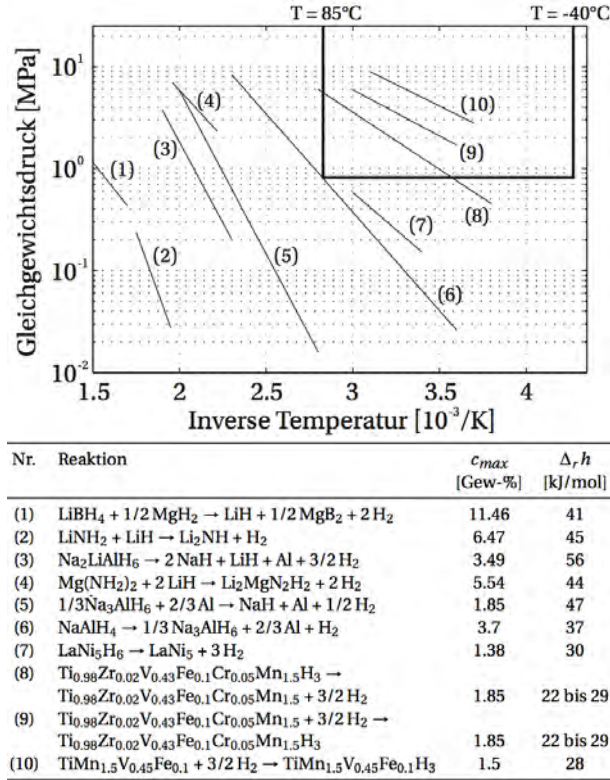


Abbildung 2.8.: Van't-Hoff-Isocorenen verschiedener Materialien nach Wenger [6]

Durch Einbeziehung der attraktiven, abstoßenden und indirekten H-H-Wechselwirkungen konnte folgende Gleichung postuliert werden

$$\ln p = -\frac{\Delta S_0}{R} + \frac{\Delta H_0}{RT} + 2 \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) - \frac{27}{2} \frac{T_c}{T} \Theta + 2 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (2.16)$$

Für ideale Hydride ist Beladungsumsatz $\Theta = C/C_{max}$. Der Beladungsanteil muss aber für reale Hydride durch einen statistischen thermodynamischen Ansatz genähert werden, indem die Zusammensetzungsfluktuationen der Entropie σ_S und Enthalpie σ_H berücksichtigt werden.

$$\Theta = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(X) \exp \left(-\frac{(X - u)^2}{2\sigma^2} \right) du \quad (2.17)$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sigma_S^2}{R^2} + \frac{\sigma_H^2}{R^2 T^2} - \frac{2\rho_{SH}\sigma_S\sigma_H}{R^2 T}} \quad (2.18)$$

und dem Fluktuationsparameter

$$X = \ln P - \ln P(\Theta_{mid}) \quad (2.19)$$

Polynomialer Fit 9-Grades

Oft ist der Aufwand zur Charakterisierung der experimentellen Resultate mit diesen Ansätzen zu groß und so wurden verschiedene Ansätze für polynomische Fits vorgeschlagen.

Mit dem Ansatz des Polynoms 9ten Grades

$$\ln \frac{p}{p_{ref}} = \exp \left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \cdot \sum_{i=0}^{i=9} k_i c^i \quad (2.20)$$

kann der Druck in Abhängigkeit von Konzentration c und Temperatur T beschrieben werden. Allerdings vernachlässigt dieses Modell die Verengung der $\alpha+\beta$ -Region bei hohen Temperaturen.

Doppel-Fit-Methode

Um auch diesen Aspekt mit einzubeziehen, schlugen Herbig, Röntzsch et al. [16] einen Ansatz mit zweifacher Fit-Methode vor.

So können nun die KDI von Hydroalloy C5 für Absorption und Desorption durch folgende Funktionen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{p_{eq,abs}}{p_0} &= \exp \left(a_1 + \frac{a_2}{T} + a_3 T + a_4 c_H^\alpha + a_5 c_H + a_6 c_H^2 + a_7 c_H^3 + a_8 c_H^4 \right) + \\ &+ \exp \left(b_1 + b_2 c_H + b_3 T + b_4 T^2 + b_5 T^3 \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{p_{eq,des}}{p_0} &= \exp \left(a_1 + \frac{a_2}{T} + a_4 c_H^\alpha + a_5 c_H + a_6 c_H^2 + a_7 c_H^3 + a_8 c_H^4 \right) + \\ &+ \exp \left(b_1 + b_2 c_H + b_3 T + b_6 \frac{c_H}{T} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

mit den Koeffizienten in Tabelle 2.2 können die KDI in einem breiten Temperaturbereich gut charakterisiert werden. Siehe Abb.:2.9

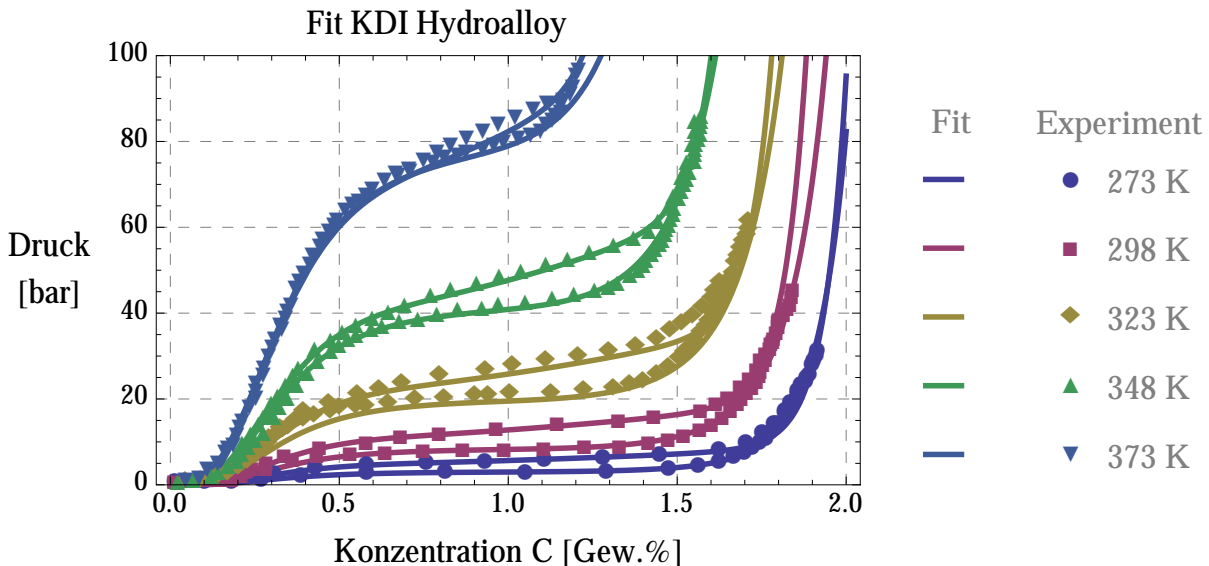


Abbildung 2.9.: Graphische Darstellung des Fit $p_{eq}(T, c_H)$ für Absorption 2.21 und Desorption 2.22 von Hydroalloy C5. [16]

Koeffizienten	Absorption	Desorption
α	0.5	-0.3
a_1	-4.884	30.225
a_2	-2374.7	-3312.9
a_3	$3.4129 \cdot 10^{-3}$	-
a_4	48.816	-10.078
a_5	-50.404	-14.603
a_6	22.711	12.889
a_7	-7.9717	-6.7934
a_8	1.233	1.5872
b_1	-452.34	-59.282
b_2	15.522	-4.7339
b_3	4.0954	0.13922
b_4	$-1.3222 \cdot 10^{-2}$	-
b_5	$1.4406 \cdot 10^{-5}$	-
b_6	-	4743,7

Tabelle 2.2.: Koeffizienten für $p_{eq}(T, c_H)$ für Absorption 2.21 und Desorption 2.22 von Hydroalloy C5. [16]

Tangens-Fit-Methode

Die Doppel-Fit-Methode vernachlässigt die Erkenntnisse aus den thermodynamischen Berechnungen und so wird hier ein Ansatz vorgeschlagen, der die Vorteile aus thermodynamischen Berechnungen und Fit-Methoden kombiniert. Statt einem exponentiellen Ansatz für den α und $\alpha + \beta$ Bereich wird hier eine Kombination aus Van't-Hoff-Gleichung und Tangens-Fit benutzt. So können Höhe und Plateauneigung der Isothermen dargestellt werden. Für die Verengung der β -Bereichsseite wird ein exponentieller Fit wie in der Doppelfit-Methode gewählt.

Die Gleichung für den Gleichgewichtsdruck $p_{eq}(T, c_H)$ in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffkonzentration ergibt sich dann als

$$\frac{p_{eq}}{p_0} = \left(a_1 + a_2 T \cdot \tan \left(\frac{c_H \cdot (T - a_3)}{a_4} - a_5 \right) \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right) + \exp (b_1 + b_2 c_H + b_3 T + b_4 T^2 + b_5 T^3) \quad (2.23)$$

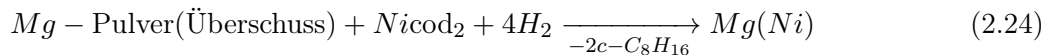
Da experimentelle Daten zu KDIs in dieser Arbeit nicht selbst ermittelt werden konnten, wird hier auf Literaturdaten zurückgegriffen. Gesucht wurde ein auf Magnesium basierendes Hochtemperaturhydrid.

In der Literatur sind diverse Magnesium-Nickellegierungen beschrieben, deren thermodynamische Eigenschaften bei unterschiedlichen Herstellungstechniken stark variieren, [17], Auch führen

unterschiedliche Messmethoden bei gleichen Materialien offensichtlich zu breiten Schwankungen in den Ergebnissen wie bei Round-Robin-Tests gezeigt wurde, [18]. Folglich sollten, wenn möglich, eigene KDI-Messungen durchgeführt werden und die Fits an diese Werte angepasst werden, um die verwendeten Materialien richtig darzustellen.

Hier wird nun nickeldotiertes Magnesium nach dem Bogdanovic-Verfahren beschrieben.

Im Bogdanovic-Verfahren wird Magnesiumpulver mit der Lösung von Bis(1.5-Cyclooctadien-Nickel)Ni(cod)₂ in Toluol unter Wasserstoffzugabe behandelt. Der Nickelkomplex wird dabei autokatalytisch zu Cyclo-Oktan und Nickel hydriert.



Auf den Magnesiumpartikeln bildet sich dann eine fein verteilte Nickelschicht, die die Entstehung von Magnesiumoxid- bzw Hydroxid verhindert und die Reaktionskinetik erhöht [13]. Die Nickelschicht hat einen Anteil von ca. 2 Gew.% und so wird die Legierung folglich als Mg(2%Ni) bezeichnet.

Die verwendeten Daten wurden in diesem Fall aus [19] extrahiert, weil sie einen breiten Temperaturbereich abdecken und das Material relativ ausführlich in der Literatur behandelt wurde. Mit den Koeffizienten in Tabelle 2.3

Koeffizienten	Absorption/ Desorption
ΔH	-74334
ΔS	-134.55
a_1	0.977
a_2	$2.44 \cdot 10^{-4}$
a_3	158
a_4	1062
a_5	1.394
b_1	-970
b_2	93.6
b_3	3.625
b_4	$-1.224 \cdot 10^{-2}$
b_5	$1.186 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.3.: Koeffizienten für $p_{eq}(T, c_H)$ Formel 2.23 für Absorption/Desorption von nickeldotiertem Magnesium Mg(2%Ni).

kann ein vielversprechender Fit gefunden werden, Abb. 2.10.

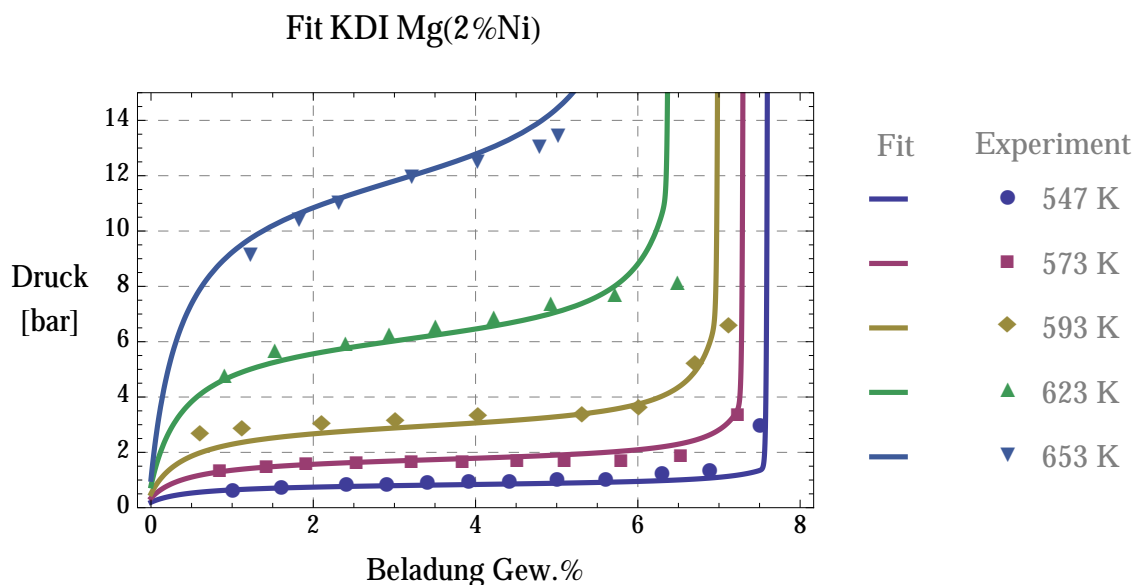


Abbildung 2.10.: Fit für Mg(2%Ni) für gemessene Werte aus [19]

2.2.7. Technische Einteilung der Hydridarten

Für spätere Überlegungen zu technischen Anwendungen ist die Einteilung der Hydride nach den Temperaturen interessant, bei denen die Zersetzungsdrücke höhere Werte als 1 bar erreichen.

So können wir ein Diagramm mit mehreren Van't Hoff-Isochoren verschiedener Hydride wie in Abb. [??] in 3 Bereiche unterteilen und so die Legierungen nach dieser Einteilung klassifizieren.

Die Tieftemperaturhydride TTH erreichen einen Dissoziationsdruck über 1 bar schon bei Temperaturen niedriger als der Gefrierpunkt.

Von Mitteltemperaturhydriden spricht man bei Materialien mit einem Dissoziationsdruck über 1 bar zwischen 100°C und 200°C.

Hochtemperaturhydride sind dann alle Materialien, deren Druckgrenze von über 1 bar erst bei Temperaturen $T > 200^\circ\text{C}$ auftritt.

2.2.8. Ausgewählte Metallhydride

Hydralloy C

Nach Versuchen mit TiFe-Legierungen wurden in den Jahren 1981/82 von Daimler Benz eine ganze Reihe an Lavesphasenhydriden (TiCrMn-, TiVMn-Legierungen) entwickelt, um die Handhabung von Metallhydriden im mobilen Bereich zu verbessern, [21]. Heute werden diese Hydride unter der Schutzmarke Hydroalloy C als Gruppe von AB_2 Legierungen von der Gesellschaft für Elektrometallurgie GfE vertrieben. Laut GfE bestehen diese zu 20-35 % aus Titan und Zirkonium (A-Elemente), 45-50 % Mangan und 15-20 %, Vanadium und Eisen (B-Elemente). Zusätzlich können noch Chrom und Nickel zulegiert sein [22]. Die Legierungen können im allgemeinen in einem Temperaturbereich zwischen -20°C und $+100^\circ\text{C}$ hydriert werden und gelten so als klassische Tieftemperaturhydride [20].

	Tieftemperatur- hydride	Mitteltemperatur- hydride	Hochtemperatur- hydride
Dissoziationsdruck	1 bar	≥ 1 bar	≥ 1 bar
Temperatur	$-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$	$T \geq 200^{\circ}\text{C}$
Bildungsenthalpie ΔH_f^0	30 kJ/mol	35-65 kJ/mol	≥ 65 kJ/mol
Bildungsenthalpie % des Heizwertes	15 %	15-25 %	≥ 30 %
Temperaturniveau	$40^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$	$T \geq 200^{\circ}\text{C}$
Energiedichte Gew.%	≤ 2.2 Gew.%	≤ 2.5 Gew.%	≤ 8 Gew.%
Beispiel	Hydroalloy	CaNi_5	MgNi

Tabelle 2.4.: Stoffkonstanten für Hydroalloy $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}$ nach Wenger [6],
und Hydroalloy C5_2 $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{1.55}\text{V}_{0.45}\text{Fe}_{0.09}$ nach Pohlmann [20]

Für eigene Versuche wurde von der Gesellschaft für Elektrometallurgie eine kleine Menge Hydroalloy C5_2 erworben. An der Universitären Service-Einrichtung für Transmissions - Elektromikroskopie der TU Wien USTEM konnten kleine Partikel des Materials in einem hochauflösenden analytischen Feldemissionsrastertunnelmikroskop analysiert und charakterisiert werden. Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kann die chemische Zusammensetzung des Materials bestimmt werden, siehe Abb.: 2.11 und Tab.2.6

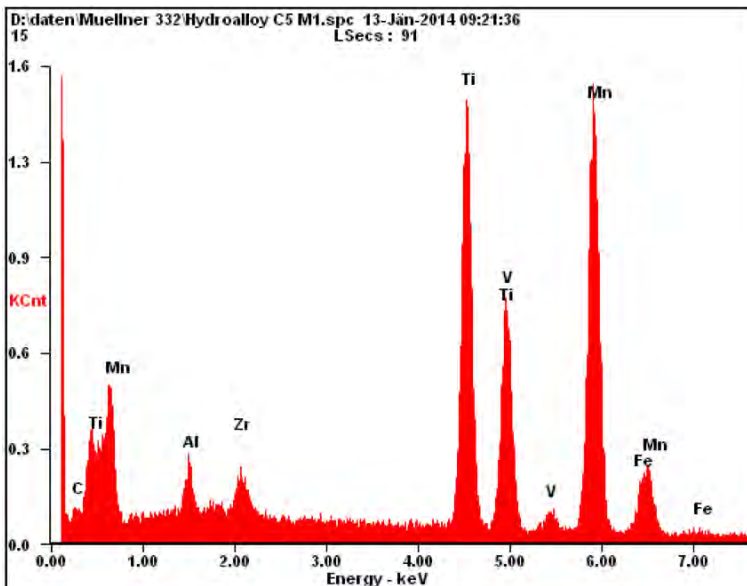


Abbildung 2.11.: EDX-Spektrum von Hydroalloy C5_2

EDX-Analyse			
Element	Schale	Gew.%	At.-%
Zirkonium	L	4.9 ± 1.9	2.9 ± 1.9
Titan	K	27.0 ± 1.9	30.1 ± 1.9
Vanadium	K	13.1 ± 1.9	13.7 ± 1.9
Mangan	K	51.4 ± 1.9	49.9 ± 1.9
Eisen	K	3.6 ± 1.9	3.4 ± 1.9

Tabelle 2.6.: Resultate der EDX-Analyse, Gewichts-% und Atom-% von Hydroalloy C5_2

Es ist aus Tab.2.6 ersichtlich, dass die absoluten Fehler nur geschätzt werden konnten und das Verfahren für kleinere Anteile relativ ungenau ist. Die Messungen stimmen somit näherungs-

Bezeichnung	Kürzel	Hydroalloy	Hydralloy C5 ₂	Einheit
Molmasse Metall	M_{Me}	0.15745	0.0528	$[\frac{kg}{mol}]$
Wärmeleitfähigkeit der Schüttung effektiv	$\lambda_{Me,eff}$	ca. 1	1	$[\frac{W}{m \cdot K}]$
Volumendehnung	δ_{Vol}	22.5	30	[%]
Dichte Metall	ρ_{Me}	6410	6100	$[\frac{kg}{m^3}]$
Dichte Metallhydrid	ρ_{MeH}	5000	5300	$[\frac{kg}{m^3}]$
maximale Schüttdichte	ρ_{Schtt}	3000		$[\frac{kg}{m^3}]$
maximale Wasserstoffkapazität	c_{max}	1.89	1.86	[Gew.%]
Reaktionsenthalpie, Absorption	ΔH_{Abs}	-18.5	-22.3	$[\frac{kJ}{mol_{H_2}}]$
Reaktionsenthalpie, Desorption	ΔH_{Des}	24	28.4	$[\frac{kJ}{mol_{H_2}}]$
Reaktionsentropie, Absorption	ΔS_{Abs}	-94	-95.3	$[\frac{J}{mol_{H_2} \cdot K}]$
Reaktionsentropie, Desorption	ΔS_{Des}	110	112	$[\frac{J}{mol_{H_2} \cdot K}]$
Wärmekapazität Metall	$c_{p,Me}$	489	500	$[\frac{J}{kg \cdot K}]$

Tabelle 2.5.: Stoffkonstanten für Hydroalloy $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ nach Wenger [6], und Hydroalloy C5₂ $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.55}V_{0.45}Fe_{0.09}$ nach Pohlmann [20]

weise mit den Herstellerangaben und den Literaturwerten für Hydroalloy C5₂ überein [16], wo eine Zusammensetzung (3 Gew.% Zr, 28 Gew.% Ti, 14 Gew.% V, 51 Gew.% Mn, 3 Gew.% Fe) angegeben wird mit der chemischen Formel $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.55}V_{0.45}Fe_{0.09}$.

Aufgrund der niedrigen Dissoziationsdrücke, der einfachen Handhabung und der hohen volumetrischen Speicherdichte wurden diese Hydride schon in diversen Anwendungen getestet. Dazu zählen v.a. die Kraftfahrzeuge der Testflotte von Mercedes Benz mit H_2 -Verbrennungsmotoren [23], [24], wobei die Legierung $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ verwendet wurde. Die theoretisch maximal erreichbare Speicherdichte ist hier mit 1.85 Gew.% angegeben. Bekannt wurden sie auch durch den Einsatz in U-Booten in Kombination mit Brennstoffzellen [25] oder als Energiespeicher in Kanalbooten [26], [27] oder auch für Pistenraupen [28]. Diskutiert wurde aber auch der Einsatz als Energiespeicher und Kühlaggregat für Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb [6]. Allgemein werden die TTH, wie also auch Hydroalloy, aufgrund seiner geringen gravimetrischen Energiedichte als ungeeignet für mobile Anwendungen angesehen [25]. Diese Behauptung ist aber zu hinterfragen, bedenkt man, dass die Hydridtanks der Mercedes-Benz-Flotte in Berlin in den 80ern schon eine doppelt so hohe Energiedichte des Systems erreichten wie heutige Lithium-Ionen-Akkus (190 Wh/kg).

Um den Einsatz von teurem Reinstvanadium zu vermeiden, wird vom Hersteller eine Vanadium-Eisen-Vorlegierung verwendet. Dadurch können die Kosten für solche Legierungen kleingehalten werden. Der Preis bei Abnahme von 15 Tonnen $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ betrug im Jahr 1983 40 DM/kg [21]; heute liegt der Preis bei größeren Abnahmemengen zwischen 23.90 €/kg [28] und 45 €/kg [29].

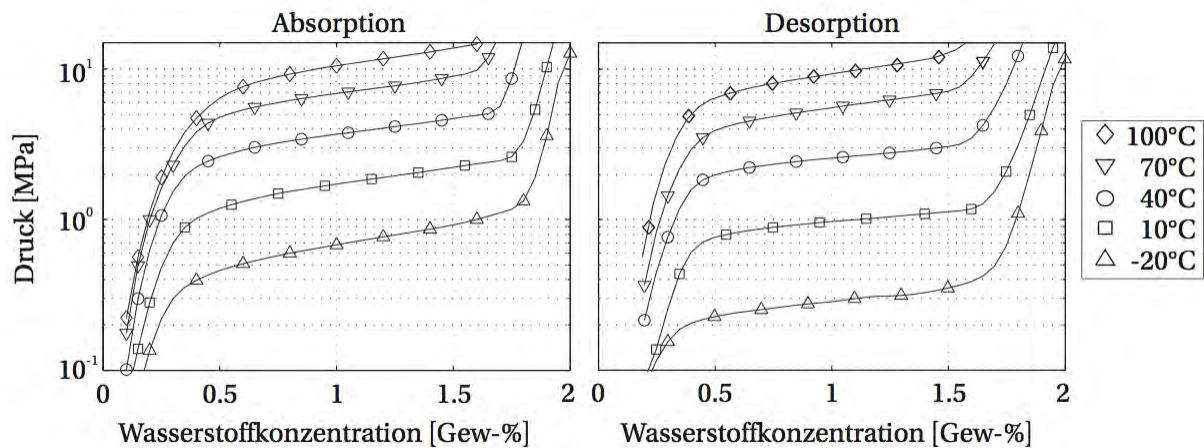


Abbildung 2.12.: Konzentrationsdruck-Isothermen für Absorption und Desorption von Wasserstoff in der Legierung $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ [6]

Magnesium-Hydrid

Magnesiumhydrid weist eine theoretische gravimetrische Wasserstoffspeicherkapazität von 7.6 Gew.% auf. Bei einer Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = -72$ bis -75 kJ/mol zerfällt das weiße, feste, nicht flüchtige Magnesiumhydrid bei 1 bar Dissoziationsdruck ab Temperaturen $T \geq 300 - 320^\circ C$ [5].

Die Wärmespeicherdichte ist mit 2914 kJ/kg ausgesprochen hoch [30] und so wird immer wieder die Nutzung als thermischer Energiespeicher diskutiert. Es existiert nahezu keine Plateausteigung und auch keine nennenswerte Hysterese. Wie bei allen Metallhydriden ist die Wärmeleitfähigkeit sehr klein, für dichte Hydridschüttungen beträgt sie $\lambda = 1 W/mK$ [5], [13].

Allerdings ist die Reaktionskinetik des Magnesiumhydrids sehr langsam, was die Anwendung oft erschwert. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurde diskutiert die Reaktion durch Zugabe von Übergangsmetallen wie Nickel katalytisch zu beschleunigen. Die Metalle mit teilweise gefüllten d-Orbitalen absorbieren den Wasserstoff zunächst in einer schwachen kovalenten Bindung und führen dann zu einer Chemisorption und anschließenden Bindung des Wasserstoffs mit Magnesium [13].

MgNi-Legierung

Schon bei sehr kleinen Mengen an Nickelbeigabe zum Magnesium kann ein signifikanter katalytischer Effekt erzielt werden. Schon 5 Gew.% Nickel durch einfaches Mischen der Metallpulver bzw. 2 Gew.% durch nasschemische Verfahren zulegiert (Bogdanovic-Verfahren in Gleichung 2.24) senken die Temperatur der Hydrierungsreaktion auf $230^\circ C$ ab bei einem Dissoziationsdruck von 1.4 bar und 6 Gew.% H_2 -Aufnahme. Siehe dazu auch Tabelle 2.7. Durch Mahlen der Partikel kann die Reaktionskinetik weiter verbessert werden. Allerdings ist immer zu beachten, dass diese Verfahren unter Sauerstoffabschluss, idealerweise unter Schutzgasatmosphäre, durchgeführt werden muss, um die stark exotherme Reaktion von Magnesium mit Sauerstoff zu vermeiden.

Bezeichnung	Kürzel	Wert	Einheit	Literatur
Molmasse Metall	M_{Me}	0.02459	$[\frac{kg}{mol}]$	[13]
Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes	λ_{Me}	$163.7 - 0.025 \cdot T$	$[\frac{W}{m \cdot K}]$	[13]
Volumendehnung	δ_{Vol}	32	[%]	[13]
Dichte Metall	ρ_{Me}	1737	$[\frac{kg}{m^3}]$	[13]
Wärmekapazität	$c_{p,Me}$	1.205	$[\frac{kJ}{kg \cdot K}]$	[13]
maximale Wasserstoffkapazität	c_{max}	7.6	[Gew. %]	[13]
Reaktionsenthalpie, Absorption	ΔH_{Abs}	-73.58	$[\frac{kJ}{mol_{H_2}}]$	[13]
Reaktionsentropie, Absorption	ΔS_{Abs}	-133.4	$[\frac{J}{mol_{H_2} \cdot K}]$	[13]
Hysteresefaktor	f_{Hys}	0	[-]	[13]

Tabelle 2.7.: Stoffkonstanten für nickeldotiertes Magnesium Mg(2%Ni)

Nach oben hin ist die Temperatur für nickeldotiertes Magnesium Mg (2% Ni) durch den eutektischen Schmelzpunkt von 506 °C beschränkt. Nach praktischen Erfahrungen sollte eine Temperatur von 420°C nicht überschritten werden.

Neben hoher Wasserstoffkapazität und relativ moderaten Reaktionstemperaturen zeichnen sich Magnesium-Nickellegierungen durch eine hohe Zyklenstabilität aus. Eine reversible Wasserstoffaufnahme ist über viele 1000 Zyklen möglich [30].

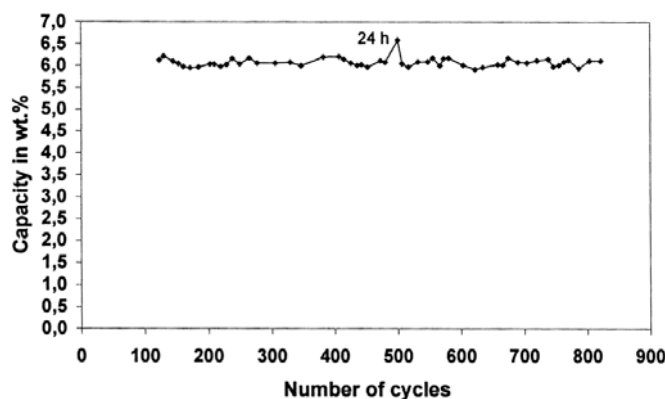


Abbildung 2.13.: Zyklische Stabilität von nickeldotiertem Magnesium Mg (2% Ni) bei Reaktionstemperaturen von 230-370°C und Dissoziationsdrücken von 1.4-4 bar und 3-stündigen Zyklen [30].

Ein mittlerweile etabliertes Verfahren ist auch das "Meltspinning" bzw. Schmelzschleudern um Legierungen von $Mg_{0.9}Ni_9$ zu erzeugen.

Wird Magnesium auf diese Weise 10 Gew.% Nickel zulegiert so sinkt die Betriebstemperatur des Speichers bis auf 150°C ab bei einer theoretischen Speicherkapazität von 5,6 Gew.%. Die

Speicherkapazität sinkt deshalb, da sich bei der Herstellung von MgNi-Legierungen auf schmelzmetallurgischem Weg das unerwünschte, nicht hydrierbare $MgNi_2$ bilden kann.

In den Arbeiten von Pohlmann und Röntzsch [31] konnte sogar eine Schnellbeladung mit 4 Gew.% Wasserstoff bei 20 bar Druck und 180 °C innerhalb von 10 Minuten durchgeführt werden. Die Betriebstemperatur eines zu entwickelnden Speichers liegt dann zwischen 150°C-300°C. Die zur Wasserstofffreisetzung benötigte Wärme kann z.B. dem Abgas einer Verbrennungskraftmaschine entzogen werden und man hätte somit auch einen ausgezeichneten Wärmespeicher.

In einem Tank mit MgNi-Legierung muss zusätzlich ein Heizelement eingebaut sein, das bei Bedarf Teile des Tanks auf die notwendige Betriebstemperatur von 150°C aufheizen kann.

2.2.9. Wärmeleitfähigkeit

Obwohl aufgrund der Reaktionskinetik der Metallegierungen Kap. 2.2.10 und des Wasserstoffs eine vollständige Aktivierung in wenigen Sekunden erfolgen könnte, kann die dabei entstehende Wärme und der damit verbundene Druckanstieg die Reaktion stark verlangsamen oder sogar zum Stillstand bringen. Die Wärmeab- bzw. auch Zufuhr ist daher ein signifikanter Faktor.

Obwohl die verwendeten Metalle im allgemeinen eine gute Wärmeleitfähigkeit λ besitzen, siehe Tab.: 2.8, so haben die Hydride schon im unaktivierten Zustand eine signifikant niedrigere Wärmeleitfähigkeit.

Metall	λ [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Literatur
Aluminium Al	237	[5]
Kupfer Cu	398	[5]
Eisen Fe	80	[5]
Magnesium Mg	159	[5]
Nickel Ni	90	[5]
Wasserstoffgas H_2	0,19	[5]

Tabelle 2.8.: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Metalle

Im Fall, wo die Wärme möglichst gut abgeführt werden müsste, also im Fall der Hydrierung des Metalls, nimmt die Wärmeleitfähigkeit zusätzlich um weitere Größenordnungen ab. Die Frage der Verbesserung der Wärmeleiteigenschaften ist daher für stationäre wie mobile Anwendungen sehr wichtig.

2.2.10. Schüttungen und Pelletierung

Wird das Hydridmaterial lose in den Speicherbehälter eingerüttelt 4.3, so bleiben viele Zwischenräume mit nur wenigen Berührstellen, was die Wärmeleitfähigkeit weiter um $10^2 - 10^3$ mal kleiner werden lässt, da auch der Wasserstoff nur eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Durch Verpressen des Granulats und der daraus resultierenden Erhöhung der Kontaktstellen könnte

hier eine Verbesserung erzielt werden. Allerdings sind die meisten Hydride wegen ihrer großen Volumendehnung nicht zu stabilen Pellets verpressbar.

Durch Einbringen von Substanzen mit besseren Wärmeleiteigenschaften kann die Leitfähigkeit signifikant verbessert werden und es ist möglich, stabile Pellets zu erzeugen. Diskutiert und auch getestet wurden Aluminium [5], v.a. aber expandierter natürlicher Graphit (ENG) [32], [33], [20]

Pelletier-Versuche

Für eigene Versuche wurde im Rahmen der Diplomarbeit von der Firma SGL-Carbon freundlicherweise eine Testcharge hochreiner ENG mit der Firmenbezeichnung Thermofit zur Verfügung gestellt. Dieser hochreine ENG (Verunreinigungen $\text{Fe} < 150 \text{ ppm}$ und $\text{Si} < 100 \text{ ppm}$) hat eine volumetrische Dichte von $\rho_{\text{ENG}} = 2.14 \text{ [g/cm}^3\text{]}$.

Hydroalloy C5₂ wurde mit einer Scheibenmühle unter Luftatmosphäre für 5 min. gemahlen. Beim anschließenden Öffnen reagierten die feinen Partikel stark exotherm mit dem Sauerstoff der Luft, was sich durch ein leichtes Aufflammen des Pulvers und starker Wärmeentwicklung bemerkbar machte.

Um das Hydroalloypulver zu inertisieren wurden in den folgenden Versuchen 5, 12.5 bzw. 25 Gew.% ENG mitgemahlen. Dadurch konnte die Zündung des Hydroalloypulvers beim Öffnen verhindert werden. Für die folgenden Pressversuche stand eine gehärtete Stahlpressmatrize zur Verfügung, deren Pressform 1 cm^2 Grundfläche und 5 cm Höhe hatte. Die ersten Test-Pressversuche mit jeweils 5 g Hydroalloy/ENG wurden auf einer Hydraulikpresse der Firma Alfred J. Amsler und Co. bei 100 bzw. 200 bar durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Pellets nur bei großem ENG-Anteilen stabil blieben.

So wurde in den folgenden Versuchen nur noch 2 Gew.% ENG mitgemahlen und anschließend dem Material ENG auf eine Menge von 5 Gew.%, 12.5 Gew.% bzw. 25 Gew.% Anteil zugewogen und durch Schütteln gemischt.

Die mit dieser neuen Prozedur erhaltenen Pellets waren für alle ENG-Anteile stabil. Daraus ist zu schließen, dass die Pelletiereigenschaften des ENG beim Mahlen stark verschlechtert werden.



Abbildung 2.14.: Scheibenmühlenbehälter zur Mahlung von Hydroalloy-ENG-Gemisch (links) und Zwick-1474 Laborpresse mit Probenmatrize

Um die Dichte und Porosität der Pellets in Abhängigkeit vom Pressdruck zu bestimmen, wurde auf der Laborpresse Zwick 1474 Abb. 2.14 eine Testreihe mit Hydroalloy/12.5 Gew.% ENG in einem Pressdruckbereich von 50-200 bar durchgeführt.



