

Experimentelle Untersuchung der thermischen Kopplung
einer HT-PEM Brennstoffzelle mit einem
Wasserstoffspeicher auf Basis von Natriumalanat

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung
Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Robert Urbanczyk
aus
Ruda (Polen)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel

Tag der mündlichen Prüfung: 25/10/2013

Für meine Freunde und Familie!

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. *IUTA* in Duisburg. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen als wissenschaftlichem Leiter des Instituts möchte ich herzlich danken, dass er mir diese Arbeit ermöglicht hat, sowohl durch seine Betreuung. Seinen Mitarbeitern möchte ich danken für die tolle Aufnahme in ihren Kreis.

Bei Frau Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken.

Diese Arbeit ist unter anderem im Rahmen eines gemeinschaftlichen Projektes(IGF) entstanden. Deswegen bedanke ich mich bei den Projektpartnern, Herrn Christian Heßke von Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, und den Herren Dr. Michael Felderhoff und Klaus Hauschild vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr. Insbesondere haben Dr. Michael Felderhoff und Herr Klaus Hauschild durch ihre Ratschläge und die schnellen und unkomplizierten Werkstattabwicklungen sowie die Ermöglichung der Mitbenutzung des Drucktechnikums an ihrem Institut in der Endphase der Arbeit den positiven Abschluss des Projektes ermöglicht.

Bei Frau Dr. Weidenthaler vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr möchte ich mich für die Erstellung und Diskussion der Diffraktogramme bedanken.

Desweiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Peil, der mir als Bereichsleiter am *IUTA* die notwendigen Freiräume gewährte, die Arbeit neben sonst zu verrichtenden Aufgaben durchführen zu können. Die Arbeitskollegin Frau Helle und die Arbeitskollegen Herr Dr. Makhynya und Herr Moldenhauer am *IUTA* haben zur positiven Stimmung mit gutem Rat in schwierigen Phasen beigetragen.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern, meinem Bruder, meinem Onkel sowie meinen

Freunden herzlichst danken.

Abstract

In this thesis a system consisting of a hydrogen storage tank and a high temperature fuel cell (HT-PEMFC) was investigated. The hydrogen storage tank was charged with the complex hydride $NaAlH_4$. This solid hydrogen storage material was doped with 4 mol.% $TiCl_3$ in ball milling process to improve its performance. Both system components, the hydrogen storage tank and the fuel cell were thermally coupled using thermal oil, as fluid for heat transport. The driving force for the heat transfer via thermal oil was the temperature difference between the heat of hydrogen conversion in the fuel cell and the dehydrogenation reaction in the hydrogen storage tank. The HT-PEMFC was a 28 cell stack equipped with PBI MEAs and a cooling system based on liquid coolant. The fuel cell is normally operated in the temperature range from 120 to 190°C and the hydride $NaAlH_4$ releases hydrogen with reasonable kinetics above 120°C in the first dehydrogenation step. The nominal electrical load of the fuel cell was 260 W. The final version of the constructed hydrogen storage tank contained 2676,8 g of doped $NaAlH_4$. Five dehydrogenation tests of the thermally coupled system were carried out. In one of the tests the electrical load of the fuel cell was varied between 165 and 240 W. The fuel cell was operated in an another experiment in the vicinity of 260 W for approx. 150 min. The highest gravimetric hydrogen storage capacity achieved in the dehydrogenation tests was 3,04 mass.% ($\frac{kg_{H_2}}{kg_{NaAlH_4}}$) which corresponded to 0,25 mass.% ($\frac{kg_{H_2}}{kg_{system}}$) and 8,8 kg/m³ ($\frac{kg_{H_2}}{m^3_{system}}$) of the gravimetric and volumetric hydrogen capacity of the total tank system respectively. The complex hydride was prepared by Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr and the HT-PEMFC was manufactured by Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH in Duisburg.

The main goals of the thesis were to design and to construct a hydrogen storage tank, that uses a complex hydride as a hydrogen storage media and to couple it thermally with a HT-PEMFC and finally to investigate the assembled system under different electrical load of the fuel cell.

HT-PEM, thermal coupling, complex hydride, sodium alanate

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein System untersucht, das aus einem Wasserstoffspeicher und einer Hochtemperatur PEM-Brennstoffzelle (HT-PEM) bestand. Der Wasserstoffspeicher wurde mit dem komplexen Hydrid $NaAlH_4$ als Wasserstoffspeichermaterial befüllt. Um die Hydrier- und die Dehydrierkinetik des H_2 -Speichermaterials zu verbessern, wurde es mit 4 Mol.% $TiCl_3$ während des Kugelmahlprozesses dotiert. Beide Systemkomponenten, der Wasserstoffspeicher und die Brennstoffzelle, wurden miteinander thermisch durch ein zirkulierendes Thermoöl als Wärmeträger gekoppelt. Die treibende Kraft für die Wärmeübertragung war die Differenz zwischen der Temperatur der Wasserstoffumsetzung in der Brennstoffzelle und der Hydridtemperatur, bei der Wasserstoff freigesetzt werden konnte. Die HT-PEM Brennstoffzelle bestand aus 28 Zellen, die mit PBI MEAs bestückt waren. Eine solche Brennstoffzelle wird im Temperaturbereich zwischen 120 und 190°C betrieben und das H_2 -Speichermaterial dehydriert mit ausreichender Kinetik in der ersten Stufe oberhalb von 120°C. Die Brennstoffzelle hatte eine nominale elektrische Leistung von 260 W. Der Speicher wurde in der Endversion mit 2676,8 g dotiertem $NaAlH_4$ beladen. Es wurden fünf Versuche im gekoppelten Betrieb durchgeführt. Um das Verhalten des Systems bei wechselnder elektrischer Leistung der Brennstoffzelle zu untersuchen, wurde in einem der Experimente die Leistung zwischen 165 und 240 W variiert. In einem anderen Experiment wurde die Brennstoffzelle konstant bei ca. 260 W ungefähr 150 min lang betrieben. Die höchste gravimetrische Wasserstoffspeicherkapazität in den Dehydrierversuchen betrug 3,04 Mass.% ($\frac{kg_{H_2}}{kg_{NaAlH_4}}$), was einer gravimetrischen Speicherdichte von 0,25 Mass.% ($\frac{kg_{H_2}}{kg_{System}}$) und einer volumetrischen Speicherdichte von 8,8 kg/m³ ($\frac{kg_{H_2}}{m_{System}^3}$) des gesamten Speichers entsprach.

Das Speichermaterial wurde am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr und der HT-PEM Brennstoffzellenstack am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH in Duisburg hergestellt.

Das Ziel dieser Dissertation war einen Wasserstoffspeicher auf Metallhydridbasis zu entwickeln, mit einer HT-PEM Brennstoffzelle thermisch zu koppeln und bei verschiedenen Lastzuständen als System zu untersuchen.

HT-PEM, thermische Kopplung, komplexes Hydrid, Natriumalanat

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen der Metallhydride	7
2.1	Allgemeine Grundlagen	7
2.2	Komplexe Hydride	16
2.3	Metallhydride als Wasserstoffspeicher	24
2.4	Vergleich mit anderen Speichertechniken	30
3	Auslegung des Speichers	33
3.1	Festigkeitsberechnung	33
3.2	Wärmetechnische Auslegung	34
3.2.1	Wärmeübertragung in der Rohrwendel	34
3.2.2	Wärmeübertragung im Ringspalt des Speichers	41
4	Aufbau des Versuchsstands	55
4.1	Einzelkomponenten des Versuchsstands	55
4.2	HT-PEM Brennstoffzelle	59
4.3	Speichervarianten	61
4.3.1	Prototyp I	61
4.3.2	Prototyp II	62
4.3.3	Endversion des Wasserstoffspeichers	68
4.4	Thermische Kopplung der Brennstoffzelle mit dem Speicher	71
4.4.1	Dehydrierkinetik	72
4.4.2	Dehydrierdruck und notwendige Wärmeleistung	76
5	Experimentelle Ergebnisse	79
5.1	Prototyp II	80

5.1.1	Hydrierung	80
5.1.2	Dehydrierung - II. Prototyp mit Volumenausgleich	93
5.2	Speicherendversion	95
5.2.1	Hydrierung	95
5.2.2	Betrieb des Endreaktors ohne und mit Brennstoffzelle	98
6	Zusammenfassung und Ausblick	147
A		151
A.1	Korrektur des Massenstromreglers	151
A.2	Festigkeitsberechnung	152
A.3	Luftverhältnis	152
A.4	Prototyp I	152
A.5	Prototyp II	153
A.6	Endversion des Speichers	157
A.7	Aufteilung der Wärmeströme und Reduktion der Speicherkapazität .	161
A.8	Wärmerückgewinnung aus der Kathodenabluft	164
A.9	Stoffwerte	166
A.9.1	Gleichgewichtskurve des Alanats	166
A.9.2	Thermoöl UCOTHERM S-15 SA	168
A.10	Untersuchung des Speichermaterials nach Beendigung der Tests . . .	169

Abbildungsverzeichnis

2.1	Druck-Konzentrationsverlauf in einem Metall-Wasserstoff-System . . .	9
2.2	Van't Hoff Diagramm für verschiedene Metallhydride [Str07]	11
2.3	Hysteresis und Plateauneigung im $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = f(X)$ Diagramm [SSS92]	14
2.4	p-x-Isothermen bei 160°C abhängig von der $TiCl_3$ -Konzentration. Zwei Kurven je Dotierung. Druckverläufe bei höheren Druckwerten entsprechen dem Hydrier- und bei den niedrigen Druckwerten dem Dehydrierverlauf.	20
2.5	p-T-Diagramm für Ti-dotiertes Alanat (2 Mol.% $Ti(OBu)_4$) [MPI]	22
2.6	Abzuführender Wärmestrom bei der Hydrierung eines Natriumala- natspeichers mit einer H_2 -Masse von 5 kg in Abhängigkeit von der Beladezeit . . .	27
2.7	Vergleich gravimetrischer und volumetrischer H_2 -Speicherdichten von Druckgasspeicher, flüssig Speicher und Festtsoffspeicher	29
2.8	Energieaufwand (technische Arbeit bezogen auf den spezifischen Heiz- wert) beim Verdichten von Wasserstoff bei 1 bar Anfangsdruck	32
3.1	Doppelrohrwendel mit Bezeichnungen	35
3.2	Re -Zahl abhängig vom Ölmassenstrom in einer Rohrwendel bei zwei verschiedenen Öltemperaturen	37
3.3	Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Re -Zahl in der inneren und äußeren Rohrwendel bei 165,1°C aufgeteilt auf drei Strömungs- bereiche	39
3.4	Wärmedurchgangskoeffizient abhängig vom Wärmeübergangskoeffi- zienten des Öls bei zwei verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten des Alanats an der Wand in der inneren und äußeren Rohrwendel . .	41
3.5	Geometrieverhältnisse im rechteckigen gewendelten Kanal	43

3.6	Ermittlung des Strömungsquerschnitts im rechteckigen gewendelten Kanal	44
3.7	Ermittlung der Länge des Bogenstücks s der Strecke l auf dem Durchmesser d_m	45
3.8	Vergleich der Wärmeübertragung zwischen Ringspaltströmung mit und ohne Wendel bei laminarer Strömung	48
3.9	Umrechnung der Re -Zahlen	48
3.10	Vergleich der Wärmeübertragung zwischen turbulenter Strömung im Ringspalt mit und ohne Wendel. Eingezeichnet sind die Anfangs- bzw. Endwerte der Verläufe mit entsprechenden Volumenströmen des Öls .	50
3.11	Vergleich des Einflusses der Spalthöhe im Ringspalt bei gewendelter Führung der laminaren Ölströmung	50
3.12	Einfluss der Wärmeübergangskoeffizienten auf den k -Wert bei der Wärmeübertragung im Ringspalt	51
4.1	H_2 -Speicher und die HT-PEM Brennstoffzelle integriert im Versuchstand	56
4.2	HT-PEM Brennstoffzelle der ZBT GmbH [BHF ⁺ 10]	60
4.3	Erster Prototyp des H_2 -Speichers	61
4.4	2. Prototyp des H_2 -Speichers	62
4.5	Prototyp II mit eingesetzter Rohrwendel als Wärmeübertrager	64
4.6	Verhältnis der Wärmeübertragungsflächen abhängig von der Zahl der Rohrwendelwindungen	65
4.7	Al-Schaum-Einsatz als Wärmeübertrager	66
4.8	Zusammensetzung der Schaumscheiben	67
4.9	Vergleich der Wärmeübertragungssysteme	68
4.10	Endversion des Speichers	69
4.11	Doppelrohrwendel im Innenraum der Speicherendversion. In zentraler Position ist das Sintermetallrohr zur H_2 -Verteilung zu sehen.	69
4.12	Verteilung der Thermoelemente in der Endversion des Speichers . . .	70
4.13	Thermische Kopplung des H_2 -Speichers und der Brennstoffzelle mit den auftretenden Wärmeströmen	72
4.14	Reaktionsgeschwindigkeit bei der Dehydrierung von $NaAlH_4$ in der ersten Stufe	74

4.15	Dehydrierkinetik von Na_3AlH_6 in Abhängigkeit von der Temperatur und der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität bei $p_{Anw} = 1$ bar	75
4.16	Dehydrierkinetik von Na_3AlH_6 in Abhängigkeit vom eingestellten Druck und der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität bei $t = 180^\circ\text{C}$.	76
4.17	Wärmestrom von der Brennstoffzelle im Verhältnis zum Dehydrierwärmestrom in Abhängigkeit vom elektrischen Wirkungsgrad	78
5.1	Geschwindigkeit der Hydrierreaktion in beiden Reaktionsschritten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur vom Druck bei kleiner gravimetrischer Wasserstoffkapazität	83
5.2	Geschwindigkeit der Hydrierreaktion in beiden Reaktionsschritten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und vom Druck bei hoher gravimetrischer Wasserstoffkapazität	84
5.3	Wasserstoffvolumenstrom und Druck im zweiten Absorptionsversuch des II. Prototypen. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck wurde sukzessiv erhöht.	87
5.4	Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im zweiten Absorptionsversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck wurde sukzessiv erhöht.	87
5.5	Volumenstrom des Wasserstoffs und Druck im Speicher während des dritten Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids und der H_2 -Druck wurden sukzessiv erhöht.	88
5.6	Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im dritten Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids und der H_2 -Druck wurden sukzessiv erhöht.	89
5.7	Volumenstrom des Wasserstoffs und Druck im Speicher während des vierten Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 85 bar.	90
5.8	Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im vierten Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 85 bar.	90

5.9	Volumenstrom von Wasserstoff und Druck im Speicher während des fünften Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 80 bar; größerer Ölmassenstrom eingestellt.	91
5.10	Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im fünften Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 80 bar; größerer Ölmassenstrom eingestellt.	92
5.11	H_2 -Masse und -Druck bei eingestelltem H_2 -Volumenstrom in einem Dehydrierversuch	94
5.12	Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im Dehydrierversuch	95
5.13	Druck und Volumenstrom von H_2 während der Hydrierung in der Speicherendversion	96
5.14	Verlauf der Hydridtemperaturen während der Hydrierung in der Speicherendversion	97
5.15	Verlauf der Öltemperaturen während der Hydrierung in der Speicherendversion bei dem entsprechenden Ölmassenstrom	98
5.16	Druck- und Volumenstromverlauf sowie entwickelte H_2 -Masse im Versuch ohne Brennstoffzelle	100
5.17	Temperaturenverlauf des Speichermaterials im Versuch ohne Brennstoffzelle	101
5.18	Detaillierter Temperaturenverlauf des Speichermaterials im Versuch ohne Brennstoffzelle	102
5.19	Elektrische Leistung der Brennstoffzelle, Volumenstrom und entwickelte Masse des Wasserstoffs sowie gemessener Druck im Speicher. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	103
5.20	Versorgung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus einer Druckflasche. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	104
5.21	Umstellung des Betriebs von Druckflaschen- auf Speicherbetrieb. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	104

5.22	Gemittelte Spannungen der einzelnen Zellblöcke vor dem Ausfall der Luftversorgung. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	105
5.23	Gemittelte Spannungen der einzelnen Zellblöcke nach der Wiederaufnahme des BZ-Betriebs. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	106
5.24	Verlauf von Luftvolumenstrom, Stromstärke und Spannung in der Brennstoffzelle sowie der Temperaturen an der BZ-Wand und im Ölaustritt der Brennstoffzelle beim Ausfall der Luftversorgung. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	107
5.25	Verlauf der Temperaturen im Speicher. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	107
5.26	Detaillierter Verlauf der Temperaturen im Speicher im Brennstoffzellen-Betrieb. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	109
5.27	Temperaturen im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	111
5.28	Wärmeströme im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	112
5.29	Wärmeströme im Ölkreislauf sowie Temperaturen des Öls im BZ-Austritt und Speichereintritt. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	114
5.30	Pumpe gekoppelt mit Elektromotor	119
5.31	Sankey-Diagramm. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	122
5.32	Lastgang der Brennstoffzelle, eingestellter Volumenstrom des Wasserstoffs sowie kumulierte elektrische Energie. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle	123
5.33	Volumenströme der Versorgungsgase, elektrische Stromstärke und resultierende Gesamtspannung des Stacks bei Lastwechseln der Brennstoffzelle	124

5.34	Temperaturen und Druck im Speicher, eingestellter Volumenstrom und Masse des entwickelten Wasserstoffs. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle	125
5.35	Temperaturen des Öls und der Brennstoffzelle bei Variation der BZ-Leistung	126
5.36	Wärmeströme im Ölkreislauf bei Variation der BZ-Leistung	128
5.37	Coriolis-Massenstrommesser	129
5.38	Ausgesuchte Systemkennzahlen in Abhängigkeit der BZ-Leistung . . .	130
5.39	Wärmeverluste des Systems in Abhängigkeit der BZ-Leistung	132
5.40	Sankey-Diagramm für die erste 240 W-Laststufe in 145,5. min. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle	132
5.41	Brennstoffzellenleistung, Volumenstrom des Wasserstoffs, Druck im Speicher und kumulierte elektrische Energie im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung	136
5.42	Temperaturen und Druck im Speicher, eingestellter Volumenstrom und kumulierte Masse des Wasserstoffs im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung	137
5.43	Temperaturen des Öls und der Brennstoffzelle sowie Ölmassenstrom im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung	138
5.44	Wärmeströme im Ölkreislauf im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung	140
5.45	Wärmeströme im Ölkreislauf während thermischer Kopplung im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung	141
5.46	Ansicht des Speichermaterials nach Öffnung des Reaktordeckels . . .	142
5.47	Ansicht des Speichermaterials nach dem Herausschieben der Rohrwendel	144
5.48	Zyklerversuche des Speichermaterials aus dem Endbehälter nach dem letzten Dehydrierversuch, durchgeführt bei MPI für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr	145
A.1	Deckel des ersten Prototypen des H_2 -Speichers mit H_2 -Verteilungsrohr und U-Rohren	154
A.2	Prototyp I (samt Kenndaten) eingebaut in Versuchsstand	154
A.3	Prototyp II mit Volumenausgleichsystem (mit Kenndaten)	155
A.4	Komponenten der zweiten Speicherversion mit Volumenausgleichsystem	155

A.5	Vier Thermoelemente in zweiter Speicherversion mit Volumenausgleichsystem	156
A.6	Zeitlicher Verlauf verschiedener Parameter im Betrieb des II. Prototyp mit der HT-PEM Brennstoffzelle	156
A.7	Ausschnitt der Temperaturverläufe im gekoppelten Speicher-BZ-System	157
A.8	Komponenten der Endversion des H_2 -Speichers	158
A.9	Speicher und HT-PEM Brennstoffzelle integriert im Teststand	158
A.10	Zeichnung der Endversion des Speichers ohne Rohrwendel	159
A.11	Stückliste der Endversion des Speichers	160
A.12	Aufteilung der Wärmeströme und Reduktion der Speicherkapazität während der Aufheizung des Speichers mit Wasserstoff	163
A.13	Entwickelte H_2 -Masse in der Aufheizphase	164
A.14	Funktionen $p = f(t)$ nach den Polynomen A.19 und A.20	167
A.15	Lage der Speichermaterialentnahmestellen nach Beendigung der Experimente	169
A.16	Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 1	170
A.17	Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 2	171
A.18	Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 3	172
A.19	Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 4	173
A.20	Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 5	174

Tabellenverzeichnis

2.1	Wärmeleitfähigkeit von ausgewählten Metallhydriden und von Metallhydridpräkursoren	15
2.2	Vergleich der Eigenschaften von ausgesuchten Hydriden	17
2.3	Abnahme der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität auf Grund der Dotierstoffmenge	19
2.4	Wärmeleitfähigkeit von Natriumalanat abhängig vom Gasdruck und von der vorliegenden Phase [DKRG05]	23
2.5	Zielgrößen der H_2 -Speichersysteme im Automobilbereich [DOE09] . .	25
2.6	Gebaute H_2 -Speicher auf Basis vom Natriumalanat [MTA ⁺ 06]	27
2.7	Molare H_{um} , spezifische H_u und volumetrische Heizwerte H_{uv} verschiedener Gase	30
2.8	Vol. H_2 -Speicherichten verschiedener Speichertechniken (a=H-Atome)	31
2.9	Speicherichten und Energieaufwand verschiedener H_2 -Speichersysteme	32
3.1	Charakteristische Daten der inneren und äußeren Rohrwendel	39
3.2	Abmessungen des Ringspalts mit und ohne Wendel. Alle Werte bis auf i und $\frac{d_h}{D}$ haben die Dimension [mm].	46
3.3	Vergleich der Wärmeübertragungssysteme Rohrwendel und Ringspalt	53
4.1	Belegung der eingesetzten Field-Point-Module	59
4.2	Einstellparameter an der Brennstoffzelle	59
4.3	Charakteristische Daten der Rohrwendel im Prototyp II	64
4.4	Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien der zweistufigen Dehydrierreaktion	73
5.1	Durchgeführte Messungen an verschiedenen Speichersystemen	80
5.2	Mahlparameter bei verschiedenen Speichermaterialherstellungsprozessen	81

5.3	Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien der zweistufigen Hydrierreaktion [LG04]	83
5.4	Parameter der Hydrierversuche	91
5.5	Temperaturen und Drücke der einzelnen Hydrierversuche bei den höchsten Wasserstoffvolumenströmen	93
5.6	Temperaturverlauf im ersten Dehydrierversuch bis zum Ausfall der Luftversorgung	110
5.7	Bezeichnung der berechneten Wärmeströme und die gemessenen Temperaturen im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	117
5.8	Parameter und Kenngrößen des Systems in der 315. min der Versuchszeit beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher durch den Thermostat	118
5.9	Elektrische Parameter des Stacks in der 315. min der Versuchszeit. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher	120
5.10	Zeitliche Änderung der Brennstoffzellenleistung	123
5.11	Temperaturen im Speicher zum Beginn der BZ-Versorgung mit H_2 . Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle	126
5.12	Parameter und Kenngrößen des Systems bei Lastwechsel der Brennstoffzelle	131
5.13	Energieströme bei der Wärmerückgewinnung zwischen der Kathodenabluft und der -zuluft. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle	134
5.14	Parameter und Kenngrößen des Systems in 194,6. min und 285,2. min der Versuchszeit. Betrieb bei hoher konstanter BZ-Leistung	137
5.15	Wärmestrom im Speicher in 194,6. min und 285,2. min der Versuchszeit bei hoher konstanter BZ-Leistung	139
5.16	XRD-Analyse des Speichermaterials nach Beendung der Versuche . .	142
A.1	Korrigierte Werte der Volumenstrommessung	152
A.2	Kennwerte zur Dimensionierung des Speicherbehälters	154
A.3	Kennwerte zur Berechnung der Rohrwendel	157

A.4	Berechnungswerte zur Bestimmung des Wärmebedarfs und Reduzierung der Speicherkapazität bei Aufheizung des Speichers mit gespeichertem Wasserstoff	162
A.5	Gleichgewichtswerte für zwei Phasen des dotierten Natriumalanats . .	167
A.6	Stoffwerte des Thermoöls UCOTHERM S-15 SA	168
A.7	Koeffizienten des Polynoms zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Thermoöl	168

Abkürzungsverzeichnis

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient
Δ	Änderung
η	Faktor zur Berechnung der Nu-Zahl im Übergangsbereich der Rohrwendelströmung
κ	Krümmungsverhältnis
λ	Wärmeleitfähigkeit
ν	Kinematische Viskosität, Querkontraktionszahl
ψ	Stoffmengenanteil
ρ	Dichte
τ	Zeit
ξ	Faktor zur Berechnung der Nu-Zahl im turbulenten Bereich der Rohrwendelströmung

Lateinische Formelzeichen, Akronyme

$\Delta^R H$	Reaktionsenthalpie
ΔH_f^0	Bildungsenthalpie
\dot{E}	Brennstoffleistung
\dot{m}	Massenstrom
\dot{V}	Volumenstrom
\tilde{M}	Molmasse
A	Querschnitt
a	Atome
B	Breite des Strömungskanals im Ringspalt
b	Stegbreite der Wendel im Ringspalt
BZ	Brennstoffzelle
c_1	Zuschlag zur Berechnung der Wanddickenunterschreitung

c_2	Abnutzungszuschlag
D	Krümmungsdurchmesser
d	Durchmesser
d_h	Hydraulischer Durchmesser
De	Dean-Zahl
DLR	Deutsche Luft- und Raumfahrt
DOE	Department of Energy (US)
E	Energie, Elastizitätsmodul
$el.$	elektrisch
F	Freiheitsgrad
G	freie Enthalpie, Gibbs Energie
$GKSS$	Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung
$Grav.$	Gravimetrische Speicherdichte
H	Atomarer Wasserstoff
h	Spezifische Enthalpie; Höhe
H_2	Molekularer Wasserstoff
H_{um}	Molarer Heizwert
H_{uv}	Volumetrischer Heizwert
$HT - PEM$	Hochtemperatur Polymer-Elektrolyt-Membran
i	Anzahl
K	Komponente
k	Wärmedurchgangskoeffizient
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
l	Länge
La	Lanthan
M	Metall
m	Faktor zur Berechnung der Nu-Zahl im laminaren Bereich der Rohrwendelströmung, mittlere Größe
MgH_2	Magnesiumhydrid
MH	Metallhydrid
$MHCoe$	Metal Hydride Center of Excellence (US)
Na_3AlH_6	Natrium-Aluminiumhexahydrid
$NaAlH_4$	Natrium-Aluminiumtetrahydrid

Nu	Nusselt-Zahl
P	Leistung; Phase
p	Druck
Pr	Prandtl-Zahl
R	Spezifische Gaskonstante
r	Radius
$R_{p1,0}$	Streckgrenze bei 1% bleibender plastischer Verformung
Re	Reynolds-Zahl
RSW	Ringspalt Wendel
s	Spezifische Entropie; Bogenlänge
S, S_k	Sicherheitsbeiwerte
T	Teilung, absolute Temperatur
t	Celsius-Temperatur
u	Unrundheit
v	Geschwindigkeit, Verschwächungsfaktor
$Vol.$	Volumetrische Speicherdichte
w_t	Technische Arbeit
X	Wasserstoffbeladung (Hydrid); Wasserbeladung (feuchte Luft)
x	Massenanteil

Indices

0	Bezugszustand
\ddot{U}	Übergangsbereich
a	außen
$Dehydr$	Dehydrierung
eff	effektiv
$el.$	elektrisch
fl	flüssig
h	charakteristische Größe
$Hydr$	Hydrierung
i	innen
$krit$	kritische Größe
l	laminar
min	mindest
p	Druck

Pl	Plateau
RS	Ringspalt
RW	Rohrwendel
T	Temperatur
t	turbulent
W	Wand

Kapitel 1

Einführung

Wegen der Endlichkeit der fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas und Kohle muss die zukünftige Energieversorgung zunehmend auf anderen Energiequellen basieren¹. Überlegungen zur Endlichkeit der fossilen Energieträger aber auch zu Grenzen des Wirtschaftswachstums, Bevölkerungswachstums und des Schadstoffausstoßes wurden in den durch den *Club of Rome* in Auftrag gegebenen Berichten in den Jahren 1972, 1992 und 2004 bekannt. Weitere Berichte wie *Global 2000* und der Brundtland-Bericht *Our Common Future* der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung führten dann zur Prägung des Begriffs *Nachhaltige Entwicklung* (sustainable development) [Jis10]. Auch die endliche Kernenergie wird auf Dauer nicht zum sicheren wirtschaftlichen Wachstum beitragen können, zumindest nicht in Deutschland nach den Reaktorunfällen 2011 im japanischen Fukushima. Deswegen wenden sich nicht nur Länder mit großem Wind-, Sonnen- und Wasserenergiepotenzial den regenerativen Energien zu. Auch Deutschland plant die Erhöhung des Anteils der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien bis 2020 auf 35% [fUNuR11]².

Die Umwandlung aller Energieträger erfolgt in entsprechenden Energiewandlern mit dem Ziel, den Verbrauchern die Nutzenergien wie Wärme, mechanische Energie, elektrische und magnetische Feldenergie sowie elektromagnetische Strahlung bereitstellen zu können. Seit dem Beginn der industriellen Revolution wird versucht, die

¹In Dänemark z.B. wurde im Jahr 2007 72% der elektrischen Leistung durch Erdöl, Erdgas und Kohle bereitgestellt und die Reichweite aus heimischen Quellen reicht laut Prognosen bis 2016-2017 [EJ10].

²Im Jahr 2010 lag der Anteil des mit erneuerbaren Energien erzeugten Stroms in Deutschland bei 16,8 % [AS11] und im ersten Halbjahr 2011 bei 20,8 %, wie der Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft in einer Pressemitteilung verlauten ließ.

technischen Vorrichtungen durch Effizienzsteigerung zu verbessern. Die Optimierungen der Energiewandlungsprozesse hatten jedoch weniger eine Brennstoffeinsparung oder eine Umweltschonung zur Folge, sondern vielmehr verursachten sie Konsum- und Wirtschaftswachstum³. Da durch Effizienzsteigerungsmaßnahmen keine Einsparungen von endlichen Brennstoffen zu erzielen sind, ist es notwendig, die Nutzung der in unseren Zeitvorstellungen unerschöpflichen Energiequelle Sonne via Wind, Wasser, Biomasse oder die direkte Nutzung der Strahlungsenergie weiter auszubauen, damit zumindest der wachstumsbedingte Verbrauch fossiler Brennstoffe sich nicht erhöht.

In den letzten Jahren wird der Einsatz von Wasserstoff als sekundärem Energieträger in vielen Bereichen der Technik diskutiert. Außer in der Chemie- und Stahlindustrie mit der bereits langjährigen Verwendung als Hydrier- und Reduktionsmittel wird der Einsatz dieses Gases sowohl im mobilen Bereich (Kraftfahrzeug-, Flug- und Schiffstechnik) als auch bei der dezentralen Energieversorgung (Hausenergie) und bei portablen Geräten sowie bei den regenerativen Energiequellen (Energiespeicherung durch Wasserstofferzeugung mittels Elektrolyse) eine zunehmende Rolle spielen. Ein vollständiger Ersatz der fossilen Energieträger durch eine Wasserstoffwirtschaft wie bereits vor einigen Jahren vorgeschlagen [BJ80] kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht realisiert werden. Im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten werden jedoch immer mehr mit Wasserstoff betriebene Geräte⁴ und PKWs⁵ entwickelt und unter realen Bedingungen getestet und auf Eignung geprüft⁶.

³Bereits im 19. Jahrhundert wurde von Jevon in seiner Veröffentlichung *The Coal Question* darauf hingewiesen, dass „...relative Effizienzsteigerungen nicht zu einer Reduktion des Gesamtverbrauchs führen, weil auf die mit Effizienzverbesserungen verbundenen Kostenreduktionen mit Verbrauchserhöhungen reagiert wird.“ (Jevons-Paradox oder Rebound-Effekt)[Luk10]. Außerdem erreichte der weltweite CO_2 -Ausstoß im Jahre 2010 trotz der Bemühungen einer Vielzahl von Ingenieuren, die Effizienz zu steigern, und trotz der Weltwirtschaft-Krise einen neuen Rekordwert von 30,6 Gt. In den folgenden Jahren wird der Ausstoß laut einigen Szenarien weiter steigen [vW08]. In den *OECD* Ländern erhöhte sich der CO_2 -Ausstoß von 3,7 Gt-3,9 Gt in 1990 auf 4,7 Gt-5,0 Gt in 2008, während der CO_2 -Aufwand zur Bereitstellung elektrischer Energie von 579 $g_{CO_2}/kWh_{el.}$ -612 $g_{CO_2}/kWh_{el.}$ im Jahr 1990 auf 507 $g_{CO_2}/kWh_{el.}$ -536 $g_{CO_2}/kWh_{el.}$ in 2008 gesunken ist, d.h. die Energieeffizienz gestiegen ist. Die aufgeführten Bereiche sind durch unterschiedliche Bewertungsmethoden von *KWK*-Anlagen bedingt[SS12].

⁴z.B. Brennstoffzellen Heizgeräte von *Viessmann* oder *BAXI-INNOTECH*

⁵Die *Daimler AG* will ab 2014 eine Serienfertigung starten und die *Linde AG* ein Tankstellennetz mit Wasserstoff für Ost-West- und Nord-Süd-Verbindungen aufbauen.

⁶Der erfolgreiche Einsatz von z.B. alkalischen Brennstoffzellen *AFC* sowie von Polymer-

Die Wasserstofftechnik beinhaltet viele Einzelbereiche, die von der H_2 -Herstellung über die H_2 -Verteilung und -Speicherung bis zur anschließenden Nutzung reichen. Im Vergleich zu etablierten Techniken, wie den Verbrennungsmotoren, die seit Jahrzehnten im alltäglichen Leben eingesetzt werden, ist die Energiewandlung von H_2 z.B. in Brennstoffzellen erst seit Beginn des neuen Millenniums verstärkt entwickelt worden. Außer in Nischenanwendungen wie der Raumfahrt ist jedoch in einzelnen noch intensive F&E-Arbeit erforderlich, um die Techniken auf dem Markt etablieren zu können.

In der Automobilindustrie sind verschiedene H_2 -Systeme zum indirekten Antrieb eines Elektromotors mit einer Brennstoffzelle oder zum direkten Antrieb mit einem H_2 -Verbrennungsmotor erprobt worden. Eine vorgeschaltete on-board Reformierung von Kraftstoff hat sich unter anderem wegen der Systemkomplexität nicht durchgesetzt. Vielmehr wird eine Speicherung von H_2 on-board in Druckbehältern favorisiert.

Bei den Brennstoffzellen-Heizgeräten in der Hausenergieversorgung werden verschiedene Brennstoffzellentypen getestet, hauptsächlich betrieben mit reformiertem Erdgas.

Die Bereitstellung der elektrischen Energie auf regenerativem Weg kann beispielsweise mit Hilfe von Wind, Photovoltaik, Solarthermie und Biomasse erfolgen. Die Einspeisung des elektrischen Stroms aus den ersten drei genannten Techniken geschieht unstetig, je nach schwankendem Angebot des Winds und der Sonne. Deswegen wäre es sinnvoll, bei einem Überangebot der erneuerbar erzeugten elektrischen Energie, sie mit geeigneten Mitteln zu speichern, um sie bei Bedarf (nächtliche Sonnenvakanz, Windflaute) „abrufen“ zu können. Die Speicherung regenerativ und fluktuierend erzeugter elektrischer Energie kann mit Wasserstoff via Wasserelektrolyse ähnlich wie bei den Druckluftspeicherkraftwerken in z.B. ausgehöhlten Salzkavernen vorgenommen werden [ea08], [Pop10].

In der Vielzahl der H_2 -Systeme wie z.B. bei den Brennstoffzellen-Heizgeräten ist die technisch-wissenschaftliche Herausforderung, die einzelnen Komponenten in geeigneter Weise und effektiv miteinander zu koppeln. Bei den o.g. Brennstoffzellen-Heizgeräten, die mit Erdgas als primärem Energieträger versorgt werden, wird das Erdgas zuerst z.B. mittels Dampfreformierung in ein H_2 -reiches Gas (Reformat)

Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen wurde in den amerikanischen Raumfahrtprogrammen Gemini, Apollo sowie in den Space-Shuttle Missionen bei extremen Bedingungen unter Beweis gestellt.

umgesetzt, das in *CO*-Reinigungsschritten, wie der *CO*-Shift und der selektiven Oxidation, weiterbehandelt wird. Erst nachdem entsprechend geringe *CO*-Konzentrationen erreicht werden, kann das Brenngas einer *PEM*-Brennstoffzelle zugeführt werden.

Die Brennstoffzellen-Heizgeräte werden häufig als *KWK*-Systeme⁷ betrieben. Hier fallen Wärme und elektrische Energie gleichzeitig an, obwohl sie nicht immer gleichzeitig⁸ benötigt werden. Ein Speicher, der die Wärme aufnehmen kann, während er Wasserstoff liefert bzw. Wasserstoff aufnehmen kann, während er Wärme abgibt, kann durch die Entkopplung der Wärme- und Stromerzeugung nicht nur die Flexibilität des Systems verbessern, sondern auch die Dimension des Reformers und die Anzahl der Hochfahrzyklen verringern. Die Vorzüge einer *KWK*-Anlage wie Brennstoffeinsparung und Reduktion des *CO*₂-Ausstosses bleiben dabei unberührt. Die Kopplung einer HT-*PEM* Brennstoffzelle mit einem *H*₂-Speicher auf Basis eines geeigneten Metallhydrids ist ein Beispiel eines solchen Teilsystems, das zusammen mit der beschriebenen Gaswandlung in der Hausenergieversorgung eingesetzt werden kann. Natriumalanat (chemische Formel *NaAlH*₄) wurde von Jensen et al. [JLH⁺05] als geeignetes Speichermaterial vorgeschlagen und in thermischer Kopplung mit einer HT-*PEM* Brennstoffzelle theoretisch behandelt.

Die beiden Komponenten können miteinander gekoppelt werden, weil während des Betriebs der Brennstoffzelle außer der elektrischen Leistung auch Wärme frei wird, die abgeführt werden muss. Das Metallhydrid benötigt Wärme, um Wasserstoff entwickeln zu können. Weil die Arbeitstemperaturen der Wärmequelle (Brennstoffzelle) und Wärmesenke (*H*₂-Speicher) auf einem nahezu gleichen Temperaturniveau liegen, können sie mittels eines Wärmeträgers thermisch miteinander verbunden werden, was hier erstmalig experimentell nachgewiesen wurde. Ein Einsatzgebiet dieses thermisch gekoppelten Brennstoffzellen-*H*₂-Speichersystems ist z.B. im stationären Bereich in der Hausenergieversorgung möglich, um ein kleines *KWK*-System flexibel betreiben zu können. Dadurch kann beispielsweise die Wärmeabfuhr in den warmen Jahresmonaten besser realisiert werden, die Brenngaserzeugung kleiner ausgeführt und die Anzahl der Abschalt- bzw. Hochfahrvorgänge reduziert werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines *H*₂-Speichers auf der Basis von Natriumalanat und dessen experimentelle thermische Kopplung mit einer

⁷Kraft-Wärme-Kopplung

⁸Tag-/Nacht-Betrieb und saisonale Unterschiede

HT-PEM Brennstoffzelle. Dadurch sollte der Nachweis der Funktion des Systems erfolgen.

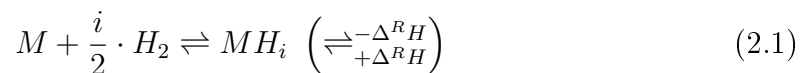
Die Forschungsarbeiten wurden vor allem im Rahmen eines IGF-Vorhabens in Zusammenarbeit mit zwei weiteren Forschungsinstituten durchgeführt. Das H_2 -Speichermaterial wurde vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr entwickelt, hergestellt und in Speicherbehälter eingebracht. Der Brennstoffzellen-Stack wurde vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH, Duisburg entwickelt.

Kapitel 2

Grundlagen der Metallhydride

2.1 Allgemeine Grundlagen

Metallhydride sind chemische Verbindungen, die aus Wasserstoff und einem oder mehreren Metallen der Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetalle bzw. Metallen aus der 3. Gruppe des Periodensystems bestehen. Die Reaktionsgleichung der Metallhydridbildung¹ bzw. seines Zerfalls kann nach Libowitz [LB77] und Buchner [Buc82] in folgender Form geschrieben werden:



Wie in Gleichung 2.1 zu sehen ist, wird bei der Hydridbildung Wärme frei und bei Zufuhr von Wärme kann aus der Verbindung der Wasserstoff wieder losgelöst werden. Nicht alle Metalle gehen stabile Verbindungen mit Wasserstoff ein. Metalle mit hoher Affinität zum Wasserstoff sind z.B. *La*, *Zr*, *Mg*, und *Ti*. Sie bilden unter anderen folgende Hydride: *LaH₂*, *ZrH₂*, *MgH₂* und *TiH₂* [ZÖ8]. Diese Metalle gehen auch intermetallische Verbindungen mit Metallen ein, die geringe Affinität zum Wasserstoff haben und im Verbund einer intermetallischen Verbindung den Wasserstoff absorbieren (bzw. desorbieren) können, indem sie ein entsprechendes Hydrid bilden. Solche hydrierbare Legierungen werden durch eine Buchstabenkombination *AB* bezeichnet, mit *A* für ein Metall mit hoher Affinität zum Wasserstoff, und *B* für ein Metall mit geringer bzw. keiner Affinität zum Wasserstoff. Zu den *B*-Metallen in

¹M: Metall, H: Wasserstoff, MH: Metallhydrid

der Legierung gehören vor allem Ni^2 , Mn^3 und Fe . Mit zwei Metallen A und B sind folgende AB -Legierungen möglich [Zö8], die den Wasserstoff absorbieren können:

- $AB_5 \Rightarrow LaNi_5$
- $AB_2 \Rightarrow ZrMn_2$
- $AB \Rightarrow TiFe$
- $A_2B \Rightarrow Mg_2Ni$
- $AB_3 \Rightarrow CeNi_3$
- $A_2B_7 \Rightarrow Y_2Ni_7$
- $A_6B_{23} \Rightarrow Y_6Fe_{23}$

In solchen Verbindungen ist Wasserstoff nicht an jede Komponente gleich stark gebunden. Wasserstoff geht z.B. mit Nickel in $LaNi_5H_6$ stärkere chemische Bindung als mit Lanthan ein, was an der Verteilung der Elektronendichten beobachtet wurde⁴. Außer $LaNi_5$ kann dieser Sachverhalt auch bei $ZrMn_2$, $TiFe$ und Mg_2Ni beobachtet werden [NYYM99].

Andere Kombinationen mit mehreren Metallen sind ebenfalls möglich:

$LaNi_{4,75}Al_{0,25}$ [Wan01] oder $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ ⁵ [Wan01], [Buc82].

Nach ihrer Struktur und der Art der Verbindungen können Metallhydride in folgende Gruppen eingestuft werden [WF11]:

- Interstitielle Hydride $\Rightarrow VH_2$

²Nickel bildet ein sehr instabiles Hydrid $NiH_{<1}$ [Zö8].

³Andere Metalle mit keiner H_2 -Affinität sind Übergangsmetalle der Gruppen V, VI und VII des Periodensystems, sowie Mo und W aus der vierten Gruppe, Pt aus der achten Gruppe und Ag aus der neunten Gruppe des Periodensystems der Elemente [Zö8].

⁴Im binären Hydrid LaH_2 ist die Anziehung zwischen dem La und H_2 viel stärker als zwischen Ni und H_2 in $LaNi_5H_6$. Im ersten Fall kommt es auf Grund der großen Energiedifferenzen der Elektronen im Valenzband zu Ausbildung von starker Ionenbindung. Im zweiten Fall befinden sich die Valenzbänder von Ni und H_2 in ihren Energieniveaus näher zueinander als zwischen La und H_2 . Zwischen Ni und H_2 kommt es auf Grund der „energetischen Nähe“ zu kovalenten Bindungen, die die Beziehung von H_2 zu La schwächen [MYNT02].

⁵Entstanden aus AB_2 -Material $TiMn_2$ [Wan01].

- Kovalente Hydride $\Rightarrow GeH_4^6$ und NH_3
- Ionische Hydride $\Rightarrow SrH_2$

In der ersten Gruppe befinden sich im beladenen Zustand die H_2 -Kerne in den Gitterzwischenplätzen der Metalle. Die Elektronen der H_2 -Atome tragen zu den „freien“ Elektronen des Metallgitters bei, weshalb das gebildete Metallhydrid, wie auch das Metall, elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die Metallhydride der anderen Gruppen sind entsprechend der Verbindungscharakteristik ionisch bzw. kovalent aufgebaut.

In Abbildung 2.1 ist die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff aus einem Metall in einem Druck-Konzentrations-Diagramm exemplarisch dargestellt. Im Bereich I-II

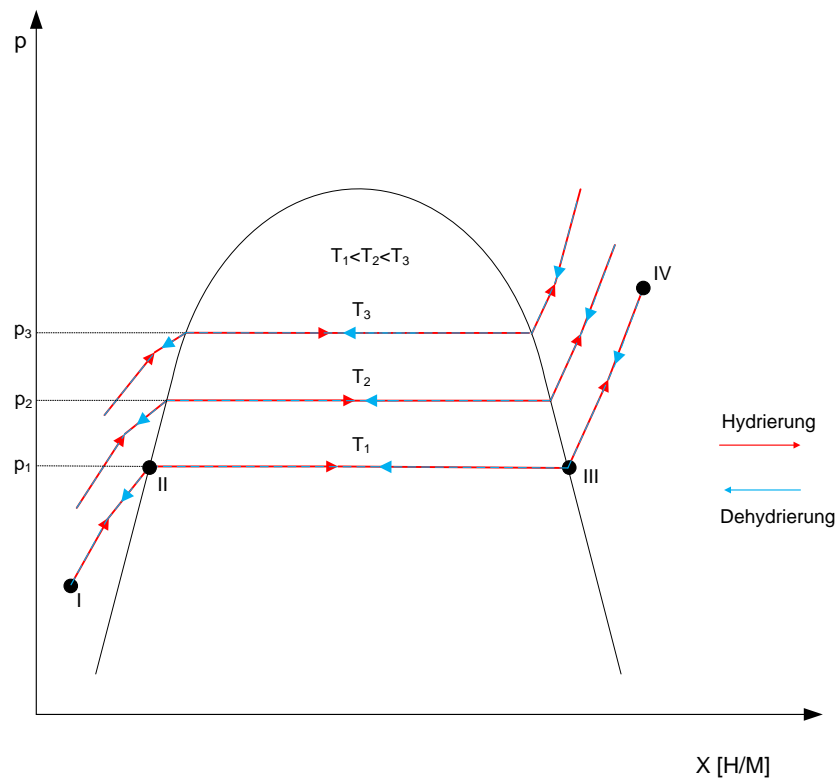


Abbildung 2.1: Druck-Konzentrationsverlauf in einem Metall-Wasserstoff-System

folgt der H_2 -Druck im System dem Gesetz von Sievert nach der Proportionalitätsbeziehung 2.2 [Kle07b].

$$X \propto \sqrt{p} \quad (2.2)$$

⁶Zu kovalenten Hydriden, jedoch nicht zu Metallhydriden gehören solche bekannten chemischen Verbindungen wie CH_4 und H_2O .

Im Bereich II-III löst sich Wasserstoff im Metallgitter bzw. er reagiert mit dem Metall. Auf Grund der Gibbschen Phasenregel nach Gleichung 2.3

$$F = K - P + 2 \quad (2.3)$$

gibt es in diesem Bereich nur einen Freiheitsgrad⁷, so, dass entweder Temperatur oder Druck während der Änderung der Wasserstoffbeladung X vorgegeben werden kann. Bei vorgegebenem Druck bzw. Temperatur bleiben diese Parameter während der Änderung der Wasserstoffbeladung konstant, wie in Abbildung 2.1 dargestellt wurde. In der Region III-IV folgt die Wasserstoffaufnahme in die Poren des gebildeten Metallhydrids.

Die Bildung bzw. der Zerfall einer Metall-Wasserstoff- Verbindung erfolgt bei einem bestimmten Druck-Temperatur Paar. In Abbildung 2.1 sind drei Isothermen T_1 , T_2 und T_3 mit entsprechenden Drücken p_1 , p_2 und p_3 dargestellt. Die entsprechenden Wertepaare p_1, T_1 , p_2, T_2 und p_3, T_3 können für ein Hydrid in ein van't Hoff Diagramm $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ übertragen werden. In Abbildung 2.2 ist ein van't Hoff Diagramm von verschiedenen Hydriden [Str07] zu sehen. Zur mathematischen Beschreibung der obigen Funktion wird aus den Gleichungen 2.4 und 2.5 die Formel 2.6 nach gebildet [Aki10]:

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

$$\Delta G = T \cdot R \cdot \ln p_{eq} \quad (2.5)$$

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.6)$$

In obiger Gleichung 2.6 ist die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur dargestellt mit Hilfe der Enthalpieänderung ΔH ⁸ und Entropieänderung ΔS und der idealen Gaskonstanten R , bei der Hydridbildung oder dem Zerfall. Die Steigung

⁷Hier sind zwei Komponenten vorhanden: das Metall und Wasserstoff. Es gibt dort drei Phasen: das Metall, den Wasserstoff und das Metallhydrid und somit ergibt sich nur 1 Freiheitsgrad. In den Bereichen I-II und III-IV gibt es jeweils zwei Phasen: das Metall und den Wasserstoff im ersten Fall oder das Metallhydrid und den Wasserstoff im zweiten Fall.

⁸Die Enthalpieänderung ΔH ist gleich der Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ und entspricht der Wärme, die zwischen der Umgebung und dem Hydrid übertragen werden muss. Nach Buchner [Buc82] ist die Hydridbildungsenthalpie ΔH_f^0 im Bereich II-III der Abbildung 2.1, ungefähr konstant, und kann zur thermischen Auslegungszwecken als $\Delta^R H$ für technische Anwendungen eingesetzt werden.

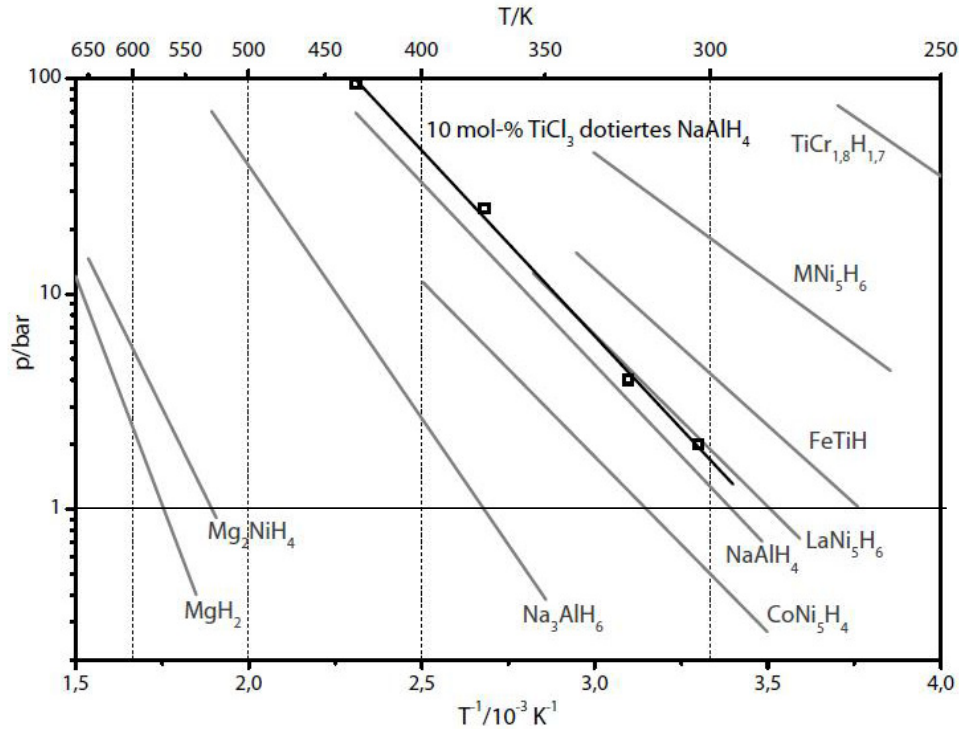


Abbildung 2.2: Van't Hoff Diagramm für verschiedene Metallhydride [Str07]

der sich im Diagramm ergebenden Geraden entspricht also $\frac{\Delta H}{R}$ und der Wert des Schnittpunktes der entsprechenden Geraden mit der Ordinate dem Ausdruck $-\frac{\Delta S}{R}$ ⁹ [Zö8].

Eine weitere Unterteilung der Metallhydride kann auf Grund ihrer Hydriertemperatur unternommen werden. Je nachdem, bei welcher Temperatur der Gleichgewichtsdruck von 1 bar (s. Abbildung 2.2) erreicht wird, werden sie in drei Gruppen unterteilt [BBM⁺00]:

- *Niedertemperaturhydride* erreichen den Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei einer Temperatur unterhalb von 50°C¹⁰
- *Mitteltemperaturhydride* erreichen den Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei einer Temperatur im Bereich $50^\circ\text{C} \leq t \leq 200^\circ\text{C}$

⁹Der Schnittpunkt mit der Ordinate $\frac{1}{T} = 0$ erfolgt bei einer theoretischen, unendlich hohen Temperatur.

¹⁰Die meisten Niedertemperaturhydride erreichen den Gleichgewichtsdruck im Temperaturbereich $-30^\circ\text{C} \leq t \leq 50^\circ\text{C}$, mit Ausnahmen von TiCr_2 , das 1 bar im Gleichgewicht bei -80°C erreicht.

- *Hochtemperaturhydride* erreichen den Gleichgewichtsdruck von 1 bar bei einer Temperatur größer 200°C

Zu den Niedertemperaturhydriden gehören demnach z.B. $LaNi_5H_6$, $FeTiH$ und das in dieser Arbeit betrachtete $NaAlH_4$. Zu den Mitteltemperaturhydriden gehört z.B. das Na_3AlH_6 ¹¹. Hochtemperaturhydride schließen Verbindungen wie MgH_2 und Mg_2NiH_4 ein.

Je höher die Temperatur, bei dem ein Gleichgewichtsdruck von 1 bar erreicht wird, desto höher ist im Allgemeinen die Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ ($\hat{=}\Delta H$ in Gleichung 2.6). Die Wahl eines geeigneten Speichermaterials hängt also von den vorhandenen Wärmequellen und -senken sowie deren Temperaturniveaus ab. Wird ein Metallhydrid mit dem Ziel der Wasserstoffspeicherung eingesetzt, dann ist eine hohe H_2 -Speicherkapazität, geringe Reaktionsenthalpie und niedriges Temperaturniveau gewünscht. Wenn dagegen ein Metallhydrid als Wärmespeichermaterial eingesetzt wird, dann ist eine hohe Reaktionsenthalpie bei entsprechender Temperatur und eine niedrige H_2 -Speicherkapazität von Bedeutung. Bei Einsatz von H_2 -Speichermaterialien in H_2 -Verdichtern, Kältemaschinen, Wärmepumpen und Wärmetransformatoren werden meistens Hydridsysteme verwendet, die aus zwei oder mehreren Materialien mit kombinierten Eigenschaften bestehen. Während es bei den Verdichtern und den Speichern um das Medium Wasserstoff selbst geht, ist bei den übrigen Anwendungen der Wasserstoff lediglich ein Betriebsmittel, das zum Erzielen eines Wärmetransports eingesetzt wird. In allen Anwendungen sind eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit sehr wichtig.

Alle Metallhydride erfahren bei ihren Bildungs- und Zerfallsreaktionen eine annähernd gleich große Änderung der Reaktionsentropie von $\Delta S \approx 130 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^{12}$ [ZÖ8]. Zum Einsatz von H_2 -Speichermaterialien bei umgebungsnahen Bedingungen, d.h. bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 300 K¹³, ist gemäß Gleichung 2.6 eine Reaktionsenthalpie von $\approx 40 \text{ kJ/kg}$ erforderlich [ZÖ8]. Hydride mit entsprechend höheren Enthalpien sind dann zu stabil für den Einsatz bei Umgebungsbedingungen; ist der Wert zu klein, sind die Hydride wiederum zu instabil

¹¹Zweite Stufe des Alanat-Zerfalls, s. Gleichung 2.10 im nächsten Kapitel.

¹²Dieser Wert entspricht der molaren Standardentropie von Wasserstoff. Wasserstoff gebunden an Metall hat praktisch keinen Freiheitsgrad [Ded08] und die Änderung der Gasentropie ist für die Entropieänderung des Wasserstoff-Feststoff-Systems maßgebend [SBF04]

¹³Die Änderung der freien Enthalpie ΔG (gleich der Reaktion-Gibbs-Funktion $\Delta^R G$) ist dann bei einer Temperatur von 300 K und einem Druck von 1 bar gleich null [BFS08], [ZÖ8].

und ihre Herstellung ist komplexer¹⁴, was den Einsatz in einer seriennahen Anwendung sicherlich erschwert.

Das reale Verhalten der Metallhydride weicht wie in fast allen praktischen Anwendungen vom idealen Verhalten ab. Sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Dehydrierung der Metallhydride kommt es häufig zu keinem waagerechtem Verlauf des Drucks im Bereich II-III (s. Abbildung 2.1). Dieses Verhalten wird dann mit der Angabe einer Steigung, dem Plateauneigungsfaktor m_{Pl} in Gleichung 2.7, beschrieben [SSS92]:

$$m_{Pl} = \left(\frac{d \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)}{dX} \right) \quad (2.7)$$

Die Bestimmung der Plateauneigung erfolgt in der Plateaumitte und das Auftreten der Plateauneigung ist auf Inhomogenitäten vor allem bei Mehrkomponenten-Hydriden im Herstellungsprozess zurückzuführen [Fri97]. Ein anderer Effekt, der in den meisten Fällen auftritt, ist die Ausbildung einer Druckhysterese¹⁵ bei den Reaktionen in der Region II-III. Das bedeutet, dass der tatsächliche Beladungsdruck des Wasserstoffs bei der Hydridbildung höher ist als der Druck, bei dem das Hydrid in der Rückreaktion zerfällt. Die Hysterese wird durch die Änderung der freien Energie beschrieben, die sich bei gegebener Temperatur aus dem Verhältnis der differierenden Drücken p_{Hydr} und p_{Dehydr} ergibt [Huo10], [SSS92]:

$$\Delta G_{Hys} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{Hydr}}{p_{Dehydr}} \right) \quad (2.8)$$

Die Entstehung einer Hysterese wird durch die Aufwendung der freien Enthalpie ΔG (nach Gleichung 2.8) verursacht, auf Grund von plastischen Verformungen im Hydridgitter, das bei der Hydrierung und Dehydrierung eine Volumenänderung erfährt [FP88]. Bei einer konstanten Temperatur sind die unterschiedlichen Drücke bei der Hydrierung und Dehydrierung nur dadurch zu erklären (s. Gleichung 2.3), dass sich ein zusätzlicher Parameter wie beispielsweise das Volumen des Systems ändert [Buc82]. Der Hystereseffaktor hängt von der Temperatur, von der Hydridzusammensetzung, vom H_2 -Volumenstrom bei der Hydrierung, von der Vorwärmtemperatur der Legierung vor der Hydrierung, von der Zyklierung und von der Partikelgröße ab [QN88]. Die Hysterese kann sich während der Hydrier-Dehydrier-Zyklen

¹⁴Es werden hohe Drücke und tiefe Temperaturen benötigt. Außerdem ist die Charakterisierung dieser Materialien problematisch.

¹⁵Neben der Druckhysterese treten auch Konzentrations- bzw. Temperaturhysteresen auf [QN88].

ändern, was z.B. mit dem Zerfall der Partikel und somit zusätzlichen Spannungen im Gitter einhergeht. In Abbildung 2.3 sind die Hysterese und die Plateauneigung schematisch in einem $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = f(X)$ Diagramm dargestellt.

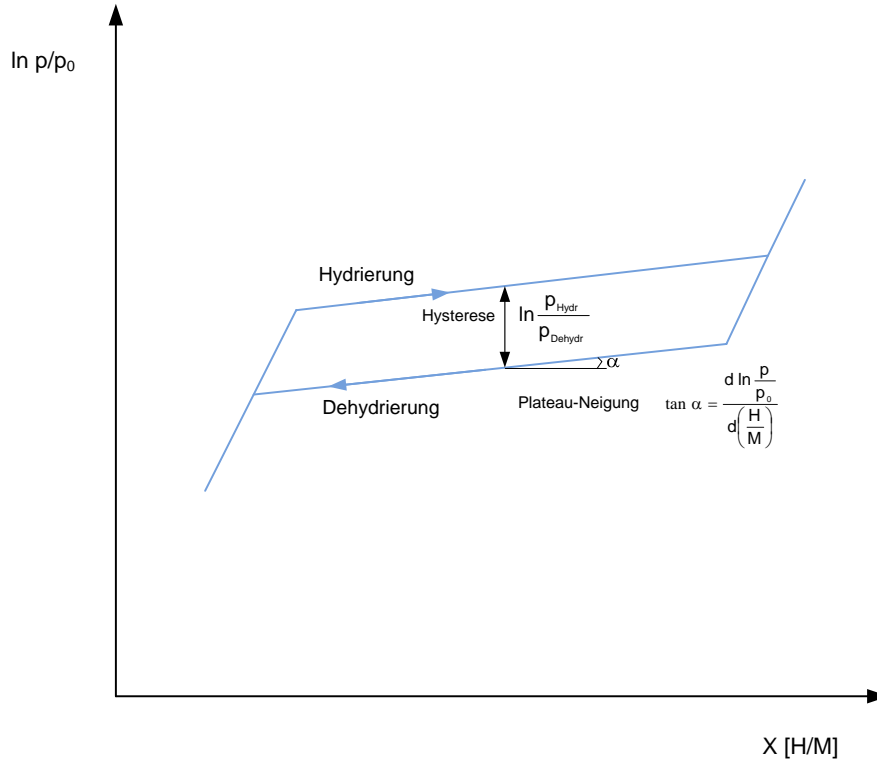


Abbildung 2.3: Hysterese und Plateauneigung im $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = f(X)$ Diagramm [SSS92]

Metallhydride weisen relativ schlechte Wärmetransporteigenschaften auf. Insbesondere die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} ¹⁶ erreicht nur Werte um 1 W/mK, und ist im Vergleich zu Wärmeleitfähigkeiten von Edelstahl mit 15 W/mK (Werkst.-Nr.1.4301 bei 20°C), Nickel 94 W/mK (bei 0°C), Aluminium 236 W/mK (bei 0°C) oder Kupfer 401 W/mK (bei 0°C) [VDI06] sehr niedrig.

In Tabelle 2.1 sind die effektiven Wärmeleitfähigkeiten verschiedener H_2 -speichernder Materialien in hydrierter und dehydrierter Form, mit und ohne Einfluss des porenfüllenden Gases, dargestellt. Wie am Beispiel von HWT 5800 und $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ zu sehen ist, hängt die effektive Wärmeleitfähigkeit sehr stark vom Druck des Ga-

¹⁶Die Wärmeleitfähigkeit von Metallhydridschüttungen ist in der Größenordnung 100...1000-fach kleiner als die Wärmeleitfähigkeit der Feststoffpartikel selbst[Buc82]. Die effektive Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus den Beiträgen der Wärmeleitfähigkeitswerte von Pulver (Feststoff) und dem in den Poren eingeschlossenen Gas zusammen.

Tabelle 2.1: Wärmeleitfähigkeit von ausgewählten Metallhydriden und von Metallhydridpräkursoren

Materialien	Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} [W/m·K]
Mg_2NiH_4 ¹	0,56
$MgH_{1,8}$ ²	0,8
$LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ ³	0,01 ... 0,9
$Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5} \Rightarrow$ HWT 5800 ⁴	0,04 ... 1,2
$TiFe$ ⁵	1,28
$TiFe$ ⁶	1,45
$TiFe + 5\%Al$ ⁶	6,14
$TiFe + Mg - Matrix$ ⁶	10,84
$NaAlH_4$ ⁷	0,5 ... 0,68

¹ $p_{H_2} = 1$ bar; $T = 298$ K [Buc82]

² $p_{H_2} = 1,01$ bar; $T = 313,15$ K [IKO82]

³ $p_{H_2} = 0,001$ bar ... 1 bar; $T = 293,15$ K [HK98]

⁴ $p_{H_2} = 0,001$ bar ... 1 bar; $T = 293,15$ K [HK98]

⁵ $p_{H_2} = 1$ bar; $T = 298$ K [Buc82]

⁶ unter 2800 bar zum Compact verdichtet; Vacuum; $T = 298$ K [Buc82]

⁷ $p_{H_2} = 1,2$ bar ... 91,2 bar; Temperatur unbekannt (vermutlich Umgebungstemperatur) [DKRG05]; weitere Angaben zu Wärmeleitfähigkeit des Natriumalanats im nächsten Kapitel

ses in den Partikelzwischenräumen ab. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ist relativ hoch¹⁷ und nimmt auf Grund von steigendem Druck und damit Anzahl der Moleküle (bei konstanter Temperatur) in den Poren des Pulvers im hohen Maße an der Wärmeübertragung teil¹⁸. Die effektive Wärmeleitfähigkeit von gasgefüllten Schüttungen hängt außer vom Gasdruck auch von der Temperatur, von der Porosität (Schüttungsdichte), vom porenfüllenden Gas, von den Partikeln (Partikelform und Partikelmaterial) und bei reagierenden Stoffsystemen von der vorliegenden Phase ab [ZS70], [HK98], [DKRG05].

Die effektive Wärmeleitfähigkeit von Pulvern kann entweder durch deren Verdichtung zu sogenannten *Compacts* oder durch ihre Vermengung mit anderen Materialien hoher Wärmeleitfähigkeit verbessert werden (s. intermetallische Verbindung *TiFe* in

¹⁷Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff beträgt bei 1 bar und 25°C 0,1807 W/m·K, wogegen die Wärmeleitfähigkeiten von Helium 0,1536 W/m·K und von Luft 0,0261 W/m·K betragen [VDI06].

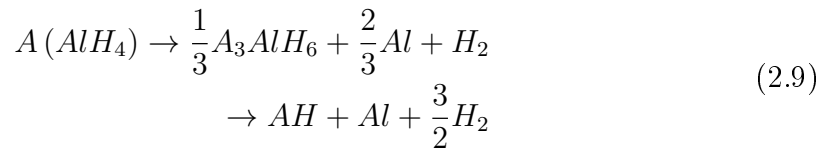
¹⁸Smoluchowski-Effekt, der bei Knudsen-Zahlen Kn im Bereich von $10 > Kn > 0,01$ auftritt. Die Knudsen-Zahl Kn ist definiert als das Verhältnis der freien Weglänge der Gasmoleküle Λ zur charakteristischen Länge l . Die charakteristische Länge l kann z.B. durch die charakteristische Porengröße definiert sein [HK98].

Tabelle 2.1). Andere Möglichkeiten, die Wärme gleichmäßiger und schneller¹⁹ zu verteilen, ist der Einsatz von wärmeleitenden Strukturen wie Drähte, Metallschäume, Rippen oder Formkörper [AWW91], [Gro93], [Hö4], [MATA07].

2.2 Komplexe Hydride

Die komplexen Hydride setzen sich aus einem Metallkation und einem anionischen Komplex zusammen, der Wasserstoff enthält [Sch09b]. Der „Anion-Komplex“ kann beispielsweise das AlH_4^- oder das BH_4^- sein, in dem Wasserstoff kovalent gebunden ist [BGF⁺10]. Diese Hydride weisen höhere H_2 -Speicherkapazitäten als die interstitiellen Hydride auf. Das $LiBH_4$ z.B. weist mit 18,4 Mass.% die höchste gravimetrische H_2 -Speicherkapazität von den komplexen Hydriden überhaupt auf, wenn von $Be(BH_4)_2$ (20,7 Mass.%) wegen der Toxizität von Beryllium abgesehen wird [SBF04].

Der Zerfall der Alanate (mit dem komplexen AlH_4) kann allgemein nach folgender Gleichung 2.9 wiedergegeben werden:



Für A werden Alkalimetalle wie in $LiAlH_4$, $NaAlH_4$ und $KAlH_4$ eingesetzt [Zö8]. Für die mit Erdalkalimetallen gebildeten komplexen Hydride wie z.B. $Mg(AlH_4)_2$, $Ca(AlH_4)_2$ und $Sr(AlH_4)_2$ kann keine allgemeine Reaktionsgleichung für den Zerfall angegeben werden, weil die Zwischenschritte für die entsprechenden Elemente unterschiedlich sind [SBF04]. Stabile komplexe Metallhydride werden mit den Alkali-, Erdalkali- und mit Seltenen Erden-Metallen gebildet, während mit den Übergangsmetallen keine stabilen Verbindungen hergestellt werden können [WF11].

In der Forschung wurden zahlreiche Publikationen auf dem Gebiet der komplexen Hydride veröffentlicht [BFS09], [SLDH07], [JJJ10], [ONE⁺07], [YSWS10] und [BFS08]. Eine Zusammenstellung der Charakteristika von ausgesuchten Hydriden

¹⁹Beim instationärem Wärmetransport, wie z.B. beim Aufheizen oder Abkühlen eines Systems, ist die Temperaturleitfähigkeit a von Bedeutung $\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 T$ [BS08]. Die Temperaturleitfähigkeit setzt sich aus den Stoffeigenschaften λ , ρ und c zu $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$ zusammen. Die Verdichtung des Materials führt zur Erhöhung sowohl von λ als auch von ρ , was im Endeffekt bei überwiegender Dichte ρ zu einer Absenkung von a und somit Verlangsamung des Wärmetransports führt.

(komplexe Metallhydride sowie ein AB_5 und ein binäres Hydrid zum Vergleich) gibt Tabelle 2.2 wieder. In der Tabelle ist zu sehen, dass die komplexen Hydride im Allge-

Tabelle 2.2: Vergleich der Eigenschaften von ausgesuchten Hydriden

	\tilde{M} [g/mol]	x_{max} [Mass. %]	$\Delta^R H$ [kJ/mol]	$t_{Des.-Start}$ [°C]	Reversibilität
$NaAlH_4$ ^{1,3,6}	54,00	7,4	37	230	(+)
Na_3AlH_6 ^{1,3,6}	102,00	5,9	47	265	(+)
$Mg(AlH_4)_2$ ^{1,2,6}	86,33	9,3	41	110-130	(-)
$LiBH_4$ ^{1,3,6}	21,78	18,5	67,44	320	(+)
$NaBH_4$ ^{1,5,6}	37,83	10,7	90	450	(-)
$LiAlH_4$ ^{1,5,6}	37,95	10,5	18	170	(-)
$LaNi_5H_{6,5}$ ^{3,5,7}	438,98	1,5	30,8	50	(+)
MgH_2 ^{4,7}	26,33	7,6	75	50	(+)

¹ [BFS09]

² [JJJ10]

³ [YSWS10]

⁴ [BRS90]

⁵ [BGF⁺10]

⁶ [WF10]

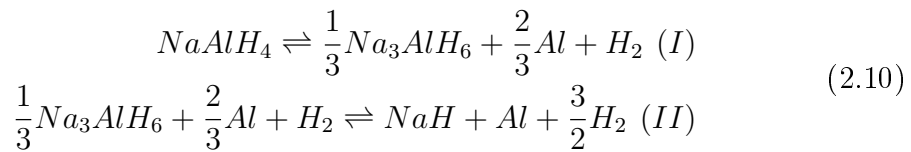
⁷ eigene Berechnung der Molmasse

meinen höhere gravimetrische H_2 -Speicherkapazitäten als interstitielle oder ionische Hydride aufweisen. Eine vollständige H_2 -Freisetzung erfolgt nicht immer bei konstanten Bedingungen. Zum Beispiel erfolgt die Zersetzung des komplexen Hydrids $LiBH_4$ in mehreren Schritten, und bei 600°C werden lediglich 9 Mass.% des Wasserstoffs frei. Die Beladung dieses Hydrids ist sehr langsam und findet bei anspruchsvollen Bedingungen von 200 bar und 690°C statt [WF10]. Die Desorptionstemperaturen in Tabelle 2.2 gelten für die Hydride ohne katalytisch wirkende Dotierungen. Die gravimetrischen H_2 -Speicherkapazitäten geben die maximalen Werte an. Das $NaAlH_4$ z.B. wird reversibel bis zu einer gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität von 5,5 Mass.% zersetzt. Das als Folge des Reaktionsverlaufs entstehende NaH kann erst bei Temperaturen oberhalb von 450°C weiter reagieren [WF10]. Das $NaAlH_4$ wurde als einziges H_2 -speicherndes Material für technische Anwendungen vorgeschlagen, weil es bei günstigen thermodynamischen Bedingungen reversibel de- und rehydriert werden kann [Sch09b].