Abbildung 2.15.: Erfolgreicher Pressversuch von Hydroalloy mit 12.5 Gew.% ENG gepresst mit einem Pressdruck von 100 MPa. 1 Kästchen entspricht 0.5 cm.

Durchmesser und Höhe der Pellets wurden mit einer Schiebelehre bestimmt. Zu beobachten war eine Auffederung der Pellets, also eine Durchmesserergrößerung um ca. 1-2 %, nachdem das Pellet aus der Form gedrückt wurde, siehe dazu Abb. 2.16.

Die Auffederung muss für die zukünftige Planung von Matrizen für Pellets berücksichtigt werden, um optimale Ergebnisse für die Versuchstanks zu erzielen. D.h. die Matrizendurchmesser müssen kleiner sein als die Durchmesser der Innenrohre der Versuchstanks. Um genau vorherzusagen, wie groß die Auffederung in Abhängigkeit von Pressdruck, Matrizendurchmesser und ENG-Anteil ist, müssen noch weitere Versuchsreihen durchgeführt werden. Aus den Messwerten mit Schiebelehre für Durchmesser und Höhe der erhaltenen Pellets wurde das Volumen V_{Pellet} [cm^3] berechnet. Das Gewicht m_{Pellet} [g] wurde mit einer Sartorius Analysewaage gemessen.

Die Rohdichte des Pellets ergibt sich damit als

$$\rho_{Pellet} = \frac{m_{Pellet}}{V_{Pellet}} \quad [g/cm^3] \quad (2.25)$$

Mit der Hydriddichte $\rho_{Hydrid} = 6.1 \text{ g/cm}^3$ und der ENG-Dichte $\rho_{ENG} = 2.14 \text{ g/cm}^3$ mit einem Anteil von 12.5 Gew.% im Pellet ergibt sich die Reindichte des Pellets zu

$$\rho_{Pellet}^0 = \rho_{ENG} \cdot 0.125 + \rho_{Hydrid} \cdot (1 - 0.125) \quad (2.26)$$

Damit kann dann die Porosität des Pellets mit

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{Pellet}}{\rho_{Pellet}^0} \quad (2.27)$$

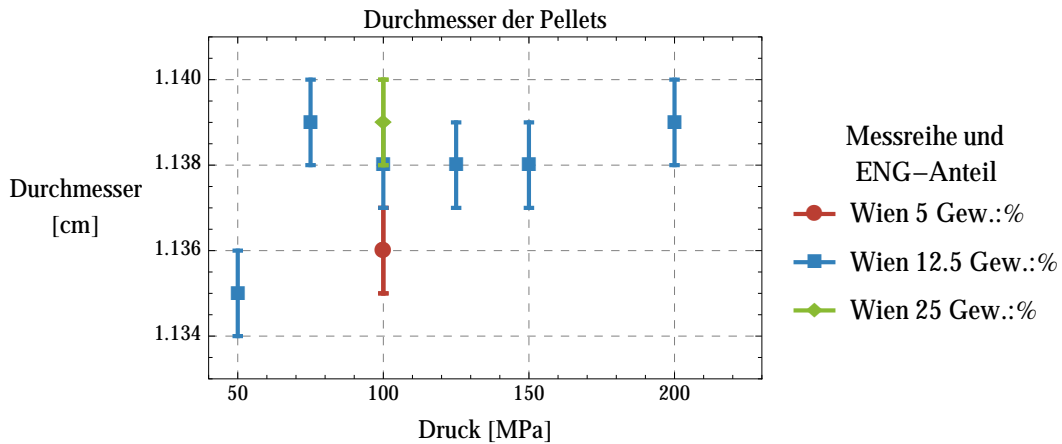


Abbildung 2.16.: Auffederung der Pellets nach der Pressung. Gezeigt ist der Durchmesser der Pellets für unterschiedliche ENG-Beimengungen und Pressdrücke nach dem Lösen aus der Pressmatrize. Der Matrizendurchmesser ist $d_{\text{Matrize}} = 1.1283\text{cm}$. Man sieht eine deutliche Auffederung der Pellets um 1-2%. Zu klären ist, inwieweit sich Durchmesser, Pressdruck und ENG-Anteil der Pellets auf die Ausfederung auswirken.

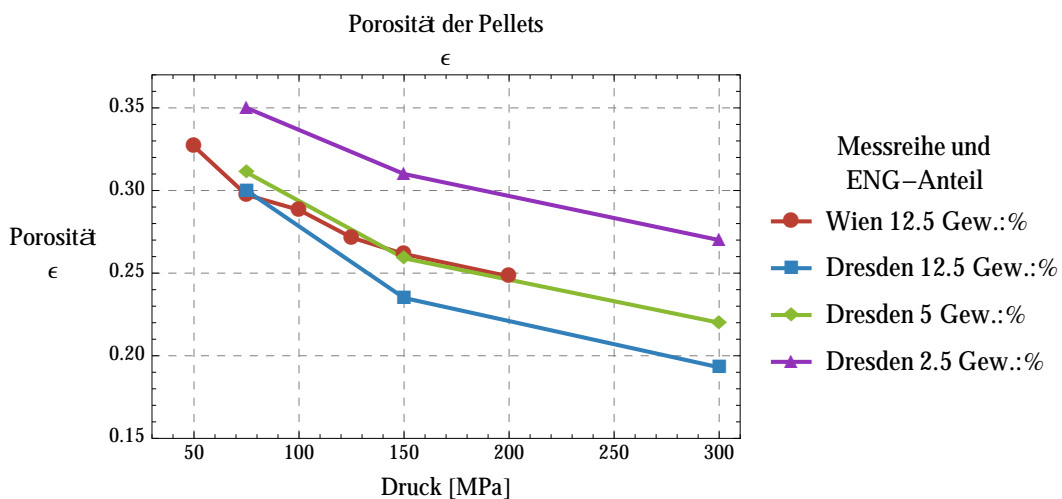


Abbildung 2.17.: Hydralloy wurde mit 2% ENG-Beimengungen gemahlen. Anschließend wurde der ENG-Anteil auf 12.5 Gew. % erhöht und mit Kompressionsdrücken von 50, 75, 125, 150, 200 MPa zu Pellets verpresst. Aufgetragen ist die Porosität in Abhängigkeit des Kompressionsdrucks, zum Vergleich dazu Literaturwerte aus [20]

berechnet werden.

In Abb. 2.17 ist ersichtlich, dass die Porosität mit steigendem Pressdruck kleiner wird. Die berechneten Werte sind zwar im Bereich der Literaturwerte, die Porosität nimmt aber im Vergleich schwächer ab. Dies könnte mit einer schlechten Durchmischung des Materials zusammenhängen. So war vermutlich bei niedrigen Pressdrücken der ENG-Anteil höher als bei den späteren Versuchen mit höheren Drücken.

Die wichtige Erkenntnis ist, dass schon bei moderaten Pressdrücken von 750 bar eine Porosität von 30 % erreicht wird. Da Hydroalloy bei der Hydrierung eine Volumensvergrößerung von bis zu 30% erfährt, kann diese vollständig in den Anfangsabmessungen des Pellets erfolgen. Das Pellet bleibt dann auch bei Beladung und Entladung stabil.

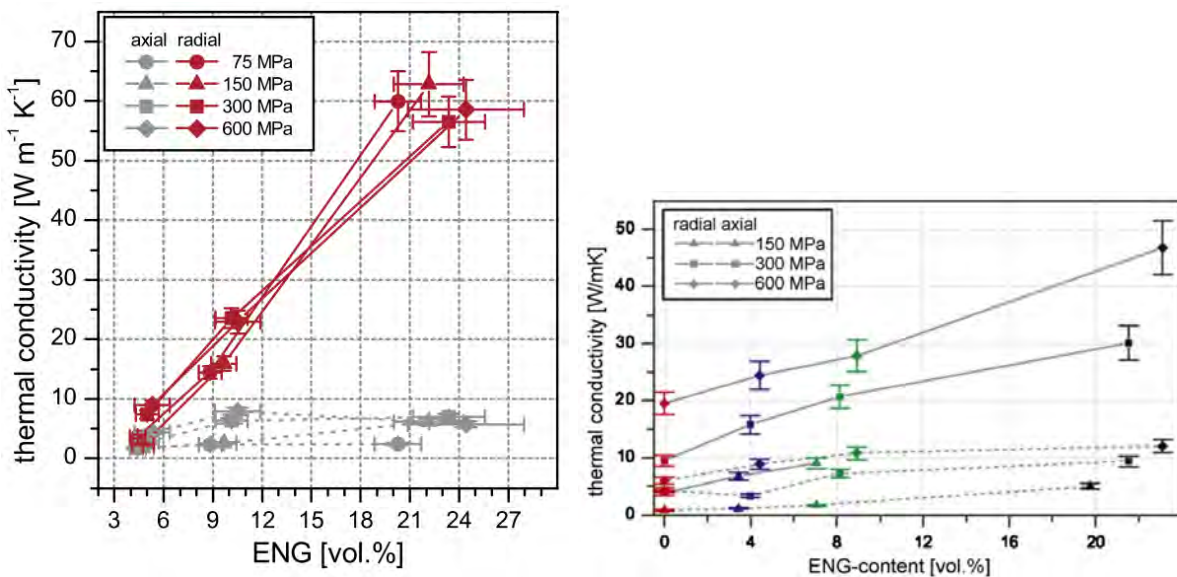


Abbildung 2.18.: Links: Hydralloy wurde mit ENG-Beimengungen zu 2.5 %, 5 % und 12.5 %- mit Kompressionsdrücken von 750, 1500, 3000 und 6000 bar zu Pellets verpresst. Aufgetragen ist die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der ENG-Beimengung. Gemessen wurde die radiale (rote) und axiale Leitfähigkeit. (graue Linien) [20]. Rechts: Radiale (durchgezogene Linie) und axiale (gestrichelte Linie) Wärmeleitfähigkeit von $Mg_{90}Ni_{10}$ -Pellets für verschiedene Pressdrücke und ENG-Anteile. Man sieht, dass die Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung besonders gut ist.

In Abb. 2.18 ist ersichtlich, dass die thermische Leitfähigkeit durch die Pelletierung mit ENG stark verbessert werden kann. Durch Variation des ENG-Anteils und des Pressdrucks kann die Wärmeleitfähigkeit in einem Bereich von $1-50 W/m \cdot K$ eingestellt werden.

Zu sehen ist auch, dass die Wärmeleitfähigkeit vor allem in radialer Richtung besonders gut ist. In axialer Richtung ist die Leitfähigkeit dagegen nur leicht verbessert und steigt auch nur schwach mit höherem ENG-Anteil. Das ist zurückzuführen auf die Ausrichtung der ENG-Partikel im Pellet. Beim Verpressen legen sich Graphit- und Hydrid-Schichten normal zur Pressrichtung übereinander. Siehe Abb.: 2.19. Die Wärmeleitfähigkeit ist entlang der Graphitschichten beson-

ders gut, aber um Größenordnungen kleiner entlang der Flächennormale.

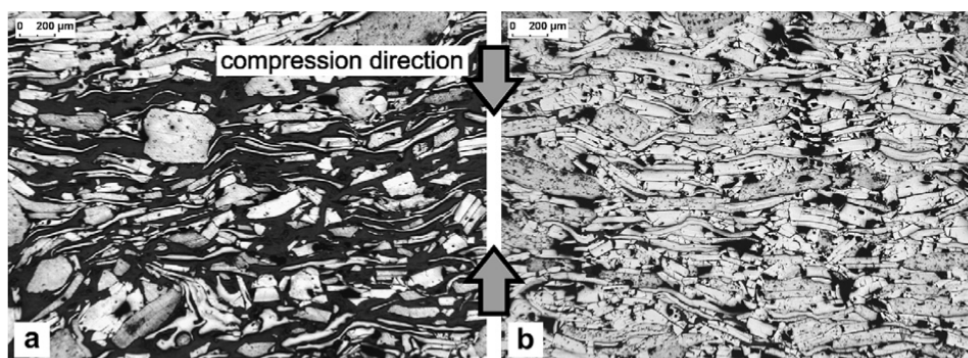


Abbildung 2.19.: Optische Mikrofotografie von $Mg_{90}Ni_{10}$ -ENG-Pellets mit a) 25 Gew.% bzw. b) 5 Gew.% ENG-Anteil verpresst bei 600 MPa Kompressionsdruck. [32]

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die potentielle Gaspermeabilität der Pellets. In Abb.2.20 ist die radiale Gaspermeabilität von Hydroalloy-ENG-Pellets dargestellt. In [20] wurden Werte zwischen $0.6 \cdot 10^{-15} m^2$ bis $9.7 \cdot 10^{-15} m^2$ in radialer Richtung gemessen.

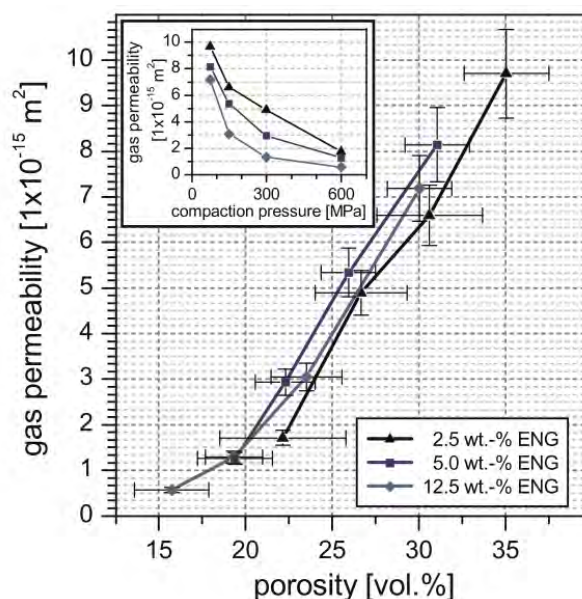


Abbildung 2.20.: Gaspermeabilität in Abhängigkeit der Porosität von Hydroalloy-ENG-Pellets [20].

Es zeigt sich wie erwartet eine Abnahme der Permeabilität bei steigendem Druck und höherem ENG-Anteil. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Abnahme der Porosität bei der Hydrierung. So konnte gezeigt werden, dass sich die Volumensdehnung von Hydroalloy in ENG-Pellets bei einer Anfangsporosität von 30 Vol.% ausschließlich in den Zwischenräumen der Pellets ereignet und die Außenabmessungen des Pellets konstant bleiben. Somit sinkt die Porosität der Pellets beim Hydriervorgang bis auf wenige Prozentpunkte ab.

Dies ist insofern von großer Bedeutung, da bei Permeabilitätswerten kleiner als $1 \cdot 10^{-16} m^2$

diese zum ratenbestimmenden Schritt werden, wie in [16] gezeigt werden konnte.

2.2.11. Kinetik der Wasserstoffreaktion mit Metallen

Die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \quad (2.28)$$

mit der Aktivierungsenergie E_A [J/mol], der Boltzmannkonstante k_B [J/K] und der Temperatur T [K] liefert die Geschwindigkeitskonstante k , welche die Proportionalität der Reaktionsrate v [mol/(cm³·s)] zu den Stoffkonzentrationen c_A und c_B [mol/cm³] zweier Stoffe A und B darstellt.

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (2.29)$$

Die Reaktionsrate von Wasserstoff v_H ist nun abhängig von Temperatur, aber auch von Wasserstoffdruck p , Gleichgewichtsdruck p_{eq} und der Beladungskapazität, also dem maximal erreichbaren Massenanteil $c_{H,max}$ [%] des Hydrids. Wie in [16] und [34] wird ein hier die Reaktionsrate durch die Formel

$$v_H = \left(\frac{\rho_{met,eff} K_0}{M_H} \right) \cdot (c_{H,max} - c_H) \left(\frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T} \right) \quad (2.30)$$

beschrieben.

Bei $p > p_{eq}$ ist eine Beladung möglich. Sonst wird die Reaktionsgeschwindigkeit negativ. Ebenso muss der Wasserstoffmassenanteil $c_H < c_{H,max}$ der maximalen Beladungskapazität sein. Die Dichte der Pellets ρ_{Met} ist eigentlich auch eine Variable, wird aber in unseren folgenden Modellen konstant angenommen um den Rahmen nicht zu sprengen. Die Werte für die Hydridichte $\rho_{met,eff}$ in [g/m³], der Arrheniuskonstante K_0 [1/s] Aktivierungsenergie E_A von Hydroalloy und Mg (2 % Ni) sind in Tab. aufgelistet.

Die freiwerdende Wärme bei der exothermen Reaktion ergibt sich dann als

$$\dot{Q}_{Reak} = v_H \cdot V_{Pellet} \cdot \frac{\Delta H}{2} \quad (2.31)$$

Die Änderung der Temperatur hängt dann von der zugeführten \dot{Q}_{ein} , der abgeführten \dot{Q}_{aus} und der freiwerdenden Wärme ab

$$V_{Pellet} \cdot \rho_{Pellet} \cdot c_{p,Pellet} \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{ein} + \dot{Q}_{aus} + \dot{Q}_{Reak} \quad (2.32)$$

Die Wärmekapazität des Pellets $c_{p,Pellet}$ errechnet sich aus den Massen von Metall m_{met} und ENG m_{ENG} und deren Wärmekapazitäten

$$c_{p,Pellet} = m_{met} \cdot c_{p,met} + m_{ENG} \cdot c_{p,ENG} \quad (2.33)$$

Die Massen von Metall und ENG errechnen sich aus deren Volumenanteilen y im Pellet

$$m_{met,ENG} = V_{Pellet} \cdot \rho_{met,ENG} \cdot y_{met,ENG} \quad (2.34)$$

2.3. Metallhydrid-Kombinationsspeicher

2.3.1. Wärmetransformator

Das Prinzip einer temperaturerhöhenden Wärmepumpe soll anhand einer Skizze Fig.: [2.21] erläutert werden [35], [5], [36]. Zwei Metallhydridbetten unterschiedlicher Van't-Hoff-Geraden sind über eine Wasserstoffleitung miteinander verbunden. Energie von Wärme auf einem mittleren Temperaturniveau T_M soll nun dazu verwendet werden, einen Teil der Wärme auf ein höheres Niveau T_H anzuheben. Der andere Teil der Wärme wird dann auf einem tieferen Niveau T_T an eine Wärmesenke abgegeben.

Zu Beginn in Punkt A ist das TTH komplett hydriert und die HT-Legierung dehydriert. Wird dem TTH nun die Wärme $Q_{M,TTH}$ zugeführt, erwärmt sich das TTH-Bett von $T_T \rightarrow T_M$ und der Druck steigt von $p_{min} \rightarrow p_{max}$. Im Punkt B wird nun weiter $Q_{M,TTH}$ zugeführt und so kann bei p_{max} Wasserstoff in die HTL strömen. Bei der Hydrierung des HTH in Punkt C wird die Nutzwärme Q_H auf hoher Temperatur T_H frei. Sobald das TTH komplett dehydriert ist, wird die Wärmezufuhr gestoppt und das Wasserstoffventil geschlossen.

Das HTH wird nun mit der mittleren Temperatur T_M in Verbindung gebracht und kühlt von $T_H \rightarrow T_M$ ab. Die TTL kühlt von $T_M \rightarrow T_T$ ab.

Durch Wärmezufuhr $Q_{M,HTH}$ strömt der Wasserstoff nun bei p_{min} wieder in die TT-Legierung zurück und hydriert diese. Dabei wird Wärme auf tiefen Niveau T_T frei und muss an eine Wärmesenke abgegeben werden. Ist das TTH komplett hydriert, kann der Kreislauf von neuem beginnen.

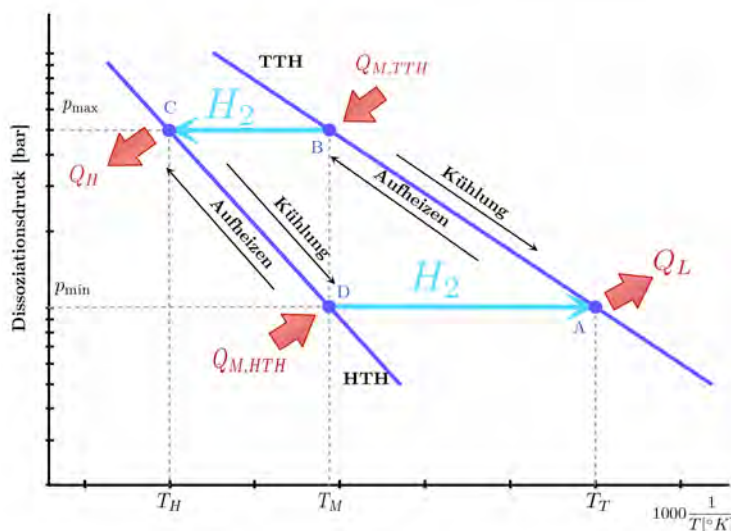


Abbildung 2.21.: Idealisiertes Schema eines Metallhydrid-Wärmetransformators

2.3.2. Kältemaschine und Wärmepumpe

Wieder sind zwei Metallhydridbetten unterschiedlicher Reaktionsenthalpien miteinander gekoppelt [35], [5],[36]. Nun soll mit Wärme mit hohem Temperaturniveau T_H Wärme von einem tiefen

Temperaturniveau T_T auf ein mittleres Temperaturniveau T_M gehoben werden. Dazu starten wir im Punkt A in Abb. [2.22]. Dem vollständig hydrierten HTH wird Wärme Q_H zugeführt. Dadurch wird Wasserstoff frei und der Druck steigt im Behälter auf p_{max} . Werden nun die Hydridbetten miteinander verbunden, strömt solange Wasserstoff nach B in die TT-Legierung, bis die HT-Legierung komplett dehydriert ist. Bei der Aufnahme des Wasserstoffs erwärmt sich das TTH bis zur Temperatur T_M und gibt dann solange die Reaktionswärme $Q_{M,TTH}$ ab, bis das TTH komplett hydriert ist. Die Wärmezufuhr zur HT-Legierung wird gestoppt und die HTL wird mit T_M in Kontakt gebracht und kühlt dadurch von $T_H \rightarrow T_M$ ab (Punkt D). Nun kann Wasserstoff mit Druck p_{min} vom TTH in die HTL strömen. Dabei kühlt das TTH ab und die HTL wird hydriert. Dadurch wird nun die Reaktionswärme $Q_{M,HTH}$ frei. Nach dem Abkühlen des TTH von $T_M \rightarrow T_T$ (Punkt C) muss niedergradige Wärme der Umgebung bei T_T entnommen werden, um das TTH vollständig zu dehydrieren.

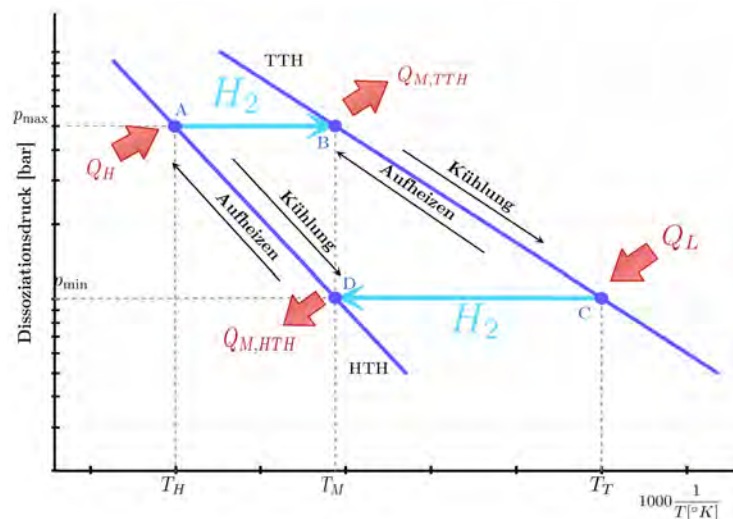
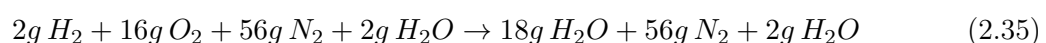


Abbildung 2.22.: Idealisiertes Schema einer Wärme upgradenden Wärmepumpe

2.3.3. Abwärmespeicherung im Kombinationsspeicher

Wie in [5] soll hier exemplarisch berechnet werden, wie viel Wärme in einem Metallhydrid-Kombinationsspeicher, siehe Abb. 2.23 gespeichert wird.

Unter idealen Bedingungen entsteht in einem Verbrennungsmotor bei der Verbrennung von 1 Mol Wasserstoff und einem halben Mol Luftsauerstoff im Verbrennungsraum etwa folgende Abgaszusammensetzung



Wobei die Restanteile Luft vernachlässigt werden und das Kraftstoff-/Luftverhältnis variiert von 2.5 im Leerlauf und 1 bei Vollast.

Der Energieinhalt lässt sich über die Formel

$$\Delta Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (2.36)$$

berechnen. Hier ist c_p die spezifische Wärmekapazität, m die Masse Wasserstoff in Gramm und ΔT die Temperaturdifferenz vor und nach dem Speicher. Die spezifischen Wärmen im Temperaturbereich von 100°C-700°C betragen für Wasser

$$c_{p,H_2O} = 2.1 \pm 0.2 \frac{J}{g \cdot K} \quad (2.37)$$

und für Stickstoff

$$c_{p,N_2} = 1.1 \pm 0.2 \frac{J}{g \cdot K} \quad (2.38)$$

Angenommen die Abgastemperatur im Motor beträgt 600°C und die Arbeitstemperatur des Mg(2%Ni)-Speichers 220°C, ergibt sich für $\Delta T = 380^\circ\text{C}$ und für die Wärmemenge

$$\Delta Q_{HTH} = (c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} + c_{p,N_2} \cdot m_{N_2}) \cdot \Delta T \quad (2.39)$$

$$= (2.1 \cdot 20 + 1.1 \cdot 56) \cdot 380 \quad \text{J/mol} \quad (2.40)$$

$$= 39 \text{ kJ/mol} \quad (2.41)$$

Diese Wärmemenge steht zur Freisetzung des Wasserstoffs aus dem Hydrid zur Verfügung. Die Bildungsenthalpie des Mg(2%Ni)-Speichers beträgt aber 73.5 kJ/mol Wasserstoff, also können mit den 39 kJ nur 0.53 mol Wasserstoff freigesetzt werden. Die übrigen 0.47 mol Wasserstoff müssen mit der 220°C heißen Restwärme aus einem Tieftemperaturhydrid gewonnen werden.

Im TTH wird das Abgas weiter von 220°C auf $\leq 120^\circ\text{C}$ abgekühlt, was einem Energiebetrag von

$$\Delta Q_{HTH} = (c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} + c_{p,N_2} \cdot m_{N_2}) \cdot \Delta T \quad (2.42)$$

$$= (2.1 \cdot 20 + 1.1 \cdot 56) \cdot 100 \text{ J/mol} \quad (2.43)$$

$$= 10.36 \text{ kJ/mol} \quad (2.44)$$

entspricht. Bei einer Bildungsenthalpie von 22.3 kJ/mol für Hydroalloy C5-Hydrid entspricht das 0.47 mol freigesetztem Wasserstoff

Somit kann ein Großteil der Abwärme einer Wasserstoff-Verbrennungskraftmaschine in einem an den Betrieb angepassten Kombinationshydridspeicher gespeichert werden.

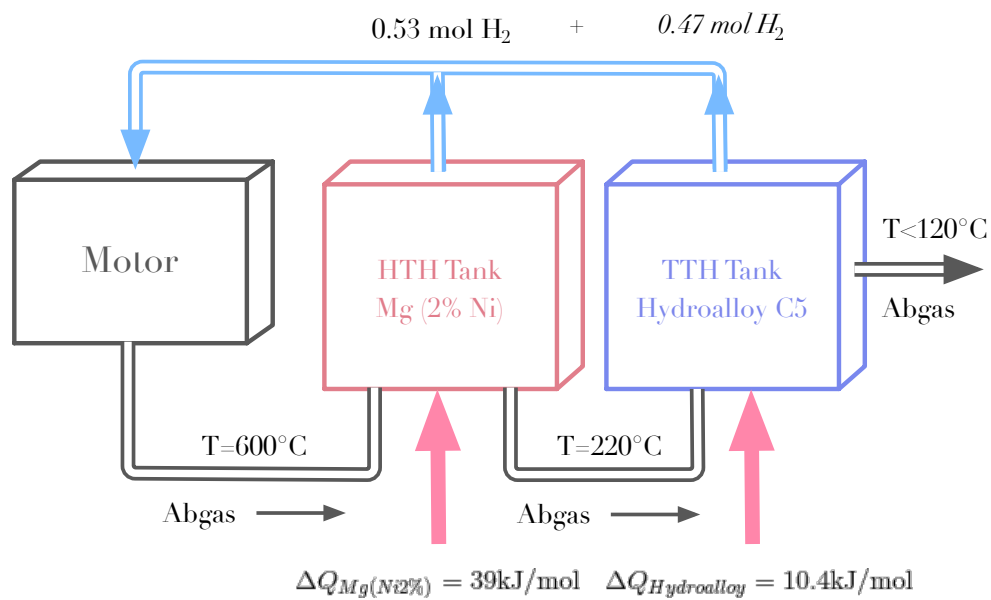


Abbildung 2.23.: Wärmebilanz eines schematischen Hydridkombinationsspeichers. Verbrennungsmotor im oberen Lastbereich, [5], Abb. 141.

3. Versuchsaufbau und Simulation

3.1. Versuchstank

In Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Stefan Ullrich wurde ein Konzept für einen Versuchsdrucktank ausgearbeitet und realisiert. Eine ausführliche Dokumentation ist in seiner Bachelorarbeit [37] nachzulesen.

Kleine Änderungen am Konzept wurden später eingebracht und werden hier beschrieben. So wurde z.B. das Dichtungssystem so angepasst, dass ein Tank sowohl für TTH als auch für HTH-Anwendungen baugleich ausgeführt sein kann.

In Abb. 3.1 ist die finale Version der Drucktanks dargestellt. Die Bauteile und das Konzept soll hier anhand der Nummerierung erläutert werden.

1. Die Hydrid-ENG-Pellets
2. befinden sich in einem druckbelasteten Innenrohr, welches das Speichermaterial nach außen abschottet und die Druckkräfte im Inneren aufnimmt.
3. Wasserstoff wird über ein in der Mitte des Rohres liegendes Sintermetallfilterrohr zugeführt.
4. Außenrohr und Innenrohr bilden einen Ringspalt. Kühlmittel (Glykol-Wasser bzw. Thermostoöl) zur Ab- bzw. Zufuhr der Reaktionswärme wird drucklos durch diesen Ringspalt geführt. Zwecks eines besseren Zugangs zu den Schweißnähten bei der Herstellung wurde in der Mitte des Reaktors ein
5. Zwischenrohr mit größerem Durchmesser als das Außenrohr eingefügt und mit einem
6. Verbindungsring damit verbunden.
7. Standardflansch DIN EN 1092-1 Form C (Feder) und
8. Standardflansch DIN EN 1092-1 Form D (Nut) fassen
9. die Dichtung. Berechnung und Auswahl der zu verwendenden Dichtung ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Durch diese Ausführung ist es möglich, den Druckbehälter für Untersuchungen zu öffnen. Der Druck auf die Dichtung wird mit
10. 4 Schrauben M24 Material 8.8
11. Muttern M24 Material 8.8
12. Beilagscheiben M24 Material 8.8 aufgebracht.

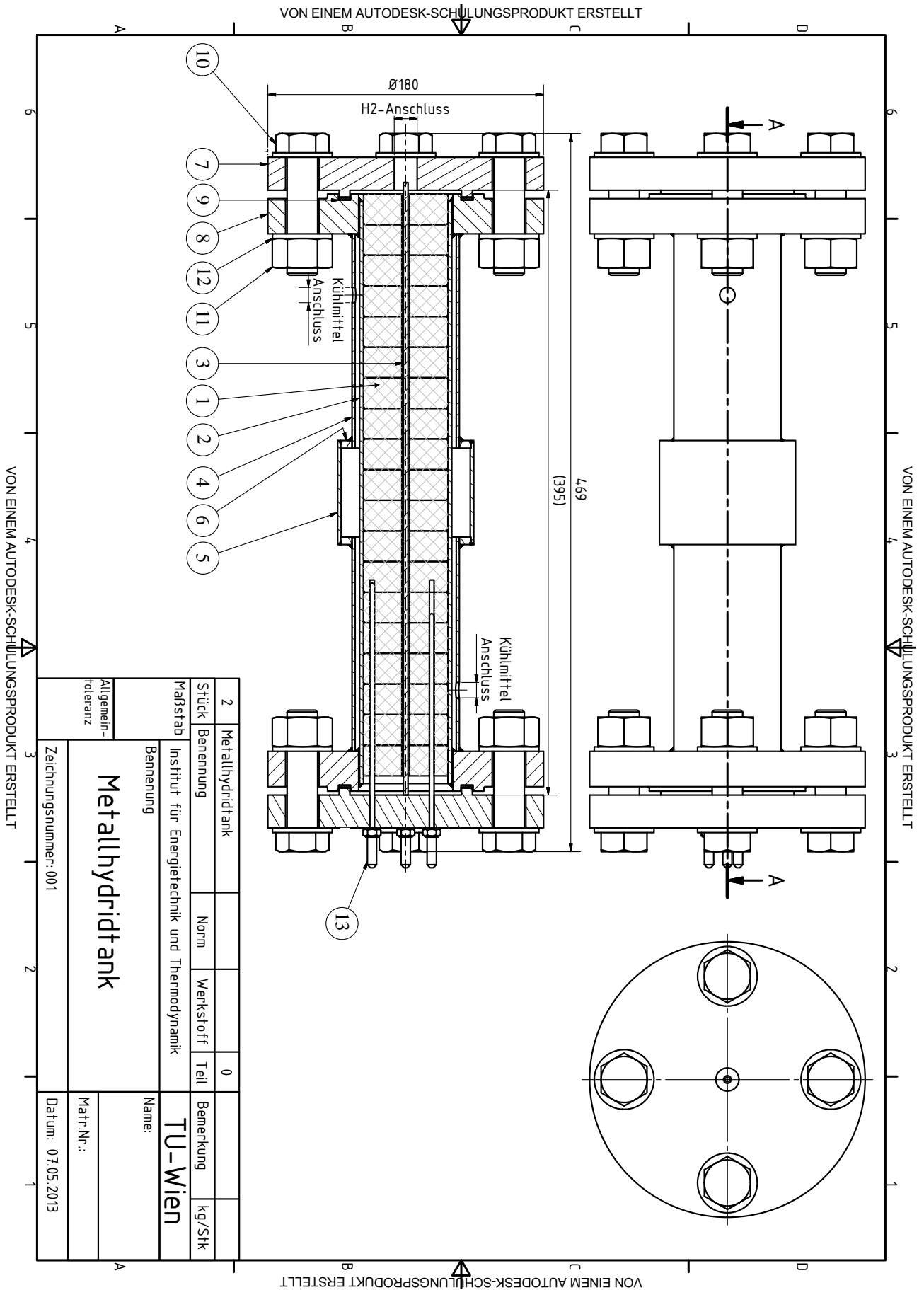


Abbildung 3.1.: Tankskizze

13. 4 Thermoelemente ermöglichen die Temperaturmessung im Tank. Sie sind radial und axial im Tank verteilt angeordnet, um radiale und axiale Temperaturverteilung bestimmen zu können.

3.1.1. Flanschberechnung

Im Gegensatz zu den Vorgaben in Stefan Ullrichs Bachelorarbeit [37] wurde ein anderes Flanschdesign realisiert. Aus sicherheitstechnischen Aspekten muss eine Berechnung dazu durchgeführt werden. Dies wird nun in dieser Arbeit nachgeholt.

Laut DIN Norm DIN EN 1092-1 [38] wird der maximal zulässige Druck bei Raumtemperatur durch die PN-Nummer gegeben. Für unsere Zwecke wurde PN 100 gewählt. Zulässiger Betriebsdruck in Abhängigkeit von Temperatur und Werkstoff ist in Abb. 3.5 gezeigt.