Eine besondere Stellung in der Gruppe der komplexen Metallhydride nimmt das Natriumalanat $NaAlH_4$ ein. Die erstmalige Synthese des Materials fand im Jahr 1955 durch Finholt et al. statt [JJJ10]. Bahnbrechende Arbeit leistete die Arbeitsgruppe von Bogdanovic mit der Entdeckung der katalytischen Wirkung von *Titan* am Beispiel von $\beta-TiCl_3$ und $Ti(OBu)_4$ ²⁰ [BS97]. Dadurch konnte die Temperatur,

²⁰Spätere Untersuchungen von Gross et al. haben gezeigt, dass bei Verwendung von organischen

bei der eine deutliche H_2 -Entwicklung stattfand (relativ gute Kinetik), gesenkt werden. Bei undotiertem Natriumalanat kommt es zu einer deutlichen H_2 -Entwicklung erst bei Temperaturen über 230°C [BBM⁺00]. Die Phase NaAlH_4 schmilzt bei 183°C [BBM⁺00]. Dabei entsteht die Phase $\alpha - \text{Na}_3\text{AlH}_6$ und feinverteiltes Al . Beim Einsatz einer Ti -Dotierung zerfällt das NaAlH_4 relativ schnell in der ersten Reaktionsstufe bereits bei Temperaturen $> 100 - 120^\circ\text{C}$ [BBM⁺00]. Die zwei Reaktionsstufen der Natriumalanat-Zersetzung (links nach rechts) bzw. -Bildung (rechts nach links) sind in Gleichung 2.10 dargestellt.



Wie bei Bogdanovic et al. [BBM⁺00] angegeben betragen die Reaktionsenthalpien für die Reaktion I 37 kJ/mol und für die Reaktion II 47 kJ/mol ²¹.

Das NaAlH_4 war ein bevorzugtes Material, das bei günstigen thermodynamischen Bedingungen reversibel de- und rehydriert werden kann und gleichzeitig relativ hohe gravimetrische Speicherdichte aufweist. Es wurde jedoch im Jahr 2007 von der US-amerikanischen DOE MHCoe²² als „No-Go Material“ für mobile Anwendungen vor allem auf Grund einer nicht ausreichenden Speicherkapazität²³ eingestuft [Kle07a]. Für die Kombination des Speichermaterials mit einer HT-PEM Brennstoffzelle ist dieser Ausschluss jedoch irrelevant, da diese Brennstoffzelle im mobilen Bereich im Antriebsstrang voraussichtlich ebenfalls nicht eingesetzt wird²⁴. Deswegen ist der Einsatzbereich für diese Systeme im stationären Bereich, wie z.B. in der Hausenergieversorgung, zu sehen.

Durch den Einsatz der Ti -Dotierung im Natriumalanat reduziert sich entspre-

Präkursoren wie $Ti(Obu'')_4$ und $Zr(OPr')_4$ Anteile von Kohlenwasserstoffen im entwickelten H_2 gefunden wurden, was im Falle des Betriebs mit einer PEM-Brennstoffzelle zu Bildung von CO und anschließender Desaktivierung des Pt-Katalysators der Anode führen könnte [GTJ02].

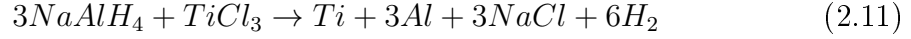
²¹bezogen auf die Stoffmenge von Wasserstoff

²²Department of Energy Metal Hydride Center of Excellence

²³Die theoretische Speicherkapazität des Natriumalanats beträgt maximal 5,5 Mass.%. Nach den neuen Zielen für Wasserstoffspeicher von US DOE soll im Jahr 2015 eine Speicherkapazität eines H_2 -speichernden Systems von 5,5 Mass.% erreicht werden. Die endgültige Systemspeicherkapazität soll zukünftig 7,5 Mass.% betragen (s. Tabelle 2.5 im nächsten Kapitel).

²⁴Der unbestrittene Vorteil der HT-PEM ist der Umsatz von H_2 in Gasgemischen (Reformat) mit relativ hohem CO -Anteil (bis 3 Mol.% [LHG⁺03]). Auf die Brenngaserzeugung an Bord von Fahrzeugen (Pkws) wurde mittlerweile verzichtet.

chend der Menge des Zusatzes die gravimetrische H_2 -Speicherkapazität im Speichermaterial. Die Reaktion des Natriumalanats mit dem Dotierstoff erfolgt, wenn das Titan z.B. als $TiCl_3$ dem Speichermaterial zugesetzt wird, nach Gleichung 2.11 [SBFS06].



Dieser Gleichung ist zu entnehmen, dass pro Mol der eingesetzten Dotierung $TiCl_3$ 3 Mol $NaAlH_4$ für die H_2 -Speicherung nicht mehr zur Verfügung stehen²⁵ und inertes $NaCl$ als Ballast entsteht. Die kalkulatorische Abhängigkeit der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität von der Dotierstoffmenge wurde bei Streukens et al. [SBFS06] dargestellt und die Ergebnisse gibt die Tabelle 2.3 wieder.

Tabelle 2.3: Abnahme der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität auf Grund der Dotierstoffmenge

ψ_{TiCl_3} [Mol. %]	0,5	2	4	10	17,5	25
x_{H_2} [Mass. %]	5,4	5,0	4,6	3,3	2,0	0,95

Die durchgeführten Experimente zeigten jedoch, dass die errechneten Kapazitäten nicht erreicht werden können [BBM⁺00], [LG04]. Bei Luo et al. wurde beispielsweise bei 4 Mol. % $TiCl_3$ eine gravimetrische H_2 -Speicherkapazität von 3,9 Mass. % erreicht [LG04]. Außer des bereits erwähnten Einflusses auf die Minderung der Speicherkapazität auf Grund der Reaktion des Alanats mit der Dotierung nach Gleichung 2.11 wurde festgestellt, dass bei der Rehydrierung die $NaAlH_4$ -Phase nur zu 75% gebildet wird und „Reste“ von Na_3AlH_6 und Al vorliegen [LG04]. Bogdanovic et al. berichteten [BBM⁺00], dass bei 5%-iger Dotierung mit $TiCl_3$ in der ersten Dehydrierung 4,75 Mass. % und nach dem zweiten Zyklus 2,85 Mass. % bei gleichen Dehydrierbedingungen erreicht wurden.

Der Einsatz einer katalytisch wirkenden Substanz beeinflusst auch die Lage des Plateaudrucks wie in Abbildung 2.4 am Beispiel der Dotierung mit $TiCl_3$ zu sehen ist. Darin sind die Druck-Speicherkapazität-Isothermen in Abhängigkeit von der $TiCl_3$ -Konzentration bei 160°C von Streukens [Str07] dargestellt. Die Plateaus im rechten Bereich entsprechen dem Zerfall von $NaAlH_4$ und im linken Bereich der Zersetzung von Na_3AlH_6 . Die Gleichgewichtsdrücke sind von der Dotierungsmenge abhängig, wie im Diagramm dargestellt wurde, und steigen mit zunehmender $TiCl_3$ -Beladung an. Neben den Drücken der dotierten Proben ist der Gleichgewichtsdruck

²⁵6 Mol H_2 gehen im Herstellungsprozess nach Gleichung 2.11 verloren.

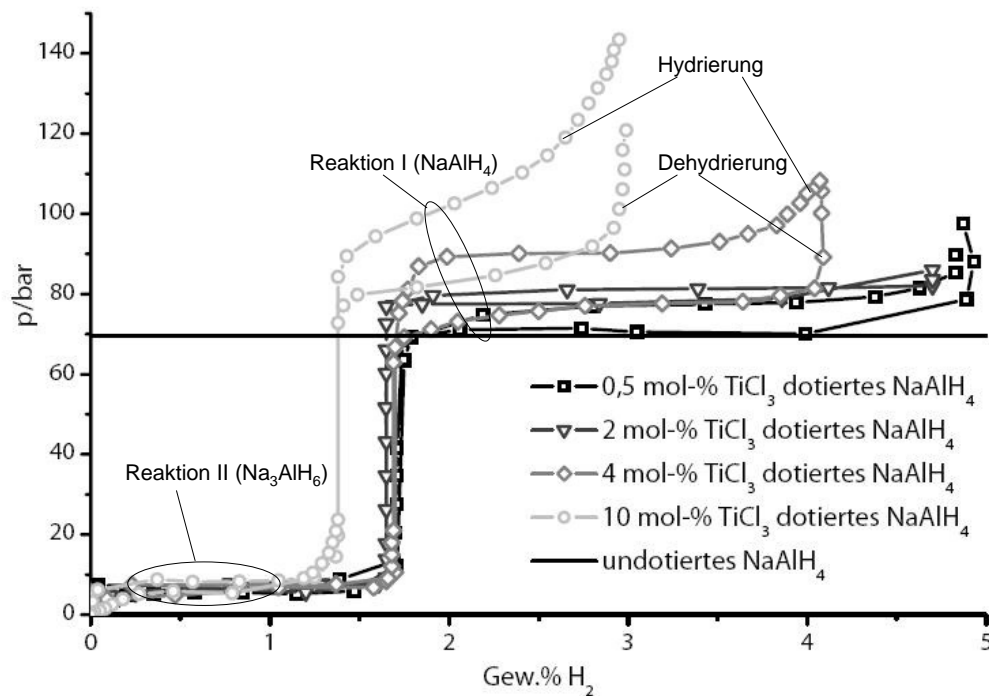


Abbildung 2.4: p - x -Isothermen bei 160°C abhängig von der TiCl_3 -Konzentration. Zwei Kurven je Dotierung. Druckverläufe bei höheren Druckwerten entsprechen dem Hydrier- und bei den niedrigen Druckwerten dem Dehydrierverlauf.

von ≈ 70 bar vom undotierten Alanat bei 160°C als waagerechte Linie zu sehen. Dieser Wert ist zwar niedriger als bei den dotierten Proben, aber die Zeit, die vergeht, um diesen Wert zu erreichen, ist entsprechend der niedrigen Kinetik relativ lang²⁶. Deswegen ist undotiertes Alanat für technische Anwendungen nicht akzeptabel. Der Druck von undotiertem NaAlH_4 , bei dem eine schnelle H_2 -Entwicklung stattfindet, beträgt 155,5 bar bei 230°C [BFS08]. Durch die Zugabe der Dotierung wird die Reaktionskinetik bei niedrigen Drücken (Temperaturen) besser; dafür sinkt jedoch die gravimetrische H_2 -Speicherkapazität, wie in Abbildung 2.4 zu sehen ist (s. auch Tabelle 2.3). Die Gleichgewichtsdrücke von Na_3AlH_6 (Reaktion II nach Gleichung 2.11) werden bei unterschiedlichen Dotierungsmengen nicht so stark beeinflusst (s. Abbildung 2.4). Die Gleichgewichtsdrücke ändern sich kaum, wenn bei gleicher Temperatur wie z.B. bei 160°C gleiche Mengen der Dotierung jedoch in Form von $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ zugesetzt werden [SBFS06]. Wie in Abbildung 2.4 zu sehen ist, steigt vor allem der Hydrierdruck, wenn die Dotiermenge erhöht wird. Der Unterschied des

²⁶Streukens hat zum Erreichen des Gleichgewichts von undotiertem NaAlH_4 bei 160°C nach Abbildung 2.4 sechs Wochen benötigt [Str07].

Gleichgewichtsdrucks bei 127°C (400 K) zwischen einem undotiertem und einem mit 10 Mol.% $TiCl_3$ dotiertem Alanat beträgt ca. 10 bar (vgl. Abbildung 2.2) [Str07].

Die Dotierung des Alanats kann nach Bogdanovic et al. [BFS08] auf unterschiedliche Weise erfolgen:

1. Dotierung von bereits synthetisiertem $NaAlH_4$ mit entsprechenden Mengen des katalytisch wirkenden Ti
2. Direkte Synthese von NaH , Al und H_2 in Anwesenheit von Ti
3. Hydrierung einer Al - Ti -Legierung zusammen mit NaH oder Na

In der Praxis wurde das Alanat sehr häufig mit der Dotierung $TiCl_3$ nach der zweiten Methode im Prozess des Kugelmahlens hergestellt. Das scheint auch die effizienteste Produktionsmethode zu sein [BFS08]. Außer Ti wurden weitere mögliche Dotierungen wie Zr , Fe , V , Sc , Ce und Pr untersucht [WF10], [BBM⁺00], [BFP⁺09]. Obwohl Ce -dotiertes Alanat eine sehr gute Kinetik aufweist und über mehr als 80 Zyklen mit einer H_2 -Speicherkapazität von 4 Mass.% stabil bleibt [BFP⁺09], blieb $TiCl_3$ die bevorzugte Dotierung [WF10]. Natriumalanat, dotiert mit 2 Mol.% $Ti(OBu)_4$, wurde von Srinivasan et al. [SBH⁺04] und Sun et al. [SSCJ04] bei ähnlichen Bedingungen 100 Mal zyklisiert, und im ersten Fall betrug die H_2 -Speicherkapazität nach Beendigung der Tests 3,4 Mass.% und im zweiten Fall 3 Mass.%.

Im Diagramm 2.5 sind die Gleichgewichtsdrücke der beiden Phasen $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet, wobei die linken Kurven die Zersetzung von $NaAlH_4$ und die rechten die Zersetzung von Na_3AlH_6 darstellen. Die obere Kurve des jeweiligen Kurvenpaares ist der Gleichgewichtsdruck bei der Hydrierung, der untere der Dehydrierung. Die Hysterese ist wie in diesem Diagramm zu sehen relativ gering (vgl. dazu Diagramm 2.4). In Tabelle A.5 im Anhang A.9.1 sind die Gleichgewichts-Zahlenwerte²⁷ für beide Phasen $NaAlH_4$ und Na_3AlH_6 aufgelistet. Das Diagramm 2.5 wurde aus PCI-Messungen von Bogdanovic et al. [BBM⁺00] erstellt, die bei der Hydrierung/Dehydrierung von $NaAlH_4$ aufgenommen wurden, das mit 2 Mol.% $Ti(OBu)_4$ dotiert worden ist. Auf Grund von fehlenden Gleichgewichtsdaten für eine Dotierung mit 4 Mol.% $TiCl_3$, werden in dieser Arbeit die Kinetikberechnungen mit Gleichgewichtsdrücken aus dem vor-

²⁷Die Werte entsprechen der Hydrierkurve der jeweiligen Stufe und sie wurden dem Diagramm 2.5 entnommen.

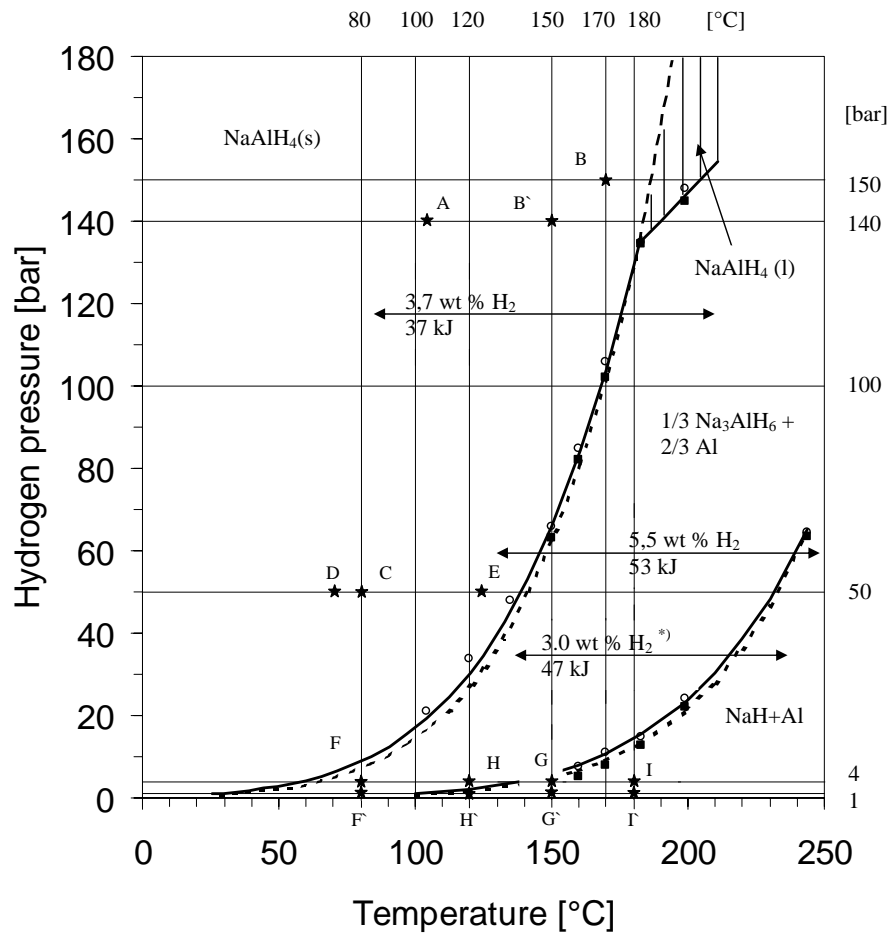


Abbildung 2.5: p - T -Diagramm für Ti-dotiertes Alanat (2 Mol.% $Ti(OBu)_4$) [MPI]

handenen Diagramm 2.5 bzw. aus der Tabelle A.5 im Anhang A.9.1 berechnet²⁸. Die Kinetik der $NaAlH_4$ -Reaktionen wird in den Kapiteln 5.1.1 und 4.4.1 näher besprochen.

Eine wichtige Eigenschaft von Natriumalanat ist, dass es während der Hydrierung/Dehydrierung das Volumen ändert. Während der ersten Reaktionsstufe nach Reaktionsgleichung 2.10 verringert sich das Material-Volumen um ca. 30 % und bei der zweiten Stufe erhöht sich wiederum das Volumen um ca. 14 %, was zu einer Gesamtabnahme des Volumens von 16 % führt [SGT+02b]²⁹. Bei der Beladung der

²⁸Der Unterschied zwischen den Gleichgewichtsdrücken bei 30°C von undotiertem und beispielsweise mit 10 Mol.% $TiCl_3$ dotiertem Alanat beträgt ca. 0,2 bar [Str07] und bei 127°C ca. 25 bar (s. Diagramm in Abbildung 2.2).

²⁹Eigene Messungen mit Intrusion von N_2 aus einem Referenzvolumen nach der Hydrierung und nach der Dehydrierung haben eine Volumenänderung von 14,5% im Prototyp II ergeben.

Speicherbehälter mit Natriumalanat ist es daher wichtig, dass das Material im hydrierten Zustand vorliegt, damit keine Schäden am Reaktor durch Expansion des Speichermaterials auftreten [GTJ02], [BH87], [Bro85].

Tabelle 2.1 zeigt, dass das Natriumalanat, wie alle Metallhydride eine relativ schlechte effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} aufweist. Der Wert der Wärmeleitfähigkeit hängt unter anderem vom H_2 -Druck und von der vorliegenden Phase ab [DKRG05]. Diese Abhängigkeit ist in Tabelle 2.4 nach Dedrick et al. dargestellt [DKRG05]. Die höchsten λ -Werte werden bei hohen Drücken im dehydrierten Zu-

Tabelle 2.4: Wärmeleitfähigkeit von Natriumalanat abhängig vom Gasdruck und von der vorliegenden Phase [DKRG05]

Phase	Druckbereich bar	Wärmeleitfähigkeit $\lambda^W/m\cdot K$
$NaH + Al(H_2)$	1,01 ... 33,4	0,7 ... 0,95
$NaH + Al(He)$	1,01 ... 91,2	0,63 ... 0,92
Na_3AlH_6	1,2 ... 24,3	0,52 ... 0,7
$NaAlH_4$	1,2 ... 91,2	0,5 ... 0,68

stand erreicht, wenn die größten Mengen an freiem Aluminium vorliegen. Die niedrigsten Werte der Wärmeleitfähigkeit weist die Phase $NaAlH_4$ auf [DKRG05]. Christopher [Chr06] hat für einen Wasserstoffdruck im Bereich von 1 ... 100 bar von $NaAlH_4$ einen Wärmeleitfähigkeitswert zwischen 0,4 ... 0,6 W/mK gemessen. Eine andere Einflussgröße auf die Wärmeleitfähigkeit von Natriumalanat, die bei Dedrick et al. [DKRG05] untersucht wurde, ist die Temperatur. Im Bereich von 22 ... 130°C bei einem konstanten Druck änderte sich der λ -Wert um $< 6\%$. Wie bei Zehner und Schlünder [ZS70] beschrieben ist die effektive Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen von deren Porosität abhängig³⁰. Je höher die Porosität desto niedriger die Wärmeleitfähigkeit, weil mehr Gas mit einer normalerweise schlechteren Wärmeleitfähigkeit in den Poren vorhanden ist. Deswegen sollten die Schüttdichten so hoch wie möglich sein, ohne jedoch den Stofftransport in den Poren zu verhindern.

³⁰Die Porosität ändert sich bereits auf Grund einer Änderung des Materialvolumens.

2.3 Metallhydride als Wasserstoffspeicher

Metallhydride können auf Grund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen der Technik eingesetzt werden. Bekannte Anwendungen mit Metallhydriden sind:

- Wasserstoffspeicher [Buc82], [Ant03], [MR06], [MATA07], [LM11], [USW⁺11]
- Wasserstoffverdichter [Rö1], [LWD⁺10]
- Wärmepumpe [WG99a], [Wil02]
- Kältemaschine [Kle07b], [Lin10]
- Wärmetransformator [Wer93], [IG95], [WG99b]
- Wärmespeicher [Str92], [Rei98], [Hö4]
- Gasreiniger [BH87], [Lyn91]
- Reduktionsmittel [FBS47]

Das meistbekannte Einsatzgebiet der Metallhydride ist die Speicherung von Wasserstoff.

Im maritimen Bereich existieren seit mehreren Jahren MH-Wasserstoffspeicher-Brennstoffzellen-Systeme, die in U-Booten erfolgreich eingesetzt werden. Als Beispiel hierfür können die U-Boote der Klasse 212A oder 214 der Howaldtswerke-Deutsche Werft (*HDW*) aufgeführt werden [PHTH06][Hau08]. Diese Fahrzeuge sind mit einem Niedertemperatur PEM-Brennstoffzellen-System (neun Module von 30 kW bis 40 kW in der 212A Klasse oder zwei Module a 120 kW in der 214 Klasse) von *Siemens* ausgestattet. Der Wasserstoff ist in einem Metallhydrid (Eisen-Titanat) und der Sauerstoff in flüssiger Form gespeichert. Durch dieses Energieversorgungssystem ist es möglich, ein nichtnuklear betriebenes U-Boot während mehrerer Tage unter der Wasseroberfläche betreiben zu können. Durch den Einsatz dieser Technik wird nicht nur der außenluftunabhängige Aufenthalt im Operationsgebiet verlängert, sondern auch die Entdeckungsmöglichkeit deutlich verringert. Die Brennstoffzelle setzt den Wasserstoff bei ca. 80°C fast geräuschlos um, weshalb mittels Infrarot- bzw. Sonartechnik das Fahrzeug auf Grund der verminderten Signaturen weitgehend unentdeckt bleibt. In diesem Fall sind die meist an militärische Zwecke gebundenen Vorteile so dominierend, dass die restriktiven Grenzen, wie die Beladungszeit (1,5

Tage [Hau08]) oder die gravimetrische Speicherdichte (s. automobiler Bereich), hier kaum eine Rolle spielen.

Im mobilen Bereich wurden Metallhydride als „Kraftstoffspeicher“ zur H_2 -Versorgung entweder eines H_2 -Verbrennungsmotors oder einer Brennstoffzelle diskutiert [Buc82]. Die Energieumsetzung in einem Antriebssystem mit einer Brennstoffzelle ist komplexer, da hier die Brennstoffzelle die elektrische Energie zum Antrieb eines Elektromotors zur Verfügung stellt. Das kann auch indirekt via Speicherung der elektrischen Energie in einem Batteriesystem erfolgen [ELMR07]. Beginnend mit dem Jahr 1973 wurden in den USA, in Russland, Japan und in Deutschland Fahrzeuge (PKW, Kleinbusse) mit in Metallhydriden gespeicherten Wasserstoff gebaut [Fra09]. Werden die H_2 -Antriebe durch die Speicherung des Wasserstoffs an Bord des Fahrzeugs realisiert, dann muss die H_2 -Versorgung mittels Tankstellen realisiert werden. Um das zu umgehen, wurden Reformersysteme untersucht, die vorhandene Kraftstoffe, wie Benzin oder Diesel, im Fahrzeug umsetzen. Solche Systeme bringen jedoch kaum Vorteile bzgl. der Energieeinsparung und des CO_2 -Ausstoßes [ELMR07]. In der letzten Zeit werden solche Systeme für den Automobilbereich daher nicht mehr untersucht.

Das US-amerikanische DOE (Department of Energy) gibt unter anderem Ziele vor, die ein H_2 -Speichersystem erfüllen muss, um im automobilen Bereich eingesetzt zu werden. Die Entwicklung der Vorgaben ist in Tabelle 2.5 wiedergegeben [DOE09]. In dieser Tabelle ist eine deutliche Reduktion der alten Ziele aus dem Jahr 2003 gegenüber den neu aufgestellten Anforderungen im Jahr 2009 zu sehen. Die notwendige

Tabelle 2.5: Zielgrößen der H_2 -Speichersysteme im Automobilbereich [DOE09]

char. Größe	Einheiten	alte Ziele		neue Ziele		
		2010	2015	2010	2015	endgültig
grav. Kapazität	Mass. %	6	9	4,5	5,5	7,5
vol. Kapazität	$\frac{kg}{m^3}$	45	81	28	40	70
H_2 -Temperatur	$^{\circ}C$	-40/85	-40/85	-40/85	-40/85	-40/85
Kosten	$\frac{\$}{kWh}$	4	2	-	-	-
Füllzeit	min	3	2,5	4,2	3,3	2,5

Änderung der Zielvorgaben ist auf die mangelnde Erfahrung mit Brennstoffzellensystemen im Automobil-Sektor im Jahr 2003 zurückzuführen. Die alten Ziele im Jahr 2015 bezogen sich auf konventionelle Verbrennungsmotoren auf Basis von Ben-

zin. In der Tabelle 2.5 sind nur einige Zielgrößen dargestellt. Insgesamt sind mehr als 20 Spezifikationen solcher Speichersysteme zu finden und in mehreren Gruppen zusammengefasst:

- Speicherdichten
- Kosten
- Betriebsbedingungen
- Lebensdauer
- Belade- und Entlade-Geschwindigkeiten
- Reinheitsgrad des Wasserstoffs (aus dem Speichersystem)
- Sicherheits- und Umweltaspekte

Diese Bedingungen müssen gleichzeitig erfüllt werden und gelten im gesamten Einsatzzeitraum des Systems. Die gravimetrischen und volumetrischen Speicherdichten beziehen sich auf alle Komponenten des Speichersystems (Speicherbehälter, Ventile und Regelorgane sowie Verrohrung und Wärmedämmung). Für das Metallhydrid Natriumalanat war die Entscheidung, im automobilen Bereich nicht mehr als Speichermaterial erwogen zu werden, im Jahr 2007 gefallen [Kle07a]. Der Grund dafür war die zu niedrige reversible Speicherkapazität sowie die unzureichende Reaktionskinetik. Nach den neuen Zielen (s. Tabelle 2.5) bedeutet die gravimetrische Speicherdichte von 5,5% (im Jahr 2015) für ein Speichersystem das Ende für das $NaAlH_4$ im automobilen Bereich, weil die gravimetrische Speicherdichte des Systems mit $NaAlH_4$ unterhalb der angegebenen Grenze liegen wird (die theoretische maximale Speicherdichte des Natriumalanats beträgt 5,5%).

Bei einer Befüllung mit Wasserstoff sollte eine Reichweite von 300 Meilen (ca. 500 km) mit dem Fahrzeug erreicht werden. Um diese Distanz zu bewältigen, benötigt ein durchschnittlicher PKW mit Brennstoffzellenantrieb ca. 5 kg Wasserstoff beziehungsweise ca. 10 kg mit einem H_2 -Verbrennungsmotor [Sch09a].

Aus einem Wasserstoffspeicher auf der Basis vom Natriumalanat muss eine Wärmeleistung von ca. 504 kW abgeführt werden, wenn er mit 5 kg Wasserstoff in 3,3 min betankt werden sollte. In Abbildung 2.6 sind die abzuführenden Wärmeströme bei der Beladung eines Natriumalanatspeichers mit 5 kg H_2 dargestellt. Hier wurde eine

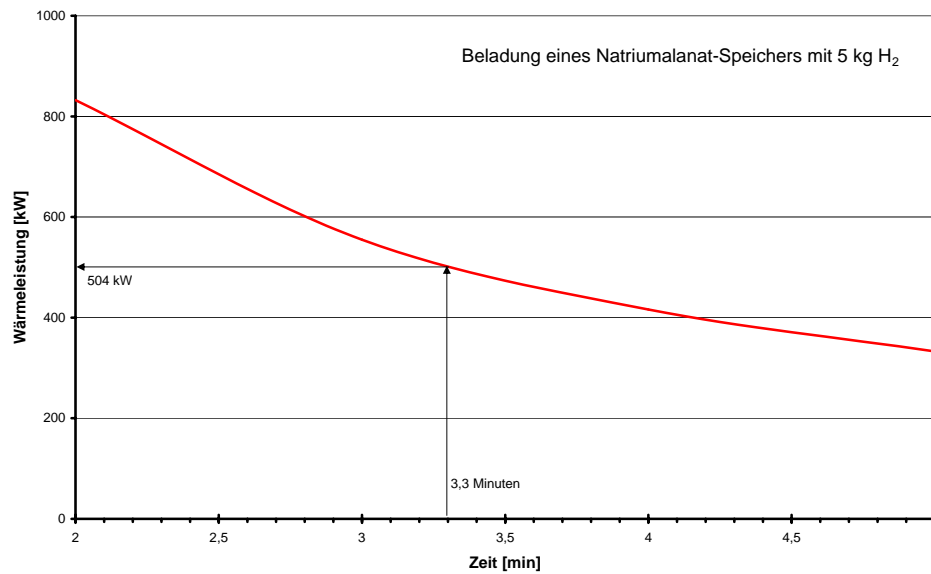


Abbildung 2.6: Abzuführender Wärmestrom bei der Hydrierung eines Natriumalanatspeichers mit einer H₂-Masse von 5 kg in Abhängigkeit von der Beladezeit

mittlere Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 40,27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zugrunde gelegt.

In den USA wurden im Rahmen des „Fuel Cell Technologies Program“ (DOE) zwei Speicherprototypen mit Natriumalanat als Speichermaterial³¹ entwickelt und gebaut [MTA⁺06]. Der erste Prototyp beinhaltete 19 kg NaAlH_4 und der zweite wurde mit 3.5 kg des Materials beladen. Die Wärmeübertragung erfolgte im ersten Fall mittels integrierter Aluminiumschäume und im zweiten Fall durch eingebaute Aluminiumrippen. Die Kenndaten dieser Speicher können der Tabelle 2.6 entnommen werden. Die volumetrische Speicherdichte des zweiten Prototyps lag bei 21 kg/m^3 [MATA07].

Tabelle 2.6: Gebaute H₂-Speicher auf Basis vom Natriumalanat [MTA⁺06]

char. Größe	Einheiten	gebaut		geplant	
		PrototypI	PrototypII	PrototypI	PrototypII
NaAlH_4 Konz.	$\frac{\text{kg Alanat}}{\text{kg System}}$	0,14	0,515	0,48	0,60-0,63
grav. Kapazität	Mass. %	0,4	2,0	1,7	2,3
NaAlH_4 Dichte	g/cm^3	0,44	0,72	0,6	0,85
Vol. Energiedichte	kWh/l	0,2	0,7	0,6	0,8

³¹in Kooperation zwischen *UTRC* (United Technologies Research Center) und *SRNL* (Savannah River National Laboratory)

Weitere, sowohl theoretische als auch experimentelle, Arbeiten mit H_2 -Speichern auf Basis von Natriumalanat wurden an der *TUHH*³² in Hamburg-Haarburg [Fra09], [NRHF⁺09] und bei *GKSS*³³ in Geesthacht [LEK⁺09], [LRvC⁺10a], [LRvC⁺10b], [vCML⁺12] durchgeführt. Während des europäischen Projektes STORHY wurde von den beiden Instituten ein 8 kg-Natriumalanat-Speicher entwickelt. Der Speicher wurde dann im NESSHY-Projekt von *GKSS* untersucht. Bei einer Dehydriertemperatur von 160°C wurden 3,6 Mass.% Wasserstoff entwickelt. Während einer der Hydrierphasen wurde von einer gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität von 3,0 Mass.% und einer totalen Speicherkapazität von 3,7 Mass.% berichtet [vCML⁺12]³⁴. Die Systemkapazitäten waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit unbekannt.

Andere H_2 -Speichersysteme mit $NaAlH_4$ als Speichermaterial wurden vom Forschungszentrum Karlsruhe³⁵ theoretisch [PWJ⁺09] und praktisch [USW⁺11] untersucht. Die theoretische Arbeit betraf die thermische Kopplung eines H_2 -Tanks mit einer HT-PEM Brennstoffzelle³⁶. Die praktische Arbeit in Zusammenarbeit mit der *DLR*³⁷ betraf Experimente mit einem Speicher, der Luft als Wärmeträger verwendete³⁸.

Den Status der verschiedenen H_2 -Speichertechniken mit den Zielen für den Automobilbereich in Abhängigkeit der volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichten gibt die Abbildung 2.7 wieder. Die Grafik wurde im Mai 2009 erstellt. An die von DOE gesetzten Ziele kommen in heutiger Zeit am nächsten gekoppelte H_2 -Speichertechniken heran. Bei der Flüssig- H_2 -Speicherung unter hohem Druck

³²Technische Universität Hamburg Haarburg; Institut für Prozess- und Anlagentechnik

³³Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung

³⁴In der Veröffentlichung erwähnen von Colbe et al. [vCML⁺12], dass eine Aktivierung des Materials in Folge der ersten zehn Zyklen stattfindet. Die erreichten Kapazitäten wurden ab dem zehnten Zyklus angegeben. Das Natriumalanat war mit 2,0 Mol.% $TiCl_4$ ($3TiCl_3 + AlCl_3$) dotiert. Eine totale Kapazität bedeutet den Quotient der Wasserstoffmasse, die sowohl vom Speichermaterial aufgenommen als auch in Poren eingeschlossen wurde.

³⁵Institute for Nanotechnology

³⁶Einige Komponenten wie der H_2 -Speicher (von TUHH entwickelt und gebaut) und der Mikro-Wärmeübertrager (Institute for Micro Process Engineering-Forschungszentrum Karlsruhe) standen zum praktischen Einsatz bereit. Die HT-PEM Brennstoffzelle sollte von Technical University of Denmark -Institute for Chemistry geliefert werden.

³⁷Deutsche Luft- und Raumfahrt -Institut für Technische Thermodynamik in Stuttgart

³⁸Das $NaAlH_4$ wurde mit 2,0 Mol.% $CeCl_3$ dotiert. Die gravimetrische Speicherdichte des Speichersystems betrug 0,12% und die volumetrische Speicher-Dichte 6,3 kg/m³. In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle, luftgekühlte HT-PEM Brennstoffzelle des dänischen Herstellers *SerEnergy* vorgeschlagen.

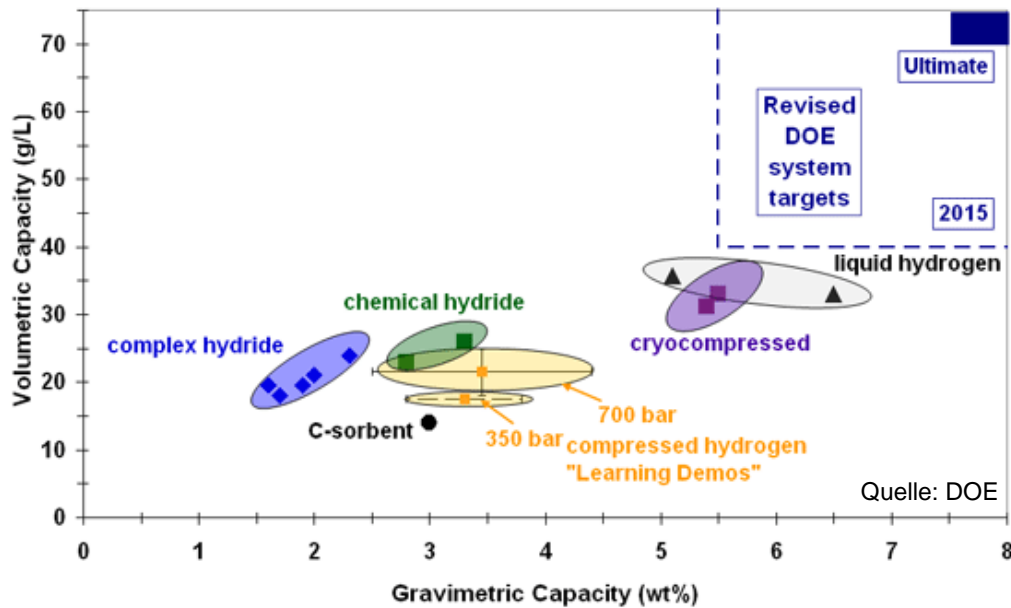


Abbildung 2.7: Vergleich gravimetrischer und volumetrischer H_2 -Speicherdichten von Druckgasspeicher, flüssig Speicher und Feststoffspeicher

(350 bar) wird eine gravimetrische H_2 -Speicherkapazität von 5,73% und eine volumetrische Dichte von 33,16 g/l erreicht [AELLO⁺10].

Eine andere Möglichkeit zur „gekoppelten“ Speicherung von H_2 besteht darin, das Gas in einem Behälter sowohl in einem Metallhydrid (z.B. in der Legierung $Ti_{1,1}CrMn$) als auch unter Druck (350 bar) zu speichern [MH09]. In einem solchem System lag die gravimetrische Speicherkapazität des H_2 bei 1,71% (7.3 kg H_2 und 420 kg Tankmasse) und die volumetrische Dichte bei 40,56 g/l (7.3 kg H_2 und 180 l Tankvolumen).

Auf Grund der relativ niedrigen gravimetrischen Speicherdichten der Metallhydride werden sie höchstwahrscheinlich bei der Luftfahrt als Wasserstoffspeicher zur Bereitstellung großer Leistungen niemals einen Einsatz finden. In den bis jetzt gebauten (z.B. Tupolev *Tu-155*) und geplanten Flugzeugen (Airbus *CRYOPLANE*) mit H_2 -Antrieb wird der Wasserstoff in flüssiger Form gespeichert (s. auch Bockris und Justi [BJ80]).

In der Raumfahrt werden Brennstoffzellensysteme vor allem in den bemannten Missionen seit langem verwendet [JR08]. Außer der Versorgung der Raumkapsel mit elektrischem Strom wurde das während des Betriebs der Brennstoffzelle entstandene Wasser von den Astronauten benutzt. Die beiden Reaktanden H_2 und O_2 befinden sich in flüssiger Form in entsprechenden Behältern.

In der letzten Zeit wird untersucht, die Versorgung mit elektrischer Energie an Bord von Telekommunikationssatelliten, die zurzeit noch über Li-Ionen Batterien realisiert wird, durch reversible Brennstoffzellen-Metallhydrid-Systeme zu ersetzen [SW08], [KRDT09].

Die Infrarotsensoren, die wiederum in den Satelliten oder im Space Shuttle eingesetzt werden, müssen während des Betriebs permanent auf Temperaturen um 2 K gekühlt werden. Dazu werden J-T cryocooler mit geschlossenem H_2 -Kreislauf benutzt. Die in den Geräten verwendeten Metallhydride haben die Funktion eines thermisch betriebenen Verdichters, der den Wasserstoff komprimiert, damit er anschließend im J-T Ventil entspannt, und somit das Gas auf eine entsprechend tiefe Temperatur gebracht werden kann [JR08].

2.4 Vergleich mit anderen Speichertechniken

Der Vorteil des sehr hohen spezifischen Heizwerts von Wasserstoff, der bei 120 MJ/kg liegt, relativiert sich auf Grund seiner geringen Molmasse von ca. 2 g/mol . Zum Vergleich sind in Tabelle 2.7 die molaren, spezifischen und volumetrischen Heizwerte³⁹ verschiedener Gase zusammengefasst. Weil unter Umgebungsbedingungen⁴⁰ Was-

Tabelle 2.7: Molare H_{um} , spezifische H_u und volumetrische Heizwerte H_{uv} verschiedener Gase

	H_2	CO	H_2S	CH_4	C_4H_{10}
$H_{um} \text{ kJ/mol}$	241,83	282,98	518,0	802,3	2658,5
$H_u \text{ MJ/kg}$	119,96	10,10	15,2	50,01	45,74
$H_{uv} \text{ kJ/l}^1$	9,76	11,42	20,9	32,36	107,24

¹ $p = 1 \text{ bar}$, $t = 25^\circ\text{C}$

serstoff als Gas vorliegt, sind die umgerechneten volumetrischen Heizwerte zu Vergleichszwecken mit anderen Gasen heranzuziehen. Wie der Tabelle 2.7 entnommen werden kann, nimmt der molare und auch der volumetrische Heizwert von Wasserstoff die Schlussposition ein. Um die Energiedichten zu erhöhen muss H_2 mit phy-

³⁹Die molaren Heizwerte der Gase wurden Baehr und Kabelac [BK09] entnommen und mit Molmassen und berechneten Dichten (1 bar und 298,15 K) in spezifische und volumetrische Heizwerte umgerechnet.

⁴⁰ $p_{krit} = 13,1 \text{ bar}$, $T_{krit} = 33,1 \text{ K}$ [VDI06]

sikalischen⁴¹ oder chemischen Methoden gespeichert werden. Als Speichertechniken kommen dazu in Frage:

- Speicherung unter Druck
- Speicherung in flüssiger Form
- Speicherung in Metallhydriden

Die Metallhydride als H_2 -Speichermaterialien weisen sehr hohe volumetrische Speicherdichten auf, wie in Tabelle 2.8 nach Eberle et al. [EAvH06] dargestellt ist. Es

Tabelle 2.8: Vol. H_2 -Speicherdichten verschiedener Speichertechniken ($a=H$ -Atome)

$H_{2,p=250bar}$	$H_{2,p=350bar}$	$H_{2,p=700bar}$	$H_{2,fl,T=20K}$	Metallhydride
$1,0 \cdot 10^{22} [a/cm^3]$	$1,3 \cdot 10^{22} [a/cm^3]$	$2,3 \cdot 10^{22} [a/cm^3]$	$4,2 \cdot 10^{22} [a/cm^3]$	$6 \div 11 \cdot 10^{22} [a/cm^3]$

ist auf den ersten Blick erstaunlich, dass Wasserstoff in Verbindung mit anderen Elementen in diesen Verbindungen eine höhere Dichte erreichen kann als in flüssiger Form. Die Dichte von flüssigem Wasserstoff bei 20 K liegt bei ca. 71 kg/m^3 , wogegen seine Dichte in der chemischen Verbindung Wasser ca. 111 kg/m^3 beträgt. Sowohl bei der druckförmigen als auch bei der flüssigen Speicherform beträgt die gravimetrische Speicherdichte 100%, wenn keine Speicherbehältermassen mitkalkuliert werden. Da die Nutzung von Substanzen nur in technischen Vorrichtungen vonstattengeht, soll noch ein Vergleich verschiedener beispielhaft ausgewählter Systeme zur H_2 -Speicherung in Tabelle 2.9 angegeben werden. Die Tabelle 2.9 macht deutlich, dass auch bei den H_2 -Speichersystemen die Metallhydride sehr gut abschneiden, wobei das Flüssig- H_2 -System die höchsten Speicherdichten aufweist. Dieses ist jedoch das ungünstigste System, was den Energieaufwand bei der Speicherung anbelangt.

Für die Bestimmung des Energieaufwands gaskomprimierender Systeme kann die Kurve in Abbildung 2.8 zu Hilfe genommen werden. Die Berechnung erfolgte nach der Beziehung für technische Arbeit bei reversibler adiabater ($\hat{=}$ isentroper) Verdichtung im Verhältnis zum spezifischen Heizwert 120 MJ/kg von H_2 [HK10]. Der Energieaufwand liegt für die H_2 -Speicherung unter Druck bei 12% (200 bar) und

⁴¹ H_2 kann auch in entsprechenden Materialien wie z.B. in den *MOFs* adsorptiv bei Temperaturen um 70 K gespeichert werden. Solche Speichermethoden werden jedoch hier nicht diskutiert.

Tabelle 2.9: Speicherdichten und Energieaufwand verschiedener H_2 -Speichersysteme

Technik/Charakteristik	$H_{2,fl.}$ ¹	$H_{2,p=200bar}$ ²	$H_{2,p=700bar}$ ³	$NaAlH_4$ ⁴	MgH_2 ⁵
Grav. [Mass.%]	4,8	1,4	4,8	2,0	2,4
Vol. [kg/m ³]	64,2	16,7	23	21	49,8
$\frac{E_{Aufwand}}{E_{Gespeichert}}$ [%]	30 ⁶	12 ⁷	15 ⁶	9,3 ⁷	7,1 ⁷

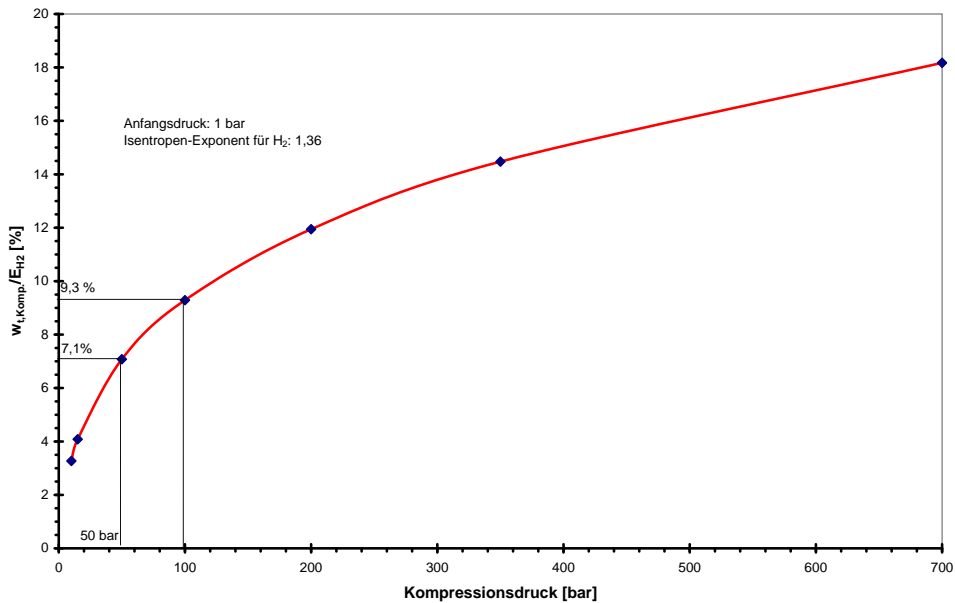
¹ berechnet nach Angaben in [Rö1]² berechnet nach Angaben in [Buc82]³ [vHE07]⁴ [MATA07]⁵ $p = 50$ bar und $t \approx 450^\circ\text{C}$ [BRSS95]⁶ nach [WF11] ohne Details zur Kompressionsarbeit⁷ eigene Berechnungen nach Abbildung 2.8

Abbildung 2.8: Energieaufwand (technische Arbeit bezogen auf den spezifischen Heizwert) beim Verdichten von Wasserstoff bei 1 bar Anfangsdruck

18,2% (700 bar). In Metallhydriden ist der Energieaufwand entsprechend geringer: bei $NaAlH_4$ 9,3%⁴² und bei MgH_2 7,1% (bei 50 bar [BRSS95]).

⁴²typischer Druck bei H_2 -Speicherung im Natriumalanat sind 100 bar

Kapitel 3

Auslegung des Speichers

In diesem Kapitel wird die Dimensionierung des Speicherbehälters bezüglich seiner Festigkeit und der notwendigen Wärmeübertragung diskutiert. Die strengsten Betriebsbedingungen sind bei der Hydrierung des Speichermaterials zu erwarten. In diesem Fall lag der Hydrierdruck bei 100 bar und das Hydrid wurde bis auf ca. 125°C vorgewärmt. Im Falle einer unzureichenden Wärmeübertragung wurde mit lokalen Temperaturspitzen bis 175°C gerechnet. Diese Temperatur wurde in den Auslegungsrechnungen des Speicherbehälters und der Doppelrohrwendel eingesetzt.

Die Wärmeübertragung wurde durch zwei Wärmeübertrager realisiert. Innerhalb des Speicherbehälters wurde eine Doppelrohrwendel installiert und außerhalb des Speichers im Mantel der Außenwand wurde ein wendelförmiger rechteckiger Kanal eingefräst, in dem der Wärmeträger geführt werden konnte. Der Wärmeträger war ein Thermoöl, das zuerst in den Ringspalt des Heizmatels und danach in die Doppelrohrwendel strömte.

3.1 Festigkeitsberechnung

Zur Auslegung des zylindrischen Reaktorbehälters wurden Festigkeitsberechnungen für folgende Speicherkomponenten durchgeführt:

- Zylindrischer Behälter
- Flansche
- Deckel mit und ohne Verschwächungen

- Schrauben zur Verbindung der Deckel mit Flanschen
- Rohrwendel zur Wärmeübertragung innerhalb des H_2 -Speichers

Die Dimensionierung erfolgte nach Berechnungsvorschriften der AD-Merkblätter [dTUVe02] und nach Gleich und Weyl [GW06]. Als Werkstoff sowohl zur Auslegung des Speicherbehälters als auch des Rohrwendelwärmeübertragers wurde der austenitische und gegen Wasserstoffkorrosion¹ in H_2 -Druckatmosphäre resistente Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2)² eingesetzt. Die zur Berechnung notwendigen Werkstoffkennwerte wurden der europäischen Norm DIN EN 10216-5 [uS04] entnommen. Der zylindrische Behälter wurde für eine Beanspruchung bei innerem Überdruck und die Doppelrohrwendel für elastisches Einbeulen und plastisches Verformen bei äußerem Überdruck dimensioniert. Die Auslegung erfolgte mit dem E-Modul für elastisches Einbeulen der Rohrwendel und dem $Rp_{1,0}$ -Wert³ für die übrige Dimensionierung bei den Betriebsparametern $t = 175^\circ\text{C}$ und $p = 100\text{ bar}$. Der Sicherheitsfaktor betrug 1,5, der Verschwächungsbeiwert 1, der Schweißzuschlag 0 mm und die Mindestwandstärke 1 mm. Nach der Fertigung der Reaktoren wurden sie mit einer organischen Flüssigkeit bei 1,5-fachem Betriebsdruck, also bei 150 bar bei Umgebungstemperatur getestet. Die Kennwerte zur Berechnung des Speicherbehälters und der Doppelrohrwendel sind im Anhang A.2 in Tabellen A.2 und A.3 aufgelistet.

3.2 Wärmetechnische Auslegung

3.2.1 Wärmeübertragung in der Rohrwendel

Die Wärmeübertragung innerhalb des Speichers wurde mittels einer Doppelrohrwendel realisiert. Dieser Wärmeübertrager ist in der Ansicht des einseitig geöffneten Speichers in Abbildung 4.11 zu sehen.

Die Strömung in einem gekrümmten Rohr mit kreisförmigem Querschnitt weist eine ausgeprägte Sekundärströmung in Form eines Doppelwirbels auf. Diese Strömung ist verantwortlich sowohl für die Verbesserung der Wärmeübertragung im Vergleich zu anderen Wärmeübertragern wie z.B. in geraden Rohren [PRR02], [VDI06] als

¹Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion.

²Ein anderer interessanter Werkstoff ist z.B. das 1.4922 [Eis61]

³Streckgrenze mit 1% bleibender plastischer Verformung [dTUVe02]

auch für die einhergehenden Druckverluste durch die Fluidströmung. Auf Grund der sekundären Strömung kommt es durch eine intensive Vermischung zu einer Vergleichmäßigung des Temperaturfeldes (die Wirbel transportieren die aufgenommene Wärme von der Wand ins Innere des Kanals). Der Umschlag der Strömung von laminar in turbulent erfolgt bei einer höheren Re -Zahl, als das bei vergleichbarer Durchströmung im geraden Rohr der Fall ist (3.1). Anscheinend kann sich die Strömung auf Grund des vorhandenen Wirbelpaars unter Einfluss von Störungen, die normalerweise zum laminar-turbulent-Umschlag führen, wieder stabilisieren. Die Bezeichnungen in den verwendeten Gleichungen können der Abbildung 3.1 entnommen werden.

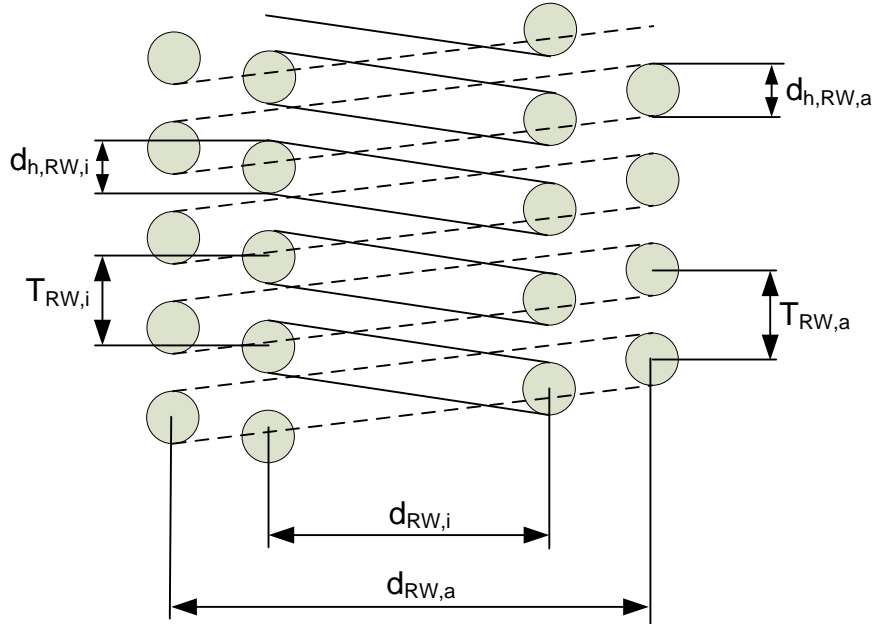


Abbildung 3.1: Doppelrohrwendel mit Bezeichnungen

$$Re_{krit,RW} = 2300 \cdot \left[1 + 8,6 \cdot \left(\frac{d_h}{D} \right)^{0,45} \right] \quad (3.1)$$

mit

$$D = d_{RW} \cdot \left[1 + \left(\frac{T_{RW}}{\pi \cdot d_{RW}} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

Die kritische Re_{krit} -Zahl hängt lediglich von dem hydraulischen Durchmesser d_h und vom Krümmungsdurchmesser D ab⁴. Der Wärmeübergangskoeffizient α , wenn die

⁴Bei einem sehr großen Krümmungsdurchmesser ähnelt die Strömung der in einem geraden Rohr mit $Re_{krit} = 2300$.

Strömung laminar ist, beträgt laut dem VDI-Wärmeatlas [VDI06]:

$$Nu_{l,RW} = \left(3,66 + 0,08 \cdot \left[1 + 0,8 \cdot \left(\frac{d_h}{D} \right)^{0,9} \right] \cdot Re^m \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \right) \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,14} \quad (3.3)$$

mit

$$m = 0,5 + 0,2903 \cdot \left(\frac{d_h}{D} \right)^{0,194} \quad (3.4)$$

Die Wärmeübertragung im Übergangsbereich der Strömung wird nach Gleichung 3.5 [VDI06] bestimmt:

$$Nu_{\ddot{U},RW} = \eta \cdot Nu_{l,RW} + (1 - \eta) \cdot Nu_{t,RW} \quad (3.5)$$

mit:

$$\eta = \frac{2,2 \cdot 10^4 - Re}{2,2 \cdot 10^4 - Re_{krit}} \quad (3.6)$$

Die Gleichung 3.5 besteht aus dem laminaren und turbulenten Teil. Die Nu -Zahl des laminaren Teils beinhaltet die kritische Re -Zahl und die Nu -Zahl des turbulenten Bereichs errechnet sich bei der Re -Zahl, bei der die turbulente Strömung beginnt $Re = 2,2 \cdot 10^4$.

Schließlich wird der Wärmeübergangskoeffizient in turbulenter Strömung einer Rohrwendel nach Gleichung 3.7 [VDI06]

$$Nu_{t,RW} = \frac{\frac{\xi}{8} \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,14} \quad (3.7)$$

mit

$$\xi = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} + 0,03 \cdot \left(\frac{d_h}{D} \right)^{0,5} \quad (3.8)$$

berechnet. Der Ausdruck $\frac{1}{D} \hat{=} \kappa$ in obigen Gleichungen beschreibt die Krümmung des Strömungskanals⁵. Die Nu -Zahlen und somit auch die zu bestimmenden Wärmeübergangskoeffizienten α nach Gleichung 3.11 sind desto höher, je kleiner die Krümmung bzw. je größer das Krümmungsverhältnis $\frac{d_h}{D}$ ist.

In dieser Arbeit wurde ein Thermoöl als Wärmeträger verwendet (s. auch Abschnitt 4.1 und Tabelle A.6 im Anhang). Die Re -Zahl wird nach Gleichung 3.9 [VDI06] bzw. für Rohre mit kreisrundem Querschnitt mit umgerechneter Re -Zahl nach Gleichung 3.10 bestimmt.

$$Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu} \quad (3.9)$$

⁵Das Verhältnis $\frac{d_h}{D}$, das ebenfalls zur Beschreibung der Krümmung herangezogen wird, wird als Krümmungsverhältnis bezeichnet [VDI06].

$$Re = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi \cdot d_h \cdot \eta} \quad (3.10)$$

Die Abhängigkeit der Re -Zahl vom Massenstrom des Öls bei zwei verschiedenen Öltemperaturen in den eingesetzten Rohrwendeln ($d_h = 4 \text{ mm}$) ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Re -Zahlen in beiden Rohrwendeln hängen von der Strömungs-

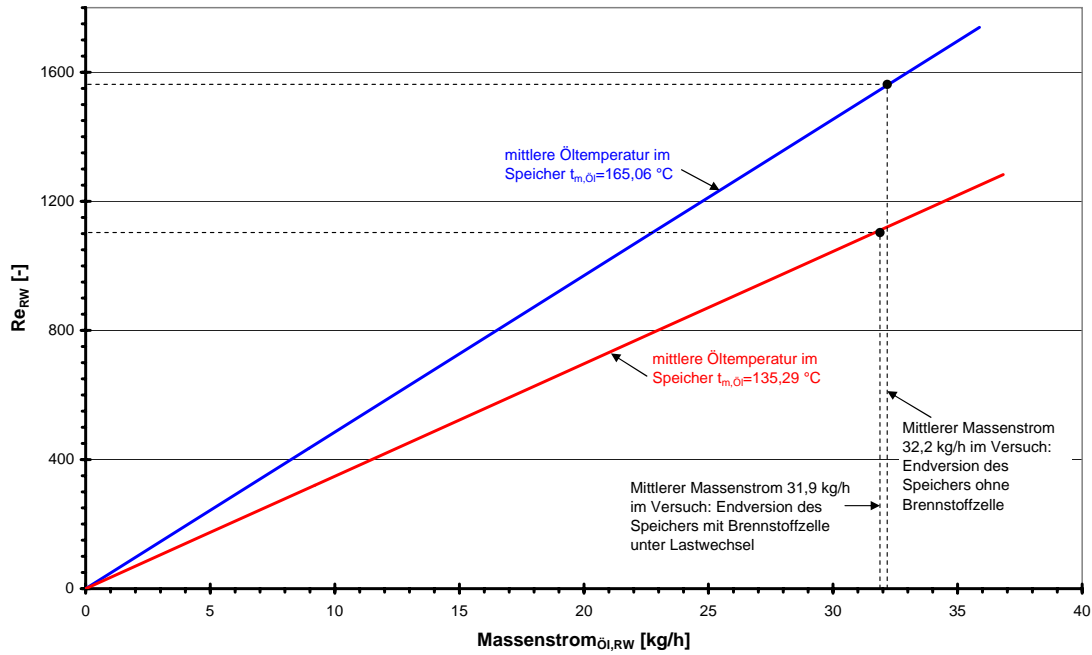


Abbildung 3.2: Re -Zahl abhängig vom Ölmassestrom in einer Rohrwendel bei zwei verschiedenen Öltemperaturen

geschwindigkeit (Massenstrom) und von den vorherrschenden Temperaturen ab und steigen bei einem konstanten Massenstrom bei höheren Temperaturen auf Grund von niedrigeren dynamischen Viskositäten des Öls (s. Gleichung 3.10 und Tabelle A.6 im Anhang) an. Die Re -Zahlen im Diagramm wurden bei der jeweiligen Bezugstemperatur berechnet. Die Bezugstemperatur wird durch das arithmetische Mittel zwischen den Temperaturen im Öleintritt und -austritt im H_2 -Speicher gebildet. Die Mittelung erfolgte über die Messdauer der Speicherentladung, also zwischen dem Zeitpunkt, in dem die Aufheizung des Systems abgeschlossen war und dem Zeitpunkt, in dem die Abkühlung begann. Die niedrigere Bezugstemperatur von $135,3^\circ\text{C}$ ⁶ wurde in einem Versuch bestimmt, in dem die Endversion des Speichers

⁶Stoffwerte des Öls bei $135,3^\circ\text{C}$: $\rho_{\text{Öl}} = 920,77 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{\text{Öl}} = 0,00253867 \text{ Pas}$, $\lambda_{\text{Öl}} = 0,159 \text{ W/mK}$, $Pr = 35,15$

im thermisch gekoppelten Betrieb mit der Brennstoffzelle unter Lastwechsel betrieben wurde (s. Abschnitt 5.2.2.3). Die höhere Bezugstemperatur von $165,1^\circ\text{C}$ ⁷ wurde bestimmt, als die Endversion des Speichers ohne die Brennstoffzelle entladen wurde (s. Abschnitt 5.2.2.1). Die jeweils über die erwähnte Messdauer gemittelten Massenströme des Öls sind im Diagramm mit $31,9 \text{ kg/h}$ (BZ-unter Lastwechsel) und $32,2 \text{ kg/h}$ (ohne BZ) ebenfalls gekennzeichnet. Die mittleren Massenströme differieren nicht stark voneinander, wogegen die entsprechenden *Re*-Zahlen große Unterschiede von *1111* bis *1561* aufweisen. Aus den berechneten *Nu*-Zahlen nach Gleichungen 3.7, 3.5 und 3.3 wurden die Wärmeübergangskoeffizienten α nach Gleichung 3.11 bestimmt [VDI06].

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_h} \quad (3.11)$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von den *Re*-Zahlen bei $165,1^\circ\text{C}$ ⁸ sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Hier wurden die verschiedenen Strömungsbereiche laminar, Übergangsbereich zwischen laminar und turbulent, und turbulent angedeutet. Außerdem wird zwischen der äußeren (rot) und der inneren Rohrwendel (blau) unterschieden.

Die Wärmeübergangskoeffizienten bei gleicher *Re*-Zahl sind in den beiden Rohrwendeln fast identisch. Sie steigen stark in allen drei Strömungsbereichen mit dem Anstieg der *Re*-Zahl an. Bei der in den Rohrwendeln realisierten *Re*-Zahl von *1561* ($\dot{m}_{\text{Öl}} = 32,2 \text{ kg/h}$ im Versuch nach Abschnitt 5.2.2.1) werden Wärmeübergangskoeffizienten α von $1356 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($Nu = 34, 33$) in der äußeren und $1472 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($Nu = 37, 27$) in der inneren Wendel erreicht. Die Werte sind im linken Teil der Abbildung 3.3 eingezeichnet und sind sehr klein im Vergleich zu Werten, die im turbulenten Bereich erzielt werden könnten.

In Tabelle 3.1 sind die charakteristischen Daten der Doppelrohrwendel aufgeführt. Die Wendel wurde aus einem nahtlosen Rohr aus dem Werkstoff 1.4571 gewickelt. Die in der Tabelle angegebenen Durchmesser d_{RW} wurden so bestimmt, dass die Flächen zwischen der inneren Rohrwendel und dem Sintermetallrohr⁹, zwischen der

⁷Stoffwerte des Öls bei $165,1^\circ\text{C}$: $\rho_{\text{Öl}} = 896,95 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{\text{Öl}} = 0,00182407 \text{ Pas}$, $\lambda_{\text{Öl}} = 0,158 \text{ W/mK}$, $Pr = 25,54$

⁸Hier hängt die *Re*-Zahl nach Gleichung 3.10 nur vom Massenstrom des Öls ab, weil die dynamische Viskosität des Öls bei konstant gehaltener Bezugstemperatur sich nicht ändert. Die Wandtemperatur zu Bestimmung der Pr_W – Zahl an der Wand in den entsprechenden Gleichungen 3.3 und 3.7 wurde mit 163°C angenommen. Die Pr_W – Zahl beträgt dann *26,52*.

⁹Das Sintermetallrohr dient der H_2 -Verteilung im Fall der Hydrierung, bzw. der H_2 -Sammlung,

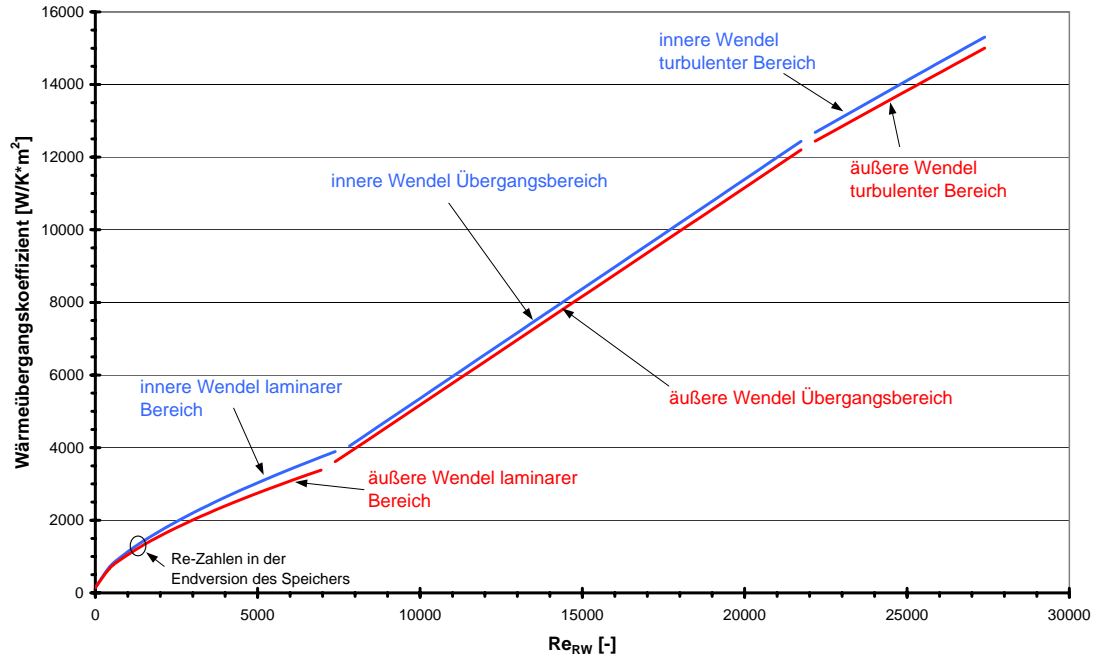


Abbildung 3.3: Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Re-Zahl in der inneren und äußeren Rohrwendel bei 165,1°C aufgeteilt auf drei Strömungsbereiche

inneren Rohrwendel und der äußeren Rohrwendel sowie zwischen der äußeren Rohrwendel und der inneren Wand des Reaktors gleich sind. Die Anzahl der Windungen i und die Teilung T (s. Abbildung 3.1) wurden so gewählt, dass die gesamte Oberfläche der Doppelrohrwendel in etwa der für die Wärmeübertragung zur Verfügung stehenden Oberfläche des Ringspaltsystems entspricht¹⁰.

Tabelle 3.1: Charakteristische Daten der inneren und äußeren Rohrwendel

	$d_i \hat{=} d_h$ [mm]	d_a [mm]	d_{RW} [mm]	$i_{Windung}$ [-]	Re_{kr} [-]	A [m ²]
innere RW	4	6	68	15	7803	0,061
äußere RW	4	6	95	15	7045	0,085

Um den Wärmestrom, der zwischen dem Wärmeträger Thermoöl und dem pulverförmigen Speichermaterial dehydriert wird und wurde in allen Reaktoren mittig angeordnet (vgl. auch Abbildungen 4.11 und 4.12).

¹⁰Unter der Bezeichnung Ringspaltsystem versteht man hier das Wärmeübertragungssystem, das die Wärme zwischen dem H_2 -Speichermaterial und dem Wärmeträger überträgt, der im gewendelten rechteckigen Kanal im Ringspalt der äußeren Wand des Speichers strömt (s. Abbildung 3.5 und Kapitel 3.2.2). Die gesamte Wärmeübertragungsfläche der Rohrwendel beträgt nach Tabelle 3.1 0,146 m² und die Wärmeübertragungsfläche des Ringspaltsystems 0,149 m².

verförmigen Feststoff übertragen werden kann, berechnen zu können, wird die Gleichung 3.12 nach [BS08] verwendet.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \vartheta_m \quad (3.12)$$

Bei der Annahme einer konstanten Wärmeübertragungsfläche A und eines konstanten mittleren Temperaturabstandes ϑ_m kann der Einfluss der Wärmeübertragungseigenschaften des Fluids und des Feststoffpartikel auf den Wärmedurchgangskoeffizienten k nach Gleichung 3.13 bestimmt werden [BS08]. Als Bezugsfläche für die Wärmeübertragung A wird die äußere Fläche der Rohrwendel gewählt, die mit dem Außendurchmesser d_a gebildet wird. Die einzelnen Summanden auf der rechten Seite der Gleichung 3.13 entsprechen dem Wärmeübergangswiderstand an der Außenseite der Rohrwand (Schnittstelle zum Metallhydrid), dem Wärmeleitwiderstand in der Wand und dem Wärmeübergangswiderstand an der Innenseite des Rohrs (Schnittstelle zum strömenden Fluid).

$$\frac{1}{k_{RW} \cdot A} = \frac{1}{\alpha_{NaAlH_4} \cdot A_a} + \frac{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot \lambda} + \frac{1}{\alpha_{\text{Öl}} \cdot A_i} \quad (3.13)$$

Der Widerstand der Wärmeleitung durch die Rohrwand ändert sich bei festgelegter Geometrie nicht. Deswegen wird die Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k als Funktion des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{Öl}}$ bei zwei verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten des Alanats α_{NaAlH_4} an der Wand als Parameter in Abbildung 3.4 dargestellt. Für den Wärmeübergangskoeffizienten α_{NaAlH_4} wurden zwei Werte $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ und $150 \text{ W/m}^2\text{K}$ gewählt. Der erste Wert wurde von Dedrick et al. [DKRG05] an der Berührungsstelle einer Natriumalanat-Schüttung mit einer Wand bei ca. 69 bar H_2 -Druck gemessen. Der zweite Wert wird zum Vergleich herangezogen. Im ersten Fall ist bei $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ eine deutliche Steigerung des k -Werts bis ca. $\alpha_{\text{Öl}} = 700 \text{ W/m}^2\text{K}$ in der Abbildung 3.4 zu sehen. Der $\alpha_{\text{Öl}}$ -Wert lag wie bereits erwähnt in einem der Versuche der ausgeführten letzten Version des Speichers in der inneren Rohrwendel bei $1472 \text{ W/m}^2\text{K}$ und in der äußeren Rohrwendel bei $1356 \text{ W/m}^2\text{K}$. Diesen Werten entsprechen bei $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ von α_{NaAlH_4} die Wärmedurchgangskoeffizienten von $47,36 \text{ W/m}^2\text{K}$ in der inneren und $47,17 \text{ W/m}^2\text{K}$ in der äußeren Rohrwendel. Wird der Wärmeübergangskoeffizient α_{NaAlH_4} auf $150 \text{ W/m}^2\text{K}$ verdreifacht, dann erhöhen sich die k -Werte auf $128,51 \text{ W/m}^2\text{K}$ in der inneren und auf $127,09 \text{ W/m}^2\text{K}$ in der äußeren Rohrwendel bei gleichem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{Öl}}$ (s. Abbildung 3.4). Die k -Werte in beiden Rohrwendeln unterscheiden sich kaum. Anhand

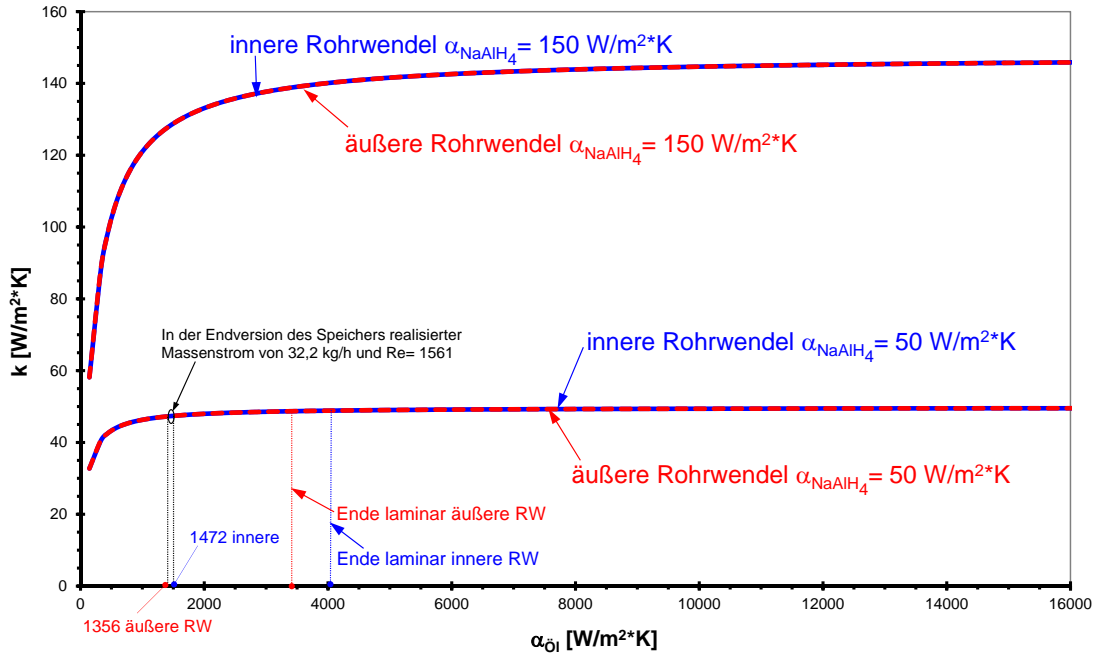


Abbildung 3.4: Wärmedurchgangskoeffizient abhängig vom Wärmeübergangskoeffizienten des Öls bei zwei verschiedenen Wärmeübergangskoeffizienten des Alanats an der Wand in der inneren und äußeren Rohrwendel

dieser Überlegungen ist deutlich zu sehen, dass die Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{Öl}}$, etwa durch Steigerung des Ölmassestroms, nicht zu Verbesserung der Wärmeübertragung zwischen Wärmeträger und Metallhydrid führt, solange der Wärmeübergangskoeffizient α_{NaAlH_4} einen relativ kleinen Wert aufweist, der für den Wärmedurchgang dann den größten Widerstand darstellt¹¹.