PN	Werkstoff-gruppe	Werkstoff-nummer	maximal zulässige Temperatur TS °C									
			RT	100	150	200	250	300	350	400	450	500
			maximal zulässiger Druck PS bar									
100	10E0	1.4307	100,0	86,1	77,1	70,0	65,2	60,4	57,6	55,2	53,5	51,9
	10E1	1.4311	100,0	100,0	100,0	89,0	83,3	79,5	76,6	74,2	72,6	70,9
	11E0	1.4301	100,0	90,9	81,9	74,7	69,0	64,2	61,4	59,5	58,3	57,1
	12E0	1.4541	100,0	99,0	93,3	88,5	84,2	79,5	76,6	74,2	72,6	70,9
	12E0	1.4550	100,0	100,0	93,3	88,5	84,2	79,5	76,6	74,2	72,6	70,9
	13E0	1.4404	100,0	94,7	86,1	79,5	74,7	69,0	66,1	64,2	62,6	60,9
	14E0	1.4401	100,0	100,0	90,9	84,2	79,5	74,2	71,4	68,5	67,3	66,1
	15E0	1.4571	100,0	100,0	98,0	93,3	88,5	83,3	80,4	78,0	76,6	75,2
	16E0	1.4462	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0					
		11E0	1.4948	100,0	90,9	81,9	74,7	70,0	65,2	62,8	60,4	58,3
	12E0	1.4941	100,0	95,7	90,9	86,1	83,8	81,9	79,5	77,1	74,7	72,3

Abbildung 3.2.: Aus [38] Seite 114, Tabelle G.4.1-8 -PN100

Die Flanschgröße richtet sich nach der DN-Nummer, wodurch die Bauteilgröße auf DN50 festgelegt ist. Als Material wird eine Stahllegierung mit der Werkstoffnummer 1.4571 gewählt. Skizze und Abmessungen für spätere Berechnungen sind in Abb. 3.3 und Abb. 3.4 gezeigt.

Für die Abdichtung von Flanschen gibt es mehrere mögliche Formen der Flanschdichtfläche. In unserer Ausführung wurde die Form C/D, also Nut-Feder-Form gewählt. Siehe Abb. 3.5 und Abb.3.6 mit den passenden Naturmaßen Abb. 3.7.

Nach Abb. 3.7 werden die Flasche mit 4 Schrauben/Muttern/Beilagscheiben M24 miteinander verbunden. Das Material hat die Festigkeitsklasse 8.8.

In die Dichtungsfläche wird vorher eine Ringdichtung eingelegt, welche durch die Verschraubungen gequetscht und deformiert wird und sich somit an die Oberfläche der Flansche anpasst. Somit wird eine Barriere für den Wasserstoff hergestellt, wobei ein Abdichtungsgrad von 100 % nicht realisierbar ist. Passende Dichtungen aus der EN 13455-3 Anhang G wurden verwendet. Ein Berechnungsprogramm welches auf diese Norm zugreift ist von Sant'Ambrogio S.I srl, Milano, Italy entwickelt worden.

Mit freundlicher Unterstützung von Prof. Franz Rauscher wurden mit diesem Programm mögliche Dichtungswerkstoffe berechnet.

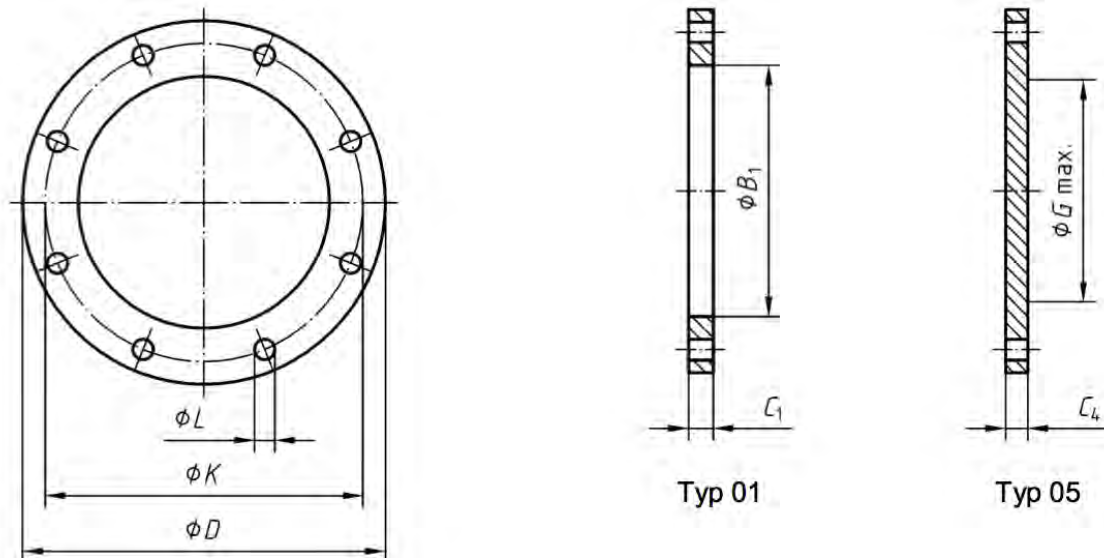


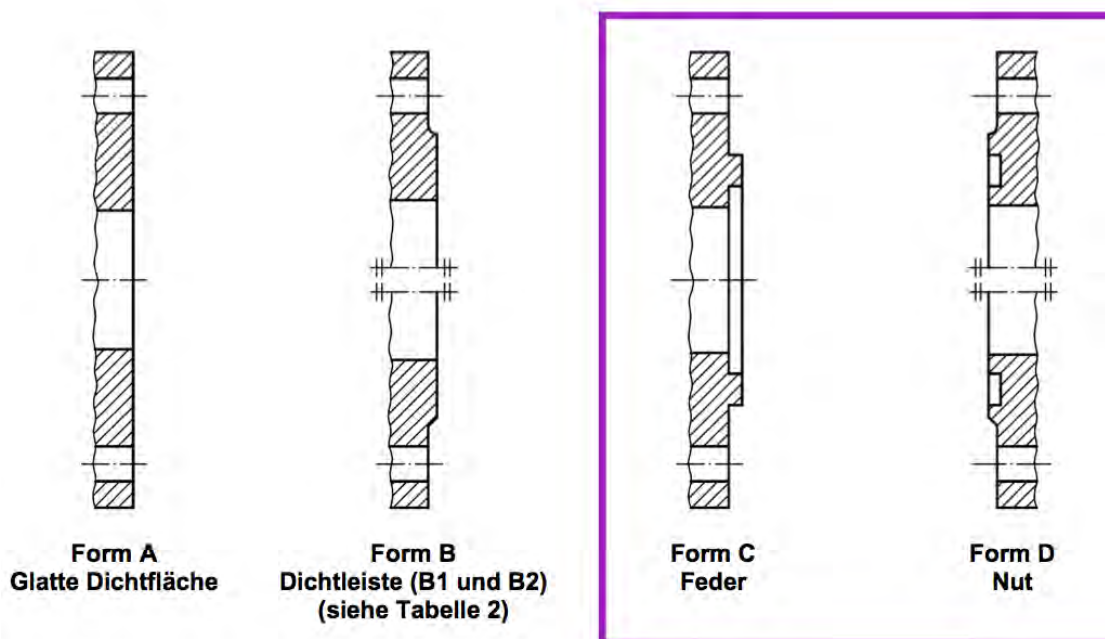
Abbildung 3.3.: Aus [38] Seite 55, Bild 12-Maße für Flansche PN100

Tabelle 17 — Maße für Flansche PN 100

Maße in Millimeter

DN	Anschlussmaße					Außen- durch- messer des Ansatzes A	Bohrungs- durch- messer B ₁	Flansch- dicke				Durch- messer der mittleren Fläche G _{max}	Längen			Ansatz- durchmesser			Ecken- radius R _f	Wand- dicke (siehe 5.6.1) s	
	Außen- durch- messer D	Loch- kreis- durch- messer K	Loch- durch- messer L	Schrauben				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄		H ₁	H ₂	H ₃	N ₁	N ₂	N ₃			R _f
								Anzahl	Größe	Flanschtyp											
	01, 05, 11, 12, 13, 21					11 21 ^a	01 12	01	11 12 13	21	05	05	12 13	11	11	11	12 13	21	11 12 13 21	11	
10	100	70	14	4	M12	17,2	18,0	20	20	20	20	—	28	45	6	32	40	40	4		
15	105	75	14	4	M12	21,3	22,0	20	20	20	20	—	28	45	6	34	43	45	4		
20	130	90	18	4	M16	26,9	27,5	22	22	22	22	—	30	48	8	42	52	50	4		
25	140	100	18	4	M16	33,7	34,5	24	24	24	24	—	32	58	8	52	60	61	4		
32	155	110	22	4	M20	42,4	43,5	24	24	26	24	—	32	60	8	62	68	68	6		
40	170	125	22	4	M20	48,3	49,5	26	26	28	26	—	34	62	10	70	80	82	6		
50	195	145	26	4	M24	60,3	61,5	28	28	30	28	—	36	68	10	90	95	96	6		
R5	220	170	28	8	M24	76,1	77,5	30	30	34	30	45	40	76	12	108	118	118	8		

Abbildung 3.4.: Aus [38] Seite 56, Tabelle 17-Maße für Flansche PN100



Form A
Glatte Dichtfläche

Form B
Dichtleiste (B1 und B2)
(siehe Tabelle 2)

Form C
Feder

Form D
Nut

Abbildung 3.5.: Aus [38] Seite 22, Bild 3, Formen für Flanschdichtflächen

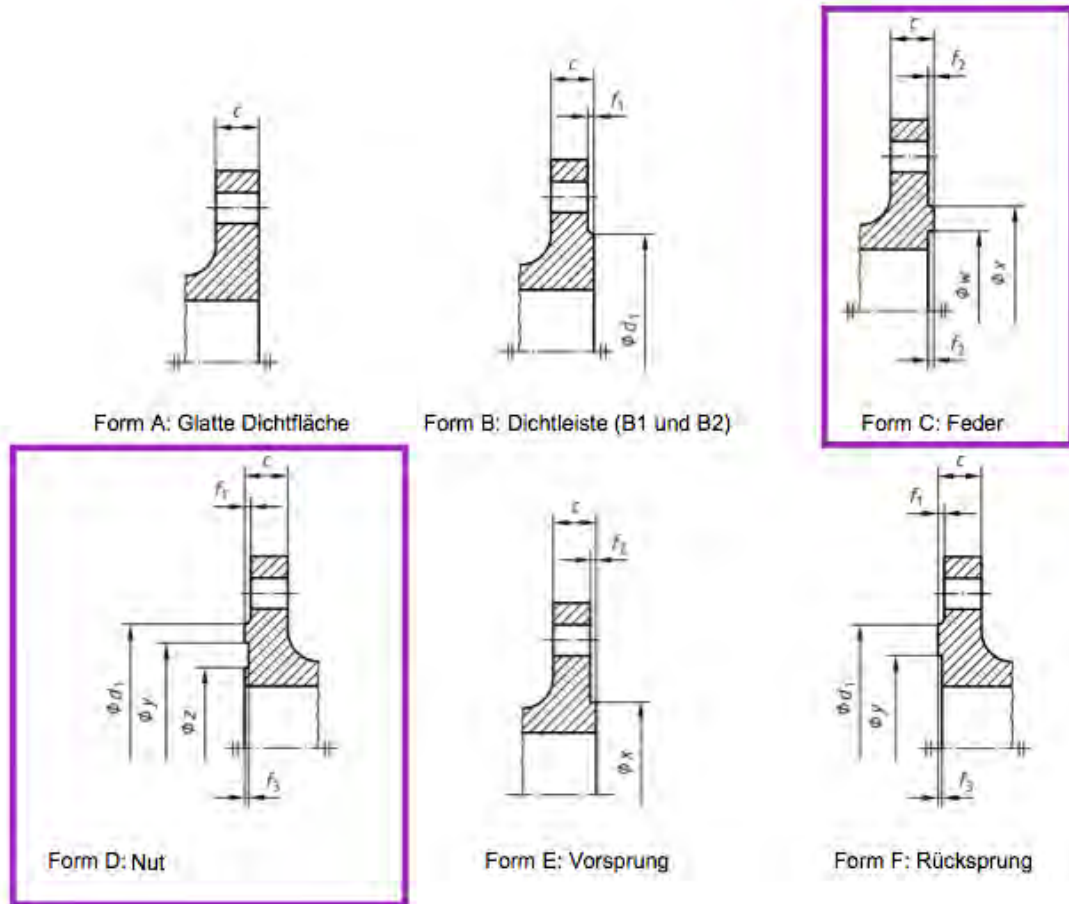


Abbildung 3.6.: Aus [38] Seite 27, Bild 4, zugehörige Maße für DN 50 in Abb. Tabelle 8.

Tabelle 8 — Maße für Flanschdichtflächen

DN	d_1												f_1	f_2	f_3	f_4	w^b	x	y	z^b	α°	R
	PN 2,5 ^a	PN 6 ^a	PN 10	PN 16	PN 25	PN 40	PN 63	PN 100	PN 160	PN 250	PN 320	PN 400										
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm			
10	35	35	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	2	4,5	4,0	2,0	24	34	35	23	—	
15	40	40	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45					29	39	40	28	—	
20	50	50	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58					36	50	51	35	—	
25	60	60	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68					43	57	58	42	—	
32	70	70	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78					51	65	66	50	41°	
40	80	80	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88					61	75	76	60	—	
50	90	90	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	73	87	88	72	—					
65	110	110	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	95	109	110	94	—					

Abbildung 3.7.: Aus [38] Seite 28, Tabelle 8-Maße für Flanschdichtflächen

Dazu mussten die Maße und Materialkennwerte der Flansche, Schraubverbindungen und Dichtungen aus den vorherigen Tabellen eingegeben werden.

In der Werkstatt sind Graphit-Laminat-Platten der Firma Klinger mit der Typenbezeichnung HL200B DIN28091 - Gr-10-0-0 vorrätig. Diese haben eine Dicke von 2 mm. Die erste Berechnung wurde für diese reinen Graphitdichtungen durchgeführt und es zeigt sich, dass diese ungeeignet für unsere Zwecke sind. Die Berechnungen dazu sind im Appendix A.1 ausgeführt.

Als Alternative wurde vorgeschlagen, Edelstahldichtungen zu prüfen. In Appendix A.2 sind die Programmeingabe und die Resultate dokumentiert. Die Ergebnisse waren positiv. Für eine ideale Dichtungsausführung werden weitere Berechnungen für Edelstahldichtungen mit einer Graphitbeschichtung durchgeführt.

Die Firma Klinger bietet eine breite Palette an Dichtungswerkstoffen an und dazu auch das Berechnungsprogramm Klinger Expert. Die Maße und Materialien der Flansche sind hier schon über die DIN Norm Bezeichnung vorgegeben. Für unsere Flansche DIN EN 1092-1 DN 50 gehen die verfügbaren Werte nur bis PN40.

Somit wird diese Eingabe vernachlässigt und die Dichtungsabmessungen manuell eingegeben. Als mögliches Material werden die Materialien KLINGERgraphit-Laminat PSM bzw PDM vorgeschlagen. Diese bestehen aus klebefreiem Dichtungsmaterial aus expandiertem Graphit mit einer (PSM) bzw. zwei (PDM) perforierten 0.1 mm dicken Spießeinlage aus Edelstahl 1.4401.

In Abb. 3.8 und 3.9 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die Betriebsfall TTH mit $p=50$ bar und $T=80^{\circ}\text{C}$ bzw. HTH mit $p=30$ bar und $T=300^{\circ}\text{C}$.

Es zeigt sich, dass diese Materialien sehr gut für beide (TTH wie HTH) Anwendungen geeignet sind. Die zulässige Flächenpressung wird berechnet und wird über die Schraubkraft angelegt. Die zulässige Schraubkraft wird ebenfalls berechnet.

Für ein optimales Dichtungssystem wird das Dichtungsmaterial PDM mit möglichst kleiner Dicke (1mm) empfohlen. PSM ist aber ebenfalls möglich. Eine weitere Verbesserung kann durch die Anpassung der Schraubengüte an das Flanschmaterial erreicht werden. Hier wird nach Berechnung mit Klinger-Expert empfohlen, statt der Festigkeitsklassen 8.8 Schrauben mit Festigkeitsklasse 5.6 zu verwenden.

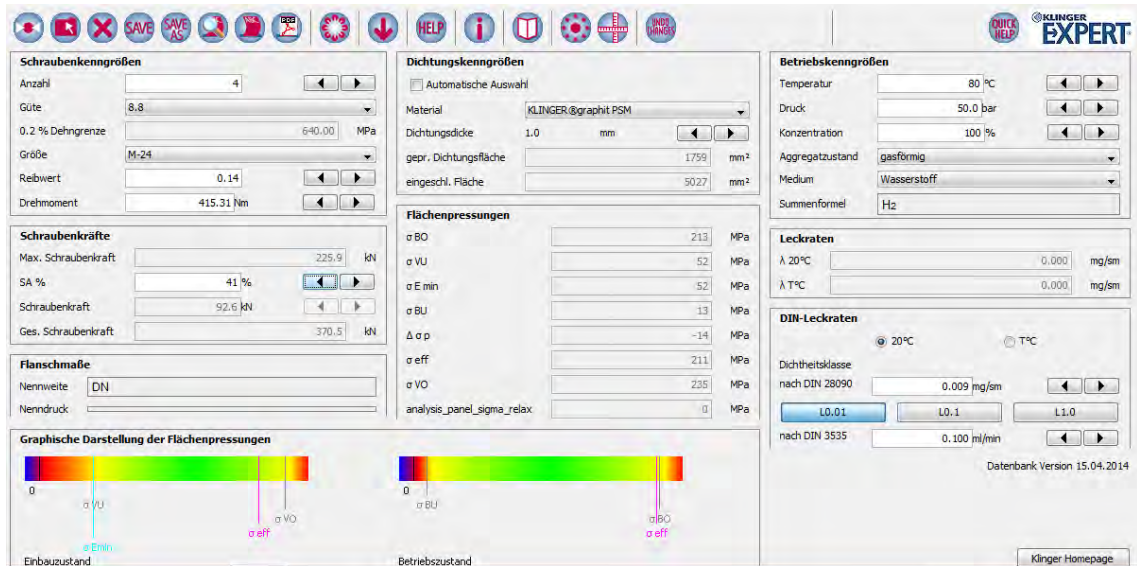


Abbildung 3.8.: Berechnungen der Dichtung des TTH-Tanks mit Betriebsparameter $p=50$ bar und $T=80^{\circ}\text{C}$. Material KLINGERgraphit-Laminat PSM 1 mm

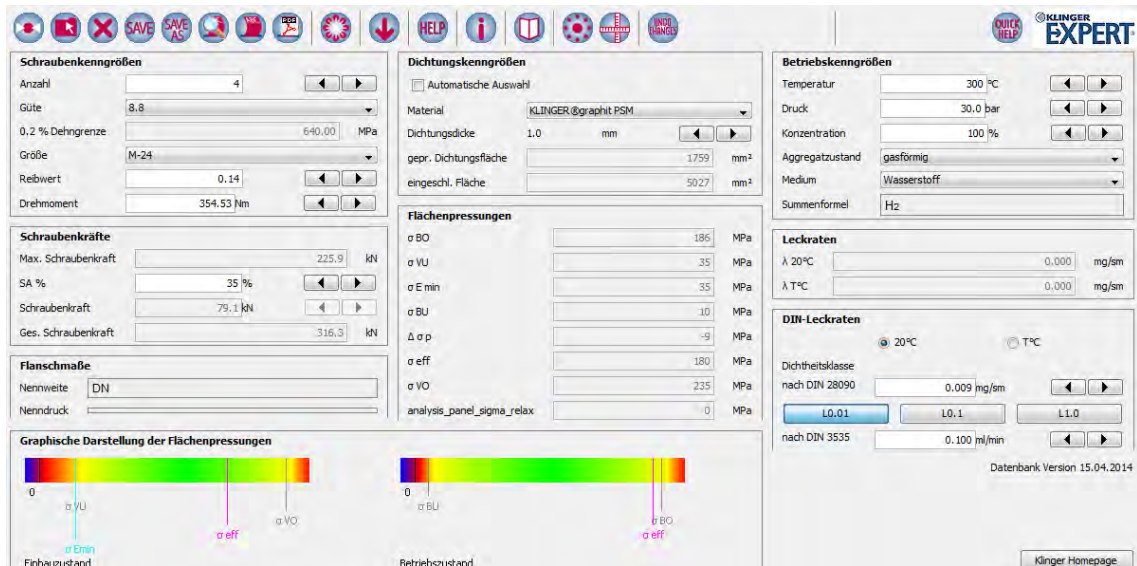


Abbildung 3.9.: Berechnungen der Dichtung des HTH-Tanks mit Betriebsparameter $p=30$ bar und $T=300^{\circ}\text{C}$. Material KLINGERgraphit-Laminat PSM 1 mm

3.2. Versuchsaufbau

In Zusammenarbeit mit Stefan Ullrich wurde ein Konzept für einen Versuchsaufbau entwickelt. In diesem Versuch sollen zwei Hydridtanks separat und miteinander gekoppelt getestet werden können. Die ersten Skizzen sind in Abb. 3.10 zu sehen. Demnach sind ein TTH-Tank und ein

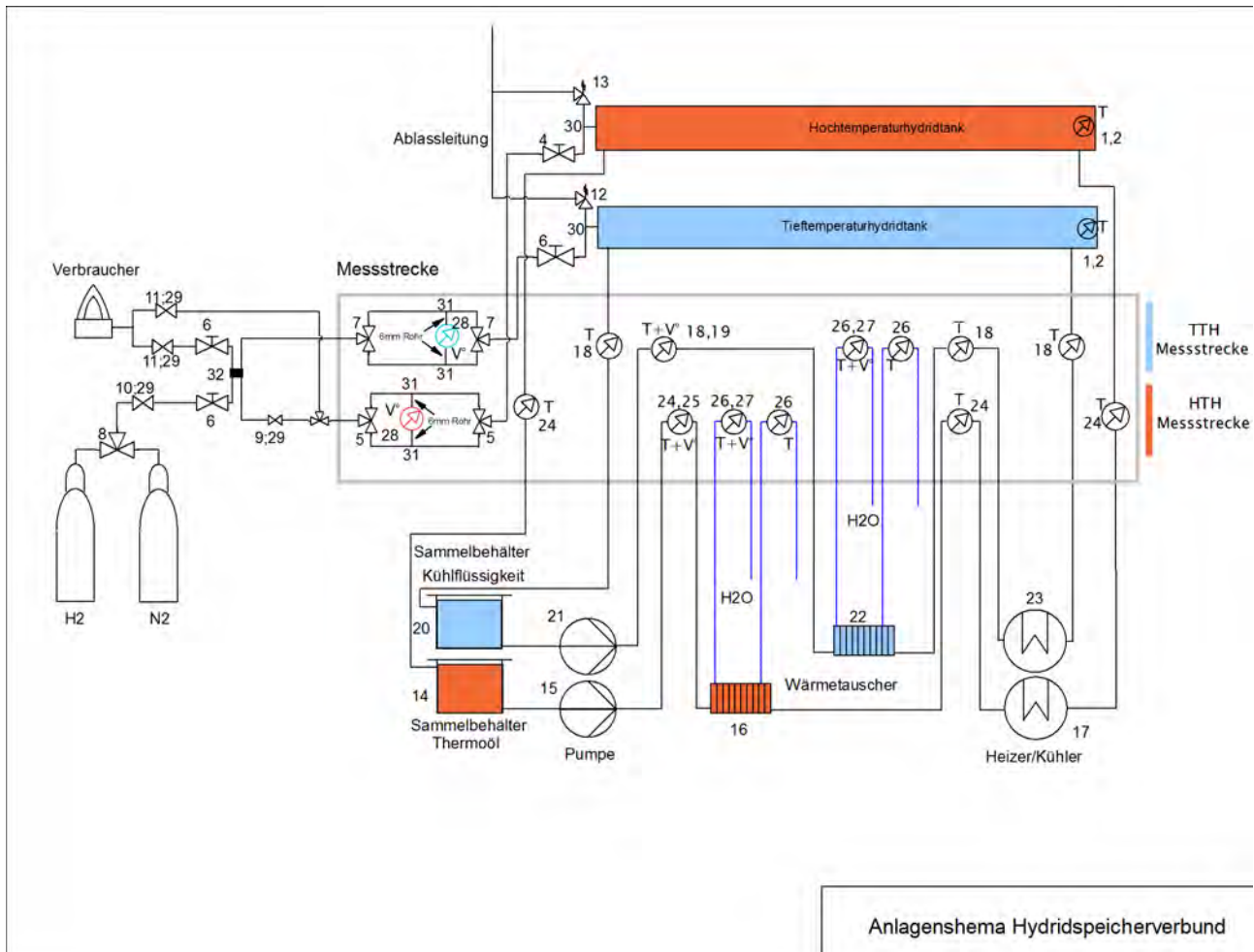


Abbildung 3.10.: Anlagenschema

HTH-Tank mit zwei separaten Kühlkreisläufen vorgesehen. Das TTH ist Hydroalloy $C5_2$ und das HTH eine Magnesium-Nickel-Legierung. Beide werden mit ENG zu Pellets verpresst. Eine dafür notwendige Pressmatrize soll hergestellt werden.

Zu- bzw. abzuführende Wärme wird über den Volumenstrom und die Temperatur des Kühlmittels gemessen. Die Temperaturverteilung in den Tanks wird jeweils über 4 Thermolemente bestimmt, welche radial und axial verteilt im Tank angeordnet sind.

Über eine 200 bar Wasserstoff-Druckflasche wird Wasserstoff zugeführt. Die gespeicherte Wasserstoffmenge wird über einen Massenstromdurchflussmesser bestimmt. Evtl. ist ein Kontrollvolumen zusätzlich einzuplanen. Mit einer Argon oder Stickstoffflasche kann das System gespült werden.

Die beiden Tanks können über Wasserstoffleitungen miteinander gekoppelt werden, um so den in Kap. 2.3 beschriebenen Kombinationsspeicher demonstrieren zu können.

Die physische Realisierung des Konzepts wurde in Zusammenarbeit mit Dipl. Ing. Martin Schultes durchgeführt. Die bisher geleistete Arbeit ist in Abb. 3.11 zu sehen. Eine Dokumentation

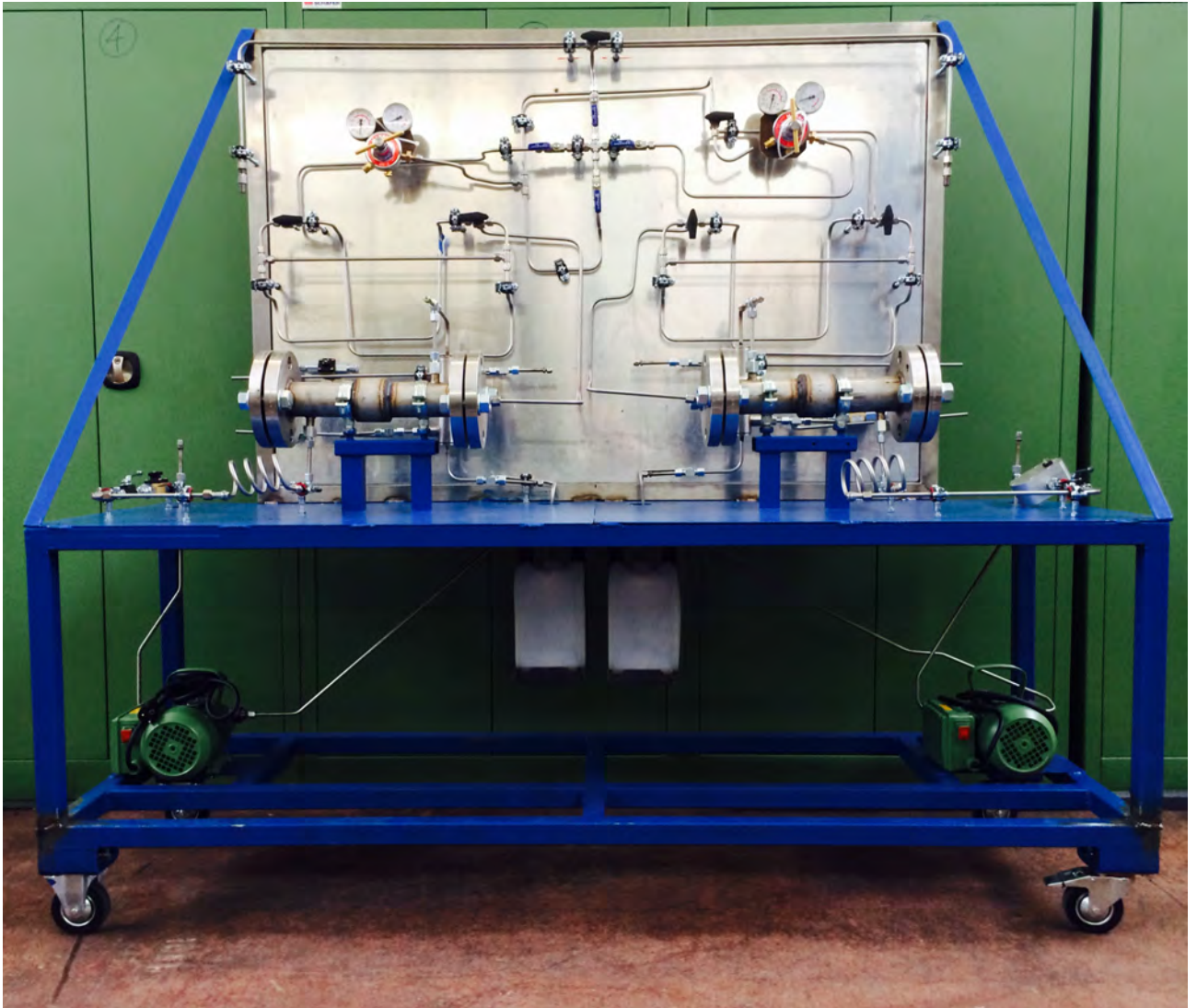


Abbildung 3.11.: Versuchsaufbau

der bisher dazu geleisteten Arbeitsschritte sind in Martin Schultes Diplomarbeit nachzulesen [39]. Die geplanten nächsten Arbeitsschritte sind die Erstellung der Messdatenerfassung mit LabView, die Herstellung der Pressmatrize und Pressung der Metallhydridpellets, die Druckabnahme und der Test der Anlagekomponenten.

3.3. Simulation

Im Zuge dieses Projekts wurde von David Lindenthaler BSc. eine Bachelorarbeit verfasst, welche zum Ziel hatte, den Betankungsvorgang mit Wasserstoff des hier beschriebenen Versuchstanks zu simulieren. Dies wurde mit dem Programm Openmodelica realisiert, welches auf der Programmiersprache Modelica basiert, einer objektorientierten Beschreibungssprache für physikalische Modelle.

Es wird hier mit Klassen und Instanzen gearbeitet. Die akausale Modellierung ermöglicht weiters das Erstellen von Gleichungen, welche beim Programmstart aufgelöst werden. Das System kann so aus Erhaltungssätzen und physikalischen Gesetzen aufgebaut werden, ohne Ein- und Ausgangsvariablen zu definieren. Es ist nur beim Start auf die richtige Zuordnung zu achten.

Es existiert zusätzlich eine breite Palette an Bibliotheken aus verschiedenen naturwissenschaftlichen Gebieten, welche verwendet bzw. durch eigene Modelle erweitert werden kann.

Das Modell wurde für das Hybrid Hydroalloy C5 erstellt. Für eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus des Modells verweise ich hier auf David Lindenthalers Dokumentation [34].

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Modell ebenfalls verwendet, um nach kleinen Änderungen auch hier den Betankungsvorgang des TTH-Tanks zu beschreiben. Über die Exportfunktion war es auch möglich, nach Konvertierung der Datensätze mit Hilfe von Mathematica Animationen zur zeitlichen Änderung der Temperaturverteilung und der Wasserstoffkonzentration im Tank zu erstellen. Ausschnitte daraus sind hier gezeigt 3.15, 3.16.

Im nächsten Schritt wurde das Programm für die Simulation des Betankungsvorgangs eines HTH angepasst. Es wurde dafür das in Kap. 2.2.8 beschriebene Mg(2%Ni) herangezogen. Wie in Kapitel 2.2.6 beschrieben, wurde dazu eine Formel zur Beschreibung der Konzentrationsdruckisothermen entwickelt. Weitere notwendige materialspezifische Werte wurden der Literatur entnommen. Das volle Programm für diesen Fall ist in Appendix A.3 ausgeführt. Nochmals möchte ich hier für das Verständnis des Modells auf die ausgezeichnete Bachelorarbeit von David Lindenthaler hinweisen [34]. In Tabelle 3.1 sind die materialspezifischen Kennwerte für beide Hydride aufgelistet.

Simulation Hydroalloy

Im Gegensatz zur Arbeit von David Lindenthaler, wo der Umsatz beschrieben wurde, wird hier der Einfluss der Parameter Beladungsdruck Abb. 3.12, Kühlmitteltemperatur Abb. 3.13 und Massenstrom des Kühlmittels Abb.3.14 auf die volumetrische Dichte dargestellt. Nicht verwunderlich ist das Resultat, wonach die Beladung sehr schnell erfolgt, wenn hohe Beladungsdrücke bei niedriger Temperatur eingesetzt werden. Der Massenstrom des Kühlmittels erhöht die Abfuhr der Reaktionswärme. Höhere Werte als die hier simulierten zeigen aber keine signifikanten Verbesserungen mehr.

In Abb. 3.15 und 3.16 ist Temperaturverteilung und Wasserstoffumsatz zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Zur Erläuterung sind diese Darstellungen nochmals in Abb. 3.2 erklärt.

	Einheit	Symbol	Hydroalloy C5	Mg (2% Ni)
Dichte ENG	$[g/m^3]$	ρ_{ENG}	$2140 \cdot 10^3$	$2140 \cdot 10^3$
Volumenanteil ENG	[Volumen%]	y_{ENG}	9	9
spezifische Wärmekapazität ENG	$[kJ/kg \cdot K]$	$c_{p,Met}$	5	0.5
Dichte Speichermetall	$[g/m^3]$	$\rho_{Met,eff}$	$6140 \cdot 10^3$	$1737 \cdot 10^3$
Volumenanteil Speichermetall	[Volumen%]	y_{Met}	59.9	74
spez. Wärmekapazität Speichermetall	$[kJ/kg \cdot K]$	$c_{p,Met}$	0.4186	1.205
Wärmeleitfähigkeit Pellet radial	$[W/m \cdot K]$	$\lambda_{Pellet,r}$	14.4	20
Wärmeleitfähigkeit Pellet axial	$[W/m \cdot K]$	$\lambda_{Pellet,ax}$	5	5
Aktivierungsenergie	$[J/mol]$	E_a	$6.65 \cdot 10^{-20}$	$1.345 \cdot 10^{-19}$
Boltzmannkonstante	$[J/K]$	k_B		$1.38 \cdot 10^{-23}$
Arrheniuskonstante	$[1/s]$	K_0	12000	$6 \cdot 10^6$
Reaktionsenthalpie Absorption	$[J/mol_{H_s}]$	ΔH_{ads}	-22300	-73580
Reaktionsentropie Absorption	$[J/mol_{H_2} \cdot K]$	ΔS_{ads}	-95.3	-133.4
Maximale Beladung	[Gew.%]	c_{max}	1.86	7.6

Tabelle 3.1.: Verwendete Materialkonstanten in den Simulationen

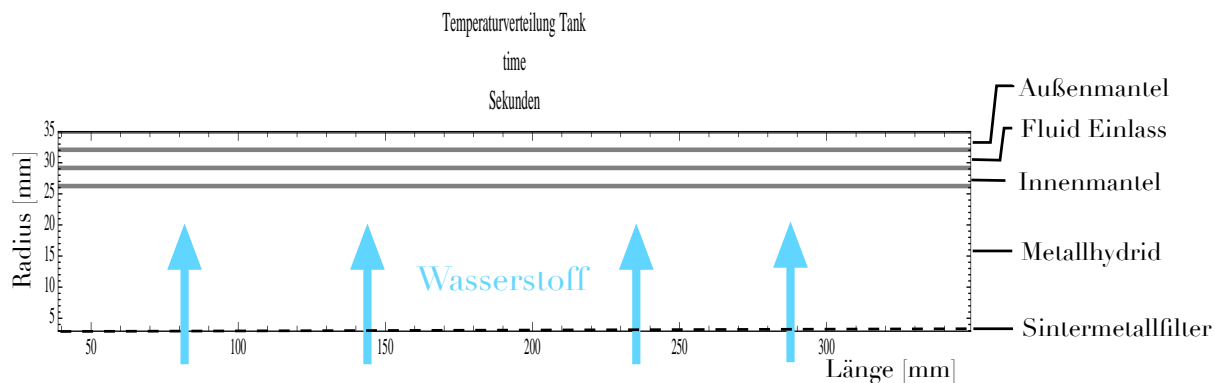


Tabelle 3.2.: Erläuterung zu den Abbildungen 3.15, 3.16, 3.21 und 3.22. Zu sehen ist die Temperaturverteilung bzw. der Wasserstoffumsatz zu verschiedenen Zeiten bei der Beladung des TTH bzw. des HTH-Tanks. Das System ist zylindersymmetrisch. Der Wasserstoff fließt durch ein in der Mitte des Tanks befindliches Sintermetallrohr (hier von unten nach oben) in den Bereich der Hydridpellets. Der zweite Bereich ist die Innenwand des Behälters, welcher das Hydrid fasst. Es folgt radial nach außen der Kühlmittelringspalt. Das Kühlmittel fließt von rechts nach links. Der äußerste Bereich (oben) ist die Außenwand des Behälters. Die Flansche links und rechts sind nicht dargestellt, fließen aber in die Berechnungen mit ein.