3.2.2 Wärmeübertragung im Ringspalt des Speichers

Zu Erhöhung der Wärmeübertragung innerhalb des Reaktors wurde die Wärmeübertragung auch an der Speicherwand realisiert. Hierzu wurde die Wand des Reaktors als Doppelwand ausgeführt und der Wärmeträger strömte im Spalt zwischen den Wandungen. Zur Verbesserung der Wärmeübertragung im Ringspalt wurden rechteckige Stege im Zwischenraum wendelförmig gefertigt¹². Durch diese Maßnahmen

¹¹Bei dem Ölmassestrom von 32,2 kg/h beträgt der Wärmeübergangswiderstand $\frac{1}{\alpha_{\text{NaAlH}_4} \cdot A_a} = 0,328 \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$, der Wärmeleitwiderstand $\frac{\ln(\frac{d_a}{d_i})}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot \lambda} = 0,002 \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$ und der Wärmeübergangswiderstand $\frac{1}{\alpha_{\text{Öl}} \cdot A_i} = 0,017 \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$ s. rechte Seite der Gleichung 3.13

¹²Es kann auch ein Draht mit dem Durchmesser der Spaltdicke oder kleiner [SP09] wendelförmig befestigt werden, wie es im zweiten Prototypen realisiert wurde.

wird sowohl die Wärmeübertragung verbessert, als auch die Benetzung der gesamten wärmeübertragenden Fläche sichergestellt. Das ist insbesondere wichtig bei horizontal angeordneten größeren Reaktoren, die mit kleineren Strömungsgeschwindigkeiten des Wärmeträgers beaufschlagt werden.

Strömungen in gewendelten rechteckigen Kanälen wurden in der Vergangenheit sowohl numerisch [JSA75] als auch empirisch [KT05] untersucht. Die numerische Beschreibung der Strömungsphänomene bezog sich oft auf gekrümmte rechteckige (quadratische) Kanäle ohne Torsion [CLO76]. Ein Torus mit rechteckigen Wänden ist ein Beispiel für einen solchen Strömungskanal. Er kann jedoch wegen seiner Geometrie in technischen Einrichtungen nicht eingesetzt werden. Weil die Berechnung der Strömung in Kanälen, die gleichzeitig eine Torsion aufweisen, schwieriger ist, wurden diese zunächst bevorzugt experimentell untersucht [Bol95] und [EBM94]. Die strömungstechnischen Simulationen wurden in den Publikationen oftmals bei bestimmten Randbedingungen in Form der Geschwindigkeitsprofile oder Temperaturfelder dargestellt. Die Verbesserung der Wärmeübertragung in gewendelten Kanälen mit rechteckigem Querschnitt wird ähnlich wie bei Rohrwendeln in der Entstehung einer Sekundärströmung verursacht. Diese stellt sich im Allgemeinen in gekrümmten Kanälen in Form von Wirbeln dar, die entgegengerichtet zirkulieren. In den Rohrwendeln rotieren die Doppelwirbel um die Strömungsachse, was bei gewendelten rechteckigen Kanälen nicht stattfindet. Dort kommt es, bei bestimmten Strömungs- und Geometrieparametern¹³ zur Bildung zuerst eines und dann mehrerer Paare von Wirbeln, die sich auf Grund der Zentrifugalkräfte der Strömung in der Wendel in der Nähe der äußeren konkaven Wand des Kanals befinden [CLO76], [FCMP08]. In der Nähe der inneren konvexen Wand des Kanals ist die Strömung stabiler, dort ist anscheinend das Ungleichgewicht zwischen den Zentrifugalkräften und den Scherkräften in der Strömung nicht so stark ausgeprägt. Verschwindet das Ungleichgewicht zwischen den beteiligten Kräften, so fallen die zusätzlich entstandenen Wirbel, z.B. bei Erhöhung der Dean-Zahl, in sich zusammen [CLO76]. In den Veröffentlichungen wurden die Ergebnisse oft nur für bestimmte Bereiche bzw. für exakte Werte von *Re-Zahl*, *De-Zahl*, dem Krümmungsverhältnis κ oder dem Seitenverhältnis (Höhe zu Breite des Strömungskanals [FCMP06]) dargestellt. Außerdem

¹³Geometrie und Strömung werden z.B. in der Dean-Zahl $De = Re \cdot \sqrt{\kappa \cdot d_h}$ vereint (mit $\kappa = \frac{1}{D}$ s. auch vorheriger Abschnitt). Die Abhängigkeit der Wirbelentstehung sowie des Druckverlustes von der *De-Zahl* in laminarer Strömung werden z.B. von Joseph et al. [JSA75] behandelt.

erfolgte die Unterteilung in laminare und turbulente Strömung bzw. in Newton'sche oder Nicht-Newton'sche Fluide.

Die in dieser Arbeit herangezogenen Berechnungsvorschriften zur Bewertung der Wärmeübertragung in einem gewendelten rechteckigen Kanal stammen aus der Veröffentlichung von Ilinn [ITY10]. In ihrer Arbeit haben die russischen Autoren Nu -Zahlen für die laminare und turbulente Strömung sowohl an der konvexen als auch an der konkaven Fläche eines rechteckig gewendelten Kanals angegeben. In den hier vorgestellten Metallhydridreaktoren ist die äußere konkave Wand wärmeisoliert und somit werden hier nur Berechnungen an der konvexen inneren Wand vorgestellt. Nach 3.14 wird die Nu -Zahl für den laminaren Fall berechnet:

$$Nu_{l,RSW} = 0,9 \cdot Re_a^{0,32} \cdot Pr^{0,43} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,25} \quad (3.14)$$

In turbulenter Strömung lautet die Gleichung für die Nu -Zahl:

$$Nu_{t,RSW} = 0,018 \cdot Re_a^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,25} \quad (3.15)$$

Ähnlich wie im Fall der Wärmeübertragung in der Rohrwendel ist auch hier $Nu = f(Re, Pr)$. Es wurde festgestellt, dass Nu unabhängig von dem Krümmungsverhältnis κ ist, wenn Re in Abhängigkeit der Axialkomponente der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt wird. In Abbildung 3.5 sind die geometrischen Verhältnisse bei der

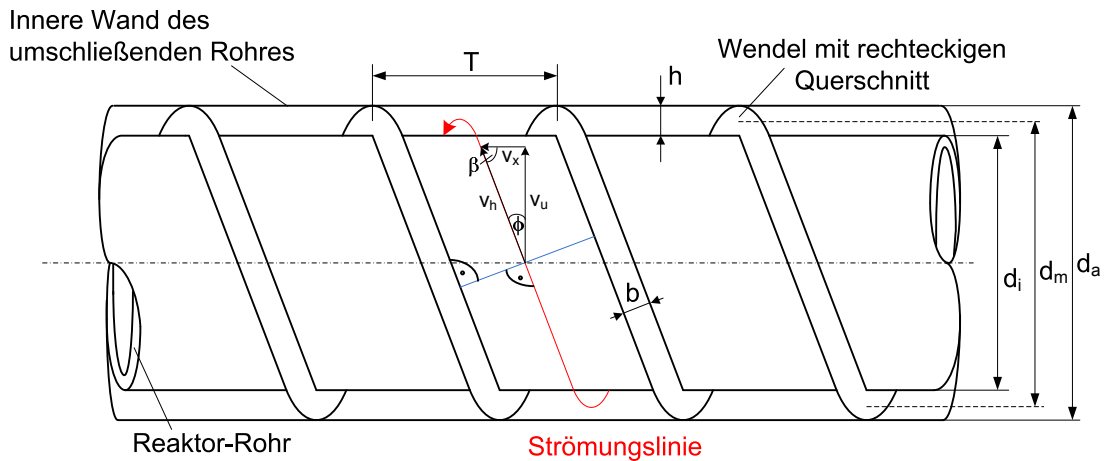


Abbildung 3.5: Geometrieverhältnisse im rechteckigen gewendelten Kanal

Strömung im gewendelten rechteckigen Kanal zu sehen. Das Fluid strömt mit der mittleren Geschwindigkeit v_h . Der Strömungsvektor verläuft parallel zu den rechteckigen Stegen. Die momentane Geschwindigkeit v_h kann in die beiden Komponenten

v_u (Umfangskomponente) und v_x (Axialkomponente) aufgeteilt werden. Die Größe der jeweiligen Komponente wird mit Hilfe eines der Winkel z.B. ϕ als Argument der Sinus-Funktion berechnet. Die Winkel sind bekannt, wenn der schraubenförmige Steg um den mittleren Durchmesser d_m bis zum Teilungs-Wert T abgewickelt wird $\tan\phi = \frac{T}{\pi \cdot d_m}$. Die Strömungsgeschwindigkeit v_h wird aus dem gemessenen Massenstrom des Thermoöls $\dot{m}_{\text{Öl}}$, seiner mittleren Dichte $\rho_{\text{Öl}}$ und dem Strömungsquerschnitt A_W ermittelt (3.16).

$$v_h = \frac{\dot{m}_{\ddot{O}l}}{\rho_{\ddot{O}l} \cdot A_W} \quad (3.16)$$

Der Strömungsquerschnitt A_W wird aus den Abmessungen nach Abbildung 3.6 berechnet. Der Strömungsquerschnitt befindet sich senkrecht zur Strömungsgeschwindigkeit v_h und liegt orthogonal mit der Höhe h auf der Linie B (Abbildungen 3.5 und 3.6). Was in den Abbildungen nicht dargestellt wurde, ist, dass B auf Grund der Krümmung der konvexen Fläche verdreht ist. Die Berücksichtigung des schrau-

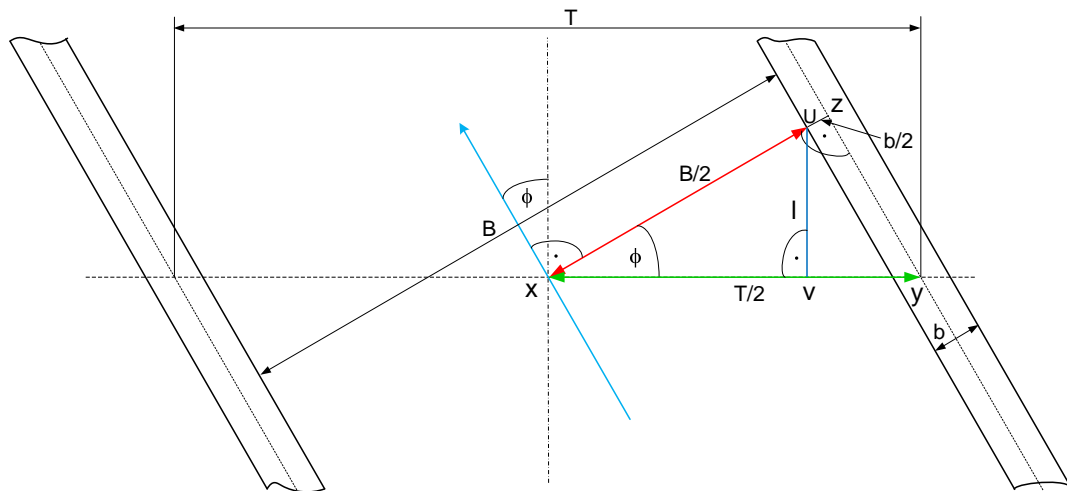


Abbildung 3.6: Ermittlung des Strömungsquerschnitts im rechteckigen gewendelten Kanal

benförmigen Verlaufs des Strömungsquerschnitts erfolgt in gleicher Weise wie die Bestimmung des Winkels ϕ , indem dort die gewendelte Linie über den Durchmesser d_m bis zur Höhe der Steigung T entwickelt wurde. Jetzt wird zunächst das Dreieck X-Y-Z in Abbildung 3.6 betrachtet. Aus diesem Dreieck wird die Strecke $\frac{B}{2} + \frac{b}{2}$ bei bekanntem T und b berechnet:

$$\frac{B}{2} + \frac{b}{2} = \frac{T}{2} \cdot \cos\phi \quad (3.17)$$

Aus dem Dreieck X-V-U kann dann die Strecke l ermittelt werden:

$$l = \frac{B}{2} \cdot \sin\phi \quad (3.18)$$

Um festzustellen, welche Bogenlänge s auf dem Durchmesser d_m der Strecke l entspricht, wird sie in der Seitenansicht 3.7 dargestellt. Nach der Berechnung des Win-

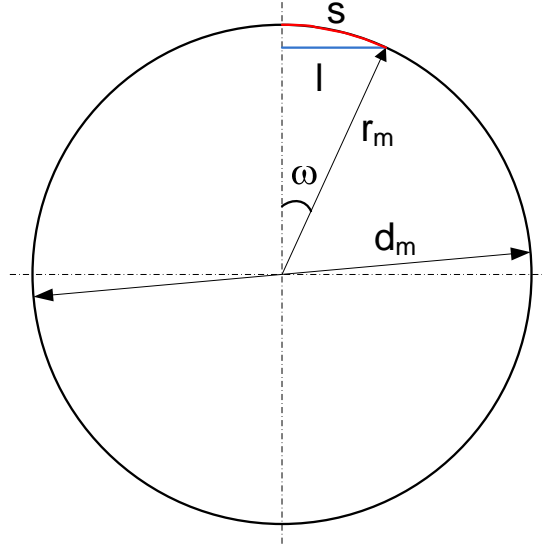


Abbildung 3.7: Ermittlung der Länge des Bogenstücks s der Strecke l auf dem Durchmesser d_m

kels ω :

$$\omega = \arcsin\left(\frac{2 \cdot l}{d_m}\right) \quad (3.19)$$

werden der Bogen s und die wahre Länge $\frac{B^*}{2}$ bestimmt:

$$s = \pi \cdot d_m \cdot \frac{\omega}{360^\circ} \quad (3.20)$$

$$\frac{B^*}{2} = \frac{s}{\sin\phi} \quad (3.21)$$

Der Strömungsquerschnitt beträgt dann $A_W = B^* \cdot h$. In dem ausgeführten Speicher ist der Einfluss der Krümmung auf die durchströmte Querschnittsfläche klein. Der relative Fehler beträgt nur $-0,03\%$, wenn $\frac{B}{2}$ direkt aus dem Dreieck X-Y-Z und ohne Berücksichtigung der Krümmung bestimmt wird.

Hier wird des weiteren der Vergleich zwischen einer Ringspaltströmung ohne jegliche Einbauten im Ringspalt (Größen mit dem Index RS) und der Strömung im gewendelten rechteckigen Kanal (Größen mit dem Index RSW) durchgeführt. Zur Berechnung der Ringspaltströmung wurden die Berechnungsgleichungen aus dem VDI-Wärmeatlas [VDI06] herangezogen. Der Vergleich erfolgt bei gleichen Re -Zahlen und

gleichem charakteristischen Durchmesser $d_h = d_a - d_i$ (s. Abbildung 3.6). Der Wärmeübergangskoeffizient wird in beiden Fällen nach Gleichung 3.22 berechnet:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_h} \quad (3.22)$$

mit λ entsprechend der Wärmeleitfähigkeit des Thermoöls bei der Mitteltemperatur (Gl. 3.23).

$$t_m = \frac{t_{ein} + t_{aus}}{2} \quad (3.23)$$

Die Strömung ist in einem Ringspalt laminar bis $Re = 2300$ [VDI06]. Die Nu -Zahl für den laminaren Fall wird nach folgenden Gleichungen (3.24-3.26) bestimmt:

$$Nu_{l,RS} = (Nu_1^3 + Nu_2^3)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W} \right)^{0,11} \quad (3.24)$$

mit:

$$Nu_1 = 3,66 + 1,2 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-0,8} \quad (3.25)$$

und

$$Nu_2 = 1,615 \cdot \left[1 + 0,14 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.26)$$

Die Dimensionen des Ringspalts mit und ohne rechteckige Wendel in der ausgeführten letzten Version des H_2 -Speichers sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Bei der Be-

Tabelle 3.2: Abmessungen des Ringspalts mit und ohne Wendel. Alle Werte bis auf i und $\frac{d_h}{D}$ haben die Dimension [mm].

	d_i	d_a	d_h	l	i [-]	D	h	T	b	$\frac{d_h}{D}$ [-]
mit Wendel	129,2	134,2	5	403	8	133,7	2,5	50,4	2,5	0,04
ohne Wendel	129,2	134,2	5	403	-	-	2,5	-	-	-

rechnung des Vergleichs war in beiden Fällen eine Bezugstemperatur von $165,1^\circ\text{C}$ ¹⁴ festgelegt worden. Die Re -Zahlen wurden in beiden Fällen wie folgt ermittelt:

$$Re_{RSW,h} = \frac{v_h \cdot d_h}{\nu} \quad (3.27)$$

¹⁴Um die realen Verhältnisse darzustellen, wurde die Bezugstemperatur als arithmetisches Mittel der Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt, ähnlich wie bei der Berechnung der Rohrwendel im vorherigen Abschnitt, anhand der Daten des Versuchs, in dem der Speicher ohne Brennstoffzelle im Abschnitt 5.2.2.1 untersucht wurde, berechnet. Dort wurde eine mittlere Öleintrittstemperatur von $t_{\text{Öl,ein}} = 161,24^\circ\text{C}$ und eine mittlere Ölaustrittstemperatur von $t_{\text{Öl,aus}} = 168,9^\circ\text{C}$ über die Zeit der H_2 -Entwicklung ermittelt. Die Wandtemperatur zu Bestimmung der Pr -Zahl an der Wand wurde mit $t_W = 163^\circ\text{C}$ angenommen. Der mittlere Ölmassenstrom betrug $\dot{m}_{\text{Öl}} = 32,2 \text{ kg/h}$.

und

$$Re_{RS} = \frac{v_{RS} \cdot d_h}{\nu} \quad (3.28)$$

Die kritische Re -Zahl im gewendelten rechteckigen Kanal hängt nach Ilinn [ITY10] nur von der Krümmung D/h ab. Dabei gibt es auf der konvexen Fläche einen sehr breiten Übergangsbereich mit dem Ende der laminaren Strömung- Re_{krit1}

$$Re_{krit1} = 2300 + 2400 \cdot \exp \left[22 \cdot \left(\frac{D}{h} \right)^{-1,1} \right] \quad (3.29)$$

und dem Beginn der turbulenten Strömung- Re_{krit2}

$$Re_{krit2} = 2300 + 20700 \cdot \exp \left[42500 \cdot \left(\frac{D}{h} \right)^{-4} \right] \quad (3.30)$$

Der Übergangsbereich erstreckt sich nach der Verwendung der Dimensionen aus Tabelle 3.2 von $Re_{krit1} = 5385$ bis $Re_{krit2} = 23108$. Die kritische Re -Zahl Re_{krit1} ist in diesem Fall 2,3-mal so hoch wie bei einer Ringspaltströmung ohne Wendel ($Re_{krit2} = 2300$ [VDI06]). Der Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten α , die in Abhängigkeit der entsprechenden Re -Zahlen berechnet und nach Gleichungen 3.27 und 3.28 bestimmt wurden, ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Kurven beginnen bei Re -Zahlen, die dem Volumenstrom von 30 l/h entsprechen, und enden bei der jeweiligen kritischen Re -Zahl. Die kritische Re -Zahl Re_{krit1} im gewendelten rechteckigen Kanal des gebauten Speichers ist bei einem Volumenstrom von 930 l/h erreicht. Der Vorteil der Strömungsführung im gewendelten Kanal gegenüber einer reinen Spaltströmung im laminaren Fall ist anhand dieser Abbildung deutlich. In der Abbildung verlaufen beide Kurven bis zu den kritischen Werten der Re -Zahlen, bis dahin also, wo die jeweilige Strömung noch laminar ist. Die kritischen Re -Zahlen betragen für die Ringspaltströmung ohne Wendel $Re_{krit,RS} = 2300$ ($\hat{=} 3483,5 \text{ l/h}$ des Ölvolumenstroms bei der Bezugstemperatur) und mit Wendel $Re_{krit,RSW} = 5385$ (s. Gl. 3.29). Damit der Vergleich gerechtfertigt wird, erfolgt er in Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit im jeweiligen Strömungskanal.

Bei der Strömung im gewendelten Kanal wurde hier anders als bei der Berechnung der Nu -Zahl (Gl.3.14) die Geschwindigkeit v_h und nicht v_x herangezogen, da die Geschwindigkeiten bei bekannten Winkelbeziehungen (s. Abbildung 3.5) umgerechnet werden können. Die Umrechnung beider Re -Zahlen bei Verwendung der Geschwindigkeit v_x bzw. v_h ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

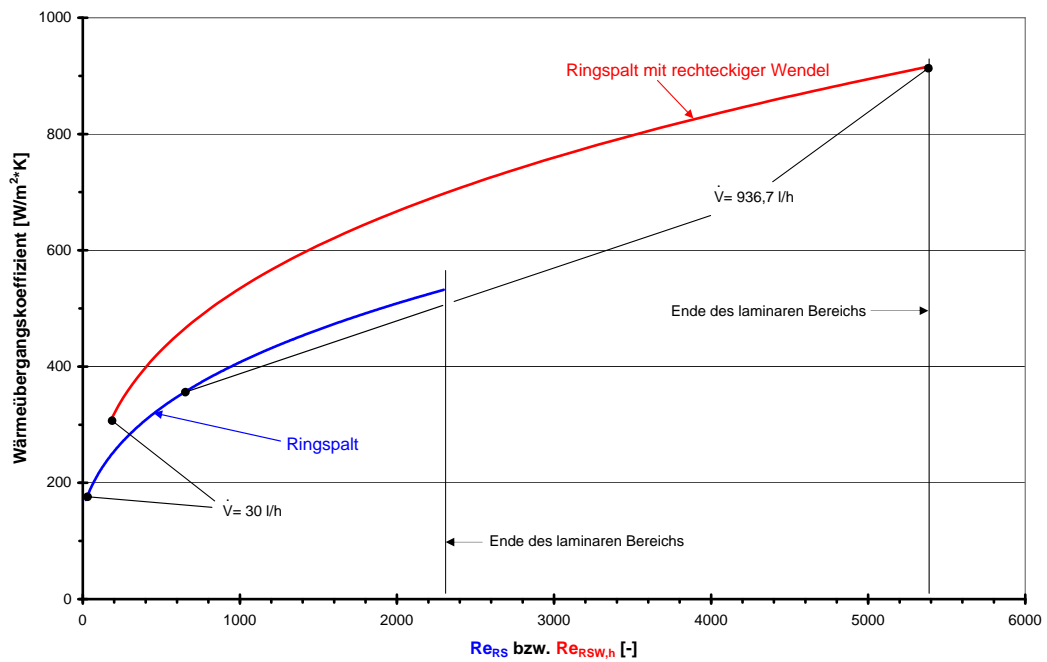


Abbildung 3.8: Vergleich der Wärmeübertragung zwischen Ringspaltströmung mit und ohne Wendel bei laminarer Strömung

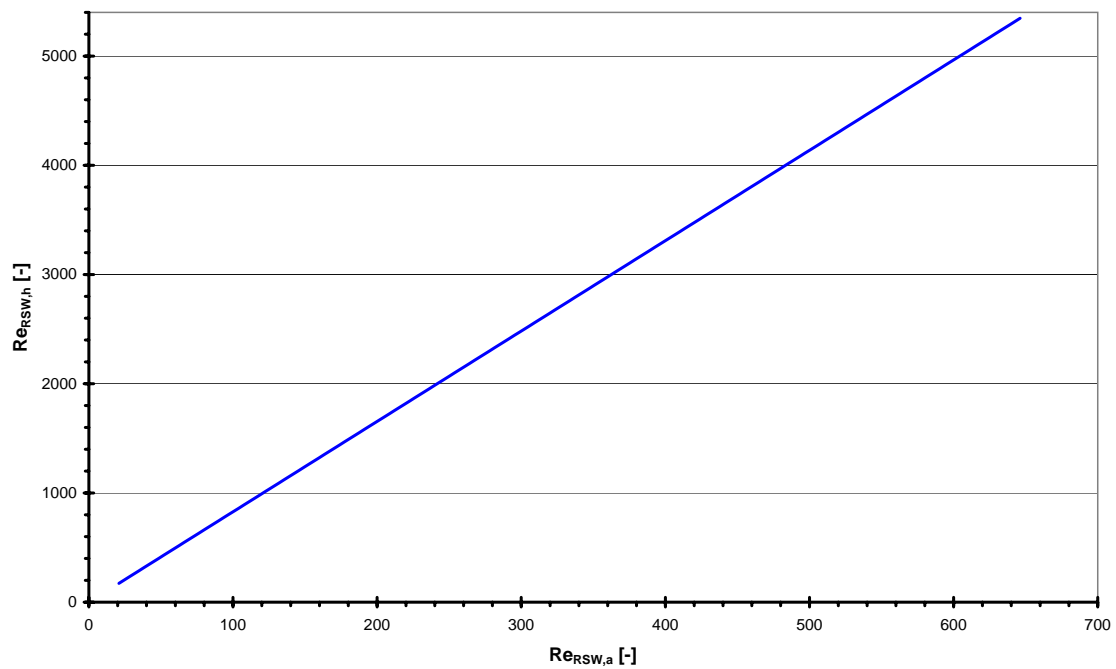


Abbildung 3.9: Umrechnung der Re-Zahlen

Beim Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten α bei der turbulenten Strömung wird analog verfahren. Die Nu -Zahl für die Ringspaltströmung ohne Wendel wird mit Hilfe der Berechnungsvorschriften des VDI-Wärmeatlas [VDI06] bestimmt.

$$Nu_{t,RS} = Nu^* \cdot 0,86 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{-0,16} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_W}\right)^{0,11} \quad (3.31)$$

Nu^* ist die Nu -Zahl bei turbulenter Rohrströmung¹⁵ [VDI06](nach Gl. 3.32).

$$Nu^* = \frac{\left(\frac{\xi}{8}\right) \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_h}{l}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \quad (3.32)$$

mit

$$\xi = (1,8 \cdot \log_{10} Re - 1,5)^{-2} \quad (3.33)$$

Der Vergleich der Wärmeübertragung im Ringspalt mit und ohne Wendel bei turbulenter Strömung ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Hier ist der Wärmeübergangskoeffizient bei reiner Ringspaltströmung und bei gleichen Re -Zahlen deutlich höher. Die Erklärung hierfür liegt vermutlich in der Verschiebung des Strömungsprofils des Fluids auf Grund der Wirkung der Zentrifugalkräfte weg von der konvexen hin in Richtung der konkaven Oberfläche. Dieses Verhalten wurde in der Arbeit von Ilinn et al. [ITY10] erwähnt. Die Autoren stellten fest, dass bei der turbulenten Strömung auf der konvexen Oberfläche die Größe der Nu -Zahl der Nu -Zahl ohne gewendelte Strömung ähnelt. Somit ist bei den hier gegebenen Dimensionen des Strömungskanals und höheren Öldurchflüssen keine Verbesserung der Wärmeübertragung zu erwarten, wenn der Kanal gewandelt wird. Um eine gute Benetzung der Oberfläche zu realisieren und gleichzeitig die Druckverluste bei höheren Öldurchflüssen zu reduzieren, sollte eine kleinere Windungsanzahl gewählt werden. Der Wärmeübergangskoeffizient hängt nicht vom Krümmungsgrad des gewendelten Strömungskanals ab (kein D in den Gleichungen 3.14 und 3.15). α hängt jedoch gemäß Gleichung 3.22 von der charakteristischen Länge d_h ab. Wie bereits erwähnt wird die charakteristische Länge d_h nach $d_h = d_a - d_i$ berechnet. Der Einfluss der Größe der charakteristischen Länge auf den Wärmeübergangskoeffizienten α ist in Abbildung 3.11 untersucht. Der Kurvenverlauf mit der Spalthöhe von 2,5 mm entspricht der Endversion des Reaktors. Bei der zur Verfügung stehenden Ölpumpe und auf Grund der vorhandenen Druckverluste konnten $Re_{RSW,a}$ -Zahlen von 24 bis 26 realisiert werden. Eine Reduzie-

¹⁵kreisförmiger Querschnitt

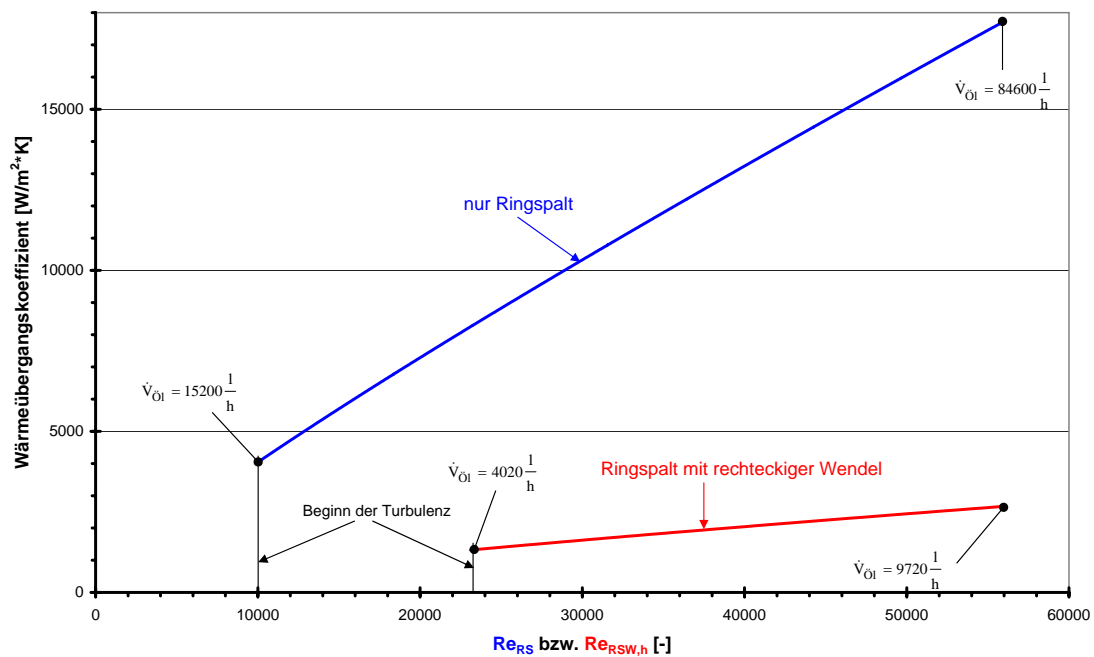


Abbildung 3.10: Vergleich der Wärmeübertragung zwischen turbulenter Strömung im Ringspalt mit und ohne Wendel. Eingezeichnet sind die Anfangs- bzw. Endwerte der Verläufe mit entsprechenden Volumenströmen des Öls

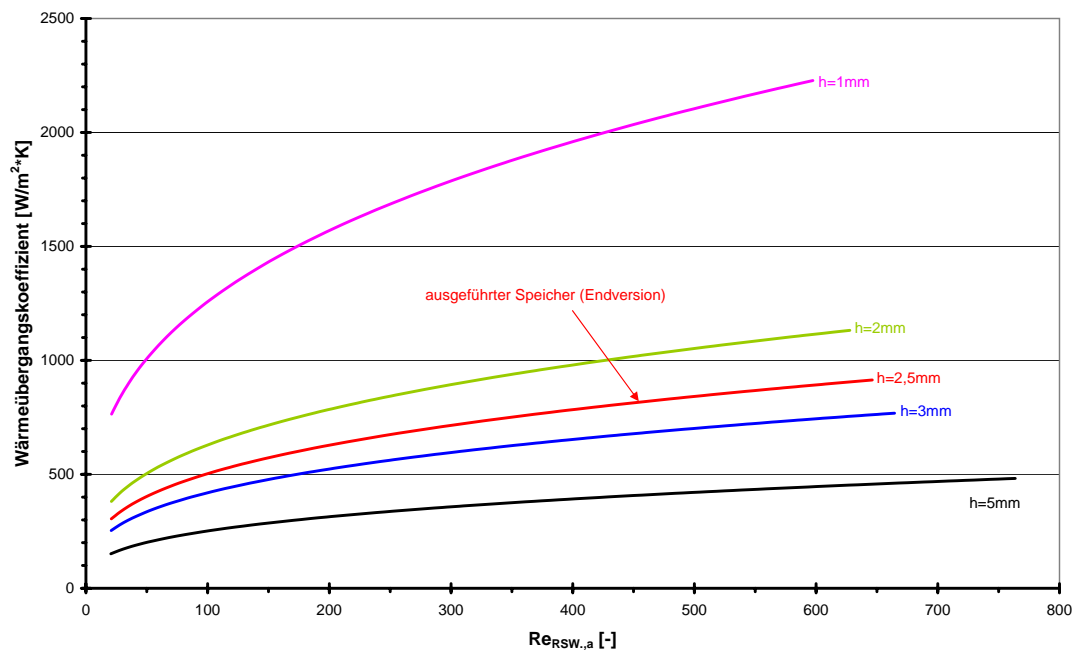


Abbildung 3.11: Vergleich des Einflusses der Spalthöhe im Ringspalt bei gewendelter Führung der laminaren Ölströmung

nung der Spalthöhe im gewendelten rechteckigen Kanal hat einen deutlichen Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizienten. Bei den relativ niedrigen Re -Zahlen bedeutet beispielsweise eine Verkleinerung der Höhe des Strömungskanal um 0,5 mm eine Erhöhung des α -Werts von ca. 300 W/m²K auf ca. 400 W/m²K. Somit ist hier das Potential die Wärmeübertragung auf der Ölseite zu erhöhen gegeben, wenn die dadurch gestiegenen Druckverluste, die hier nicht untersucht wurden, außer Acht gelassen werden. In weiterer Diskussion der Einflussgrößen auf die Wärmeübertragung sollte man sich ein Bild davon machen, welchen Einfluss der Wärmeübergangskoeffizient auf der Seite des Natriumalanats auf den Wärmedurchgang vom Öl auf das H_2 -Speichermaterial durch die Wand hat¹⁶. Die Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k von dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{Öl}}$ ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Der Wärmedurchgangskoeffizient k wird analog zu Gleichung 3.13 nach

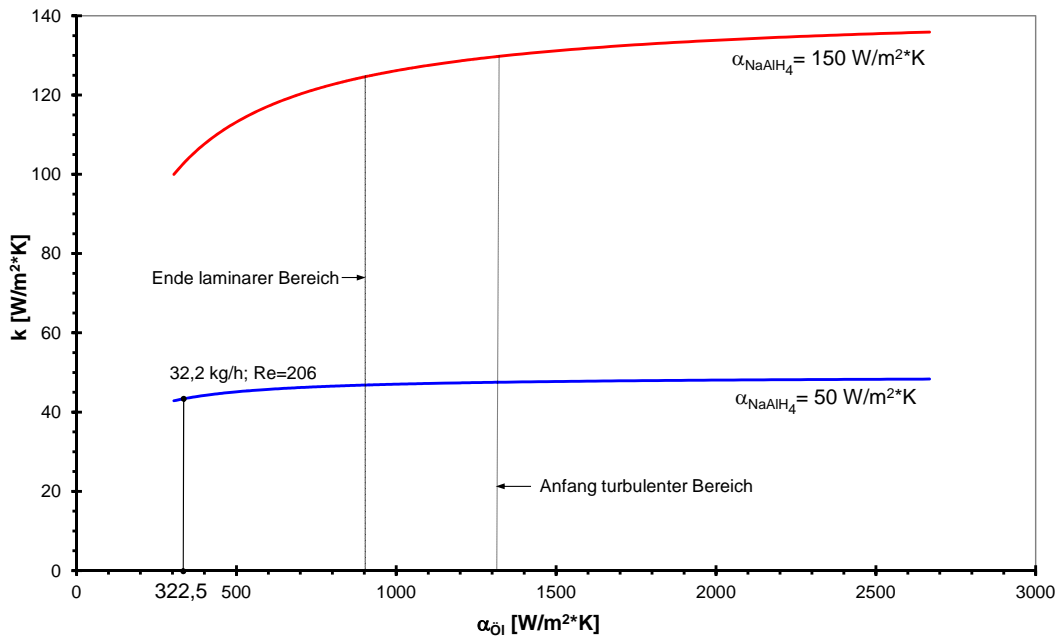


Abbildung 3.12: Einfluss der Wärmeübergangskoeffizienten auf den k -Wert bei der Wärmeübertragung im Ringspalt

Gleichung 3.34 bestimmt. Als Bezugsfläche für die Wärmeübertragung A wird die innere Fläche der wärmeübertragenden Speicherwand gewählt, die mit dem Innen-

¹⁶Hier wird immer der Vorgang der Wärmeübertragung vom Wärmeträger auf das Speichermaterial betrachtet. Das ist deswegen wichtig, weil in dieser Arbeit ein gekoppeltes Brennstoffzellen-Speicher-System untersucht wurde. Bei der Hydrierung wird man analog verfahren, jedoch ändern sich die Pr -Zahlen in den Beziehungen für die entsprechende Nu -Zahl und somit werden sich auch die Werte des Wärmeübergangskoeffizienten unterscheiden.

durchmesser $d_{i,Reaktor} = 117,4 \text{ mm}$ und der Länge der wärmeübertragenden Fläche von $l = 403 \text{ mm}$ (s. Tabelle 3.2) gebildet wird. Die einzelnen Summanden auf der rechten Seite der Gleichung 3.34 entsprechen dem Wärmeübergangswiderstand an der Innenseite der Reaktorwand, dem Wärmeleitwiderstand in der Wand und dem Wärmeübergangswiderstand an der Außenseite der Reaktorwand.

$$\frac{1}{k_{RSW} \cdot A} = \frac{1}{\alpha_{NaAlH_4} \cdot A_i} + \frac{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot \lambda} + \frac{1}{\alpha_{\text{Öl}} \cdot A_a} \quad (3.34)$$

Wie im vorherigen Kapitel wurden für den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen dem Hydrid und der wärmeübertragenden Wand α_{NaAlH_4} zwei Werte $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ und $150 \text{ W/m}^2\text{K}$ gewählt. Diese Werte wurden von Dedrick et al. [DKRG05] gemessen. Der erste Wert wurde in H_2 -Umgebung von Natriumalanat (3,5 Mass.%) bei ca. 69 bar und der zweite Wert von dehydriertem Natriumalanat bei ca. 2 bar in Helium gemessen. Der zweite Wert wird als Vergleichswert herangezogen. Im ersten Fall ist kaum eine Steigerung von k bei Erhöhung des $\alpha_{\text{Öl}}$ -Werts in Abbildung 3.12 zu sehen. Eine sehr geringe Verbesserung des k -Werts erfolgt im laminaren Bereich. Im Übergangs- und im turbulenten Bereich erhöht sich mit Steigerung des Ölmassenstroms und somit des Wärmeübergangskoeffizienten auf der Ölseite der Wärmedurchgangskoeffizient kaum. Wird der Wärmeübergangskoeffizient (feststoffseitig) verdreifacht, dann erhöht sich der k -Wert sowohl im laminaren als auch im turbulenten Bereich deutlich. Bei einem Massenstrom von $32,2 \text{ kg/h}$ ($\rightarrow \alpha_{\text{Öl}} = 322,5 \text{ W/m}^2\text{K}$), jedoch bei einem Wärmeübergangskoeffizienten an der Wand von $150 \text{ W/m}^2\text{K}$ beträgt der Wärmedurchgangskoeffizient $k = 101,7 \text{ W/m}^2\text{K}$ (s. Abbildung 3.12) was einer 2,3-fachen Steigerung entspricht.

Die Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten an der Wand kann durch den Einsatz von expandiertem Graphit [SKG03] oder durch Metallschäume, die an die Wand gedrückt oder mit ihr stofflich verbunden werden [Gro93], erreicht werden. Durch diese Maßnahme kann der Wärmeübergangskoeffizient an der Wand auf bis zu $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ gesteigert werden¹⁷.

In Tabelle 3.3 werden Re -Zahlen, $\alpha_{\text{Öl}}$ - und k -Werte der einzelnen Wärmeübertrager miteinander verglichen. Diese Werte wurden bei einem Ölmassenstrom von $32,2 \text{ kg/h}$ (s. Abbildung 3.2) und α_{NaAlH_4} von $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ berechnet. Nach Tabelle

¹⁷In $LaNi_5$ z.B. wurden im Bereich zwischen 0,03 und 10 bar Wasserstoffdruck Wärmeübergangskoeffizienten an der Wand von 100 bis $2000 \text{ W/m}^2\text{K}$ gemessen [PD94].

Tabelle 3.3: Vergleich der Wärmeübertragungssysteme Rohrwendel und Ringspalt

	$Re [-]$	$\alpha_{\text{Öl}} [\text{W}/\text{m}^2\text{K}]$	$k [\text{W}/\text{m}^2\text{K}]$
innere Rohrwendel	1561	1472	47,36
äußere Rohrwendel	1561	1356	47,17
Ringspalt	206,4	322,5	43,16

3.3 werden im Rohrwendelsystem höhere Wärmeübergangs- und geringfügig höhere Wärmedurchgangskoeffizienten als bei der Wärmeübertragung im Ringspalt bei der ausgeführten Endversion des Speichers, auf Basis einer der Versuche¹⁸, erzielt. Der Wärmetransport hängt sehr von dem Wärmeübergangskoeffizienten α_{NaAlH_4} des Speichermaterials an der wärmeübertragenden Wand ab, wie Anhand zwei Werte aus der Literatur gezeigt wurde. Bei einem niedrigen α_{NaAlH_4} von $50 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$, wie hier angenommen, wird durch eine Erhöhung des Ölmassenstroms der k-Wert und somit die Wärmeübertragung bei gleichbleibenden Temperaturverhältnissen nur geringfügig erhöht. Ein niedriger Wert des Wärmeübergangskoeffizienten α_{NaAlH_4} bedeutet einen hohen Wärmeübergangswiderstand im Bereich Hydrid-Wand und er kann unter anderem durch starke Verpressung (Kompaktierung) des Speichermaterials erhöht werden. Der innere Wärmeübertrager bestand aus einer zweifachen Rohrwendel. Beide Rohrwendeln wurden miteinander bezüglich der Wärmeübertragung verglichen. Der äußere Wärmeübertrager bestand aus einem gewendelten rechteckigen Strömungskanal im Ringspalt an der Speicheraußenwand. Alternativ zur gewendelten Strömungsführung wurde eine reine Ringspaltströmung vorgestellt. Beide Wärmeübertragungsvarianten im Ringspalt wurden miteinander verglichen.

Auf Grund der hier vorgestellten Festigkeitsauslegungen sowie wärmetechnischen Berechnungen wurde ein Wasserstoffspeicher entwickelt, gebaut und im Betrieb mit und ohne Brennstoffzelle getestet. Optimierungsmaßnahmen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

¹⁸Nach den Daten des Versuchs in dem der Speicher ohne Brennstoffzelle untersucht wurde s. Abschnitt 5.2.2.1

Kapitel 4

Aufbau des Versuchsstands

In diesem Kapitel wird der Versuchsstand mit allen Komponenten vorgestellt. Die wichtigsten Komponenten waren die HT-PEM Brennstoffzelle und drei Speicherversionen. Die Entwicklung und Bau der Brennstoffzelle war nicht Bestand dieser Arbeit, sondern die thermische Kopplung mit zwei der H_2 -Speicherversionen und der Betrieb der gekoppelten Komponenten als System. Hier werden die Entwicklungsschritte der Speichervarianten besprochen mit einem besonderen Augenmerk auf die untersuchten Wärmeübertragungssysteme.

4.1 Einzelkomponenten des Versuchsstands

Die verschiedenen Versionen des Metallhydridspeichers wurden in den Versuchsstand integriert, um ihre Eigenschaften bei der Hydrierung bzw. bei der Dehydrierung zu testen. Darin befinden sich Mess- und Regelorgane sowie Sicherheitseinrichtungen, die den Betriebszustand überwachten und im Notfall die Anlage in einen sicheren Zustand überführten. Außerdem wurde ein Thermostat integriert, der als Wärmesenke bzw. Wärmequelle diente, je nachdem, ob das Speichermaterial hydriert oder dehydriert wurde. Dieser Versuchsstand ist in Abbildung 4.1 dargestellt. In der Abbildung sind die Stoffströme in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die Beladung des Speichers (mit roter Linie dargestellt) erfolgte aus einer H_2 -Druckgasflasche. Die Reinheitsklasse des verwendeten Wasserstoffs war 5.0, bei einem Anfangsdruck von 200 bar und einem Flascheninhalt von 50 l. Das Gas wurde mittels eines Druckminderers der Firma *Parker* vom vorliegenden Flaschendruck auf den Beladungsdruck¹

¹meistens 100 bar

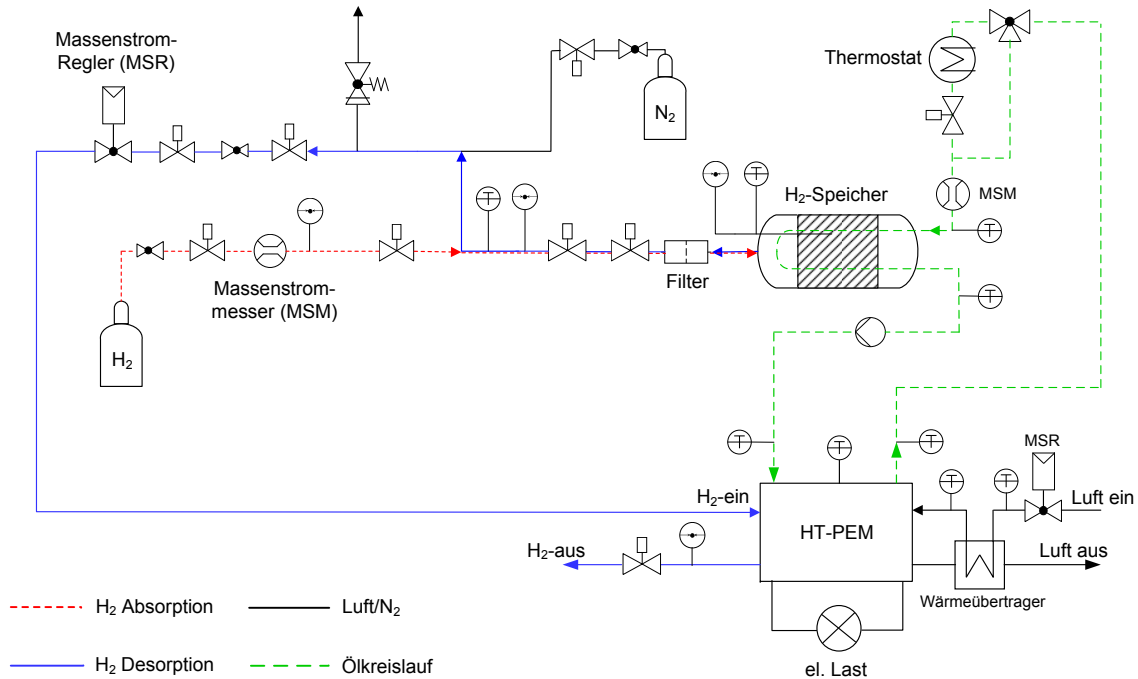


Abbildung 4.1: H₂-Speicher und die HT-PEM Brennstoffzelle integriert im Versuchstand

reduziert. Der Druck in der Leitung wurde mit einem Druckaufnehmer der Firma *Keller AG* vom Typ *PAA-33X*² erfasst. Zur Kontrolle der H₂-Strömung bei der Hydrierung wurde ein Massenströmmesser des Unternehmens *Brooks*³ verwendet. Die Brennstoffzelle wurde im „Dead-End“ Modus betrieben. Bei keiner Abnahme elektrischer Leistung konnte der Druck im Anodenraum zu hoch werden und musste in diesem Fall durch ein Sicherheitsventil (Purger) reduziert werden. Der Druck im Anodenaustritt wurde durch einen Druckaufnehmer der Firma *Afriso Euro-Index*⁴ gemessen. Bei der Hydrierung des Speichermaterials wurde die Reaktionwärme mittels eines Wärmeträgers zum Thermostaten geleitet. Der hier eingesetzte Wärmeträger war ein Thermoöl aus Polyalkylen-Glykol Derivaten mit der Bezeichnung *Ucotherm S-15-A* der Firma *Fragol*. Das Thermoöl kann für Temperaturen bis 205°C eingesetzt werden. Der zum Heizen und Kühlen des Thermoöls verwendete Thermostat war ein Gerät des Unternehmens *Lauda* vom Typ *Proline RP 855*. Der Massenstrom des Wärmeträgers wurde mit einem Massenströmmesser der Firma *SIEMENS* auf-

²Messfehlerbereich $\pm 0,1\%$ vom Endwert im Messbereich $0 \div 150$ bar

³Typ 5860E Series für C₂H₄ im Messbereich $0 \div 5000$ l/h, was über Konversionsfaktoren im Messprogramm in die H₂-Strömung umgewandelt wurde. Die Daten für die Strömung wurden als Spannungssignal $0 \div 5$ V ausgegeben.

⁴Typ DMU 3; Messbereich $0 \div 4$ bar; Signal $4 \div 20$ mA

genommen, der nach dem Coriolis-Prinzip arbeitet. Das Gerät bestand aus zwei Komponenten dem Messaufnehmer mit der Bezeichnung *MASS2100 DI6* und dem Messumformer vom Typ *MASS 6000*. Der Massenstrommesser weist einen Messfehler von $\pm 0,17\%$ bei einem Massenstrom von 36 kg/h ⁵ auf. Die maximale Einsatztemperatur des strömenden Fluids betrug 180°C bei maximaler Temperatur des Sensorgehäuses von 70°C (s. Abbildung 5.37). Die im Ölkreislauf verwendete Zusatzpumpe war eine Innenzahnradpumpe der Firma *Jung-Fluidtechnik GmbH*, die durch einen Elektromotor angetrieben wurde (s. Abbildung 5.30). Die Temperaturen im Ölkreislauf wurden mit Thermoelementen vom Typ *T* mit $0,5 \text{ mm}$ oder 1 mm Durchmesser erfasst⁶. Alle Thermoelemente wurden mit Prozessverschraubungen befestigt, die bei der Firma *TC Mess- und Regeltechnik GmbH* bezogen wurden. Zur Fluidführung wurden sowohl Teflonschläuche als auch Edelstahlrohre, sowie flexible Ringwellschläuche mit Edelstahldrahtumflechtung von *Witzenmann Rhein-Ruhr GmbH* verwendet. Außerdem wurden ein Entlüfter und ein Überströmventil zur Sicherheit⁷ eingebaut. Um die Rohrverbindungen untereinander und mit den Speicherbehältern herzustellen, wurden Verschraubungen der Firma *Swagelok* eingesetzt. Ebenso waren die verwendeten Ventile und Filter Produkte dieses Herstellers.

Die Entladung des Speichers ist in Abbildung 4.1 mit blauen Linien dargestellt und erfolgte, indem das Metallhydrid alleine bzw. zusammen mit der Brennstoffzelle auf die entsprechende Temperatur mit Hilfe des Wärmeträgers erhitzt wurden. In Versuchen, in denen der Thermostat ausgeschaltet wurde, ist der Thermostat durch einen Bypass überbrückt worden. Jeder der entwickelten und gebauten Reaktoren wurde mit einem Partikelfilter ausgestattet, der eine Rückhaltung von Partikeln $> 0,5 \mu\text{m}$ (Nennporengröße) gewährleistet. Der Wasserstoff strömte in den Reaktorraum ein bzw. aus dem Reaktorraum aus durch ein Sintermetallrohr, das außer der H_2 -Verteilung auch als Partikelfilter diente⁸. Der Einbau eines Doppelrohrwärmeübertragers zur Abkühlung des Wasserstoffs zwischen Reaktoraustritt und dem Eintritt in den H_2 -Massenstromregler erwies sich als nicht notwendig, weil das Fluid

⁵Der Messfehler beträgt weiterhin $\pm 0,13\%$ bei 65 kg/h , $\pm 0,11\%$ bei 95 kg/h , $\pm 0,1\%$ bei 183 kg/h und $\pm 0,1\%$ bei 360 kg/h max. Durchfluss.

⁶Unternehmen *Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH* bzw. *TC Mess- und Regeltechnik GmbH*

⁷Das Überströmventil sollte öffnen, falls Wasserstoff im Speicher in eventuell beschädigte Ölleitungen, wie z.B. die Rohrwendel hineinströmen würde.

⁸Das H_2 -Verteilungsrohr in den Speichern war ein Produkt der Firma *GKN Sinter Metals Filters GmbH* mit der Bezeichnung SIK-A-R $0,5 \text{ IS}$ mit einen Trenngrad von 98% von Partikeln $0,6 \mu\text{m}$.

kurz nach dem Speicheraustritt Umgebungstemperatur⁹ erreichte. Die Strömung des im Speicher entwickelten Wasserstoffs wurde durch einen thermischen Massenstromregler der Firma *Bronkhorst* (Typbezeichnung F-201C)¹⁰ geregelt. Der Vordruck des Reglers von 4 bar wurde durch einen Druckminderer konstant gehalten.

In der Gasleitung ist ein Überströmventil eingebaut, das das System bei zu hohem Druck automatisch entlastet. Das Ventil kann bei Bedarf auch manuell betätigt werden. Außerdem wurde eine Gasversorgung mit Innertgas (N_2) an das System angeschlossen. Damit war es möglich, den Wasserstoff im Notfall oder beim Versuchsende aus dem System herauszuspülen und das System zu inertisieren. Die Luftversorgung der Brennstoffzelle erfolgte ebenfalls über einen thermischen Massenstromregler der Firma *Bronkhorst* (Typbezeichnung F-201AC)¹¹.

Die meisten Gasleitungen wurden aus Edelstahlrohren mit $\phi_{\text{Außen}} = 6 \text{ mm}$ und 1 mm Wandstärke aufgebaut. Die Gasversorgung der Brennstoffzelle sowie die Thermoölan Anschlüsse wurden zur elektrischen Isolation mit Teflonanschlüssen ausgeführt.

Die Datensignale von dem Massenstrommesser für den Öldurchfluss und von den Druckaufnehmern wurden als el. Ströme von $4 \div 20 \text{ mA}$ in den entsprechenden Messbereichen erfasst. Die Massenstromregler für den Wasserstoff und für die Kathodenluftversorgung der Brennstoffzelle haben über *RS 232*-Schnittstellen und zwei *DDE*-Server mit dem Messdatenerfassungsprogramm kommuniziert. Die Verbindung zwischen den anderen Mess- und Steuerorganen¹² und dem Messrechner bestand über die *Field Point*(FP)-Messmodule der Firma *National Instruments*. In Tabelle 4.1 ist die Zusammenstellung der verwendeten Field-Point-Messmodule mit der entsprechenden Kanalbelegung dargestellt. Die Regelung der entsprechenden Geräte und die Messwerterfassung erfolgte mit der Software *LabView 7.1* von *National Instruments*.

⁹Die Leitung wurde nicht wärmege dämmt. Die Entfernung des H_2 -Austritts zur Temperaturmessstelle betrug ca. 40 cm.

¹⁰Messfehlerbereich $\pm 0,5\%$ vom Istwert plus $\pm 0,1\%$ vom Endwert im Messbereich $6 \div 300 \text{ l/h}$

¹¹Messfehlerbereich $\pm 1\%$ vom Istwert plus $\pm 0,2\%$ vom Endwert im Messbereich $0,2 \div 25 \text{ l/min}$

¹²Thermoelemente, Druckaufnehmer, Massenstrommesser für Thermoöl, Betrieb des Anoden-Purgers (Öffnen/Schließen)

Tabelle 4.1: Belegung der eingesetzten Field-Point-Module

FP-1601	FP-AI 110	FP-AI 102	FP-TC 120	FP-TC 120	FP-DO 401
Ethernet	p_{Purger} $p_{Hydrier}$ $p_{Speicher}$ $\dot{m}_{\ddot{O}l}$	$7x4U_{Zellen,BZ}^1$	$8xt_{Metallhydrid}$	$4xt_{\ddot{O}l}$ $t_{BZ,Gehäuse}$ $t_{Luft,W\ddot{U},ein}^3$ $t_{Luft,W\ddot{U},aus}^3$ t_U	$Purger_{ein/aus}^2$

¹ Die Spannung wurde von vier benachbarten Zellen zusammengefasst.

² Im Anodenaustritt der Brennstoffzelle

³ Wärmeübertrager am Kathodeneintritt

4.2 HT-PEM Brennstoffzelle

Die in dieser Arbeit mit dem H_2 -Speicher gekoppelte Brennstoffzelle war eine HT-PEM Brennstoffzelle, die vom *Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH* in Duisburg entwickelt und gebaut wurde [BHF⁺10]. Der Stack bestand aus 28 Einzelzellen, die zu sieben Blöcken aus vier Zellen zusammengefasst waren. Diese Blöcke wurden durch sechs Kühlplatten voneinander getrennt, die im Rapid-Prototyping-Verfahren hergestellt wurden. Der Stack ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Durch die Platten strömte in mäanderförmig hergestellten Kanälen das Thermoöl. Die MEAs¹³ wurden von *BASF Fuel Cell* hergestellt und trugen die Bezeichnung *Celtec P 1000*. Die Membran der MEA besteht aus dem Polymer PolyBenzimidazole (PBI) und Phosphorsäure H_3PO_4 . Die aktive Zellfläche betrug 50 cm^2 , die Nennleistung 250 W und die Betriebstemperatur lag im Bereich $120 \div 190^\circ\text{C}$. In Tabelle 4.2 sind die Einstellwerte für die H_2 - und Luftvolumenströme in Abhängigkeit von der Stromstärke im Brennstoffzellenbetrieb zusammengefasst. Diese Werte wurden von der

Tabelle 4.2: Einstellparameter an der Brennstoffzelle

I [A]	20	18	16	14	12	10	8	6	4
$\dot{V}_{H_2}[\text{l/h}]$	235	212	188	165	141	118	94	71	47
$\dot{V}_{Luft}[\text{l/min}]$	18,7	16,8	14,9	13,1	11,2	9,3	7,5	5,6	3,7

ZBT GmbH ermittelt [ZBT]. Die Brennstoffzelle wurde in jeder Laststufe mit einem Luftverhältnis λ von ≈ 2 betrieben. In jeder Zelle des BZ-Stacks findet folgende

¹³Membrane Electrode Assembly

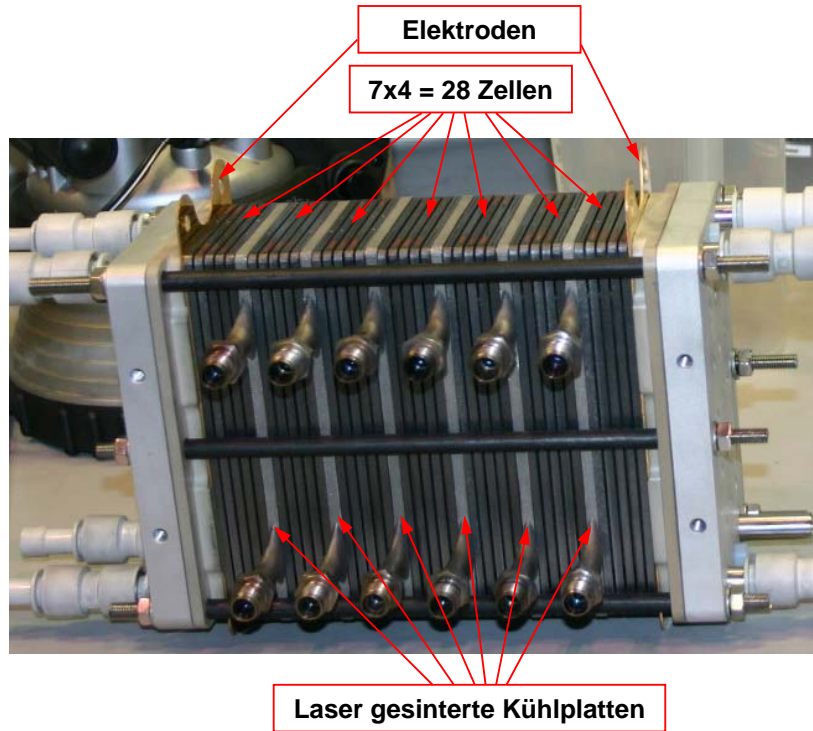
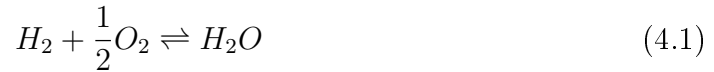


Abbildung 4.2: HT-PEM Brennstoffzelle der ZBT GmbH [BHF⁺ 10]

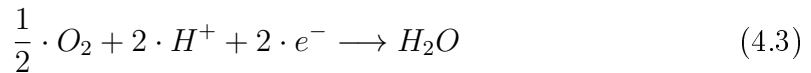
elektro-chemisch verlaufende Reaktion nach Gleichung 4.1 statt:



An der Anode der Brennstoffzelle erfolgt die Dissoziation des H_2 -Moleküls und die Ladungstrennung nach Gleichung 4.2 [BK09]:



Der Ladungstransport erfolgt einerseits über den angeschlossenen elektrischen Verbraucher (Elektronen) und in der Membran (H^+ -Ionen). An der BZ-Kathode treffen die Ladungen mit Sauerstoff zusammen und reagieren zu Wasser nach Formel 4.3 [BK09]¹⁴:



Der elektrische Verbraucher wurde durch eine elektronische Last dargestellt, in der der el. Strom eingestellt werden konnte. Das Gerät wurde über das Messwerterfassungsprogramm angesteuert.

¹⁴ Ausführliche Beschreibungen zu Brennstoffzellen-Theorie, BZ-Typen, Herstellung und Hersteller sowie BZ-Systeme sind in einschlägiger Literatur behandelt worden wie z.B. [ZBS08], [Sto10].

Der Wärmeübertrager, der im Kathodenabluftstrang eingesetzt worden ist, war ein Platten-Kreuzstrom-Wärmeübertrager [ZBT]. Der Wärmeübertrager wird eingesetzt, um die Enthalpie der Kathodenluft zu nutzen und rekuperativ auf die Zuluft zu übertragen (s. A.8). Die ersten Zellen des Stacks werden im Eintritt weniger stark abgekühlt, und somit ist die Temperaturverteilung in den Zellen und damit auch die Stromdichte über die Zellfläche gleichmäßiger ([ZBT] und [SBH11]).

4.3 Speichervarianten

In diesem Kapitel werden die entwickelten und gebauten Speichervarianten vorgestellt. Im Kapitel 5 werden die durchgeführten Versuche mit Prototyp II und der Endversion des Speichers beschrieben.

4.3.1 Prototyp I

In Abbildung 4.3 ist die erste Version des H_2 -Speichers zu sehen. Der Behälter wurde aus einem Probeentnahmezylinder der Firma *Swagelok*¹⁵ und einem Flansch-Deckel-System an einem Ende ausgeführt. Der Flansch wurde mit dem Zylinder verschweißt. Die Abdichtung erfolgte durch einen O-Ring, der in die im Flansch vorhandene Nut eingesetzt wurde. Durch den Deckel wurden $1/8''$ -Leitungen als 2x *U-Rohre* zur Öl-



Abbildung 4.3: Erster Prototyp des H_2 -Speichers

¹⁵Typ 316L-HDF4-500

durchführung geleitet und mit dem Deckel verschweißt. In der Mitte des Deckels wurde das H_2 -Verteilungsrohr¹⁶ angeschweißt. Der Deckel samt Anschlüsse ist in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt. Vor dem Gaseintritt bzw. -austritt aus dem Behälter wurde zusätzlich ein Filter installiert, der Partikel $> 0,5 \mu m$ (Nennporengröße) zurück hält. Am anderen Ende, gegenüber dem Flansch, wurden zwei Thermoelemente von *Typ T* durchgeführt und ebenfalls am gleichen Anschluss wurde eine Druckmessstelle installiert (s. Abbildung 4.3). In Abbildung A.2 im Anhang A.4 ist der Prototyp I, eingebaut im Versuchsstand samt Kenndaten, dargestellt. Mit dem ersten H_2 -Speicher sollten Erfahrungen zum Reaktorkonzept und zur Fahrweise der Anlage gesammelt werden. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass das Reaktorkonzept mit Flansch-Deckel-System mit einem O-Ring sich als Dichtung bewährte; die direkte Erfassung der Massenänderungen von H_2 bei der Hydrierung und Dehydrierung mittels einer Waage jedoch fehlgeschlagen ist.

4.3.2 Prototyp II

Die mit Prototyp I gesammelten Erfahrungen führten zur Entwicklung und Bau der zweiten Version des H_2 -Speichers, der im Bild 4.4 zu sehen ist. In der zweiten Versi-



Abbildung 4.4: 2. Prototyp des H_2 -Speichers

¹⁶Sintermetallrohr SIKA-R 0,5 IS (Werkstoff-Nr. 1.4404). Die Rohrwand hatte einen Außendurchmesser von $\phi = 6 mm$ (Wandstärke $s = 1 mm$).

on wurden beide Enden des zylindrischen Reaktorrohrs mit einem Flansch-Deckel-System versehen. Das steigert zwar die Masse¹⁷ des Systems, aber vereinfachte dafür sowohl die Installation der Einbauten¹⁸ als auch die Beladung des Reaktors mit dem Speichermaterial in der Glove-Box. Die Einbauten wurden an einem Deckel befestigt und die Einfüllung des Speichermaterials erfolgte am anderen Ende. Dadurch konnten mehrere Deckel hergestellt werden, die unterschiedliche Funktionen erfüllten und im Speicher ausgetauscht werden konnten. Ein Deckel wurde mittels einer Feder mit einer Platte zum Ausgleich der Volumenänderung des Alanats verbunden (s. Abbildung A.4 im Anhang A.5), ein anderer Deckel wurde mit einer Rohrwendel (s. Abbildung 4.5) versehen und ein dritter war mit einem Al-Schaum-Einsatz (s. Abbildungen 4.7 und 4.8) verbunden. In der Speicherversion mit dem Volumenausgleich wurden vier Thermoelemente installiert. Die Lage der Thermoelemente in diesem Prototypen ist in Abbildung A.5 im Anhang A.5 dargestellt.

Wärmeübertragungssysteme

Die Untersuchung von verschiedenen Wärmeübertragungssystemen in der zweiten Version des Speichers, Prototyp II, sollte Hinweise bezüglich der Fertigung und der Effektivität dieser Systeme in der hochskalierten und größten Version des Speichers geben. Im Mantel des zweiten Speichers befand sich eine Wicklung aus Kupferdraht mit insgesamt drei Wicklungen. Diese hatten als Aufgabe, vor allem die Mantelwand mit dem Wärmeträger gleichmässig zu überströmen¹⁹. Außer über das „äußere Wärmeübertragungssystem“ war es möglich, die Wärmeübertragung innerhalb des Speichers über austauschbare Deckel zu realisieren. Beispiele solcher Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Abbildungen 4.5 und 4.7 dargestellt. Im ersten Bild 4.5 ist eine Rohrwendel in Verbindung mit einem Deckel zu sehen. Die Rohrwendel ist mit dem Deckel mit Hilfe von Durchgangs-NPT-Verschraubungen ($1/8''$) verbunden. Außerdem ist in der Mitte des Deckels ein Sintermetallrohr zur Verteilung und Sammlung von Wasserstoff ebenfalls mit diesem Verschraubungstyp befestigt. Die Spezifikationen der eingesetzten Rohrwendel sind der

¹⁷Ein Flansch mit Deckel entspricht hier ca. 28% der Gesamtmasse des leeren Reaktors; die 20 Schrauben entsprechen ca. 9% der Gesamtmasse, was bei Bedarf bzgl der Massereduktion optimiert werden kann.

¹⁸Sintermetallrohr, inneres Wärmeübertragungssystem und Thermoelemente

¹⁹Sehr wichtig bei geringer Strömungsgeschwindigkeit und waagerechter Lage eines Reaktors; auch bei eventueller Lageänderung.



Abbildung 4.5: Prototyp II mit eingesetzter Rohrwendel als Wärmeübertrager

Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Wendel wurde aus dem austenitischen Stahl 1.4571 hergestellt und der zweite Anschluss wurde als ein gerades Rohrstück innerhalb der Wendel ausgeführt²⁰. In Abbildung 4.6 ist das Verhältnis der Wärmeübertragungs-

Tabelle 4.3: Charakteristische Daten der Rohrwendel im Prototyp II

$d_i \hat{=} d_h [mm]$	$d_a [mm]$	$d_W [mm]$	$i_{Windung} [-]$	$h [mm]$	$Re_{kr} [-]$	$A [m^2]$
4	6	38	10	19	9443	0,0275

flächen der eingesetzten Rohrwendel zu der wärmeübertragenden Mantelfläche in Abhängigkeit der Rohrwendelanzahl dargestellt. In dieser Arbeit wurde eine Rohrwendel mit zehn Wicklungen benutzt (s. Tabelle 4.3), d.h. die Wärmeübertragungsflächen des Heizmantels und der Rohrwendel sind vergleichbar.

Außer der Rohrwendel wurde auch ein Aluminium-Schaum-Einsatz als Wärmeübertrager entwickelt. Metallschäume sind im Allgemeinen grobporige Zellstrukturen, in deren freiem Volumen das Speichermaterial integriert werden kann. Hier wurde ein Schaum des Unternehmens *m-pore* mit einer Porenverteilung von 10

²⁰Länge des Wendelrohrs $\approx 1,2$ m.

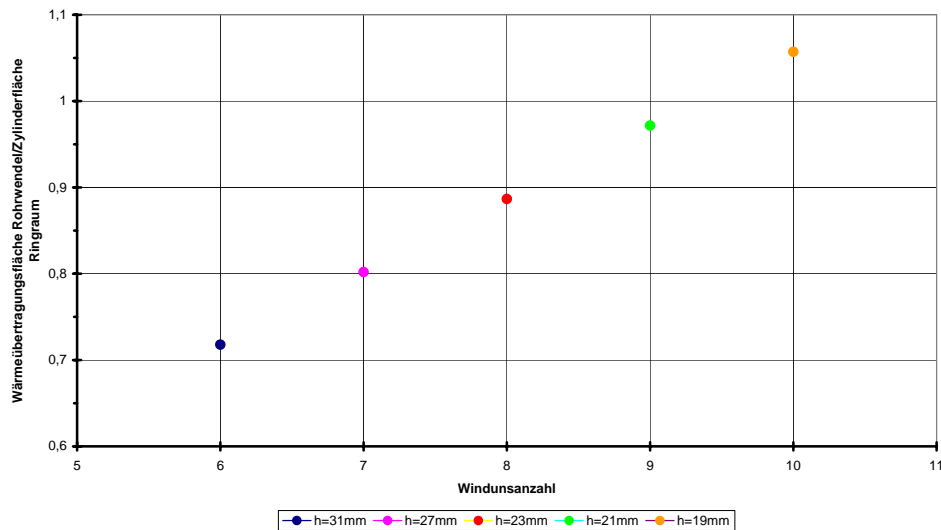


Abbildung 4.6: Verhältnis der Wärmeübertragungsflächen abhängig von der Zahl der Rohrwendelwindungen

ppi^{21} ausgewählt. Das war die kleinste erhältliche Porenweite und in diesem Fall ein Schaum mit den größten Poren²². Die mittlere Porenweite dieses Schaums beträgt $2\text{ mm} \div 4\text{ mm}$, die Porosität ist $> 90\%$ und der Querschnitt des Gitters liegt in der Größenordnung von 1 mm^2 [Gir02].