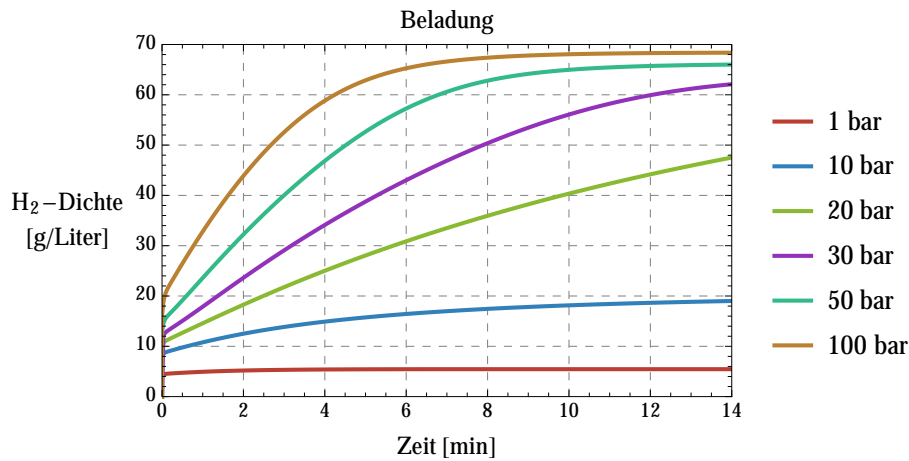


Abbildung 3.12.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und des Beladungsdruckes des Hydroalloy C₅₂-Tanks. Wasserstoffdruck $p_{H_2} = 50$ bar. Kühlmittelvolumenstrom $\dot{m}_{H_2} = 0.012$ Liter/sec.

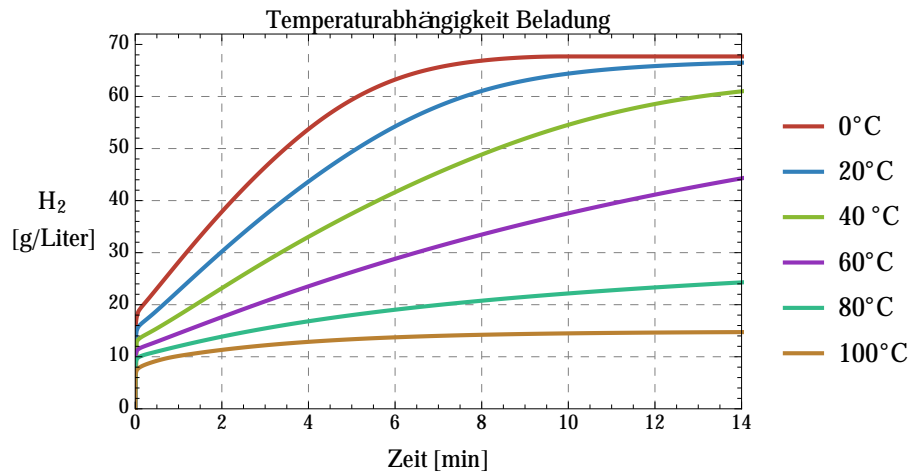


Abbildung 3.13.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und der Kühlmittelintrittstemperatur des Hydroalloy C₅₂-Tanks bei Wasserstoffbeladungsdruck $p_{H_2} = 50$ bar. Kühlmittelvolumenstrom $\dot{m}_{H_2} = 0.012$ Liter/sec.

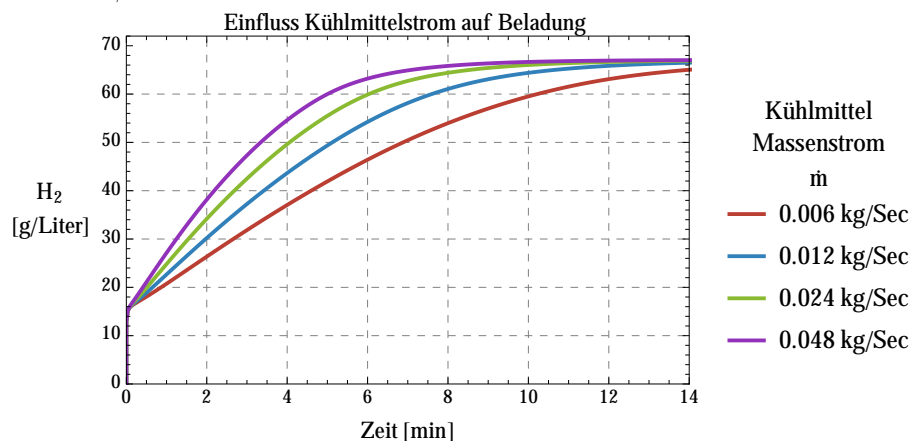


Abbildung 3.14.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und des Kühlmittelmassenstroms des Hydroalloy C₅₂-Tanks. Wasserstoffdruck $p_{H_2} = 50$ bar. Kühlmitteltemperatur $T_{ein} = 293$ K.

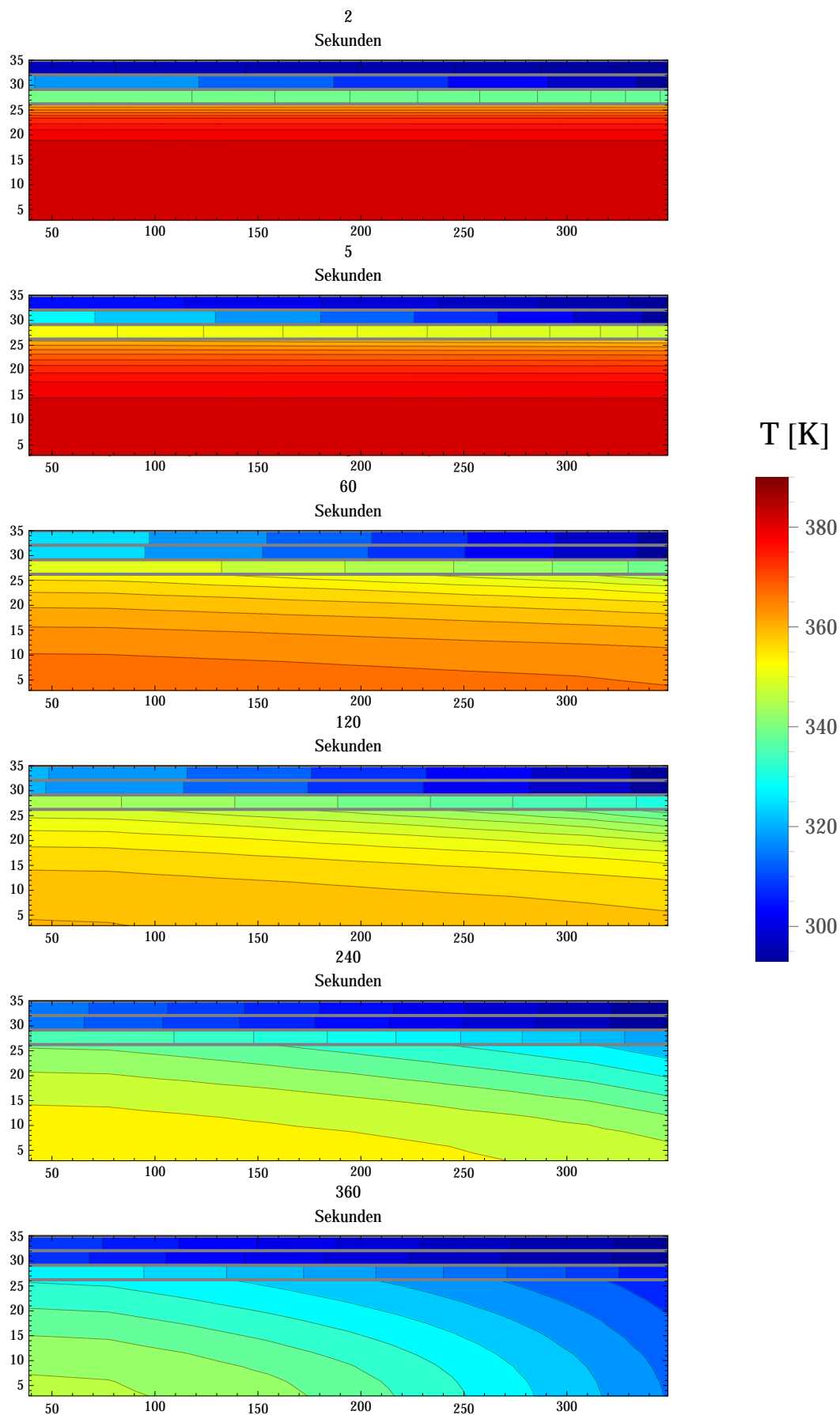


Abbildung 3.15.: Temperaturverteilung bei der Wasserstoffbeladung des Hydroalloy $C5_2$ -Tanks bei $T = 293K$ und Kühlung 0.012 Liter/sec

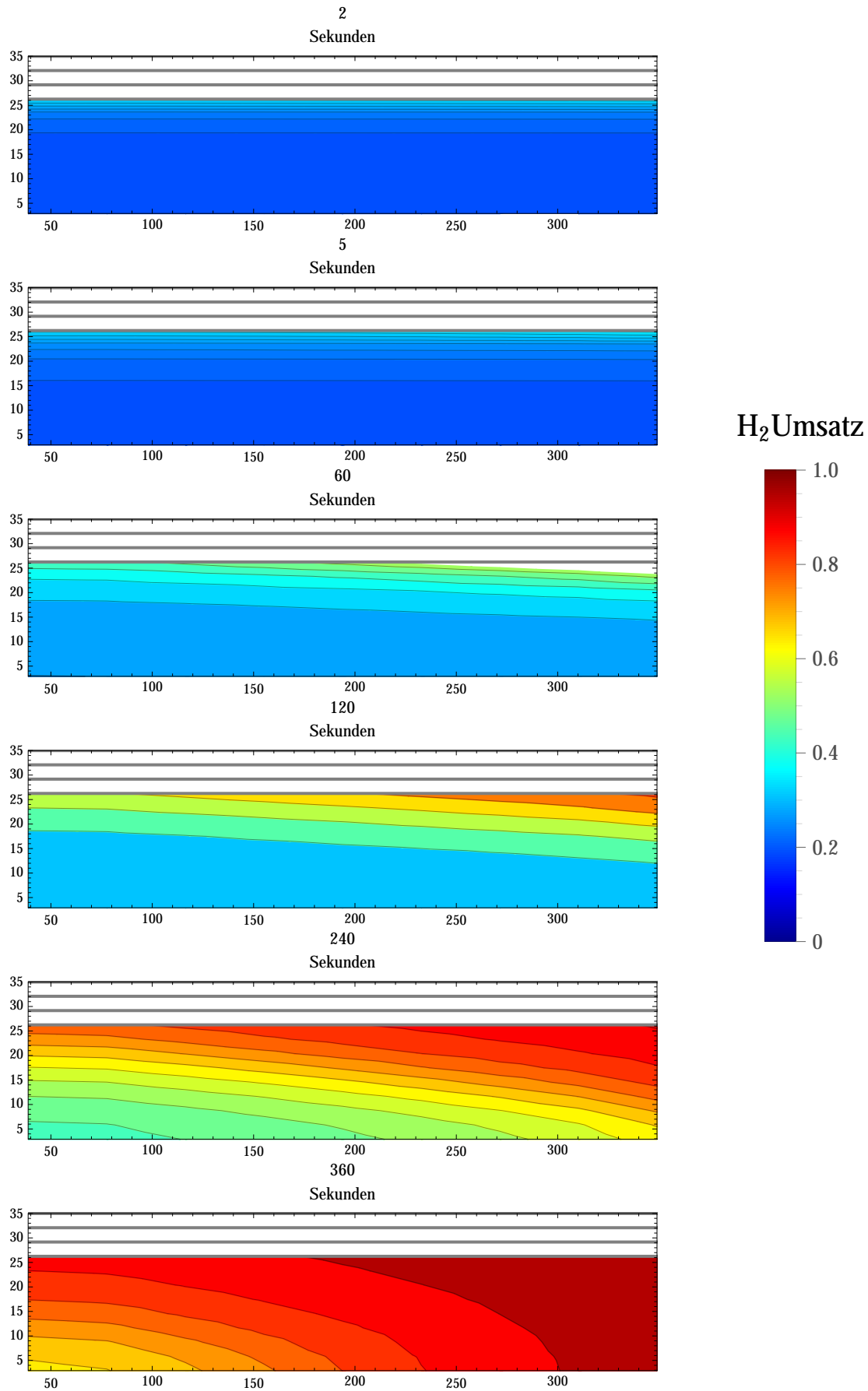


Abbildung 3.16.: Wasserstoffumsatz bei der Wasserstoffbeladung des Hydroalloy C₅₂-Tanks bei $T = 293K$ und Kühlung 0.012 Liter/sec

Simulation Mg(2%Ni) ohne Startheizung

Die ersten Simulationen wurden unter der Annahme durchgeführt, dass der HTH-Tank schon über seiner Starttemperatur von 150°C ist, und auch die Kühlmitteltemperatur nicht unter diesem Wert ist.

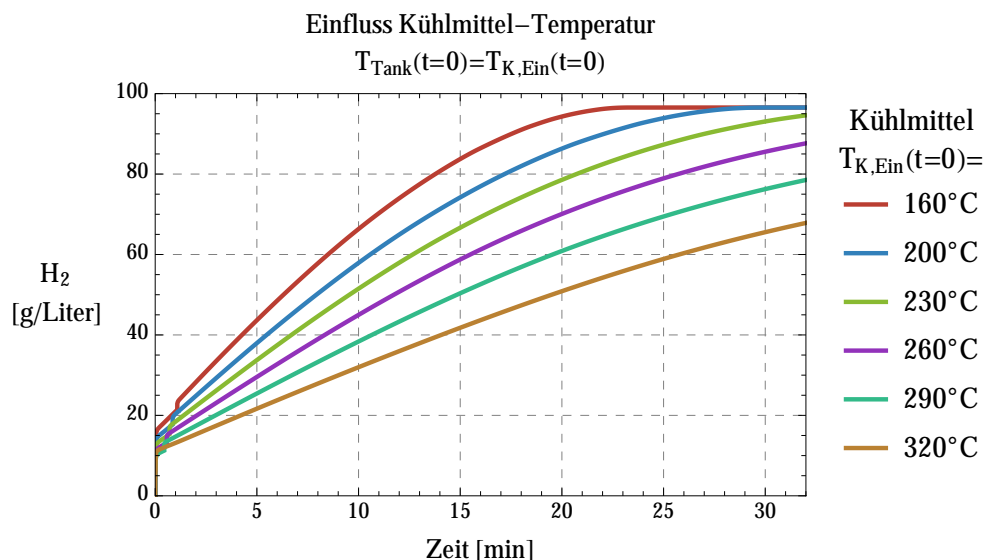


Abbildung 3.17.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und der Kühlmiteleintrittstemperatur des Mg(2%Ni)-Tanks bei Wasserstoffbeladungsdruck $p_{H_2} = 30$ bar. Kühlmittelvolumenstrom $\dot{m}_{H_2} = 0.012$ Liter/sec. Die Temperatur des Tanks muss $>150^\circ\text{C}$ sein damit Mg mit Wasserstoff reagieren kann. Als Anfangsbedingung ist als Tanktemperatur immer $T=160^\circ\text{C}$ gewählt.

Wie bei der Hydroalloysimulation wurde die volumetrische Dichte dargestellt in Abhängigkeit der Parameter Beladungsdruck Abb. 3.18, Kühlmitteltemperatur Abb. 3.17 und Massenstrom des Kühlmittels Abb.3.19.

Die Abhängigkeitsverhältnisse sind zwar die gleichen wie bei Hydroalloy, die schlechtere Kinetik der Reaktion bei Magnesium zeigt sich aber in einer längeren Beladungszeit. In Abb. 3.20 wurden dann auch niedrigere Kühlmitteltemperaturen betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass die Starttemperatur zu Beginn der Beladung bei 160°C liegt.

Bei Mg(2%Ni)-Legierungen liegt die Starttemperatur bei 150°C . Darunter findet die Reaktion nicht statt. Um diesen Punkt auch in der Simulation berücksichtigen zu können, wurde im Package Metallhydrid die Gleichung Reaktionsgeschwindigkeit um diesen Parameter erweitert.

In den Abb. 3.21 und 3.22 wird nun angenommen, dass der Hydridtank nicht isoliert ist und somit auf Raumtemperatur ist. Er muss nun durch das Kühlmittel ($T=220^\circ\text{C}$) auf Betriebstemperatur gebracht werden. Sobald ein kleiner Teil des Hydrids über 150°C erwärmt wird, reagiert das Metall mit Wasserstoff und die freiwerdende Reaktionswärme startet eine Kettenreaktion, die sich schnell durch den ganzen Tank ausbreitet. Der Startpunkt der Reaktion ist nicht ganz

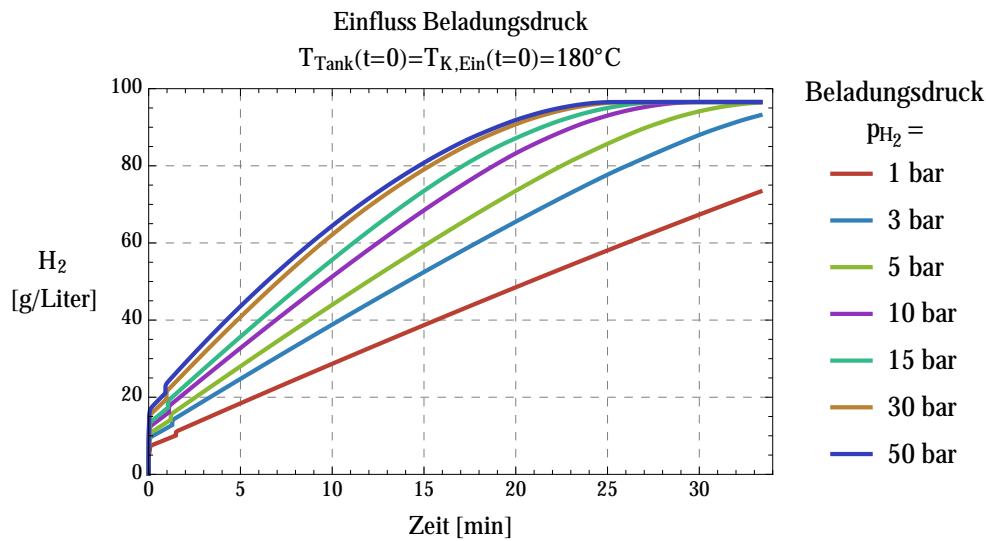


Abbildung 3.18.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit verschiedener Beladungsdrücke des Mg(2%Ni)-Tanks bei Kühlmittelvolumenstrom $\dot{m}_{\text{H}_2} = 0.012$ Liter/sec. Als Anfangsbedingung ist die Tanktemperatur zu Beginn gleich der Kühlmittleintrittstemperatur.

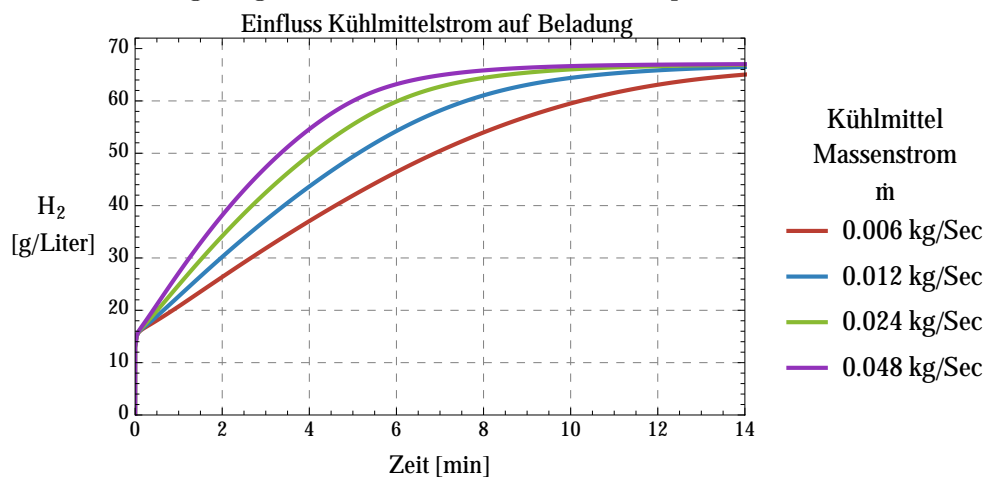


Abbildung 3.19.: Simuliert wird die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und des Kühlmittelmassenstroms des Mg(2%Ni)-Tanks bei Wasserstoffbeladungsdruck $p_{\text{H}_2} = 30$ bar.. Als Anfangsbedingung ist die Tanktemperatur zu Beginn gleich der Kühlmittleintrittstemperatur.

Listing 3.1: Berücksichtigung der Starttemperatur

```

1  equation
2    if p > p_eq and T > 423 then
3      v_H = MH.rho_Met * MH.k_0 / M_H * (alpha_max * 100 - omega_H) *
          (p - p_eq) / p_eq * exp(-MH.E_A / (MH.k_B * T)) "mol/cm^3*s";
4    else
5      v_H = 0;
6    end if;

```

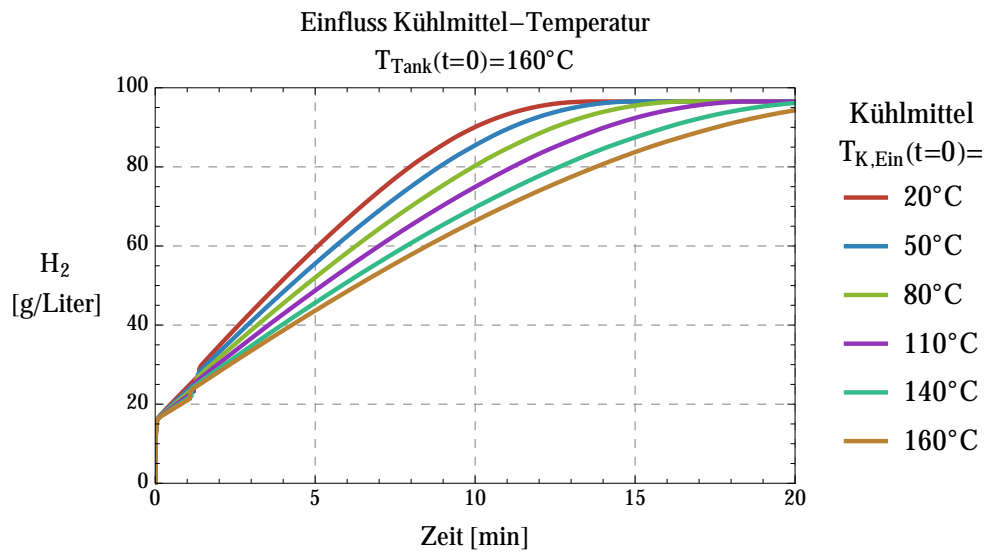



Abbildung 3.20.: Simuliert wird wieder die erreichbare volumetrische Dichte in Abhängigkeit der Zeit und der Kühlmitteltemperatur des Mg(2%Ni)-Tanks bei Wasserstoffbeladungsdruck $p_{H_2} = 30$ bar. Kühlmittelvolumenstrom $\dot{m}_{H_2} = 0.012$ Liter/sec. Die Temperatur des Tanks muss $>150^{\circ}\text{C}$ sein damit Mg mit Wasserstoff reagieren kann. Als Anfangsbedingung ist die Tanktemperatur immer $T=160^{\circ}\text{C}$ gewählt

am Rand beim Kühlmiteleinlass, sondern etwas weiter innen, da die Flansche auf den Seiten eine Kühlwirkung haben.

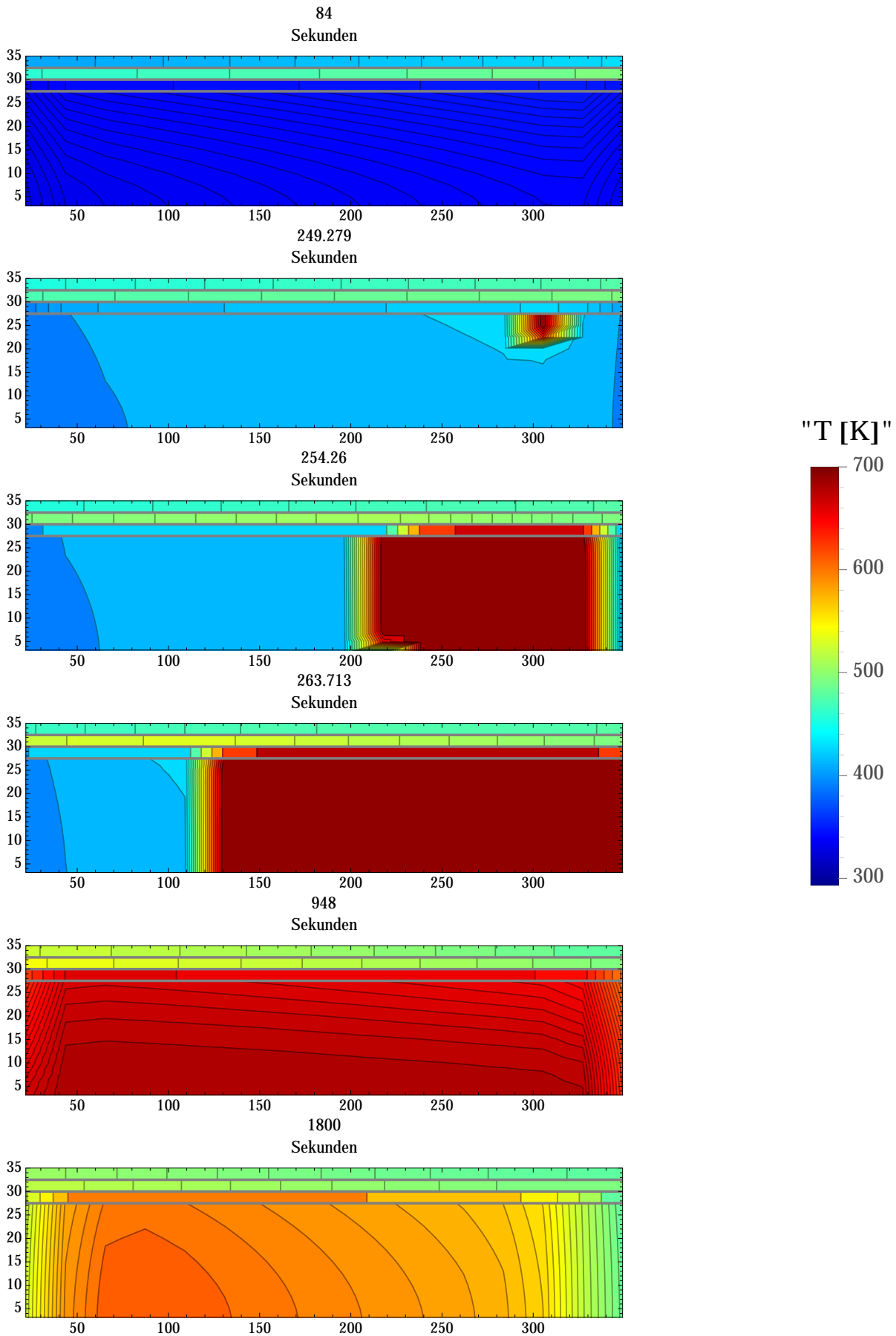


Abbildung 3.21.: Temperaturverteilung bei der Wasserstoffbeladung des Mg(2%Ni)-Tanks bei $T = 293K$ und Aufheizung mit Thermoöl 493K und 0.012 Liter/sec

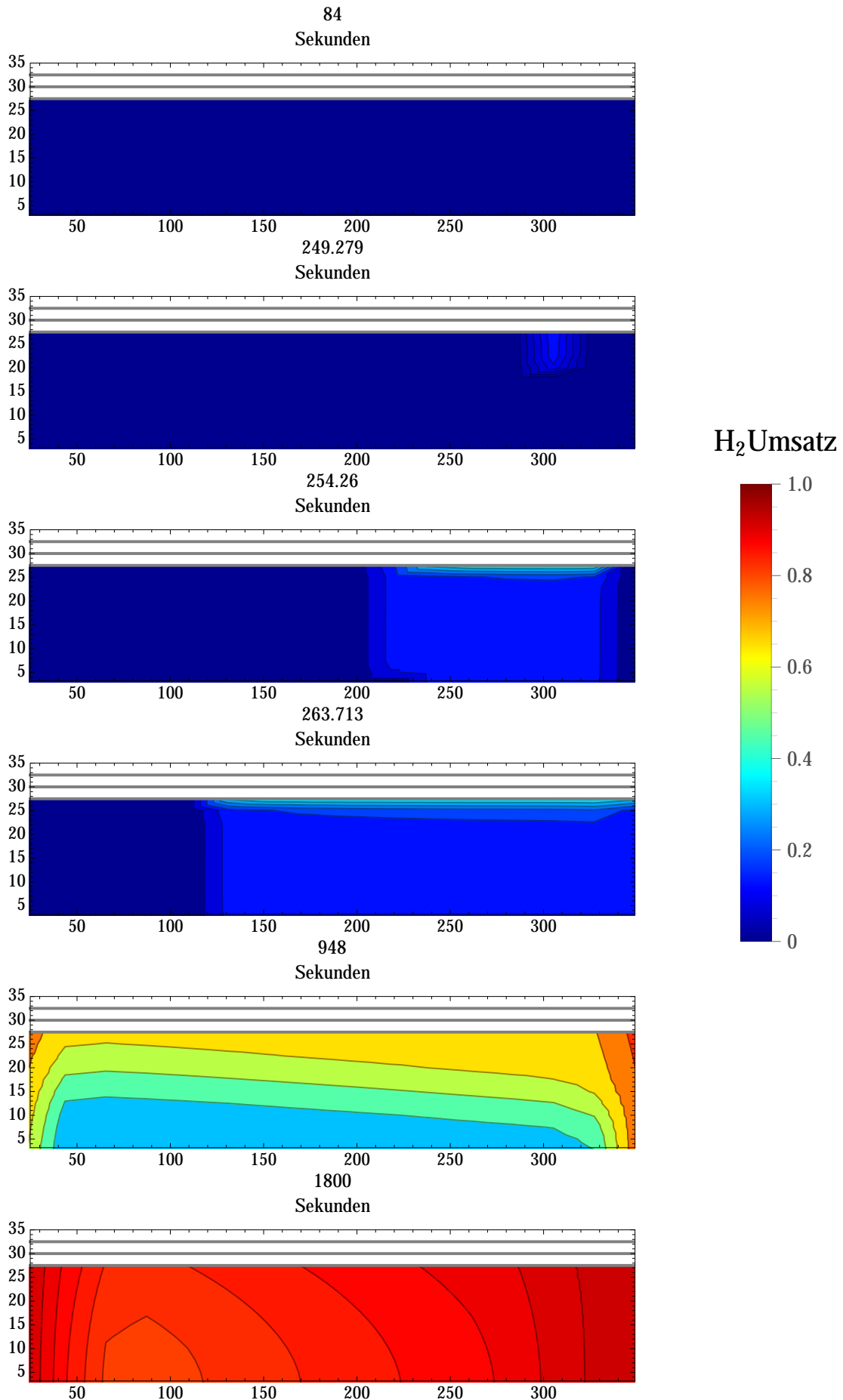


Abbildung 3.22.: Wasserstoffumsatz bei der Wasserstoffbeladung des Mg(2%Ni)-Tanks bei $T = 293K$ und Aufheizung mit Thermoöl 493K und 0.012 Liter/sec.

Simulation Mg(2%Ni) mit Startheizung

Da dieser Aufheizvorgang über das Kühlmittel sehr lange dauert, könnte im Tank eine kleine elektrische Heizwendel eingebaut werden, die nur einen sehr kleinen Teil des Tanks auf Betriebstemperatur bringt. Dies wird mit dem Befehl

Listing 3.2: Befehl zur Simulation der Vorheizung

```
1  initial equation
2  Pellet[1].Schicht[1].T = 433;
3  for i in 2:nr loop
4      for j in 2:nh - 1 loop
5          Pellet[j].Schicht[i].T = T_u;
6      end for;
7  end for;
```

im Package System simuliert.

In Abb. 3.23 ist dieser Vorgang simuliert. Anhand dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass die entstandene Reaktionswärme nicht frühzeitig durch zu hohen Kühlmittelstrom abgeführt wird. Es ist zu empfehlen, den Tank in der Startphase nicht zu kühlen. Es ist dann möglich, den Tank nach einer Initialzündung im gesamten Bereich innerhalb von 5 Minuten auf Betriebstemperatur zu bringen. Danach kann mit beliebig niedriger Temperatur gekühlt werden, um eine möglichst schnelle Beladung zu erreichen.

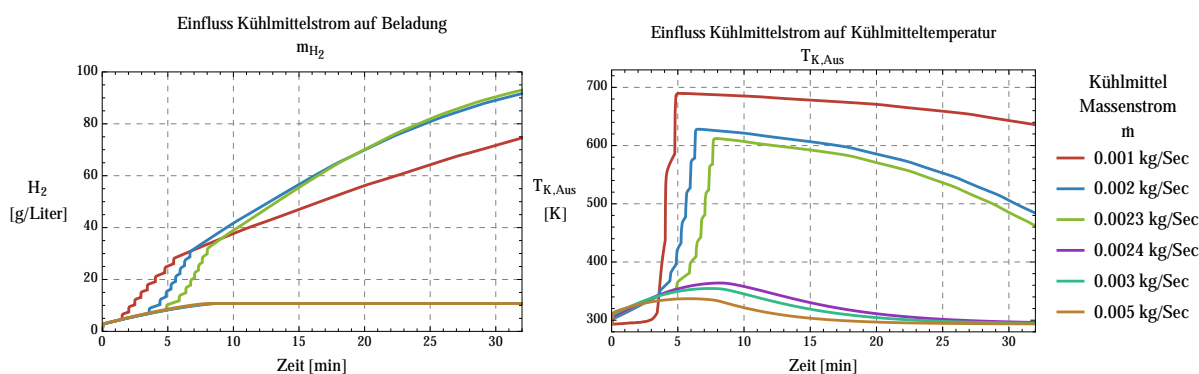


Abbildung 3.23.: Wasserstoffumsatz(rechts) und Temperatur der Kühlflüssigkeit beim Ausgang (links) bei der Wasserstoffbeladung des Mg(2%Ni)-Tanks bei Anfangstemperatur $T_{Tank}(t = 0) = 293K$, Kühlmittleingangstemperatur $T_{Kühlung,Ein} = 293$ K und Aufheizung von Pellet[1] Schicht[1] auf $T_{Pellet}(t = 0) = 433K$ mit einer elektrischen Heizwendel für unterschiedliche Kühlmittelvolumenströme \dot{m} . Zu sehen ist, dass bei niedrigen Volumenströmen die Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktion des ersten Pellets mit Wasserstoff ausreicht, eine Kettenreaktion zu starten (umgebende Pellets werden über 423 K erwärmt, reagieren mit Wasserstoff exotherm und erwärmen weitere Pellets), welche den gesamten Tank auf Betriebstemperatur zu bringen vermag. Auch ist erkennbar, dass ein Volumenstrom $\dot{m} \geq 0.0024$ [kg/s] dem System zuviel Wärme entzieht, sodass die Kettenreaktion frühzeitig gestoppt wird und der Tank nicht vollständig auf Betriebstemperatur $T_{Tank} > 423K$ gebracht wird und nicht vollständig beladen werden kann.

4. Wasserstoffspeicher im Vergleich

In diesem Kapitel sollen verschiedene Wasserstoffspeicher miteinander verglichen werden. Wir unterscheiden zwischen der Speicherung von Wasserstoff im gasförmigen oder flüssigen Zustand oder in Metallhydriden.

4.1. Kompression und Hochdruckspeicher

4.1.1. Energieaufwand der Kompression

Die theoretisch notwendige Arbeit, die aufzubringen ist, um Wasserstoff isotherm zu komprimieren ist über die folgende Gleichung gegeben:

$$W = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

mit R der Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die absolute Temperatur ist T , p Enddruck und p_0 der Anfangsdruck. Bei einer Kompression von $p_0 = 30 \text{ bar}$, wie sie üblicherweise als Ausgangsdruck aus Elektrolyseuren abgegeben wird auf $P = 800 \text{ bar}$ zur Betankung von 700 bar Drucktanks muss nach dieser Gleichung $W_{30-800} = 8134 \text{ kJ/kg} = 2.26 \text{ kWh/kg}$ aufgebracht werden.

Die Gleichung 4.1 gilt allerdings nur für ein ideales Gas. Wie aus dem TS-Diagramm in Abb. 4.1 ersichtlich, weicht Wasserstoff bei tiefen Temperaturen aber vom idealen Gas ab.

Die Arbeit kann dann auch nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik für stationäre offene Systeme über die Differenz der spezifischen Enthalpien $h - h_0$ und der spezifischen Kühlwärme $q_k = T \cdot \delta s$ berechnet werden, [41].

$$W = h - h_0 + q_k = h - h_0 + T \cdot \delta s \quad (4.2)$$

s ist die spezifische Entropie. Als Beispiel soll nun die Verdichtungsarbeit auf 800 bzw 400 bar vom Anfangsdruck 30 bar berechnet werden. Dazu wird zum einen mit dem idealen Gasgesetz W_{ideal} berechnet und dazu zum Vergleich aus dem TS-Diagramm 4.1 ausgelesen und W_{real} , siehe Tabelle 4.1.

Man sieht also aus der Differenz von W_{ideal} zu W_{real} , wie Wasserstoff vom idealen Gasgesetz abweicht. Für typische wechselseitige Kompressoren wird ein isentroper Wirkungsgrad von 56 % und für den elektrischen Motor ein Wirkungsgrad von 92 % angenommen, [42]. Dadurch ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad der Betankungsstation von 52 %.

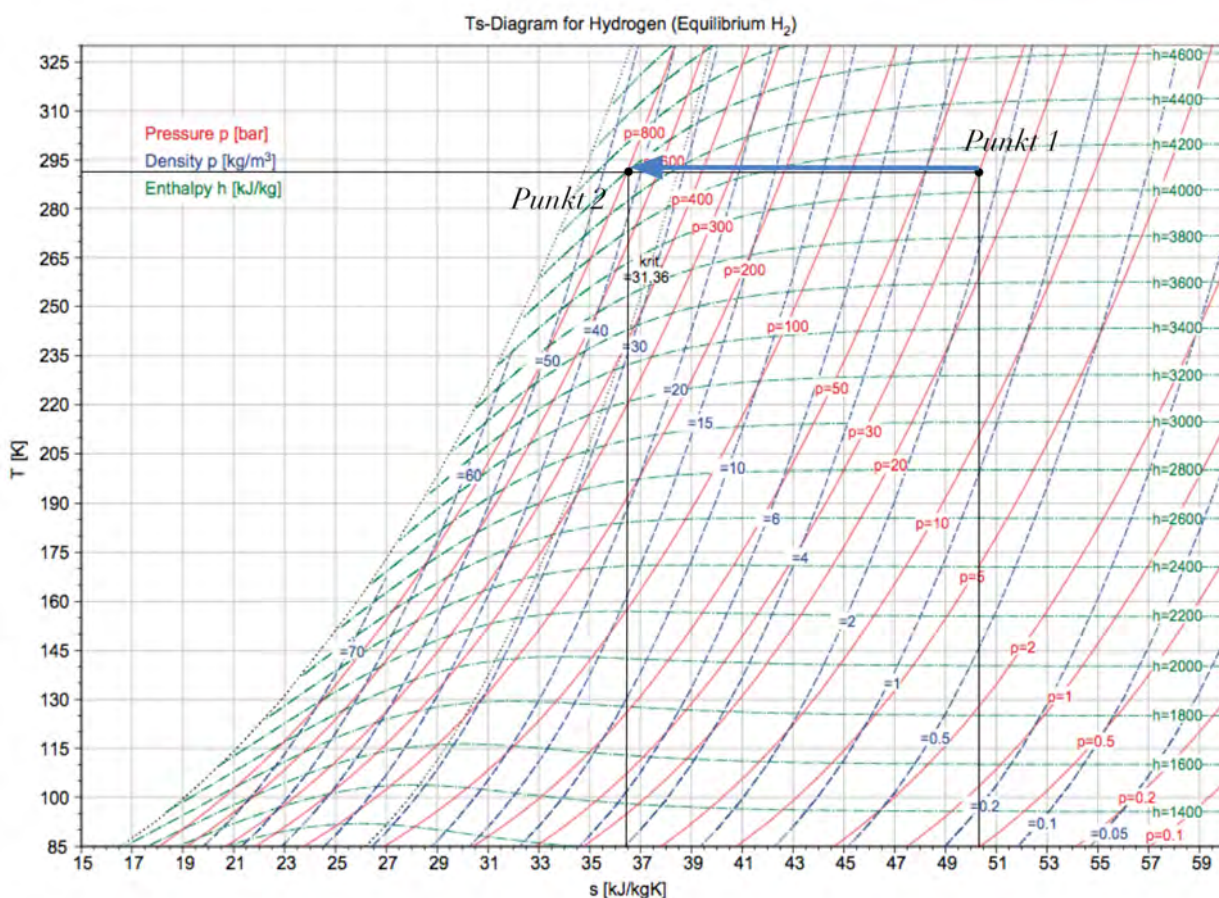


Abbildung 4.1.: Ts-Diagramm für Normal-Wasserstoff, [40]

		350 bar	700 bar
Anfangsdruck p_1	[bar]	30	30
maximaler Systemdruck p_2	[bar]	400	800
h_1	[kJ/kg]	4088	4088
h_2	[kJ/kg]	4294	4600
Temperatur T	[K]	291.2	291.2
S_1	[kJ/(kg · K)]	50.4	50.4
S_2	[kJ/(kg · K)]	39.4	36.5
W_{real}	[kWh/kg]	0.947	1.266
W_{real}	[kJ/kg]	3409	4559
W_{ideal}	[kJ/kg]	3110	3943

Tabelle 4.1.: Energieaufwand zur Verdichtung von Wasserstoff

Für die Betankung resultiert das in einem Arbeitsaufwand von $1,84 \text{ kWh/kg}_{H_2}$ (5,6 % des Heizwertes) für 350 bar Betankung bzw. $2,26 \text{ kWh/kg}_{H_2}$ (6,9 % des Heizwertes) für 700 bar Betankung.

4.1.2. Hochdrucktank

Die meisten H_2 -Fahrzeuge speichern den Wasserstoff heute in Hochdrucktanks bei 350-700 bar. Neben dem geringen Gewicht spielt hier auch die einfache und schnelle Betankung eine Rolle. Die Tanks können in 4 Kategorien eingeteilt werden. Siehe Abb. [43]. Die ersten Tanks V1

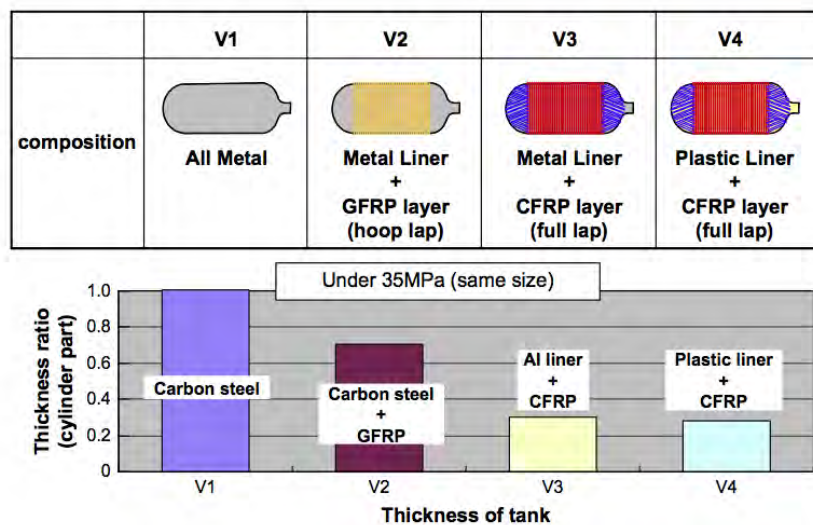


Abbildung 4.2.: Vergleich verschiedener Arten von Hochdrucktanks [43]

waren reine Stahltanks bis 200 bar. Durch Fiberglasummantelung (glass-fiber reinforced plastic GFRP) konnte der Druck weiter erhöht werden. Neuere Modelle V3 haben neben einem Metalliner (Aluminium) als Blockade für Wasserstoff eine Ummantelung aus CFK (carbonfaser-verstärkter Kunststoff; carbon-fiber-reinforced plastic, CFRP), welche den Druck aufnimmt. In den neuesten Modellen V4 wurde sogar der Metalliner durch spezielle Kunststoffe ersetzt, um noch mehr Gewicht zu sparen.

		Quantum 350	Quantum 700
Systemdruck	[bar]	350	700
maximaler Systemdruck	[bar]	438	875
Kapazität	[kgH ₂]	6	5.8
Tankvolumen innen	[l]	257.7	148.7
Systemvolumen	[l]	319	212.9
Systemgewicht	[kg]	101.1	108.6
Energieinhalt System	[kWh/kg]	1,958	1,762
Gravimetrische Dichte System	[Gew.-%H ₂]	5,93	5,34
Volumetrische Dichte System	[kg/m ³ _{H₂}]	18,8	27.24
Energieinhalt System	[kWh/l]	0,621	0,899
Kosten Kleinserie	[\$/kWh]	45-55	55-65 \$/kWh
Kosten Massenproduktion	[\$/kWh]	13	16 \$/kWh
Literatur		[44]	[44]

Tabelle 4.2.: Hochdrucktanks im Vergleich

4.2. Flüssig-Wasserstoff

4.2.1. Ortho-und Parawasserstoff

Wie in Abb. [2.1] zu sehen ist, ist der flüssige Phasenbereich von Wasserstoff sehr klein. In kryotechnischen Tanks wird flüssiger Wasserstoff im offenen System also bei Umgebungsdruck und 21.2 °K gespeichert. Die volumetrische Dichte von verflüssigtem Wasserstoff ist $\rho_{fl} = 70.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ oder auf den Energieinhalt umgerechnet $2.336 \text{ MWh} \cdot \text{m}^{-3}$ und ist ein wenig höher als die Dichte der festen Phase $\rho_{fest} = 70.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [1].

Oberhalb des kritischen Punkts von Wasserstoff bei $T_K = 33^\circ \text{K}$ existiert keine flüssige Phase mehr. Das offene System mit Umgebungsdruck ist nötig, da bei geschlossenen Systemen der Druck bei Raumtemperatur auf bis zu 10^4 bar ansteigen könnte.

Bei genauer Betrachtung besteht eine Wasserstoffphase aus einem Gemisch von H₂- Molekülen zweier unterschiedlicher Zustände. Das Molekül H-H ist aus zwei Elektronen und zwei Protonen zusammengesetzt und kann aufgrund der Kernspinkonfiguration zwei unterschiedliche Zustände einnehmen. Sind die Kernspins antiparallel mit $I_{ges} = 0$ so spricht man von Para-Wasserstoff. Bei parallelem Kernspin ist der resultierende Gesamtspin $I_{ges} = 1$ und das Molekül wird als Ortho-Wasserstoff bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus der Zustände ist die Konzentration K_p temperaturabhängig. So ist gasförmiger Wasserstoff bei Raumtemperatur nur zu 25 % im Parazustand und zu 75 % im energetisch höheren Ortho-Zustand. Aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus unterscheiden sich auch die physikalischen Größen. Der Schmelz- und Verdampfungsdruck ist bei reinem Parawasserstoff um ca. 0.1 °K niedriger als die

von Raumtemperatur-Mischung.

Hingehend zu tiefen Temperaturen steigt die Parakonzentration und erreicht 100 % bei 0°K, siehe dazu Abb. [4.3]

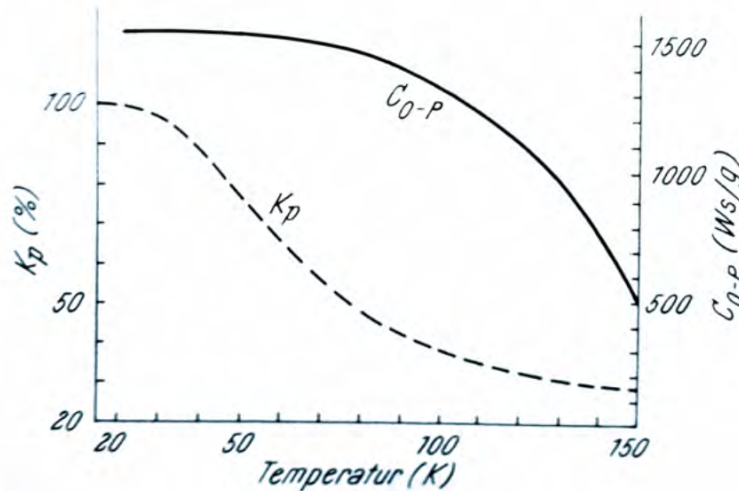


Abbildung 4.3.: Konzentration κ_p des Parazustandes und Umwandlungswärme $C_{O \rightarrow P}$ der Ortho-Para-Konversion in Abhängigkeit der Temperatur,[45]

Wird nun Wasserstoff von Raumtemperatur bis unter den normalen Verdampfungspunkt $nVp = 21.2^\circ K$ abgekühlt so muss sich auch die Zustandskonzentration ändern, indem sich die Orthokonfiguration zur Parakonfiguration umwandelt. Dieser Prozess ist eine exotherme Reaktion und sehr langsam. Die Halbwertszeit der Umwandlung ist bei $77^\circ K$ größer als ein Jahr. Die frei werdende Umwandlungswärme $C_{O \rightarrow P}$ der ortho-para Konversion ist ebenso temperaturabhängig und steigt von z.B. $270 kJ \cdot kg^{-1}$ bei $300^\circ K$ über $519 kJ \cdot kg^{-1}$ bei $77^\circ K$ auf nahezu konstante $523 kJ \cdot kg^{-1}$ bei tieferen Temperaturen. [1]. Siehe auch dazu Abb. [4.3]

Wird normaler Wasserstoff verflüssigt und in einem Behälter gelagert, so wird die Enthalpie der Umwandlung frei und an die Umgebung abgegeben, was zu einer Verdampfung des Wasserstoffs führt. Deshalb wird mit Hilfe von Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle, Wolfram, Nickel oder anderen paramagnetischen Materialien, die Umwandlung vor der Lagerung auf wenige Minuten beschleunigt ausgeführt.

4.2.2. Energieaufwand der Verflüssigung

Die theoretisch minimale Verflüssigungsarbeit kann über einen Carnot-Prozess berechnet werden, wie z.B. von Peschka [45] und Mezger [46] durchgeführt und man erhält $W_{th} = 3.92 kWh/kg$.

Allerdings liegt dieser ideale theoretische Wert weit unter dem in der Praxis notwendigen technischen Arbeitsaufwand. Mezger gibt eine ausführliche Analyse der verschiedenen Verflüssigungsprozesse an und stellt in Folge einen Vergleich an, siehe Tab. [4.3].

Prozess	Energieaufwand [kWh/kg_{H_2}]	Literatur
Theorie (idealer Carnotprozess)	3.92	[46],[45]
Linde-Hampson einstufig	16.27	[46]
Linde-Hampson zweistufig	12.14	[46]
Claude einstufig	7.5	[46]
Claude zweistufig	6.65	[46]
Brayton	6.50	[46]

Tabelle 4.3.: Arbeitsaufwand zur Verflüssigung von Wasserstoff für unterschiedliche Prozesse

4.2.3. Flüssiggasspeicher und Cryogen-Hochdruckspeicher

Ein wichtiger Punkt bei der Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form ist der unvermeidbare Eintrag von thermischer Energie in das System, die Erwärmung des Wasserstoffs und Verdampfung und darauf folgender starker Anstieg des Drucks im Tank. Tanks der ersten mobilen Generation, wie sie im Hydrogen 7 von BMW eingesetzt wurden, hatten einen maximalen Betriebsdruck von 6 bar. Dies hatte zur Folge dass bei Stillstand des Fahrzeugs nach bereits 2 Tagen dieser Druck im Tank überschritten wurde und somit teilweise entleert werden musste, um ein Bersten zu vermeiden.

Dieser Umstand kann verbessert werden, indem der Tank auf höhere Drücke ausgelegt wird. Dies wurde von Toyota mit einem Cryo-Compressed-Tanksystem, das auf 350 bar ausgelegt ist, realisiert. Das Phasendiagramm aus [47] in Abb. 4.4 zeigt anschaulich die thermischen Vorteile von Cryo-Druck-Tanks für LH_2 gegenüber Cryo-Tanks mit offenem System und ermöglicht einfache Berechnungen von Ruhephasen und Boil-off-Verlusten von LH_2 -Tanks.

Die Isobaren sind als grüne Linien gezeigt und die Isothermen als blaue Linien. Die Isentropen (konstante Entropie) gehen entlang der schwarzen Linien. Zusätzlich ist eine rote Linie dargestellt die die Einphasen-Region der flüssigen Phase links von der 2-Phasenregion flüssig-gasförmig rechts trennt.

Auf der horizontalen Achse ist die innere Energie in $[kJ/kg]$ angegeben. Für spätere Berechnungen ist die Achse auf $86.4 kJ/kg$ skaliert. Dies entspricht $86400 \text{ Wattsekunden} = 1 \text{ Watt} \cdot \text{Tag}$ ($86400 \text{ Sekunden} = 1 \text{ Tag}$). Auf der rechten vertikalen Achse ist die Dichte des Wasserstoffs in $[g/l]$ angegeben, zusätzlich dazu anschaulich die gespeicherte Wasserstoffmenge in $[kg H_2]$ in einem 140 Liter Tank. Die linke vertikale Skala ist auf 1 kg-Schritte skaliert. Folglich entspricht die Fläche eines Rasterquadrats der Erwärmung $1 \text{ Watt} \cdot \text{Tag}$. Die Änderung der inneren Energie in Watt-Tagen kann dann einfach durch Abzählen der Quadrate berechnet werden.

Für dieses Diagramm wurde von den Autoren des Artikels [47] als Beispiel ein Niederdruck LH_2 -Tank (offenes System, 6 bar Maximaldruck) herangezogen. Im Punkt 1 ist der Tank mit $8 \text{ kg } H_2$ zu 80 % gefüllt. Durch Wärmeeintrag erwärmt sich der H_2 nun im Tank und Druck sowie Temperatur des Systems steigen. Die Ruhephase des Systems endet, wenn der zulässige Maximaldruck von 6 bar (Punkt 2) erreicht wird.

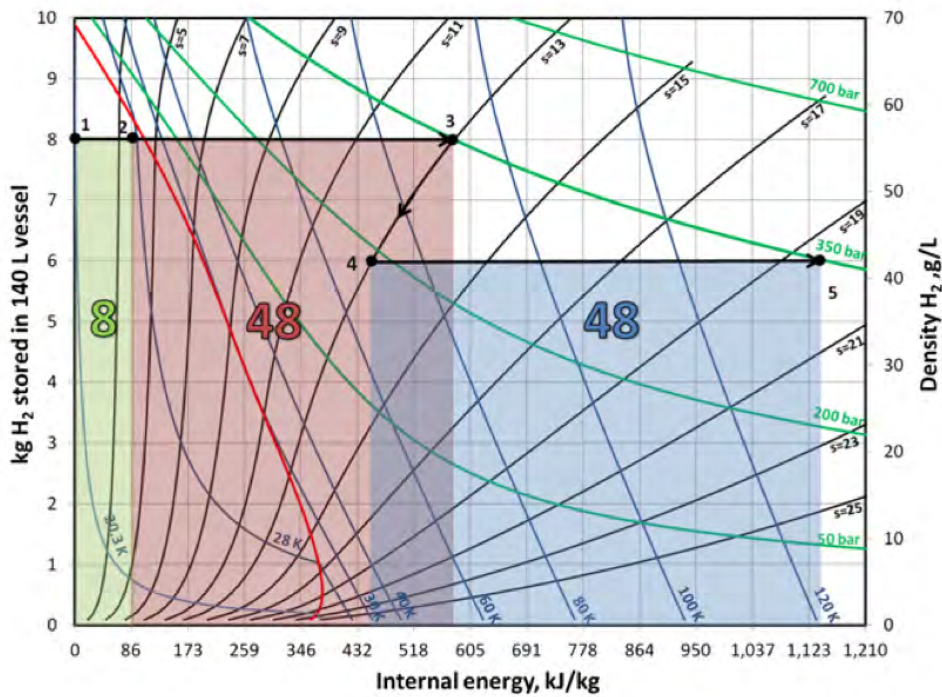


Abbildung 4.4.: Phasendiagramm für einen Hochdruck-LH₂-Tank

	CryoCompressed Toyota	Hydrogen 7
maximaler Systemdruck [bar]	350	6
Kapazität [kg_{H_2}]	10.4	9
Tankvolumen innen [liter]	151	
Systemvolumen [liter]	323	170
Systemgewicht [kg]	187	150
Energieinhalt System [kWh/kg]	1.83	1.98
Energieinhalt System [kWh/liter]	1.06	1.74
Gravimetrische Dichte System [Gew.-%H ₂]	5.6	6
Volumetrische Dichte System [kg_{H_2}/m^3]	32,12	52,7
Kosten		
Literatur	[47]	[41]

Abbildung 4.5.: Vergleich verschiedener Flüssiggasspeicher

Nun muss H_2 aus dem Tank freigegeben werden. Durch Abzählen der Quadrate unter der Verbindungslinie von Punkt 1 nach Punkt 2 kann der Wärmeeintrag in das System bestimmt werden. In diesem Fall 8 Watt·Tage. Aus dem Quotient von Wärmeeintrag und Wärmeabsorptionsrate von in diesem Fall 4 Watt des Behälters erhält man eine maximal mögliche Ruhephase des Systems von 8 Watt·Tage/ 4 Watt = 2 Tage.

Für Cryo-Druck Tanks mit einem maximal zulässigen Betriebsdruck von 350 bar kann die erste Ruhephase nun bis zum Punkt 3 anhalten. Durch Abzählen erhält man 8+48=56 Watt·Tage, was einer Ruhephase von 56/4=14 Tagen entspricht. Wird nun z.B. 2 kg H_2 genutzt oder abgelassen, expandiert der übrige Wasserstoff unter Abkühlung entlang der Isentrope $s=13$ (Punkt 3 nach Punkt 4). Die thermische Beständigkeit erweitert sich dadurch um weitere 48 Watt·Tage (Quadrate unter der Linie Punkt 4 nach Punkt 5) bzw. 12 Tage Ruhephase.

In diesem Modell sind Sekundäreffekte wie thermische Kapazität des Behälters und Umwandlungsenergie der Para-Ortho-Umwandlung nicht berücksichtigt.

4.3. Metallhydridspeicher für mobile Anwendungen

Der erste und bisher einzige im regulären Fahrbetrieb getestete Metallhydridspeicher wurde in den 80er Jahren in Zusammenarbeit mit Mercedes Benz entwickelt. Der Tank wurde als Rohrbündelkonzept ausgelegt. Das Hydrid mit der Bezeichnung Code 5800 hatte die Zusammensetzung $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$. Der Aufbau des Speichers bestand aus 19 Röhren mit einem Außendurchmesser von 50 mm und einer Länge von 915 mm. Das Hydrid wurde schichtweise eingebracht. Aluminiumlamellen zwischen den jeweiligen Schichten stellten zum einen eine Kammerung der Schüttung und zum anderen eine verbesserte Wärmeübertragung sicher. Wasserstoff wurde durch ein mittig angeordnetes Sintermetallrohr zugeführt. Die Rohre wurden als Wabenstruktur angeordnet, um eine möglichst hohe volumetrische Dichte sicherzustellen. Zusätzlich wurden in den Hohlräumen zwischen den Rohren Füllkörper platziert. Diese dienten der Erhöhung des hydraulischen Querschnitts und der Geschwindigkeit des Medienstroms des Heiz- und Kühlwassers. Der Volumenstrom konnte dadurch intensiviert und gleichmäßig gemacht werden. [24]

Neben dem hohen Gewicht des Hydrids von 80 kg ist vor allem auch das sehr hohe Systemgewicht von 140 kg zu beachten. Neben der Erhöhung der Speicherdichte des Hydrids ist also eine Reduzierung des Behältergewichtes erforderlich um ein sinnvolles Speicherkonzept zu bekommen.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
maximaler Systemdruck	50	[bar]	[24],[6]
Hydridgewicht	80	[kg]	[24],[6]
Kapazität	1.5 5	[kgH ₂]	[24],[48]
Kapazität 10 min. Betankung	1.35	[kgH ₂]	[24]
Abmessungen	915x326x145	[mm]	[6]
Wanddicke Rohre	1.2	[mm]	[24]
Außenradius Rohre	50	[mm]	[24]
Systemvolumen	43,3	[l]	[6],[5] S.202
Anzahl Rohre	19	Stück	[6],[5] S.202
Systemgewicht	140	[kg]	[24],[6]
Energieinhalt System	353	[Wh/kg]	
Energieinhalt System 10 min	318	[Wh/kg]	
Grav. Dichte System	1.07	[Gew.-%]	
Grav. Dichte System 10 min.	0.964	[Gew.-%]	
Energieinhalt System	1143	[Wh/liter]	

Tabelle 4.4.: Parameter eines Metallhydridtanks der Legierung $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ für den Einsatz in KFZ der "Berlin-Flotte" von Daimler Benz [24].

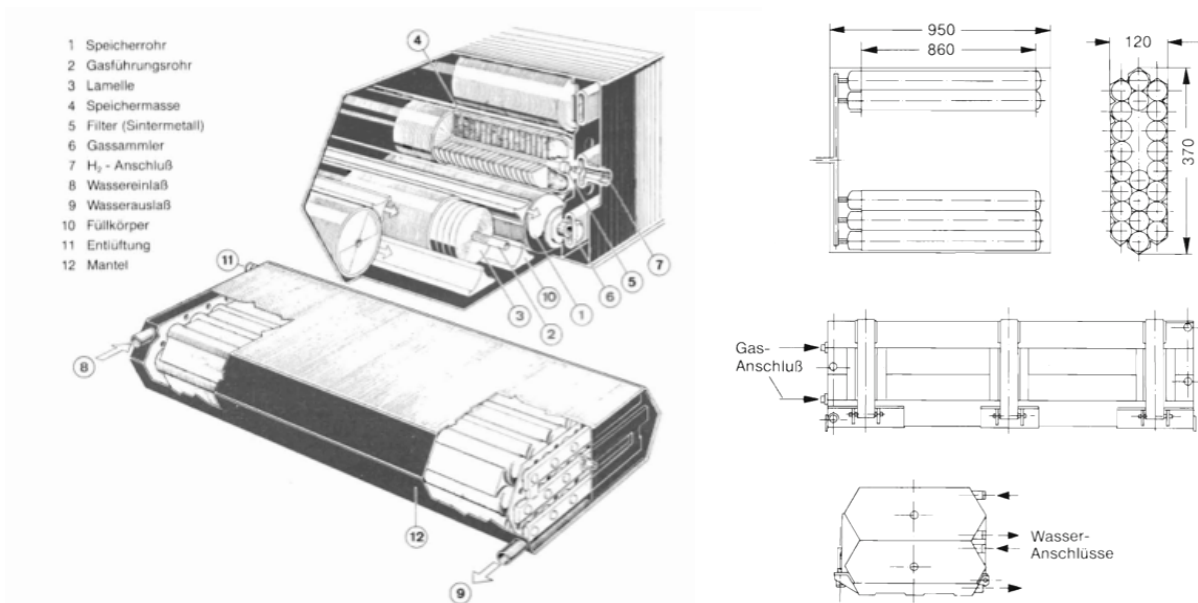


Abbildung 4.6.: Skizze und Abmessungen des Tanks für das Modell MB230T, [5]

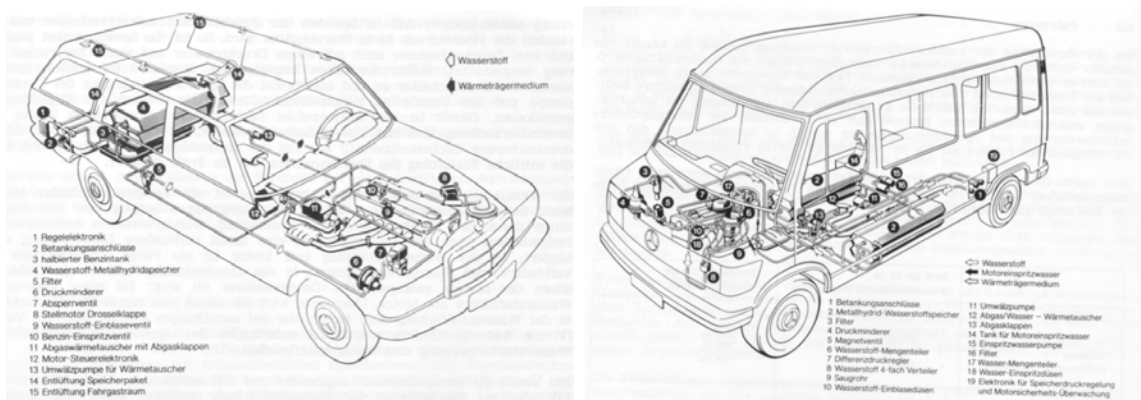


Abbildung 4.7.: Testfahrzeuge von Mercedes-Benz [49]. Das Model 280TE wurde mit zwei Hydrid-Tanks zu je 140 kg bestückt und wurde im Benzin-Wasserstoff-Mischbetrieb gefahren. Der Transporter 310 hatte 4 Hydridtanks mit einem Gesamtgewicht von 560 kg und wurde im reinen Wasserstoffbetrieb gefahren. Die Reichweite des Transporters lag bei rund 120 km im Stadtverkehr.

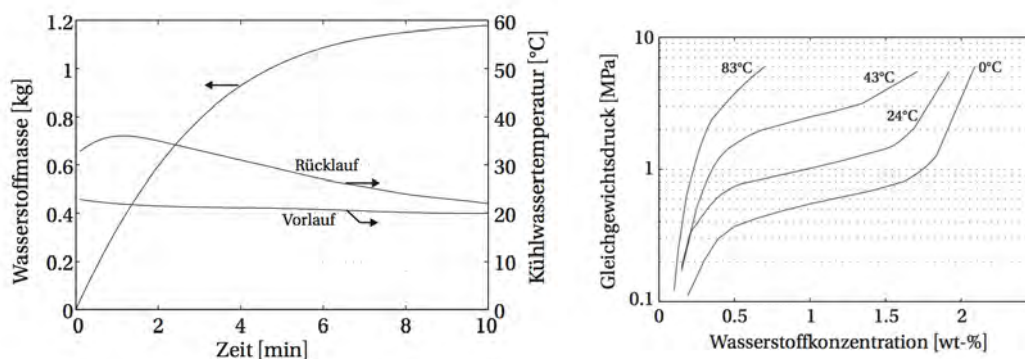


Abbildung 4.8.: Betankungscharakteristik (linkes Bild) und KDI für $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.1}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ als Hydrid im Modell MB 230T, aus [49] und [6] S.32

4.4. Hochdruckhydridspeicher

Neben der Kombination von Verflüssigung und Hochdruckspeicherung besteht als weitere Möglichkeit die Kombination von Hochdruck- und Metallhydridspeicherung. Dieses Konzept bringt mehrere Vorteile mit sich. Da die Metallhydridschüttungen bzw. Pellets immer eine gewisse Porosität aufweisen, die praktisch ungenutzt bleibt, kann durch den höheren Betriebsdruck des Behältervolumens eine höhere volumetrische und gravimetrische Speicherdichte erreicht werden. Die leichten Materialien wie Aluminium und Kohlefaserwicklungen verringern im Gegensatz zu Stahlbehältern zusätzlich das Gewicht.

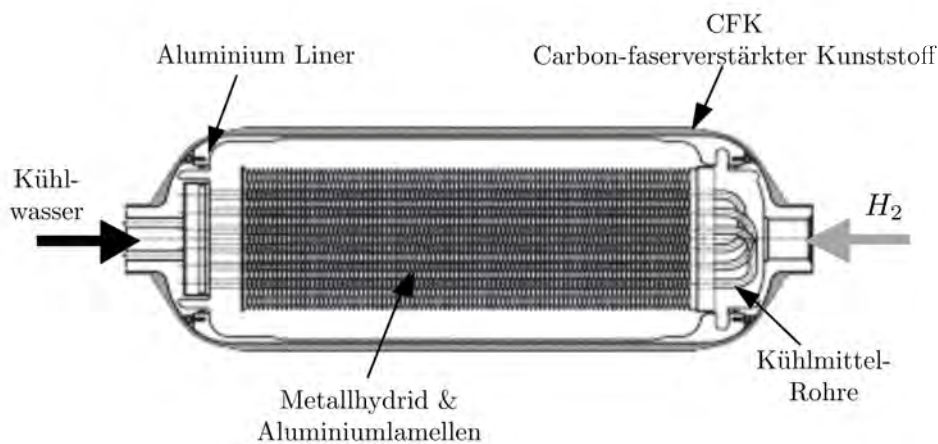


Abbildung 4.9.: Skizze des Hochdruck-Metallhydridtanks der Toyota Motor Corporation [50].

Metallhydrid	TiCrMn
Graw. Speicherdichte MH	1.9 Gew.%
Bildungsenthalpie ΔH_f^0	-22 kJ/mol _{H₂}
Speicherbare Wasserstoffmasse	7.3 kg
Masse Metallhydrid	300 kg
Systemgewicht	420 kg
Tankvolumen	180 L
Betankungszeit 80%	5 min
min. Betankungstemperatur	-30°C
maximaler Betriebsdruck	350 bar

Abbildung 4.10.: Parameter des Hochdruck-Metallhydridtanks der Toyota Motor Corporation [51]

Ein weiterer Vorteil ist die durch den hohen Druck schneller durchführbare Betankung. Möglich wird das dadurch, dass die maximale Speicherkapazität bei höheren Drücken auch bei höheren

Temperaturen erfolgen kann und somit nicht die gesamte Reaktionswärme abgeführt werden muss, [6].