Metallschäume wurden bereits in zahlreichen Arbeiten in Verbindung mit Metallhydriden untersucht. In Deutschland wurden diesbezügliche Arbeiten an der Universität Stuttgart bei Prof. Groll [Gro93], [Iss94], in den USA bei UTRC²³ [MATA07], [LG07], in Tunesien [MDA⁺09], in Süd-Korea [KLK⁺07] und in Kanada [LCRM00], [LG07] durchgeführt. Wie in [Gro93] aufgeführt wurde eine Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des dort untersuchten Metallhydrids²⁴ von $0,7\text{ W/mK}$ auf $7,5\text{ W/mK}$ durch den Einsatz eines Al-Schaumes bei 50%-iger Reduktion der Beladungszeit möglich. Mellouli [MDA⁺09] erwähnt eine 60%-ige Reduktion der Beladungszeit²⁵.

In Abbildung 4.7 ist ein im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Al-Schaum-Einsatz dargestellt. Dieser Einsatz wurde aus einzelnen Al-Schaumscheiben hergestellt, in-

²¹ $ppi \rightarrow \text{pore per inch}$

²²Der Schaum wird durch Gießen des flüssigen Metalls in eine Gussform hergestellt. Normalerweise muss eine niedrige Porenverteilung nicht zwingend notwendig eine große Porenweite bedeuten. Diese hängt nämlich auch von der Wandstärke der Gitter, der s.g. „struts“, ab.

²³United Technologies Research Center

²⁴ $LmNi_5$ - Lanthan-reiches Mischmetall

²⁵ $LaNi_5 - H_2$ -System



Abbildung 4.7: Al-Schaum-Einsatz als Wärmeübertrager

dem die Scheiben sowohl miteinander als auch mit den Wärmeübertragungsrohren mit Hilfe eines Klebers²⁶ stofflich verbunden wurden. Eine stoffliche Verbindung des Schaums mit einer wärmeübertragenden Wand ist für die Reduktion des Wärmeübertragungswiderstands sehr wichtig [Gro93]. Zwischen einem mit einer Wand kontaktierten Schaum und einem nicht kontaktierten kann ein Unterschied in der effektiven Wärmeleitfähigkeit von $2,33 \text{ W/mK}$ zu $0,15 \text{ W/mK}$ bestehen²⁷ [BHF⁺10]. Der hier hergestellte Einsatz wurde aus neun Scheiben zusammengebaut, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist. Für die Fluidströmung wurden zwei $\frac{1}{8}$ “-Rohre als U-Rohre eingesetzt. Auf einer kreisrunden Fläche mit entsprechendem Durchmesser von 53 mm wurden sechs Rohre mit 6 mm Außendurchmesser durchgeführt. Die Leitungen konnten nicht mit Verschraubungen befestigt werden, deswegen wurden sie mit dem Deckel verschweißt. Eine Verwendung des hier dargestellten Einsatzes schlug jedoch aus folgenden Gründen fehl:

Die Befüllung des Metallschaums erfolgte auf einem Rütteltisch, auf dem durch Vibrationen versucht wurde, das Metallhydrid durch das Aufschütten in die Poren zu befördern. Das Pulver verstopfte jedoch nach ca. 10 mm die Schaumporen. Ein ande-

²⁶zweikomponentiger aluminiumgefüllter Epoxidklebstoff *Duralco 4540* des Unternehmens Polytect PT mit einer Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK

²⁷bei Luft als porenfüllendes Fluid unter Umgebungsdruck

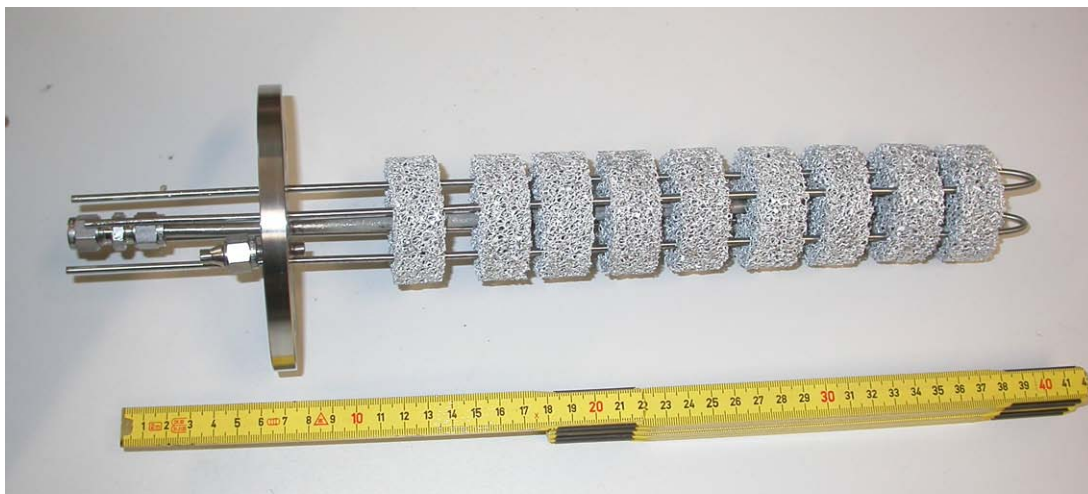


Abbildung 4.8: Zusammensetzung der Schaumscheiben

rer Ansatz war, das Metallhydrid in eine Suspension in *n*-Pentan zu überführen und dann die Suspension in die Schaumporen zu pumpen. Ein entsprechender Versuch hat gezeigt, dass die Poren nach mehrmaligem Einfüllen der Suspension und anschließendem Trocknen nicht vollständig gefüllt waren. Viel gravierender war jedoch die Abnahme der gravimetrischen Speicherkapazität von 3,3 Mass.% auf 2,6 Mass.%²⁸.

Die Untersuchung der Wärmeübertragung im zweiten Prototypen wurde dann auf die folgenden Systeme fokussiert:

1. Wärmeübertragung im Ringspalt der Mantelwand
2. Wärmeübertragung mittels einer Rohrwendel im Reaktorkern
3. Kombination beider Systeme

Der Vergleich der drei Systeme erfolgte bei gleichen Anfangsbedingungen (Druck und Temperatur) und bei gleicher Heiztemperatur und Pumpenleistung des Thermostats²⁹. Die Entnahme des Wasserstoffs erfolgte, als die Temperaturen ungefähr einen konstanten Verlauf aufwiesen, und der Speicher wurde betrieben, bis ein H_2 -Druck von $\approx 1,5$ bar erreicht wurde. Im kombinierten System strömte das Thermostöl zuerst in die Rohrwendel, dann wurde es herausgeführt und von unten in den

²⁸Nach dem Ausfällen und Trocknen des Speichermaterials wurde es anschließend untersucht.

²⁹Bei dem kombinierten System war die Strömungsgeschwindigkeit auf Grund des erhöhten Strömungswiderstands geringer und somit war der Wärmeübergangskoeffizient auf der Ölseite in diesem Fall kleiner. Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt liegt der Wärmedurchgangswiderstand auf der Seite des Hydrids.

Ringspalt geleitet. Der Vergleich der Systeme ist in Abbildung 4.9 dargestellt. In

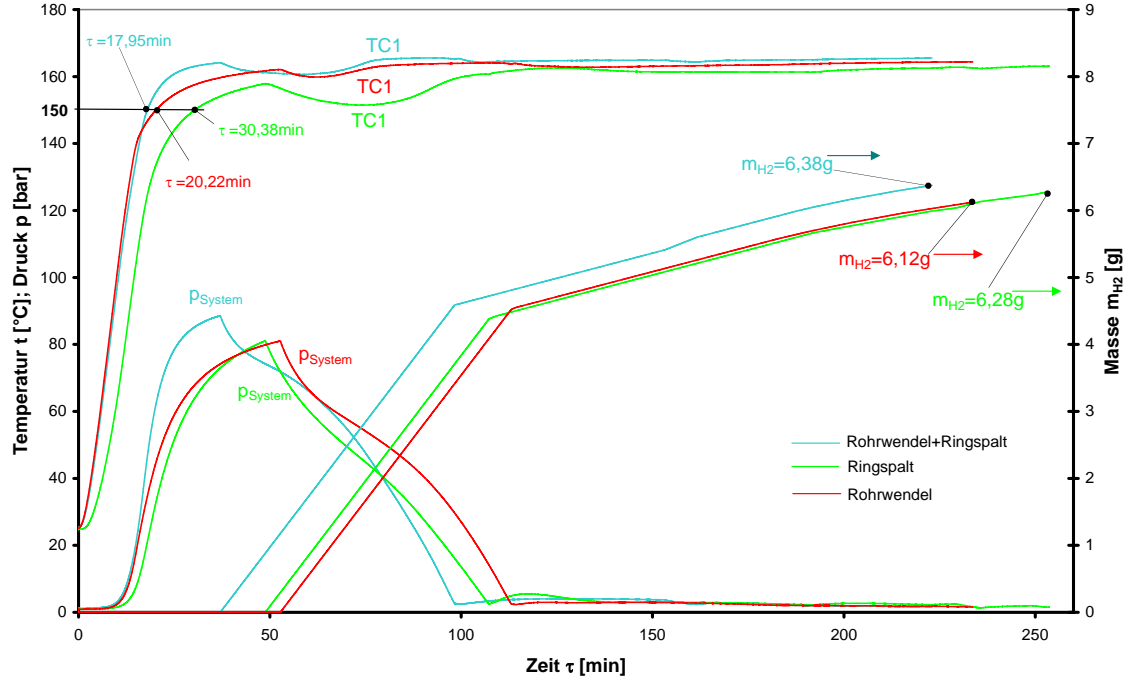


Abbildung 4.9: Vergleich der Wärmeübertragungssysteme

kürzester Zeit wurden im kombinierten System die höchste Temperatur³⁰ und der höchste Druck erreicht. Außerdem wurde im zusammengesetzten System die höchste Wasserstoffmasse in kürzester Zeit entwickelt³¹.

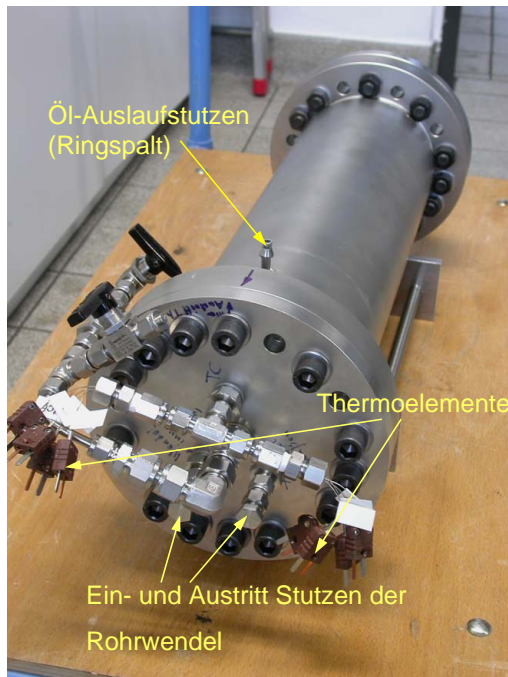
4.3.3 Endversion des Wasserstoffspeichers

Die Endversion des H_2 -Speichers wurde ähnlich wie der zweite Prototyp aus einem Hauptrohr hergestellt, das an seinen Enden mit zwei Deckeln verschlossen wurde. Die Ansicht des Speichers samt Kenndaten ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Das Hauptrohr des Reaktors samt der Flansche wurde aus Vollmaterial hergestellt³². Als Werkstoff wurde hier wiederum der austenitische Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 verwendet. Die Abdichtung erfolgte mit Hilfe von *O-Ringen*, die in die eingefräste Nut des jeweiligen Flansches eingelegt wurden (s. Abbildungen 4.11 und A.8

³⁰Hier ist repräsentativ für das Speichermaterial die Temperatur *TC1* abgebildet.

³¹Das lag daran, dass bei der kombinierten Wärmeübertragung der Druck im Speicher langsamer fiel, wodurch über einen relativ langen Zeitraum ein hoher Volumenstrom des Wasserstoffs aufrechterhalten werden konnte.

³²Hier waren keine Schweißstellen vorhanden.



Kenndaten des Speichers:

- Masse Behälter $m_{\text{Leer}} = 30 \text{ kg}$
- Masse Alanat $m_{\text{NaAlH}_4} = 2676,8 \text{ g}$
- $\psi_{\text{TiCl}_3} = 4 \text{ Mol.-%}$
- Innenvolumen $V_i = 5,15 \text{ l}$
- Druckbeaufschlagtes Rohr aus Vollmaterial hergestellt
- Wärmeübertragung im Mantel und Rohrwendel
- 7 Temperatur-Messstellen

Abbildung 4.10: Endversion des Speichers

im Anhang A.6). Die Wärmeübertragung erfolgte durch das Thermoöl, das zuerst im Mantel des Reaktors und anschließend durch eine Doppelrohrwendel ins Speicherinnere strömte. Die Ansicht der eingebauten Rohrwendel ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Abmessungen des Ringspalts und des rechteckigen Strömungskanals

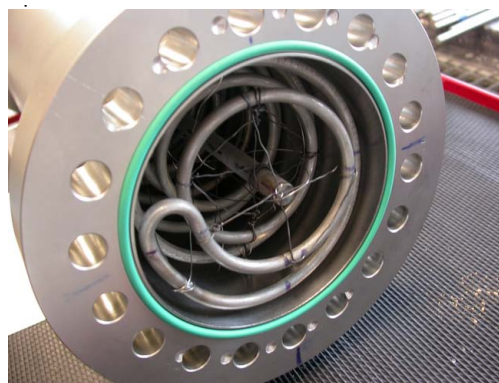


Abbildung 4.11: Doppelrohrwendel im Innenraum der Speicherendversion. In zentraler Position ist das Sintermetallrohr zur H_2 -Verteilung zu sehen.

sind in Tabelle 3.2 in Kapitel 3.2.2 dargestellt. Die Rohrwendel wurde in Kapitel 3.2.1 besprochen und deren geometrische Daten sind in Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Im Speicherinnenraum wurden acht Thermoelemente³³ vom *Typ T* installiert. Die Lage der Temperaturmessstellen sowie der Ölfluss sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Der Wasserstoff wurde wie bei den anderen H_2 -Speichern durch ein Sintermetallrohr

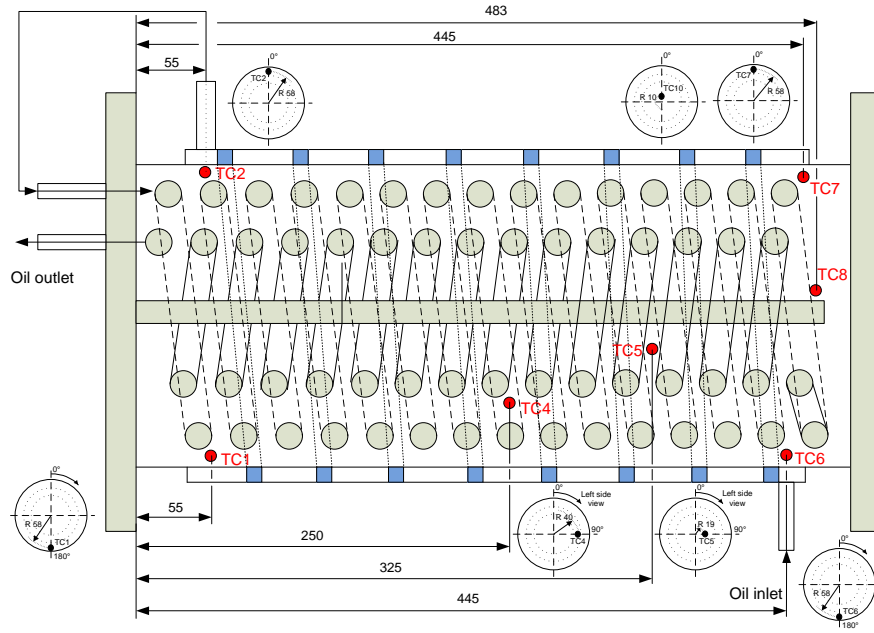


Abbildung 4.12: Verteilung der Thermoelemente in der Endversion des Speichers

verteilt³⁴, das gleichzeitig als Filter gegen Partikelaustrag aus dem Speicher diente. Zur Sicherheit wurde hinter dem Sintermetallrohraustritt zudem ein Inline-Filter als Sperre für Partikel ab $0,5 \mu m$ Größe eingebaut. Zur Befestigung der beiden Deckel wurden jeweils 18 M12 Zylinderkopfschrauben mit Innensechskant³⁵ verwendet. Beim Drucktest des Behälters ohne das Speichermaterial ergab sich innerhalb von zwei Tagen nur ein geringer Druckabfall von 150 bar auf 145 bar. Der H_2 -Speicher wurde anschliessend für die Tests mit dem Metallhydrid eingesetzt³⁶.

³³Ein Thermoelement ist während der Speicherintegration im Versuchsstand ausgefallen. Deswegen konnten nur sieben Temperaturen erfasst werden. Das ausgefallene Thermoelement mit der Bezeichnung *TC 3* befand sich zwischen den Messstellen *TC 1* und *TC 4* und zwischen der äußeren Rohrwendel und der Reaktorinnenwand (s. Abbildung 4.12).

³⁴Das Rohr SIKA-R 0,5 IS (Werkstoff-Nr. 1.4404) hatte einen Außendurchmesser von $\phi = 10 \text{ mm}$ (Wandstärke $s = 2 \text{ mm}$).

³⁵*DIN 912; Festigkeitsklasse 10.9*

³⁶Der Speicher wurde in einer Druckkammer (mit Gasabzug) des Drucktechnikums des MPI für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr getestet.

4.4 Thermische Kopplung der Brennstoffzelle mit dem Speicher

Die ersten Überlegungen zur Kopplung einer HT-PEM Brennstoffzelle mit einem H_2 -Speicher auf Basis des Speichermaterials Natriumalanat wurden von Jensen et al. im Jahr 2005 veröffentlicht [JLH⁺05]. Weitere Machbarkeitsstudien wurde von Pfeifer et al. [PWJ⁺09] vorgestellt. Die Machbarkeit der Durchführung der thermischen Kopplung eines H_2 -Speichers auf Natriumalanat-Basis mit einer HT-PEM Brennstoffzelle soll anschliessend vorgestellt werden.

In Abbildung 4.13 ist das thermisch gekoppelte System, bestehend aus H_2 -Speicher und Brennstoffzelle, dargestellt. Die Wärmeübertrager stellen einerseits den Wärmetransport zwischen dem strömenden Öl und den beiden Hauptkomponenten Speicher und Brennstoffzelle sicher, verursachen aber auch Wärmeverluste an die Umgebung sowohl vom Ölkreislauf als auch von der Brennstoffzelle und vom Speicher. Die Darstellung entspricht dem Schaltplan des Versuchsstands in der Abbildung 4.1. Der Ölfluss erfolgt durch die Pumpe des Thermostats und/oder einer zusätzlichen Pumpe zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle (im unteren Teil in der Mitte der Abbildung 4.13 zu sehen). Der Ölmassenstrom wird mittels eines Coriolis-Massenstrommessers vor dem Eintritt in den Speicher erfasst. Der Ölfluss erfolgt gegen den Uhrzeigersinn. Um die Wärmeströme in den entsprechenden Abschnitten des Ölkreislaufes bestimmen zu können, wurden an vier Stellen die Temperaturen erfasst. Somit war es möglich, die Wärmeübertragung auf das Öl von der Brennstoffzelle \dot{Q}_{BZ} , die Wärmeübertragung vom Öl auf den Speicher \dot{Q}_{Sp} und die Wärmeverluste im Ölkreislauf zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher $\dot{Q}_{V,BZ-Sp}$ und zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle $\dot{Q}_{V,Sp-BZ}$ berechnen zu können. Die Wärmeverluste im Ölkreislauf sind die Leitungsverluste inklusive der Wärmedissipation am Massenstrommesser und der Zusatzpumpe vor dem Brennstoffzelleneintritt (s. Abbildung 4.13). In einigen später beschriebenen Versuchen wurde die Thermostatölleitung nach dem Erreichen entsprechend hoher Temperaturen kurzgeschlossen (vgl. Abbildung 4.1). In den beiden Hauptkomponenten Speicher und Brennstoffzelle treten weitere Wärmeverluste auf. Im H_2 -Speicher wird ein Teil der Wärme auf das Speichermaterial übertragen ($\dot{Q}_{V,Sp.Mat.}$) und der Rest an die Umgebung dissipiert ($\dot{Q}_{V,Sp}$). Der Anteil dieses Verlustwärmestroms wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt. In der Brennstoffzelle wurde die Reaktions-

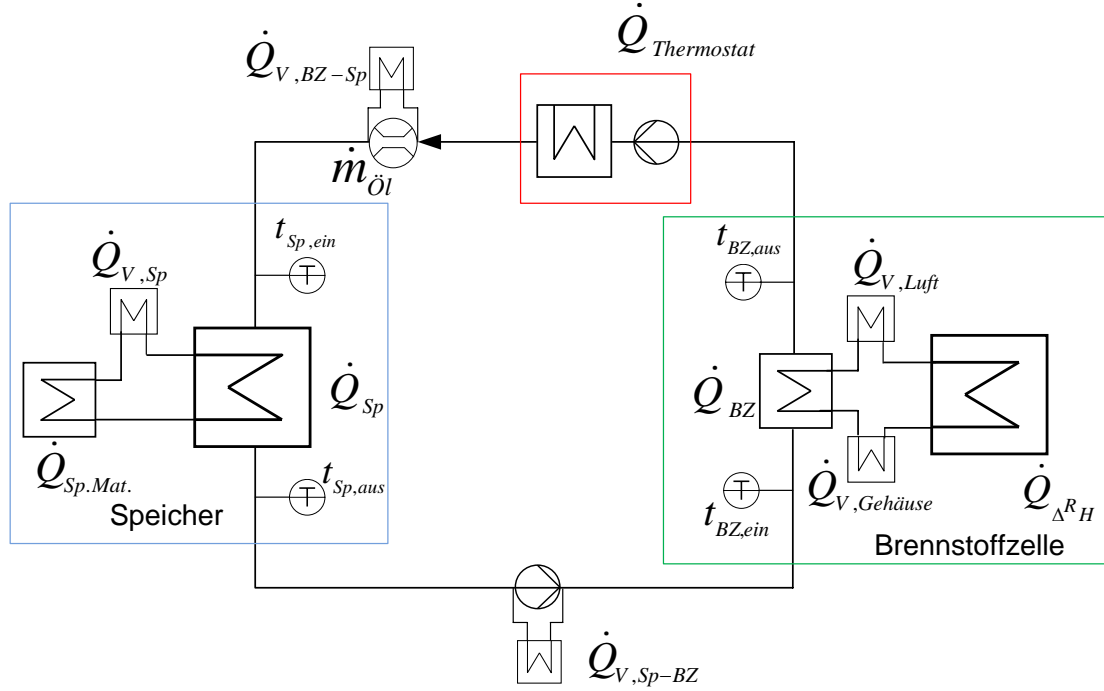


Abbildung 4.13: Thermische Kopplung des H_2 -Speichers und der Brennstoffzelle mit den auftretenden Wärmeströmen

wärme außer auf das Öl auch an die Umgebung sowohl vom Gehäuse ($\dot{Q}_{V,Gehäuse}$) als auch aus der Kathodenabluft ($\dot{Q}_{V,Luft}$) übertragen. Die Wärmebilanzen werden des weiteren in den Kapiteln 5.2.2 und A.8 behandelt.

4.4.1 Dehydrierkinetik

Die Dotierung des Natriumalanats mit entsprechender katalytisch wirkender Substanz beschleunigt entscheidend den Reaktionsverlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem Ansatz von Arrhenius [SGT02a], [LRvC⁺10b] nach Gleichung:

$$r = k_{Des.} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A;Des.}}{R \cdot T_{Des.}}\right)} \quad (4.4)$$

$k_{Des.}$ bezeichnet den Frequenzfaktor und $E_{A;Des.}$ ist die Aktivierungsenergie. Wie Lozano et. al von GKSS in [LRvC⁺10b] erwähnt haben, ist die Desorptionsreaktion der ersten Stufe (s. Gleichung 2.10) eine Reaktion der Ordnung 0, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der aktuellen H_2 -Konzentration im Speichermaterial ist. Die zweite Stufe des Zersetzungsprozesses ist von Ordnung 1 und hängt außer von der Temperatur auch von der aktuellen H_2 -Konzentration ab. Lozano et al. [LRvC⁺10b] haben angegeben, dass diese Zusammenhänge mit den bereits

veröffentlichten Arbeiten der Forschergruppe von *Sandia* aus den USA für die erste Stufe [SGT02a] und für die zweite Stufe [LG04] übereinstimmen. Die Bestimmung von kinetischen Daten durch Sandrock [SGT02a] für die erste Stufe erfolgte ohne Berücksichtigung eines zusätzlichen Einflusses des Verhältnisses von Gleichgewichts- $p_{Eq.}$ und Anwendungsdruck $p_{Anw.}$ ³⁷. Sandrock et al. verwendeten jedoch $TiCl_3$ als Dotierungsmittel im Gegensatz zu Lozano et al., bei denen das $TiCl_4$ als Dopant eingesetzt wurde. Das $TiCl_4$ führt zu schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten [Ant03]. In dieser Arbeit wurde das Natriumalanat mit 4 Mol.% $TiCl_3$ dotiert. Deswegen werden hier zur Prüfung der Eignung der thermischen Kopplung der beiden Systemkomponenten Brennstoffzelle und H_2 -Speicher die kinetischen Daten nach Sandrock et al. [SGT02a] für die erste und nach Luo et al. [LG04] für die zweite Stufe der Alanat-Zersetzung herangezogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die erste Stufe entspricht der Gleichung 4.4. Die Werte für $E_{A;Des.}$ und $k_{Des.}$ des entsprechenden Reaktionsschritts sind der Tabelle 4.4 zu entnehmen.

Tabelle 4.4: Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien der zweistufigen Dehydrierreaktion

	$k_{Deh.}$	$E_{A;Deh}$
$NaAlH_4$ ¹	$1,81 \cdot 10^{11} [\text{Mass.\%/h}]$	80 [kJ/mol]
Na_3AlH_6 ²	$2,9 \cdot 10^{10} [\text{Mass.\%/h}]$	88,3 [kJ/mol]

¹ [SGT02a]

² [LG04]

Der Volumenstrom des Wasserstoffs wird dann nach Gleichung 4.5 bestimmt und ist auch von der $NaAlH_4$ -Masse abhängig:

$$\dot{V}_{H_2} = r_{NaAlH_4} \cdot m_{NaAlH_4} \cdot \frac{V_{mn}}{\tilde{M}_{H_2}} \quad (4.5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der errechnete Volumenstrom des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur für die erste Dehydrier-Stufe sind in Diagramm 4.14 dargestellt. Dort sind ebenfalls der erforderliche Volumenstrom von H_2 von $223 \frac{1}{h}$ ³⁸ und die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit ($0,75 \text{ Mass.\%/h}$) dargestellt, um die Nennleistung der eingesetzten Brennstoffzelle zu realisieren. Die Darstel-

³⁷Sandrock et al. führten ihre Kinetikuntersuchungen bei einem Anwendungsdruck von $p_{Anw.} = 1 \text{ bar}$, also bei voll ausgeschöpftem Druckpotential durch [SGT02a].

³⁸berechnet mit der BZ-Leistung von 250 W bei einem Wirkungsgrad von 37%

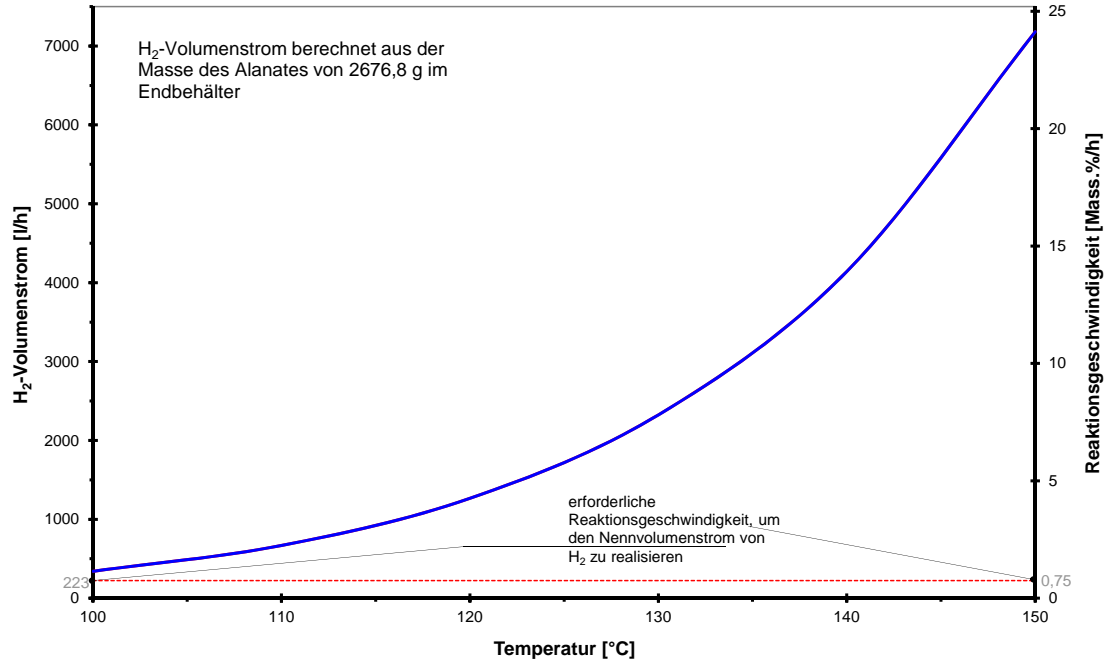
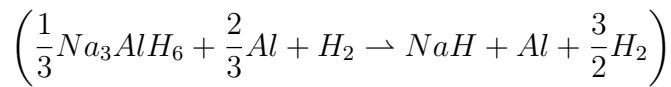


Abbildung 4.14: Reaktionsgeschwindigkeit bei der Dehydrierung von NaAlH_4 in der ersten Stufe

lung macht deutlich, dass die erste Reaktionsstufe genügend schnell Wasserstoff im Temperaturbereich von 100 bis 150°C zur Verfügung stellt, da die Kurve oberhalb der gepunkteten Linie (Nennvolumenstrom) liegt. Theoretisch ist es ausreichend, den Speicher bei einer Temperatur oberhalb von 120°C zu betreiben [LRvC⁺10b], [PWJ⁺09], um eine genügend schnelle H_2 -Entwicklung für die Brennstoffzelle aus der ersten Reaktionsstufe zu realisieren. Wie bereits oben erwähnt werden für die Dehydrierung der zweiten Stufe



kinetische Daten nach Luo und Gross [LG04] herangezogen (s. Tabelle 4.4).

Die Berechnungsvorschrift in Gleichung 4.6 beinhaltet das Produkt aus dem Arrhenius-Term (s. Gleichung 4.4) und dem Druck- und Konzentrationsterm.

$$r_{\text{Na}_3\text{AlH}_6} = k_{\text{Deh};\text{Na}_3\text{AlH}_6} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\text{A};\text{Deh};\text{Na}_3\text{AlH}_6}}{R \cdot T_{\text{Deh}}} \right)} \cdot \ln \frac{p_{\text{Eq.}}}{p_{\text{Anw}}} \cdot x \quad (4.6)$$

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und des H_2 -Volumenstroms für die zweite Stufe der Alanat-Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und den vorliegenden H_2 -Konzentrationen x und bei $p_{\text{Anw}} = 1 \text{ bar}$ ist in Diagramm 4.15 dargestellt. Der Volumenstrom des Gases wurde wiederum nach Formel 4.5 bestimmt.

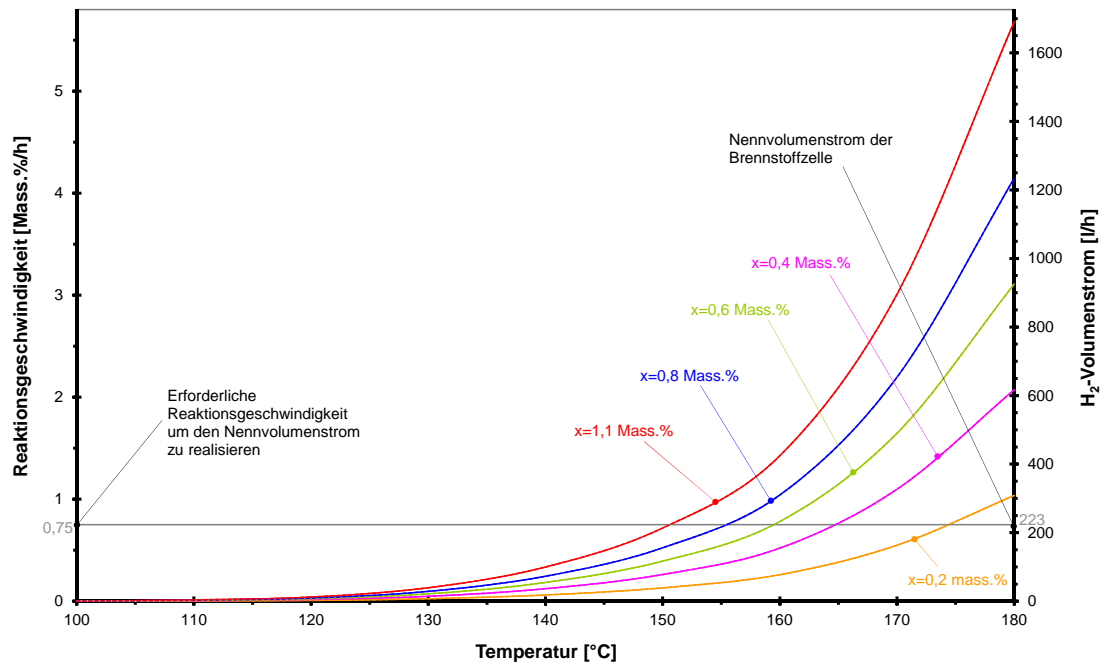


Abbildung 4.15: Dehydrierkinetik von Na_3AlH_6 in Abhängigkeit von der Temperatur und der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität bei $p_{\text{Anw}} = 1 \text{ bar}$

Ebenfalls sind in diesem Diagramm die erforderliche Reaktionsgeschwindigkeit und der sich daraus ergebende Volumenstrom von H_2 abgebildet, um die Nennleistung der Brennstoffzelle zu realisieren. Die dargestellten Verläufe lassen erkennen, dass die erforderlichen Grenzen bei einer Temperatur von 180°C erreicht werden. Werden nur niedrigere Temperaturen im Speicher erreicht, wie z.B. 160°C , dann ist bei $x = 0,6 \text{ Mass.}\%$ der benötigte Volumenstrom gerade noch realisierbar. Bei 150°C kann lediglich am Anfang der 2. Stufe³⁹ die notwendige H_2 -Strömung realisiert werden. Ist der Anwendungsdruck höher als $p_{\text{Anw}} = 1 \text{ bar}$, dann sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend. In den hier beschriebenen Versuchen wurde ein Druck von 1 bar am Ende der Speicherentladung erreicht (vgl. z.B. Abbildung 5.34)⁴⁰. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und die entsprechenden H_2 -Volumenströme in Abhängigkeit vom Anwendungsdruck und der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität bei 180°C sind im Diagramm 4.16 abgebildet. Der Gleichgewichtsdruck beträgt bei

³⁹Die gravimetrische H_2 -Speicherkapazität von $x = 1,1 \text{ Mass.}\%$ wurde unter der Annahme einer maximalen Speicherkapazität von $x = 3,35 \text{ Mass.}\%$ berechnet.

⁴⁰In früheren Versuchen stellte sich heraus, dass der Regler noch bei einem Vordruck von ca. 1 bar korrekt funktioniert.

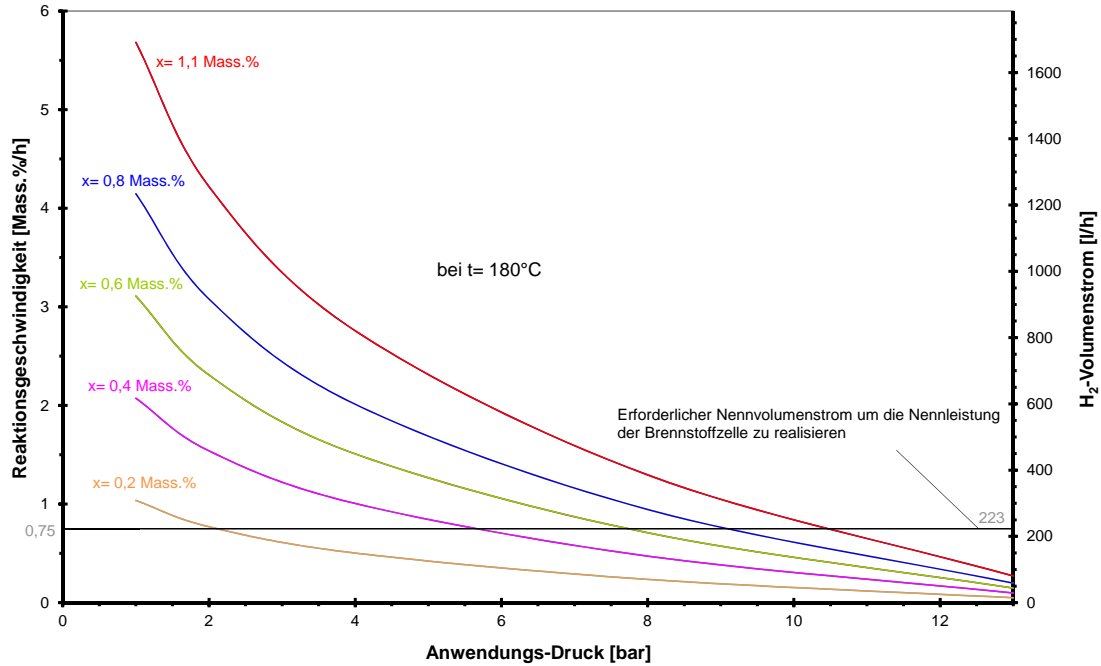


Abbildung 4.16: Dehydrierkinetik von Na_3AlH_6 in Abhängigkeit vom eingestellten Druck und der gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität bei $t = 180^\circ\text{C}$

180°C $p_{Eq.} = 14,8 \text{ bar}^{41}$ und bei gleichem Anwendungsdruck ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich 0. Bei einem Anwendungsdruck von z.B. $p_{Anw} = 4 \text{ bar}^{42}$ kann bei dieser relativ hohen Temperatur die zweite Stufe des Alanat-Zerfalls nicht bis zum Ende reagieren. Auf Grund der Wärmeverluste im System kann eine gleichmässige Temperaturverteilung des Speichermaterials von 180°C durch die Reaktionswärme der Brennstoffzelle nur erreicht werden, wenn sie bei einer Temperatur deutlich höher 180°C arbeitet, was dauerhaft nicht erfolgen kann⁴³.

4.4.2 Dehydrierdruck und notwendige Wärmeleistung

Die eingesetzte HT-PEM Brennstoffzelle wird bei Umgebungsdruck der Reaktanden H_2 und Luft betrieben. Der Wasserstoff muss deswegen am Anodeneintritt nur bei leichtem Überdruck vorliegen, um die Druckverluste⁴⁴ in den Strömungskanälen zu überwinden. Der eingesetzte Massenstromregler für Wasserstoff, der vor dem Eintritt

⁴¹s. Tabelle A.5 im Anhang A.9.1.

⁴²Z.B. der notwendige Vordruck des eingesetzten Massenstromreglers.

⁴³Arbeitstemperaturbereich der eingesetzten Brennstoffzelle liegt zwischen 120 und 190°C

⁴⁴Die dynamische Viskosität von H_2 ist relativ klein.

in die Anode installiert wurde, benötigte einen Vordruck von 4 bar⁴⁵. Wie der Tabelle A.5 im Anhang A.9.1 zu entnehmen ist, wird dieser Druck in der ersten Stufe der Alanat-Zersetzung bei einer Temperatur von ca. 60°C und in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von ca. 140°C erreicht. Um beide Stufen nutzen zu können, sollte der Speicher daher bei einer Temperatur von > 140°C, sicherheitshalber bei 150°C betrieben werden.

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt betragen die Reaktionsenthalpien für die erste und zweite Stufe der Alanat-Dehydrierreaktion (-Bildungsreaktion) (s. Gl.2.10) 37 kJ/mol und 47 kJ/mol. Diese Wärmeenergien müssen dem Speichermaterial zugeführt werden, damit die endotherme Reaktion ablaufen kann. Bei vollständigem Umsatz des Wasserstoffs an der Brennstoffzelleanode wird der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle nach Gleichung 4.7 definiert:

$$\eta_{BZ} = \frac{P_{el.}}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{um,H_2}} \quad (4.7)$$

Der Wärmestrom, der in der Brennstoffzelle während der Reaktion entwickelt wird und der, um eine Überhitzung zu verhindern, abgeführt werden muss, beträgt:

$$\dot{Q}_{\Delta^R H} = (\dot{n}_{H_2} \cdot H_{um,H_2}) - P_{el.} \quad (4.8)$$

was nach Umformung und Einsetzen von Gleichung 4.7 zu folgender Formel 4.9 führt:

$$\dot{Q}_{\Delta^R H} = \dot{n}_{H_2} \cdot H_{um,H_2} \cdot (1 - \eta_{BZ}) \quad (4.9)$$

Der Stoffstrom des Gases \dot{n}_{H_2} in obiger Gleichung, das an der BZ-Anode umgesetzt wird, ist gleich dem Stoffstrom, der im Speicher entwickelt wird.

$$\dot{Q}_{\Delta^R H_{Sp}} = \Delta^R H_{Sp} \cdot \dot{n}_{H_2} \quad (4.10)$$

Das Einsetzen der umgestellten Formel 4.10 in Gleichung 4.9 führt zum Verhältnis des in der Brennstoffzelle entwickelten Wärmestroms $\dot{Q}_{\Delta^R H}$ zum im Speicher benötigten Wärmestrom $\dot{Q}_{\Delta^R H_{Sp}}$:

$$\frac{\dot{Q}_{\Delta^R H}}{\dot{Q}_{\Delta^R H_{Sp}}} = \frac{H_{um,H_2}}{\Delta^R H_{Sp}} \cdot (1 - \eta_{BZ}) \quad (4.11)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abhängigkeit vom BZ-Wirkungsgrad η_{BZ} für beide Reaktionsstufen $\Delta^R H_{Sp,I}$ und $\Delta^R H_{Sp,II}$ im Diagramm 4.17 dargestellt. Diese Ab-

⁴⁵Wie schon früher erwähnt funktioniert der Massenstromregler bei kleineren Drücken im Speicher noch, z.B. gegen Ende der Dehydrierung, jedoch kann der Nennvolumenstrom von H_2 nicht mehr aufrecht erhalten werden.

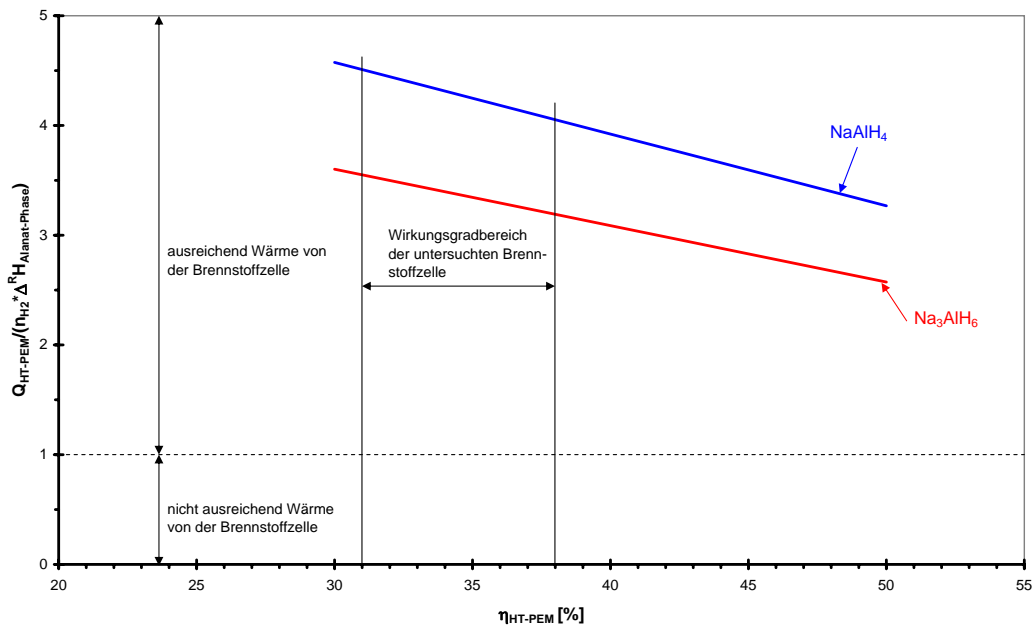


Abbildung 4.17: Wärmestrom von der Brennstoffzelle im Verhältnis zum Dehydrierwärmestrom in Abhängigkeit vom elektrischen Wirkungsgrad

bildung macht deutlich, dass für beide Reaktionsstufen im breiten Wirkungsgradbereich das angegebene Verhältnis nach Gleichung 4.11 >1 ist und somit ausreichend Wärmeenergie, soweit sie vollkommen auf das Speichermaterial übertragen werden kann zur Verfügung steht. Je höher der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ist desto weniger Wärmeenergie wird bereitgestellt.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

Die im letzten Kapitel vorgestellten H_2 -Speicher wurden nacheinander im Versuchstand untersucht. Beginnend mit dem kleinsten Reaktor *Prototyp I* mündeten die gesammelten Erfahrungen in die Entwicklung der größeren Apparate *Prototyp II* und *Speicherendversion*. Dabei wurden auch komplexere Wärmeübertragungssysteme entwickelt. Folgende Wärmeübertrager wurden in den Versuchen untersucht:

- U-Rohr
- Ringspalt mit Strömung im gewendelten rechteckigen Kanal
- Rohrwendel (mit einer oder zwei Rohrwendeln)
- System mit einer Kombination aus Ringspalt und Rohrwendel

Mit den verschiedenen Speichervarianten wurden systematisch Hydrier- bzw. Dehydrierversuche durchgeführt. Prototyp II und die Speicherendversion wurden auch mit der Brennstoffzelle betrieben. Während der Prototyp II noch vorwiegend ohne den Brennstoffzelleneinsatz untersucht wurde, wurde die Speicherendversion fast ausschließlich mit der Brennstoffzelle getestet. Einen Überblick über die Anzahl der durchgeführten Versuche gibt die Tabelle 5.1.

Die Versuche mit dem ersten Wasserstoffspeicher wurden durchgeführt, um die Funktionalität des Versuchstands und das Verhalten des Alanats bei verschiedenen Laststufen (Massenströme des freigesetzten Wasserstoffs) zu prüfen. Dabei hat sich das Konstruktionsprinzip mit einem Flansch-Deckel-System und dessen Abdichtung mit einem O-Ring bewährt. Die Erfassung von H_2 -Massen mittels einer Waage erwies sich als zu ungenau. Die Beladung des Reaktors mit Metallhydrid und

Tabelle 5.1: Durchgeführte Messungen an verschiedenen Speichersystemen

Speicher-Vers.	U-Rohr		Ringspalt (RS)		Rohrwendel (RW)		RS+RW	
	Hyd.	Deh.	Hyd.	Deh.	Hyd.	Deh.	Hyd.	Deh.
Prototyp I	2	2	-	-	-	-	-	-
Prototyp II ¹	-	-	10	10(5) ²	-	-	-	-
Prototyp II ³	-	-	1	1	3	4(1)	1	1
Prototyp II ⁴	-	-	-	-	-	-	7	7(2)
Endversion	-	-	-	-	-	-	5	6(5)

¹ mit Volumenausgleich und 241 g Alanat

² Zahlen in Klammern entsprechen der gekoppelten Versuchen mit Brennstoffzelle

³ ohne Volumenausgleich mit 208 g Alanat

⁴ ohne Volumenausgleich mit 197 g Alanat

anschließender Verschluss des Reaktorraums mit dem Deckel, an dem sowohl das Wärmeübertragungssystem als auch das H_2 -Verteilungsrohr angebracht sind, hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Durch das Einführen des Sintermetallrohrs und der U-Rohre wurde das Metallhydrid aufgewirbelt und setzte sich unter anderem in der Nut für den O-Ring ab.

Der Einsatz eines Wärmeübertragers zur Abkühlung des aus dem Speicher austretenden Wasserstoffs war nicht notwendig¹.

5.1 Prototyp II

5.1.1 Hydrierung

Die Hydrierversuche wurden durchgeführt, um für die Absorption günstige Betriebsparameter zu finden. Die Parameter sind die Temperatur des Speichermaterials sowie der H_2 -Druck bei der Hydrierung. Die Temperatur wurde hier mittels des Umwälzthermostats und der Druck mit Hilfe eines Druckminderers reguliert (s. Schalt-schema in Abbildung 4.1). Der in den Versuchen verwendete Massenstrommesser konnte nur bedingt zur Beurteilung des Hydriervorgangs herangezogen werden. Er war ursprünglich für die Volumenstrombestimmung eines anderen Gases bei anderen Betriebsbedingungen eingesetzt worden. Auf Grund eines Offsetwerts von ca. 6 l/h

¹Schutz des H_2 -Massenstromreglers vor Beschädigung durch Überhitzung in Dehydrierversuchen

und relativ langer Einschwingzeit bei sich schnell ändernden Volumenstromwerten in der Anfangszeit der Beladung konnte dieses Messorgan nicht zur quantitativen Bilanzierung eingesetzt werden. Mit diesem Messgerät konnte lediglich festgestellt werden, ob Gas noch strömte, und somit das Ende des Hydrierprozesses bestimmt werden.

Hydrierkinetik

Um den Einfluss der Hydrierparameter Druck und Temperatur bestimmen zu können, wird zunächst deren Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hydrierung betrachtet. Dazu werden Gleichungen aus der Literatur herangezogen. Es wurden bereits zahlreiche Arbeiten bzgl. der Kinetik der H_2 -Aufnahme im Natriumalanat durchgeführt. Luo et al. von *Sandia* in den USA haben Reaktionsge-

Tabelle 5.2: Mahlparameter bei verschiedenen Speichermaterialherstellungsprozessen

	Dotierung	Mahldauer [h]	Drehzahl [min^{-1}]	$[\text{m}_{\text{Kugel}}/\text{m}_{\text{Hydrid}}]$
GKSS ¹	$TiCl_4$	6,5	1000	140:1
Sandia ²	$TiCl_3$	2	-	10:1
diese Arbeit ³	$TiCl_3$	6x0,25	200	16:1

¹ [LRvC+10a]

² [GMTS02]

³ [BHF+10]

schwindigkeiten für die Hydrierung und Dehydrierung von Wasserstoff in beiden Reaktionsschritten des Speichermaterials (dotiert mit 4 Mol.% von $TiCl_3$) untersucht [LG04]. In einer der früheren Arbeiten dieser Forschungsgruppe wurden Phasenwandlungen im Material während der Desorption mittels *XRD* (X-Ray Diffraction) erforscht [GGTT00] und dabei wurde festgestellt, dass die Umwandlung von Na_3AlH_6 in NaH erst dann beginnt, wenn der Wechsel von $NaAlH_4$ in Na_3AlH_6 abgeschlossen ist. Von Colbe hat die Hydrierkinetiken von Natriumalanat (dotiert mit 2 Mol.% von $ScCl_3$) untersucht [vC05]. Weitere Arbeiten zu Hydrierkinetiken von Natriumalanat wurden z.B. von Franzen [Fra09] an der TU Hamburg-Haarburg und von Lozano et al. am GKSS in Geestacht ($NaAlH_4$ dotiert mit $TiCl_4$) durchgeführt [LRvC+10a]. Eigene Kinetikuntersuchungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Deswegen soll die Beschreibung der Geschwindigkeit

bei der Hydrierung an die Literaturangaben angelehnt werden. Das Speichermaterial wird meistens mittels eines Mahlprozesses in einer Kugelmühle hergestellt. Auf Grund unterschiedlicher Parameter beim Kugelmahlen kann die tatsächliche Kinetik des Speichermaterials im Reaktor verschieden sein [EKD⁺07],[EGD⁺08]. Eine Übersicht von verschiedenen Mahlparametern, die von einigen Herstellern verwendet wurden, sowie die Herstellungsparameter des Speichermaterials, das in dieser Arbeit verwendet wurde, gibt Tabelle 5.2. Bei der Herstellung von großen Probenmengen, wie es zur Durchführung der Experimente in dieser Arbeit der Fall war, wurden kleinere Drehzahlen der Mahlbecher sowie kürzere Zeiten mit Pausen dazwischen verwendet, um das Speichermaterial nicht zu zerstören [BHF⁺10]. Die hier eingestellten Herstellprozessbedingungen gleichen jedoch am besten denen der Versuche von *Sandia*. Deswegen wird die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Arbeit nach den kinetischen Daten der Arbeit von Luo berechnet [LG04]. Diese Berechnungen können wegen der oben genannten Gründe die Hydrierverhältnisse in den Reaktoren nicht genau abbilden und dienen lediglich zur Auswahl der Parameter. Die zeitliche Aufnahme des Wasserstoffs bei der Bildung von $NaAlH_4$ aus Na_3AlH_6 wird bestimmt nach [LG04]:

$$r_{NaAlH_4} = k_{Hyd,NaAlH_4} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A;Hyd,NaAlH_4}}{R \cdot T_{Hyd}}\right)} \cdot \ln \frac{p_{Hyd}}{p_{Eq}} \cdot (3,9 - x)^2 \quad (5.1)$$

mit $1,67 \text{ Mass.}\% < x < 3,9 \text{ Mass.}\%$. Die Hydriergeschwindigkeit in der Bildungsreaktion von Na_3AlH_6 aus NaH wird nach Gleichung 5.2 bestimmt [LG04].

$$r_{Na_3AlH_6} = k_{Hyd,Na_3AlH_6} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A;Hyd,Na_3AlH_6}}{R \cdot T_{Hyd}}\right)} \cdot \ln \frac{p_{Hyd}}{p_{Eq}} \cdot (1,67 - x) \quad (5.2)$$

mit $x < 1,67 \text{ Mass.}\%$. Der Frequenzfaktor k_{Hyd} und die Aktivierungsenergie $E_{A;Hyd}$ der jeweiligen Stufe der Hydrierreaktion sind in Tabelle 5.3 angegeben. In Abbildung 5.1 ist die Hydriergeschwindigkeit beider Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur und bei drei verschiedenen Drücken zu sehen. In diesem Diagramm ist die jeweilige Reaktionsstufe kaum mit Wasserstoff beladen (1,7 Mass.% in Gleichung 5.1 und 0 Mass.% in Gleichung 5.2) und somit steht ein großes Potential für die Reaktionsgeschwindigkeit zur Verfügung. Mit steigender Temperatur sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung von Na_3AlH_6 höher (bei gleichem Druck) als bei der Bildung der Phase $NaAlH_4$. Bei einem Druck von 80 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei ca. 108°C, bei einem Druck von 100 bar bei ca.

116°C und bei einem Druck von 120 bar bei ca. 133°C höher in der Bildungsreaktion von Na_3AlH_6 . In der Entstehung der $NaAlH_4$ -Phase führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei den Hydrierdrücken von 80 bar bzw. 100 bar (bei ca. 135°C bzw. bei 145°C) zu einer Verringerung der Hydriergeschwindigkeit. Der Grund da-

Tabelle 5.3: Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien der zweistufigen Hydrierreaktion [LG04]

	k_{Hyd}	$E_{A;Hyd}$
$NaAlH_4$	$6,25 \cdot 10^8 [\text{Mass.}\%/\text{h}]$	61,6 [kJ/mol]
Na_3AlH_6	$1,02 \cdot 10^8 [\text{Mass.}\%/\text{h}]$	56,2 [kJ/mol]

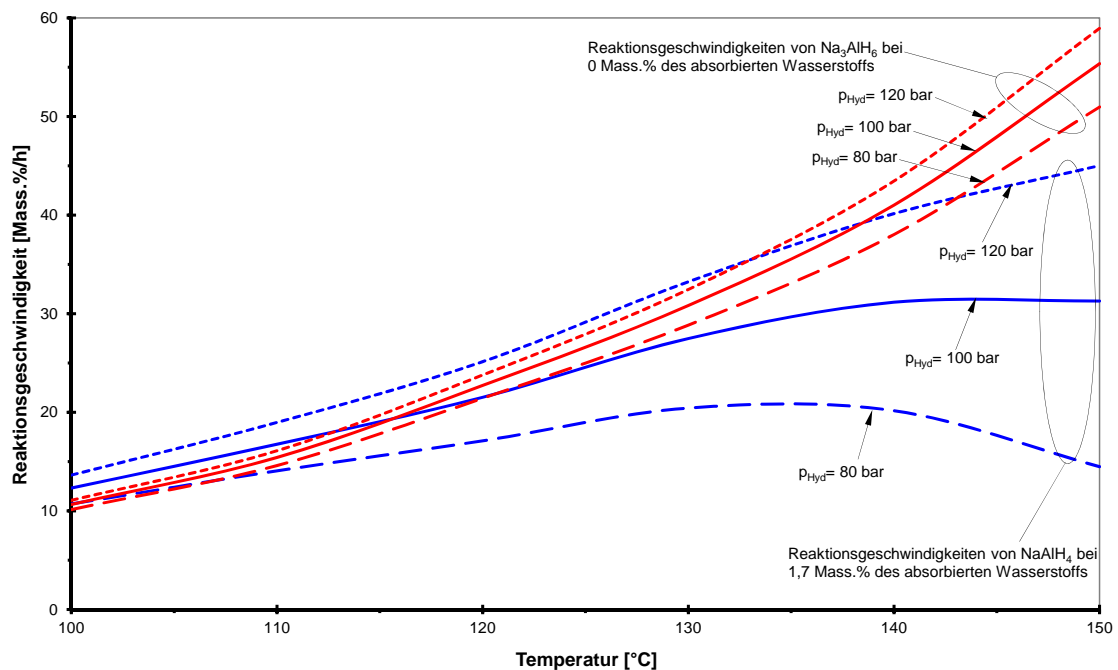


Abbildung 5.1: Geschwindigkeit der Hydrierreaktion in beiden Reaktionsschritten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur vom Druck bei kleiner gravimetrischer Wasserstoffkapazität

für liegt im Anstieg des Gleichgewichtsdrucks p_{Eq} mit Erhöhung der Temperatur, was zur Verringerung des Werts $\ln \frac{p_{Hyd}}{p_{Eq}}$ und somit zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichung 5.1 führt. Das Gleiche passiert dann auch mit dem Fortschritt der Reaktion bei der Entstehung der Na_3AlH_6 -Phase bei entsprechend höheren Temperaturen. Auf Grund dieses Verhaltens gehören zu jedem Druck (außer dem Maximalwert) zwei Temperaturen, die zu gleichen Hydriergeschwindigkeiten führen

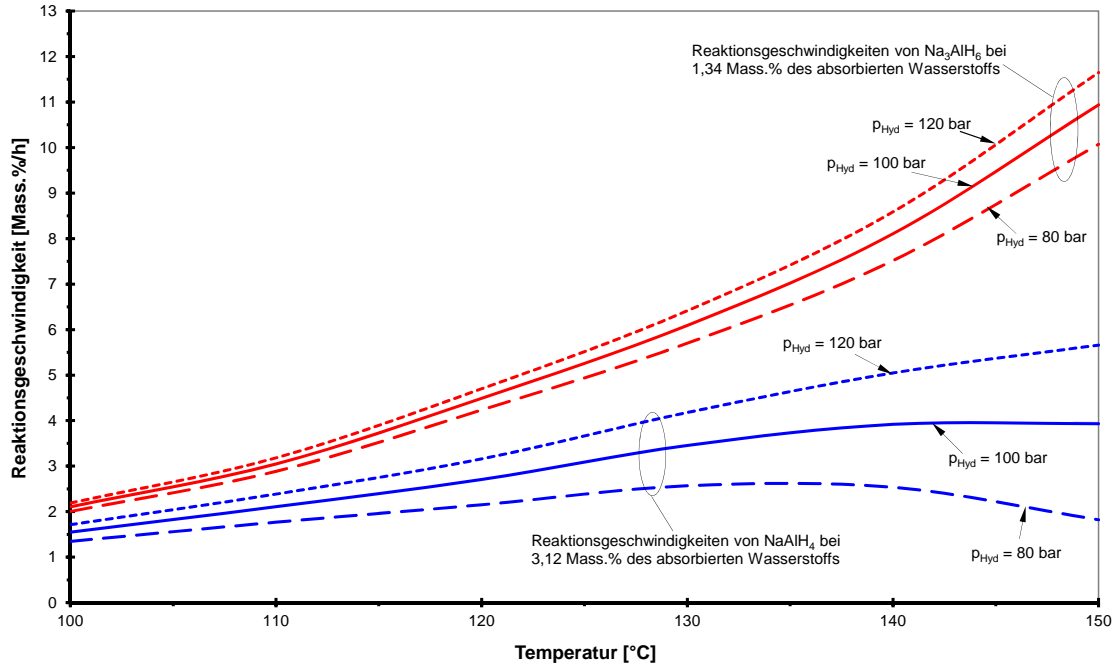


Abbildung 5.2: Geschwindigkeit der Hydrierreaktion in beiden Reaktionsschritten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und vom Druck bei hoher gravimetrischer Wasserstoffkapazität

[LRvC+10a]². Das Diagramm 5.2 stellt ebenfalls die Hydriergeschwindigkeiten bei den zwei Reaktionsstufen in Abhängigkeit von der Temperatur bei drei verschiedenen Drücken dar, jedoch ist die Beladung des Materials mit Wasserstoff hier weitgehend fortgeschritten. In dem europäischen Projekt *STORHY* wurde als Ziel eine Speicherbeladung von 80% in 600 s angegeben [NRHF⁺09]. 80% der beiden Grenzen $x_{NaAlH_4} = 3,9 \text{ Mass.}\%$ und $x_{Na_3AlH_6} = 1,67 \text{ Mass.}\%$ ergibt dann gravimetrische Speicherkapazität von $x_{NaAlH_4} = 3,12 \text{ Mass.}\%$ und $x_{Na_3AlH_6} = 1,34 \text{ Mass.}\%$ in den entsprechenden Gleichungen 5.1 und 5.2. Hier sind im ganzen Temperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung von $NaAlH_4$ niedriger als bei der Entstehung von Na_3AlH_6 , unabhängig vom Druck. Die Geschwindigkeit der Hydrierreaktion liegt deutlich niedriger bei vergleichbaren Drücken und Temperaturen, wenn das Speichermaterial zum größten Teil mit H_2 beladen ist, als beim Anfang des Hydrierprozesses. Bei 120°C und 100 bar verringert sich die Hydriergeschwindigkeit durch Zunahme an Wasserstoffkonzentration ca. um den Faktor acht bei $NaAlH_4$ und ca. um den Faktor fünf bei Na_3AlH_6 .

²In Abbildung 5.1 wird die Reaktionsgeschwindigkeit von $15 \text{ Mass.}\%/h$ (blaue, langgestrichelte Linie) bei der Entstehung von $NaAlH_4$ bei 80 bar, sowohl bei der Temperatur von 113°C als auch bei 149°C, erreicht.

Bei den Versuchen mit dem Prototypen II und der Endversion des H_2 -Speichers konnte die Temperatur innerhalb des jeweiligen Reaktors nicht überall überwacht werden (vier Thermoelemente im Prototyp II bzw. sieben Thermoelemente im letzten Reaktor). Deswegen wurde die Kenntnis des vorteilhaften Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung nicht ausgeschöpft, um in den nicht überwachten Bereichen die Temperatur auf Grund einer möglichen schlechteren Wärmeübertragung nicht bis zum Schmelzen des Alanats³ ansteigen zu lassen. Die Temperatur, bei der die Beladung stattfand, wurde deswegen auf 125°C und der Druck auf 100 bar begrenzt.

Hydrierversuche

Um die Hydrierversuche miteinander vergleichen zu können, wird unter anderem deren Hydrierzeit zugrunde gelegt. Die Hydrierzeit entspricht hier dem Zeitraum vom Öffnen bis zum Schliessen des H_2 -Zuströmventils, wenn eine Veränderung des H_2 -Volumenstroms stattfindet. Weitere Beurteilungsgrößen sind der Verlauf des H_2 -Volumenstroms mit seinem Maximalwert sowie die gespeicherte H_2 -Masse⁴. Die Einflussgrößen auf die obengenannten Auswirkungen sind die Hydriertemperatur und der Hydrierdruck. Die Temperatur wird durch den Massenstrom des Kühlmediums sowie dessen Eintrittstemperatur beeinflusst. Die Auswahl und geometrische Gestaltung des Wärmeübertragungssystems und der H_2 -Verteilung sind weitere Einflussgrößen, die die Temperaturentwicklung im Speicher bestimmen. Auf Grund der Tatsache, dass hier keine große Verdichtung des Speichermaterials stattgefunden hat, wird davon ausgegangen, dass in dieser Arbeit keine nennenswerten Druckverluste von H_2 bei der Durchströmung der Schüttung stattgefunden haben.

Ein wichtiger Punkt sind die Reihenfolge der Parametereinstellungen und die Einstellschritte. Es ist beispielsweise besser, zuerst das Speichermaterial zu erwärmen, und dann den Druck zu erhöhen. Bei umgekehrter Vorgehensweise kann bei einem hohen Wert des eingestellten Drucks und anschließender Temperaturerhöhung der Druck im Reaktor ansteigen, wenn die Reaktionskinetik noch nicht eine erforderliche Größe erreichte und dadurch die H_2 -Aufnahme des Metallhydrids noch begrenzt ist. Dieser Fall muss durch entsprechende Sicherheitsvorkehrungen berücksichtigt wer-

³Die Schmelztemperatur von Alanat beträgt ca. 180°C und an einigen Stellen wurden bei der Hydrierung Temperaturen von 160°C (s. Abbildung 5.10) und mehr erreicht.

⁴Integration des Massenstroms, der aus dem Volumenstrom berechnet wird

den. In den folgenden Diagrammen sind Hydrierversuche des zweiten Prototypen (mit eingebautem Volumenausgleichssystem) abgebildet.

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 sind die Ergebnisse des zweiten Hydrierversuchs dargestellt. In diesem Test wurde die Ölbadtemperatur zuerst auf 110°C eingestellt und das Speichermaterial bis ca. 100°C aufgeheizt. Ab der 22. Minute erfolgte eine schrittweise Druckerhöhung bis auf 100 bar in der 130. Minute (s. Abbildung 5.3). Durch die Erhöhung von Druck und Temperatur wird die Hydrierkinetik besser und die Metallhydridtemperaturen steigen. Die Entwicklung der Temperaturen des Metallhydrids erfolgt jedoch nicht einheitlich. Die schnellste Reaktion auf Veränderung der Betriebsparameter weist das Speichermaterial in der Umgebung von *TC1* auf. An dieser Stelle ist die Temperatur zu Beginn der Absorption auch am höchsten, gefolgt von *TC2*, *TC3* und *TC4*. Während der Abkühlung des Reaktors nach abgeschlossener Messung verhalten sich die Temperaturen umgekehrt, wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist. Um die Temperaturen während der H_2 -Aufnahme einigermaßen konstant zu halten, wurde die Öltemperatur von 110°C auf 105°C, dann auf 97°C und schließlich auf 93°C reduziert (s. Abbildung 5.4). Durch die Absenkung der Temperatur des Speichermaterials unterhalb von 100°C (*TC4* ca. 90°C) verringert sich der Volumenstrom von H_2 auf Grund der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Druckerhöhung steigt entsprechend der H_2 -Volumenstrom (vgl. Abbildung 5.3). Es wurde ein H_2 -Volumenstrom während der Hydrierung von max. 35 l/h erreicht. In der 170. Minute war das Experiment beendet. Die Absorptionszeit betrug in diesem Fall 128,3 Minuten.

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 ist die dritte Absorption dargestellt. Hier wurden der Druck und die Temperatur schrittweise erhöht. Bei einem Druck von ca. 80 bar und einer Öleintrittstemperatur von ca. 100°C ist die H_2 -Absorption relativ gering. Erst die Erhöhung des Hydrierdrucks auf 100 bar und der Eintrittstemperatur des Öls in den Speicher auf 120°C erhöhte den H_2 -Volumenstrom. Bei steigender H_2 -Absorption sinkt der Druck im Reaktor und gleichzeitig ist ein ungleichmäßiger Anstieg der Temperaturen im Speichermaterial zu beobachten. Am stärksten steigt *TC1* an, gefolgt von *TC2*, *TC3* und *TC4*. Dieses Verhalten ist in allen Hydrierversuchen dieser Reaktorbauart (Speicher mit Volumenausgleich) sowie in den Aufheizphasen zu beobachten. Die Erhöhung der Öltemperatur in der 207. und 222. Minute auf 130°C führte nicht zur Erhöhung des H_2 -Volumenstroms⁵. Bei der Ab-

⁵Durch Erhöhung der Temperatur kann die Reaktionskinetik zwar erhöht werden, jedoch ist

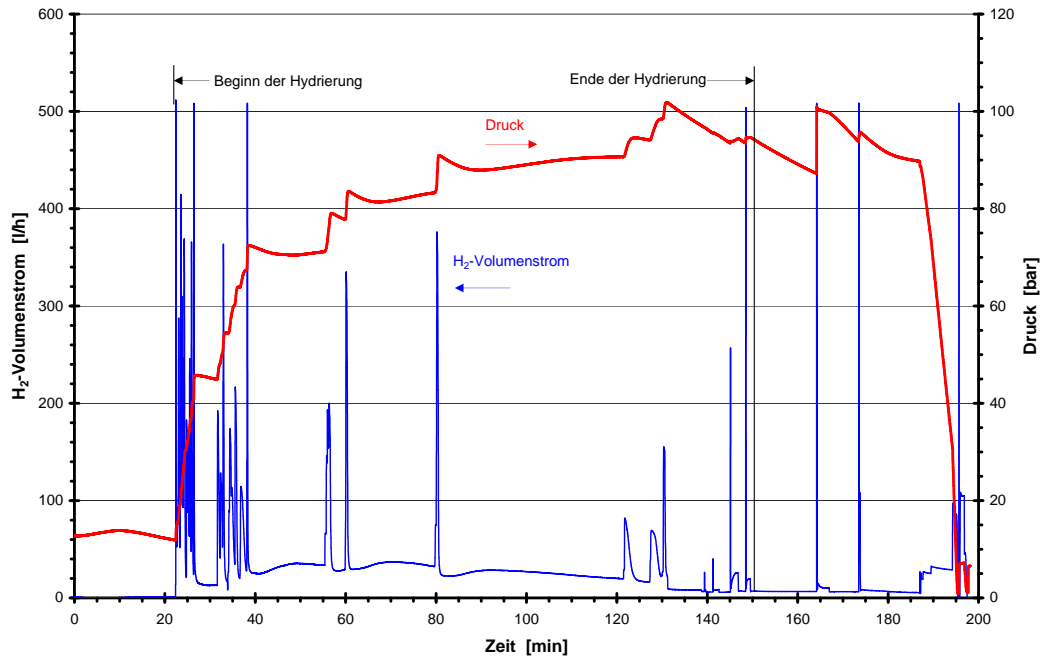


Abbildung 5.3: Wasserstoffvolumenstrom und Druck im zweiten Absorptionsversuch des II. Prototypen. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck wurde sukzessiv erhöht.

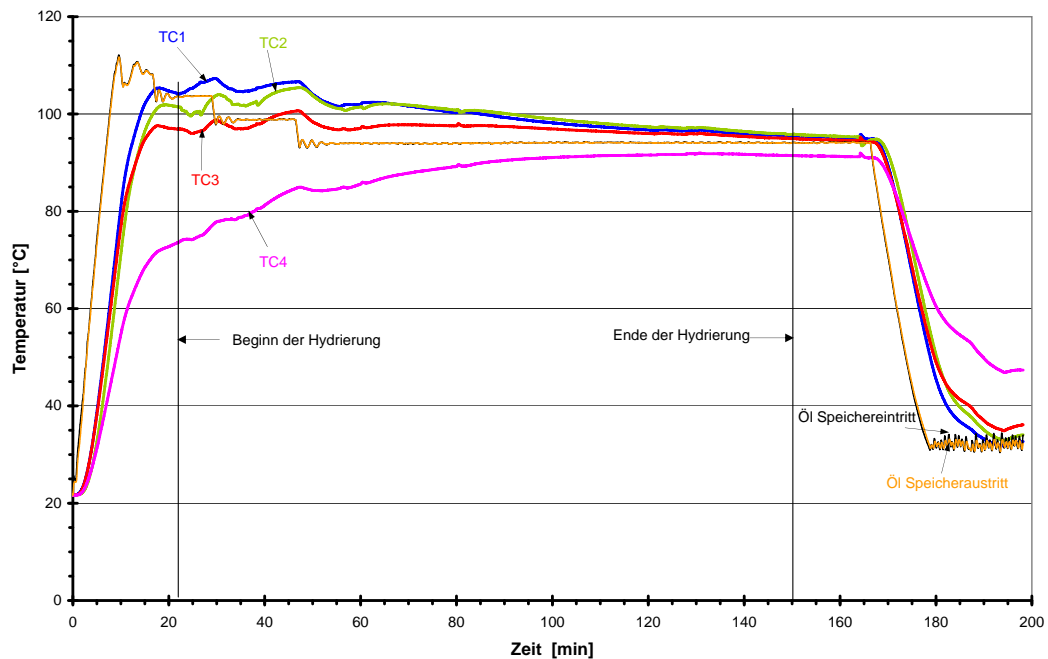


Abbildung 5.4: Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im zweiten Absorptionsversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck wurde sukzessiv erhöht.

kühlung des Reaktors wird durch die Temperaturabsenkung wegen der thermischen Kontraktion des Gases eine Drucksenke im Speicher geschaffen und dadurch der H_2 -Fluss erhöht.

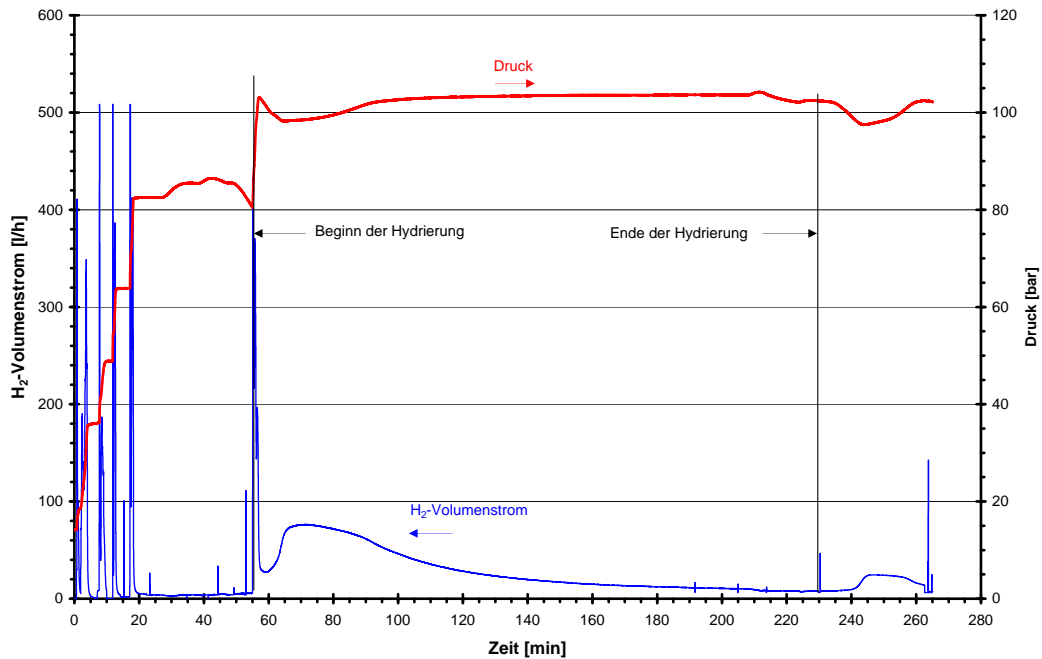


Abbildung 5.5: Volumenstrom des Wasserstoffs und Druck im Speicher während des dritten Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids und der H_2 -Druck wurden sukzessiv erhöht.

Während der vierten Absorption (s. Abbildungen 5.7 und 5.8) wurden Temperaturenänderungen am Anfang der Absorption durchgeführt, um den Einfluss der Kühlung während des größten Temperaturanstiegs (größte Absorptionsrate) zu prüfen. Die Absenkung der Öleintrittstemperatur in den Speicher sukzessiv auf 110°C , 100°C , 90°C und 86°C führte zur Minderung des absorbierten H_2 -Flusses. Eine anschließende Erhöhung der Öltemperatur verbesserte die Hydrierung. Die Temperaturen des Speichermaterials an den gemessenen Stellen reagieren relativ schnell auf Änderungen der Öltemperatur, es herrscht jedoch zeitweise ein großer Unterschied zwischen den einzelnen Temperaturen innerhalb des Reaktors. Die größte Temperaturdifferenz von fast 70 K bestand zwischen $TC1$ und $TC4$ in der 32. Minute (s. Abbildung 5.8). Im Vergleich zur dritten Hydrierung ist hier am Anfang ein höherer H_2 -Volumenstrom erzielt worden, ($126,8 \text{ l/h}$ im Vergleich zu $76,6 \text{ l/h}$) obwohl der

sie am Ende des H_2 -Beladungsprozesses gering (vgl. $x_{NaAlH_4} = 3,12 \text{ Mass.}\%$ gegenüber von $x_{Na_3AlH_6} = 1,34 \text{ Mass.}\%$ in Abbildung 5.2).

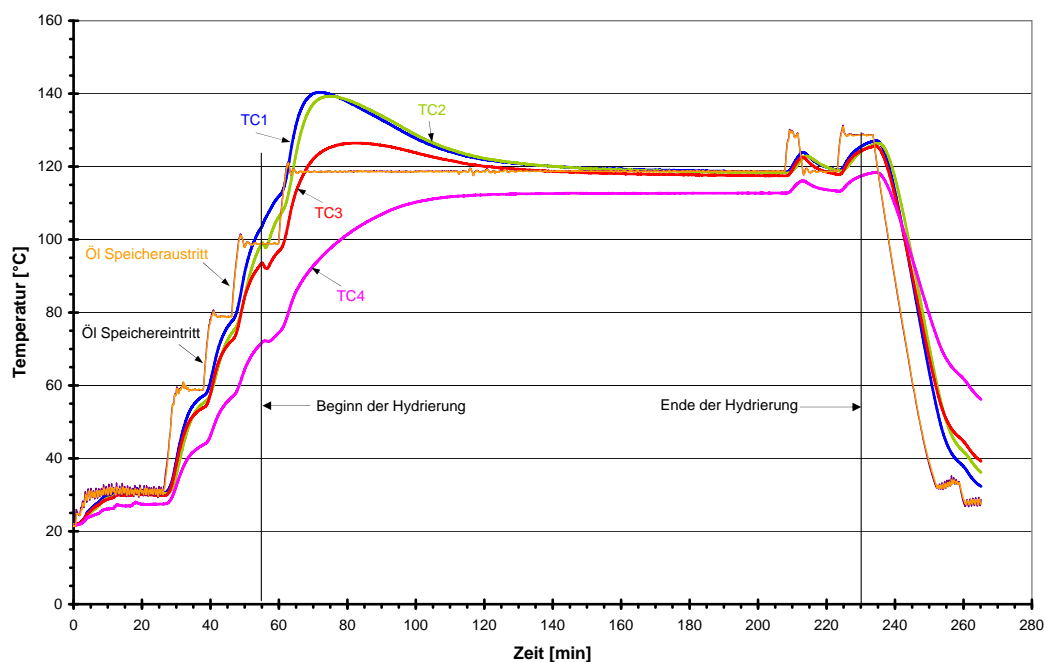


Abbildung 5.6: Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im dritten Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids und der H_2 -Druck wurden sukzessiv erhöht.

Druck und die Temperatur zu diesem Zeitpunkt fast gleich waren. Der einzige Unterschied besteht darin, dass hier zu Beginn der Absorption, wenn der Druck auf 100 bar erhöht wurde, die Temperatur des Speichermaterials (bis auf $TC4$) fast gleichmäßig bei 100°C lag. Außer der Temperatur an der Stelle $TC4$ waren die Temperaturen in diesem vierten Test höher. Eine mehrstufige Erwärmung des Reaktors, wie es im dritten Versuch der Fall war, ist anscheinend von Nachteil. Ein anderer Einflussfaktor ist eine mögliche zyklischerbedingte Abnahme der Speicherkapazität während der zweiten und dritten Hydrierung. Das kann auf Grund einer „Reorganisation“ des Materials erfolgen, bei der isolierte Na_3AlH_6 -Gruppen nicht auf entsprechende Aluminiumverbindungen treffen und somit mit ihnen nicht reagieren können [LG04]. Während des ersten Dehydriervorgangs kommt es auf Grund von Transportmechanismen wie Diffusion oder Sublimation zur Bewegung von Aluminiumgruppen und damit lokalen Konzentrationzverschiebungen [GGTT00]. Als „wanderungsfähige“ Spezies wurden AlH_3 , NaH , Na^- , Al^{3-} , $Al-H$ und H^+ vermutet. Das Hauptaugenmerk wurde dann dem flüchtigen Alan AlH_3 gewidmet [WS04], [FRCT06]. In der letzten Zeit haben Felderhoff und Zibrowius die Dehydrierung und Entstehung von $NaAlH_4$ mit Bildung und Diffusion von AlH_3 via $NaAl_2H_7$ erklärt [FZ11].

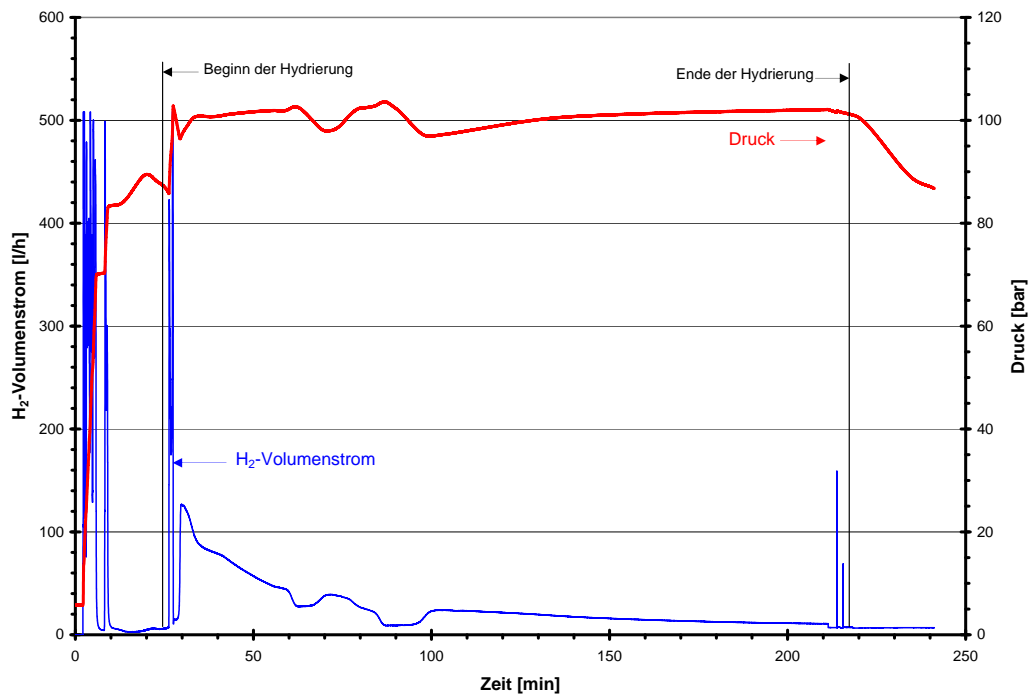


Abbildung 5.7: Volumenstrom des Wasserstoffs und Druck im Speicher während des vierten Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 85 bar.

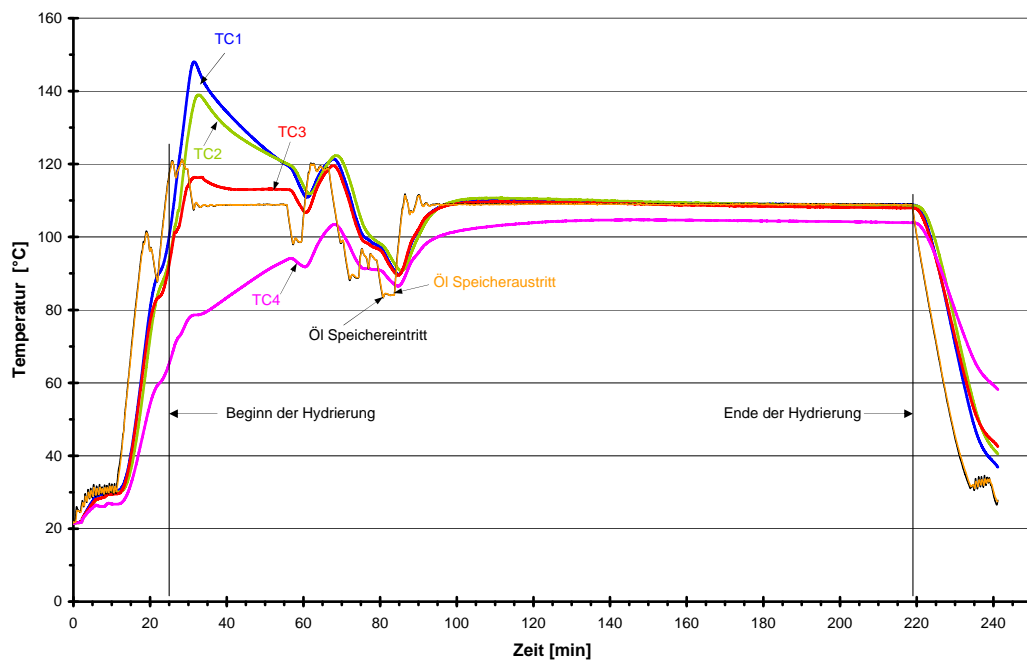


Abbildung 5.8: Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im vierten Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 85 bar.

Im letzten hier vorgestellten Hydrierversuch (fünfte Hydrierung) wurde der Massenstrom des Öls erhöht (s. Abbildungen 5.9 und 5.10). Hier ist der höchste H_2 -Volumenstrom von $145,3 \text{ l/h}$ bei einem Absorptionsdruck von 77 bar bestimmt worden. Die Druckerhöhung auf 100 bar erfolgte erst später in der 122. Minute und die Ölbadtemperatur wurde während des Versuchs konstant bei 120°C gehalten. Im vorherigen Versuch wurde die Öltemperatur nach dem Temperaturanstieg im Speicher auf 110°C abgesenkt, was möglicherweise zur Reduktion des H_2 -Volumenstroms beigetragen hat.

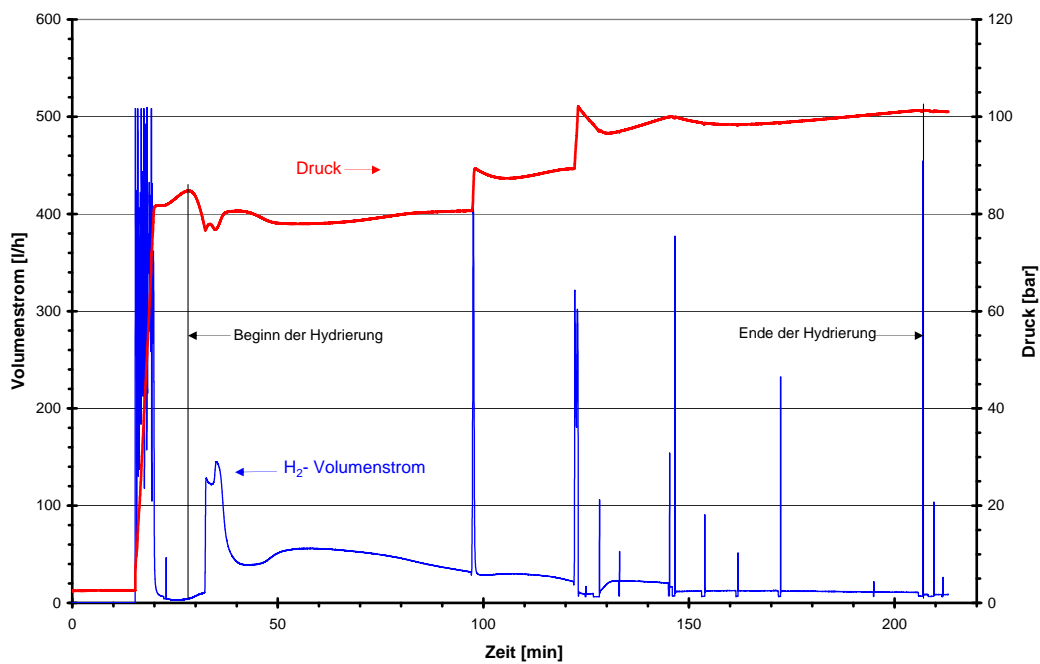


Abbildung 5.9: Volumenstrom von Wasserstoff und Druck im Speicher während des fünften Hydrierversuchs. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 80 bar; größerer Ölmassenstrom eingestellt.

Tabelle 5.4: Parameter der Hydrierversuche

Versuch	$\tau_{Hyd}[\text{min}]$	$\dot{V}_{H_2;max}[\text{l/h}]$	$m_{H_2}[\text{g}]$	$t_{\text{Öl}}[^\circ\text{C}]$	$p_{Hyd}[\text{bar}]$	Stufe P_{pumpe}
II	128,27	36,9	7,07	103,51	11,86	II
III	174,77	76,6	8,11	98,92	80,45	II
IV	192,03	126,8	8,07	119,06	85,75	II
V	178,18	145,3	8,48	119,04	83,6	IV

In Tabelle 5.4 sind die Hydrierzeit, die Temperaturen des Öls im Speichereintritt,

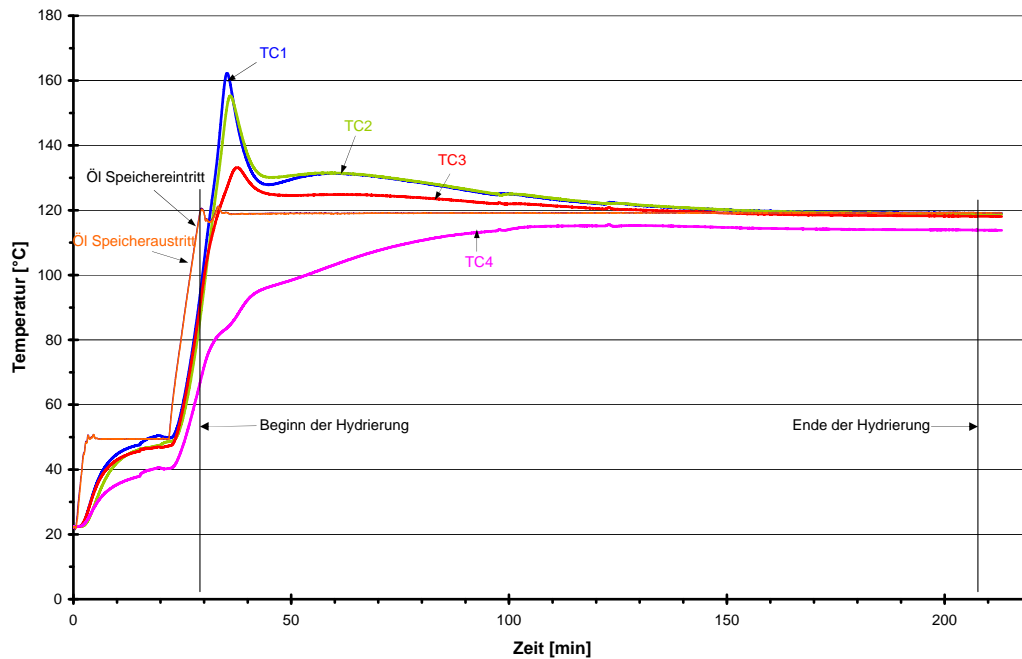


Abbildung 5.10: Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im fünften Hydrierversuch. Die Temperatur des Hydrids lag zum Hydrierbeginn bei ca. 100°C und der H_2 -Druck bei ca. 80 bar; größerer Ölmassenstrom eingestellt.

die Hydrierdrücke beim Beginn der Versuche, der sich einstellende maximale H_2 -Volumenstrom (bei dem jeweiligen Druck und jeweiliger Temperatur, s. Tabelle 5.5) und die eingestellte Pumpenstufe des Thermostats zusammengefasst. Es ist der Tabelle zu entnehmen, dass der höchste H_2 -Volumenstrom bei dem hier dargestellten fünften Versuch erzielt wurde, in dem die Pumpenleistung erhöht worden ist. Die abgebildeten H_2 -Massen wurden durch Integration des H_2 -Volumenstroms⁶ bestimmt. Diese Werte beinhalten sowohl den im Speichermaterial als auch den im Porenvolumen gespeicherten Wasserstoff. Auf Grund der Ungenauigkeit des Massenstrommessers werden die Werte hier nur zum Größenordnungsvergleich herangezogen, was bei gleichbleibendem Fehler des Messgerätes möglich ist. Die unterschiedlichen Anfangsdrücke, die in der Tabelle 5.4 aufgeführt sind, waren zum Beginn der Versuche abgelesen worden und wurden dann im Verlauf der Versuche auf mindestens 100 bar erhöht. Weitere Hydrierversuche wurden zur Beladung des Speichers nach erfolgten Dehydriertests mit der Brennstoffzelle durchgeführt und wurden auf Grund der Teilentladung des Speichermaterials an dieser Stelle nicht diskutiert.

⁶mit Berücksichtigung des Normvolumens von 22,414 l/mol und der Molmasse von H_2 von 2,01588 g/mol

Tabelle 5.5: Temperaturen und Drücke der einzelnen Hydrierversuche bei den höchsten Wasserstoffvolumenströmen

II		III		IV		V	
t [°C]	p [bar]	t [°C]	p [bar]	t [°C]	p [bar]	t [°C]	p [bar]
93,9	81,8	118,6	98,5	118,6	97	119,3	76,9

Nach den ersten Hydrierversuchen konnten Hydrierparameter gefunden werden, bei denen die Beladung des Speichers mit Wasserstoff in weiteren Versuchen stattgefunden hat. Der Druck, bei dem die Hydrierung in allen folgenden Versuchen immer durchgeführt wurde, lag bei 100 bar und die Temperatur betrug 120°C (vgl. auch 5.1.1). Der Massenstrom des Öls wurde mit der höchstmöglichen Pumpenleistung des Thermostats realisiert.

5.1.2 Dehydrierung - II. Prototyp mit Volumenausgleich

Der zweite Prototyp fasste in seiner ersten Version, mit dem Volumenausgleichssystem, eine Alanatmasse von $m_{\text{Alanat}} = 241$ g. Die Wärmeübertragung erfolgte genau wie bei den Hydrierversuchen auch im Ringspalt des Reaktors an seiner Außenwand. Weitere Kenndaten dieses Speichers sind im vorherigen Kapitel angegeben und sind auch der Abbildung A.3 im Anhang A.5 zu entnehmen.

Ein Beispiel der Dehydrierung mit dem oben beschriebenen Reaktortyp wird anhand des vierten Dehydrierversuchs vorgestellt. Der H_2 -Volumenstrom, der Verlauf des Drucks im Speicher sowie die entwickelte H_2 -Masse sind in Abbildung 5.11 und die zeitliche Temperaturentwicklung im Speichermaterial und des Öls im Speichereintritt und -austritt in Abbildung 5.12 dargestellt. Der Reaktor wurde am Anfang des Experiments mit Hilfe des Thermostats erwärmt, bis das Speichermaterial eine Temperatur von 150°C erreicht hatte. Die Erwärmung des Reaktors begann bei den Versuchen jeweils bei einem Druck von $p_{H_2} = 6$ bar im Speicher, um gleiche Startbedingungen zu realisieren (s. Abbildung 5.11)⁷. Die Temperatur von 150°C wurde

⁷Der Reaktor wurde in der Zeit zwischen den Versuchen mit 15 bar Wasserstoffdruck aufgeladen, um eventuelle Leckagen am Anfang der neuen Untersuchung feststellen zu können. Da meistens ein Versuch pro Tag durchgeführt wurde, war die Höhe des Drucks ein Kompromiss zwischen zu großer Druckbeanspruchung des Reaktors und zu schnellem Ausgleich mit der Umgebungsluft.

im Speichermaterial an der Stelle des Thermoelements $TC1$ ⁸ erreicht und währenddessen stellte sich ein Druck von $p = 60$ bar im Reaktor ein. Wie der Abbildung 5.12 zu entnehmen ist, dauerte die Erwärmung des Speichers von Umgebungstemperatur bei 20°C bis die Temperatur an $TC1$ 150°C erreichte, ca. 28 Minuten. Anfänglich stiegen alle Temperaturen im Speicher gleich schnell an, jedoch unterschieden sich ab der achten Minute die Gradienten voneinander. Der höchste Temperaturanstieg wurde an $TC1$ erreicht, gefolgt von den Temperaturen $TC3$, $TC2$ und $TC4$. Der eingestellte H_2 -Volumenstrom zu Beginn der Dehydrierung lag bei $\dot{V}_{H_2} = 72,5 \text{ l/h}$ und wurde auf Grund des fallenden Drucks entsprechend auf $15,5 \text{ l/h}$ und $5,5 \text{ l/h}$ mit Hilfe des Massenstromreglers reduziert. Die Dehydrierung dauerte bei den vorliegenden Betriebsbedingungen so lange, bis der Druck den Wert $3,7$ bar bei $\dot{V}_{H_2} = 5,5 \text{ l/h}$ erreichte. Hier wurden $7,14$ g Wasserstoff in 234 Minuten entwickelt. An $TC4$ wurden die niedrigsten Temperaturen sowohl in Hydrier- als auch in Dehydrierversuchen erreicht, weil diese Temperaturmessstelle unterhalb der direkten Einflusszone des Reaktorheizmantels lag (s. Abbildung A.5 im Anhang A.5).

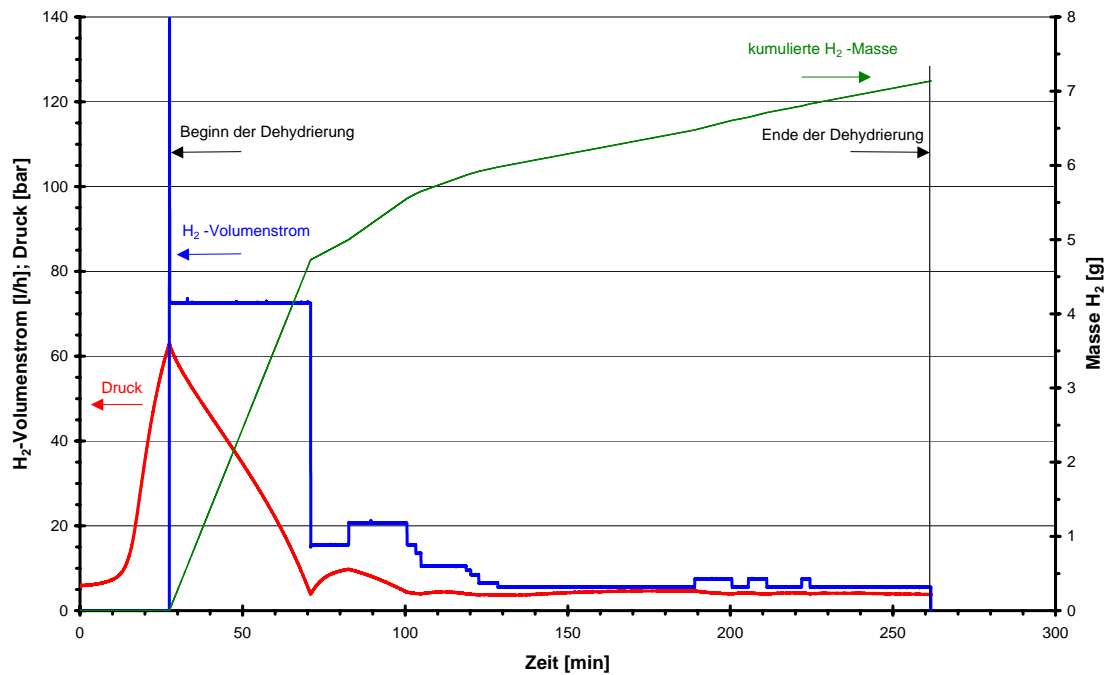


Abbildung 5.11: H_2 -Masse und -Druck bei eingestelltem H_2 -Volumenstrom in einem Dehydrierversuch

⁸Die Lage der Thermoelemente in diesem Prototypen ist in Abbildung A.5 im Anhang A.5 dargestellt.

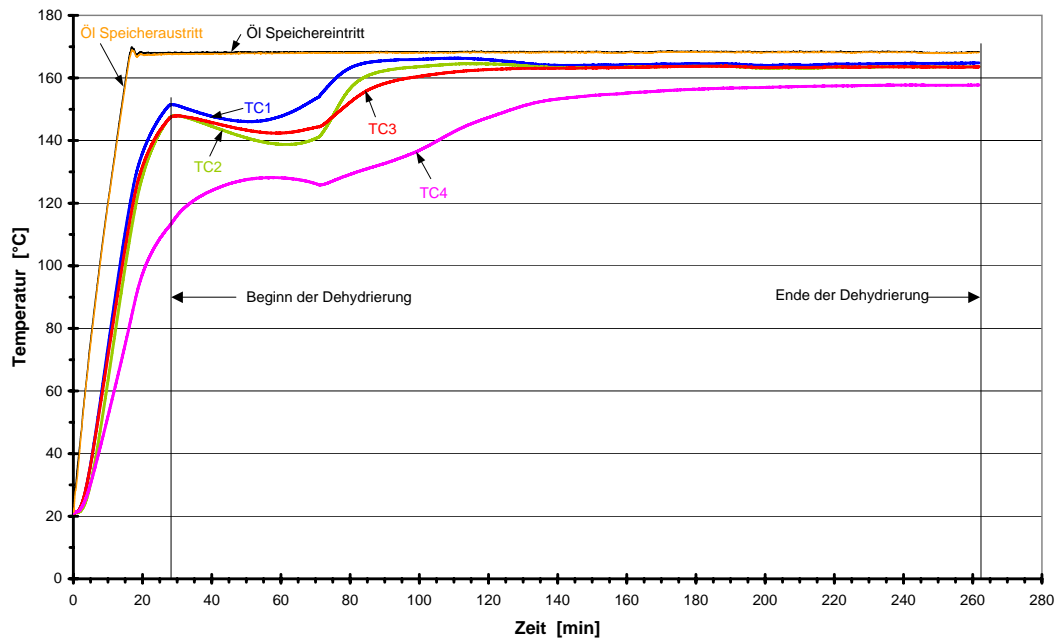


Abbildung 5.12: Temperaturen des Metallhydrids und Öltemperaturen im Speichereintritt und -austritt im Dehydrierungsversuch

Mit dieser Speichervariante wurden fünf Dehydrierungsversuche ohne und fünf mit Brennstoffzelle durchgeführt (s. auch Tabelle 5.1).

Ein Versuch mit der HT-PEM Brennstoffzelle ist im Anhang A.5 dargestellt. Weitere BZ-Versuche folgten mit dem II. Prototypen, der mit einer Rohrwendel ausgestattet war. Die Versuche des zweiten Reaktors mit dem Rohrwendeleinsatz als Wärmeübertrager und im gekoppeltem Betrieb beider Wärmeübertrager Rohrwendel und Reaktormantel wurden bereits im vorherigen Kapitel 4.3.2 beschrieben (vgl. Abbildung 4.9).

5.2 Speicherendversion

5.2.1 Hydrierung

Die Beladung des Endreaktors mit Wasserstoff erfolgte auf Basis der Erfahrungen mit den vorherigen Speicherversionen. Es stellte sich sehr schnell heraus, dass mit den vorhandenen Massenstrommessern die hohen Volumenströme zu Beginn der Hydrierung nicht erfasst werden konnten. Die Hydrierung erfolgte bei 100 bar und einer Temperatur des Speichermaterials von ca. 120°C. Der H_2 -Beladungsvorgang

ist beispielhaft in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt. In Abbildung 5.13 ist der Druck und der Volumenstrom des in den Reaktor strömenden Wasserstoffs dargestellt und in Abbildung 5.14 ist der Verlauf der Hydridtemperatur zu sehen.

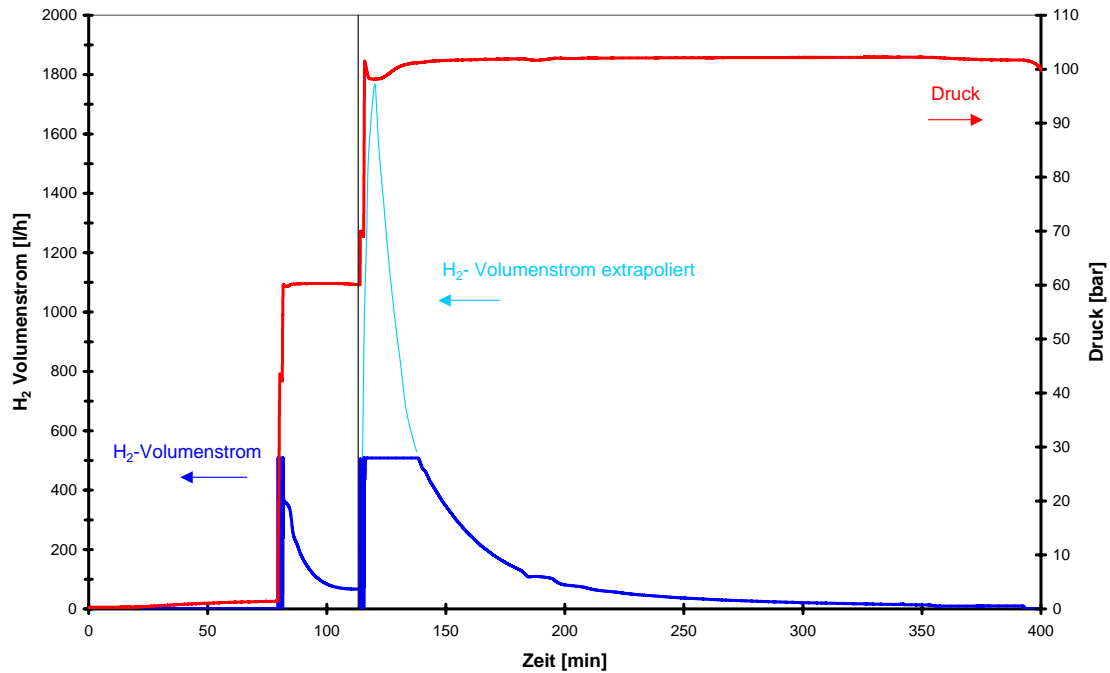


Abbildung 5.13: Druck und Volumenstrom von H_2 während der Hydrierung in der Speicherendversion

Nachdem das Speichermaterial auf ca. 115°C erwärmt wurde, ist Wasserstoff zunächst bei 60 bar in den Speicher eingeleitet worden. Bei diesem Druck treten nur leichte Temperaturspitzen⁹ auf; die Schmelztemperatur des Alanats darf keinesfalls erreicht werden, deswegen lag hier zum Beginn der H_2 -Druck bei 60 bar. Der Volumenstrom fällt vom Höchstwert bei 508 l/h auf 66 l/h innerhalb von 33 min. Die Hydrierung ist bei 60 bar sehr gering und es folgt eine Druckerhöhung bis auf 100 bar. Unter diesen Bedingungen steigt der Volumenstrom von H_2 stark an; der Wert konnte jedoch mit den vorhandenen Massenstrommessern nicht mehr angezeigt werden und ist auf Grund der Gradienten im steigenden und fallendem Ast der Volumenstromkurve ermittelt worden. Der Spitzenwert des Volumenstroms erreicht dann

⁹Hier kann nicht gedeutet werden, inwieweit die Temperaturerhöhung von der beginnenden Wasserstoffaufnahme oder aber von der Expansion des einströmenden Gases herrühren, das im Falle von H_2 bei vorliegenden Bedingungen zur Temperaturerhöhung führt. Hydrierung findet auf jeden Fall bei diesem Druck statt, weil der Volumenstrom von H_2 nicht auf Null abfällt.

einen Wert von ca. $1800 \frac{1}{h}$ (s. Abbildung 5.13).

Im Temperaturdiagramm sind Temperaturspitzen an den entsprechenden Messstellen zu sehen. Der höchste Wert ist an der Position *TC5* mit 153°C und der niedrigste an der Stelle *TC7* mit 120°C zu vermerken. Um höhere Temperaturen des Speichermaterials¹⁰ bei der Beladung zu vermeiden und das Schmelzen¹¹ und Sintern des Hydrids zu verhindern, wurde vor der H_2 -Einleitung in den Speicher bei 100 bar die Öltemperatur am Thermostat reduziert.

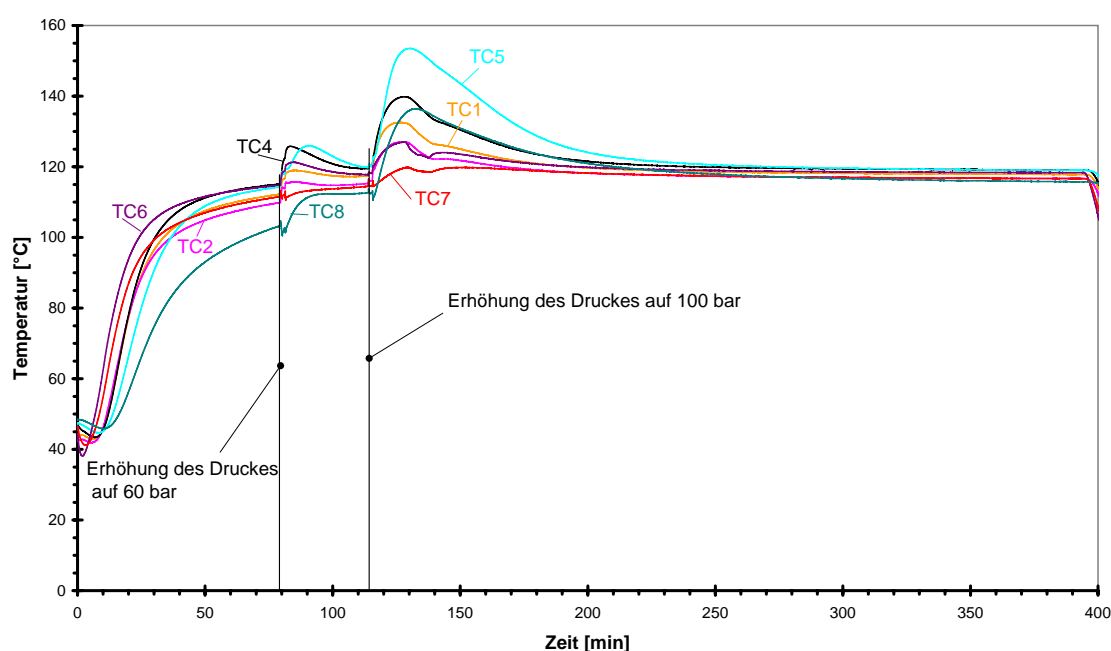


Abbildung 5.14: Verlauf der Hydridtemperaturen während der Hydrierung in der Speicherendversion

Der Verlauf der Öltemperaturen am Speichereintritt und -austritt ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Die Öltemperatur ist zum Zeitpunkt der hohen Wasserstoffaufnahme von 120°C auf 115°C reduziert, um eine bessere Wärmeabnahme bei der exothermen Reaktion der Hydridbildung zu ermöglichen. Danach wurde die Temperatur wieder erhöht, um die Aktivität der katalytisch wirkenden Komponenten und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu beeinträchtigen. Der Massenstrom des Öls betrug ca. $31 \frac{\text{kg}}{h}$ (s. Abbildung 5.15).

¹⁰Hier konnte die Temperatur nicht überall gemessen werden und es gab möglicherweise Bereiche mit höheren kritischeren Temperaturen als am TC5.

¹¹Die Schmelztemperatur von NaAlH_4 beträgt 183°C [JWC08].

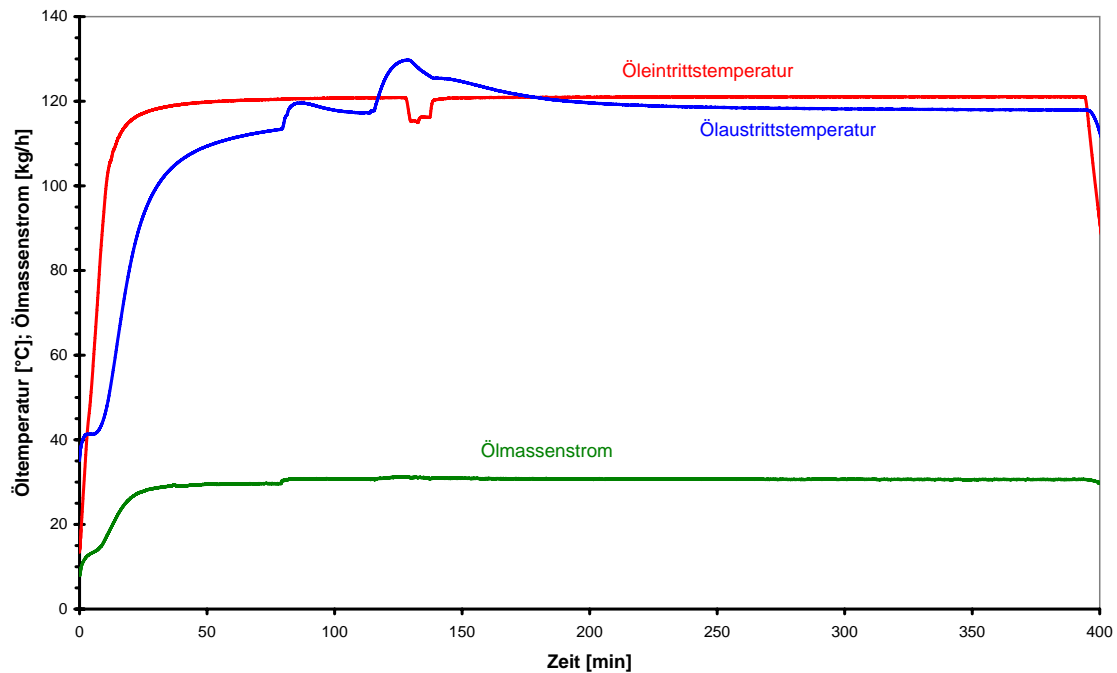


Abbildung 5.15: Verlauf der Ölttemperaturen während der Hydrierung in der Speicherendversion bei dem entsprechenden Ölmassenstrom

5.2.2 Betrieb des Endreaktors ohne und mit Brennstoffzelle

Die HT-PEM Brennstoffzelle wurde mit der Endversion des Speichers gekoppelt und in einem Versuchsstand nach Abbildung 4.1¹² betrieben. Die Aufheizung beider Komponenten erfolgte mittels des zirkulierenden Thermoöls, das vom Thermostat erwärmt wurde. Bei niedrigen Umgebungstemperaturen ist die Viskosität des Öls entsprechend niedrig und auf Grund der vorhandenen hydraulischen Widerstände strömte das Öl kaum, wenn es nur mit Hilfe von der Thermostatspumpe gefördert wurde. Die Strömung des Öls wurde daher durch eine zusätzliche Pumpe unterstützt, die sich zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle befand.

In dieser Arbeit wurden die folgenden unterschiedlichen Versuche durchgeführt:

- Aufwärmung sowohl des Speichers als auch der Brennstoffzelle mit Hilfe des Thermostats und anschließende Aufheizung der Brennstoffzelle durch den Umsatz des Wasserstoffs aus der Druckgasflasche
- Aufwärmung beider Hauptkomponenten mit Hilfe des Thermostats und direkter Umsatz des Wasserstoffs bei hoher Systemtemperatur

¹²s. auch Abbildung A.9 im Anhang A.6

- Aufwärmung beider Hauptkomponenten mit Hilfe des Thermostats und direkter Umsatz des Wasserstoffs bei niedriger Systemtemperatur
- Aufwärmung und Betrieb des Speichers ohne Brennstoffzelle

Die vorletzte Variante kommt dem Fall einer realen Anwendung am nächsten, weil solche Systeme erstens möglichst schnell betriebsbereit sein sollten und zweitens eine Hilfsenergie in Form von Wärme zum Aufheizen des Systems im Normalfall nicht zu Verfügung steht. Deswegen es ist notwendig, Startprozeduren und Methoden zu entwickeln, mit Hilfe derer das System möglichst autark (ohne Einsatz des Thermostats) arbeiten kann, da es selbst z.B. als Hilfsenergiesystem über die Systemgrenzen hinaus Wärme bzw. elektrische Arbeit zu Verfügung stellen soll. Anfahrkonzepte wurden z.B. in [BHF⁺10] behandelt.

5.2.2.1 Test des Speichers ohne Brennstoffzelle

Zunächst wird ein Versuch vorgestellt, in dem der H_2 -Speicher ohne Brennstoffzelle betrieben wurde. Das Experiment war der fünfte von insgesamt sechs Dehydrierversuchen, die mit der Endversion des Speichers durchgeführt wurden (s. Tabelle 5.1)¹³.

In diesem Versuch wurde das Speichermaterial soweit erwärmt, bis die gemessenen Temperaturen des Metallhydrids einen konstanten Verlauf aufwiesen. In Abbildung 5.16 sind der Druck im Speicher, der eingestellte Volumenstrom des Wasserstoffs und die entwickelte H_2 -Masse dargestellt. Die Aufheizzeit des Reaktors betrug ca. 210 min, bis die Temperaturen Werte von 159°C am Thermoelement *TC8* bis 165°C in der Nähe von der Temperaturmessstelle *TC6* erreichten. Der Temperaturabstand zwischen den einzelnen Positionen im Speicher hat sich erwartungsgemäß gegenüber den vorherigen Versuchen verringert. Der Verlauf der Temperaturen ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Der Druck im Speicher erreichte zum Ende der Aufheizphase 95,5 bar, was einer Gleichgewichtstemperatur von ca. 165°C entspricht. Hier kann die Gleichgewichtstemperatur als mittlere Temperatur der Hydridschüttung, wenn kein Wasserstoff entnommen wird, gesehen werden. Der Temperaturabstand zwischen der Eintrittstemperatur des Öls von 170°C und dem Hydrid betrug dann 5 K. Die Wärmeversorgung durch den Thermostat konnte zu Beginn der H_2 -Entnahme nicht realisiert werden und die Temperaturen des Hydrids sanken. Wie im

¹³Die Messwerte wie Massenstrom und Öltemperaturen wurden zur Darstellung der Wärmeübertragungsverhältnisse im Abschnitt 3.2.1 eingesetzt

Diagramm 5.16 dargestellt wurde der Speicher zu diesem Zeitpunkt mit einem Wasserstoffvolumenstrom von 168 l/h betrieben. In gleicher Darstellung ist zu sehen, dass der Gasdruck im Reaktor, ohne genügende Zufuhr von Wärmeenergie, sehr stark mit ca. $1,7 \text{ bar/min}$ gemindert wird. Außerdem kann der Abbildung 5.17 entnommen wer-

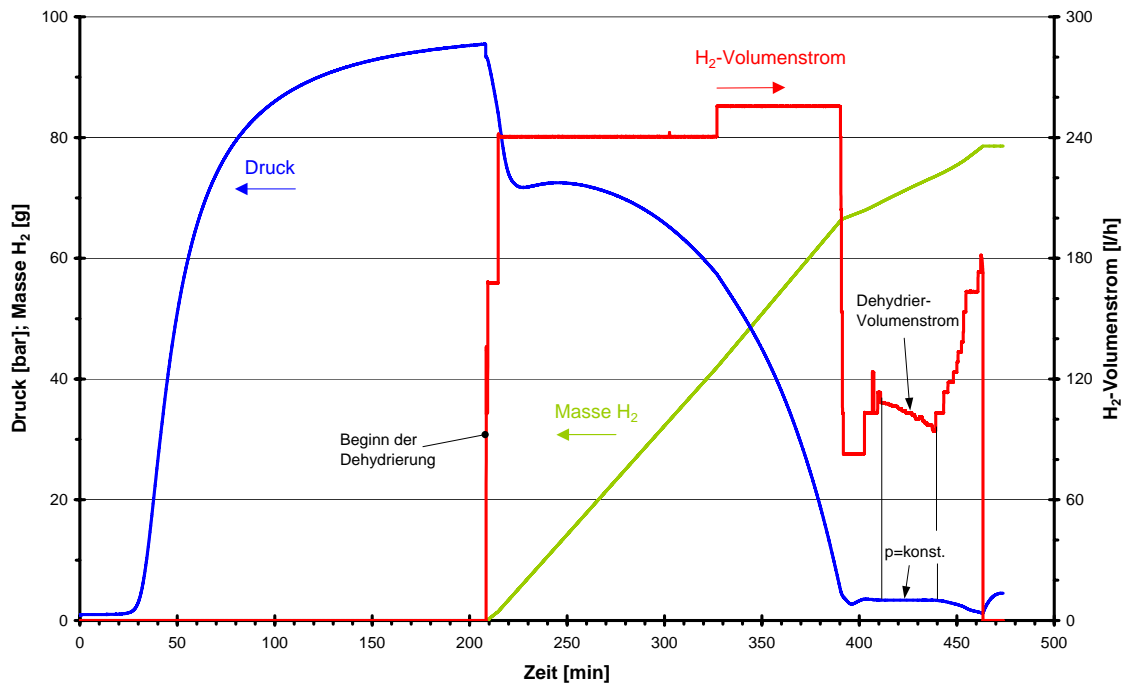


Abbildung 5.16: Druck- und Volumenstromverlauf sowie entwickelte H_2 -Masse im Versuch ohne Brennstoffzelle

den, dass zum Startpunkt der Wasserstoffabnahme fast alle Temperaturen bis auf $TC8$ im Speicher mit ca. 1 K/min gesunken sind. Nach ca. 7 min wurde der Thermostat mit einer Eintrittstemperatur des Öls in den Speicher von 170°C zugeschaltet. Fast gleichzeitig mit Inbetriebnahme des Thermostats wurde der Volumenstrom von H_2 auf 240 l/h erhöht.

Die detaillierten Temperaturverläufe nach der Inbetriebnahme des Speichers sind in Abbildung 5.18 zu sehen. Nachdem der Thermostat eingeschaltet wurde, erhöhten sich die Alanat-Temperaturen sofort. Der Druck hörte ein wenig später auf zu fallen und stagnierte in der 150. min. Hier ist deutlich zu sehen, dass der H_2 -Speicher sehr empfindlich auf die thermischen Bedingungen der Wärmeversorgung reagiert. Im weiteren Verlauf der Dehydrierung kann anhand der Temperaturverläufe beobachtet werden, dass trotz der Volumenstromerhöhung von H_2 fast alle Temperaturen

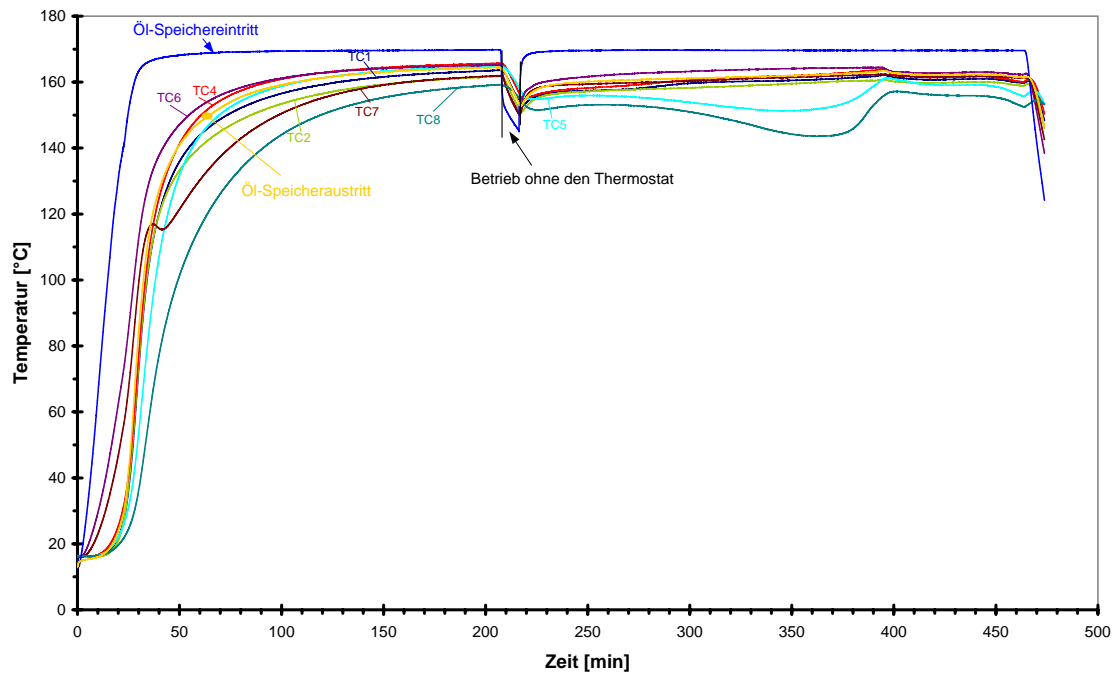


Abbildung 5.17: Temperaturenverlauf des Speichermaterials im Versuch ohne Brennstoffzelle

bis auf zwei Ausnahmen¹⁴ gestiegen sind. Der Anstieg setzte sich auch fort, als in 327. min der Volumenstrom von H_2 noch auf 255 l/h erhöht wurde. Danach stiegen auch zeitlich leicht versetzt die Temperaturen an den Messstellen $TC5$ und $TC8$.

Eine Absenkung aller Temperaturen erfolgte in der 395. min, als der Druck im Speicher den Wert 2,8 bar erreichte. Zu diesem Zeitpunkt musste der Volumenstrom des Wasserstoffs reduziert werden. Hier wurden 83 l/h eingestellt und der Druck stieg bis auf 3,5 bar und wurde dann durch die Regelung des Volumenstroms konstant gehalten, wie in Abbildung 5.16 (zwischen 414. min und 440. min) zu sehen ist. In diesem Zeitbereich waren auch die Temperaturverläufe konstant (s. Abbildung 5.18) und der jeweils eingestellte Volumenstrom entsprach dem gerade aus dem Speicher-material desorbierten Wasserstoff und lag zwischen $108 \div 96 \text{ l/h}$ ¹⁵.

¹⁴Die Temperaturen im Speicherkern an den Stellen $TC5$ und $TC8$ sanken; $TC5$ liegt am Sintermetallrohr und $TC8$ am Ende dieser Gasverteilung am „kalten Deckel“.

¹⁵Sinkender Druck bedeutet, dass bei den vorherrschenden Bedingungen mehr Wasserstoff aus dem Speicher entnommen wird, als aus dem Speichermaterial dehydriert werden kann. Nachdem der H_2 -Speicher von der Umgebungstemperatur auf die Betriebstemperatur erwärmt wird, kann er als eine Kombination eines Feststoffspeichers und eines Druckspeichers gesehen werden. Der erhöhte Wasserstofffluss kann dann nur auf Kosten des zuvor aufgebauten Drucks geschehen.

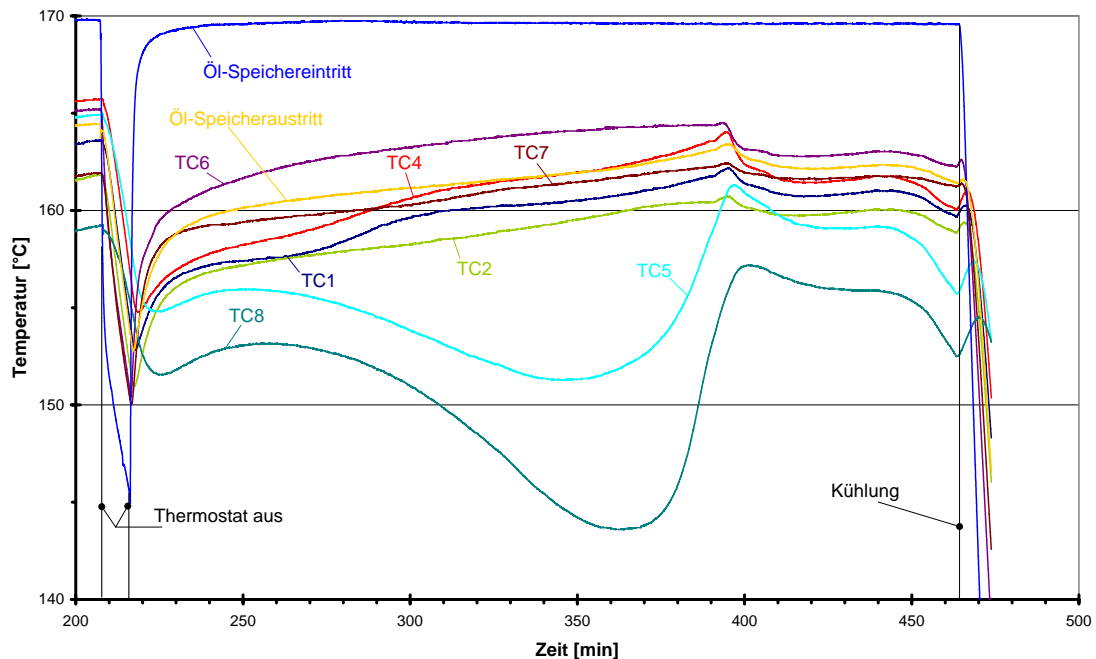


Abbildung 5.18: Detaillierter Temperaturenverlauf des Speichermaterials im Versuch ohne Brennstoffzelle

5.2.2.2 Betrieb mit Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

In Abbildung 5.19 sind der Verlauf der Brennstoffzellenleistung, die entwickelte H_2 -Masse bei entsprechendem Volumenstrom und der Druck im Speicher im ersten Desorptionsversuch dargestellt. Der Thermostat hat während des Brennstoffzellenbetriebs Wärme auf den Ölkreislauf übertragen. Die Aufheizung des Systems erfolgte mit dem Thermostat bis zu der 112. min. Danach erfolgte eine zusätzliche Erwärmung des Thermoöls durch die Wasserstoffumsetzung in der Brennstoffzelle. Hierfür wurde der Wasserstoff aus einer Gasflasche bereitgestellt. Der Betrieb der Brennstoffzelle mit der H_2 -Versorgung aus der Flasche dauerte ca. 21 min lang bis zu 133. min. Danach wurde die H_2 -Versorgung von Flaschen- auf Speicherbetrieb umgestellt, was in Abbildung 5.19 an der Druckabsenkung ab diesem Zeitpunkt erkennbar ist.

Die Brennstoffzelle wurde in diesem Test fast ununterbrochen bei einer mittleren elektrischen Leistung von 260 W betrieben, was einer kumulierten elektrischen Energie von 941 Wh entspricht. Die aus dem Speicher freigesetzte H_2 -Masse lag bei 81,5 g, die bezogen auf die Alanatmasse von 2676,8 g 3,04 % beträgt. Die Unterbrechung des Betriebs erfolgte durch die Aussetzung der Luftversorgung an der BZ-Kathode in der

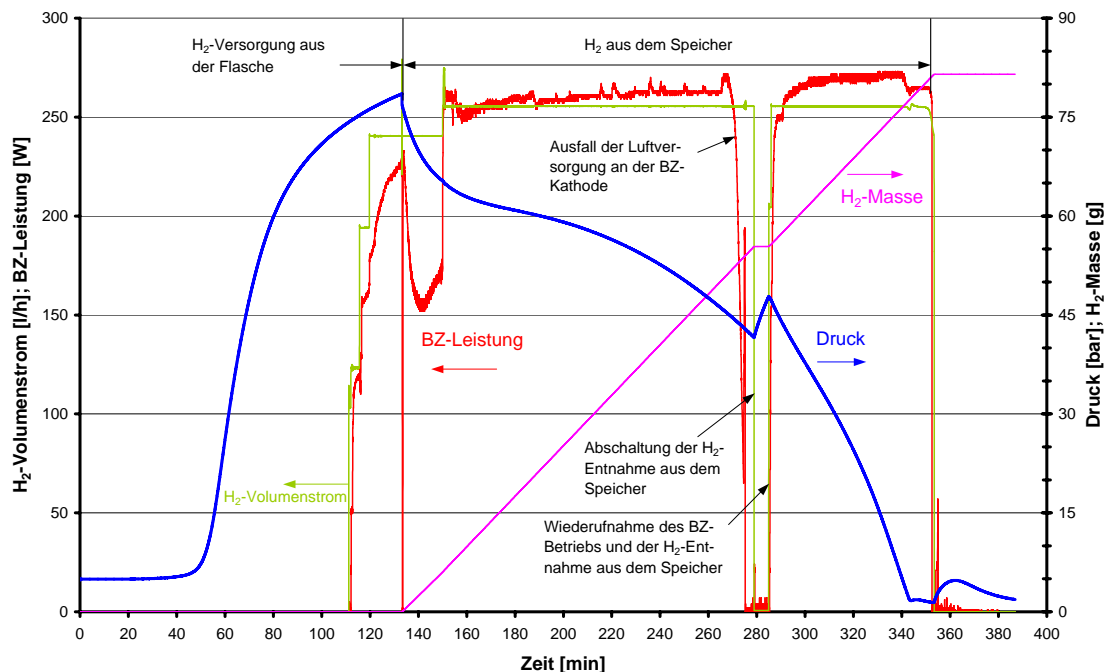


Abbildung 5.19: Elektrische Leistung der Brennstoffzelle, Volumenstrom und entwickelte Masse des Wasserstoffs sowie gemessener Druck im Speicher. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

268. min. Die Wiederaufnahme der BZ-Funktion erfolgte in der 288. min. Der Versuch wurde bedingt durch den niedrigen Speicherdruck von 1,8 bar in der 355. min beendet. Die Netto-Betriebszeit (Gesamt-Betriebszeit abzüglich der Unterbrechung) betrug 3 h 40 min.

Das System wurde mit Hilfe des Thermostats solange aufgeheizt, bis die Temperatur des Brennstoffzellengehäuses den Wert von 117°C erreicht hatte (s. Abbildung 5.27). Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde zunächst die Luftversorgung der Brennstoffzelle bei einem Volumenstrom von 5 l/min sichergestellt und kurz darauf wurde Wasserstoff aus der H_2 -Flasche bei 100 l/h entnommen. Sofort nachdem der Wasserstoff zur Anode strömte, war eine Leerlaufspannung der Brennstoffzelle von 27 V zu verzeichnen (s. Abbildung 5.20). In diesem Diagramm ist außerdem zu beobachten, dass eine Lasterhöhung einen sofortigen Spannungsabfall der Brennstoffzelle zur Folge hatte, wenn die Luftversorgung nicht entsprechend angepasst wurde. Wie im Diagramm auch zu sehen ist, sank die Gesamtspannung auf 10 V, wenn die Stromstärke ohne Anpassung der Luftversorgung erhöht wurde, und deswegen musste die Stromstärke reduziert und der Luftvolumenstrom auf

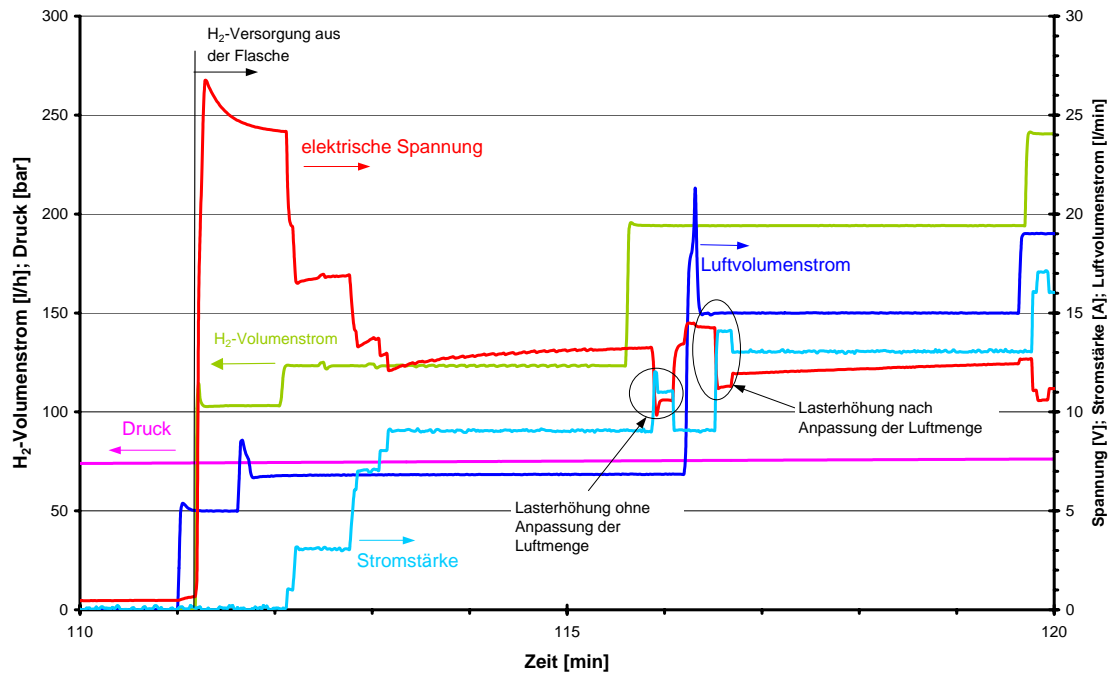


Abbildung 5.20: Versorgung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus einer Druckflasche. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

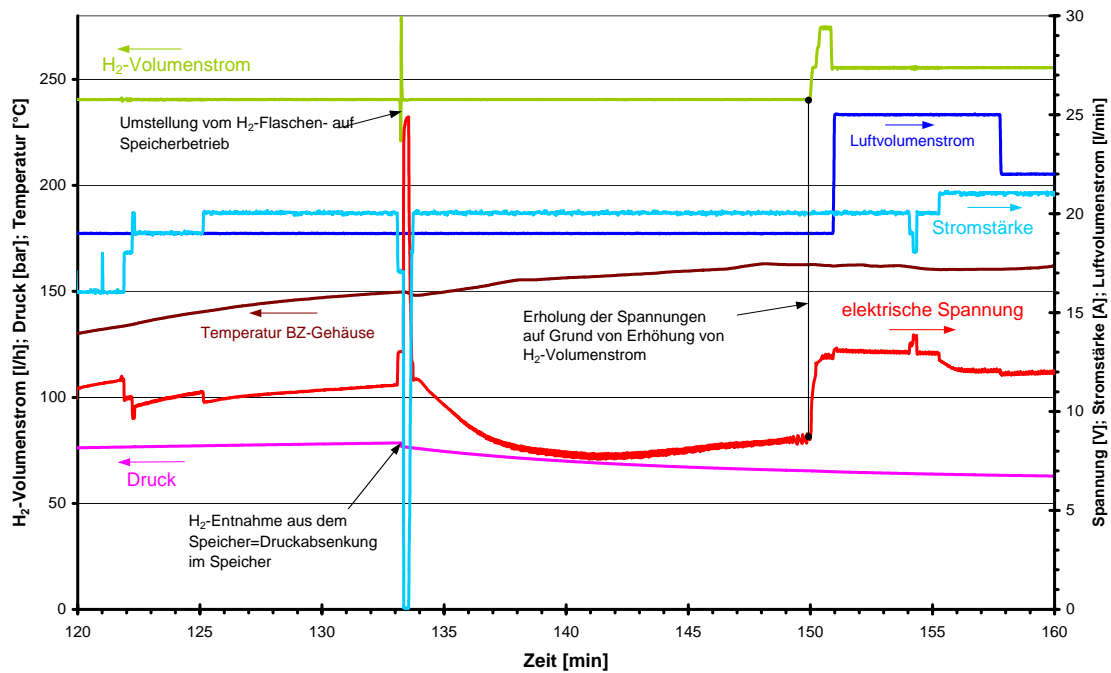


Abbildung 5.21: Umstellung des Betriebs von Druckflaschen- auf Speicherbetrieb. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

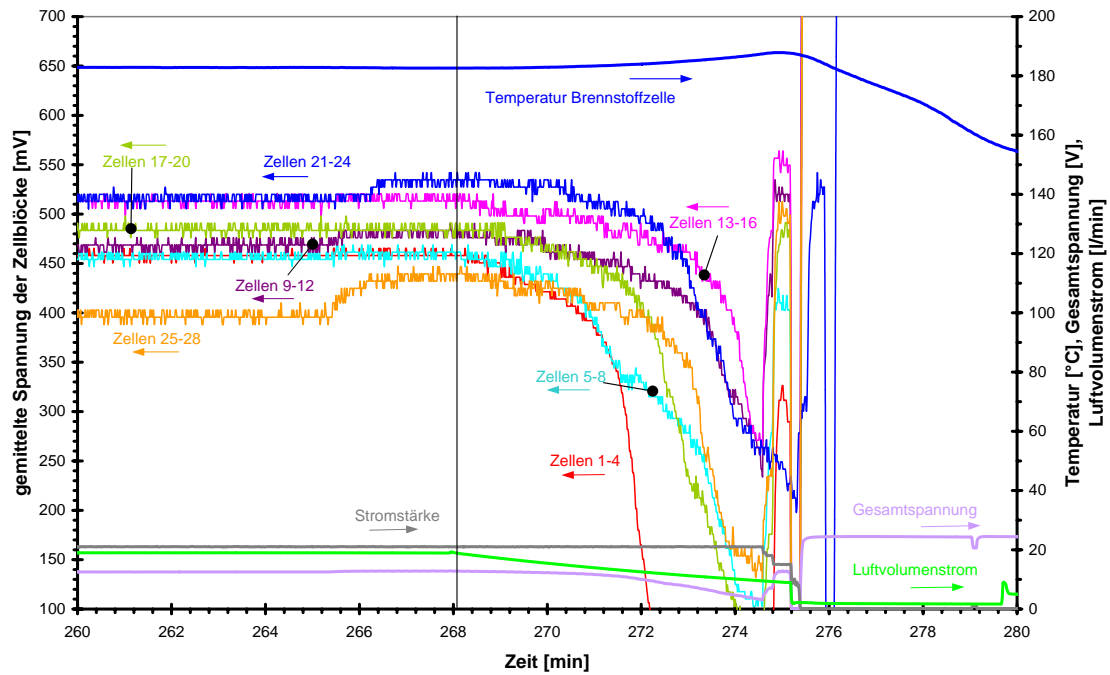


Abbildung 5.22: Gemittelte Spannungen der einzelnen Zellblöcke vor dem Ausfall der Luftversorgung. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

15 l/min erhöht werden¹⁶. Danach war im Laufe der Zeit eine Erhöhung der Stackspannung bei einer konstanten Stromstärke von 14 A zu verzeichnen. Diese Erhöhung ist auf die Steigerung der Stacktemperatur in diesem Zeitabschnitt zurückzuführen [SBBT06],[LCRL07] (s. Abbildung 5.27).

In Abbildung 5.21 ist der Umschaltzeitpunkt der H_2 -Versorgung von Flaschen- auf Speicherbetrieb dargestellt. In der 134. min wurde zuerst die Stromstärke auf 0 A reduziert. Danach wurde die Wasserstoffversorgung über den Speicher realisiert und der Druck im Speicher begann zu sinken. Die Umstellung erfolgte bei einer Stacktemperatur von 150°C und einem Druck im Speicher von 78,5 bar. Nach der Umschaltung wurde die Stromstärke auf 20 A erhöht. Der Absenkung der BZ-Spannung unterhalb von 10 V wurde durch eine Erhöhung des H_2 - und des Luftvolumenstroms entgegengewirkt. Die Volumenströme wurden entsprechend auf 255 l/h und 22 l/min eingestellt. In der 160 min. betrug die Gesamtspannung der Brennstoffzelle 12 V ($0,43 \text{ V/Zelle}$) und die Stromdichte hatte den Wert von 420 mA/cm^2 bei einer Stacktemperatur von 162°C

¹⁶Die Brennstoffzellen mit Membranen des Typs Celtec-P 1000 von BASF Fuel Cell wurden bis zu einer Zellspannung von 0,4 V betrieben (Reformatbetrieb [Wan10]) und deswegen sollte die Gesamtspannung des Stack bei 28 Zellen den Wert von 11 V nicht unterschreiten.

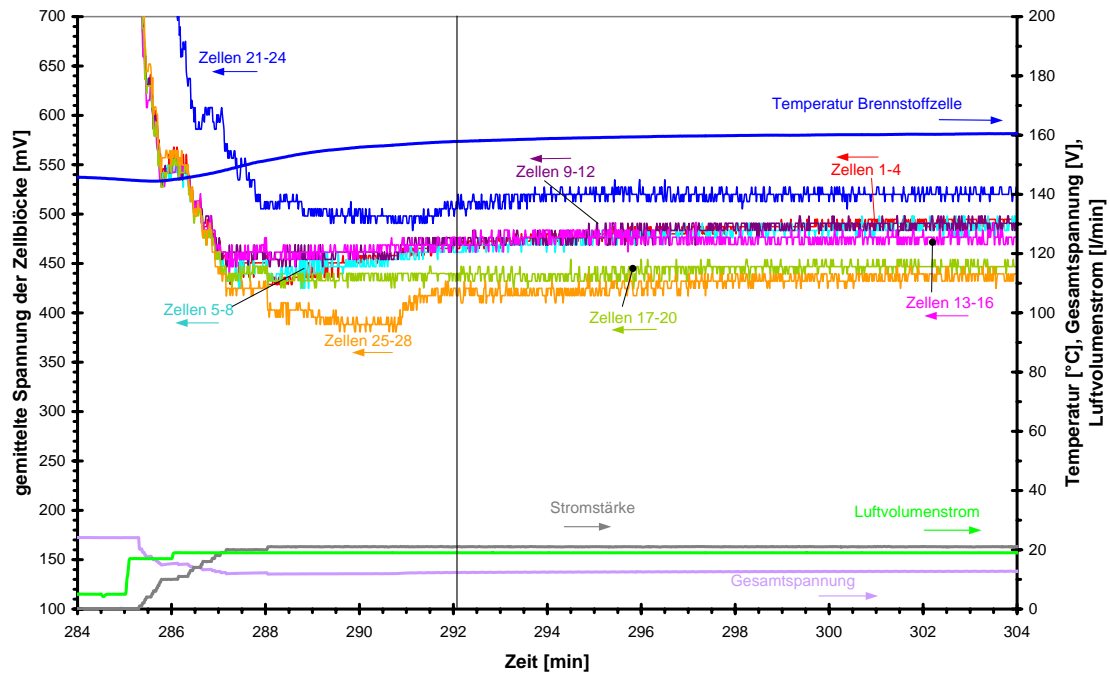


Abbildung 5.23: Gemittelte Spannungen der einzelnen Zellblöcke nach der Wiederaufnahme des BZ-Betriebs. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

(s. Abbildung 5.21). Die Gesamtspannung der Brennstoffzelle wurde direkt an der elektronischen Last gemessen.