Nachteilig ist, dass im Gegensatz zu Stahl aufgrund der schlechten radialen Wärmeleiteigenschaft der Kohlenstoffwicklungen die Wärmeführung nicht mehr über die Behälterwand erfolgen kann. Stattdessen muss die Wärmeleitung durch einen inneren Wärmetausch erfolgen was zu einem höheren konstruktiven Aufwand führt und mit zusätzlichem Gewicht verbunden ist.

4.5. Direkter Vergleich der Tanksysteme

Mit den obigen Werten für realisierte Tanksysteme kann nun ein direkter Vergleich gemacht werden.

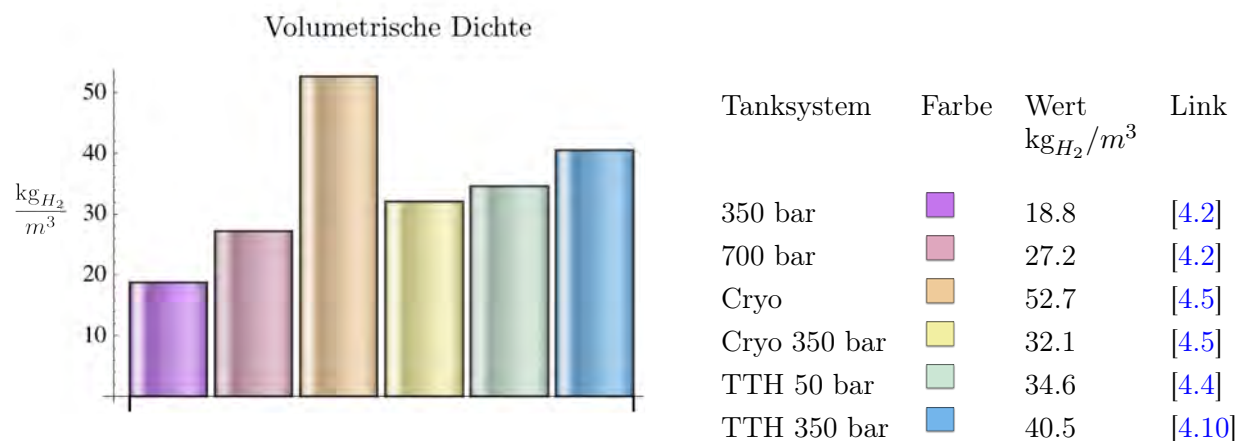


Abbildung 4.11.: Vergleich volumetrischer Dichten verschieden Wasserstoffspeichersysteme

Tabelle 4.5.: Werte und Referenzen

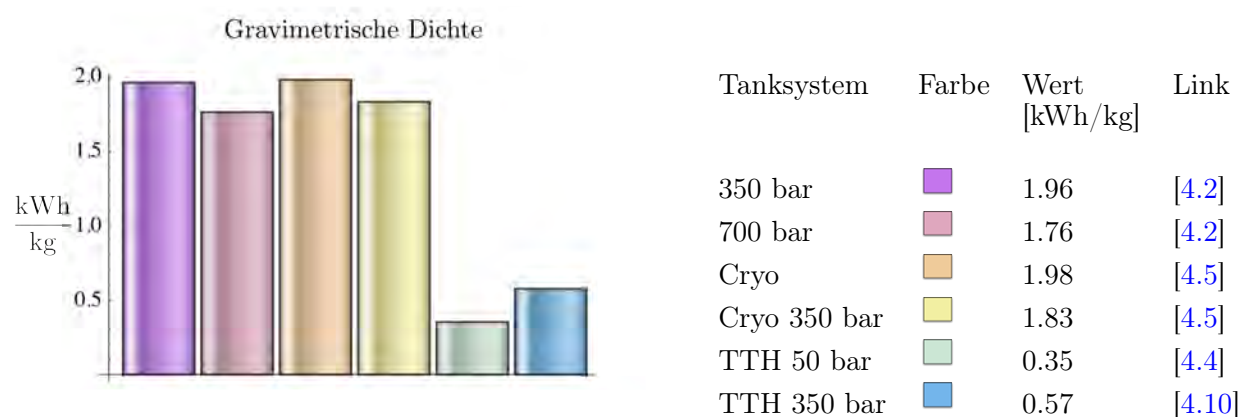


Abbildung 4.12.: Vergleich gravimetrische Dichten verschieden Wasserstoffspeichersysteme

Tabelle 4.6.: Werte und Referenzen

In Abb. 4.9 ist ein symbolischer Vergleich von verschiedenen Wasserstoffspeichersystemen zu

sehen. Es ist zu erkennen, dass Metallhydridsysteme im allgemeinen vom Volumen mit Flüssig-Wasserstoff-Systemen vergleichbar sind und eine höhere volumetrische Dichte als Hochdrucktanks besitzen. Auch zu sehen ist dass das Gewicht höher ist. Hervorzuheben ist, dass Metallhydridspeicher relativ flexibel in der Geometrie sind.

5. Wasserstoffproduktion und Energiespeicherung

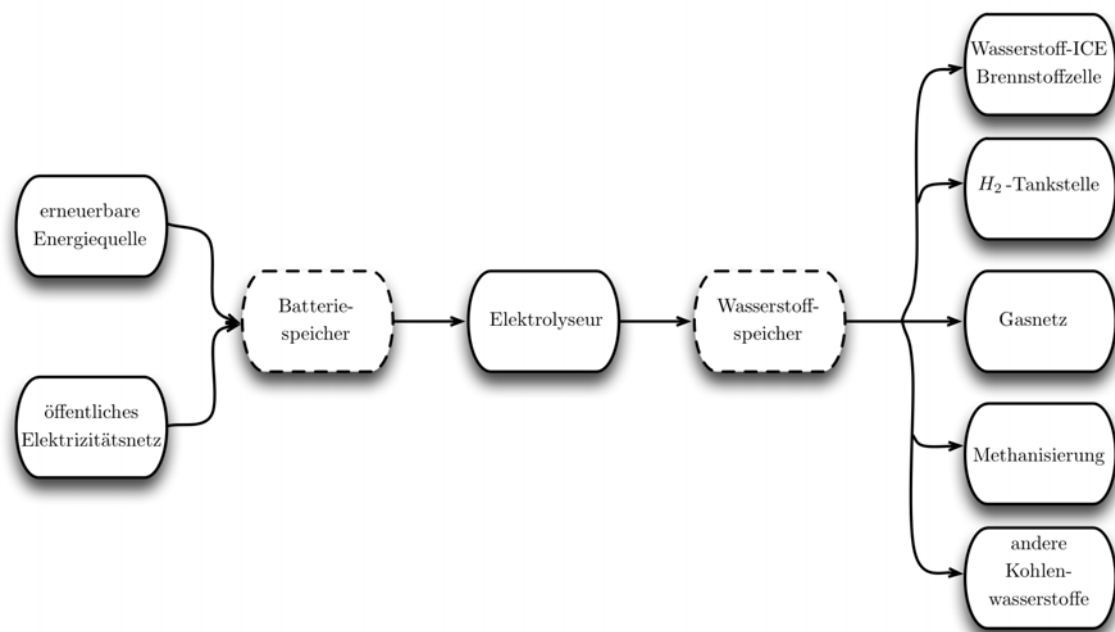


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Energiespeicherung mit Wasserstoff

Wasserstoff ist zwar das häufigste Element im Universum, ist aber aufgrund seiner hohen Reaktionsfreudigkeit immer nur in gebundener Form aufzufinden. Neben Wasser ist er in fast allen organischen Verbindungen ein Hauptbestandteil und muss erst aus diesen Verbindungen unter Aufwand von Primärenergie gelöst werden. Bei thermochemischen Verfahren wird Wasserstoff aus fossilen oder erneuerbaren Kohlenwasserstoffen gewonnen. Zu nennen ist hier die Dampfreformierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Methan, partielle Oxidation langkettiger Kohlenwasserstoffe [52] oder die autotherme Reformierung als Kombination der beiden. [53]. Diese Verfahren zeichnen sich durch einen sehr hohen Wirkungsgrad von bis über 75% aus.

Seit langem wird auch die Vergasung von fossilen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Kohle [54] oder Biomasse wie Holz [55], Klärschlamm [56] oder organischen Abfällen, [57] genutzt [58]. Hier werden durch Cracken bzw. Pyrolyse und/oder Reduktion bzw. partielle Oxidation die

Kohlenwasserstoffe aufgespalten und neu geordnet.

Da bei diesen Verfahren der Kohlenstoff in Form von CO_2 als Nebenprodukt freigesetzt wird sind diese Verfahren aus ökologischer Sicht für die Wasserstoffproduktion nicht zu favorisieren und so wird in dieser Arbeit auch nicht näher darauf eingegangen.

Noch im Teststadium sind Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff durch biologische [59] [60] und photochemische [61] [62] Prozesse. Hier wird derzeit intensiv an der Verbesserung des Wirkungsgrades geforscht.

In Abb. 5.2 und 5.3 erstellt von Eichelseder und Klell [63],[41] wurde ein detaillierter Vergleich verschiedener Prozesse zur Wasserstofferzeugung angestellt. Neben den Wirkungsgraden sind auch die verwendeten Primärenergieträger dargestellt.

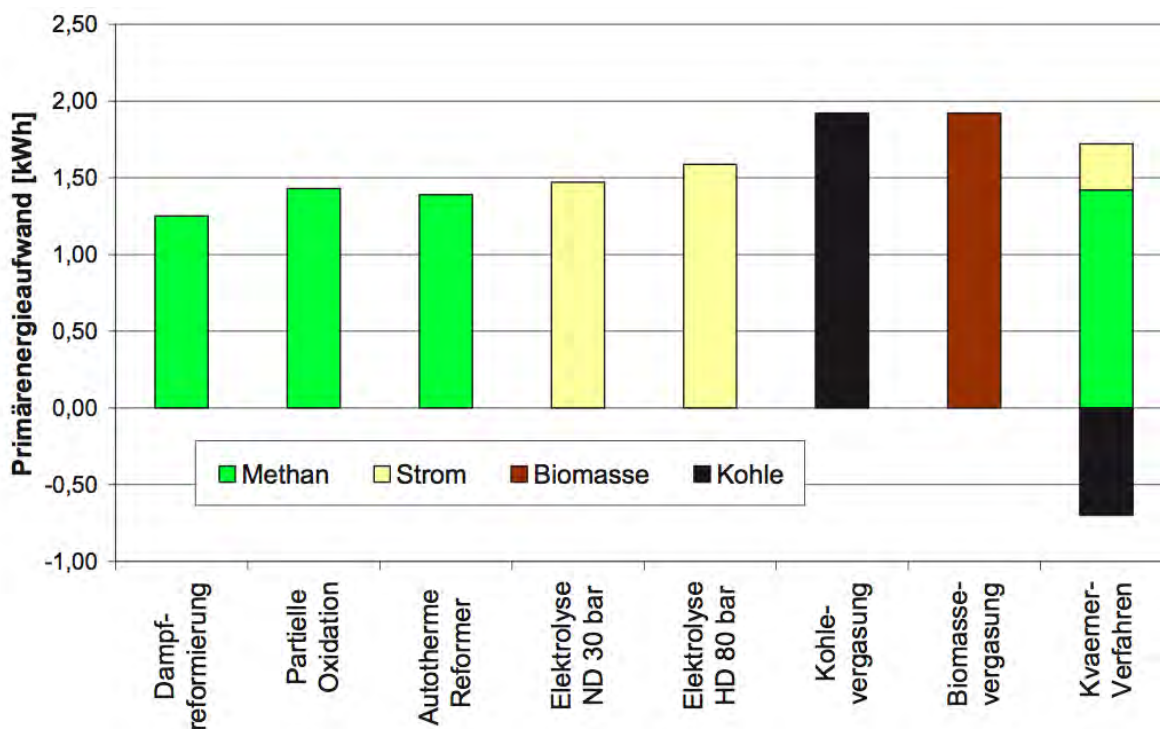


Abbildung 5.2.: Primärenergieaufwand zur Bereitstellung von 1 kWh Wasserstoff. [63], [41]

5.1. Elektrolyse

Die Alternative zu obigen Verfahren ist die elektrolytische Spaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff mittels Elektrizität. Wird diese Elektrizität CO_2 -frei erzeugt, so kann Wasserstoff als Energieträger in einer emissionsfreien Energiekette genutzt werden. Eichelseder [41] und Smolinka [64] haben Einführungen in die wässrige Elektrolyse gegeben und hier soll nun eine kompakte Zusammenfassung gegeben werden. Ausführliche Vertiefungen in die Grundlagen sind z.B. in [65] ausgeführt.

Das Prinzip der Wasserelektrolyse kann am besten anhand einer stark vereinfachten Skizze in Abb. [5.4] dargestellt werden. In einem ionenleitenden Material, dem Elektrolyten liegen

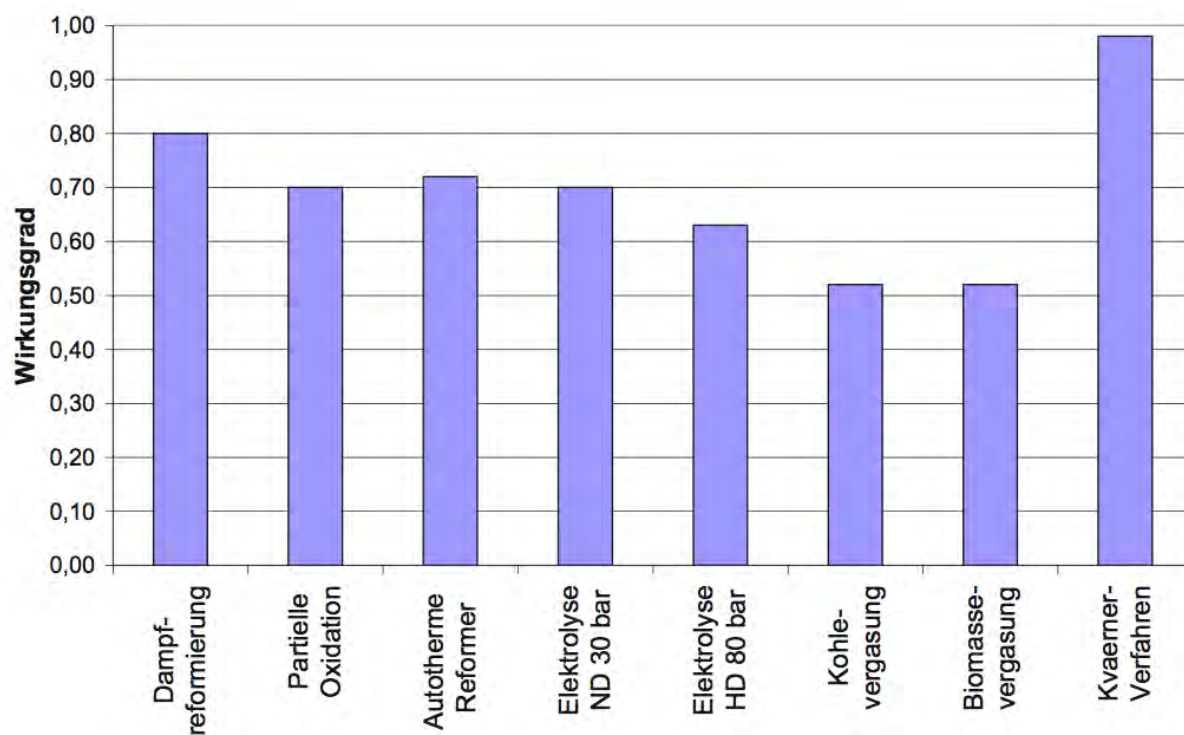


Abbildung 5.3.: Maximal erreichbare Wirkungsgrade verschiedener Prozesse zur Herstellung von Wasserstoff [63], [41]

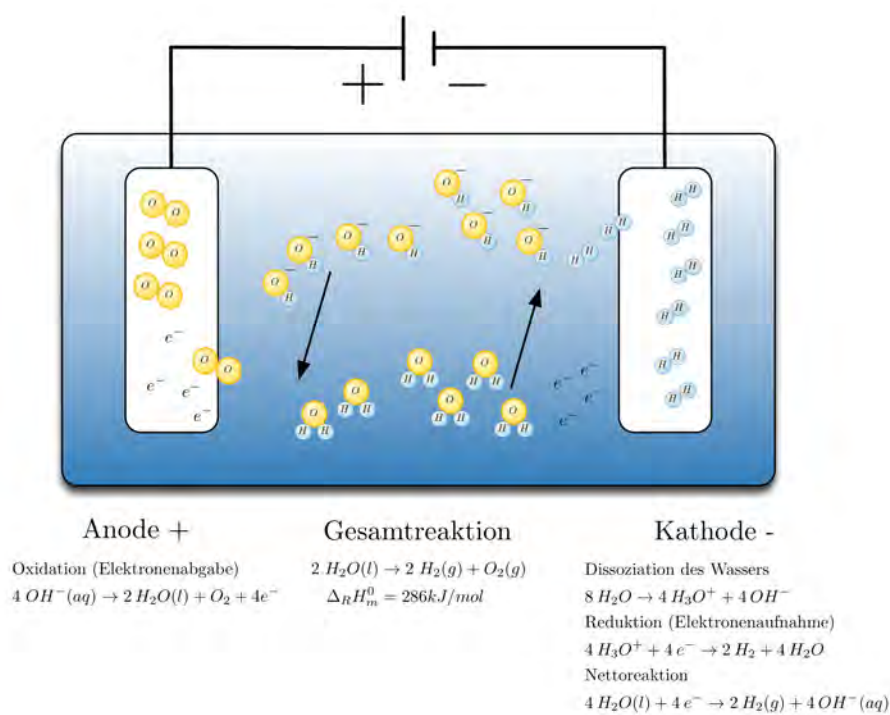


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung der Elektrolyse

zwei Elektronenleiter, die Elektroden. Bei der stromverbrauchenden Reaktion, welche an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektroden stattfindet, werden diese Elektroden über eine Gleichspannungsquelle miteinander verbunden. Die bereitgestellte Energie treibt dann die Reaktion voran.

An der Kathode, der elektrisch negativ geladenen Elektrode findet eine Dissoziation statt. Wasser spaltet sich in positiv geladene H_3O^+ -Ionen und negativ geladene OH^- -Ionen. Die H_3O^+ -Ionen nehmen an der Kathode Elektronen auf und werden zu Wasserstoff (g=gasförmig) und H_2O (l=liquid) reduziert. Die OH^- -Ionen gehen in wässrige Lösung (aq). Im Elektrolyten erfolgt der Ausgleich der Ladungen. OH^- -Ionen werden unter Elektronenabgabe an der Anode, dem Pluspol, oxidiert. Dabei wird der Sauerstoff O_2 (g) frei.

Die Gesamtreaktion ist dann



mit der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$. Diese kann nach dem Heß'schen Satz bzw. dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik durch Angabe von Anfangszustand und Endzustand und unabhängig vom Reaktionsweg bestimmt werden, da sich die Reaktionsenthalpie additiv aus den Standardbildungsenthalpien der einzelnen Zwischenprodukte zusammensetzt,

$$\Delta_R H_m^0(T^0) = \sum_i \Delta_B H_{m,Produkte}^0 - \sum_i \Delta_B H_{m,Edukte}^0 = \quad (5.2)$$

$$= \sum_i v_{St,i} \cdot \Delta_B H_{m,i}^0(T^0) \quad (5.3)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten $v_{St,i}$ der Reaktion. [66]S.43,[63]

Die Standardbildungsenthalpie ist keine absolute Größe, ist aber zumindest für einen Temperaturwert die Enthalpie bekannt, dann kann über den Kirchoff'schen Satz

$$\Delta_R H_m^0(T) = \Delta_R H_m^0(T^0) + \int_{T^0}^T \sum_i v_{St,i} C_{p,i}(T) dT \quad (5.4)$$

mit den spezifischen Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ die Standardbildungsenthalpie berechnet werden.

In diesem Fall kann der Wert für flüssiges Wasser bei Raumtemperatur aus geeigneten Tabellen abgelesen werden. Nach [65] S.85. folgt

$$\Delta_R H_{m,298^\circ K}^0 = -1 \cdot \Delta_B H_{m,H_2O}^0 + 1 \cdot \Delta_B H_{m,H_2}^0 + \frac{1}{2} \cdot \Delta_B H_{m,O_2}^0 = \quad (5.5)$$

$$= -1 \cdot (-285.25) + 1 \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 0 = 285.25 kJ/mol \quad (5.6)$$

Nun gelten für die molare Reaktionsenthalpie der Elektrolyse die Beziehungen

$$\Delta_R H_m^0 = I \cdot t \cdot E = q \cdot E = z \cdot N_A \cdot e \cdot E = z \cdot F \cdot E_{zell} \quad (5.7)$$

mit der Stromstärke I , Zeit t , Zellspannung E_{zell} , elektrischer Ladung q , der Faradaykonstante $F = 96487 \pm 1.6 C/mol$ als Produkt von Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ und der

Elementarladung $e = 1.60217 \cdot 10^{-19}C$. Die Ladungszahl z gibt die Anzahl der ausgetauschten Elektronen an. Die Spaltung eines Wasserstoffmoleküls ergibt sich dann wie in den Gleichungen in Abb. 5.4 ersichtlich. Mit $z=2$ kann dann auch die minimal notwendige Spannung zur elektrolytischen Spaltung von Wasser berechnet werden, der sogenannten Zersetzungsspannung

$$E_z = \frac{\Delta_R H_m^0}{z \cdot F} = \frac{285250}{2 \cdot 96487} \quad (5.8)$$

$$= 1.478V \quad (5.9)$$

Die Bedeutung ist in Abb. 5.5 zu sehen. Wird der durch die elektrolytische Lösung fließende Strom in Abhängigkeit der zwischen den Elektroden herrschenden Spannung, der sogenannten Klemmenspannung E_{Kl} gemessen, steigt der Strom zuerst bei kleiner Klemmenspannung nur sehr schwach an. Wird nun die Zersetzungsspannung E_Z überschritten so steigt der Strom I nun

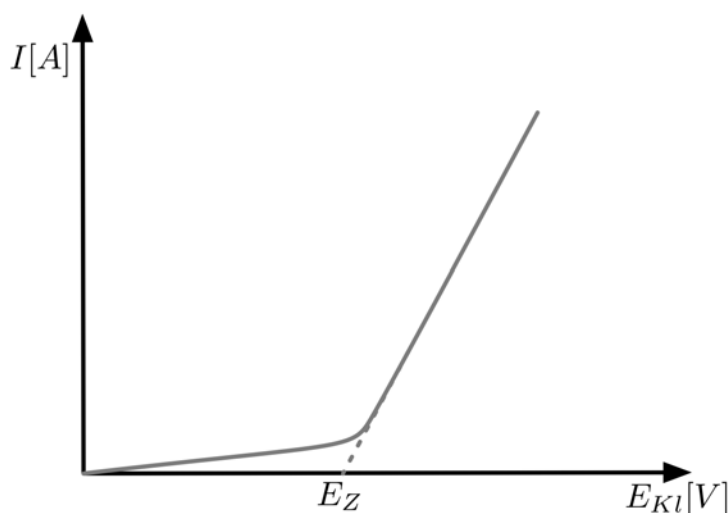


Abbildung 5.5.: Zusammenhang von Zersetzungsspannung E_z , Klemmenspannung U_{Kl} und Strom [66] S.194

linear mit der Spannung und H_2 - und O_2 -Bildung sprunghaft an. Aufgrund der Überspannungen, die auf kinetische Hemmungen zurückzuführen sind wird dieser Wert aber teilweise erheblich überschritten. Es gilt nach überschreiten von E_Z für die Klemmenspannung E_{Kl} die Beziehung

$$E_{Kl} = E_Z + R_i \cdot I \quad (5.10)$$

mit dem ohmschen Innenwiderstand R . Daraus ergibt sich der lineare Verlauf.

Da der elektrische Widerstand der Elektrolysezelle den Stromfluss behindert, sollte dieser möglichst minimiert werden. Aus der Gleichung

$$R_i = \frac{\text{Elektrodenabstand}}{\text{Elektrodenfläche}} \cdot \frac{1}{\text{Leitfähigkeit}} \quad (5.11)$$

zeigt sich dass durch hohe Leitfähigkeit, geringem Elektrodenabstand bei gleichzeitig großer Elektrodenfläche der elektrische Widerstand minimiert werden kann.

Die Spaltung von Wasser ist auch rein thermisch möglich. Allerdings sind auf diesem Weg erst ab 1700°C Ergebnisse zu beobachten und auch bei 2700 °C werden nur 15 % des Wassers gespalten.

Der Hintergrund ist über die freie Enthalpie gegeben. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, dass die Änderung der freien Enthalpie

$$G_2 - G_1 = \Delta G = W_{p,rev} \quad (T, P_{const}) \quad (5.12)$$

identisch ist mit der beim isothermen und isobaren Prozess am System geleisteten, die Volumenarbeit nicht enthaltenden reversiblen Arbeit ist [66], S.275. Für unseren Fall entspricht also die Änderung der freien Enthalpie der elektrischen Arbeit $W_e = \Delta G$. Der Zusammenhang aus Gleichung 2.9, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ zeigt, dass die aufgewendete elektrische Arbeit mit zunehmender Temperatur sinkt, siehe dazu Abb. 5.6. Dieser Vorteil wird in der Hochtemperaturolektroly-

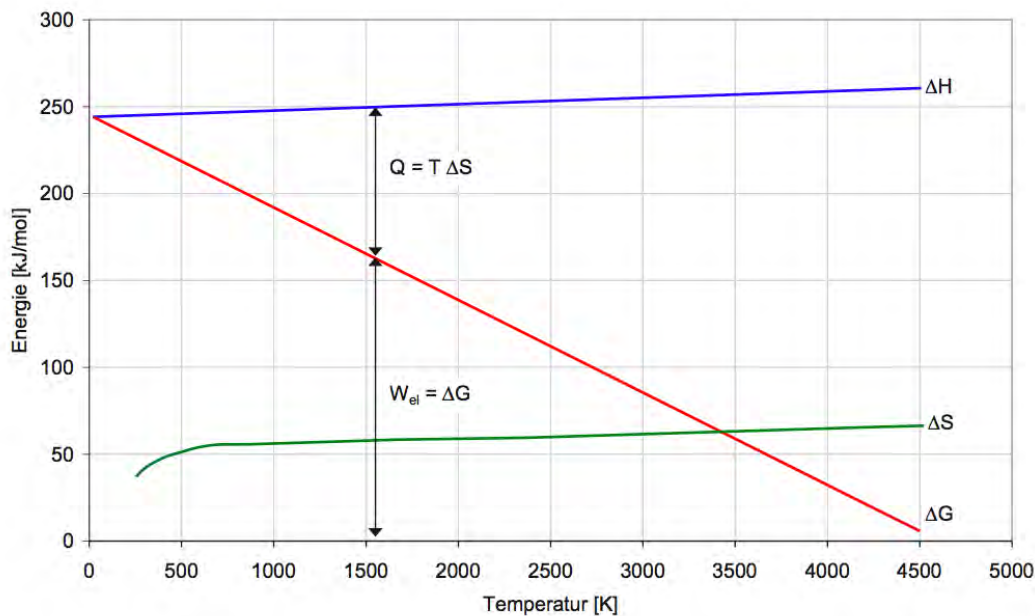


Abbildung 5.6.: Freie Enthalpie der Elektrolyse in Abhängigkeit der Temperatur [41]

se genutzt. In den meisten Systemen ist die Temperatur aber durch die Materialeigenschaften begrenzt. Die Effizienz eines Elektrolyseurs kann über den Quotienten aus erzeugter Wasserstoffmenge und theoretisch möglicher Menge bestimmt werden.

$$\eta_{Eff} = \frac{m_{real}}{m_{ideal}} \quad (5.13)$$

Diese ergibt sich aus dem ersten Faradayschen Gesetz, welches besagt, dass die Masse der elektrolytischen Zersetzungsprodukte der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional ist.

$$I = \frac{m_{ideal}}{M} \cdot z \cdot F \cdot \frac{1}{t} \rightarrow m_{ideal} \propto I \cdot t \quad (5.14)$$

Aus dem Quotienten von erzeugter chemischer Energie und der aufgewendeten Leistung kann der energetische Wirkungsgrad bestimmt werden.

$$\eta_{\text{Elektrolyse}} = \frac{Q_{ab}}{P_{zu}} \quad (5.15)$$

Die Menge an erzeugter chemischer Energie entspricht dabei dem Brennwert des erzeugten Wasserstoffs.

5.1.1. Alkalische Elektrolyse

Alkalische Elektrolyse ist die am weitesten verbreitete Anwendung der Elektrolyse. Als Elektrolyt dient hier Kalilauge, also wässrige Lösung mit 20-40 % Kaliumhydroxid KOH, welches beim Auflösen in Wasser teilweise in Kalium-Ionen und Hydroxid-Ionen zerfällt. Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Siehe Gleichung [5.11]. Die Lösung umströmt Kathode sowie auch Anode.



Die OH^- -Ionen der Reaktion dienen als Ladungsträger.

Die Reaktionen, die an Kathode und Anode stattfinden, sind in Abb. 5.7 gezeigt.

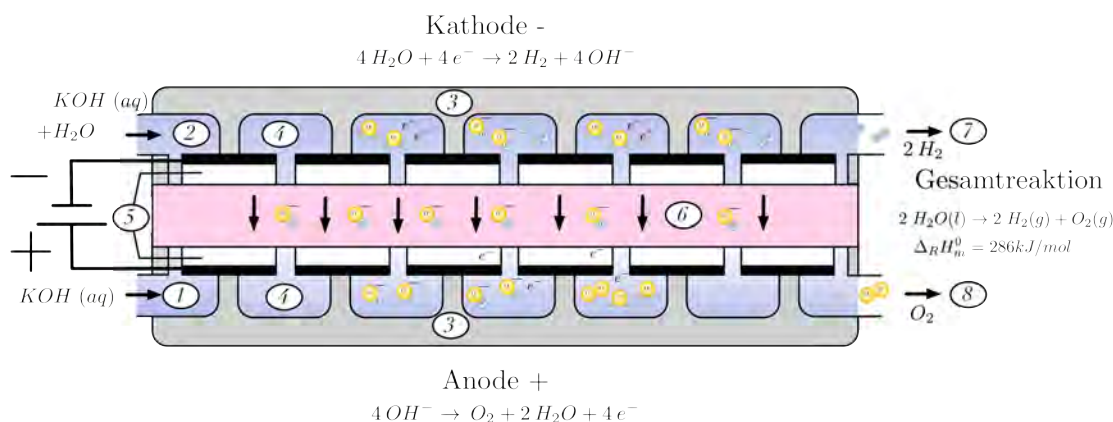


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der Alkalischen-Elektrolyse-Zelle. Über die Zuflüsse (1) und (2) werden die Zellen mit Kalilauge KOH geflutet. An der Kathodenseite wird Wasser zugeführt (2). In die bipolaren Platten (3) sind Kanäle (4) für den Fluss der Flüssigkeiten und Gase integriert. Die Spannung wird an den perforierten Elektroden (5) angesetzt. Durch das Diaphragma (6) können die negativ geladenen OH^- -Ionen hindurch diffundieren. Durch die Auslässe (7) und (8) kann Wasserstoff- und Sauerstoffgas getrennt entweichen.

Die Elektrodenbereiche sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt, welches impermeabel für Wasserstoff und Sauerstoff aber durchlässig für OH^- -Ionen ist. Neben Temperatur- und

Druckbeständigkeit muss auch Beständigkeit in ätzender Umgebung gegeben sein. [67]. Waren bisher Betriebsdrücke von 30 bar bei Temperaturen von 70-90 °C üblich, so werden heute, in Hinblick auf spätere Anwendungen höhere Temperaturen bis 120°C bei 130 bar Betriebsdruck angestrebt. [68],[63].

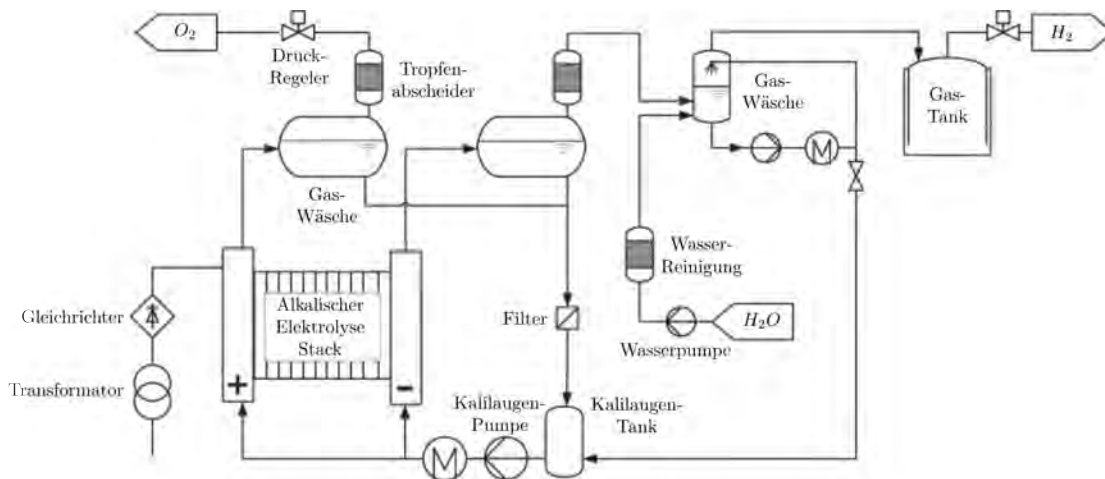


Abbildung 5.8.: Komponenten einer alkalischen Elektrolyse-Anlage, [64].

Typische Materialien für Diaphragmen sind mikroporöse Polymermembranen, glasverstärkte polyphenylene Sulfide, gesinterte Nickeloxideschichten auf Netzen aus Nickel und verstärkte poröse keramische Schichten aus Kaliumtitanat [64].

Neben den eigentlichen Elektrolysezellen, welche übereinander in Stacks angeordnet sind, gibt es noch einige andere notwendige periphere Komponenten, diese sind in Abb. 5.8 dargestellt.

Die Energiezufuhr erfolgt über einen Transformator und einen Gleichrichter. Ist das System mit einer Photovoltaikanlage gekoppelt, die Gleichstrom produziert, kann der Gleichrichter im Idealfall entfallen. Der Elektrolyt wird in einem Tank gespeichert und über eine eigene Pumpe durch das System gepumpt. Um Elektrolytreste aus den H₂ und O₂ Gasen zu entfernen und die Gase in gewünschter Reinheit zu erzeugen, sind Gastrennung und Nachbehandlung notwendig. Neben Energie muss dem System gereinigtes deionisiertes Wasser zugeführt werden. Über den Wasserkreislauf werden sodann auch unerwünschte Wasseranteile im H₂-Gas aus der Gaswäsche dem System rückgeführt.

Parameter für derzeitige Systeme und angestrebte Ziele für zukünftige Projekte wurden z.B. in [69] formuliert, siehe dazu Tabelle 5.1

Spezifikation	Symbol	Einheit	State of the art	kurzfristige Entwicklung	mittelfristige Entwicklung
Kapazität Stack	c_{Stack}	$[Nm^3/h]$	760		> 1500
Kapazität Anlage	c_{Stack}	$[Nm^3/h]$	20000 – 30000		> 30000
Temperatur	T	$[^{\circ}C]$	70 – 80	80 – 90	> 90
Druck	p	$[bar]$	30	> 60	> 100
Stromdichte	I	$[kA/m^2]$	3 – 4	6 – 8	> 10
Zellspannung	E	$[V]$	1.9 – 2.3	1.8 – 2.1	1.7 – 2.0
Spannungseffizienz	Φ	$[\%]$	64 – 78	70 – 82	74 – 87
Spez. Energieverbrauch	ψ_{Sys}	$[kWh/Nm^3]$	4.6 – 6.8	4.5 – 6.4	4.4 – 5.9
Syst. Wirkungsgrad	η_{Sys}	$[\%]$	44 – 65	46 – 66	50 – 68
Kapazität Teillast	Θ	$[\%]$	25	< 15	< 10
Betriebszeit	τ_B	$[h]$	< 90000	> 100000	> 120000
Systemlebenszeit	τ_S	$[a]$	< 25	30	> 30

Tabelle 5.1.: Entwicklungsperspektive von ausgewählten Parametern der alkalischen Elektrolyse [69], [70].