Die Überwachung der Zellspannungen erfolgte, indem die Spannung des jeweiligen Zellenblocks durch die Anzahl der Zellen geteilt wurde ($\hat{=}$ 4 Zellen pro Block). Eine Einzelzellenüberwachung wäre zu aufwendig gewesen und diese Vorgehensweise mit den zu Blöcken zusammengefassten Zellen wurde als ausreichend erachtet.

Die gemittelten Zellspannungen sind in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Spannungen verhielten sich unterschiedlich und betrugen in der 260. min im Zellenblock 6 (Zellen 21-24) 515 mV, während im Zellenblock 7 (Zellen 25-28) die gemittelte Zellspannung einen Wert von nur 400 mV hatte (bei einer Stacktemperatur von 182,9°C).

In Abbildung 5.24 ist in der 268,2. min der Ausfall der Luftversorgung zu sehen. Tritt eine Störung des Brennstoffzellenbetriebs auf, dann fallen die Spannungen einiger Zellblöcke sofort, während die Gesamtspannung relativ langsam abnimmt (s. Abbildung 5.22). Die Störung führte zur schnellen Temperaturerhöhung des Stacks so dass die Brennstoffzelle abgeschaltet werden musste, um ihre Beschädigung zu vermeiden. Nachdem die Funktion des Systems wiederhergestellt wurde, betrug die

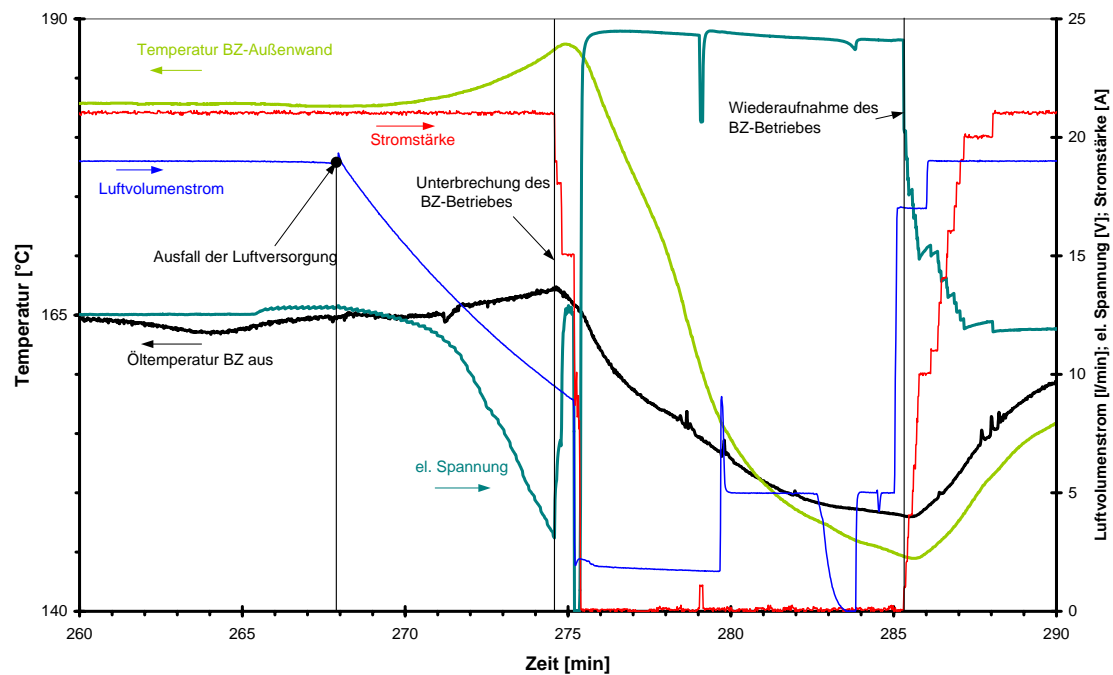


Abbildung 5.24: Verlauf von Luftvolumenstrom, Stromstärke und Spannung in der Brennstoffzelle sowie der Temperaturen an der BZ-Wand und im Ölaustritt der Brennstoffzelle beim Ausfall der Luftversorgung. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

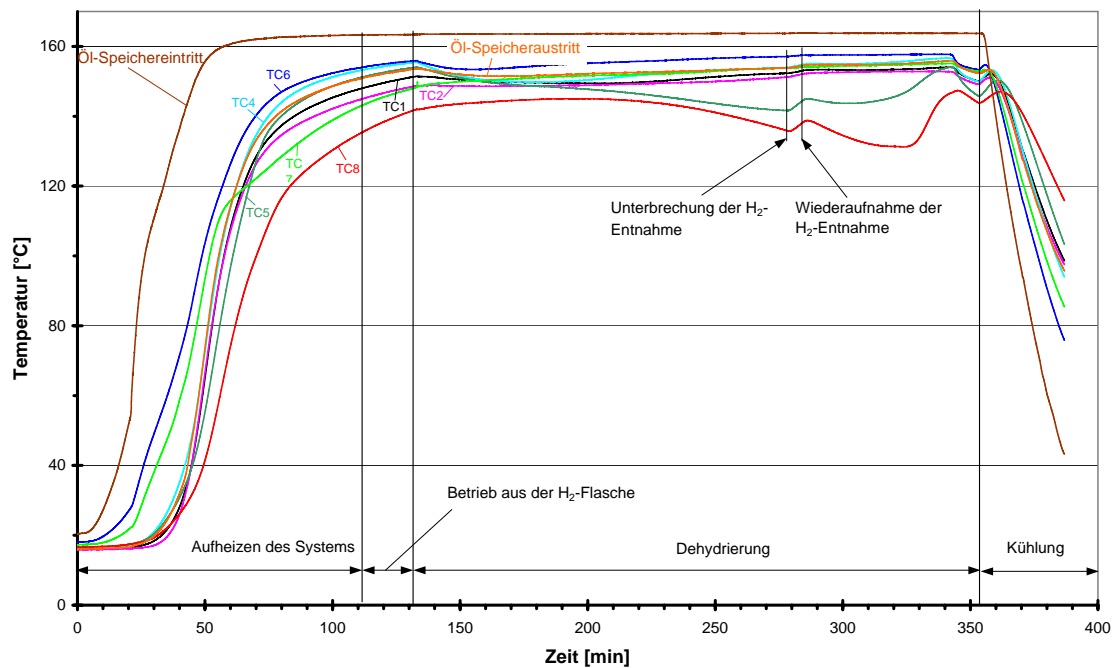


Abbildung 5.25: Verlauf der Temperaturen im Speicher. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Stacktemperatur 160°C, wie in Abbildung 5.23 zu sehen ist. Die Zellspannungen haben sich erhöht und die Differenz zwischen der höchsten Spannung (Zellen 21-24) 520 mV und der niedrigsten Spannung (Zellen 25-28) 439,5 mV lag in diesem Fall bei ≈ 80 mV im Vergleich zu ≈ 115 mV von vorhin. Die Gesamtspannung der Brennstoffzelle lag bei 12 V ($0,45$ V/Zelle) und die Stromdichte betrug 422 mA/cm^2 . Da die Einstellparameter wie Luftvolumenstrom, H_2 -Volumenstrom, Stromstärke (s. Abbildung 5.24) und Ölfluss gleich waren, muss die Verbesserung der Spannungen in einzelnen Zellblöcken mit der Absenkung der Stacktemperatur zusammenhängen¹⁷. Die Protonenleitfähigkeit der HT-PEM Membranen erhöht sich zwar mit steigender Temperatur des Stacks, jedoch bei Überschreitung einer Grenztemperatur treten negative Effekte auf, die zur Minderung der BZ-Leistung führen [LCRL07]. Durch die Erhöhung der Zelltemperatur findet z.B. verstärkt die Dehydratisierung von H_3PO_4 in der Membran statt und damit eine Aufkonzentrierung der Säure. In der sauren Umgebung werden die Katalysatorpartikel agglomeriert, was wiederum zur Reduktion der elektrochemisch aktiven Fläche führt. In diesem Fall soll die eingesetzte Brennstoffzelle im Bereich der gemessenen Stacktemperatur von 180°C nicht betrieben werden.

In Abbildung 5.25 sind die Verläufe der Temperaturen im Speicher (Verteilung der Temperaturmessstellen s. Abbildung 4.12) und der Öltemperaturen im Speicherein- und -austritt zu sehen. Die Temperaturen im Speicher lagen zu Beginn der Aufheizphase bei 16°C. Die Temperaturen entwickelten sich unterschiedlich während der Wärmezufuhr. In der 50. min betrug die Temperatur an der Stelle *TC8* 41,6°C während zum gleichem Zeitpunkt die Temperatur an der Stelle *TC6* 103,8°C aufwies. Obwohl die Temperaturmessstellen nah aneinander positioniert waren (Abbildung 4.12), sind die Differenzen zwischen den Werten recht groß. Die Messstelle *TC6* befand sich in unmittelbarer Nähe vom Öleintritt, während *TC8* in der Nähe des „kalten“ Flansches lag¹⁸. Die zweitniedrigste Temperatur herrschte an der

¹⁷Auf Grund der Tatsache, dass alle betriebsrelevanten Parameter vor und nach dem Ausfall der Luftversorgung gleich waren, kann die außergewöhnlich hohe Stacktemperatur vor der Störung hier nur mit den dem Volumenstromausfall der Luft vorausseilenden Massenstromschwankungen im Ölkreislauf (s. Abbildungen 5.27, 5.28 und 5.29) erklärt werden. Die Pumpe zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle hat oft zu Pulsationen im Ölkreislauf geführt, was vermutlich durch Undichtigkeiten im Ölkreislauf verursacht wird.

¹⁸Am gegenüber liegenden „warmen“ Flansch waren die Rohrwendelleitungen befestigt, die zur Erwärmung des Flansches und somit auch des Speichermaterials in diesem Bereich beitrugen.

Stelle *TC5* in der Nähe des Sintermetallrohrs im rechten Drittel des Speichers (s. Abbildung 4.12). Eine niedrige Temperatur an dieser Stelle ist vor allem bei der Dehydrierung zu beobachten. Da das Öl zuerst durch die äußere Rohrwendel strömte und damit die Wärmeübertragung bevorzugt in äußeren Bereichen des Speichers (vom Sintermetallrohr aus gesehen) stattfand, konnte der innere Bereich nur relativ schlecht mit Wärmetransport bedient werden¹⁹.

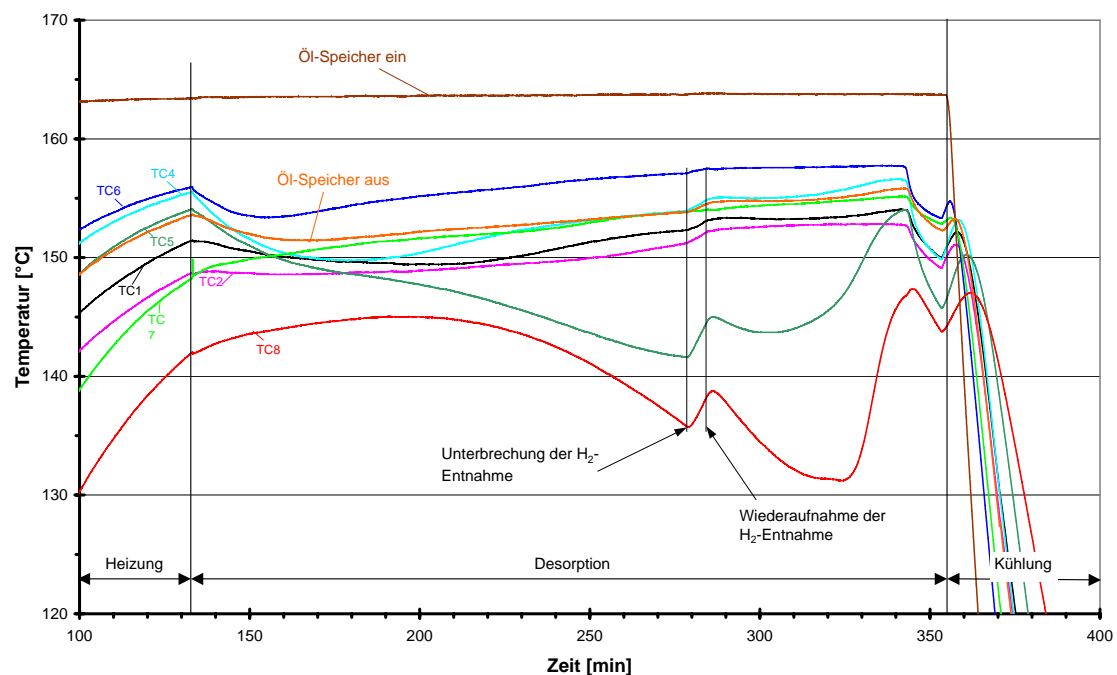


Abbildung 5.26: Detaillierter Verlauf der Temperaturen im Speicher im Brennstoffzellen-Betrieb. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Bei der Entnahme des Wasserstoffs aus dem Speicher in der 134. min wurden an den Stellen *TC6* 155,5°C und *TC8* 143,9°C gemessen ($\Delta T = 11,6$ K). Die relativ große Temperaturdifferenz zwischen diesen Messstellen in der zeitaufwendigen Aufheizphase war durch die relativ große Masse des Speichers und den niedrigen Massenstrom²⁰ des Öls bedingt. Deswegen war die Differenz zwischen den Temperaturen im Speichereintritt und -austritt groß (z.B. in der 50. min entsprach $\Delta T = 82$ K (bei

Dieser Sachverhalt war bei der Konstruktion bekannt, deswegen strömte das Öl mit der höchsten Enthalpie zuerst in der Nähe des Bereichs mit der am niedrigsten zu erwartenden Temperatur am „kalten“ Flansch.

¹⁹Diese Verhältnisse waren vermutlich entlang des ganzen Sintermetallrohrs ähnlich. Auf Grund fehlender weiterer Temperaturmessstellen in diesem Bereich kann das nicht bestätigt werden.

²⁰Bei niedrigen Temperaturen ist die Viskosität des Öls (im Allgemeinen bei Flüssigkeiten) höher.

155,7°C im Eintritt und 73,7°C im Austritt).

Wird der Zeitraum der H_2 -Entnahme aus dem Speicher bei 255 $\frac{1}{h}$ bis zum Ausfall der Luftversorgung betrachtet, so werden sehr unterschiedliche Temperaturverläufe des Speichermaterials festgestellt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.26 und in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die Temperaturverläufe änderten sich in weiteren Versuchen (vgl. dazu die Abbildung 5.42 im fünften Desorptionsversuch)²¹.

Tabelle 5.6: Temperaturverlauf im ersten Dehydrierversuch bis zum Ausfall der Luftversorgung

TC1	TC2	TC4	TC5	TC6	TC7	TC8
- ¹ / _y + ²	const ³ / _y +	-/ _y +	-	-/ _y +	+	+/ _y -

¹ sinkende Temperatur

² steigende Temperatur

³ konstante Temperatur

Die lokal fallenden Temperaturen deuten auf eine H_2 -Entwicklung im entsprechenden Bereich des Speichermaterials hin (s. [BGHA11]). Entsprechend sind Temperaturerhöhungen während der Dehydrierung auf geminderte H_2 -Freisetzung zurückzuführen; dort führt der Wärmefluss zur Temperaturerhöhung der vorliegenden Phase bei gegebener spezifischen Wärmekapazität.

Nach der Wiederaufnahme der BZ-Funktion sanken die Temperaturen an den Stellen *TC5* und *TC8*. In diesen Bereichen fand dann bevorzugt H_2 -Entwicklung statt. Sonst ist der Temperaturabfall dort nicht zu erklären, da die Öltemperatur im Speichereintritt konstant gehalten wurde. In der 307. min erfolgte eine Erhöhung der Temperatur an der Stelle *TC5* und in der 326. min an der Stelle *TC8*, weil dort die Dehydrierung der ersten Stufe ($NaAlH_4$) zu den gegebenen Zeitpunkten abgeschlossen war. Nachdem das $NaAlH_4$ aufgebraucht war, sank der Druck im Speicher bis 1,8 bar in der 345. min weiter, während die Temperaturen des Speichermaterials gestiegen sind. Ab diesem Zeitpunkt war der Volumenstrom des Wasserstoffs zwar

²¹Im fünften Versuch waren die Bedingungen vergleichbar. Die Änderungen des Temperaturverhaltens mit fortlaufenden Messreihen ist erstens durch die variierenden Versuchsbedingungen verursacht (hier war ein Brennstoffzellen-Speichersystem Untersuchungsgegenstand und nicht der Speicher alleine) und zweitens durch die Reorganization des Speichermaterials, was unter anderem zu einer Änderung der Speicherkapazität [LG04], [BvCFB⁺05], [BBM⁺00] oder der Wärmeleitfähigkeit [DKRG05] in Zyklertests führt.

noch konstant, jedoch hatte der geringe Druck im Speicher als Folge eine Absenkung der Stackspannung und damit der BZ-Leistung (s. Abbildung 5.19). Andererseits führt die Absenkung des Speicherdrucks zu einer Erhöhung der Desorptionskinetik der vorhandenen Na_3AlH_6 -Phasen. Der Gleichgewichtsdruck von Na_3AlH_6 liegt bei der niedrigsten Temperatur ($TC8$ bei 147°C) bei ≈ 6 bar. Je höher das Verhältnis $\frac{p_{Deh}}{p_{Eq}}$ desto schneller die Kinetik²². Die Temperaturen des Speichermaterials sind dann gesunken, während der Druck im Speicher langsam auf den Wert von 1,4 bar gefallen ist. Bei diesem Druck konnte jedoch der H_2 -Fluss nicht mehr aufrechterhalten werden, die BZ-Leistung und entsprechend die Ölaustrittstemperatur der Brennstoffzelle sind gefallen (s. Abbildungen 5.19 und 5.27) und der Betrieb musste eingestellt werden. Solange der Volumenstrom von H_2 bei vorhandenem Druckabfall der Entspannungs- und Regelorgane nicht gewährleistet werden kann, kann die Brennstoffzelle auf Grund des fehlenden H_2 -Umsatzes die Austrittstemperatur des Öls nicht konstant halten und das Funktionieren des Systems ist (ohne Zuhilfenahme des Thermostats) unmöglich.

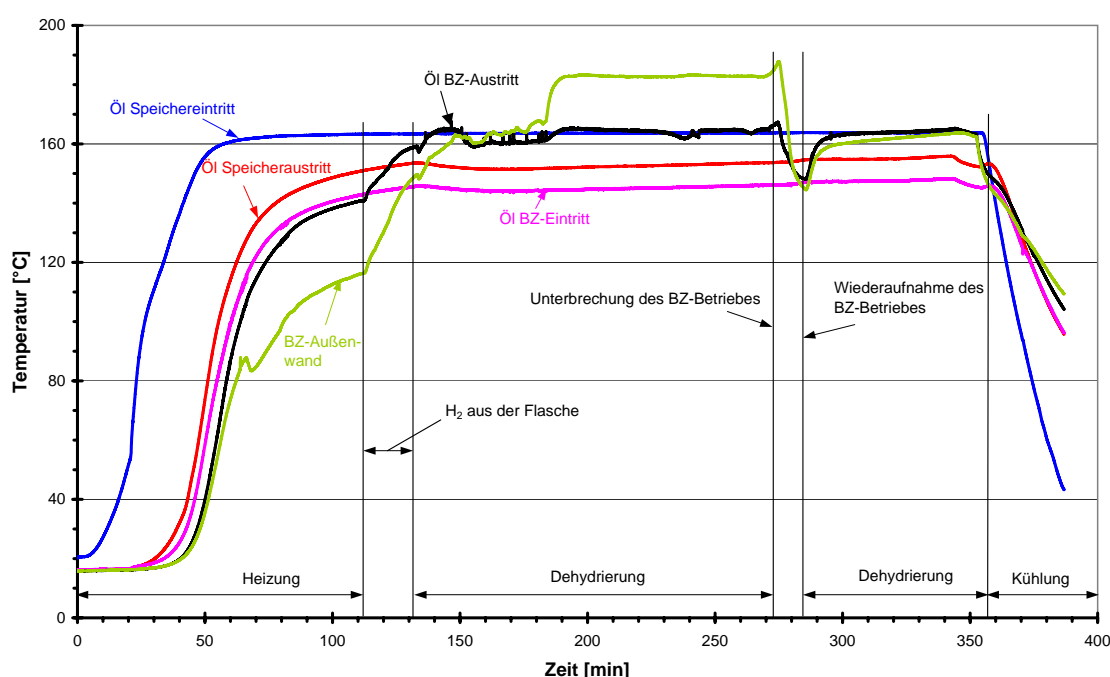


Abbildung 5.27: Temperaturen im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

²²Das Druckverhältnis von Na_3AlH_6 liegt bei 150°C und einem Dehydrierdruck von 1,8 bar bei 3,33, während das $NaAlH_4$ bei genannten Bedingungen ein Verhältnis von 36,11 aufweist.

Die thermische Kopplung der Brennstoffzelle wurde in diesem Versuch realisiert, indem bei zugeschaltetem Thermostat die Temperatur des Öls im Speichereintritt auf gleicher Höhe wie im BZ-Austritt gehalten wurde. Die Verläufe dieser Temperaturen sind in Abbildung 5.27 zu sehen. Nicht zu jedem Zeitpunkt konnte dieser Zustand eingestellt werden. Zwischen der 150. min und 195. min z.B. war die Temperatur des Öls im Speichereintritt höher als im BZ-Austritt, weil dort die Temperatur gesunken ist. Wie bereits beschrieben, wurden in der 150. min bei konstanter Stromstärke und einem konstanten Ölmassenstrom die Volumenströme von Luft und Wasserstoff erhöht, damit die Stackspannung und somit die BZ-Leistung steigen konnten. Die Wärmeentwicklung in der Brennstoffzelle und somit die Öltemperatur im BZ-Austritt gingen dann zurück. Die Temperatur des Öls im Speichereintritt konnte auf Grund der thermischen Trägheit des Thermostats nicht zeitnah angepasst werden.

In Abbildung 5.28 sind die Verläufe der Wärmeströme im Ölkreislauf abgebildet. Die Ordinate des Diagramms ist unterteilt in einen positiven und einen negativen

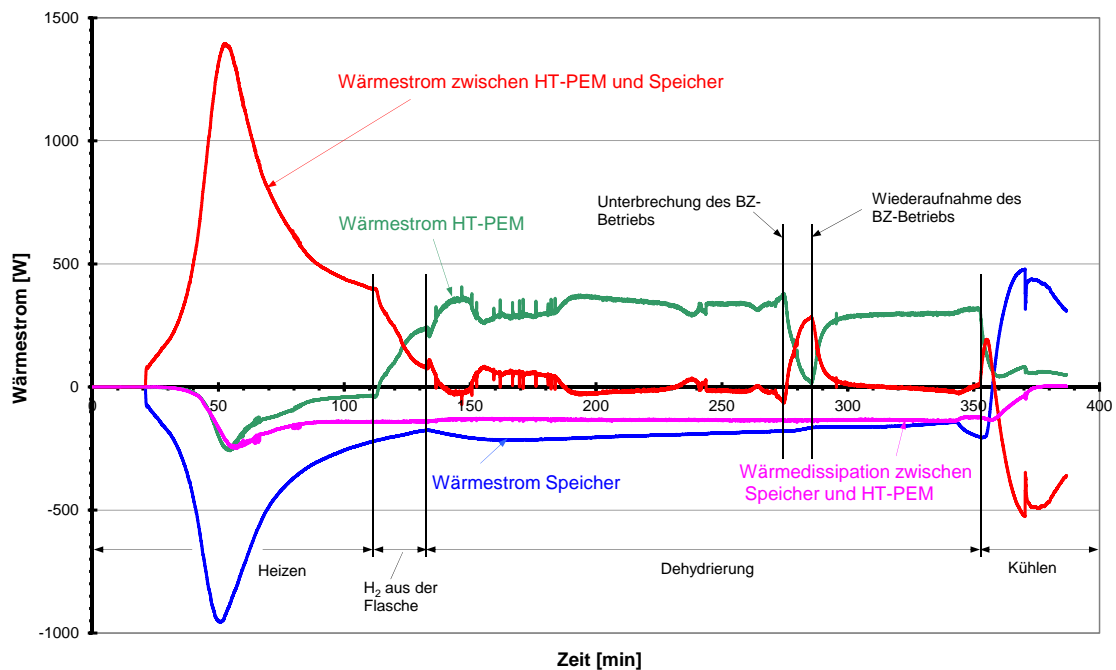


Abbildung 5.28: Wärmeströme im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Bereich. Der positive Bereich entspricht einem positiven Wärmestrom, der auf das Öl übertragen wird, und im negativen Bereich wird Wärme vom Öl abgeführt. Die Wärmezufuhr erfolgt durch den Thermostat oder durch die Brennstoffzelle und die Wärmesenken im System sind die Wärmeverluste (Dissipationen) und der H_2 -Speicher

(s. Abbildung 4.13). Die rote Kurve im Diagramm bedeutet im Allgemeinen die Wärmeübertragung im Leitungsabschnitt beim Ölfluss von der Brennstoffzelle zum Speicher hin. Bei mitlaufendem Thermostat bedeuten die Werte dieser Kurve die Summe aus (positivem) Wärmestrom des Thermostats und (negativem) Wärmestrom der Verluste in dieser Strecke. Die negativen Werte in Abbildung 5.28 bedeuten, dass die Wärmedissipation die aktuelle Wärmeversorgung durch den Thermostat überwiegt. In der Aufheizphase überwiegt die thermische Leistung des Thermostats die Dissipation in der Ölstrecke zwischen der Brennstoffzelle und dem H_2 -Speicher und die rote Kurve liegt im positiven Bereich. Die höchste Aufheizleistung des Thermostats wurde in der 53. min erreicht. Die höchste Wärmeaufnahme des Speichers erfolgte in der 51. min bei -955,2 W (blaue Kurve). Die grüne Kurve bildet den Verlauf des Wärmestroms in der Brennstoffzelle ab. Der größte Wärmestrom wurde in der 54,5. min mit -258,7 W erreicht. Zu diesem Zeitpunkt lagen die Wärmeverluste im Ölfluss vom Speicher zur Brennstoffzelle bei -233,7 W, was bei einer Heizleistung des Thermostats von 1394,3 W ca. 17% entspricht. Eine Umkehrung des Wärmeffusses in der Brennstoffzelle ist erst ab dem Zeitpunkt der H_2 -Versorgung aus der Flasche, wenn elektrische Leistung von der Brennstoffzelle geliefert wird, festzustellen²³. Während die Brennstoffzelle Wärme an den Ölkreislauf überträgt, geht die Heizleistung des Thermostats entsprechend zurück. Während des Ausfalls der Luftversorgung, bei der Lastreduktion der Brennstoffzelle, geht ihre Wärmeleistung bis auf 0 W zurück, während Wärme vom Thermostat bereitgestellt wird. In der Abkühlphase des Systems am Ende des Versuchs wirken der H_2 -Speicher und die Brennstoffzelle als Wärmequellen und der Thermostat als Wärmesenke.

In Abbildung 5.29 sind ein detaillierter Verlauf der Wärmeströme im Ölkreislauf sowie die Temperaturen im BZ-Austritt und im Speichereintritt während des Betriebs dargestellt. Die Wärmeströme des Öls in der Brennstoffzelle und in der Strecke zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher verhalten sich spiegelbildlich, was durch den Einsatz des Thermostats bedingt ist. Die Peaks, die in den beiden Verläufen zu beobachten sind, werden durch die Schwankungen der Temperatur im Austritt der Brennstoffzelle verursacht (s. Abbildung 5.29) weil diese Temperaturmessstelle zur Berechnung beider Wärmeströme verwendet wird. Die Schwankungen

²³Nach der Sicherstellung des H_2 -Flusses erfolgt nicht sofort die Abnahme der Leistung, da noch die Luftversorgung vorbereitet wird - s. leichte Verschiebung zwischen der Zeit der Einstellung der H_2 -Versorgung und der Zeit der Erhöhung des Wärmestroms in Abbildung 5.28

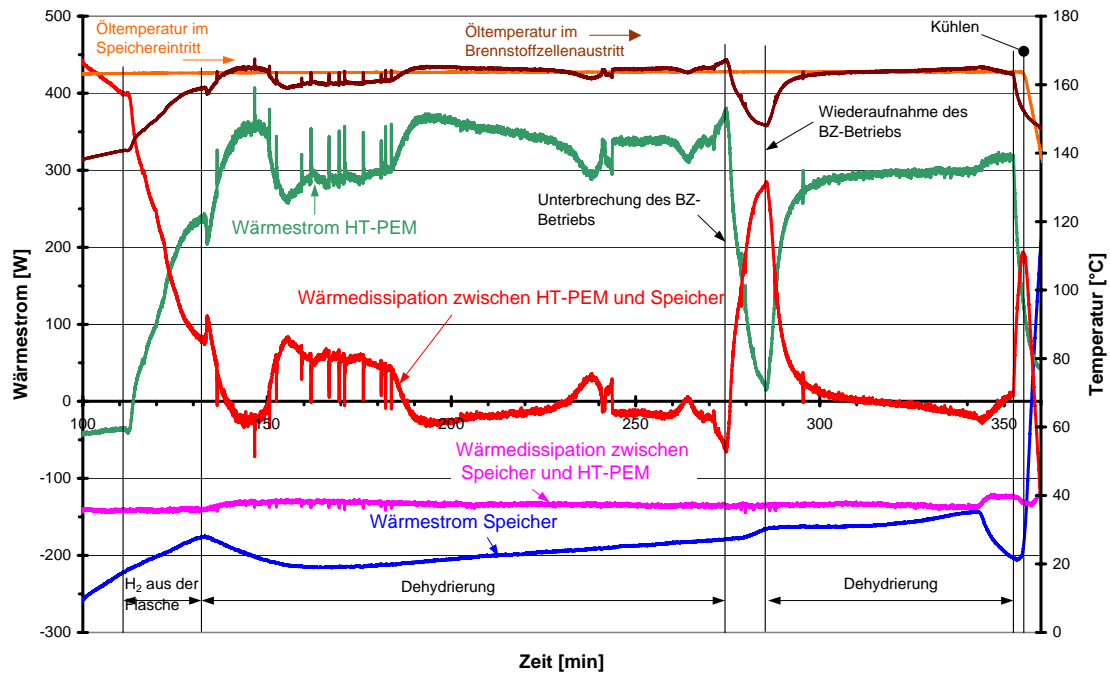


Abbildung 5.29: Wärmeströme im Ölkreislauf sowie Temperaturen des Öls im BZ-Austritt und Speichereintritt. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

können nur mit einer unregelmäßigen Strömung des Öls an dieser Stelle erklärt werden, worauf wiederum Luftblasen im Ölkreislauf hindeuten. In folgenden Messungen wurden eine Leckage in einem der sechs Ölleitungen des Fluidverteilungssystems der Brennstoffzelle sowie in der Ölpumpe festgestellt und beseitigt.

Die thermische Kopplung erfolgte hier in den Zeitabschnitten, in denen die BZ-Austrittstemperatur gleich bzw. höher war als die Speichereintrittstemperatur des Öls.

Zur Beschreibung des Brennstoffzellen-Speichersystems werden folgende Kennzahlen nach der VDI-Richtlinie 4608 [e.V05] herangezogen. Dazu gehören:

- elektrischer Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{BZ}
- Brennstoffausnutzungsgrad ω
- Stromkennzahl σ

Außerdem wird die Wärmeübertragung von der Reaktionszone in der Brennstoffzelle auf den Ölkreislauf und dann entsprechend vom Ölkreislauf auf den Speicher

beschrieben. Dafür werden Wärmeverhältnisse im jeweiligen Wärmeübertragungsabschnitt gebildet:

- Wirkungsgrad der Wärmeübertragung von der Brennstoffzelle auf den Ölkreislauf $\eta_{th.BZ}$
- Wirkungsgrad der Wärmeübertragung vom Ölkreislauf auf den Speicher $\eta_{th.Sp}$
- Wirkungsgrad der thermischen Kopplung als Produkt der obigen Wirkungsgrade $\eta_{th.BZ} \cdot \eta_{th.Sp}$

Der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{BZ} wird nach Gleichung 5.3 gebildet.

$$\eta_{BZ} = \frac{P_{el.}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}} \quad (5.3)$$

Wie bei den meisten Energiewandlern wird auch hier die Brennstoffenergie mit dem Heizwert des Brennstoffs (Wasserstoff) berechnet. So werden diese Wirkungsgrade der verschiedenen Systeme und insbesondere der Brennstoffzellensysteme untereinander vergleichbar. Bei der Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle ist das um so mehr der Fall, als bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ($t_{BZ} > 120^\circ\text{C}$) das Wasser als Dampf vorliegt²⁴. Der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{BZ} kann ebenfalls mit dem molaren Heizwert H_{um,H_2} und dem H_2 -Stoffstrom \dot{n}_{H_2} gebildet werden (vgl. Gleichung 4.7).

Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle wird durch das Produkt der Stackspannung und des elektrischen Stroms nach Gleichung 5.4 berechnet.

$$P_{el.} = U \cdot I \quad (5.4)$$

Die Reaktionswärmeleistung bedeutet die um die elektrische Leistung der Brennstoffzelle geminderte Brennstoffleistung. Diese Leistung stellt die maximale Wärmeleistung dar, die bei einem vollständigen H_2 -Umsatz anfällt.

$$\dot{Q}_{\Delta RH} = \dot{E}_{H_2} - P_{el.} \quad (5.5)$$

²⁴Die hier dargestellten Systemkennzahlen berücksichtigen das Potential des kondensierenden Dampfs in der Kathodenabluft nicht. In dieser Arbeit wird jedoch der Einsatz eines Wärmeübertragers beschrieben, der die Enthalpie der Kathodenabluft nutzt, um die Zuluft vorzuwärmen (s. A.8). Hier wird der Einfluss dieses Wärmeübertragers außerhalb der Systemgrenze behandelt. Wenn die Wärmeströme bei kondensierendem Dampf in der Abluft mitbetrachtet werden sollten, z.B. um sie als Verluste vom BZ-Stack zu erfassen, dann ist es notwendig, die Brennstoffenergie mit dem Brennwert zu bilden.

Mit dem Verhältnis der Wärmeübertragung von der Brennstoffzelle auf den Ölkreislauf \dot{Q}_{BZ} und der Reaktionswärmeleistung $\dot{Q}_{\Delta RH}$ als maximales thermisches Potential bei vorliegender Auskopplung der elektrischen Leistung aus der Brennstoffzelle wird der Wirkungsgrad $\eta_{th.BZ}$ gebildet.

$$\eta_{th.BZ} = \frac{\dot{Q}_{BZ}}{\dot{Q}_{\Delta RH}} \quad (5.6)$$

Eine weitere Kennzahl ist der Brennstoffausnutzungsgrad ω , definiert als der Quotient der Summe der elektrischen Leistung $P_{el.}$ und der Nutzwärmeleistung \dot{Q}_{BZ} zu der Brennstoffleistung $\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}$. Den Brennstoffausnutzungsgrad stellt die Gleichung 5.7 dar und beschreibt die Brennstoffumwandlung in der Brennstoffzelle.

$$\omega_{Q,BZ} = \frac{P_{el.} + \dot{Q}_{BZ}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}} \quad (5.7)$$

Die Nutzwärmeleistung der Brennstoffzelle wird jedoch nur zum Teil im Speicher auf das Metallhydrid $\dot{Q}_{Sp} < \dot{Q}_{BZ}$ übertragen. Den mit dem an den Speicher abgegebenen Wärmestrom \dot{Q}_{Sp} gebildeten Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,Sp}$ stellt Gleichung 5.8 dar. Mit Hilfe dieser Kennzahl kann das thermisch gekoppelte System beschrieben werden.

$$\omega_{Q,Sp} = \frac{P_{el.} + \dot{Q}_{Sp}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}} \quad (5.8)$$

Das Verhältnis der beiden Energiearten $P_{el.}$ und \dot{Q}_{BZ} gibt die Stromkennzahl $\sigma_{Q,BZ}$ der Erzeugeranlage in Formel 5.9 wieder und charakterisiert die Brennstoffzelle:

$$\sigma_{Q,BZ} = \frac{P_{el.}}{\dot{Q}_{BZ}} \quad (5.9)$$

Die Stromkennzahl in Gleichung 5.10 stellt das Verhältnis der elektrischen Leistung $P_{el.}$ zum Wärmestrom \dot{Q}_{Sp} , der an den Speicher abgegeben wird, dar und beschreibt das System:

$$\sigma_{Q,Sp} = \frac{P_{el.}}{\dot{Q}_{Sp}} \quad (5.10)$$

Die Effizienz der Wärmeübertragung vom Ölkreislauf \dot{Q}_{BZ} auf den Speicher \dot{Q}_{Sp} wird durch den Wirkungsgrad $\eta_{th.Sp}$ in Formel 5.11 wiedergegeben.

$$\eta_{th.Sp} = \frac{\dot{Q}_{Sp}}{\dot{Q}_{BZ}} \quad (5.11)$$

Schließlich ist der Wirkungsgrad der thermischen Kopplung als Verhältnis des Wärmestroms \dot{Q}_{Sp} , der im Speicher auf das Metallhydrid übertragen wurde, zur Reaktionswärmeleistung der Brennstoffzelle $\dot{Q}_{\Delta^{RH}}$ in Gleichung 5.12 definiert.

$$\eta_{th.BZ} = \frac{\dot{Q}_{Sp}}{\dot{Q}_{\Delta^{RH}}} \quad (5.12)$$

Die im Ölkreislauf übertragenen Wärmeströme (s. Gl. 5.13) wurden aus den gemessenen Temperaturen im Eintritt $t_{i, \text{ein}}$ bzw. im Austritt $t_{i, \text{aus}}$ des entsprechenden Systemabschnitts nach Abbildung 4.13 berechnet. Die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität des Öls wird nach einem Polynom $c_{\text{Öl}} = f(t)$ (s. Anhang A.9.2) ermittelt.

$$\dot{Q}_{\text{Öl}} = \dot{m}_{\text{Öl}} \cdot c_{\text{Öl}} \cdot (t_{i, \text{aus}} - t_{i, \text{ein}}) \quad (5.13)$$

Somit werden die im Ölkreislauf auftretenden vier Wärmeströme durch Erfassung von vier Temperaturen bestimmt. Je nachdem, ob ein Wärmestrom auf das Öl übertragen wird oder dem Ölstrom Wärme entnommen wird, werden die Wärme Flüsse mit entsprechenden Vorzeichen versehen: \oplus für Wärmestrom, der auf das Fluid übertragen wird, und \ominus für die Wärmeabgabe des Fluids. Die Wärmequellen sind die Brennstoffzelle und der Thermostat²⁵. Die Wärmesenken sind der Speicher und die Ölleitungen mit den integrierten Massenströmmesser und der Ölpumpe zwischen den beiden Komponenten Brennstoffzelle und Speicher. Die Wärmeströme im Ölkreislauf sowie zu deren Bestimmung gemessene Temperaturen nach Abbildung 4.13 gibt die Tabelle 5.7 wieder.

Tabelle 5.7: Bezeichnung der berechneten Wärmeströme und die gemessenen Temperaturen im Ölkreislauf. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Wärmestrom	Eintrittstemp.	Austrittstemp.
Brennstoffzelle (+) \dot{Q}_{BZ}	$t_{BZ, \text{ein}}$	$t_{BZ, \text{aus}}$
Verlust zw. BZ und Speicher (–) $\dot{Q}_{V, BZ-Sp}$	$t_{BZ, \text{aus}}$	$t_{Sp, \text{ein}}$
Speicher (–) \dot{Q}_{Sp}	$t_{Sp, \text{ein}}$	$t_{Sp, \text{aus}}$
Verlust zw. Speicher und BZ (–) $\dot{Q}_{V, Sp-BZ}$	$t_{Sp, \text{aus}}$	$t_{BZ, \text{ein}}$

In Tabelle 5.8 sind die charakteristischen Größen im vorgestellten Versuch zusammengefasst. Die Kennzahlen wurden aus Messwerten ermittelt, die in der 315. min (thermische Kopplung $\rightarrow \dot{Q}_{V, BZ-Sp} = 0$) aufgenommen wurden. Durch die Erfassung

²⁵in der Aufheizphase und wie hier beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Tabelle 5.8: Parameter und Kenngrößen des Systems in der 315. min der Versuchszeit beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher durch den Thermostat

H_2 -Volumenstrom \dot{V}_{H_2} [l/h]	255,6
Brennstoffleistung \dot{E}_{H_2} [W]	765,9
Brennstoffzellenleistung $P_{el.}$ [W]	270
BZ-Wirkungsgrad η_{BZ} [%]	35,3
Reaktionswärmeleistung BZ $\dot{Q}_{\Delta RH}$ [W]	-495,9
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung BZ $\eta_{th.BZ}$ [%]	59,35
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,BZ}$ [%]	73,7
Wärmestrom von der Brennstoffzelle \dot{Q}_{BZ} [W]	294,3
Stromkennzahl $\sigma_{Q,BZ}$ [–]	0,92
Wärmestrom an den Speicher \dot{Q}_{Sp} [W]	-161
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,Sp}$ [%]	14,2
Stromkennzahl $\sigma_{Q,Sp}$ [–]	1,68
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung Sp $\eta_{th.Sp}$ [%]	54,7
Verlustwärmestrom zwischen BZ und Speicher $\dot{Q}_{V,BZ-Sp}$ [W]	0
Verlustwärmestrom zwischen Speicher und BZ $\dot{Q}_{V,Sp-BZ}$ [W]	-133,3
Wirkungsgrad der thermischen Kopplung $\eta_{th.Kopp.}$ [%]	32,5

der Öltemperaturen am Speichereintritt bzw. -austritt kann hier lediglich der vom Öl abgegebene Wärmestrom \dot{Q}_{Sp} bei der Durchströmung des Speichers erfasst werden (s. Abbildung 4.13). Welcher Anteil des Wärmestroms an das Speichermaterial selbst übertragen wird bzw. wie hoch die Wärmeverluste des Speichers an die Umgebung sind, konnte hier nicht ermittelt werden. Zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher sind keine Wärmeverluste zu verzeichnen, weil sie in diesem Fall durch den Thermostat ausgeglichen werden.

Im zweiten Ölstrang, zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle, betragen die Verluste in diesem Versuch $\dot{Q}_{V,Sp-BZ} = -133,3 \text{ W}$, was 45,3% der von der Brennstoffzelle eingebrachten Wärmeleistung beträgt. Diese Verluste sind allein auf die installierte Pumpe samt Gestell zurückzuführen. Die Pumpe befindet sich zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle und ist fest mit der Ölleitung verbunden. Das Gehäuse der Zahnradpumpe ist an ein Gestell aus Aluminium angeflanscht. In diesem Gestell befindet sich der Elektromotor, der mit der Pumpe mittels einer Antriebsstange verbunden ist. Die Pumpe wurde wärmegeklämt; der E-Motor musste jedoch durch die Umgebungsluft gekühlt werden. Diese Anordnung musste so gewählt werden, damit der E-Motor im Betrieb nicht überhitzt (s. Abbildung 5.30). Mit den zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Mitteln konnte ein zwar op-

timierungsbedürftiges, jedoch funktionierendes Teilsystem verwirklicht werden. Andere Dissipationsquellen in diesem Bereich wie Ölleitungen und nicht angeflanschte Gehäusewände konnten ausgeschlossen werden, da sie mit größtmöglicher Sorgfalt gedämmt wurden. Die relativ hohe Stromkennzahl $\sigma_{Q,BZ} = 0,92$ wird auch in einem

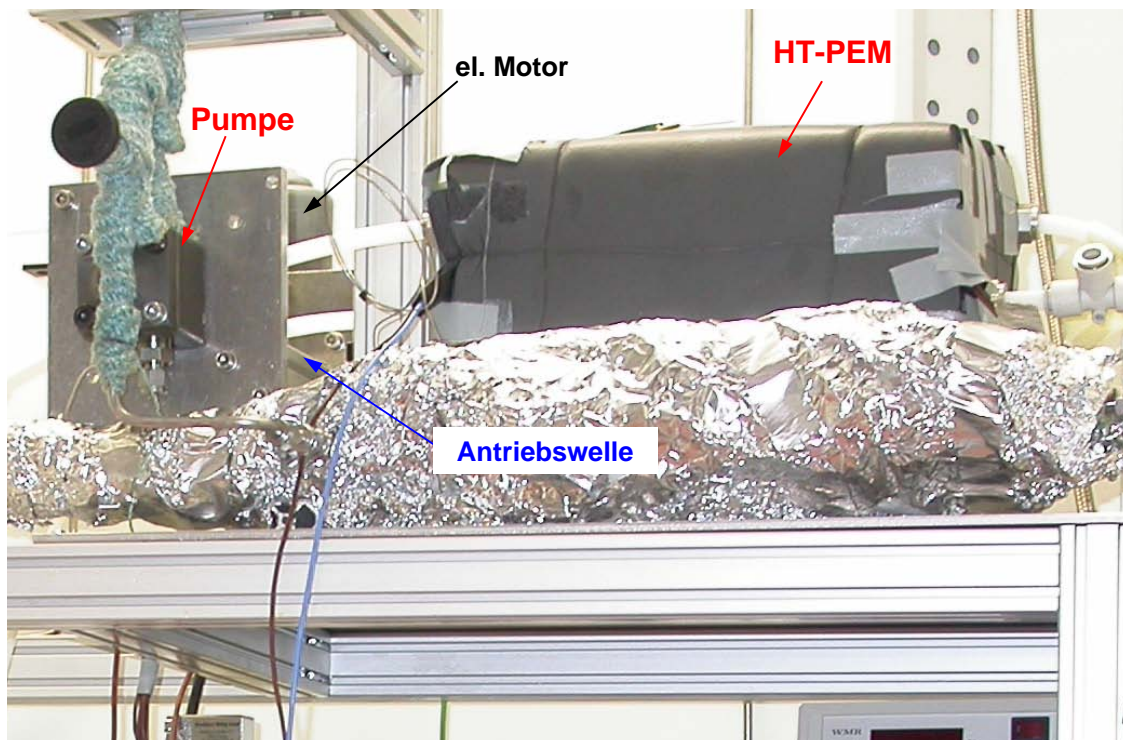


Abbildung 5.30: Pumpe gekoppelt mit Elektromotor

anderen Versuch bei vergleichbarer elektrischer Leistung der Brennstoffzelle (vgl. Tabelle 5.14 in Kapitel 5.2.2.4) ohne den Thermostat als Hilfswärmequelle erreicht. In beiden Versuchen traten relativ hohe Stacktemperaturen (160°C in diesem Versuch und ca. 170°C ohne den Thermostat) auf. Motorisch betriebene Mikro-KWKs wie z.B. Freikolben-Dampf-Kraft-Maschinen, Stirlingmotoren oder Gasmotoren erreichen σ -Werte zwischen 0,1 und 0,44. Für BZ-Heizgeräte werden Stromkennzahlen von 0,13 bis 0,71 angesetzt²⁶. Während sich bei den übrigen KWK-Bauarten eine konstante Stromkennzahl über den gesamten Lastbereich ergibt, ist diese bei den BZ-Geräten veränderlich (s. Abschnitt 5.2.2.3 und [Mat07]).

²⁶Geräte mit vorgeschalteter Brenngaserzeugungsanlage, der ebenfalls Nutzwärme entnommen werden kann. In dieser Arbeit ist die Nutzwärme innerhalb des Systems eingesetzt; die relativ hohen Verluste könnten jedoch in anders konzipierten Systemen z.B. zur Heizwasserbereitstellung verwendet werden.

Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle betrug in der 315. Versuchsminute $\eta_{BZ} = 35,3\%$. Die entsprechenden Stackparameter zu diesem Zeitpunkt, wie die Leistungs- und Stromdichte sowie die Zellspannung bei der vorliegenden Stacktemperatur, sind in Tabelle 5.9 zusammengetragen. Im Vergleich dazu wurden in Experimenten mit

Tabelle 5.9: Elektrische Parameter des Stacks in der 315. min der Versuchszeit. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

Stacktemperatur t_{Stack} °C	161,4
Stromdichte $\frac{I}{A_{Zelle}}$ [mA/cm ²]	434,1
Leistungsdichte $\frac{P}{A_{Zellen}}$ [mW/cm ²]	198,8
mittlere Zellspannung U_{Zelle} [V/Zelle]	0,46

einem sechszelligen Stack bei ähnlichen Bedingungen und einer Stromdichte von 435 mA/cm^2 eine Leistungsdichte von $\approx 251 \text{ mW/cm}^2$ und eine Zellenspannung von $\approx 0,6 \text{ V/Zelle}$ [BHF⁺10] erreicht. Die spezifischen Leistungen im 28-zelligen Stack sind niedriger als in der kleineren Stackvariante, was vermutlich an der Hochskalierung und damit verbunden einem anderen Verteilungssystem der Fluide innerhalb des Stacks liegt. Außerdem erfahren diese Brennstoffzellen eine Degradation durch z.B. Verluste des Phosphorsäuregehalts und vor allem durch Beeinträchtigung der Katalysatorschicht in der Kathode (Verlust der katalytisch aktiven Fläche, Korrosion des Kohlenstoffs in der Elektrode und Erhöhung des Stofftransportwiderstands [Wan10]) was sich in der Minderung der Stackleistung äußert. Yu et al. berichten über eine Minderung der Zellspannung mit fortschreitender Zeit von $\approx 4,9 \mu\text{V/h}$ [YXB08]. Diese Brennstoffzelle wurde insgesamt ca. 16 Stunden bis zu diesem Versuch²⁷ bei wechselnden Leistungen betrieben und dazwischen gab es längere Zeitperioden, in denen der Stack stillstand.

Die Wirkungsgrade der Wärmeübertragung in der Brennstoffzelle und im Speicher betrugen $\eta_{th.BZ} = 59,35\%$ und $\eta_{th.Sp} = 54,7\%$, was zum Wirkungsgrad der thermischen Kopplung von $\eta_{th.Kopp.} = 32,5\%$ führte. Die Energieströme im System können im Sankey-Diagramm (s. Abbildung 5.31) dargestellt werden. Hier wurden die Energieströme maßstäblich aufgezeichnet und auf die chemische Energie des Wasserstoffstroms bezogen, gebildet mit dessen Heizwert. Die Enthalpie des Wasserstoffs wurde hier nicht berücksichtigt, da die H_2 -Strömung sich relativ schnell auf dem Weg vom Speicher zu Brennstoffzelle auf die Umgebungstemperatur²⁸ abkühlt,

²⁷zusammen mit Prototyp II

²⁸Die Temperatur von H_2 lag in der 315. min in der Gasleitung $\approx 500 \text{ mm}$ hinter dem Reakto-

so dass sich ein ursprünglich zum Schutz des Massenstromreglers vor zu hoher Temperatur eingesetzter Wärmeübertrager als überflüssig erwies. Der größte Anteil der Brennstoffenergie von 64,7% wurde in der Brennstoffzelle in Wärmeleistung umgewandelt, die sich in die Wärmeverluste der Brennstoffzelle $\dot{Q}_{V,BZ}$, Dissipation der Wärme in der Strecke zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle $\dot{Q}_{V,Sp-BZ}$ und dem Wärmestrom an den Speicher \dot{Q}_{Sp} aufteilen ließ. Einen beachtlichen Anteil der Brennstoffleistung stellte der Verlust $\dot{Q}_{V,BZ} = \frac{\dot{Q}_{\Delta RH} - \dot{Q}_{BZ}}{\dot{E}_{H_2}}$ an der Brennstoffzelle mit 26,3% dar. Diese Dissipation rührte einerseits von der Abgabe der Stackwärme an die Umgebung her und andererseits wies die Kathodenabluft noch eine relativ hohe Enthalpie auf, die in diesem Versuch direkt an die Umgebung abgegeben wurde. Der höchste anteilmäßiger Energiestrom war die elektrische Leistung mit 35,3% was dem elektrischen Wirkungsgrad η_{BZ} entsprach.

Um diese Vergleiche anzustellen, wurde angenommen, dass keine Brenngasverluste an der Anode auftraten. Bei den Versuchen mit den hohen H_2 -Volumenströmen war auch eine vollständige Umsetzung von H_2 in der Brennstoffzelle anzunehmen. Das Purger-Ventil im Anodenaustritt blieb nämlich die ganze Zeit geschlossen, weil sich kein Druck im Anodenraum aufbaute und somit kein überschüssiger Wasserstoff vorhanden war²⁹.

Die Kathodenabluft weist also ein thermisches Potential gegenüber der Umgebung auf. Der Wärmestrom, der aus der Abluft maximal gewonnen werden kann, wird in der 315. min der Versuchsdauer nach den Berechnungen im Anhang A.8 bestimmt. Der Wärmestrom, der sich daraus ergibt, beträgt 196,06 W. Der größte Anteil der verfügbaren Enthalpie von 126,75 W fällt auf den kondensierenden Dampf, was 64,65% ausmacht. Die Umgebungstemperatur betrug zu diesem Zeitpunkt 22,51°C. Dieser Wärmestrom kann nur dann mit dem H_2 -Energiestrom verglichen werden, wenn dieser mit dem Brennwert ($H_{om,H_2} = 285,83 \text{ kJ/mol}$ [BK09]) von Wasserstoff gebildet wird. Die Brennstoffleistung beträgt in diesem Fall 905,29 W. Der Wärmestrom der Abluft, der als Verlust zu deuten ist, beträgt dann 21,66% der mit dem Brennwert gebildeten Brennstoffleistung.

raustritt bei 28,93°C, als die Umgebungstemperatur 22,52°C betrug; die höchste Temperatur im Speicher lag an der Stelle *TC6* bei 157,61°C und der Volumenstrom betrug zu diesem Zeitpunkt 255,56 l/h.

²⁹Ein anderes Öffnungskriterium des Purgers war eine vorgegebene Zeitspanne, um eventuelle Verunreinigungen bzw. geringe Mengen von Wasserdampf zu entfernen.

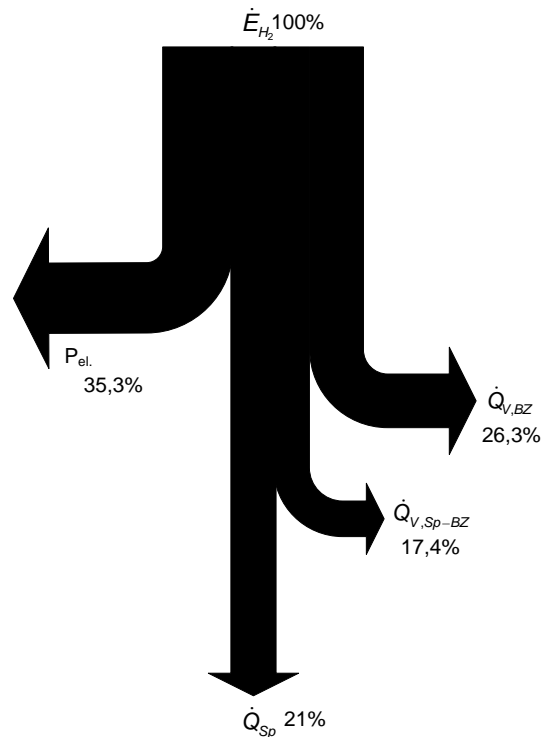


Abbildung 5.31: Sankey-Diagramm. Betrieb beim Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher

5.2.2.3 Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

Das Speicher-Brennstoffzelle-System wurde bei variierender BZ-Last in thermischer Kopplung ohne Zuhilfenahme des Thermostats im dritten Dehydrierversuch getestet. In diesem Experiment wird das System an die realen Verhältnisse am besten angenähert (s. auch Anhang A.7). Hier wurde außerdem ein Wärmeübertrager in den Kathodenabluftstrom eingesetzt (s. Abbildung 4.1), um einen Teil der Abluftenthalpie zu nutzen und die Kathodenzuluft vorzuwärmen.

In Abbildung 5.32 ist der Verlauf der elektrischen Brennstoffzellenleistung und der resultierenden kumulierten elektrischen Energie, des eingestellten Volumenstroms von H_2 und der Verlauf des Drucks, der sich im Reaktor einstellte, dargestellt. Die Aufheizung des Systems dauerte ca. 90 min und der Betrieb des thermisch gekoppelten Systems ca. 3 h. Während dieses Versuchs wurde elektrische Energie von 660 Wh von der Brennstoffzelle bereitgestellt. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle wurde von 165 W bis 240 W variiert, indem die Stromstärke verändert wurde. Die Gesamtspannung des Stacks stellt sich entsprechend ein. Die Gesamtspannung hängt außerdem von einigen weiteren Einflussparametern ab, wie von den Volumenströ-

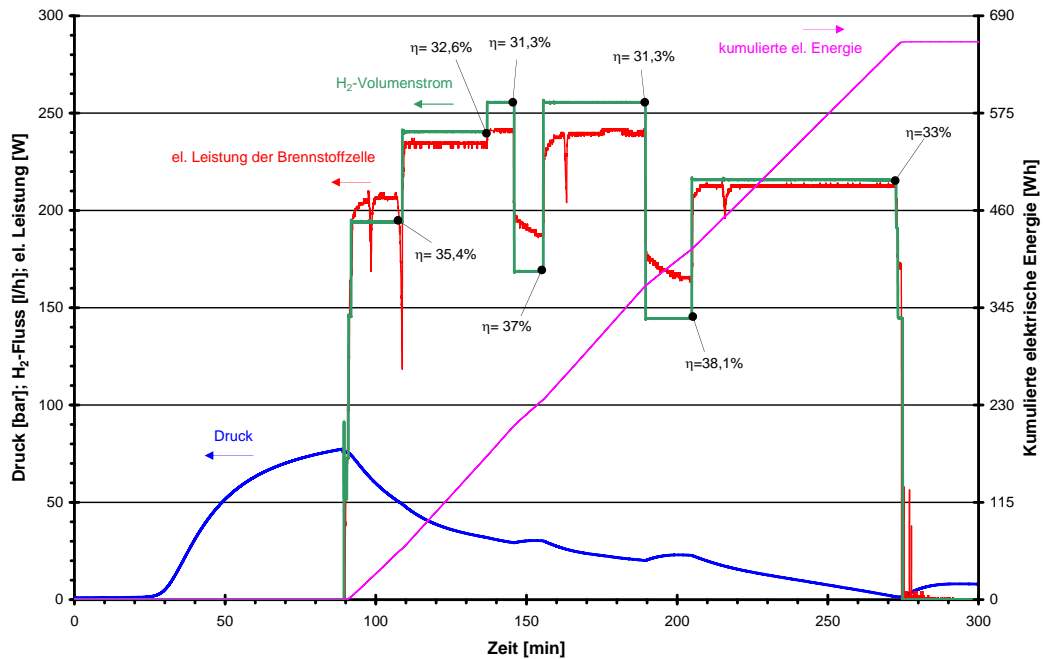


Abbildung 5.32: Lastgang der Brennstoffzelle, eingestellter Volumenstrom des Wasserstoffs sowie kumulierte elektrische Energie. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

Tabelle 5.10: Zeitliche Änderung der Brennstoffzellenleistung

Zeit τ [min]	92,3	109,5	137,3	145,7	155,9	189,3	205,3
Stromstärke I [A]	16	20	21	14	21	12	18

men der Betriebsgase Luft und Wasserstoff sowie von deren Verhältnis (Luftzahl), vom Gasdruck, von der Membrantemperatur und vom Kühlmittelmassenstrom. Die Zeitpunkte der Lastwechsel sind in Tabelle 5.10 chronologisch dargestellt.

Die thermische Kopplung wurde vorgenommen, als die gemessene Oberflächentemperatur der Brennstoffzelle 128°C (s. Abbildung 5.35) erreichte. Der Betriebstemperaturbereich der Brennstoffzelle liegt zwischen 120°C und 190°C , so dass diese Starttemperatur nah am unteren Temperaturlimit lag. Die Gründe für die relativ rasche Inbetriebnahme des Systems sind im Anhang A.7 erläutert. Die entsprechende Einstellung der Volumenströme der Luft und des Wasserstoffs erfolgt vor der Erhöhung bzw. nach der Absenkung der elektrischen Stromstärke. Bei vorliegendem Stromfluss durch den Stack müssen die Betriebsgase in ausreichenden Mengen die Elektroden umspülen; sonst führt eine relativ schnelle Erhöhung der Membrantemperatur zur Zerstörung des Stacks. Deswegen ist die Einhaltung der Reihenfolge der

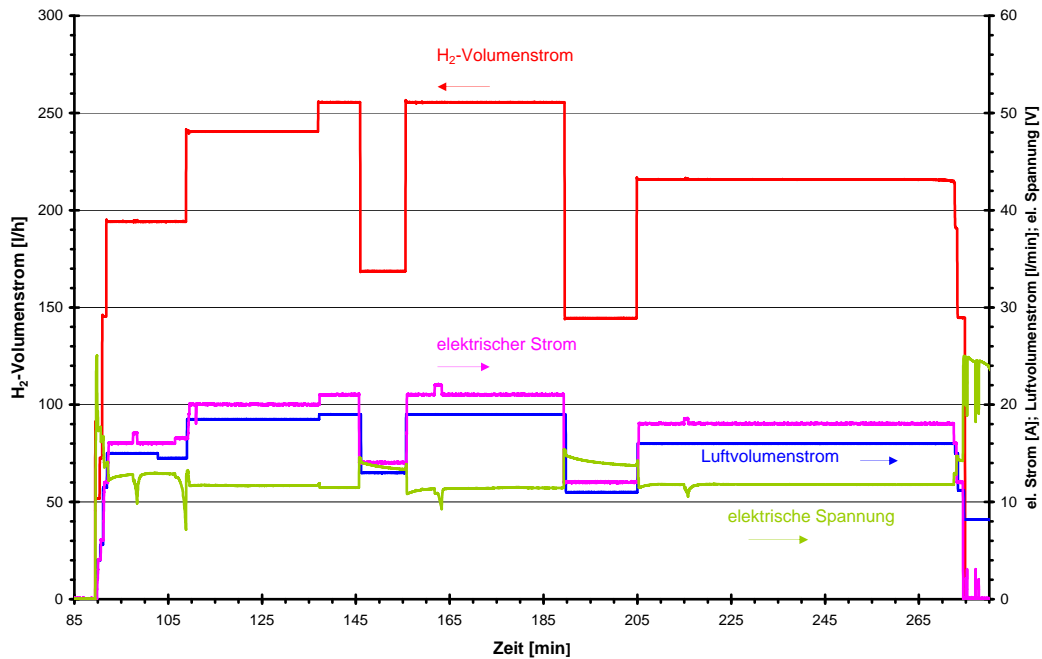


Abbildung 5.33: Volumenströme der Versorgungsgase, elektrische Stromstärke und resultierende Gesamtspannung des Stacks bei Lastwechseln der Brennstoffzelle

Last- und Volumenströmeinstellungen für den sicheren Betrieb des Systems wichtig. Die Änderungen der Stromstärke, der Gasvolumenströme sowie der resultierenden Stackspannungen sind in Abbildung 5.33 zu sehen. Darin ist deutlich zu erkennen, dass bereits eine relativ geringe Erhöhung der Stromstärke (s. 97,5. min, 161,8. min und 215. min) bzw. Absenkung des Luftvolumenstroms (in 103. min) zum sofortigen Abfall der Stackspannung und somit der Brennstoffzellenleistung führt. Auf Grund des thermischen Ausgleichs nach jeder Änderung der Stromstärke und der anschließenden Änderung der Membrantemperatur innerhalb des Lastschritts (Erhöhung der Temperatur nach Vergrößerung der Stromstärke und Absenkung der Temperatur nach Verringerung der Stromstärke) kommt es wegen der bereits erwähnten Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit der Membran von der Temperatur [Wan10] zur Änderung der BZ-Leistung in der jeweiligen Laststufe (s. Abbildung 5.32). Wenn die Brennstoffzellenleistung schnell erhöht wird, was bedeutet, dass die Ladungsdichte (Protonendichte) ansteigt, obwohl die notwendige Temperatur sich noch nicht einstellt, dann sinkt die Zellspannung und somit die Leistung der Zelle.

Nachdem die Stacktemperatur stieg, war die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle stabil. Deswegen wurden die Parameter, die zur Bildung der systembeschreibenden Kennzahlen herangezogen werden, zum Ende des jeweiligen Lastschritts gewählt,

wenn sie einen relativ stationären Verlauf aufwiesen. Bei einer Lastabsenkung sind keine Spannungseinbrüche zu beobachten.

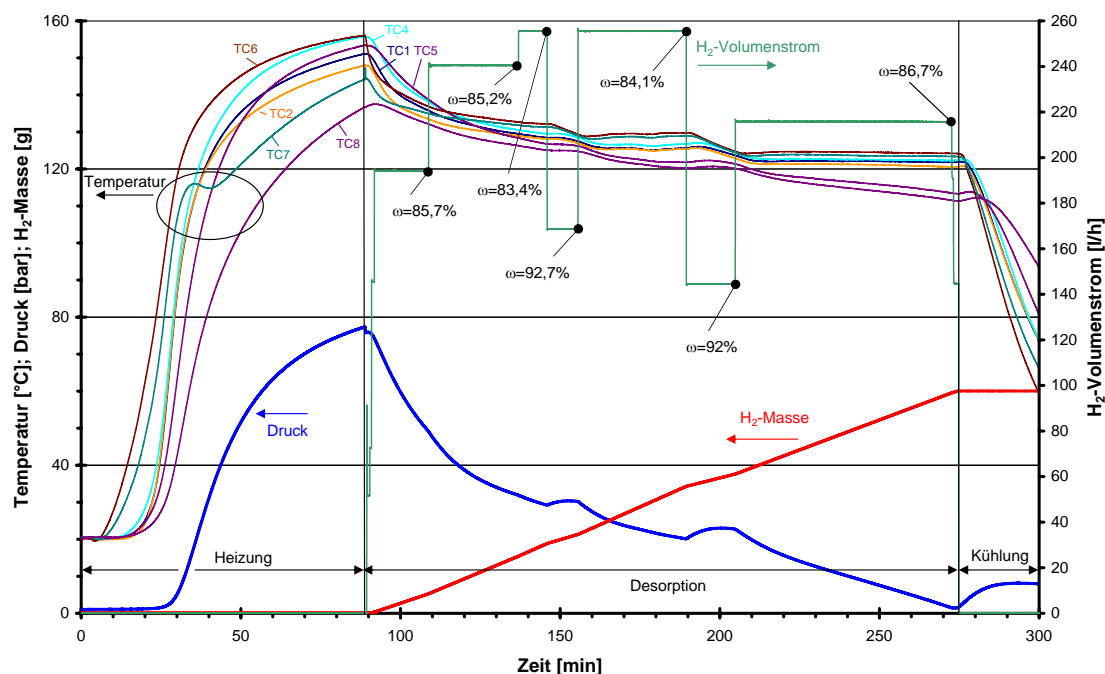


Abbildung 5.34: Temperaturen und Druck im Speicher, eingestellter Volumenstrom und Masse des entwickelten Wasserstoffs. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

In Abbildung 5.34 ist der Verlauf der Temperaturen des Speichermaterials sowie der vorherrschende Druck im Speicher und die entwickelte H_2 -Masse bei dem eingestellten H_2 -Volumenstrom dargestellt. Die höchste Temperatur in der 88,35. min ist an der Stelle TC6 mit 156,05°C und die niedrigste an der Stelle TC8 mit 136,51°C erreicht worden. Somit betrug die maximal gemessene Temperaturdifferenz des Speichermaterials zu diesem Zeitpunkt 19,54 K. Hier wurde am Ende der Aufheizphase zuerst der Bypass zum Thermostat geschlossen und das Öl wurde nur mit einer Pumpe gefördert. Der Massenstrom des Öls verringerte sich dadurch von 33,69 kg/h auf 30,85 kg/h in 89,43. min. Zu dieser Zeit wurde der Massenstromregler für Wasserstoff aktiviert und H_2 strömte zur Brennstoffzelle. Die Temperaturen des Speichermaterials im Moment der Abschaltung des Thermostats sind der Tabelle 5.11 zu entnehmen. Während des Lastwechsels der Brennstoffzelle war die Temperaturverteilung im Reaktor nicht homogen, jedoch sank die Temperaturdifferenz innerhalb des Speichermaterials. Ein solches Verhalten wurde auch schon bei anderen Reaktoren festgestellt [MR10], [LLLL96]. Die am schnellsten auf Änderung des Volumenstroms

Tabelle 5.11: Temperaturen im Speicher zum Beginn der BZ-Versorgung mit H_2 . Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

TC1	TC2	TC4	TC5	TC6	TC7	TC8
151,04°C	147,93°C	155,74°C	153,35°C	156,05°C	144,07°C	136,51°C

reagierenden Stellen des Speichermaterials waren in der Nähe der Thermoelemente $TC6$ und $TC7$ und die am langsamsten reagierenden in der Nähe von $TC5$ und $TC8$. Zum Schluss der zwei niedrigsten Laststufen von 187 W in der 155,6. min und von 165 W in der 204,7. min waren die Temperaturdifferenzen zwischen der höchsten Temperatur ($TC6_{155,6.min} = 129,38^\circ\text{C}$ und $TC6_{204,7.min} = 124,77^\circ\text{C}$) und der niedrigsten ($TC8_{155,6.min} = 124,77^\circ\text{C}$ und $TC8_{204,7.min} = 120,2^\circ\text{C}$) am niedrigsten und betrugen dort $\Delta T = 4,6\text{K}$. Das lag daran, dass an der Stelle $TC6$ die Temperaturänderung des Öls sich relativ schnell bemerkbar macht, während die Umgebung von $TC8$ entfernt von den Wärmequellen und in der Nähe des „kalten“ Deckels lag und somit thermisch träge war. Bei Erhöhung der Brennstoffzellenleistung, durch die sich die Öltemperatur im Speichereintritt erhöhte (s. Abbildung 5.35), stiegen die Temperaturdifferenzen zwischen den oben genannten Temperaturmessstellen. Am Ende der

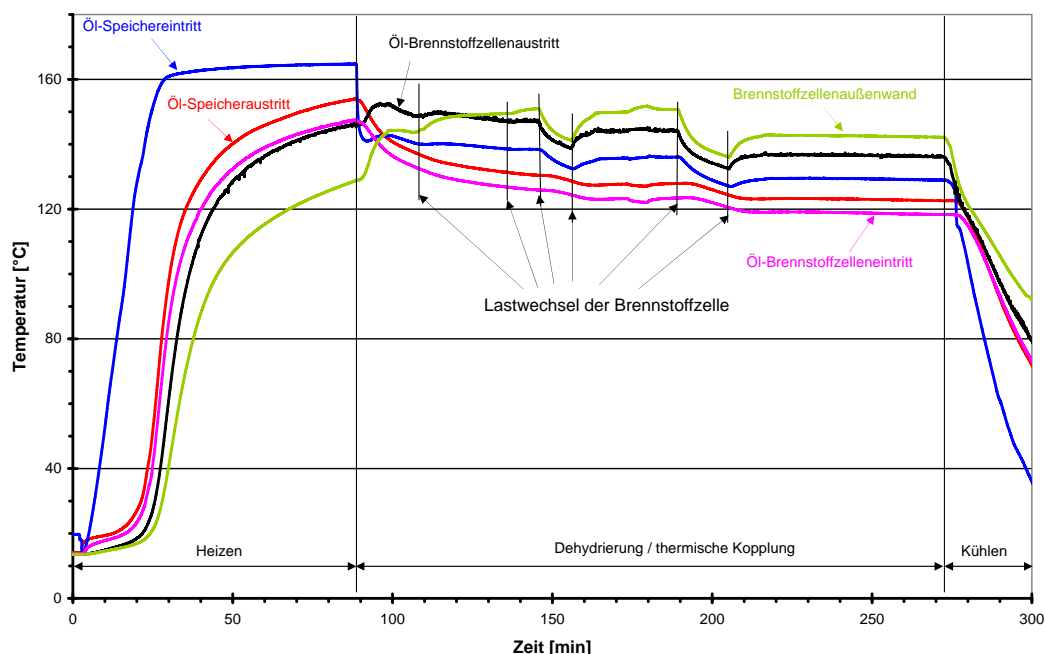


Abbildung 5.35: Temperaturen des Öls und der Brennstoffzelle bei Variation der BZ-Leistung

Laststufen 240 W in der 189. min und 212 W in der 272,4. min betrugen die Tempe-

raturdifferenzen entsprechend $\Delta T = 9,52K$ und $\Delta T = 12,63K$. In der 189. min, wo die Leistungsstufe von 240 W gerade zu Ende war und in die niedrigste Leistung von 165 W gewechselt worden ist, fing die Temperatur an den Stellen *TC5* und *TC8* nach ca. 34 min Dauer an, zu steigen, als die übrigen Temperaturen auf Grund der gesunkenen Öltemperatur zu fallen begannen. Die letzte Laststufe von 212 W wurde fast 68 min lang untersucht. Hier wiesen alle Temperaturen bis auf *TC5* und *TC8* einen konstanten Verlauf auf. An diesen beiden Stellen sanken die Temperaturen kontinuierlich bis zum Ende des Versuchs. Interessanterweise lagen diese Temperaturwerte unterhalb der Ölaustrittstemperatur aus dem Speicher ($TC5_{272,4.min} = 113,53^\circ C$, $TC8_{272,4.min} = 111,57^\circ C$ und $t_{\text{Öl,Sp,aus},272,4.min} = 122,59^\circ C$). Während die „Unter- kühlung“ von *TC8* noch durch Wärmeverluste über den nahe positionierten Flansch erklärt werden kann, ist die Temperaturabsenkung in der Position *TC5* ausgeschlossen, weil es im Kern des Speichers, in der Nähe des Sintermetallrohrs installiert wurde (s. Abbildung 4.12). Die einzige Erklärung dafür könnte ein erst zu diesem Zeitpunkt dort stattfindender Umsatz des Alanats sein.

Dass zum Schluss dieses Tests noch Wasserstoff aus dem Speichermaterial entwickelt wurde, ist am relativ raschen Druckanstieg im Reaktor zu erkennen, als der Volumenstrom des entnommenen Wasserstoffs von $215,08 \frac{l}{h}$ auf 0 bei einem Druck von 1,53 bar reduziert wurde. Der Druck erhöhte sich dann schnell auf 7,28 bar, obwohl eine Abkühlung des Speichermaterials bereits begann (s. Abbildung 5.34) und ab diesem Zeitpunkt mit einer Druckabsenkung des Restwasserstoffs zu rechnen wäre. In Abbildung 5.36 sind die Wärmeströme im Ölkreislauf dargestellt. Hier sind vier Wärmestromverläufe ähnlich wie in Abbildung 5.28 zu sehen: der Wärmestrom von der Brennstoffzelle zum Öl, die Wärmeströme vom Öl an den Speicher und die Wärmeverluste von der Ölstrecke zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher. In der Heizphase, in der der Thermostat das System erwärmte (bis zu 89,43. min), stellt die rote Kurve „Wärmedissipation HT-PEM-Speicher“ die Heizleistung des Thermostats mit maximal 2300 W des Heizwärmestroms dar und liegt auf Grund der Wärmezufuhr zum Ölkreislauf im positiven Bereich des Diagramms. Die negativen Peaks entsprechen den aufgenommenen Wärmeströmen in der Heizphase mit einem maximalem Wärmestrom an den Speicher von $\approx 1537 W$, an die Brennstoffzelle von $\approx 473 W$ und zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle von $\approx 255 W$ [hauptsächlich als Verluste des Pumpengehäuses (s. vorheriger Abschnitt)]. Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt wurde die Wärmedissipation im Betrieb zwischen der

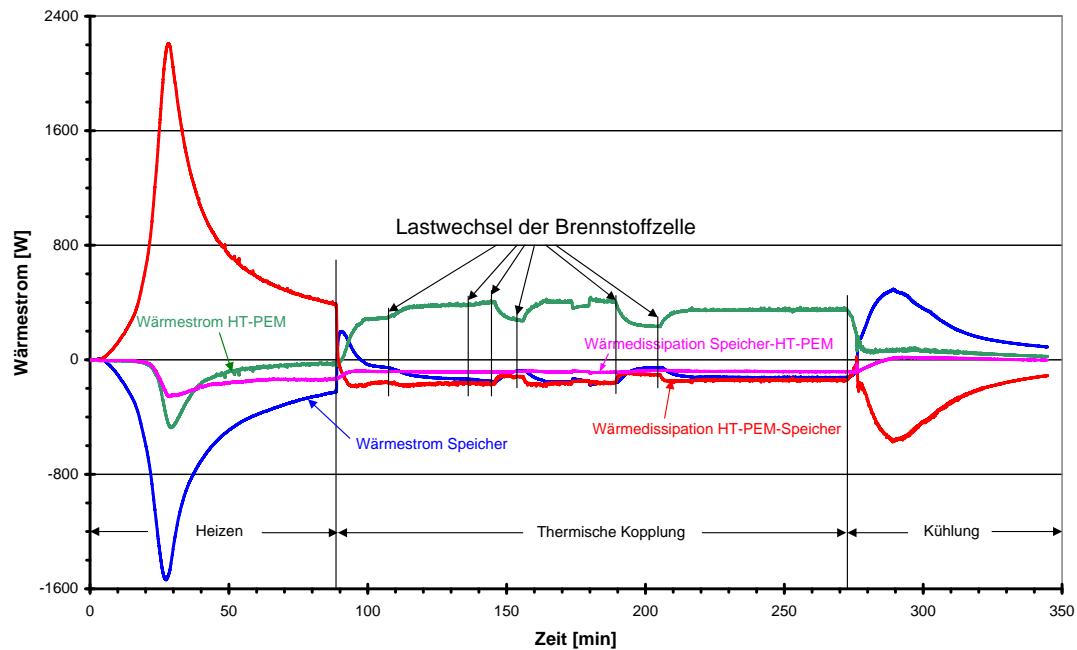


Abbildung 5.36: Wärmeströme im Ölkreislauf bei Variation der BZ-Leistung

Brennstoffzelle und dem Speicher nicht durch den Thermostat ausgeglichen. Das ist in der Abbildung 5.28 zu sehen. Die Dissipation der Wärme ist in diesem Bereich (s. rote Kurve im Diagramm 5.36) bei hoher BZ-Last fast genau so groß und in den Abschnitten der geringen BZ-Leistung größer als der Wärmestrom, der an den Speicher abgegeben wird. Diese hohen Verluste sind mit dem Einsatz des Massenstrommessers in der Ölstrecke zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher verbunden. Das Messgerät hat eine relativ hohe Masse von ≈ 8 kg und das Sensorgehäuse sollte laut Herstellerangaben Temperaturen von 70°C nicht überschreiten. Deswegen wurde das Sensorgehäuse des mit heißem Öl durchströmten Massenstrommessers nicht wärmedämmend (s. Abbildung 5.37).

Die Wärmedissipation zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle (s. magenta Kurve im Diagramm 5.36) zeigt einen konstanten Verlauf und ist niedriger als die Verluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher. Am Ende des Versuchs wurde eine Wasserstoffmasse von 60 g entwickelt, was 2,24 Mass.% bezogen auf 2676,8 g Alanatmasse entspricht. Die Zusammenfassung der Kenndaten und Kennzahlen des Versuchs bei variierender Brennstoffzellenleistung gibt die Tabelle 5.12 wieder. Die Berechnung erfolgte nach Gleichungen des vorherigen Abschnitts (s. Gleichungen 5.3- 5.13). Die Darstellung der Daten in Tabelle 5.12 erfolgte chronologisch. Um eine Tendenz der Verläufe einiger Kenndaten besser erkennen zu können, werden

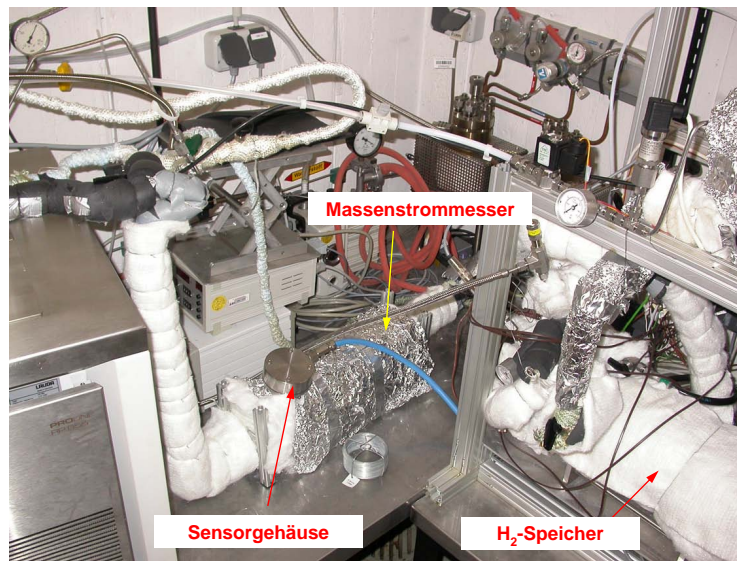


Abbildung 5.37: Coriolis-Massenstrommesser

sie in Diagrammen (s. Abbildungen 5.38 und 5.39) in Abhängigkeit der steigenden Brennstoffzellenleistung eingetragen. Dabei musste die erste Datenspalte (206 W in 107,1. min) aus der Tabelle 5.12 verworfen werden, weil zu diesem Zeitpunkt einige Temperaturen sich noch stark verändert haben. Das ist insbesondere bei den Verläufen der Öltemperaturen und der Temperatur an der BZ-Außenwand in der Zeit zwischen der 89,43. min und der 136,7. min in Abbildung 5.35 zu sehen. Wie bereits erwähnt erfolgte in 89,43. min die Abschaltung des Thermostats und dadurch eine sofortige Absenkung der Temperatur im Speichereintritt. Fast gleichzeitig erfolgte die Inbetriebnahme der Brennstoffzelle und somit eine Erhöhung der Temperaturen des Öls im Brennstoffzellenaustritt und am Brennstoffzellengehäuse. Die Ausbildung der Temperaturen ist durch den relativ geringen Massenstrom des Öls erst am Ende der zweiten Laststufe beendet (235 W in 136,7. min). Da zu unterschiedlichen Zeitpunkten zwei gleiche Leistungsstufen von 240 W eingestellt wurden, sind in den grafischen Darstellungen die Kennzahlen mit den Daten der ersten 240 W-Stufe in der 145,5. min gebildet worden. Es ist in Diagramm 5.38 deutlich zu erkennen, dass der Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} und der Brennstoffausnutzungsgrad ω_{BZ} sinken, während die Erhöhung der elektrischen Brennstoffzellenleistung und der Wirkungsgrad der thermischen Kopplung $\eta_{th.Kopp.}$ steigen. Der Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,Sp}$, der am geeignetsten die Güte des Systems beschreibt, bleibt fast konstant, wie der Tabelle 5.12 und der Abbildung 5.38 zu entnehmen ist. Der höchste Wert von $\omega_{Q,Sp}$ wird bei der Leistungsstufe von 240 W in 189. min mit 52,15% erreicht.

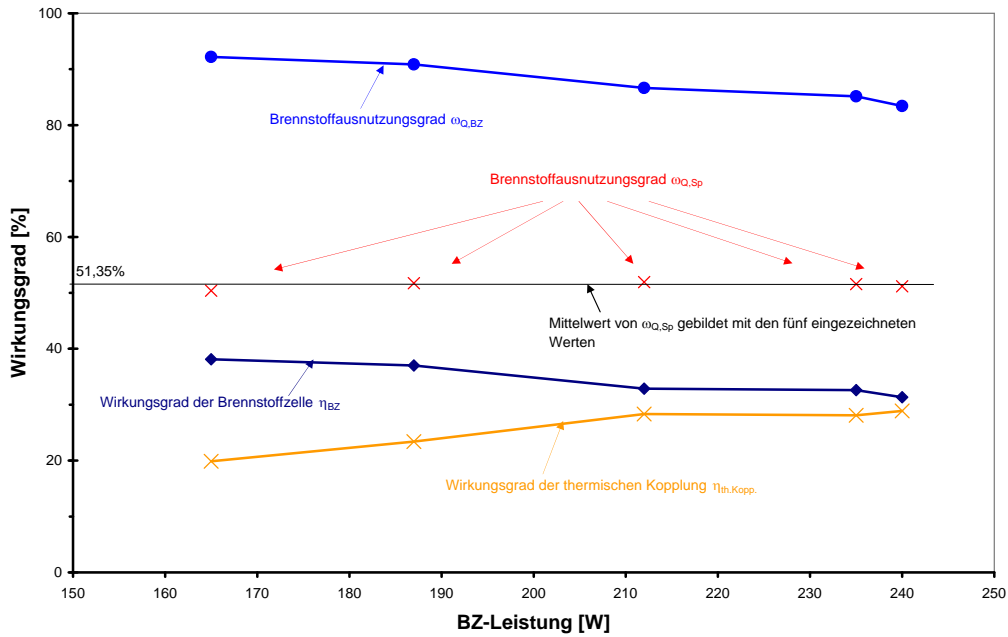


Abbildung 5.38: Ausgesuchte Systemkennzahlen in Abhängigkeit der BZ-Leistung

Der Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,Sp}$ variiert in allen Leistungsstufen kaum, das Verhältnis der nutzbaren Energien $P_{el.}$ und Q_{Sp} ändert sich in Abhängigkeit von der eingestellten BZ-Leistung. Das ist anhand der Stromkennzahl $\sigma_{Q,Sp}$ zu beobachten. Bei kleiner elektrischer Leistung wird verhältnismäßig weniger Wärme im Speicher eingesetzt und $\sigma_{Q,Sp}$ steigt. Bei einer höheren elektrischen Leistung ist die Situation umgekehrt. Bemerkenswerterweise kann bei hoher elektrischer Leistung der Brennstoffzelle mehr Wärme an den Speicher abgegeben werden, obwohl gleichzeitig die Wärmeverluste an die Umgebung ebenfalls steigen, wie in Abbildung 5.39 zu sehen ist. Vor allem die Verluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher waren sehr hoch. Mit steigender BZ-Leistung erhöht sich die Dissipation der Wärme an die Umgebung von der Brennstoffzelle selbst und übersteigt die Wärmedissipation in der Ölleitung zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle. Die Quellen der dissipierten Energie wurden bereits erwähnt. Beim Einsatz einer anderen Pumpe und bei Minderung von Wärmeverlusten am Messorgan (Massenstrommesser) kann mit einer deutlichen Reduktion der dissipierten Wärme gerechnet werden und somit mit einer Erhöhung der Effizienz vor allem im höheren Leistungsbereich. Außerdem sollten die dehydrierte H_2 -Menge und die Betriebsdauer des Systems steigen. Die Aufteilung der Energieströme während der 240 W-Laststufe in 145,4. min ist im Sankey-Diagramm in Abbildung 5.40 dargestellt.

Tabelle 5.12: Parameter und Kenngrößen des Systems bei Lastwechsel der Brennstoffzelle

Messzeit τ BZ-Leistung $P_{el.}$	[min.] [W]	107,1 206	136,7 235	145,5 240	155,6 187	189,0 240	204,7 165	272,4 212
H_2 -Volumenstrom \dot{V}_{H_2}	[l/h]	194,14	240,5	255,5	168,69	255,51	144,48	215,08
Brennstoffleistung E_{H_2}	[W]	581,83	720,73	765,68	505,55	765,77	433,01	644,61
BZ-Wirkungsgrad η_{BZ}	[%]	35,4	32,61	31,34	37,0	31,34	38,11	32,88
Reaktionswärmeleistung BZ $\dot{Q}_{\Delta^H H}$	[W]	-375,83	-485,73	-525,68	-318,55	-525,77	-268,01	-432,61
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung BZ $\eta_{th, BZ}$	[%]	77,92	77,99	75,84	85,47	76,82	87,4	80,11
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q, BZ}$	[%]	85,74	85,16	83,41	90,85	84,08	92,2	86,65
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q, Sp}$	[%]	44,79	51,56	51,16	51,73	52,15	50,4	51,91
Wärmestrom an den Speicher \dot{Q}_{Sp}	[W]	-54,64	-136,56	-151,75	-74,51	-159,36	-53,24	-122,6
Wärmestrom von der Brennstoffzelle \dot{Q}_{BZ}	[W]	292,86	378,8	398,67	272,27	403,89	234,24	346,57
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung Sp $\eta_{th, Sp}$	[%]	18,66	36,05	38,07	27,37	39,46	22,73	35,38
Verlustwärmestrom BZ-Speicher $\dot{Q}_{V, BZ-Sp}$	[W]	-156,47	-157,98	-161,68	-117,0	-157,38	-105,1	-141,6
Verlustwärmestrom Speicher-BZ $\dot{Q}_{V, Sp-BZ}$	[W]	-81,72	-84,17	-85,13	-80,71	-87,04	-75,94	-82,26
Verlustwärmestrom Brennstoffzelle $\dot{Q}_{V, BZ}$	[W]	-83,0	-106,91	-127,02	-46,25	-121,88	-33,76	-86,07
Wirkungsgrad der thermischen Kopplung $\eta_{th, Kopp.}$	[%]	14,54	28,11	28,87	23,39	30,31	19,86	28,34
Stromkennzahl $\sigma_{Q, BZ}$	[-]	0,70	0,62	0,60	0,69	0,59	0,70	0,61
Stromkennzahl $\sigma_{Q, Sp}$	[-]	3,77	1,72	1,58	2,51	1,51	3,1	1,73

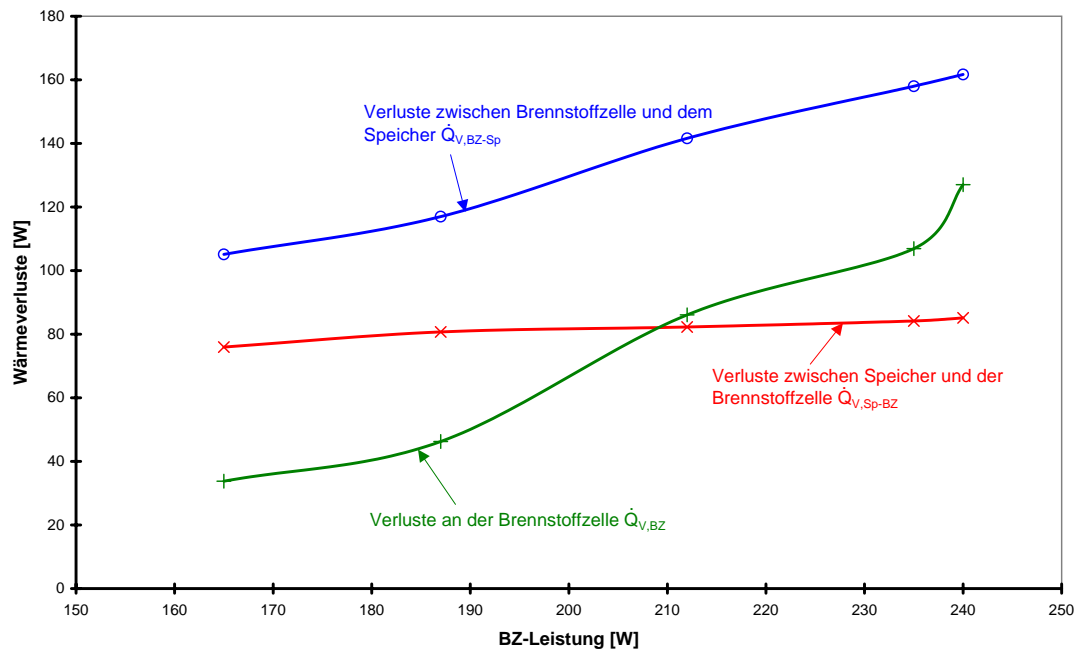


Abbildung 5.39: Wärmeverluste des Systems in Abhängigkeit der BZ-Leistung

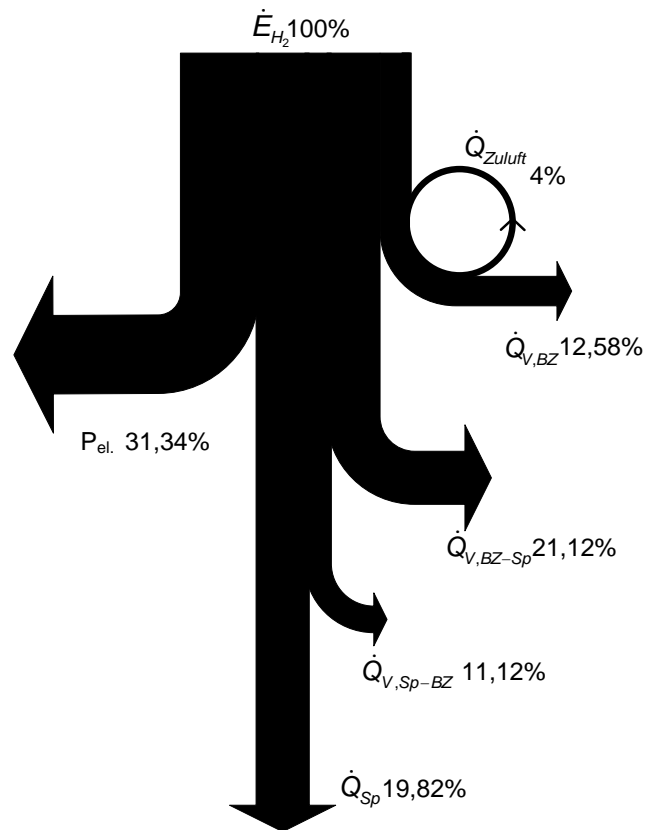


Abbildung 5.40: Sankey-Diagramm für die erste 240 W-Laststufe in 145,5. min. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

Im Gegensatz zum Sankey-Diagramm in Abbildung 5.31 sind hier noch zusätzliche Wärmeströme zu sehen: Wärmeverluste in der Ölstrecke zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher $\dot{Q}_{V,BZ-Sp}$ sowie die Wärmerückgewinnung aus der Kathodenabluft \dot{Q}_{Zuluft} . Wie bereits oben dargestellt werden die einzelnen Energien auf die Brennstoffenergie bezogen, die mit dem Heizwert von Wasserstoff gebildet wird. In der Abbildung 5.40 ist deutlich zu sehen, dass die Verluste einen hohen Anteil der eingesetzten Energie ausmachen. Durch den Einsatz des Wärmeübertragers kann 4% der chemischen Energie von H_2 wiedergewonnen werden.

Wie bereits beim vorherigen Versuch dargelegt, kann das thermische Potential der Kathodenabluft separat, d.h. außerhalb des Bilanzraums des Sankey-Diagramms, betrachtet werden. Dazu wurden auch in diesem Fall Berechnungen für alle Leistungsstufen der Brennstoffzelle nach Gleichungen aus dem Anhang A.8 durchgeführt³⁰. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.13 dargestellt. In Tabelle 5.13 sind die Wärmeströme der Kathodenabluft und der Kathodenzuluft zu sehen. Auf der Abluftseite ist das Wärmepotential, der Enthalpiestrom \dot{Q}_{Abluft} des Gasgemischs nach Verlassen der BZ-Kathode gegenüber der Umgebung abgebildet. Auf der Zuluftseite ist die tatsächlich auf die in die Brennstoffzelle eintretende Zuluft übertragene Wärmeleistung zu sehen. Die beste Wärmerückgewinnung bezüglich des Anteils der übertragenen Wärme und der Temperaturerhöhung in der Zuluft wird bei den hohen BZ-Leistungen erreicht. Dort werden bis zu 15,5% der möglichen Wärmeauskopplung bei Temperaturerhöhung bis zu 74,7 K erreicht. 12,4% Wärmerückgewinnung und $\Delta T = 56,34 K$ in der Zuluft werden bei 165 W erreicht³¹. Die Umgebungstemperatur

³⁰Zur Betrachtung des Wärmestroms der Kathodenabluft in demselben Sankey-Diagramm müsste die Brennstoffenergie mit dem Brennwert berechnet werden. Auf Grund der Betriebsbedingungen der HT-PEM Brennstoffzelle und insbesondere der Arbeitstemperatur von $t > 120^\circ C$ kommt es bei einem sorgfältig wärmegeprägten Stack normalerweise zu keiner Kondensation des Wasserdampfs. Deswegen wird bei Energiewandlern mit nichtkondensierenden Gasphasen die Brennstoffenergie mit dem Heizwert gebildet. Ebenso nicht richtig wäre hier die Bildung des Brennstoffzellenwirkungsgrads mit Hilfe des Brennwertes, nur, weil die Abluft außerhalb der Brennstoffzelle durch Wärmerückgewinnung abgekühlt wird und die Kondensationswärme zur Vorwärmung genutzt wird. In diesem Fall würde dies bedeuten, dass durch den Einsatz des Wärmeübertragers der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle bei gleicher elektrischer Leistung auf Grund des höheren Brennwertes gegenüber dem Heizwert kleiner wird.

³¹Noch niedrigere Werte treten bei der ersten Laststufe auf, dort hat sich jedoch nach Ausschaltung des Thermostats und dem Beginn der H_2 -Umsetzung in der Brennstoffzelle die Temperaturverteilung erst entwickelt.

Tabelle 5.13: Energieströme bei der Wärmerückgewinnung zwischen der Kathodenabluft und der -zufuhr. Betrieb des Systems bei Wechsellast der Brennstoffzelle

Messzeit τ	[min.]	107,1	136,7	145,5	155,6	189,0	204,7	272,4
BZ-Leistung P_{el}	[W]	206	235	240	187	240	165	212
Brennstoffleistung \dot{E}_{H_2, H_o}	[W]	687,71	851,89	905,03	597,55	905,13	511,81	761,92
Luftvolumenstrom \dot{V}_{Zuluft}	[l/min]	14,5	18,5	19,0	13,0	19,0	11,0	15,98
Wärmestrom Kath.-Abluft \dot{Q}_{Abluft}	[W]	-148,25	-187,67	-198,64	-128,9	-198,69	-108,21	-163,54
Anteil N_2 -Wärme Kath.-Abluft $\frac{\dot{Q}_{Abluft, N_2}}{\dot{Q}_{Abluft, O_2}}$	[%]	21	22,1	21,7	21,3	21,7	20,5	20,7
Anteil O_2 -Wärme Kath.-Abluft $\frac{\dot{Q}_{Abluft, O_2}}{\dot{Q}_{Abluft, H_2O}}$	[%]	5,7	6,1	5,9	5,8	5,9	5,6	5,7
Anteil H_2O -Wärme Kath.-Abluft $\frac{\dot{Q}_{Abluft, H_2O}}{\dot{Q}_{Abluft}}$	[%]	73,3	71,8	72,4	72,9	72,4	73,9	73,6
Kond.-Wärme Kath.-Abluft $\dot{Q}_{Abluft, Kond}$	[W]	-99,85	-123,37	-131,4	-86,55	-131,5	-74,01	-110,74
Wärmestrom an die Kathodenzufuhr \dot{Q}_{Zuluft}	[W]	17,32	29,16	30,67	17,93	30,75	13,42	22,89
Temp.-erhöhung der Kathodenzufuhr ΔT_{Zuluft}	[K]	55,16	72,72	74,5	63,6	74,65	56,34	66,09
Umgebungstemperatur t_U	°C	16,97	17,04	17,04	16,97	16,91	17,44	16,85
Temp. BZ-Gehäuse $t_{BZ, Gh}$	°C	143,73	149,46	150,98	141,33	150,7	136,29	142,17

war einigermaßen konstant, somit war einerseits die höhere Ablufttemperatur ($\hat{=}$ der Temperatur am BZ-Gehäuse $t_{BZ,Gh}$, s. Annahmen in A.8) und andererseits der höhere Volumenstrom der Luft für die besseren Wärmeübertragungswerte bei höheren Leistungen verantwortlich. Die Abluft nach der Wärmeübertragung wird zu Fortluft, deren Wärmepotential³² in allen Lastschritten (außer der ersten Spalte) $\approx 18,5\%$ der Brennstoffenergie beträgt. In diesem Fall kann der Vergleich der Wärmerückgewinnung, die außerhalb des Bilanzraums des Brennstoffzellen-Speicher-Systems liegt, mit der Brennstoffenergie durchgeführt werden, die mit dem Brennwert gebildet wird. Die berechneten chemischen Energieströme des Wasserstoffs sind in der ersten Zeile der Tabelle 5.13 zu sehen. Außerdem ist in Tabelle 5.13 die prozentuale Aufteilung des Wärmestrompotentials der Abluft dargestellt. Den größten Anteil nimmt Wasser ein, gefolgt von Stickstoff und Sauerstoff. Beim Wasser wiederum wird die meiste Wärme durch Kondensation gewonnen.

5.2.2.4 Betrieb der Brennstoffzelle bei hoher konstanter Last ohne Thermostat

Neben der Untersuchung des Systems im dynamischen Betrieb, d.h. bei Leistungsänderung der Brennstoffzelle, war von großem Interesse, das System bei hoher konstanter Last ohne Zuhilfenahme des Thermostats zu untersuchen. Somit waren die Brennstoffzellenleistung und der H_2 -Volumenstrom ähnlich wie im Abschnitt 5.2.2.2. Die Aufheizung des Systems dauerte hier ca. 140 min, bis die Temperaturen des Speichermaterials einen stationären Verlauf aufwiesen (s. Abbildung 5.42). Der Druck im Speicher erreichte dann 97,1 bar, was einer Gleichgewichtstemperatur³³ von 165°C entspricht. Die Temperatur des Brennstoffzellengehäuses lag zu diesem Zeitpunkt bei 140°C (s. Abbildung 5.43). Der Versuch dauerte dann ca. 150 min, währenddessen 56,8 g Wasserstoff entwickelt und zu 651 Wh elektrische Energie an der Brennstoffzelle umgesetzt wurde. Die maximale Leistung der Brennstoffzelle wurde mit 272 W in der 194,6. min bei eingestellter Stromstärke von 21 A realisiert. Die Leistung der Brennstoffzelle ist dann kontinuierlich bis auf 262 W in der 285,2. min gefallen. Nachdem der Druck im Speicher zu diesem Zeitpunkt auf 3,8 bar gesunken ist, konnte der Volumenstrom von $\approx 255 \text{ l/h}$ nicht mehr aufrecht erhalten werden, und der gekoppelte

³² $\frac{|\dot{Q}_{Abluft}| - \dot{Q}_{Zuluft}}{\dot{E}_{H_2, H_2O}}$ nach Tabelle 5.13

³³ Wenn keine H_2 -Strömung im Speicher stattfindet, kann dem Gleichgewichtsdruck entsprechende Gleichgewichtstemperatur als Mitteltemperatur des Alanats angenommen werden.

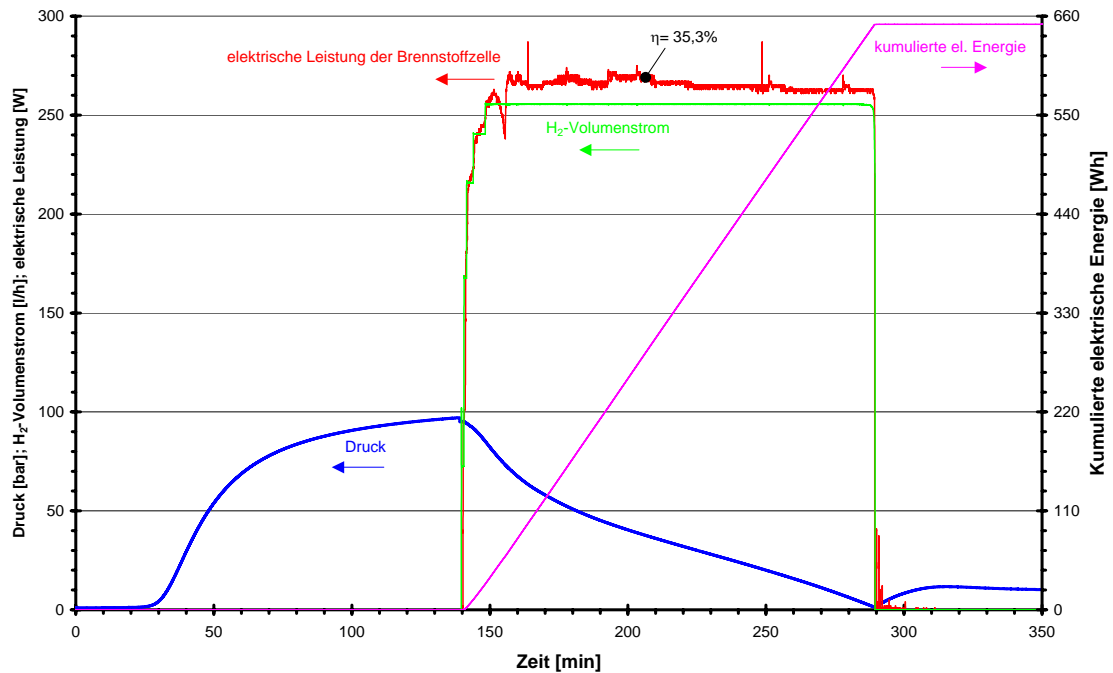


Abbildung 5.41: Brennstoffzellenleistung, Volumenstrom des Wasserstoffs, Druck im Speicher und kumulierte elektrische Energie im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung

Betrieb des Speichers mit der Brennstoffzelle wurde in der 289,2. min unterbrochen. Der Druck im Speicher lag bei der Abschaltung der Brennstoffzelle bei 1,4 bar und der Volumenstrom hat sich auf $\approx 246 \text{ l/h}$ reduziert.

Die Unterbrechung des H_2 -Volumenstroms verursachte einen relativ schnellen Druckanstieg im Speicher bis auf 11,7 bar in der 315. min, obwohl die Temperaturen des Speichermaterials bereits durch die Kühlung fielen (s. Abbildung 5.42). Das bedeutet, dass am Ende des Versuchs das Speichermaterial noch Wasserstoff enthalten hat, für dessen Entwicklung bei diesem relativ hohen Volumenstrom die Kinetik (s. Temperaturen des Speichermaterials in Abbildung 5.42) nicht mehr ausreichend war. Deswegen würde ein Betrieb der Brennstoffzelle bei reduzierter Leistung durchaus noch eine weitere Desorption des Wasserstoffs aus dem Hydrid erlauben.

In Tabelle 5.14 sind die charakteristischen Daten des Versuchs zu zwei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt: 194,6 min und 285,2 min³⁴. Wie der Tabelle 5.14 entnommen werden kann, fiel die BZ-Leistung während der Versuchszeit um 10 W, obwohl die Brennstoffversorgung und die eingestellte elektrische Stromstärke konstant waren. Der Abfall der Leistung war durch die fallende Stackspannung verursacht, die

³⁴höchste und niedrigste Brennstoffzellenleistung bei vergleichbarem H_2 -Volumenstrom

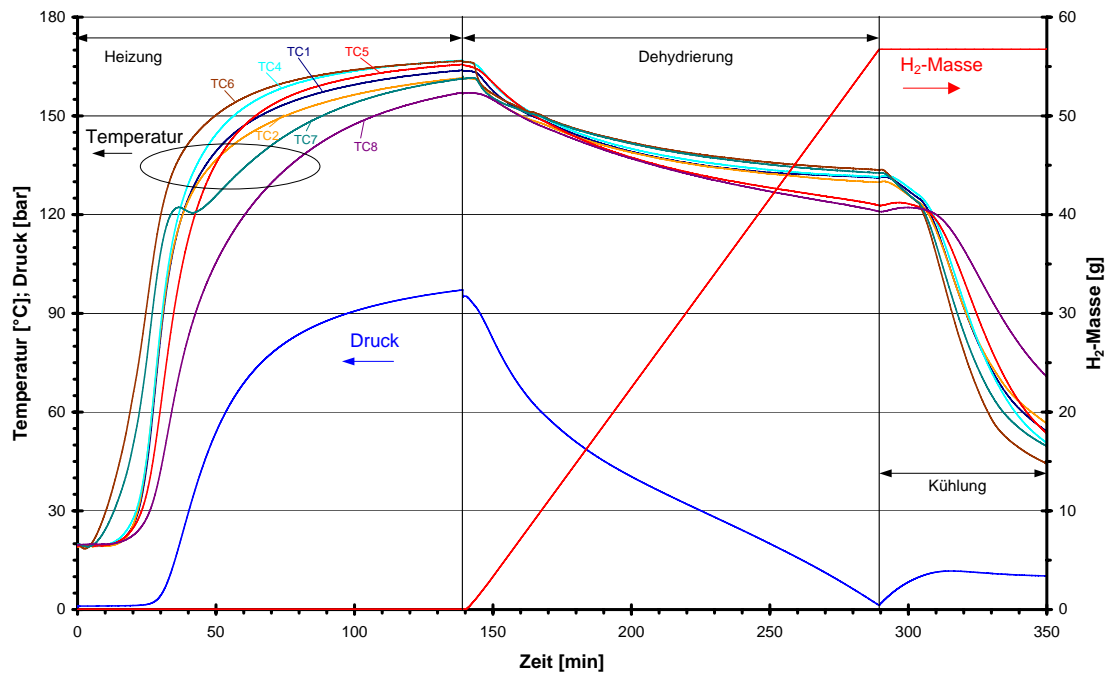


Abbildung 5.42: Temperaturen und Druck im Speicher, eingestellter Volumenstrom und kumulierte Masse des Wasserstoffs im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung

Tabelle 5.14: Parameter und Kenngrößen des Systems in 194,6. min und 285,2. min der Versuchszeit. Betrieb bei hoher konstanter BZ-Leistung

Messzeit τ [min]	194,6	285,2
H_2 -Volumenstrom \dot{V}_{H_2} [l/h]	255,5	255,3
Brennstoffleistung \dot{E}_{H_2} [W]	765,9	765,3
Temperatur BZ-Gehäuse $t_{BZ,Gh}$ °C	170,6	172,2
elektrische Stromstärke I [A]	21	21
elektrische Spannung des Stacks U [V]	12,9	12,5
BZ-Leistung $P_{el.}$ [W]	272	262
BZ-Wirkungsgrad η_{BZ} [%]	35,5	34,2
Reaktionswärmeleistung BZ $\dot{Q}_{\Delta R_H}$ [W]	-493,7	-503,2
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung BZ $\eta_{th.BZ}$ [%]	58,9	59,8
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,BZ}$ [%]	73,5	73,6
Wärmestrom von der Brennstoffzelle \dot{Q}_{BZ} [W]	290,6	301,1
Stromkennzahl $\sigma_{Q,BZ}$ [-]	0,94	0,87
Wärmestrom an den Speicher \dot{Q}_{Sp} [W]	-95,4	-123,2
Brennstoffausnutzungsgrad $\omega_{Q,Sp}$ [%]	48,0	50,3
Stromkennzahl $\sigma_{Q,Sp}$ [-]	2,9	2,1
Wirkungsgrad der Wärmeübertragung Sp $\eta_{th.Sp}$ [%]	32,8	40,9
Verlustwärmestrom zwischen BZ und Speicher $\dot{Q}_{V,BZ-Sp}$ [W]	-102,5	-95,7
Verlustwärmestrom zwischen Speicher und BZ $\dot{Q}_{V,Sp-BZ}$ [W]	-92,6	-82,1
Wirkungsgrad der thermischen Kopplung $\eta_{th.Kopp.}$ [%]	19,3	24,5

von 12,9 V in der 194,6. min auf 12,5 V in der 285,2. min, bei gleichbleibender Stromstärke von 21 A, gefallen ist. Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ist dementsprechend leicht gesunken, die thermischen Leistungen haben sich wiederum erhöht. Die Reduzierung der elektrischen Leistung bedeutet eine Erhöhung der Wärmeleistung der Brennstoffzelle bei angenommenem vollständigen H_2 -Umsatz an der BZ-Anode. Im Speicher erhöhte sich der übertragene Wärmestrom auf Grund stärker werdender Differenzen zwischen den Austritts- und Eintrittstemperaturen des Öls in dem Reaktor, wie in Abbildung 5.43 dargestellt. Eine genauere Erklärung der differierenden

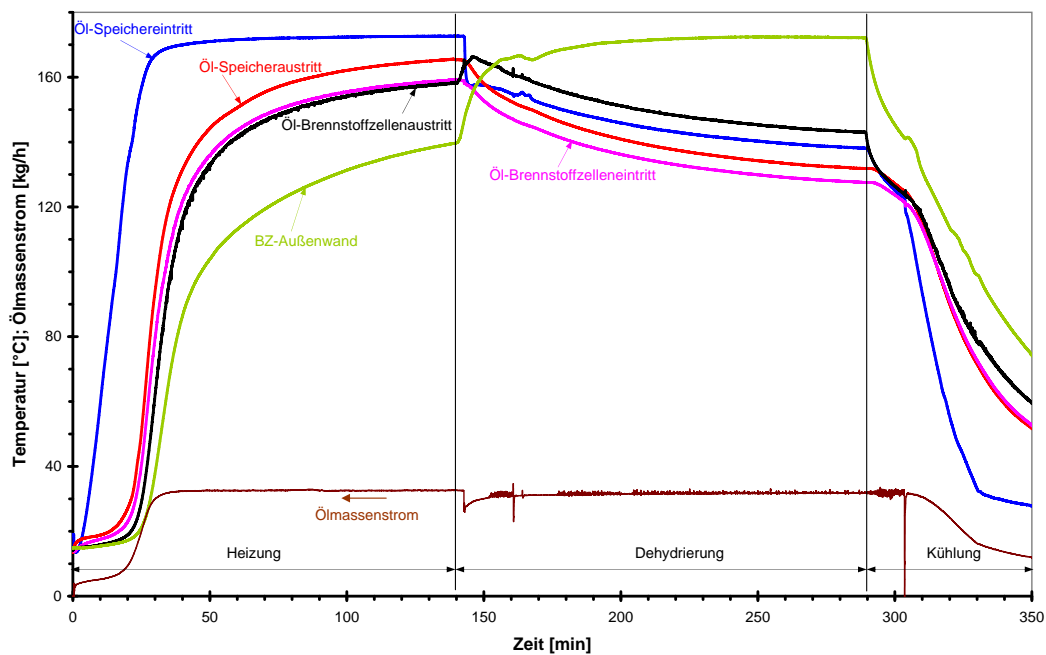


Abbildung 5.43: Temperaturen des Öls und der Brennstoffzelle sowie Ölmassenstrom im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung

Wärmeströme im Speicher in 194,6. min und 285,2. min kann auf Grund der Daten in Tabelle 5.15 durchgeführt werden. Die Massenströme des Öls sind zu beiden Zeitpunkten gleich. Die spezifische mittlere Wärmekapazität des Öls ist in der 285,2. min um ca. 0,7% kleiner als zum früheren Zeitpunkt und hat nach Gleichung 5.13 einen leicht verringernden Beitrag auf den Wärmestrom im Speicher. Nur die höhere Temperaturdifferenz des Öls zwischen Temperatúraustritt und -eintritt im Speicher von $\Delta T = 6,3 \text{ K}$ gegenüber $\Delta T = 4,9 \text{ K}$ führt zu einem höheren Wärmestrom zum Versuchsende. Der erhöhte Wärmestrom muss durch den größeren mittleren Temperaturabstand zwischen dem strömenden Öl und dem Speichermaterial (ϑ_m in

Tabelle 5.15: Wärmestrom im Speicher in 194,6. min und 285,2. min der Versuchszeit bei hoher konstanter BZ-Leistung

Messzeit τ [min.]	194,6	285,2
Wärmestrom an den Speicher \dot{Q}_{Sp} [W]	-95,4	-123,2
Öltemperatur Speichereintritt $t_{Öl,Sp,ein}$ °C	146,9	138,3
Öltemperatur Speicheraustritt $t_{Öl,Sp,aus}$ °C	142,0	132,0
Ölmassenstrom $\dot{m}_{Öl}$ [kg/h]	31,8	31,8
spez. mittl. Wärmekapazität des Öls $\bar{c}_{Öl}$ [J/kg·K]	2222,1	2205,8
Temperatur Hydrid TC6 t_{TC6} °C	142,9	133,8

Gleichung 5.14 [BS08]) verursacht werden³⁵, weil die Wärmeübertragungsfläche A und der Wärmedurchgangskoeffizient k konstant bleiben.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \vartheta_m \quad (5.14)$$

Hier kann das nur am lokalen Temperaturabstand zwischen der Öleintrittstemperatur in den Speicher und der Temperatur an der Stelle $TC6$ (s. Abbildung 4.12) messtechnisch festgestellt werden. Zum früheren Zeitpunkt beträgt der Temperaturabstand 4 K gegenüber 4,5 K am Versuchsende. Der Temperaturabstand des Öls zu anderen Temperaturmessstellen des Speichermaterials kann hier auf Grund nicht vorhandener Temperaturerfassung des Öls in den Strömungskanälen³⁶ des Speichers nicht angegeben werden. Der eingestellte Volumenstrom des Wasserstoffs von 255,4 l/h, der in der Brennstoffzelle umgesetzt wird, erfordert die Zuführung von 117,1 W an Wärmeleistung von strömendem Öl, was die Gleichung 5.15 zum Ausdruck bringt:

$$\dot{Q}_{\Delta RH} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{V_{mn}} \cdot \Delta^R H_{1.Stufe} \quad (5.15)$$

mit:

- $V_{mn} = 22,4141 \frac{dm^3}{mol}$ [BK09]
- $\Delta^R H_{1.Stufe} = 37 \frac{kJ}{mol}$ [BEFS07]

Der zur Realisierung der H_2 -Desorption benötigte Wärmestrom von 117,1 W wird zum Versuchsende besser verwirklicht (vgl. Tabelle 5.15) als zum früheren Zeitpunkt. Deswegen sind die Gradienten der Druck- und Temperaturverläufe in der

³⁵Die Wärmeverluste an die Umgebung werden hier auf Grund sorgfältiger Wärmedämmung vernachlässigt.

³⁶gewendelter rechteckiger Strömungskanal im Reaktormantel und zwei anschließende Rohrwindeln im Speicherinneren

194,6. min höher als in der 285,2. min, wie in Abbildung 5.42 zu sehen ist. Der geringere Gradient in den entsprechenden Verläufen von Druck und Temperatur zum späteren Zeitpunkt des Versuchs ist vermutlich durch die mit sinkender Temperatur des Speichermaterials abnehmende Kinetik des Dehydrierprozesses verursacht.

Ein gleicher Volumenstrom des Wasserstoffs in der zweiten Stufe des Dehydrierversuchs würde auf Grund der höheren Reaktionsenthalpie von $\Delta^R H_{2.Stufe} = 47 \frac{kJ}{mol}$ [BEFS07] einen Wärmestrom von 148,8 W benötigen, was hier nicht realisiert werden konnte (s. Tabelle 5.15 und die Kurve „Wärmestrom Speicher“ in Abbildung 5.45). Ein weiteres Hindernis für die Verwirklichung der Dehydrierung der zweiten Stufe ist die geringere Kinetik in dem relativ niedrigen Temperaturbereich zum Ende der Desorption der ersten Stufe (s. Temperaturen im Diagramm 5.42).

In den Abbildungen 5.44 und 5.45 sind die Wärmeströme im Ölkreislauf dargestellt. Vor allem in der zweiten Abbildung ist ein kontinuierlicher Anstieg sowohl

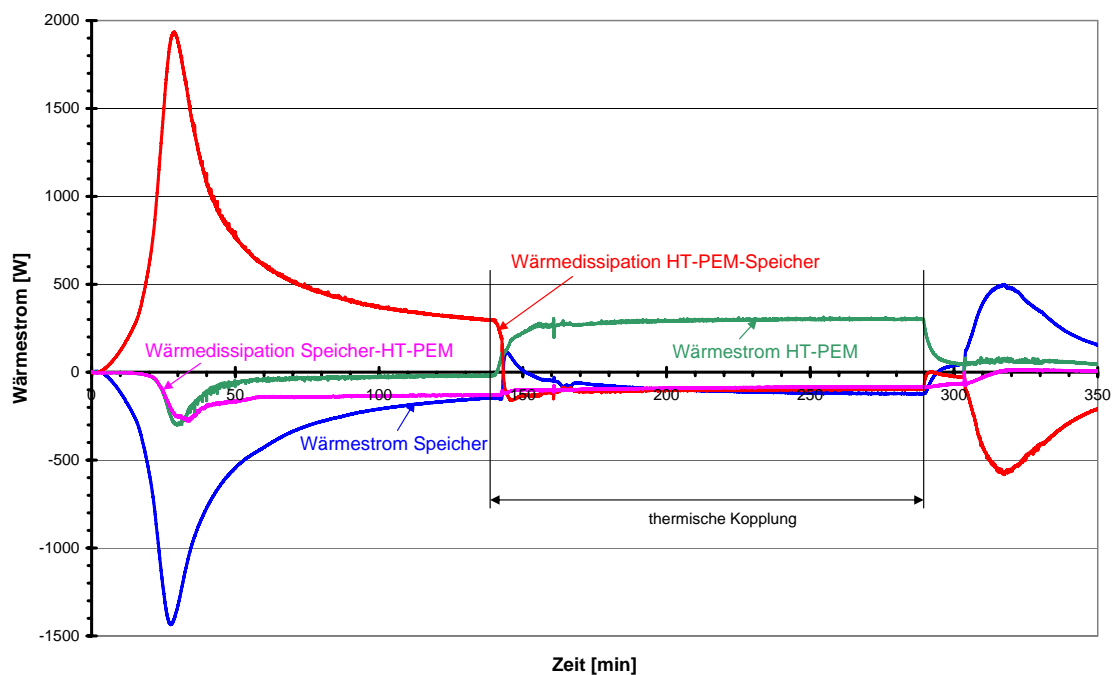


Abbildung 5.44: Wärmeströme im Ölkreislauf im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung

des Wärmestroms von der Brennstoffzelle an das Thermoöl als auch von dem Fluid an den Speicher zu sehen. Die Wärmeleistung der Brennstoffzelle pendelte sich in der 230. min bei einem konstanten Wert von ca. 300 W und der Wärmestrom an den Speicher lag unverändert in der 260. min bei einem Wert von ca. -123 W (s. auch Tabelle 5.14). Der Speicher wurde nach den durchgeführten Tests entleert und das

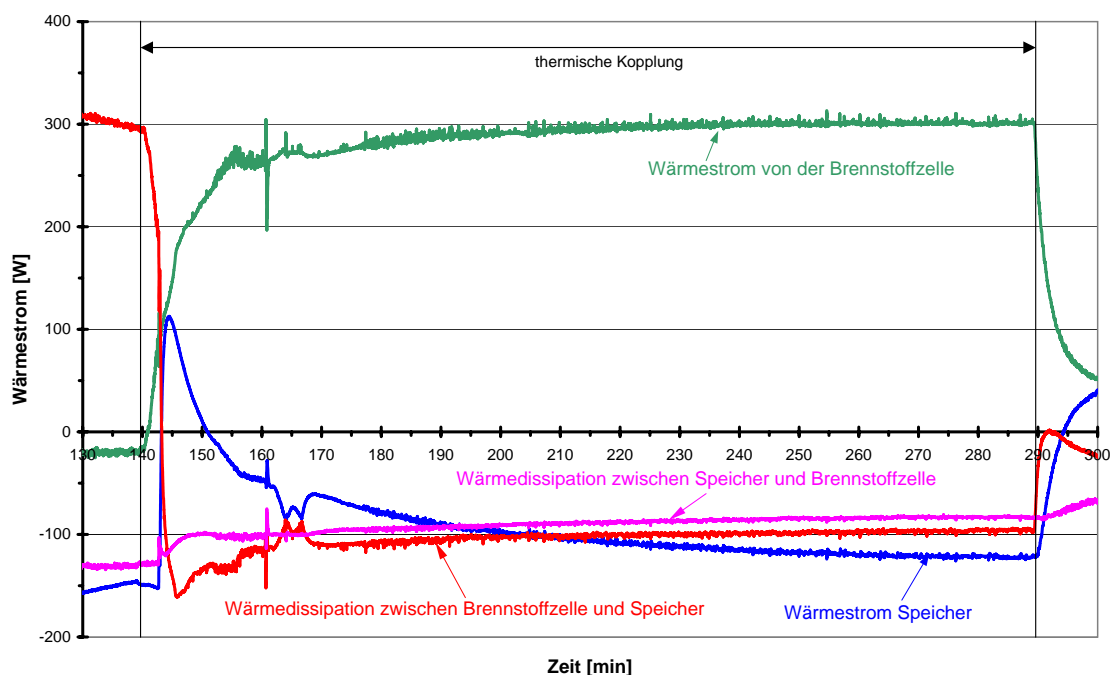


Abbildung 5.45: Wärmeströme im Ölkreislauf während thermischer Kopplung im Versuch bei hoher konstanter BZ-Leistung

Speichermaterial wurde untersucht. Im Bild 5.46 ist das Öffnen des freien Deckels zu sehen.

Von dieser Seite konnten leichter Proben des Metallhydrids aus dem Behälterinneren entnommen werden. Hier wurden kleine Materialmengen in den interessantesten Positionen mittels einer Sonde herausgenommen. Auf Grund der Einbauten im Reaktor (zwei Rohrwendeln, das H_2 -Verteilungsrohr, die Thermoelemente samt Befestigung) konnte das Metallhydrid nicht genau an den ausgesuchten Stellen einiger Thermoelemente entnommen werden. Die Lage der Metallhydridproben kann im Anhang A.10 nachgesehen werden. Die Sonde wurde auf Grund der begrenzten Zugänglichkeit zwischen der äußeren Rohrwendel und der Innenwand des Reaktors mit einer Ausnahme (Entnahme Nr. 3) zwischen der äußeren und der inneren Rohrwendel durchgeführt. Die Metallhydridproben wurden anschließend am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr mittels XRD ³⁷-Analysen untersucht (s. auch [BFG⁺03]). Die Ergebnisse der Probenanalysen enthält Tabelle 5.16 und die entsprechenden Diffraktogramme³⁸ befinden sich im Anhang A.10. In der Tabelle

³⁷X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung

³⁸Die Intensität der Komponenten $NaAlH_4$, Na_3AlH_6 , $NaCl$ und Al ist in den Diffraktogrammen in Abhängigkeit von 2θ farbig dargestellt.

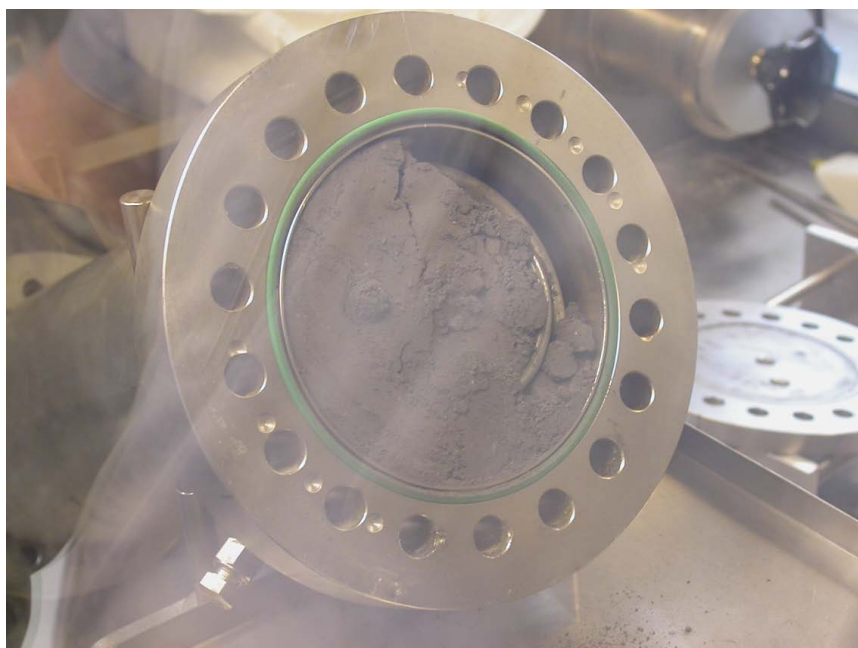


Abbildung 5.46: Ansicht des Speichermaterials nach Öffnung des Reaktordeckels

entsprechen die Probennummern den Positionen nach Abbildung A.15. Eine große

Tabelle 5.16: XRD-Analyse des Speichermaterials nach Beendung der Versuche

Phase	Proben-Nr.	1	2	3	4	5
Na_3AlH_6	[Mass.%]	52	54	47	53	54
Al	[Mass.%]	30	31	30	31	32
$NaAlH_4$	[Mass.%]	5	2	9	3	0
$NaCl$	[Mass.%]	13	13	14	13	14

$NaAlH_4$ -Massenkonzentration an der jeweiligen Entnahmestelle bedeutet, dass an den entsprechenden Stellen, nach der Beendung dieses letzten Versuchs, keine gute Umsetzung des Speichermaterials erfolgte. An der Stelle *Nr.3* war die Konzentration von $NaAlH_4$ mit 9 Mass.% am höchsten. Eine vollständige Desorption der ersten Stufe erfolgte nicht weit der Position *Nr.3* an der Stelle *Nr.5* mit resultierendem 0 Mass.% von $NaAlH_4$. Es waren keine Peaks von NaH in den Diffraktogrammen zu sehen, was ein Indiz dafür ist, dass die Umwandlung der zweiten Stufe der Reaktion dort nicht begonnen hatte. Dafür waren auch die Temperaturen zum Ende des Versuchs zu gering (s. Abbildung 5.42). Die Dehydrierreaktion der ersten Stufe läuft vollständig ab, ohne dass die entstehende Na_3AlH_6 -Phase simultan zu NaH reagiert. Die Reaktionen scheinen voneinander abhängig zu sein und laufen sequen-

tiell ab [GGTT00]³⁹. Vermutlich war hier auf Grund der zu geringen Kinetik von Na_3AlH_6 (s. Abbildung 4.15) bei den relativ niedrigen Temperaturen die Dehydrierung des Speichermaterials im ganzen Reaktor beim Erscheinen der Na_3AlH_6 -Phase zu Ende. Die übrigen Stellen *Nr.1*, *Nr.2* und *Nr.4* liegen mit ihren entsprechenden Werten im Reaktionsablauf dazwischen. Der niedrigste Umsatz des Hydrids erfolgte also in der Nähe des H_2 -Verteilungsrohrs. Hier konnten leider keine weiteren Proben entnommen werden, die diese Vermutung bestätigen könnten. Es stellte sich jedoch auch bei den Hydrierversuchen heraus, dass an der Temperaturmessstelle *TC5* in der Nähe der Gasverteilung die höchsten Temperaturen⁴⁰ auftraten und somit war dort das Verhältnis des H_2 Beladungsdrucks zum Gleichgewichtsdruck kleiner⁴¹. In einem zylindrischen Reaktor befindet sich auf einer Länge l wegen des quadratischen Terms d^2 in $V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot l$ die größte Materialmenge in den äußeren Bereichen des Behälters. Deswegen ist eine gute Performance eines Reaktors dieser Bauform in äußeren Bereichen an der Behälterwand sehr wichtig. Am Sintermetallrohr in der Kernzone muss die exotherme Reaktionswärme soweit abgeführt werden, dass dort keine Sinterung des Speichermaterials⁴² auftritt und den Gastransport verhindert. Im Fall des hier gebauten und untersuchten Reaktors wurde nach seiner Öffnung keine Sinterung des Materials festgestellt. In Abbildung 5.47 ist das Entleeren des Speichers dargestellt. Durch das Herausschieben des Deckels, an dem die zwei Rohrwendeln, das H_2 -Verteilungsrohr und die Thermoelemente befestigt waren, konnte das Speichermaterial aus der zylindrischen Reaktorhülle herausgebracht werden. Das Metallhydrid war bezüglich der Farbe optisch unverändert und es bestand aus Partikeln, die den Reaktorraum ohne Ausbildung von Leerstellen gefüllt haben. Das Pulver konnte problemlos von den Rohrwendeln, dem Sintermetallrohr und den Thermoelementen getrennt werden. Im Bild sind Risse im Speichermaterial zu sehen, die durch Erschütterungen beim Herausziehen entstanden. Das Material war kompaktiert, brach jedoch auseinander, nachdem es mit einem Gegenstand berührt wurde.

³⁹Untersucht in-situ an einer 150mg Alanat-Probe mit Ti und Zr Katalysatorkomponenten. Gross et al. haben in ihrer Untersuchung festgestellt, dass die Reaktion von Na_3AlH_6 zu NaH bei 100°C nicht abgelaufen ist und erst bei 150°C ein Umsatz der vorliegenden Na_3AlH_6 -Phase stattgefunden hat.

⁴⁰exotherme Reaktion

⁴¹s. Gleichungen 5.1 und 5.2; die Reaktionsgeschwindigkeit und die sich dadurch ergebende Beladungsmenge des Wasserstoffs ist in den Bereichen bei höherer Temperatur kleiner.

⁴²Schmelztemperatur von $NaAlH_4$ bei 183°C [JWC08]

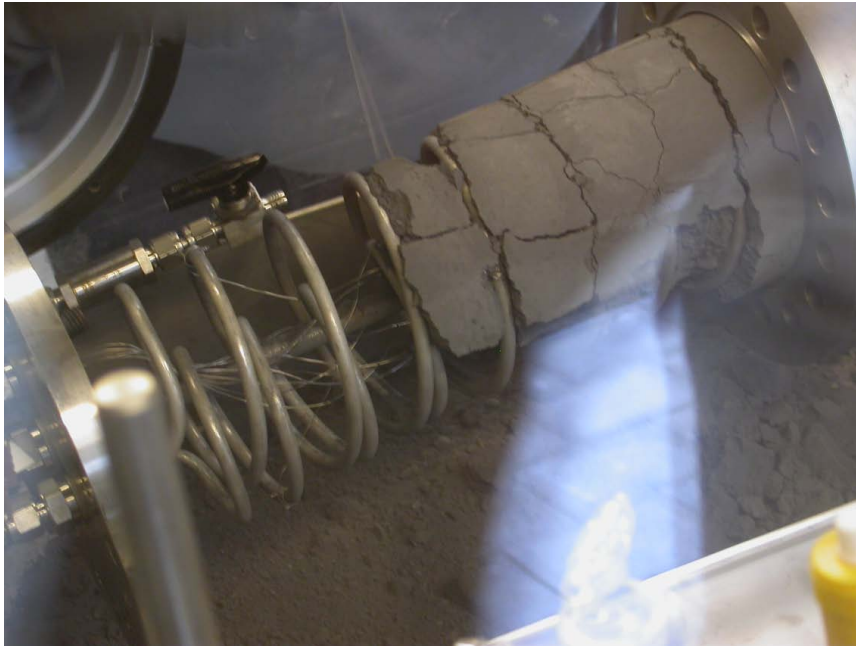


Abbildung 5.47: Ansicht des Speichermaterials nach dem Herausschieben der Rohrwendel

Zum Vergleich der maximal möglichen Dehydriermenge des Wasserstoffs aus dem Hydrid wurde eine kleine Menge des Materials in einem Testreaktor mit einem Volumen von 5 ml untersucht. Weil die Materialmenge im Vergleich zum großen Reaktor sehr klein ist (1,5 g zu 2676,8 g) und der kleinere Reaktor gleichmässig mit einer elektrischen Heizung aufgeheizt werden kann, wird diese Versuchsführung als ideal betrachtet. Diese Tests wurden ebenfalls von Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt und ausgewertet. Sie fanden statt, nachdem der Endreaktor entleert und die XRD-Analysen durchgeführt wurden. In Diagramm 5.48 sind die Ergebnisse dargestellt. Darin sind 14 Dehydrierzyklen zu sehen. Die maximale gravimetrische H_2 -Speicherkapazität wurde während der zweiten Dehydrierung mit 3,3 Mass.% und die niedrigste in der 12. Dehydrierung mit 2,35 Mass.% erreicht⁴³ (s. Abbildung 5.48). Wird die desorbierte H_2 -Menge des großen Endreaktors mit diesen Ergebnissen verglichen, indem die entsprechenden Speicherkapazitäten zueinander ins Verhältnis gesetzt werden, dann

⁴³Während der ersten Dehydrierung wurde das entnommene, bereits teildehydrierte Speichermaterial von 1,5 g bis zum Ende entladen. Die Dehydrierung in jedem Zyklus erfolgte gegen 1 bar 150 Minuten lang bei 120°C, dann 120 Minuten lang bei 180°C. Anschließend folgte eine 30 Minuten dauernde Abkühlung. Die Rehydrierung des analysierten Hydrids erfolgte immer 300 Minuten lang bei 100 bar und 135°C.

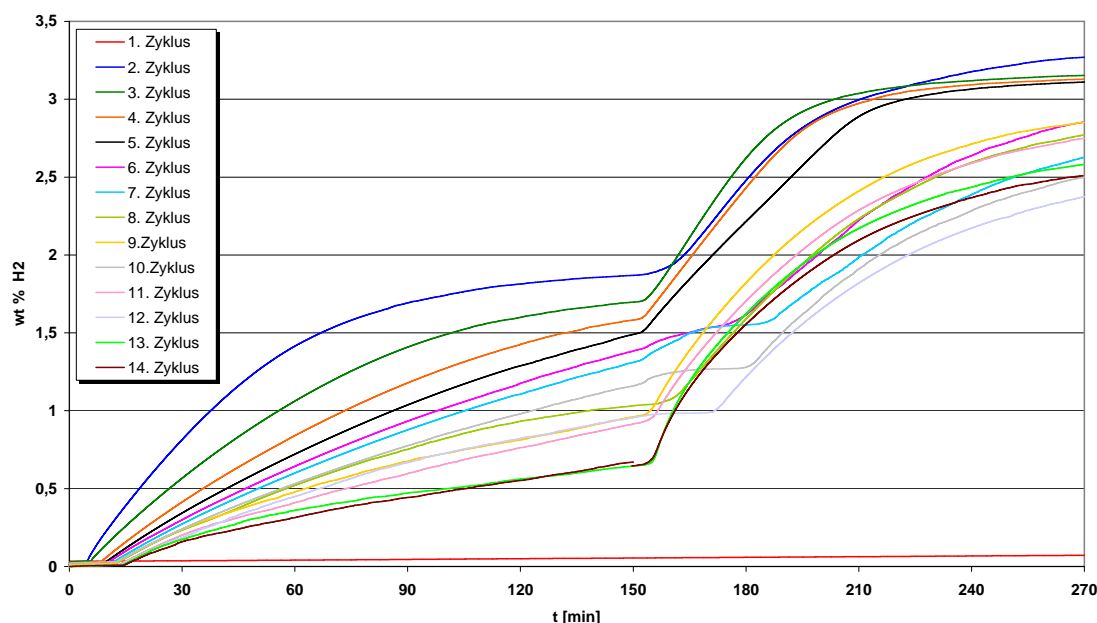


Abbildung 5.48: Zyklerversuche des Speichermaterials aus dem Endbehälter nach dem letzten Dehydrierversuch, durchgeführt bei MPI für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr

beträgt das Ausbeuteverhältnis $\frac{3,04}{3,3} = 92,1\%$ (3,04% wurden während der ersten Dehydrierung erzielt; s. Abschnitt 5.2.2.2). Im schwierigsten Fall, bei Wechsellast der Brennstoffzelle ohne Zuhilfenahme des Thermostats (s. Abschnitt 5.2.2.3), wurden 2,24% Wasserstoff desorbiert, was ins Verhältnis gesetzt einen Wert von $\frac{2,24}{3,3} = 68\%$ ergibt. In Anbetracht der relativ breiten Spanne der ideal durchgeführten Versuche mit der kleinen Materialmenge, waren die Dehydriermengen im Betrieb mit der Brennstoffzelle zufriedenstellend.

Die Endversion des H_2 -Speichers wurde insgesamt fünf Mal hydriert und sechs Mal dehydriert. Im letzten sechsten Versuch, bei hohem H_2 -Volumenstrom von bis zu 255 l/h, konnten 56,8 g Wasserstoff dehydriert werden, was bezogen auf die Alanatmasse von 2676,8 g einem Anteil von ca. 2,1% entspricht. Im Test ohne Brennstoffzelle konnten 78,6 g Wasserstoff dehydriert werden, was einem Anteil von 2,94% entspricht. Während des Experimentes ohne Brennstoffzelle konnte etwa die gleiche H_2 -Menge wie im ersten Dehydrierversuch (3,04%; s. Abschnitt 5.2.2.2) entwickelt werden, indem der Thermostat zum Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem H_2 -Speicher eingesetzt wurde. Während der ersten Dehydrierung kann erfahrungsgemäss (bei entsprechenden Betriebsbedingungen bzgl. Temperatur und Druck) relativ viel Wasserstoff freigesetzt werden. Im Test des H_2 -

Speichers mit der Brennstoffzelle bei variierender elektrischer Leistung der Brennstoffzelle (zwischen 165 W und 240 W) wurden 60 g Wasserstoff entwickelt, was einem Anteil von ca. 2,2% entspricht. Dieser Versuch begann unter praxisnahen Bedingungen bei einer relativ niedrigen Stacktemperatur von 128°C, und stellte dadurch die höchsten experimentellen Herausforderungen dar.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die thermische Kopplung einer HT-PEM Brennstoffzelle mit einem H_2 -Feststoffspeicher zu demonstrieren. Der Speicherbehälter sollte im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, gebaut und getestet werden. Die anderen Bestandteile des Systems, die Brennstoffzelle und das H_2 -Speichermaterial, wurden von den Institutionen ZBT GmbH (Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH in Duisburg) und MPI (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr) entwickelt und bereitgestellt.

Die H_2 -Speicherung erfolgte in einem komplexen Hydrid, dem mit 4 Mol.% $TiCl_3$ dotierten Natriumalanat $NaAlH_4$.

Die Entwicklung der Speichervarianten basierte sowohl auf der Erstellung von Festigkeitsmodellen zur Bestimmung der Speicherdimensionen als auch auf wärmetechnischen Berechnungen. Die Speicherentwicklung erfolgte über mehrere Prototypen. Der erste Prototyp mit einer $NaAlH_4$ -Masse von 67 g diente zur Sammlung erster Erfahrungen mit der Beladung des Reaktors mit dem Natriumalanat, zum Betrieb der Anlage und zur Entwicklung der Messwerterfassung. Die Messwerterfassung wurde für die Speicherprototypen selbst entwickelt und der Betrieb in Kopplung mit einer HT-PEM Brennstoffzelle wurde mittels eines zusammen mit der ZBT GmbH erarbeiteten Messprogramms überwacht und mit den gewonnenen Daten analysiert.

Der zweite Prototyp wurde mit bis zu 241 g Natriumalanat befüllt und untersucht. Der Reaktor wurde mit zwei Flansch-Deckel-Einheiten als Reaktorrohrabschlüsse ausgestattet. So wurde die Beladung mit H_2 -Speichermaterial sowie dessen Entsorgung erleichtert. Auch konnten einfacher verschiedene Systemkomponenten, die an einen der Deckel gebunden waren, getestet werden. Hier wurde beispielsweise eine

Sintermetallplatte-Feder-Vorrichtung zum Ausgleich der Volumenänderung des Speichermaterials angebracht. Zwei Systeme zur Temperierung des Reaktorinnenraums konnten getestet werden. Einerseits ist eine Rohrwendel eingesetzt worden und andererseits wurde ein Einsatz aus Aluminiumschaum gebaut. Der Metallschaum konnte nicht mit dem Metallhydrid getestet werden, weil er nicht ausreichend mit Pulver befüllt werden konnte. Die Befüllung des Metallschaums mit dem Metallhydrid als Suspension führte zwar zum besseren Ausfüllen der Schaumporen, aber die Speicherkapazität des Alanats ist danach gesunken. Außerdem war es im zweiten Prototyp möglich, die Wärmeübertragung im Ringspalt des Reaktormantels zu realisieren. Die Fluidströmung erfolgte wendelförmig im Ringspalt des Mantels.

Der zweite Speicherprototyp wurde mit der HT-PEM Brennstoffzelle thermisch gekoppelt und betrieben. Zur Erreichung der notwendigen Temperaturen wurde die Brennstoffzelle zuerst aus einer Gasflasche mit H_2 versorgt. Nach dem anschließend erfolgten Speicherbetrieb konnte der Stack ca. 22 Minuten lang betrieben werden und ca. 11 Minuten davon bei einer maximalen Last von 190 W. Um die Betriebsdauer zu erhöhen, wurde ein weiterer, größerer Speicher entwickelt.

Die Endversion des Speichers fasste 2676,8 g Natriumalanat. Der Speicher war auf Grund der Erfahrungen mit dem Vorgängermodell sowohl mit einer Doppelrohrwendel zur Wärmeübertragung innerhalb des Reaktors als auch mit einem Temperiersystem im Speichermantel ausgestattet.

Bei erstmaliger Dehydrierung des Speichermaterials im gekoppelten Betrieb mit der Brennstoffzelle wurden 3,04 Mass.% Wasserstoff aus dem Natriumalanat entwickelt. Die maximal erreichte gravimetrische H_2 -Speicherkapazität im Referenzversuch bei MPI mit einer Alanatmasse von 1,5 g betrug 3,3 Mass.%. Die beiden Speicherkapazitäten des großen H_2 -Speichers und des viel kleineren Testreaktors weichen nur geringfügig voneinander ab (das Verhältnis beträgt 0,92), obwohl der große H_2 -Speicher bei anspruchsvolleren Bedingungen (Wärmeübertragung) betrieben wurde als der kleinere Testreaktor. Die gravimetrische Speicherdichte von H_2 bezogen auf die Gesamtmasse beträgt dann 0,25 Mass.% und die volumetrische Speicherdichte $8,8 \text{ kg/m}^3$ ¹.