5.1.2. PEM-Elektrolyse

Wird eine protonendurchlässige Polymermembran verwendet, spricht man von PEM-Elektrolyse (proton exchange membrane bzw. polymer electrolyte membrane „PEM“). Dabei fungiert die Membran gleichzeitig als Elektrolyt und als gastrennendes Medium. Daher werden im Gegensatz zur alkalischen Elektrolyse keine zusätzlichen elektrolytischen Zusatzstoffe wie Kalilauge benötigt, sondern nur deionisiertes Wasser. Statt für OH^- -Ionen ist hier die Membran nur für die

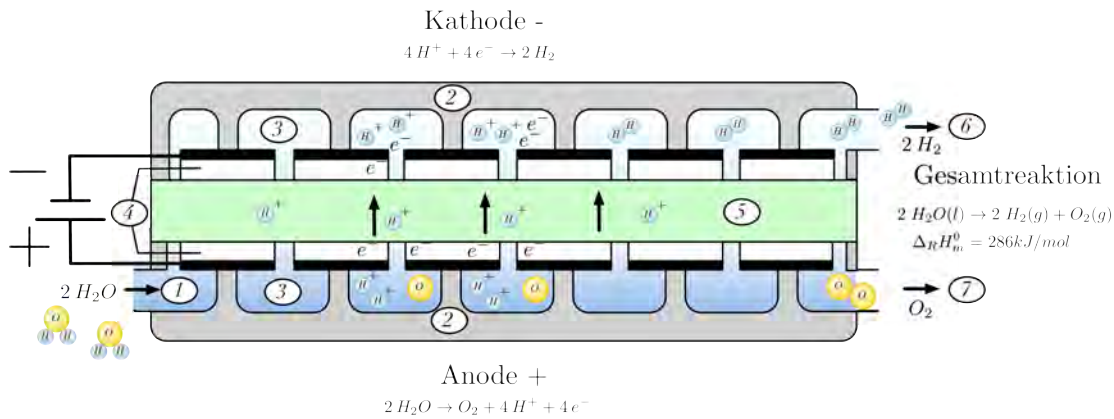


Abbildung 5.9.: Schematische Darstellung der PEM-Elektrolyse-Zelle. Deionisiertes Wasser wird über einen Zufluss (1) in die Zelle eingeleitet. In die bipolaren Platten (2) sind Kanäle (3) für den Fluss der Flüssigkeiten und Gase integriert. Die Spannung wird an den perforierten Elektroden (4) angesetzt. Durch die für Protonen durchlässige Membran PEM (Proton exchange Membran) (5) können die positiv geladenen Wasserstoffionen H^+ hindurch diffundieren. Durch die Auslässe (6) und (7) kann Wasserstoff- und Sauerstoffgas getrennt entweichen

positiv geladenen H^+ -Ionen durchlässig. Die daraus resultierenden Reaktionen an den Elektroden sind in Abb. 5.9 dargestellt.

Da die Membran auch als Elektrolyt dient, kann sie direkt mit den Elektroden beschichtet werden. Zwischen Elektroden und bipolarer Platte liegen poröse Stromabnehmer, die den Stromfluss zwischen diesen ermöglichen. Gleichzeitig dienen diese porösen Strukturen auch der Evakuierung der erzeugten Gasbläschen.

Um den Stofffluss des Wassers zur Anode und der Gase aus der Zelle zu gewährleisten sind in die bipolaren Platten Flussfelder eingelassen, siehe Abb. 5.10.

Diese Zellen werden dann übereinander in sogenannten Stacks angeordnet. Mit PEM-Elektrolysezellen kann Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,99 % hergestellt werden. Die Betriebstemperatur bisheriger Zellen ist aufgrund niedriger Glasübergangstemperaturen auf $T < 100^\circ\text{C}$ beschränkt. Durch neuartige Füllungen mit Silikaten kann der Wasserrückhalt in den Membranen verbessert werden und es können höhere Betriebstemperaturen erreicht werden [64].

Im Gegensatz zur alkalischen Elektrolyse fällt hier aber der Elektrolytkreislauf weg.

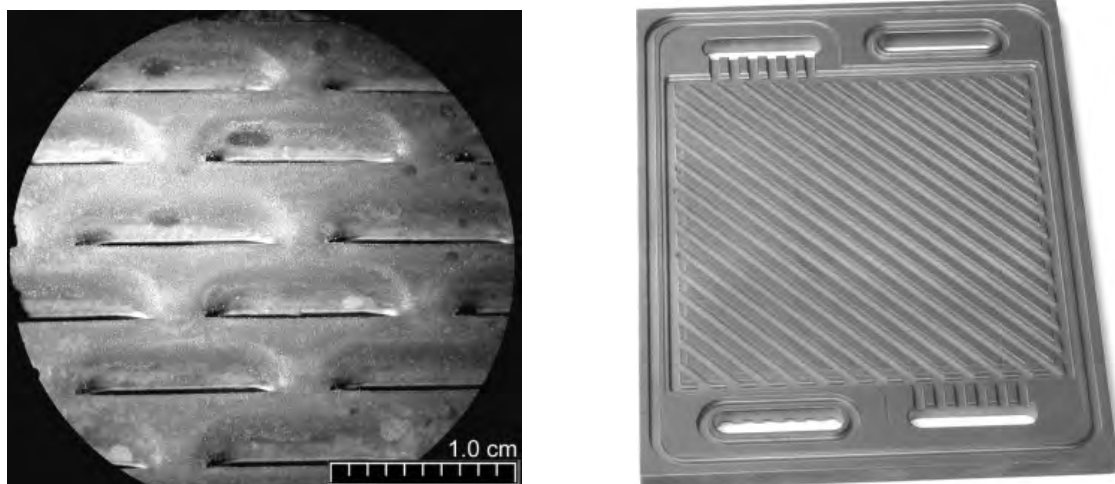


Abbildung 5.10.: Linkes Bild eine perforierte Elektrode aus vernickeltem Eisen für alkalische Elektrolyse-Zellen. Rechts eine konventionelle bipolare Zelle aus Titan für Hochdruck-PEM-Elektrolyse. [64]

Spezifikation	Symbol	Einheit	State of the art	mittelfristige Entwicklung
Kapazität Stack	c_{Stack}	$[Nm^3/h]$	12.8 – 30	> 100
Temperatur	T	$[^{\circ}C]$	50 – 80	50 – 80
Druck	p	$[bar]$	1 – 30	
Stromdichte	I	$[kA/m^2]$	10 – 15	800
Zellspannung	E	$[V]$	> 1.8	25 – 30
Spez. Energieverbrauch	ψ_{Sys}	$[kWh/Nm^3]$	4.3 – 9	< 4.2
Syst. Wirkungsgrad	η_{Sys}	$[\%]$	33 – 70	> 71
Kapazität Teillast	Θ	$[\%]$	0 – 100	0 – 100
Lebenszeit Stack	τ_{Stack}	$[a]$	4 – 7	10
Lebenszeit Anlage	τ_{Anlage}	$[a]$	20	> 20

Tabelle 5.2.: Entwicklungsperspektive von ausgewählten Parametern der PEM-Elektrolyse [70].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl für mobile als auch stationäre Anwendungen im Energiesektor wird der Einsatz von Wasserstoff als Energieträger in Zukunft eine immer wichtigere Rolle einnehmen.

In den letzten Jahrzehnten sind die Technologien zur Produktion, Speicherung und Umwandlung kontinuierlich weiterentwickelt worden. In allen Gebieten zeigt sich aber weiterhin ein großes Entwicklungspotential.

Die große Herausforderung bei der Speicherung des Wasserstoffs ist dessen geringe Dichte. Mit $\rho_{H_2} = 0.0899 \text{ kg/m}^3$ bei 273 K und Atmosphärendruck ist er das Element mit der geringsten volumetrischen Dichte im Periodensystem.

Um höhere Dichten bei der Speicherung zu erreichen, muss also entweder Kraft aufgewendet werden, um den Wasserstoff zu komprimieren, die Temperatur unter den kritischen Punkt von $T_C = 33^\circ\text{K}$ gesenkt werden, um so den Wasserstoff zu verflüssigen, oder aber die Abstoßung der Moleküle durch Interaktion mit anderen Elementen reduziert werden.

In mobilen Anwendungen hat sich die Verwendung von reinen Hochdrucktanks etabliert. Durch die Verwendung von Aluminium oder Plastiklinern ummantelt mit carbonfaserverstärktem Kunststoff kann der Wasserstoff so bei Drücken von bis zu 700 bar und einem Energieinhalt des Systems von $1.762 \text{ kWh/kg}_{\text{System}}$ gespeichert werden. Vorteilhaft sind neben dem geringen Gewicht auch die niedrigen Kosten von prognostizierten 16 \$/kWh in der Massenproduktion sowie die einfache, schnelle Betankung. Nachteilig ist die niedrige volumetrische Dichte von 0.899 kWh/l.

Die Speicherung von kleinen Mengen Wasserstoff im flüssigen Zustand ist nur dann sinnvoll, wenn der Tank auf mindestens 350 bar Nenndruck ausgelegt ist. Die hohen Boiloffverluste würden das System sonst unwirtschaftlich machen. Der hohe energetische Aufwand zur Verflüssigung und das schwierige Handling bei der Betankung rechtfertigen die geringen Vorteile bei volumetrischer (1.06 kWh/l) und gravimetrischer Dichte (1.83 kWh/kg) aber nicht.

Die höchste volumetrische Energiedichte von Wasserstoffspeichersystemen kann mit Metallhydriden erzielt werden. Dies ist auch bei niedrigen Drücken möglich. Nachteilig ist die niedrige gravimetrische Energiedichte. Die Metallhydridbildung ist ein exothermer Prozess. Die bei der Beladung freiwerdende Wärme muss dem Speicher bei der Entladung wieder zugeführt werden. Metallhydridspeicher können deswegen auch als Wärmespeicher dienen. Durch Kopplung geeigneter Speicher können sie als Wärmepumpe oder Kältemaschine arbeiten.

Die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Hydride hat einen negativen Effekt auf die Reaktionskinetik und resultiert in einer hohen Beladungs- und Entladungszeit von Metallhydridtanks. Durch Beigabe von expandiertem Naturgraphit (ENG) zu gemahlener Metallegierung und anschließendem Verpressen der Mischung zu Pellets kann neben einer deutlich verbesserten Wärmeleitfähig-

keit auch die volumetrische Dichte des Tanks verbessert werden.

Um Erkenntnisse aus der Literaturrecherche auch experimentell validieren zu können, wurden Versuche zur Pelletierung durchgeführt. Versuche zur Pelletierung wurden mit gemahlenem Hydroalloy C5 gemischt mit ENG durchgeführt. Die Ergebnisse waren sehr vielversprechend.

Weiters wurde ein Experiment geplant und weitestgehend fertig gestellt. In diesem Aufbau, welcher später einmal als Praktikumsversuch dienen soll, werden ein Tieftemperaturhydridtank TTHT mit Hydrolloy C5 und ein Hochtemperaturhydridtank HTHT mit einer Magnesium-Nickel-Legierung sowohl miteinander gekoppelt als auch getrennt voneinander untersucht. Neben praktischen Versuchen wurde auch mit der Simulation des Prozesses begonnen.

Mit David Lindenthaler wurde im Rahmen seiner Bachelorarbeit der Absorptionsprozess von Wasserstoff im TTHT in Hydroalloy C5 mit der Opensource-Software Openmodelica simuliert. Die Simulation wurde in dieser Arbeit auf den HTHT für die Legierung Mg (2 % Ni) erweitert.

In Zusammenarbeit mit Stefan Ulrich BSc. wurde das Experiment geplant und mit tatkräftiger Unterstützung von Martin Schultes MSc. in der Werkstatt des IET umgesetzt. Aufgrund eines Brandes im Gebäude der Werkstatt verzögerte sich der Zeitplan, so dass in Folge einige Arbeitsschritte noch offen sind.

Folgende Arbeitsschritte sind geplant, und werden an anderer Stelle dokumentiert:

Eine Matrize für große, an den Tank angepasste Pellets wird gebaut und Pellets gepresst. Nach der Druckprüfung des Aufbaus und der Installation der Messwerterfassung und Verarbeitung mit LAB-View werden die Tanks mit Hydrid-Pellets befüllt und verschiedene Beladungs- und Entladungsszenarios durchgeführt.

Die Simulation muss auf den Desorptionsprozess erweitert werden und die Kopplung der Tanks miteinander initialisiert werden. Anschließend werden die Testergebnisse mit der Simulation verglichen.

Literatur

- [1] Andreas Züttel. „Hydrogen storage methods.“ In: *Die Naturwissenschaften* 91.4 (2004), S. 157–172. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15085273>.
- [2] Robert Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 84. 9. Cleveland, Ohio/USA. URL: <http://www.hcbpnetbase.com/>.
- [3] Harold Urey, F. Brickwedde und G. Murphy. „A Hydrogen Isotope of Mass 2 and its Concentration“. In: *Physical Review* 40.1 (Apr. 1932), S. 1–15. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.40.1>.
- [4] Lemmon Eric und Marcia Huber. „Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications“. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 113.6 (2008), S. 341–350.
- [5] Helmut Buchner. *Energiespeicherung in Metallhydriden*. Wien NewYork: Springer Verlag, 1982.
- [6] David Wenger. *Metallhydridspeicher zur Wasserstoffversorgung und Kühlung von Brennstoffzellenfahrzeugen*. Als Ms. ge. Düsseldorf: VDI-Verl., 2009. URL: <http://www.worldcat.org/title/metallhydridspeicher-zur-wasserstoffversorgung-und-kuhlung-von-brennstoffzellenfahrzeugen/oclc/434519211>.
- [7] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte und Louis Schlapbach. *Hydrogen as a future energy carrier*. Hrsg. von Andreas Borgschulte, Andreas Züttel und Louis Schlapbach. Bd. 7. Green Energy and Technology 3. Wiley-VCH, 2008, S. 427. DOI: [10.1007/978-0-85729-136-3](https://doi.org/10.1007/978-0-85729-136-3). URL: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-85729-136-3>.
- [8] A Züttel. „Fuels - Hydrogen Storage - Hydrides“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power*. Hrsg. von Jürgen Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 440–458. DOI: [10.1016/B978-04452745-5.00325-7](https://doi.org/10.1016/B978-04452745-5.00325-7). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044527455003257>.
- [9] Hans-Peter Klein. *Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorbtiionsanlage zur Kälteerzeugung*. Stuttgart, 2007.
- [10] J. E. Lennard-Jones. „Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces“. en. In: *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932), S. 333. DOI: [10.1039/tf9322800333](https://doi.org/10.1039/tf9322800333). URL: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1932/tf/tf9322800333>.
- [11] Adolf Sieverts und Wilhelm Krumbhaar. „Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen“. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 43.1 (Jan. 1910), S. 893–900. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/cber.191004301152>.

- [12] Kai Klement. „Aufbau eines Praktikums zur Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden“. Diss. Universität Augsburg, 2001.
- [13] Merle Höhne. *Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhydridbasis (Fortschritt-Berichte VDI)*. VDI Verlag, 2004, S. 214. URL: <http://www.amazon.co.uk/Optimierung-thermischen-Energiespeichers-Metallhydridbasis-Fortschritt-Berichte/dp/3183812037>.
- [14] Ted Flannagen und Alan Oates. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Hrsg. von Louis Schlapbach. Bd. 63. Topics in Applied Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988, S. 49–85. DOI: [10.1002/bbpc.19890930526](https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930526). URL: <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19890930526>.
- [15] J. Payá u. a. „Mathematical models for the P,ÄiC,ÄiT characterization of hydrogen absorbing alloys“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 484.1-2 (Sep. 2009), S. 190–195. DOI: [10.1016/j.jallcom.2009.05.069](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.069). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809010573>.
- [16] Kai Herbrig u. a. „Hydrogen storage systems based on hydride,Äigraphite composites: computer simulation and experimental validation“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.17 (Juni 2013), S. 7026–7036. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.03.104](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.104). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913007441>.
- [17] T JENSEN u. a. „Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 31.14 (Nov. 2006), S. 2052–2062. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2006.02.004](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.02.004). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906000735>.
- [18] P. Moretto u. a. „A Round Robin Test exercise on hydrogen absorption/desorption properties of a magnesium hydride based material“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.16 (Mai 2013), S. 6704–6717. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.03.118](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.118). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913007581>.
- [19] Jörg Kapischke und Jobst Hapke. „Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides“. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 18.1 (Sep. 1998), S. 70–81. DOI: [10.1016/S0894-1777\(98\)10007-9](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(98)10007-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177798100079>.
- [20] Carsten Pohlmann u. a. „Solid-state hydrogen storage in Hydralloy graphite composites“. In: *Journal of Power Sources* 231.0 (Juni 2013), S. 97–105. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.12.044](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.044). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312018903>.
- [21] Helmut Buchner und R Povel. „Stand der Entwicklung von Wasserstoff-Fahrzeugantrieben“. In: *Entwicklungslinien für Kraftfahrzeuge und Kraftstoffe*. Hrsg. von Verlag Tuv Rheinland GmbH. Bonn: Der Bundesminister für Forschung und Energie, 1983, S. 625–637.
- [22] *Datenblatt Hydroalloy C, Gfe Spec. 2004732*. Nürnberg. URL: <http://www.gfe.com>.

- [23] O Bernauer u. a. „Fundamentals and properties of some Ti/Mn based Laves phase hydrides“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 14.3 (1989), S. 187–200. DOI: [10.1016/0360-3199\(89\)90053-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90053-0). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319989900530>.
- [24] H Quadflieg u. a. *Alternative Energien für den Strassenverkehr - Wasserstoffantrieb in der Erprobung*. German. Köln: Verlag TÜV Rheinland GmbH, 1989.
- [25] Ulrich Eberle, Michael Felderhoff und Ferdi Schüth. „Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff“. In: *Angewandte Chemie* 121.36 (2009), S. 6732–6757. DOI: [10.1002/ange.200806293](https://doi.org/10.1002/ange.200806293). URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806293>.
- [26] A I Bevan u. a. „Performance of a metal hydride store on the "Ross Barlow"hydrogen powered canal boat“. In: *Faraday Discussions* 151.0 (2011), S. 353–367. DOI: [10.1039/C0FD00025F](https://doi.org/10.1039/C0FD00025F). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C0FD00025F>.
- [27] *Greening the waterways*. URL: <http://greeningthewaterways.com/>.
- [28] Andreas Züttel. *Demonstration eines Metallhydrid Speichers in einem mit Wasserstoff angetriebenen Pistenfahrzeug*. Techn. Ber. Swiss Federal office of Energy, 2004.
- [29] [Http://www.gfe.com/de/de/unternehmen](http://www.gfe.com/de/de/unternehmen). *Angabe der GfE auf Anfrage*. 2012.
- [30] A Reiser, B Bogdanović und K Schlichte. „The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 25.5 (Mai 2000), S. 425–430. DOI: [10.1016/S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319999000579>.
- [31] Carsten Pohlmann u. a. „Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg₉₀Ni₁₀ flakes and expanded natural graphite“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509, Suppl.0 (Sep. 2011), S625–S628. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.11.060](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.060). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810028185>.
- [32] Carsten Pohlmann u. a. „Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.23 (Dez. 2010), S. 12829–12836. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.08.104](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.104). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991001743X>.
- [33] Carsten Pohlmann u. a. „Heat and gas transport properties in pelletized hydride graphite composites for hydrogen storage applications“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.3 (Feb. 2013), S. 1685–1691. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.09.159](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.159). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912022264>.
- [34] David Lindenthaler. „Modellierung eines Metallhydridspeichers“. Diss. Technische Universität Wien, 2013.
- [35] Louis Schlapbach. „Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications“. In: *Topics in Applied Physics* 67 (1992). URL: <http://www.amazon.com/Hydrogen-Intermetallic-Compounds-Properties-Applications/dp/3540546685>.

- [36] Jörg Kapischke. *Entwicklung und Untersuchung einer Startvorrichtung zur Aktivierung eines Hochtemperaturhydridreaktors*. Fortschrittberichte VDI / 6: Energietechnik. VDI-Verlag, 1996. URL: <http://books.google.at/books?id=qzIxAgAACAAJ>.
- [37] Stefan Ullrich. „Bachelorarbeit- Entwurf eines Wasserstoffspeichers in Form eines Metallhydridspeicherverbundes“. Bachelorarbeit. Technische Universität Wien, 2013.
- [38] *Deutsche Norm DIN EN 1092-1*. 2013.
- [39] Martin Schultes. „Auslegung und Aufbau eines Metallhydrid-Speicherprüfstandes“. Masterthesis. Technische Universität Wien, 2014.
- [40] Michael Hirscher, Hrsg. *Handbook of Hydrogen Storage*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, März 2010. DOI: [10.1002/9783527629800](https://doi.org/10.1002/9783527629800). URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527629800>.
- [41] H Eichseder und M Klell. *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. URL: <http://books.google.at/books?id=itV0-y3He2QC>.
- [42] Monterey Gardiner. „Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs“. In: *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record*. 2009. URL: http://hydrogen.energy.gov/pdfs/9013_energy_requirements_for_hydrogen_gas_compression.pdf.
- [43] D Mori und K Hirose. „Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.10 (Mai 2009), S. 4569–4574. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2008.07.115](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.115). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908009439>.
- [44] Thanh Hua u. a. *Technical Assessment of Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications*. Techn. Ber. Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory, 2010.
- [45] Walter Peschka. *Flüssiger Wasserstoff als Energieträger: Technologie und Anwendungen (Delaware Edition)*. Springer Vienna, 1984, S. 256. URL: <http://www.amazon.com/Flüssiger-Wasserstoff-als-Energieträger-Technologie/dp/3709187494>.
- [46] Tomas Mezger. „Bachelor Arbeit Verflüssigung von Wasserstoff“. Diss. Technische Universität München, 2004.
- [47] Salvador M. Aceves u. a. „Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* null.null (Dez. 2012). DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.11.123](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.123). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.123>.
- [48] C Halene und K Strack. „Entwicklung und Erprobung von Hydridspeichern für den Einsatz im Kraftfahrzeug“. In: *Entwicklungslinien für Kraftfahrzeugtechnik und Straßenverkehr*. Bd. 11. Status. Verlag TÜV Rheinland GmbH, 1984, S. VII, 14–23.

- [49] J Töppler und K Feucht. „Results of a Test Fleet with Metal Hydride Motor Cars*“ . In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 164.Part_2 (Jan. 1989), S. 1451–1461. DOI: [10.1524/zpch.1989.164.Part_2.1451](https://doi.org/10.1524/zpch.1989.164.Part_2.1451). URL: http://dx.doi.org/10.1524/zpch.1989.164.Part_2.1451.
- [50] T Matsunaga u. a. „TiCrVMo alloys with high dissociation pressure for high-pressure MH tank“ . In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.3 (Feb. 2009), S. 1458–1462. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2008.11.061](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.061). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908016169>.
- [51] Daigoro Mori u. a. „High-pressure Metal Hydride Tank for Fuel Cell Vehicles“ . In: *IPHE International Hydrogen Storage Technology Conference*. Luca, Italia. URL: http://www.iphe.net/docs/Meetings/Lucca_Italy_05/Daigoro_Mori.pdf.
- [52] S Ahmed und M Krumpelt. „Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells“ . In: *International Journal of Hydrogen Energy* 26.4 (Apr. 2001), S. 291–301. DOI: [10.1016/S0360-3199\(00\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00097-5). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319900000975>.
- [53] M Zahedi nezhad, S Rowshanzamir und M H Eikani. „Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation“ . In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.3 (Feb. 2009), S. 1292–1300. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2008.11.091](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.091). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908016121>.
- [54] P D J Hoppesteijn u. a. „Coal gasification and combustion of LCV gas“ . In: *Bioresour. Technology* 65.1,Äi2 (Juli 1998), S. 105–115. DOI: [10.1016/S0960-8524\(98\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00007-8). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498000078>.
- [55] Aliaksandr Alevanau u. a. „Parameters of high temperature steam gasification of original and pulverised wood pellets“ . In: *Fuel Processing Technology* 92.10 (Okt. 2011), S. 2068–2074. DOI: [10.1016/j.fuproc.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.009). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011002293>.
- [56] Nimit Nipattummakul u. a. „Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification“ . In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.21 (Nov. 2010), S. 11738–11745. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.08.032](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991001671X>.
- [57] C G Soni u. a. „Hydrogen production via gasification of meat and bone meal in two-stage fixed bed reactor system“ . In: *Fuel* 88.5 (Mai 2009), S. 920–925. DOI: [10.1016/j.fuel.2008.10.037](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.037). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108004286>.
- [58] André Faaij u. a. „Characteristics and availability of biomass waste and residues in The Netherlands for gasification“ . In: *Biomass and Bioenergy* 12.4 (1997), S. 225–240. DOI: [10.1016/S0961-9534\(97\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00003-2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953497000032>.

- [59] Debabrata Das und T. Nejat Veziroglu. „Hydrogen production by biological processes: a survey of literature“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 26.1 (Jan. 2001), S. 13–28. DOI: [10.1016/S0360-3199\(00\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00058-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319900000586>.
- [60] Jamila Obeid u. a. „State estimation of a batch hydrogen production process using the photosynthetic bacteria *Rhodobacter capsulatus*“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.19 (Okt. 2010), S. 10719–10724. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.02.051](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.051). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910003332>.
- [61] Z Wang u. a. „Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.21 (Nov. 2012), S. 16287–16301. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.03.057](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.057). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912007033>.
- [62] C Zamfirescu, G F Naterer und I Dincer. „Photo-electro-chemical chlorination of cuprous chloride with hydrochloric acid for hydrogen production“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.12 (Juni 2012), S. 9529–9536. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.01.183](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.183). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991200506X>.
- [63] Manfred Klell. „Thermodynamik des Wasserstoffs“. Habilitationsschrift. Technische Universität Graz, 2010.
- [64] T Smolinka. „Water Electrolysis“. In: *Encyclopedia of Electrochemical PowerSources*. Hrsg. von Jürgen Garche. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 394–413. DOI: [10.1016/B978-044452745-5.00315-4](https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00315-4). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527455003154>.
- [65] C H Hamann und W Vielstich. *Elektrochemie*. 4. Auflage. Wiley VCH Verlag GmbH, 2005. URL: <http://books.google.at/books?id=TLXeAAAACAAJ>.
- [66] G Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004. URL: <http://books.google.at/books?id=QskBAAAACAAJ>.
- [67] Huiyong Kim, Mikyoung Park und Kwang Soon Lee. „One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.6 (Feb. 2013), S. 2596–2609. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.12.006](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.006). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912026444>.
- [68] Amitava Roy, Simon Watson und David Infield. „Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 31.14 (Nov. 2006), S. 1964–1979. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2006.01.018](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.018). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906000693>.
- [69] Christian Ziem, Daniel Tannert und Hans Joachim Krautz. „Project presentation: Design and installation of advanced high pressure alkaline electrolyzer-prototypes“. In: *Energy Procedia* 29.null (Jan. 2012), S. 744–753. DOI: [10.1016/j.egypro.2012.09.087](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.087). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.087>.

-
- [70] Michael Wenske. *Wasserstoff - Herstellung per Elektrolyse*. Techn. Ber. Dauertal: ENER-TRAG AG. URL: http://www.fh-stralsund.de/dokumentenverwaltung/dokumanagement/psfile/file/4/tb_regwa_2491d57f6cdbc6.pdf.

A. Appendix

A.1. Berechnungen zu Graphit-Dichtungen



A. Appendix

Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-sdLB/aOv
 GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 1/ 4
 According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)
 REQUIREMENTS OF EN 13445-3 CLAUSE 6.3 (ALTERNATIVE ROUTE) MUST BE MET.

===== WARNING! CHECKING NOT OK ! =====
 Drawing position: Deckeld

* Materials:

Flange 1 (Nr. 532) -X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) EN 10222-5 Dec.1999; <= 450 mm
 Flange 2 (Nr. 532) -X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) EN 10222-5 Dec.1999; <= 450 mm
 Bolting (Nr. 611) -8.8 (PMA REQUIRED) EN ISO 898-1 Aug1999; <= 39 mm
 Shell 1 (Nr. 534) -X6CrNiMoTi17-12-2H.F (1.4571) EN 10216-5 Sept2004; <= 60 mm
 Gasket Expanded graphite without metal insertion flat gasket

----- GEOMETRY OF FLANGE 1 -----

Type of flange: SLIP ON WELD FLANGE
 Effective thickness of flange eF1= 28.00 mm
 Flange thickness at the weakest section eX1= 24.00 mm
 Shell thickness (Min. hub thickness) eS1= 2.60 mm
 Greater hub thickness e21= 2.60 mm
 Hub length iH1= 0.00 mm
 Flange mean diameter at the weakest section dX1= 72.00 mm
 Flange outside diameter d41= 195.00 mm
 Flange inside diameter d01= 55.10 mm
 Corrosion allowance c1= 0.00 mm

----- GEOMETRY OF FLANGE 2 -----

Type of flange: BLANK FLANGE
 Effective thickness of flange eF2= 23.50 mm
 Flange thickness at the weakest section eX2= 23.50 mm
 Min.thickness of central plate of blank flange e0 = 23.50 mm
 Flange mean diameter at the weakest section dX2= 72.00 mm
 Flange outside diameter d42= 195.00 mm
 Outside diameter of central part of blank flange d02= 55.10 mm
 Corrosion allowance c2= 0.00 mm



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-xav/a0v
GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 2 / 4
According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

===== WARNING! CHECKING NOT OK ! =====

----- GEOMETRY OF BOLTS -----

Type : ROLLED
Outside diameter dB0 = 24.00 mm
Diameter of bolt hole d5 = 27.00 mm
Thread effective diameter dBe = 22.00 mm
Shaft diameter dBs = 21.19 mm
Bolt length between nuts lB = 58.00 mm
Bolt length of waisted zone lS = 0.00 mm
Bolt circle diameter d3 = 145.00 mm
Number of bolts nB = 4
Bolting-up method: Torque wrench (torque only)
Scatter of initial bolt load above nominal value Eps+ = 0.170
Scatter of initial bolt load below nominal value Eps- = 0.170

----- GASKET -----

Type : FLAT
Number of joint re-made during service life Nr = 10
Inside diameter of theoretical contact area of the gasket dG1= 73.00 mm
Outside diameter of theoretical contact area of the gasket dG2= 87.00 mm
Effective gasket contact diameter dGe= 80.00 mm
Effective gasket width bGe= 7.00 mm
Gasket axial thickness eG = 2.00 mm



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-qmIB/aOv
GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 3/ 4
According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

===== WARNING! CHECKING NOT OK ! =====

LOADING CONDITIONS		Bolting-Up	Test	Design
* FLANGE 1				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	255.000	255.000	152.500
Elastic modulus	MPa	195188	195188	190880
Exp. coefficient	1/C	0.0000165	0.0000165	0.0000165
* BLANK FLANGE				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	255.000	255.000	152.500
Elastic modulus	MPa	195188	195188	190880
Exp. coefficient	1/C	0.0000165	0.0000165	0.0000165
* BOLTS				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	609.524	609.524	401.667
Elastic modulus	MPa	200021	200021	197123
Exp. coefficient	1/C	0.0000115	0.0000115	0.0000120
* GASKET				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
Allowable stress	MPa	100.000	100.000	100.000
Elastic modulus	MPa	1	1	1
Expansion coefficient	1/C	0.0000100	0.0000100	0.0000105
Qmin	MPa	10.000	0.000	0.000
k1		26.000	26.000	26.000
m1		0.000	1.300	1.300
gc		1.000	1.000	1.000
* SHELL 1				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	245.000	245.000	126.000



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-qBZB/aOv
 GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 4/ 4
 According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

===== WARNING! CHECKING NOT OK ! =====

LOADING CONDITIONS		Bolting-Up		Test		Design	
Pressure	MPa	0.000		7.150		5.000	
Add. axial force FA	N	0.0		0.0		0.0	
Add. bending moment MA	Nmm	0		0		0	
Min.rot.angle flange 1	deg	0.0611		-138749.9365		-99217.7324	
Min.rot.angle flange 2	deg	0.0446		-963838.6538		-689224.9240	
Max.rot.angle flange 1	deg	0.0756		-138749.9220		-99217.7178	
Max.rot.angle flange 2	deg	0.0553		-963838.6432		-689224.9133	
Axial pressure force FQ	N	0		35940		25133	
Gasket force FG	N	47128		16353		31817	
Bolt force FB	N	47128		52292		56950	
Bolt assembly torque	N*m	47.51					
Compliance YG	(mm/N*10 ⁻⁶)	1.416151		1.416151		1.440137	
Compliance YQ	(mm/N*10 ⁻⁶)	0.855955		0.855955		0.873355	
Compliance YR	(mm/N*10 ⁻⁶)	1.301968		1.301968		1.329434	
* LOAD RATIOS		Actual	Allow.	Actual	Allow.	Actual	Allow.
Bolts (Min .3 for Bolting-up)		0.060	1.000	0.067	1.000	0.110	1.000
Gasket		0.228	1.000	0.079	1.000	0.154	1.000
Flange N1	0.163	0.892	4334064.270	0.892	5066819.661	0.892	
Blank Flange	0.160	1.000	0.203	1.000	0.354	1.000	
Weakest section flange 1	0.073	1.000	0.081	1.000	0.148	1.000	

----- CALCULATED TEST PRESSURES -----

1.43*P = 7.150 MPa
 FLANGE N1 : 1.25*P*f20/f = 6.967 MPa
 FLANGE N2 : 1.25*P*f20/f = 6.967 MPa

----- FLANGE N1 NET AND GROSS WEIGHTS -----

Gross weight of flange N1 = 11.9 Kg
 Net weight of flange N1 = 5.5 Kg
 (Gross-net) weight of flange N1 = 6.4 Kg (53.515 %)

----- FLANGE N2 NET AND GROSS WEIGHTS -----

Gross weight of flange N2 = 11.5 Kg
 Net weight of flange N2 = 5.2 Kg
 (Gross-net) weight of flange N2 = 6.3 Kg (54.867 %)

A.2. Berechnungen zu Edelstahldichtungen



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-ncKB/aOv
 GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 1/ 4
 According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)
 REQUIREMENTS OF EN 13445-3 CLAUSE 6.3 (ALTERNATIVE ROUTE) MUST BE MET.

Drawing position: Deckeld

* Materials:

- Flange 1 (Nr. 532) -X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) EN 10222-5 Dec.1999; <= 450 mm
- Flange 2 (Nr. 532) -X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) EN 10222-5 Dec.1999; <= 450 mm
- Bolting (Nr. 611) -8.8 (PMA REQUIRED) EN ISO 898-1 Aug1999; <= 39 mm
- Shell 1 (Nr. 534) -X6CrNiMoTi17-12-2H.F (1.4571) EN 10216-5 Sept2004; <= 60 mm
- Gasket Stainless steel solid metal gasket

----- GEOMETRY OF FLANGE 1 -----

Type of flange: SLIP ON WELD FLANGE

Effective thickness of flange	eF1=	28.00 mm
Flange thickness at the weakest section	eX1=	24.00 mm
Shell thickness (Min. hub thickness)	eS1=	2.60 mm
Greater hub thickness	e21=	2.60 mm
Hub length	iH1=	0.00 mm
Flange mean diameter at the weakest section	dX1=	72.00 mm
Flange outside diameter	d41=	195.00 mm
Flange inside diameter	d01=	55.10 mm
Corrosion allowance	c1=	0.00 mm

----- GEOMETRY OF FLANGE 2 -----

Type of flange: BLANK FLANGE

Effective thickness of flange	eF2=	23.50 mm
Flange thickness at the weakest section	eX2=	23.50 mm
Min.thickness of central plate of blank flange	e0 =	23.50 mm
Flange mean diameter at the weakest section	dX2=	72.00 mm
Flange outside diameter	d42=	195.00 mm
Outside diameter of central part of blank flange	d02=	55.10 mm
Corrosion allowance	c2=	0.00 mm



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-mBv/a0v
GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 2 / 4
According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

----- GEOMETRY OF BOLTS -----

Type : ROLLED
Outside diameter dB0 = 24.00 mm
Diameter of bolt hole d5 = 27.00 mm
Thread effective diameter dBe = 22.00 mm
Shaft diameter dBs = 21.19 mm
Bolt length between nuts lB = 58.00 mm
Bolt length of waisted zone lS = 0.00 mm
Bolt circle diameter d3 = 145.00 mm
Number of bolts nB = 4
Bolting-up method: Torque wrench (torque only)
Scatter of initial bolt load above nominal value Eps+ = 0.170
Scatter of initial bolt load below nominal value Eps- = 0.170

----- GASKET -----

Type : FLAT
Number of joint re-made during service life Nr = 10
Inside diameter of theoretical contact area of the gasket dG1= 73.00 mm
Outside diameter of theoretical contact area of the gasket dG2= 87.00 mm
Effective gasket contact diameter dGe= 85.10 mm
Effective gasket width bGe= 1.90 mm
Gasket axial thickness eG = 2.00 mm



Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-mSIB/aOv
 GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 3/ 4
 According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

LOADING CONDITIONS		Bolting-Up	Test	Design
* FLANGE 1				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	255.000	255.000	152.500
Elastic modulus	MPa	195188	195188	190880
Exp. coefficient	1/C	0.0000165	0.0000165	0.0000165
* BLANK FLANGE				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	255.000	255.000	152.500
Elastic modulus	MPa	195188	195188	190880
Exp. coefficient	1/C	0.0000165	0.0000165	0.0000165
* BOLTS				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	609.524	609.524	401.667
Elastic modulus	MPa	200021	200021	197123
Exp. coefficient	1/C	0.0000115	0.0000115	0.0000120
* GASKET				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
Allowable stress	MPa	550.000	550.000	531.250
Elastic modulus	MPa	200000	200000	196250
Expansion coefficient	1/C	0.0000153	0.0000153	0.0000157
Qmin	MPa	250.000	0.000	0.000
k1		0.000	0.000	0.000
m1		0.000	2.000	2.000
gc		1.000	1.000	1.000
* SHELL 1				
Temperature	C	20.0	20.0	80.0
All.stress	MPa	245.000	245.000	126.000

Software by SANT'AMBROGIO S.I. srl - Milano, Italy - EN Rev. 5.00 =-eDYB/aOv
GASKETED FLANGE CONNECTIONS POS.: Deckeld Page: 4/ 4
According to EN 13445-3 Ed. 2009 issue 5 (Annex G)

LOADING CONDITIONS	Bolting-Up	Test	Design
Pressure MPa	0.000	7.150	5.000
Add. axial force FA N	0.0	0.0	0.0
Add. bending moment MA Nmm	0	0	0
Min.rot.angle flange 1 deg	0.0871	0.0974	0.1076
Min.rot.angle flange 2 deg	0.0637	0.0579	0.0691
Max.rot.angle flange 1 deg	0.1079	0.1181	0.1283
Max.rot.angle flange 2 deg	0.0788	0.0731	0.0843
Axial pressure force FQ N	0	40110	28049
Gasket force FG N	204240	9438	45300
Bolt force FB N	204240	49549	73349
Bolt assembly torque N*m	205.87		
Compliance YG (mm/N*10 ⁻⁶)	0.599494	0.599494	0.611060
Compliance YQ (mm/N*10 ⁻⁶)	0.655577	0.655577	0.668454
Compliance YR (mm/N*10 ⁻⁶)	0.895275	0.895275	0.913562
* LOAD RATIOS	Actual Allow.	Actual Allow.	Actual Allow.
Bolts (Min .3 for Bolting-up)	0.260 1.000	0.063 1.000	0.142 1.000
Gasket	0.180 1.000	0.008 1.000	0.041 1.000
Flange N1	0.232 0.892	0.019 0.892	0.099 0.892
Blank flange	0.229 1.000	0.086 1.000	0.173 1.000
Weakest section flange 1	0.317 1.000	0.077 1.000	0.191 1.000

----- CALCULATED TEST PRESSURES -----

1.43*P = 7.150 MPa
 FLANGE N1 : 1.25*P*f20/f = 6.967 MPa
 FLANGE N2 : 1.25*P*f20/f = 6.967 MPa

----- FLANGE N1 NET AND GROSS WEIGHTS -----

Gross weight of flange N1 = 11.9 Kg
 Net weight of flange N1 = 5.5 Kg
 (Gross-net) weight of flange N1 = 6.4 Kg (53.515 %)

----- FLANGE N2 NET AND GROSS WEIGHTS -----

Gross weight of flange N2 = 11.5 Kg
 Net weight of flange N2 = 5.2 Kg
 (Gross-net) weight of flange N2 = 6.3 Kg (54.867 %)

A.3. Simulationsprogramm für Wasserstoffabsorption von Mg(2%Ni)

Listing A.1: Das Package Metallhydrid

```

1 package Metallhydrid
2 /*package fuer Metallhydrid Magnesium Nickel(2%)*
3 constant Real R = Modelica.Constants.R "universelle Gaskonstante J/(
  molK)";
4 /* Hier werden die Stoffwerte der Speichermetalls sowie die
  Eigenschaften des Pellets abgespeichert*/
5 /* Im Modell Kinetik wird die Geschwindigkeit bei einem gegebenen
  Druck p und einer gegebenen Temperatur T_Kue berechnet*/
6
7 model Kinetik
8   replaceable record MH = MHEigenschaften "mittels MH.(Stoffwert)
  kann man auf die verschiedenen Stoffwerte zugreifen";
9   import SI = Modelica.SIunits;
10  constant Real M_H = 1 "g/mol";
11  parameter SI.Temperature T_u = 293;
12  Modelica.Thermal.HeatTransfer.Interfaces.HeatPort_a port "port um
  mit der Umgebung Waerme auszutauschen";
13  parameter SI.Radius r_i = MH.r_iPellet "Innenradius der Schuettung
  in m";
14  parameter SI.Radius r_a = MH.r_aPellet "Aussenradius der Schuettung
  in m";
15  parameter SI.Radius r_c = ((r_a ^ 2 + r_i ^ 2) / 2) ^ (1 / 2);
16  parameter SI.Length h = MH.h_Pellet "Hoehe der Schuettung in m";
17  parameter SI.Volume V = (r_a ^ 2 - r_i ^ 2) *
  Modelica.Constants.pi * h "Volumen der Schuettung in m^3";
18  parameter SI.Mass m_MH = V * MH.y_Met * MH.rho_Met "Gewicht des
  Speichermetalls in g";
19  parameter SI.Mass m_ENG = V * MH.y_ENG * MH.rho_ENG "Gewicht des
  ENG in g";
20  SI.Temp_K T(start = T_u, fixed = false) "Materialtemperatur in K";
21  SI.HeatCapacity C = m_MH * MH.c_Met + m_ENG * MH.c_ENG "
  Waermekapazitaet des Materials in J/K";
22  SI.Temp_K T_Kue = 500;
23  Real alpha_max = omega_max(p = p / 10 ^ 5, T = T_Kue) / 100;
24  SI.Mass m_H2max = alpha_max * m_MH / (1 - alpha_max) "maximal
  speicherbare Masse in g";
25  SI.Pressure p = 40 * 10 ^ 5 "Betankungsdruck in Pa";
26  SI.NumberOfMolecules n_ads(start = 0, fixed = false) "Adsorbierte
  Menge in mol";
27  SI.Mass m_ads = n_ads * M_H "adsorbierte Masse von Wasserstoff in
  g";

```

```

28   Real omega_H = m_ads / m_MH * 100 "Wasserstoffbeladung in Gewichts
      %";
29   Real p_eq = p_equilibrium(T = T, omega_H = omega_H) * 10 ^ 5 "
      Gleichgewichtsdruck in Pa";
30   Real npunkt = v_H * V "mol_H/m^3*s";
31   Real v_H;
32   Real Q_reak;
33   equation
34     if p > p_eq and T > 423 then
35       v_H = MH.rho_Met * MH.k_0 / M_H * (alpha_max * 100 - omega_H) *
          (p - p_eq) / p_eq * exp(-MH.E_A / (MH.k_B * T)) "mol/cm^3*s";
36     else
37       v_H = 0;
38     end if;
39     Q_reak = npunkt * MH.deltaH_ad / 2;
40     der(n_ads) = npunkt;
41     T = port.T;
42     C * der(T) = port.Q_flow + Q_reak;
43     annotation(experiment(StartTime = 0.0, StopTime = 20.0, Tolerance
      = 1e-07));
44   end Kinetik;
45
46   /*Berechnung des GLW-Drucks fuer die Adsorption fuer Mg (Ni 2 %)
      Eingabevariablen sind Temperatur und Massenbeladung.
      Zurueckgeliefert wird der jeweilige GLW-Druck in Pa.*/
47
48   function p_equilibrium
49     input Real T;
50     input Real omega_H;
51     output Real p_eq;
52   protected
53     constant Real a1 = 0.977, a2 = 0.00025, a3 = 1050, a4 = 1.398, a5
      = 158, b1 = -970, b2 = 93.59999999999999, b3 = 3.625, b4 =
      -0.01224, b5 = 1.186 * 10 ^ (-5);
54   algorithm
55     p_eq := (a1 + T * a2 * tan(omega_H * (T - a5) / a3 - a4)) * exp
      ((-74334 / (8.314462000000001 * T)) - (-134.55 /
      8.314462000000001)) + exp(b1 + b2 * omega_H + b3 * T + b4 * T ^
      2 + b5 * T ^ 3);
56     annotation(experiment(StartTime = 0.0, StopTime = 1.0, Tolerance =
      1e-06));
57   end p_equilibrium;
58
59   /*Mit der Funktion omega_max wird die maximale Beladung berechnet*/
60
61   function omega_max
62     input Real T;

```

```

63   input Real p;
64   output Real omega_max;
65   algorithm
66     for i in 0.0:0.001:7.6 loop
67       if p_equilibrium(omega_H = i, T = T) < p and T > 473 then
68         omega_max := i;
69       else
70         i := i;
71       end if;
72     end for;
73   end omega_max;
74
75   /* Im Modell Pellet wird ein Pellet bestehend aus nr Objekten vom
76      Typ Kinetik erzeugt und ueber die Waermeleitfaehigkeit
77      miteinander verbunden*/
78
79   model Pellet
80     import SI = Modelica.SIunits;
81     replaceable record MH = MHEigenschaften "mittels MH.(Stoffwert)
82       kann man auf die veerschiedenen Stoffwerte zugreifen";
83     SI.Temp_K T_Kue = 500;
84     parameter Integer nr = 5 "Anzahl der Schichten in radialer
85       Richtung";
86     parameter SI.Length h_Pellet = MH.h_Pellet "Hoehe des Pellet";
87     parameter SI.Length s_Schicht = (MH.r_aPellet - MH.r_iPellet) / nr
88       ;
89     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.ThermalConductor Leitung[
90       nr - 1](G = array(2 * Modelica.Constants.pi *
91         MH.lambda_raPellet * h_Pellet / Modelica.Math.log(Schicht[i +
92         1].r_c / Schicht[i].r_c) for i in 1:nr - 1));
93     Real m_H2max_ges = sum(Schicht.m_H2max) "maximal adsorbierbare
94       Masse";
95     Real m_ads_ges = sum(Schicht.m_ads);
96     SI.AbsolutePressure p = 50 * 10 ^ 5 "Betankungsdruck in Pa";
97     Kinetik Schicht[nr](redeclare record MH = MH, r_a = linspace(
98       MH.r_iPellet + s_Schicht, MH.r_aPellet, nr), r_i = linspace(
99       MH.r_iPellet, MH.r_aPellet - s_Schicht, nr), each h = h_Pellet,
100       each p = p, each T_Kue = T_Kue) "Aufbau der einzelnen
101       Schichten";
102
103     initial equation
104       //Berechnung des Waermeleitkoeffizienten der einzelnen Schichten
105       for i in 1:nr - 1 loop
106       end for;
107     equation
108       //Verbindung der Schichten ueber die Waermeleitfaehigkeit
109       for i in 1:nr - 1 loop
110         connect(Schicht[i].port, Leitung[i].port_a);

```

```
97     connect(Leitung[i].port_b, Schicht[i + 1].port);
98   end for;
99   annotation(experiment(StartTime = 0.0, StopTime = 2000.0,
100     Tolerance = 1e-06));
101 end Pellet;
102 record MHEigenschaften
103   import SI = Modelica.SIunits;
104   constant Real M_H2 = 0.00201588 "Molmasse H2 in kg/mol";
105   /*Stoffwerte ENG*/
106   constant SI.Density rho_ENG = 2140 * 10 ^ 3 "Dichte ENG in g/m^3";
107   constant SI.VolumeFraction y_ENG = 0.09 "Volumenanteil ENG in
108     Volums%";
109   constant SI.SpecificHeatCapacity c_ENG = 0.5 "Waermekapazitaet ENG
110     in J/kgK";
111   /* Stoffwerte des Metallhydrids*/
112   constant SI.Density rho_Met = 1737 * 10 ^ 3 "Dichte des
113     Speichermetalls in g/m^3";
114   constant SI.VolumeFraction y_Met = 0.74 "Volumenanteil des
115     Seichermetalls in Volums%";
116   constant SI.SpecificHeatCapacity c_Met = 1.205 "spezifische
117     Waermekapazitaet des Speichermetalls J/(g*K)";
118   constant SI.ThermalConductivity lambda_raPellet = 20 "
119     Waermeleitfaehigkeit W/mK";
120   constant SI.ThermalConductivity lambda_axPellet = 5 "
121     Waermeleitfaehigkeit W/mK";
122   constant SI.Emissivity epsilon_Pellet = 0.7;
123   constant Real k_B = 1.38 * 10 ^ (-23) "Boltzmannkonstante";
124   constant Real k_0 = 128000 "Arrheniuskonstantein 1/s";
125   constant Real E_A = 1.345 * 10 ^ (-19) "Aktivierungsenergie in J/
126     mol";
127   constant Real deltaH_ad = 73580 "Reaktionsenthalpie der Adsorption
128     in J/molH2";
129   constant Real deltaS_ad = 133.4 "Reaktionsentropie der Adsorption
130     in J/molH2";
131   /*Geometrie Pellet*/
132   constant SI.Radius r_iPellet = 0.003;
133   constant SI.Radius r_aPellet = 0.02755;
134   constant SI.Length h_Pellet = 0.349 "Hoehe aller Pellets
135     aufsummiert";
136   /* Geometrie Mantel=Innenrohr*/
137   constant SI.Radius r_iMantel = 0.02755 "Innenradius Speicherrohr";
138   constant SI.Length s_Mantel = 0.0026 "Dicke des Speicherrohrs";
139   constant SI.Length h_Mantel = 0.349 "Abstand zwischen Innenseiten
140     der Flansche";
141   constant SI.Length h_Schweiss = 0.021 "Laenge der Kontaktflaeche
142     Mantel-Flansch";
```

```

130  /* Geometrie Kuehlmantel */
131  constant SI.Length s_Spalt = 0.00285 "Dicke des Ringspalts in m";
132  /*Geometrie Aussenmantel*/
133  constant SI.Length s_Aussenmantel = 0.002 "Dicke Aussenmantel";
134  /*Geometrie Flansch*/
135  constant SI.Radius r_aFlansch = 0.09 "Aussendurchmesser Flansch";
136  constant SI.Radius h_Flansch = 0.023 "Dicke Flansch";
137  /* Stoffwerte des verwendeten Stahls */
138  constant SI.ThermalConductivity lambda_Mantel = 15 "
      Waermeleitfaehigkeit des Tankmetalls";
139  constant SI.Emissivity epsilon_Mantel = 0.7 "Emissionsgrad Mantel"
      ;
140  constant SI.Density rho_Mantel = 7874 * 10 ^ 3 "Dichte des Mantels
      in g/m^3";
141  constant SI.SpecificHeatCapacity c_Mantel = 0.449 "spez
      Waermekapazitaet des Mantels in J/(gK)";
142  end MHEigenschaften;
143  annotation(experiment(StartTime = 0, StopTime = 1, Tolerance = 1e-06
      ));
144  end Metallhydrid;

```

Listing A.2: Das Package System

```

1  package System
2  import SI = Modelica.SIunits;
3  package Medium = Modelica.Media.Incompressible.Examples.Essotherm650
      ;
4  /* Im Modell Pellets werden mehrere Objekte vom Typ
      Metallhydrid.Pellet erzeugt, die Ports von zwei
      nebeneinanderliegenden Schichten werden dann mittels des
      connectors (Leitung_Pellet_axial) paralell miteinander verbunden
      */
5
6  model Pellets
7  replaceable record MH = Metallhydrid.MHEigenschaften;
8  parameter Integer nh = 2, nr = 2;
9  parameter SI.Temperature T_u = 298;
10 parameter SI.Temperature T_Keinstart = 293;
11 SI.Temp_K T_Kein = 298;
12 SI.Pressure p_Tank = 40 * 10 ^ 5 "Betankungsdruck in bar";
13 parameter SI.Length h_teil = MH.h_Mantel / nh;
14 Metallhydrid.Pellet Pellet[nh](redeclare record MH = MH, each
      h_Pellet = h_teil, each nr = nr, each Schicht(each p = p_Tank))
      ;
15 /*each T_u = T_u,*/
16 /*,each T_Kue = T_Kein*/
17 Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.ThermalConductor

```

```

        Leitung_Pellet_axial[nr, nh - 1](each G(fixed = false));
18 Real m_H2max = sum(Pellet.m_H2max_ges);
19 Real m_H2 = sum(Pellet.m_ads_ges);
20 Real X = m_H2 / m_H2max;
21 Real m_VolH2 = m_H2 / 0.832;
22 initial equation
23 Pellet[1].Schicht[1].T = 433;
24 for i in 2:nr loop
25     for j in 2:nh - 1 loop
26         Pellet[j].Schicht[i].T = T_u;
27     end for;
28 end for;
29 for i in 1:nr loop
30     for j in 1:nh - 1 loop
31         Leitung_Pellet_axial[i, j].G = (Pellet[j].Schicht[i].r_a ^ 2 -
            Pellet[j].Schicht[i].r_i ^ 2) * Modelica.Constants.pi *
            MH.lambda_axPellet / h_teil;
32     end for;
33 end for;
34 equation
35     for i in 1:nr loop
36         for j in 1:nh - 1 loop
37             connect(Pellet[j].Schicht[i].port, Leitung_Pellet_axial[i, j].
                port_a);
38             connect(Leitung_Pellet_axial[i, j].port_b, Pellet[j + 1].
                Schicht[i].port);
39         end for;
40     end for;
41 end Pellets;
42
43 /*Erzeugt n_h Objekte fuer den Mantel und verbindet diese mit den
44     n_h aeusseren Schichten der Pellets*/
45
46 model PelletsMantel
47     extends Pellets;
48     SI.ThermalConductivity lambda_H2 = berechne_lambda_H2(p_Tank =
        p_Tank, T_H2 = (Pellet[1].Schicht[1].port.T + Mantel[2].T) / 2)
        ;
49     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.HeatCapacitor Mantel[nh](
        each C = (r_aMantel ^ 2 - MH.r_iMantel ^ 2) *
        Modelica.Constants.pi * h_teil * MH.rho_Mantel * MH.c_Mantel);
50     /*, each T(start = T_u, fixed = true)*/
51     Leitung_var Leitung_Pellet_Mantel[nh];
52     constant SI.Radius r_aMantel = MH.r_iMantel + MH.s_Mantel "
        Aussenradius des Mantels in m";
53     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.BodyRadiation
        Strahlung_Pellet_Mantel[nh](each Gr(fixed = false));

```

```

53  initial equation
54  for i in 1:nh loop
55      Mantel[i].T = T_u;
56  end for;
57  for i in 1:nh loop
58      if MH.r_aPellet < MH.r_iMantel then
59          Strahlung_Pellet_Mantel[i].Gr = 2 * Modelica.Constants.pi *
              MH.r_aPellet * h_teil / (1 / MH.epsilon_Pellet + (1 /
              MH.epsilon_Mantel - 1) * MH.r_aPellet / MH.r_iMantel);
60      else
61          Strahlung_Pellet_Mantel[i].Gr = 0;
62      end if;
63  end for;
64  equation
65  for i in 1:nh loop
66      if MH.r_aPellet < MH.r_iMantel then
67          Leitung_Pellet_Mantel[i].G = 2 * Modelica.Constants.pi *
              h_teil / (1 / MH.lambda_raPellet * Modelica.Math.log(
              MH.r_aPellet / (Pellet[1].Schicht[nr].r_a / 2 + Pellet[1].
              Schicht[nr].r_i / 2)) + 1 / MH.lambda_Mantel *
              Modelica.Math.log((MH.r_iMantel + MH.s_Mantel / 2) /
              MH.r_iMantel) + 1 / lambda_H2 * Modelica.Math.log(
              MH.r_iMantel / MH.r_aPellet));
68      else
69          Leitung_Pellet_Mantel[i].G = 2 * Modelica.Constants.pi *
              h_teil / (1 / MH.lambda_raPellet * Modelica.Math.log(
              MH.r_aPellet / (Pellet[1].Schicht[nr].r_a / 2 + Pellet[1].
              Schicht[nr].r_i / 2)) + 1 / MH.lambda_Mantel *
              Modelica.Math.log((MH.r_iMantel + MH.s_Mantel / 2) /
              MH.r_iMantel) + 1 / lambda_H2 * Modelica.Math.log(
              MH.r_iMantel / MH.r_aPellet));
70      end if;
71  end for;
72  for i in 1:nh loop
73      connect(Pellet[i].Schicht[nr].port, Leitung_Pellet_Mantel[i].
              port_a);
74      connect(Leitung_Pellet_Mantel[i].port_b, Mantel[i].port);
75      connect(Pellet[i].Schicht[nr].port, Strahlung_Pellet_Mantel[i].
              port_a);
76      connect(Strahlung_Pellet_Mantel[i].port_b, Mantel[i].port);
77  end for;
78  end PelletsMantel;
79
80  /* Modell fuer Variable Leitfaehgkeit wird benoetigt fuer die
      Leitung zwischen Pellet/Mantel und Mantel/Fluid*/
81
82  model Leitung_var "Lumped thermal element transporting heat without

```

```

    storing it"
83   extends Modelica.Thermal.HeatTransfer.Interfaces.Element1D;
84   Modelica.SIunits.ThermalConductance G;
85   equation
86     Q_flow = G * dT;
87   end Leitung_var;
88
89   /* Funktion zur Berechnung der Nusseltzahl im Ringspalt nach VDI
    Heat Atlas (2010) Abschnitt G2 Eingabeparameter: d_i (
    Innendurchmesser) [m], d_o (Aussendurchmesser) [m], l (Laenge der
    Kuehlflaeche) [m], Re [-], Pr [-] */
90
91   function Nusselt_Ringspalt
92     input Real d_i;
93     input Real d_o;
94     input Real Re;
95     input Real Pr;
96     input Real Pr_w;
97     input Real l;
98     output Real Nu;
99   protected
100    Real Nu_1, Nu_2, Nu_3, f_g, Nu_lam, Nu_tur, Nu_m;
101    Real gamma, a, d_h;
102    Real Xi, Re_Stern, k_1, F;
103   algorithm
104     a := d_i / d_o;
105     d_h := d_o - d_i;
106     k_1 := 1.07 + 900 / Re - 0.63 / (1 + 10 * Pr);
107     Re_Stern := Re * ((1 + a ^ 2) * Modelica.Math.log(a) + 1 - a ^ 2)
    / ((1 - a) ^ 2 * Modelica.Math.log(a));
108     Xi := (1.08 * Modelica.Math.log10(Re_Stern) - 1.5) ^ (-2);
109     F := 0.75 * a ^ (-0.17);
110     Nu_tur := Xi / 8 * Re * Pr * (1 + (d_h / l) ^ (2 / 3)) * F / (k_1
    + 12.7 * (Xi / 8) ^ (1 / 2) * (Pr ^ (2 / 3) - 1));
111     Nu_1 := 3.66 + 1.2 * a ^ (-0.8);
112     f_g := 1.615 * (1 + a ^ (-0.5));
113     Nu_2 := f_g * (Re * Pr * d_h) ^ (1 / 3);
114     Nu_3 := (2 / (1 + 22 * Pr)) ^ (1 / 6) * (Re * Pr * d_h / l) ^ (1 /
    2);
115     Nu_lam := (Nu_1 ^ 3 + Nu_2 ^ 3 + Nu_3 ^ 3) ^ (1 / 3);
116     if Re < 2300 then
117       Nu_m := Nu_lam;
118     else
119       if Re < 10000 then
120         gamma := (Re - 2300) / (10000 - Re);
121         Nu_m := (1 - gamma) * Nu_lam + gamma * Nu_tur;
122       else

```



```

123     Nu_m := Nu_tur;
124     end if;
125     end if;
126     Nu := Nu_m * (Pr / Pr_w) ^ 0.11;
127 end Nusselt_Ringspalt;
128
129 /* Berechnung der Waermeleitfaehigkeit nach VDI D1*/
130
131 function berechne_lambda_H2
132     input SI.Temp_K T_H2;
133     input SI.Pressure p_Tank;
134     output SI.ThermalConductivity lambda_H2;
135 protected
136     constant Real M_H2 = 2.02 "Molmasse in g/mol VDI D3 Tabelle 1";
137     constant Real R_H2 = Modelica.Constants.R / M_H2 "spezielle
138         Gaskonstante J/gK";
139     constant Real p_c = 13.15 "kritischer Druck in bar VDI D3 Tabelle1
140         ";
141     constant Real T_c = 33.19 "kritische Temperatur in K VDI D3
142         Tabelle1";
143     constant Real rho_c = 30 "kritische Dichte in kg/m^3 VDI D3
144         Tabelle1";
145     constant Real k[5] = {0.651 * 10 ^ (-3), 0.767 * 10 ^ (-3),
146         -0.68705 * 10 ^ (-6), 0.50651 * 10 ^ (-9), -0.13854 * 10 ^
147         (-12)} "VDI-D3 Tabelle10 Koeffizienten zur Berechnung der
148         Waermeleitfaehigkeit";
149     SI.Density rho_H2;
150     SI.ThermalConductivity lambda_H2id;
151     Real f;
152     Real Gamma;
153     Real Z_c;
154 algorithm
155     rho_H2 := 10 ^ (-3) * p_Tank / (R_H2 * T_H2) "Dichte im Spalt in
156         kg/m^3";
157     lambda_H2id := k[1] + k[2] * T_H2 + k[3] * T_H2 ^ 2 + k[4] * T_H2
158         ^ 3 + k[5] * T_H2 ^ 4 "Waermeleitfaehigkeit Wasserstoff fuer
159         Druেকে <10bar";
160     f := rho_H2 / rho_c "faktor fuer die Berechnung von lambda_H2,
161         sollte kleiner 0,5 sein";
162     Gamma := 210 * T_c ^ (1 / 6) * M_H2 ^ (1 / 2) * p_c ^ (-2 / 3);
163     Z_c := p_c * 10 ^ 5 * M_H2 * 10 ^ (-3) / (Modelica.Constants.R *
164         rho_c * T_c);
165     lambda_H2 := lambda_H2id + 0.0122 * Gamma ^ (-1) * Z_c ^ (-5) * (
166         Modelica.Math.exp(0.535 * f) - 1);
167 end berechne_lambda_H2;
168
169 /*Verbindung von Mantel und Fluid*/

```

```

157
158 model PelletsMantelFluid
159     extends PelletsMantel;
160     SI.Temperature T_w(start = T_u) = sum(Mantel.T) / nh;
161     Medium.ThermodynamicState K_w = Medium.setState_pTX(500000, T_w);
162     Medium.Density rho_Kw = Medium.density(K_w) "kg/m^3";
163     Medium.ThermalConductivity lambda_Kw = Medium.thermalConductivity(
164         K_w) "W/mK";
165     Medium.SpecificHeatCapacity cp_Kw = Medium.specificHeatCapacityCp(
166         K_w) "J/kgK";
167     Medium.DynamicViscosity mu_Kw = Medium.dynamicViscosity(K_w) "Pa s
168         ";
169     Medium.ThermodynamicState K = Medium.setState_pTX(500000, T_K);
170     Medium.Density rho_K = Medium.density(K) "kg/m^3";
171     Medium.ThermalConductivity lambda_K = Medium.thermalConductivity(K
172         ) "W/mK";
173     Medium.SpecificHeatCapacity cp_K = Medium.specificHeatCapacityCp(K
174         ) "J/kgK";
175     Medium.DynamicViscosity mu_K = Medium.dynamicViscosity(K) "Pa s";
176     //SI.Temperature T_Kein = 293;
177     SI.Temperature T_K(start = T_u) = (FluidT_K[1].T + FluidT_K[nh].T)
178         / 2 "mittlere Temperatur Kuehlmittel";
179     SI.MassFlowRate mpunkt_K = 0.012 "kg/s";
180     SI.Velocity v_K = mpunkt_K / rho_K / ((r_aKue ^ 2 - r_aMantel ^ 2)
181         * Modelica.Constants.pi) "m/s";
182     SI.Diameter d_hK = 2 * (r_aKue - r_aMantel) "Hydraulischer
183         Durchmesser fuer den Ringspalt";
184     Real Re_K = v_K * d_hK * rho_K / mu_K;
185     Real Pr_K = mu_K * cp_K / lambda_K;
186     Real Pr_Kw = mu_Kw * cp_Kw / lambda_Kw;
187     Real Nu_K = Nusselt_Ringspalt(d_i = 2 * r_aMantel, d_o = 2 *
188         r_aKue, Re = Re_K, Pr = Pr_K, Pr_w = Pr_Kw, l = MH.h_Mantel);
189     SI.CoefficientOfHeatTransfer alpha_K = Nu_K * lambda_K / d_hK "
190         Waermeuebergangszahl zwischen Mantel und Kuehlmittel in W/(m^2K
191         )";
192     Leitung_var Leitung_Mantel_Fluid[nh];
193     SI.Radius r_aKue = r_aMantel + MH.s_Spalt;
194     Real deltaT_K[nh] = array(Leitung_Mantel_Fluid[i].Q_flow / (
195         mpunkt_K * cp_K) for i in 1:nh);
196     Real LeitungMF[nh](each start = 0);
197     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Sources.PrescribedTemperature
198         FluidT_K[nh];
199     initial equation
200
201     equation
202     for i in 1:nh loop
203         Leitung_Mantel_Fluid[i].G = 2 * Modelica.Constants.pi * h_teil /

```

```

        (1 / (r_aMantel * alpha_K) + 1 / MH.lambda_Mantel *
        Modelica.Math.log(r_aMantel / (MH.r_iMantel + MH.s_Mantel /
        2)));
191     connect(Mantel[i].port, Leitung_Mantel_Fluid[i].port_a);
192     1 / LeitungMF[i] = 1 / (3.1415 * h_teil) * (1 / (alpha_K * 2 *
        r_aMantel) + 1 / (2 * MH.lambda_Mantel) * Modelica.Math.log(2
        * r_aMantel / (2 * (MH.r_iMantel + MH.s_Mantel / 2))));
193     end for;
194     for i in 1:nh loop
195         connect(Leitung_Mantel_Fluid[i].port_b, FluidT_K[i].port);
196     end for;
197     FluidT_K[1].T = T_Kein;
198     for i in 2:nh loop
199         FluidT_K[i].T = FluidT_K[i - 1].T + deltaT_K[i - 1];
200     end for;
201 end PelletsMantelFluid;
202
203 /* Verbindung mitden Flanschen und der Umgebung*/
204
205 model Tank
206     extends PelletsMantelFluid;
207     constant SI.Radius r_iAussenmantel = r_aMantel + MH.s_Spalt;
208     constant SI.Radius r_aAussenmantel = r_iAussenmantel +
        MH.s_Aussenmantel;
209     Leitung_var[nh] Leitung_Fluid_Aussenmantel;
210     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.HeatCapacitor
        Aussenmantel[nh](each T(start = T_u, fixed = true), each C(
        fixed = false));
211     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.HeatCapacitor Mantelende
        [2](each T(start = T_u, fixed = true), each C(fixed = false));
212     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.Convection Konvektion[nh
        ];
213     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.HeatCapacitor Flansch[2](
        each T(start = T_u, fixed = true), each C(fixed = false));
214     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.ThermalConductor
        Leitung_Mantelende_Flansch[2](each G(fixed = false));
215     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Components.ThermalConductor
        Leitung_Mantel_Mantelende[2](each G(fixed = false));
216     Modelica.Thermal.HeatTransfer.Sources.FixedTemperature T_U(T = T_u
        );
217     initial equation
218     for i in 1:nh loop
219         Aussenmantel[i].C = (r_aAussenmantel ^ 2 - r_iAussenmantel ^ 2)
            * Modelica.Constants.pi * h_teil * MH.rho_Mantel *
            MH.c_Mantel;
220     end for;
221     for i in 1:2 loop

```

```

222     Flansch[i].C = (MH.r_aFlansch ^ 2 - r_aAussenmantel ^ 2) *
           Modelica.Constants.pi * MH.h_Flansch * MH.rho_Mantel *
           MH.c_Mantel;
223     Leitung_Mantelende_Flansch[i].G = 2 * MH.lambda_Mantel *
           Modelica.Constants.pi * MH.h_Schweiss / Modelica.Math.log((
           r_aMantel + (MH.r_aFlansch - r_aMantel) / 2) / (r_aMantel -
           MH.s_Mantel / 2));
224     Mantelende[i].C = (r_aMantel ^ 2 - MH.r_iMantel ^ 2) *
           Modelica.Constants.pi * MH.h_Schweiss * MH.rho_Mantel *
           MH.c_Mantel;
225     Leitung_Mantel_Mantelende[i].G = MH.lambda_Mantel * (r_aMantel ^
           2 - MH.r_iMantel ^ 2) * Modelica.Constants.pi / (h_teil / 2
           + MH.h_Schweiss / 2);
226     end for;
227 equation
228     for i in 1:nh loop
229         Konvektion[i].Gc = 12 * 2 * r_aAussenmantel *
           Modelica.Constants.pi * h_teil;
230         connect(FluidT_K[i].port, Leitung_Fluid_Aussenmantel[i].port_a);
231         connect(Leitung_Fluid_Aussenmantel[i].port_b, Aussenmantel[i].
           port);
232         Leitung_Fluid_Aussenmantel[i].G = 2 * Modelica.Constants.pi *
           h_teil / (1 / (r_iAussenmantel * alpha_K) + 1 /
           MH.lambda_Mantel * Modelica.Math.log((r_aAussenmantel -
           MH.s_Aussenmantel / 2) / r_iAussenmantel));
233         connect(Aussenmantel[i].port, Konvektion[i].solid);
234         connect(Konvektion[i].fluid, T_U.port);
235     end for;
236     for i in 1:2 loop
237         connect(Mantelende[i].port, Leitung_Mantelende_Flansch[i].port_a
           );
238         connect(Leitung_Mantelende_Flansch[i].port_b, Flansch[i].port);
239     end for;
240     connect(Mantel[1].port, Leitung_Mantel_Mantelende[1].port_a);
241     connect(Mantel[nh].port, Leitung_Mantel_Mantelende[2].port_a);
242     connect(Leitung_Mantel_Mantelende[1].port_b, Mantelende[1].port);
243     connect(Leitung_Mantel_Mantelende[2].port_b, Mantelende[2].port);
244 end Tank;
245 annotation(experiment(StartTime = 0, StopTime = 1000, Tolerance = 1
           e-06));
246 end System;

```