Bei der dynamischen Fahrweise mit Laständerungen der Brennstoffzelle und mit einem relativ niedrig aufgeheizten System (Temperatur am BZ-Gehäuse 128°C) betrug der Anteil der entwickelten H_2 -Masse (60 g) zum Referenzversuch 68%. Die

¹Das kalkulierte Volumen des Speicherbehälters beträgt 9,24 l.

Aufheizphase des Systems in diesem Experiment betrug ca. 90 Minuten und die Betriebsdauer ca. drei Stunden bei einer maximalen BZ-Leistung von 240 W und einer minimalen Leistung von 165 W.

Eine weitere Analyse des Systems erfolgte bei Betrieb des Systems unter Zuhilfenahme eines Thermostats (zum Ausgleich der Wärmeverluste zwischen der Brennstoffzelle und dem Speicher), als die BZ-Leistung einen konstanten Verlauf hatte, und bei Laständerung des Stacks ohne Hilfeleistung des Thermostats. Es wurde festgestellt, dass im thermisch gekoppelten Betrieb des Speichers mit der Brennstoffzelle hohe Wärmeverluste auftraten. Die größte Wärmedissipation erfolgte in der Ölleitung zwischen dem Stack und dem H_2 -Speicher. Weitere Verluste traten am Stack selbst und in der Strecke zwischen H_2 -Speicher und Brennstoffzelle auf. Weil die Ölleitungen selbst sorgfältig wärmegeklämt wurden, ist davon auszugehen, dass die Wärmeströme an die Umgebung durch die nicht wärmegeklämtten Komponenten, wie Coriolis-Massenstrommesser und Ölpumpe verursacht wurden. Dort konnte funktionsbedingt keine Wärmedämmung angebracht werden.

Bei dem gut temperierten Speicher wurden 78,6 g Wasserstoff dehydriert ohne Brennstoffzellen-Einsatz, was 90 % des Maximalwerts aus dem Referenzversuch entsprach.

Weiterhin wurden innerhalb des Speichers nach der Aufheizphase des Systems unterschiedliche Temperaturen des Speichermaterials an sieben verschiedenen Messstellen, mit maximal ca. 20 K Temperaturunterschied, beobachtet. Nach dem letzten Systemtest, bei hoher BZ-Leistung ohne Ausgleich der Wärmeverluste durch den Thermostat, wurden fünf Speichermaterialproben aus dem Reaktor entnommen und am MPI mittels XRD-Verfahrens analysiert. Es wurde festgestellt, dass nur an einer Stelle eine vollständige Dehydrierung der ersten Stufe von $NaAlH_4$ zu Na_3Al_6 stattfand.

Im Betrieb, sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Dehydrierung, traten ebenfalls Temperaturunterschiede im Speichermaterial auf. Mit der letzten Speicherversion wurden sechs Dehydrier- und fünf Hydrierversuche durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass ein Betrieb einer HT-PEM Brennstoffzelle mit einem Feststoffspeicher auf Natriumalanat-Basis in thermisch gekoppelter Verschaltung ohne Fremdwärmequellen möglich ist und das sowohl bei relativ niedrigen Starttemperaturen des Systems als auch bei Änderung der elektrischen Leistung des BZ-Stacks.

In den zukünftigen Arbeiten muss das System kompakter gebaut und die Leitungen für die Wärmeträgerströmung zwischen Speicher und Brennstoffzelle gekürzt werden. Für das Hochfahren des Systems muss eine geeignete Prozedur erarbeitet werden, um auf Fremdwärmequellen verzichten zu können. Die zwangsweise mitzuerwärmenden Systemmassen sind zu reduzieren und die Metallhydridichte ist zu erhöhen, damit die Speicherdichten und dadurch die Systemdynamik verbessert werden kann. Ein wichtiger Aspekt ist die Aufrechterhaltung eines ausreichenden Wärmetransports sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Dehydrierung des Speichermaterials für eine homogene Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors.

Anhang A

A.1 Korrektur des Massenstromreglers

Der H_2 -Massenstromregler (MFC) wurde bezüglich seiner Anzeigewerte überprüft. Als Referenz diente ein Blasenähler von *Sensidyne* mit der Bezeichnung *Gilibrator 2*. Das Gerät wird z.B. zur Überprüfung der Durchflusseinstellung von kleinen Pumpen, die in personengetragenen Geräten zur Gefahrstoff-Messung eingesetzt werden, genutzt. Die Genauigkeit des hier verwendeten Blasenählers beträgt 1% des im Display abgelesenen Werts. Der Messbereich beträgt $1,2 \div 360 \text{ l/h}$. Der Volumenstrom des Gases bei dem eingesetzten thermischen Massenstromregler wird bei Normbedingungen angegeben und somit ist eine Umrechnung auf den Massenstrom immer möglich. Die Volumenstrombestimmung mit dem Gilibrator wird bei den gerade herrschenden Umgebungsbedingungen durchgeführt. Um diese Werte mit den Anzeigewerten des MFCs vergleichen zu können, müssen sie umgerechnet werden. Die Korrektur erfolgt bei dem Umgebungsdruck, der dem Druck bei Normbedingungen entspricht, also $p_N = 101325 \text{ Pa}$. Die Umrechnung erfolgt dann nach:

$$\dot{V}_{\text{kor}} = \dot{V}_{\text{Gilibrator}} \cdot \frac{T_N}{T_U} \quad (\text{A.1})$$

Die Normtemperatur beträgt $T_N = 273.150 \text{ K}$ und T_U ist die Umgebungstemperatur; hier $T_U = 300.65 \text{ K}$. Die Gegenüberstellung der mit dem Massenstromregler eingestellten Werte der Strömung, der Anzeige des nachgeschalteten Blasenählers, der korrigierten Werte sowie der relativen Abweichungen ist in Tabelle A.1 dargestellt. Zur Korrektur der Anzeigewerte des Massenstromreglers \dot{V}_{MFC} wurde folgendes Polynom gebildet (Gleichung A.2):

$$\begin{aligned} \dot{V}_{\text{kor.}} = & -1,56 \cdot 10^{-10} \cdot \dot{V}_{MFC}^5 + 1,01 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{V}_{MFC}^4 - 2,24 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{V}_{MFC}^3 + \\ & + 1,95 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V}_{MFC}^2 + 0,97 \cdot \dot{V}_{MFC} + 0,63 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Tabelle A.1: Korrigierte Werte der Volumenstrommessung

$\dot{V}_{MFC} \left[\frac{l}{h} \right]$	$\dot{V}_{Gilibrator} \left[\frac{l}{h} \right]$	$\frac{\Delta \dot{V}}{\dot{V}_{Gilibrator}} [\%]$	$\dot{V}_{korr.} \left[\frac{l}{h} \right]$	$\frac{\Delta \dot{V}}{\dot{V}_{korr.}} [\%]$
5	5,45	-8,28	5,53	1,37
20	20,79	-3,79	20,65	-0,67
30	30,94	-3,02	30,96	0,08
40	41,07	-2,59	41,36	0,72
50	52,82	-5,34	51,79	-1,95
60	61,60	-2,59	62,20	0,98
70	71,97	-2,74	72,57	0,82
100	103,85	-3,70	103,25	-0,58
150	153,28	-2,14	153,51	0,15
200	204,55	-2,22	204,47	-0,04
250	255,50	-2,15	255,51	0,00

Nach dem Einsetzen der Anzeigewerte des MFCs in die obige Gleichung ergeben sich die korrigierten Größen $\dot{V}_{korr.}$ (4. Spalte der Tabelle A.1). Die Abweichungen der nach Polynom A.2 korrigierten Volumenströme von den mit *Gilibrator* gemessenen Volumenströmen \dot{V}_{MFC} sind in der letzten Spalte der Tabelle zu finden.

A.2 Festigkeitsberechnung

A.3 Luftverhältnis

Das Luftverhältnis wird nach Gleichung A.3 berechnet:

$$\lambda = \frac{n_{Luft}}{n_{Luft,min}} \quad (A.3)$$

Die Mindestluftmenge $n_{Luft,min}$ ergibt sich aus der stöchiometrischen Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff nach Gleichung 4.1. Die Umrechnung der Mindestsauerstoffmenge in die Mindestluftmenge kann z.B. nach der molaren Zusammensetzung der Luft nach Baehr [BS08] mit $\psi_{O_2} = 0,20947$ erfolgen und somit wird die Formel gebildet:

$$\lambda = \frac{0,5 \cdot n_{Luft} \cdot \psi_{O_2}}{n_{H_2}} \quad (A.4)$$

A.4 Prototyp I

In den Abbildungen A.1 und A.2 sind der Deckel mit dem Sintermetallrohr für die H_2 -Verteilung und die U-Rohre für die Ölführung bzw. der Prototyp I im Versuchs-

stand samt Kenndaten dargestellt.

A.5 Prototyp II

In den Bildern A.3 und A.4 ist der zweite Prototyp des Speichers zu sehen. Die Bilder zeigen die erste Version des II. Prototypen, dessen Deckel mittels einer Feder mit einer Platte zum Ausgleich der Volumenänderung des Alanats verbunden wurde. Weitere Versionen wurden mit einer Rohrwendel und einem Al-Schaum Einsatz ausgestattet und sind im Haupttext beschrieben. In Abbildung A.5 ist die Lage der vier Thermoelemente im II. Prototyp mit Volumenausgleichsystem zu sehen.

In den Abbildungen A.6 und A.7 ist der Versuch des zweiten Prototyp (Volumenausgleichsystem) in gekoppelter Fahrweise mit der HT-PEM Brennstoffzelle dargestellt. Die Eintrittstemperatur des Öls in den Speicher wurde hier durch den Thermostat konstant gehalten. Die Brennstoffzelle wurde zunächst aus einer Gasflasche mit Wasserstoff versorgt. Nach der Umstellung auf Speicherbetrieb wurde H_2 mit 155 l/h aus dem Speicher entnommen und die Leistung der Brennstoffzelle auf ca. 170 W und dann auf ca. 190 W eingestellt. Die Zeit des gekoppelten Betriebs betrug ca. 12 Minuten. Die Angleichung der Temperaturen im BZ-Austritt und im Speichereintritt nach der Umstellung auf Speicherbetrieb erfolgte relativ schnell. Vor der Umstellung auf die H_2 -Entladung des Speichers lag die Öltemperatur im BZ-Austritt bei $167,8^\circ\text{C}$ und im Speichereintritt bei $167,3^\circ\text{C}$ (s. 66,1. min). Nach Umschaltung auf Speicherbetrieb sank die Temperatur im BZ-Austritt. In der 72,7. min waren die Temperaturen wieder angeglichen und nachdem der Druck im Speicher soweit gefallen war, dass die Leistung der Brennstoffzelle reduziert werden musste, lag die Temperatur im BZ-Austritt bei $167,8^\circ\text{C}$ und im Speichereintritt bei $167,5^\circ\text{C}$ (77,3. min). Der „quasi“-thermisch gekoppelte Betrieb¹ dauerte ca. fünf Minuten. Nach der Reduktion der BZ-Leistung und des H_2 -Volumenstroms sank die Temperatur im BZ-Austritt, um in der 85. Minute die BZ-Eintrittstemperatur zu unterschreiten. Das erfolgte bei 77 W BZ-Leistung und 60 l/h H_2 -Volumenstrom. Als H_2 aus dem Speicher entnommen wurde, sanken die Temperaturen des Speichermaterials auf Werte zwischen 127°C und 137°C . Der H_2 -Speicher muss für einen

¹Hier war der Thermostat als zusätzliche Wärmequelle eingesetzt. Die thermische Kopplung ohne Thermostat kann stattfinden, wenn die Öltemperatur im BZ-Austritt höher ist als die Öltemperatur im Speichereintritt.

Tabelle A.2: Kennwerte zur Dimensionierung des Speicherbehälters

$Rp_{1,0}$ [N/mm ²] ¹	S [-]	v [-]	c_1 [-]	c_2 [-]
190	1,5	1	0	1

¹ bei 175°C

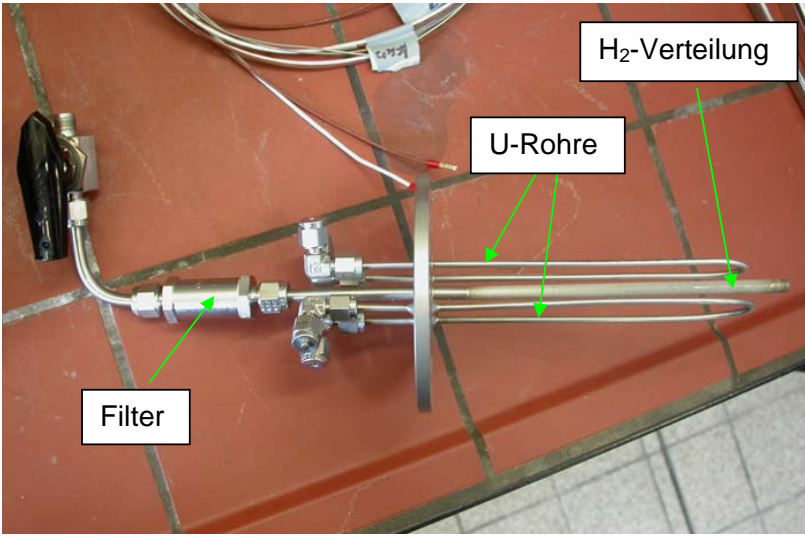
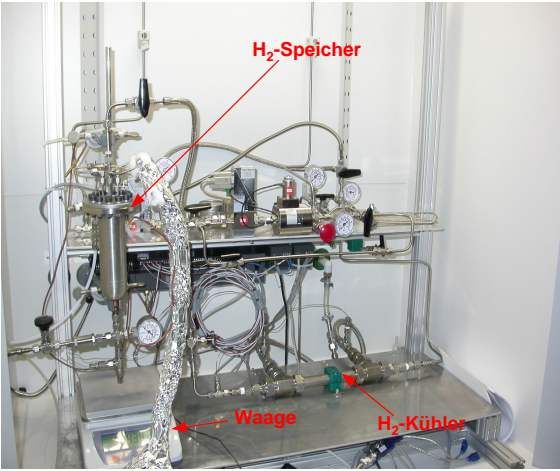


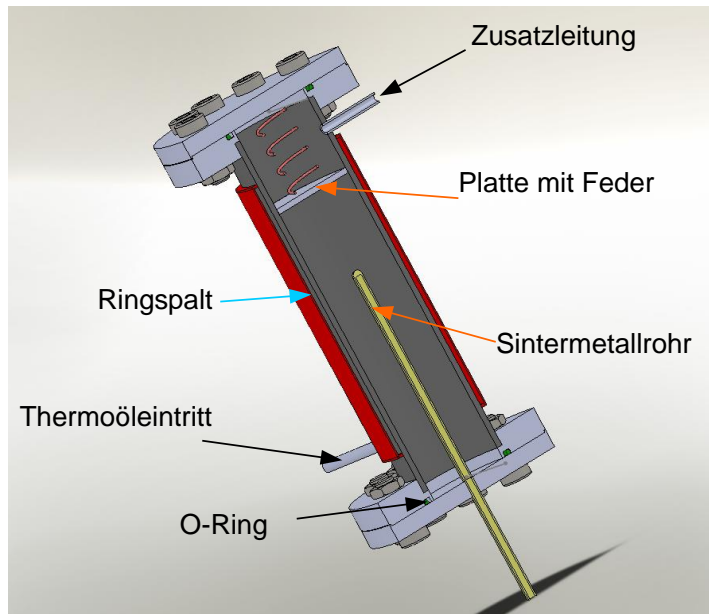
Abbildung A.1: Deckel des ersten Prototypen des H₂-Speichers mit H₂-Verteilungsrohr und U-Rohren



Kenndaten des I. Prototyps:

- m_{NaAlH_4} = 67g
- x_{TiCl_3} = 4%
- ξ_{H_2} = 3,35%
- m_{H_2} = 2,2g; V_{NH_2} = 24,5l
- $V_{\text{Behälter, Innen}}$ = 0,245l
- n_{TC} = 2 (1)
- Thermostatisierung:
zwei U-Rohre innen

Abbildung A.2: Prototyp I (samt Kenndaten) eingebaut in Versuchsstand



Kenndaten des II. Prototyps:

- $m_{\text{NaAlH}_4} = 241\text{g}$

- $\psi_{\text{TiCl}_3} = 4\%$

- $m_{\text{H}_2} = 8\text{g}$; $V_{\text{NH}_2} = 90\text{l}$

-Wärmeübertragung:

- Ringspalt
- Metallschaum
- Rohrwendel

Abbildung A.3: Prototyp II mit Volumenausgleichsystem (mit Kenndaten)



Abbildung A.4: Komponenten der zweiten Speicherversion mit Volumenausgleichsystem

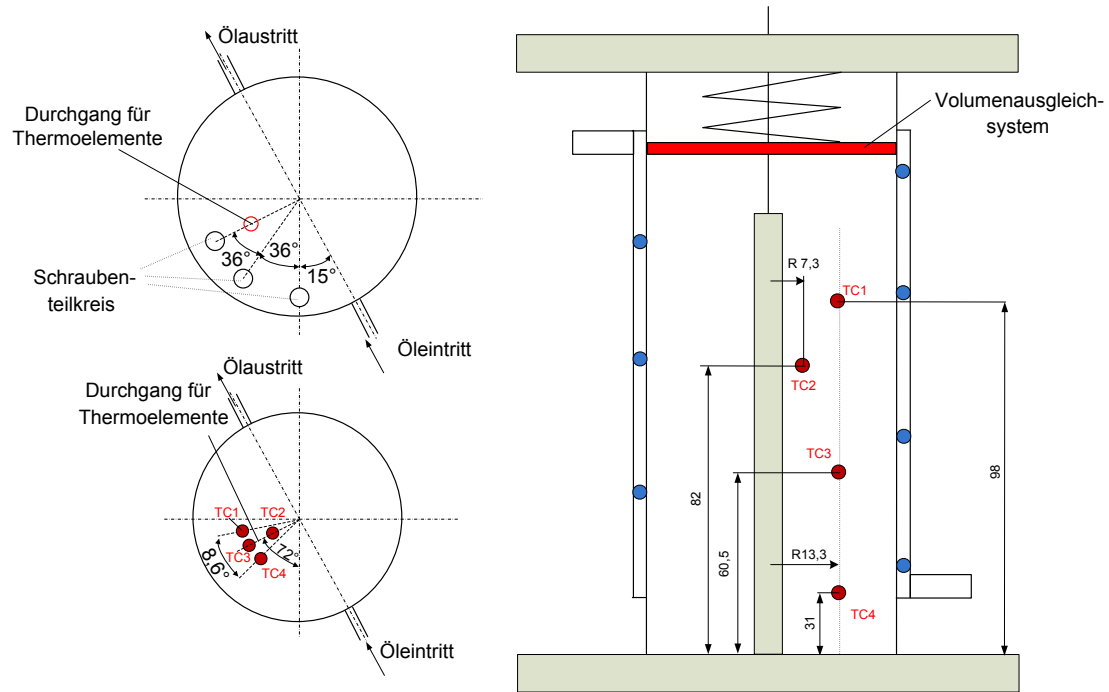


Abbildung A.5: Vier Thermoelemente in zweiter Speicherversion mit Volumenausgleichsystem

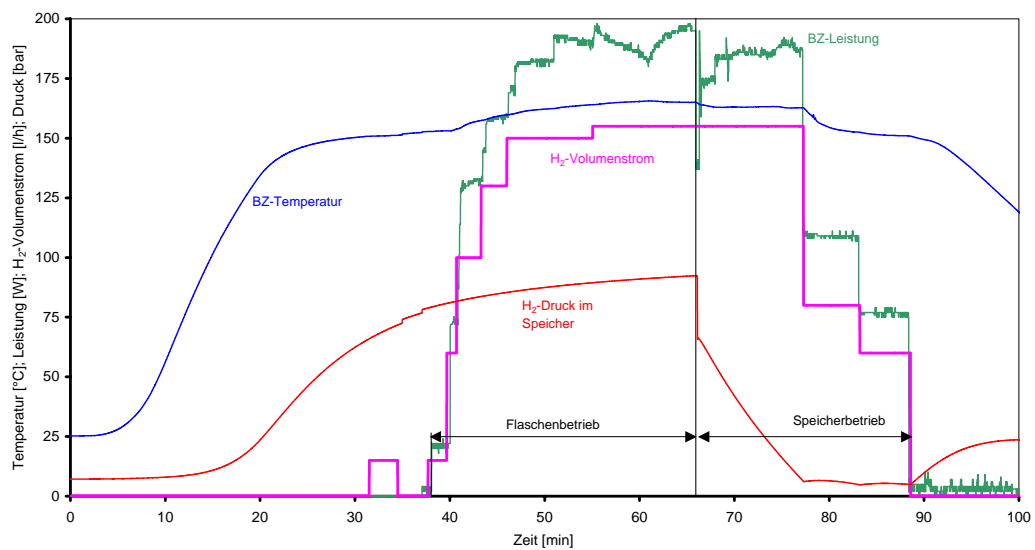


Abbildung A.6: Zeitlicher Verlauf verschiedener Parameter im Betrieb des II. Prototyp mit der HT-PEM Brennstoffzelle

Tabelle A.3: Kennwerte zur Berechnung der Rohrwendel

$Rp_{1,0}$ [N/mm ²] ¹	E [N/mm ²]	S_k [-] ²	S [-] ³	ν [-]	c_1 [-]	c_2 [-]	u [%]
190	191000	3	1,6	0,3	0	0	0

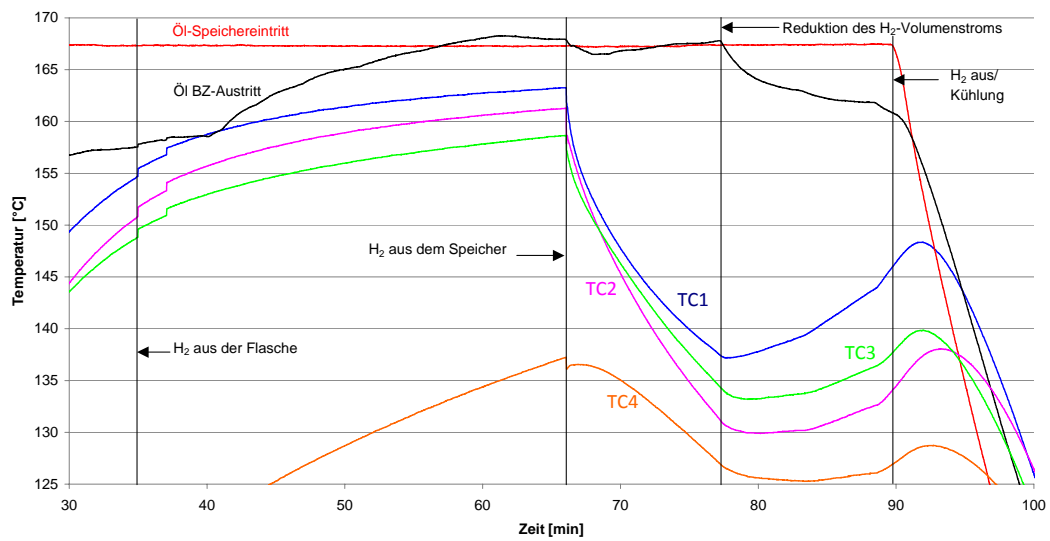
¹ bei 175°C² elastisches Einbeulen³ plastisches Verformen

Abbildung A.7: Ausschnitt der Temperaturverläufe im gekoppelten Speicher-BZ-System

längeren Betrieb höhere Alanatmengen aufweisen. Dazu wurde die Endversion des Speichers entwickelt.

A.6 Endversion des Speichers

Im Bild A.8 sind die Komponenten der Speicherendversion zu sehen. Im nächsten Bild A.9 sind der Speicher und die HT-PEM Brennstoffzelle im Versuchsstand dargestellt. Der Speicher wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht wärmegeklämt. In Abbildungen A.10 und A.11 ist die Endversion des Speichers als Zeichnung sowie die Auflistung der Speicherkomponenten dargestellt.

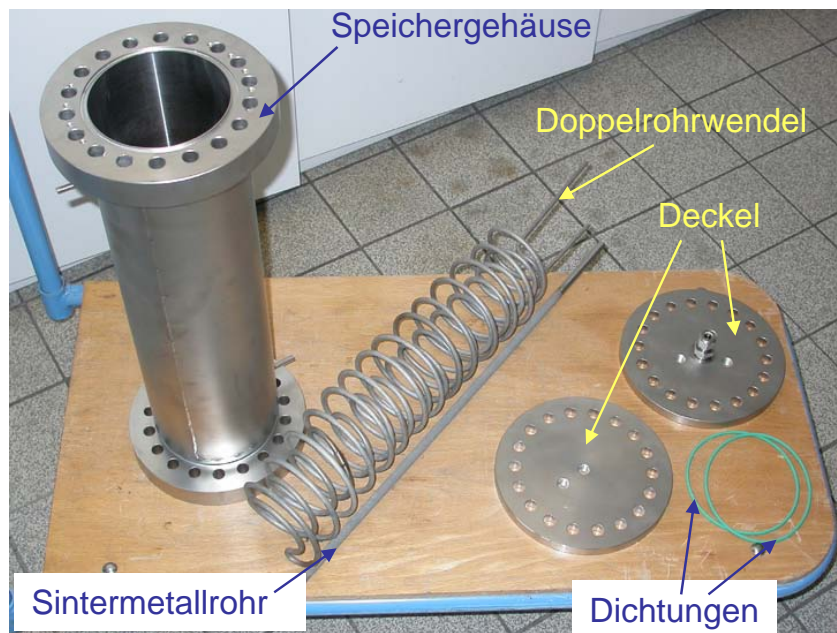


Abbildung A.8: Komponenten der Endversion des H_2 -Speichers

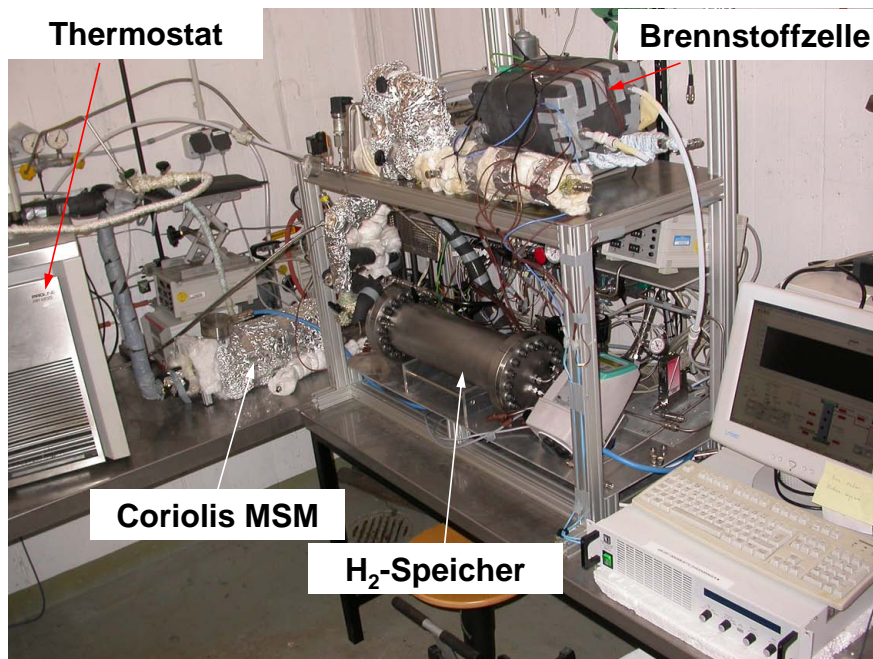


Abbildung A.9: Speicher und HT-PEM Brennstoffzelle integriert im Teststand

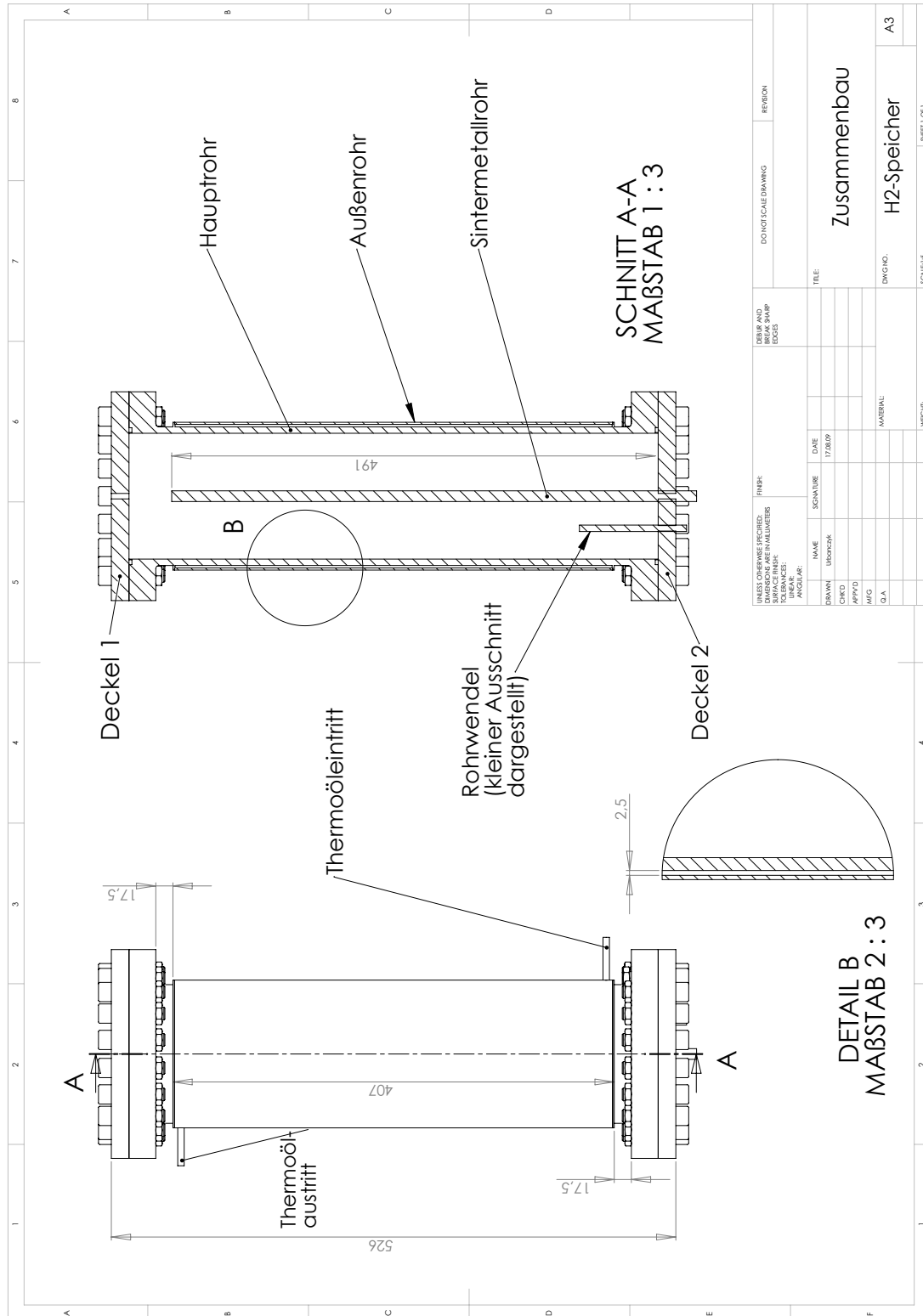
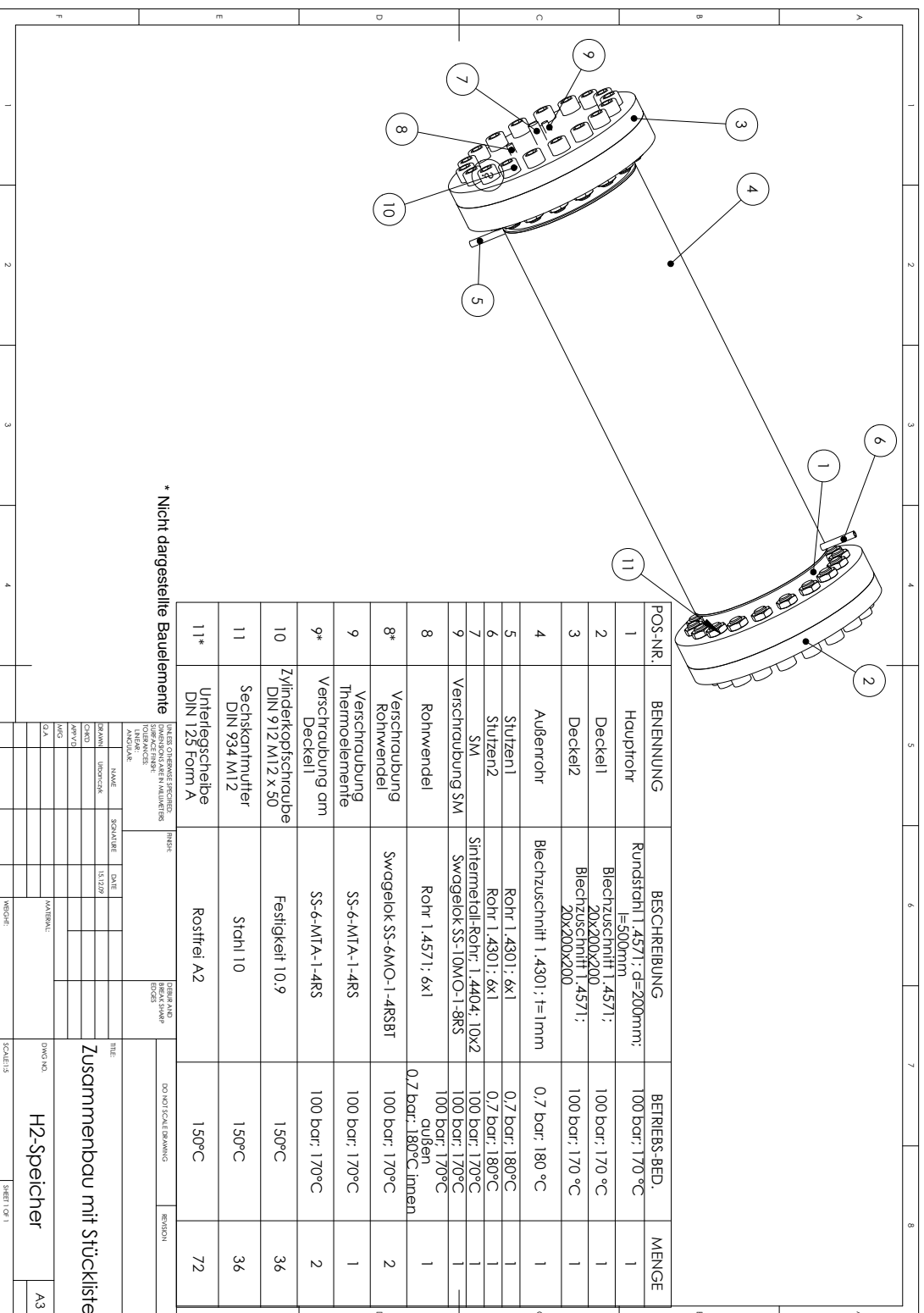


Abbildung A.10: Zeichnung der Endversion des Speichers ohne Rohrwendel



A.7 Aufteilung der Wärmeströme und Reduktion der Speicherkapazität

Zur Aufheizung des Systems wird Wärme einer externen Quelle auf entsprechendem Temperaturniveau benötigt. Durch Wärmezufuhr erhöht sich die Temperatur des Systems, dabei desorbiert Wasserstoff im Speicher und der Druck steigt. Unter der Voraussetzung, dass keine Wärmeverluste an die Umgebung stattfinden können, kann die Bilanzgleichung für die Wärmen im Speicher² aufgestellt werden:

$$Q_{Quelle} = Q_{Erwärmung} + Q_{Reaktion} \quad (A.5)$$

Der erste Term der Gleichung wird durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik ohne Verrichtung von Arbeit bestimmt:

$$Q_{Erwärmung} = m_{Speicher} \cdot c_{Speicher} \cdot (t_{\omega} - t_{\alpha}) \quad (A.6)$$

Die Speichermasse ergibt sich aus der Summe der Speichermaterialmasse und der Behältermasse. Die Anfangstemperatur t_{α} beträgt 20°C und die Endtemperatur t_{ω} wird variiert. Die spezifische Wärmekapazität des Speichers setzt sich aus den spezifischen Wärmekapazitäten des Speichermaterials und des Behälters zusammen, multipliziert mit den entsprechenden Massenanteilen beider Komponenten im Speicher:

$$c_{Speicher} = \frac{m_{NaAlH_4}}{m_{NaAlH_4} + m_{1.4571}} \cdot c_{NaAlH_4} + \frac{m_{1.4571}}{m_{NaAlH_4} + m_{1.4571}} \cdot c_{1.4571} \quad (A.7)$$

Der zweite Term in Gleichung A.5 $Q_{Reaktion}$ wird nach folgender Beziehung bestimmt:

$$Q_{Reaktion} = n_{H_2} \cdot \Delta^R H_{NaAlH_4} \quad (A.8)$$

Die entwickelte H_2 -Menge n_{H_2} wird bestimmt aus der idealen Gasgleichung, die mit dem Realgasfaktor $Z = f(p, T)$ [Dom89] korrigiert wird, und der Molmasse für Wasserstoff $n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}}$.

$$m_{H_2} = \frac{p_{Eq} \cdot V_{Poren}}{Z \cdot R_{H_2} \cdot T_{\omega}} \quad (A.9)$$

²Für die Brennstoffzelle kann auf Grund der unterschiedlichen Komponenten mit unbestimmten Massenanteilen und spez. Wärmekapazitäten keine Bilanz aufgestellt werden.

Das Porenvolumen V_{Poren} wird bei angenommener Porosität des Speichermaterials von $\epsilon = 65\%^3$ nach Gleichung A.10 berechnet

$$V_{Poren} = V_{i, \text{Behälter}} \cdot \epsilon \quad (\text{A.10})$$

Der Gleichgewichtsdruck p_{Eq} wird nach dem erstellten Polynom (Gl. A.11) in Abhängigkeit von der Aufheizendtemperatur t_ω im Temperaturbereich $100 \div 150^\circ\text{C}$ berechnet.

$$p_{Eq} = 1,7083331753 \cdot 10^{-6} \cdot t_\omega^4 - 7,6231475921 \cdot 10^{-4} \cdot t_\omega^3 + 0,131684716 \cdot t_\omega^2 - 9,6319270737 \cdot t_\omega + 255,8942912828 \quad (\text{A.11})$$

Die Zusammenstellung der einzelnen Werte, die notwendig sind, um die Wärmemengen während der Aufheizphase zu berechnen, gibt die Tabelle A.4 wieder. In Abbil-

Tabelle A.4: Berechnungswerte zur Bestimmung des Wärmebedarfs und Reduzierung der Speicherkapazität bei Aufheizung des Speichers mit gespeichertem Wasserstoff

Behältermasse $m_{\text{Behälter}}$ [kg]	30
Behälterinnenvolumen $V_{i, \text{Behälter}}$ [l]	5,1
Alanatmasse m_{NaAlH_4} [kg]	$2676,8 \cdot 10^{-3}$
spez. Wärmekapazität des Stahls $c_{1,4571}$ [J/kg·K]	500
spez. Wärmekapazität von Alanat c_{NaAlH_4} [J/kg·K]	1500
Porosität von Alanat $\epsilon_{\text{NaAlH}_4}$ [–]	0,65
Reaktionswärme der ersten Desorptionsstufe $\Delta^R H_{\text{NaAlH}_4}$ [kJ/mol]	37
Molmasse von H_2 \tilde{M}_{H_2} [g/mol]	2,01588
Heizwert von H_2 H_{u, H_2} [kJ/mol]	241,83

dung A.12 sind die Wärmen $Q_{\text{Erwärmung}}$ und Q_{Reaktion} sowie deren Summe dargestellt. Der Anteil der Wärme, die benötigt wird, um den Behälter und das Speichermaterial auf die entsprechende Temperatur zu bringen, ist deutlich höher, als die Wärme, die zwangsweise bei dieser Temperatur zur Freisetzung des Wasserstoffs führt. In diesem Diagramm ist außerdem die sich ergebende H_2 -Speicherkapazität aufgetragen, wenn die erforderliche Wärmemenge durch das Verbrennen des Wasserstoffs (s. H_{u, H_2} in Tabelle) aus dem Speicher bereitgestellt würde. Es muss davon ausgegangen werden, dass im Normallfall keine Hilfswärmequellen zu Verfügung stehen und dann die Aufheizendtemperatur so niedrig wie möglich gehalten werden muss.

³Eigene Porositätsmessungen des Alanats im beladenen Zustand ergaben auch ungefähr diesen Wert.

Die Aufheizung bis auf 150°C verursacht dann die Reduktion der Speicherkapazität von hier mit maximal angenommenen 3,35% auf 2,5%. Diese Berechnungen wurden durchgeführt unter der Annahme, dass bei der Aufheizung nur die erste Reaktionsstufe abläuft, keine Wärmeverluste an die Umgebung stattfinden und sich während der Erwärmung eine homogene Temperaturverteilung einstellt. In Abbildung A.13

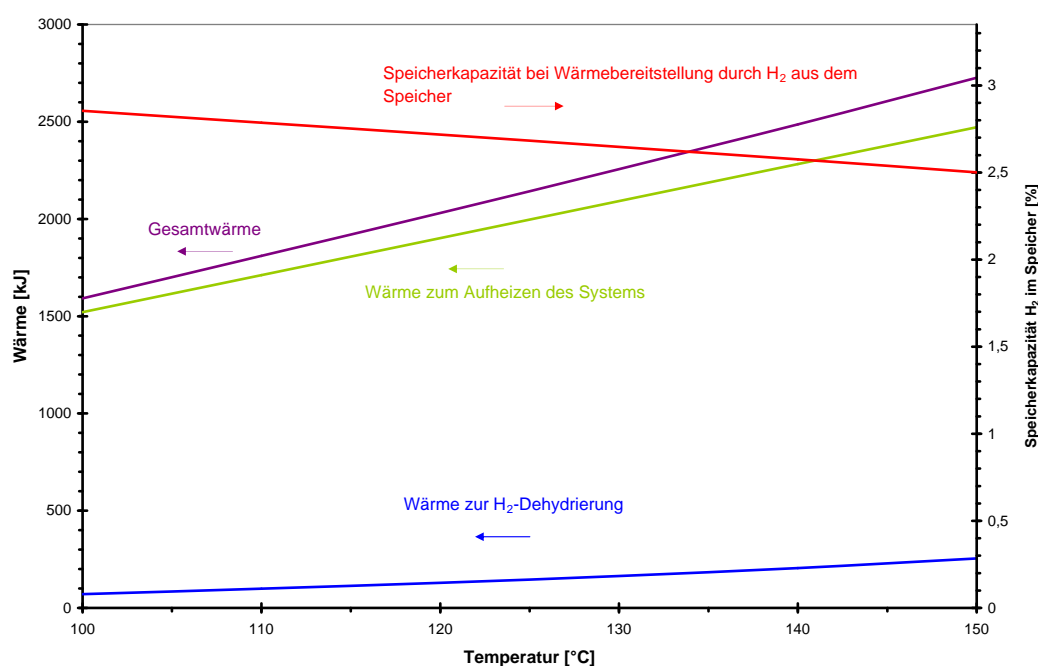


Abbildung A.12: Aufteilung der Wärmeströme und Reduktion der Speicherkapazität während der Aufheizung des Speichers mit Wasserstoff

ist die berechnete H_2 -Masse, die sich aus dem Speichermaterial entwickelt, während der Aufheizphase dargestellt. Die nach oben genannten Bedingungen berechnete Masse des Gases wurde auf der rechten Ordinate dargestellt als Anteil der höchsten, im ersten Versuch erreichten H_2 -Masse von 81,5 g. Bei Aufheizung des Systems auf 150°C mittels einer Fremdheizquelle, wie z.B. durch ein Thermostat, beträgt der Anteil der praktisch „kostenlosen“ H_2 -Menge ohne Auskopplung der Reaktionswärme aus der Brennstoffzelle ca. 17%.

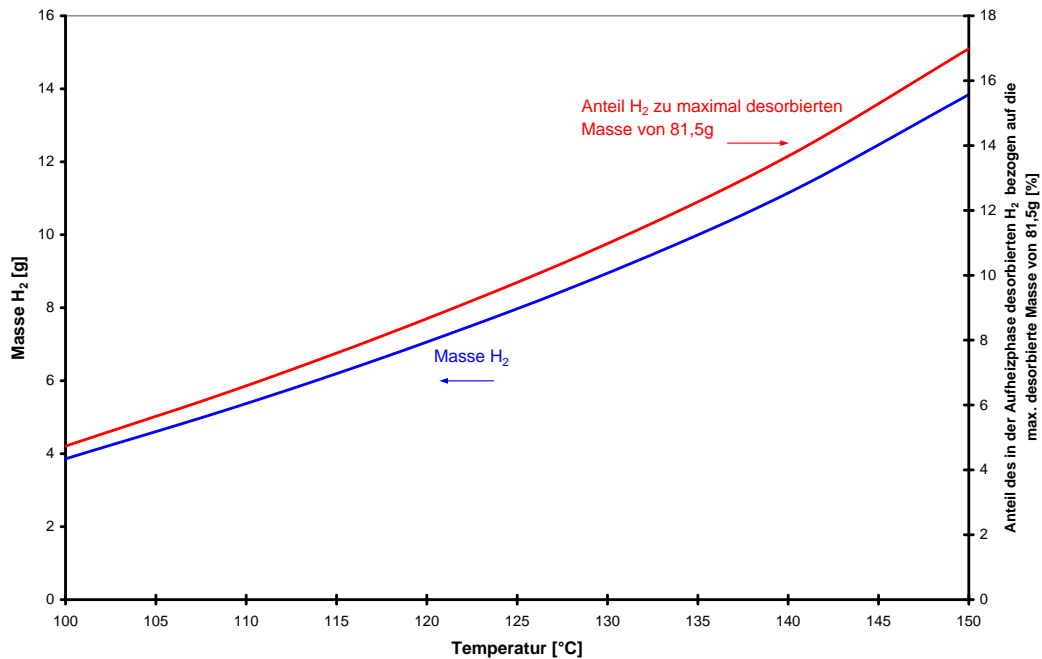


Abbildung A.13: Entwickelte H_2 -Masse in der Aufheizphase

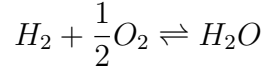
A.8 Wärmerückgewinnung aus der Kathodenabluft

Die Kathodenabluft⁴ weist Enthalpie auf, die zur Aufheizung der Zuluft in einem Wärmeübertrager genutzt werden kann. Zur Abschätzung dieses Potentials werden einige Annahmen bzw. Vereinfachungen getroffen:

- die Ablufttemperatur entspricht der gemessenen Temperatur am BZ-Gehäuse
- H_2 wird an der Anode vollständig umgesetzt
- es kommt zur vollständigen Bildung von H_2O an der Kathode
- es findet keine Diffusion des gebildeten Wassers und der Gase in Richtung Anode statt
- es findet vollständiger Abtransport der Dampfphase im idealen Gasgemisch, bestehend aus N_2 und nicht umgesetzten O_2 , statt
- die Zuluft besteht nur aus den Komponenten O_2 und N_2
- die Bezugstemperatur ist 0°C

⁴Hier werden die Stoffströme mit -Luft bezeichnet, obwohl die Abluft keineswegs typische Konzentrationen der Luftkomponenten O_2 und N_2 aufweist.

Die Annahme des fehlenden Transports der Gase und des Wassers von der Kathode hin zur Anode wurde auch z.B. bei Siegel et al. [SBH11] bei der Modellierung und Simulation einer HT-PEM Brennstoffzelle gemacht. Die Bildungsreaktion von Wasser folgt der stöchiometrischen Reaktionsgleichung:



Daraus ergibt sich der Massenstrom des gebildeten Wassers zu:

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{H_2} \cdot \left(1 + 0,5 \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_{H_2}} \right) \quad (A.12)$$

Ein entsprechender Massenstrom des Sauerstoffs $\dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{H_2} \cdot 0,5 \cdot \frac{\tilde{M}_{O_2}}{\tilde{M}_{H_2}}$ wird für die Wasserbildung benötigt, und damit reduziert sich der Massenstrom der Zuluft, die laut Annahmen nur aus O_2 und N_2 besteht. Die Enthalpie der Abluft wird auf der Grundlage der Berechnung der Enthalpie für feuchte Luft nach Baehr [BK09] berechnet mit dem Unterschied, dass die Enthalpie auf die Masse von N_2 bezogen wird, die sich bei der Umströmung der Kathode nicht ändert, und die Wärmekapazitäten der Bestandteile N_2 und O_2 separat betrachtet werden und nicht wie bei Baehr zusammen als Wärmekapazität von trockener Luft aufgefasst wurden. Die spezifische Enthalpie der Abluft beträgt dann:

$$h_{(t_{BZ}, X_{N_2})} = \bar{c}_{p, N_2}^0 \cdot t_{BZ} + \frac{\xi_{O_2}}{\xi_{N_2}} \cdot \bar{c}_{p, O_2}^0 \cdot t_{BZ} + X_{N_2} \cdot (\Delta h_v + \bar{c}_{p, H_2O}^0 \cdot t_{BZ}) \quad (A.13)$$

Die Wasserbeladung X_{N_2} im Stickstoffstrom wird nach Gleichung A.14 bestimmt:

$$X_{N_2} = \frac{R_{N_2}}{R_W} \cdot \frac{p_W}{p - (p_W + p_{O_2})} \quad (A.14)$$

Die Stoffwerte, wie die spezifischen Gaskonstanten R , die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten \bar{c}_p^0 bei den entsprechenden Temperaturen sowie die Verdampfungsenthalpie des Wassers Δh_v ⁵ werden aus Baehr [BK09] oder aus dem VDI-Wärmeatlas [VDI06] herangezogen. Die spezifischen Wärmekapazitäten für N_2 , O_2 und H_2O werden bei vorliegender Temperatur und dem Gesamtdruck von 1 bar bestimmt. Die entsprechenden Partialdrücke zur Berechnung der Wasserbeladung in Gleichung A.14 werden aus den jeweiligen Massenanteilen x_i und Molmassen \tilde{M}_i und der Molmasse des Gasgemischs \tilde{M} ermittelt.

$$p_i = p \cdot x_i \cdot \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_i} \quad (A.15)$$

⁵bei 0°C

Die Enthalpie der Abluft nach der Wärmeübertragung, die dann zur Fortluft wird, kann nach Gleichung A.16 berechnet werden.

$$h_{(t_U, X_{s, N_2})} = \bar{c}_{p, N_2}^0 \cdot t_U + \frac{x_{O_2}}{x_{N_2}} \cdot \bar{c}_{p, O_2}^0 \cdot t_U + X_{s, N_2} \cdot (\Delta h_v + \bar{c}_{p, H_2O}^0 \cdot t_U) + (X_{N_2} - X_{s, N_2}) \cdot c_W \cdot t_U \quad (A.16)$$

In obiger Gleichung A.16 wird die Wasserbeladung X_{s, N_2} analog zu Gleichung A.14 berechnet, in der jedoch der Partialdruck des Wasserdampfs durch den Sättigungsdampfdruck $p_{W, satt}$ bei Umgebungstemperatur ersetzt wird. Der Sättigungsdampfdruck kann z.B. nach der Antoine-Gleichung [BK09] im entsprechenden Temperaturbereich bestimmt werden. In Gleichung A.16 kommt noch die Enthalpie des flüssigen Wassers in Bezug auf 0°C hinzu. Die Abluft hat dann theoretisch maximal ein Wärmestrompotential von:

$$\dot{Q}_{Abluft} = \left(h_{(t_{BZ}, X_{N_2})} - h_{(t_U, X_{s, N_2})} \right) \cdot \dot{m}_{N_2} \quad (A.17)$$

Der Wärmestrom, der auf die Zuluft übertragen wird, kann nach Gleichung A.18 ermittelt werden:

$$\dot{Q}_{Zuluft} = \dot{m}_{Zuluft} \cdot c_{p, Luft} \cdot (T_{aus} - T_{ein}) \quad (A.18)$$

Die Größen \dot{m}_{Zuluft} und die Temperatur wurden vom Messprogramm ausgegeben und die spezifische Wärmekapazität kann der Literatur [BK09] entnommen werden.

A.9 Stoffwerte

A.9.1 Gleichgewichtskurve des Alanats

Die entwickelten Polynome A.19 (im Bereich 30 ÷ 180°C) und A.20 (im Bereich 100 ÷ 240°C) stellen den Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für die entsprechende erste und zweite Reaktionsstufe nach Reaktionsgleichung 2.10 dar.

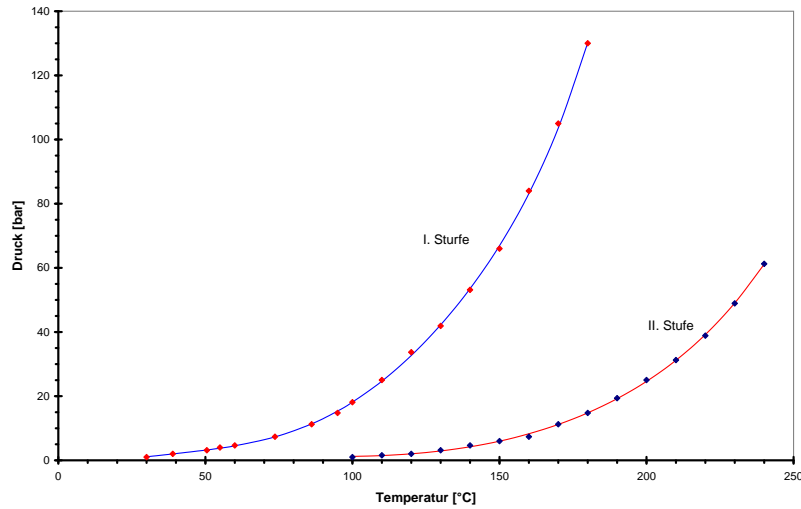
$$\begin{aligned} p_{eq, I. Stufe} = & -0,0123539522 - 0,1537647925 \cdot t + 0,0129221168 \cdot t^2 - \\ & - 3,1518678696 \cdot 10^{-4} \cdot t^3 + 3,7501730669 \cdot 10^{-6} \cdot t^4 - \\ & - 1,93849922910^{-8} \cdot t^5 + 3,832226579210^{-11} \cdot t^6 \end{aligned} \quad (A.19)$$

Tabelle A.5: Gleichgewichtswerte für zwei Phasen des dotierten Natriumalanats

t [°C]	T [K]	$p_{Eq.,NaAlH_4}$ [bar]	$p_{Eq.,Na_3AlH_6}$ [bar]
30	303,15	1	-
51	323,65	3,14	-
60	333,15	4,65	-
100	373,15	18,11	1
120	393,15	33,71	2,01
140	413,15	53,14	4,65
150	423,15	66	6
160	433,15	84	7,36
180	453,15	130	14,78
200	473,15	-	25,03
220	493,15	-	38,87
240	513,15	-	61,26

$$\begin{aligned}
p_{eq,II.Stufe} = & 1,2810252381 \cdot 10^{-6} + 6,6981857584 \cdot 10^{-5} \cdot t + \\
& + 2,1443271018 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 5,1778188051 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 + \\
& + 4,6052550454 \cdot 10^{-7} \cdot t^4 - 1,7045731648 \cdot 10^{-9} \cdot t^5 + \\
& + 2,5261515051 \cdot 10^{-12} \cdot t^6
\end{aligned} \tag{A.20}$$

In Abbildung A.14 sind die Funktionen nach den oben genannten Polynomen sowie die Temperatur-Druck-Werte nach Tabelle A.5 zu sehen.

Abbildung A.14: Funktionen $p = f(t)$ nach den Polynomen A.19 und A.20

A.9.2 Thermoöl UCOTHERM S-15 SA

In Tabelle A.6 sind die Stoffwerte des Thermoöls *UCOTHERM S-15 SA* zu sehen. Die spezifische Wärmekapazität des Thermoöls UCOTHERM S-15 SA kann nach

Tabelle A.6: Stoffwerte des Thermoöls *UCOTHERM S-15 SA*

t [°C]	ρ [kg/m ³]	c [kJ/kg·K]	λ [W/m·K]	η [mPa·s]	Pr [–]
0	1045	1,88	0,16	123,7	1453,5
20	1029	1,93	0,16	40,6	489,7
40	997	1,97	0,16	18	221,6
60	981	2,01	0,159	9,8	123,9
80	965	2,05	0,159	6,3	81,2
100	949	2,13	0,159	4,4	58,9
120	933	2,17	0,159	3,1	42,3
140	917	2,21	0,159	2,4	33,4
160	901	2,25	0,158	1,9	27,1
180	885	2,29	0,158	1,6	23,2
200	869	2,33	0,158	1,3	19,2

dem hier erstellten Polynom A.21 berechnet werden.

$$c_{Öl}(t) = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot t_m^i \quad (\text{A.21})$$

mit:

$$t_m = \frac{t_{i,ein} + t_{i,aus}}{2} \quad (\text{A.22})$$

Die mittlere Öltemperatur t_m wird aus den gemessenen Temperaturen im Eintritt $t_{i,ein}$ bzw. im Austritt $t_{i,aus}$ der entsprechenden Systemkomponente nach Abbildung 4.13 berechnet. Die Polynomkoeffizienten⁶ a_i können der Tabelle A.7 entnommen werden.

Tabelle A.7: Koeffizienten des Polynoms zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Thermoöl

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
1856,6663	5,5811	-0,1279	$1,8759 \cdot 10^{-3}$	$-1,1334 \cdot 10^{-5}$	$1,8759 \cdot 10^{-8}$

⁶Die Koeffizienten wurden aus dem Stoffdatenblatt der Firma FRAGOL mit Hilfe eines mathematischen Programms berechnet.

A.10 Untersuchung des Speichermaterials nach Beendigung der Tests

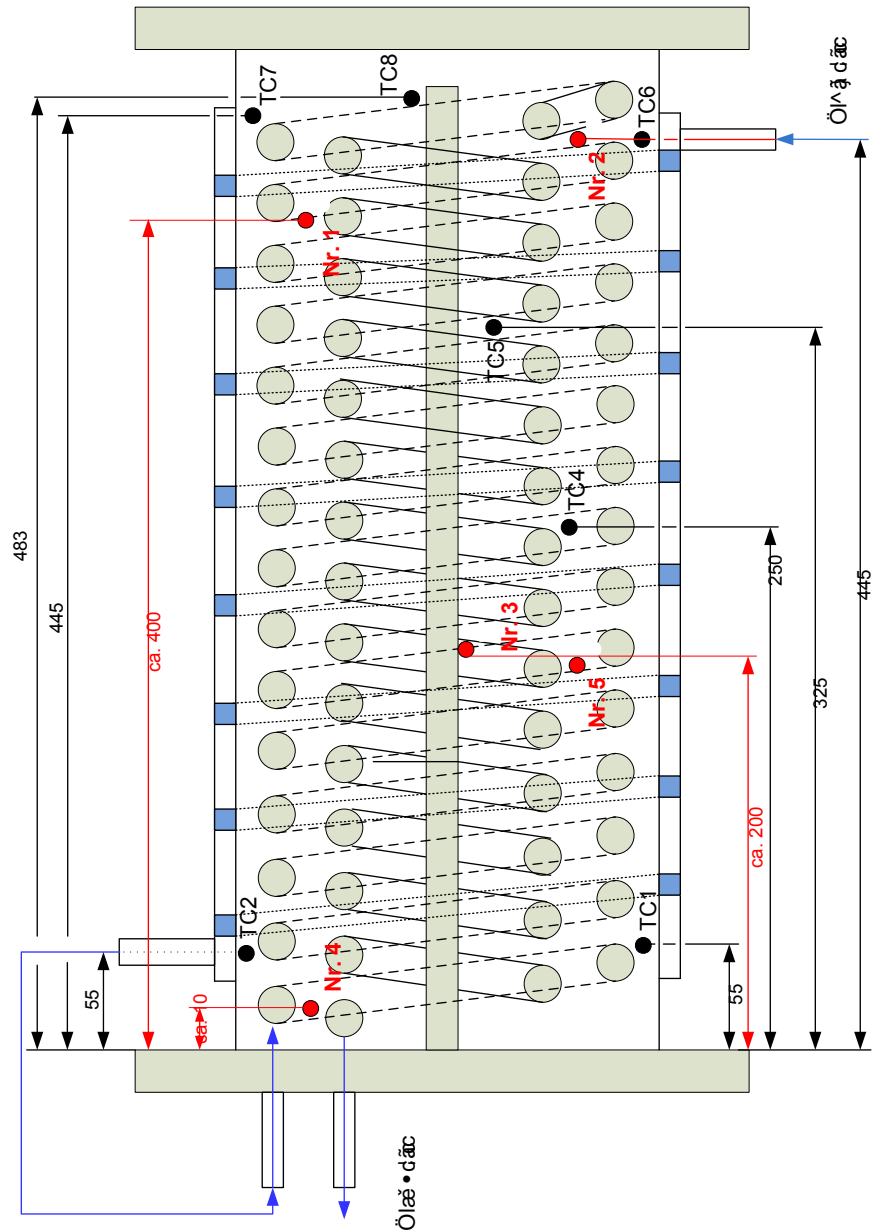


Abbildung A.15: Lage der Speichermaterialentnahmestellen nach Beendigung der Experimente

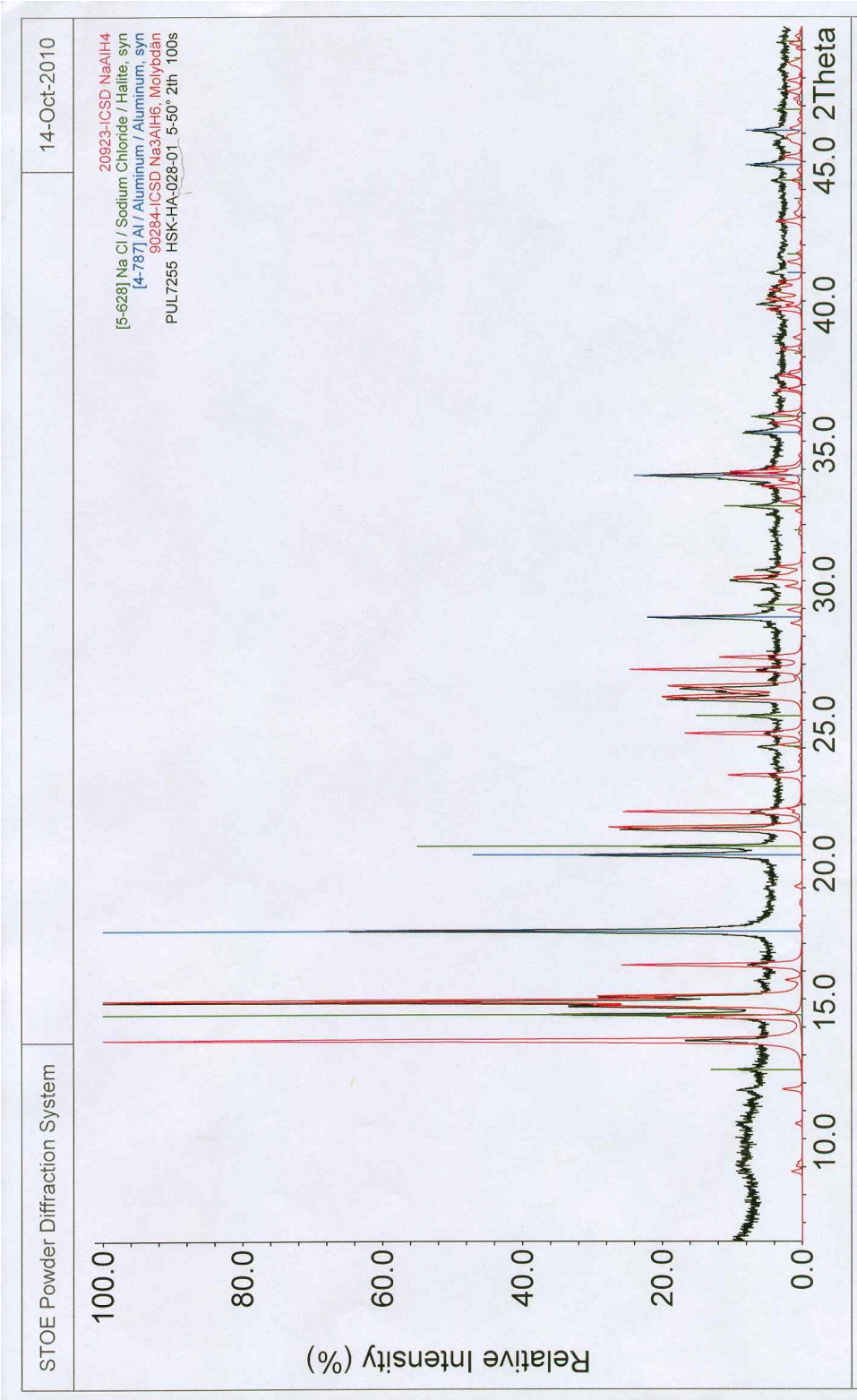


Abbildung A.16: Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 1

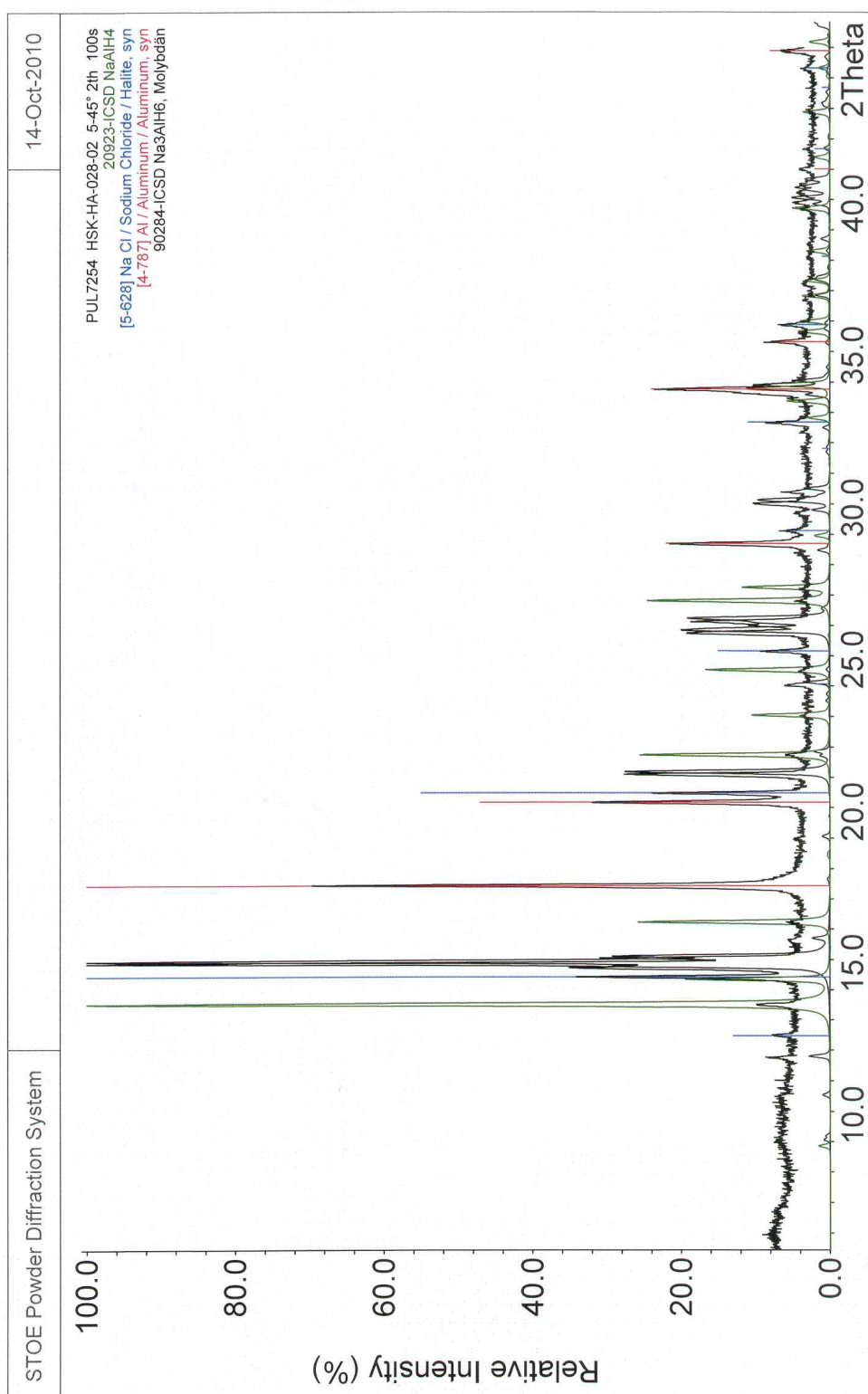


Abbildung A.17: Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 2

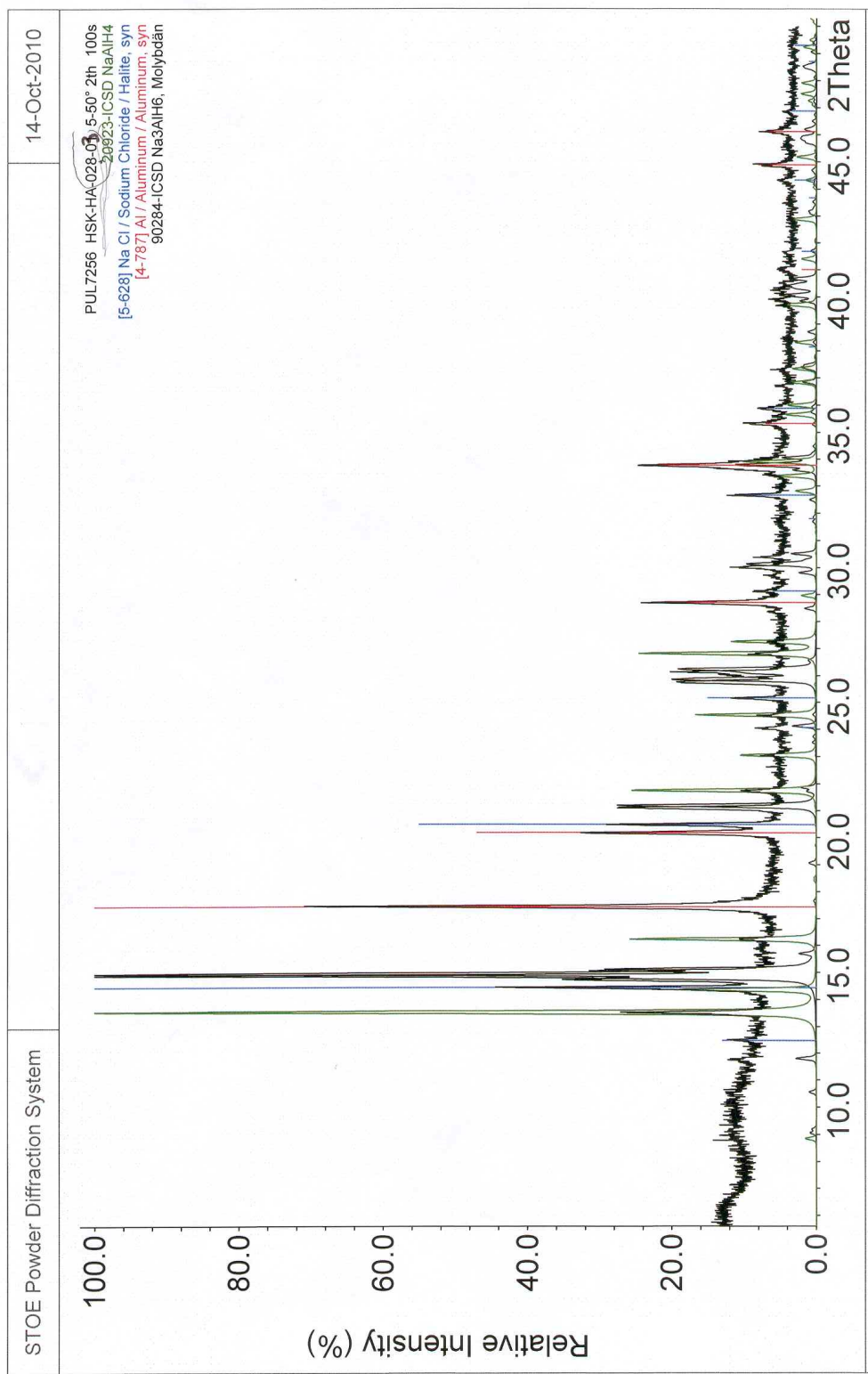


Abbildung A.18: Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 3

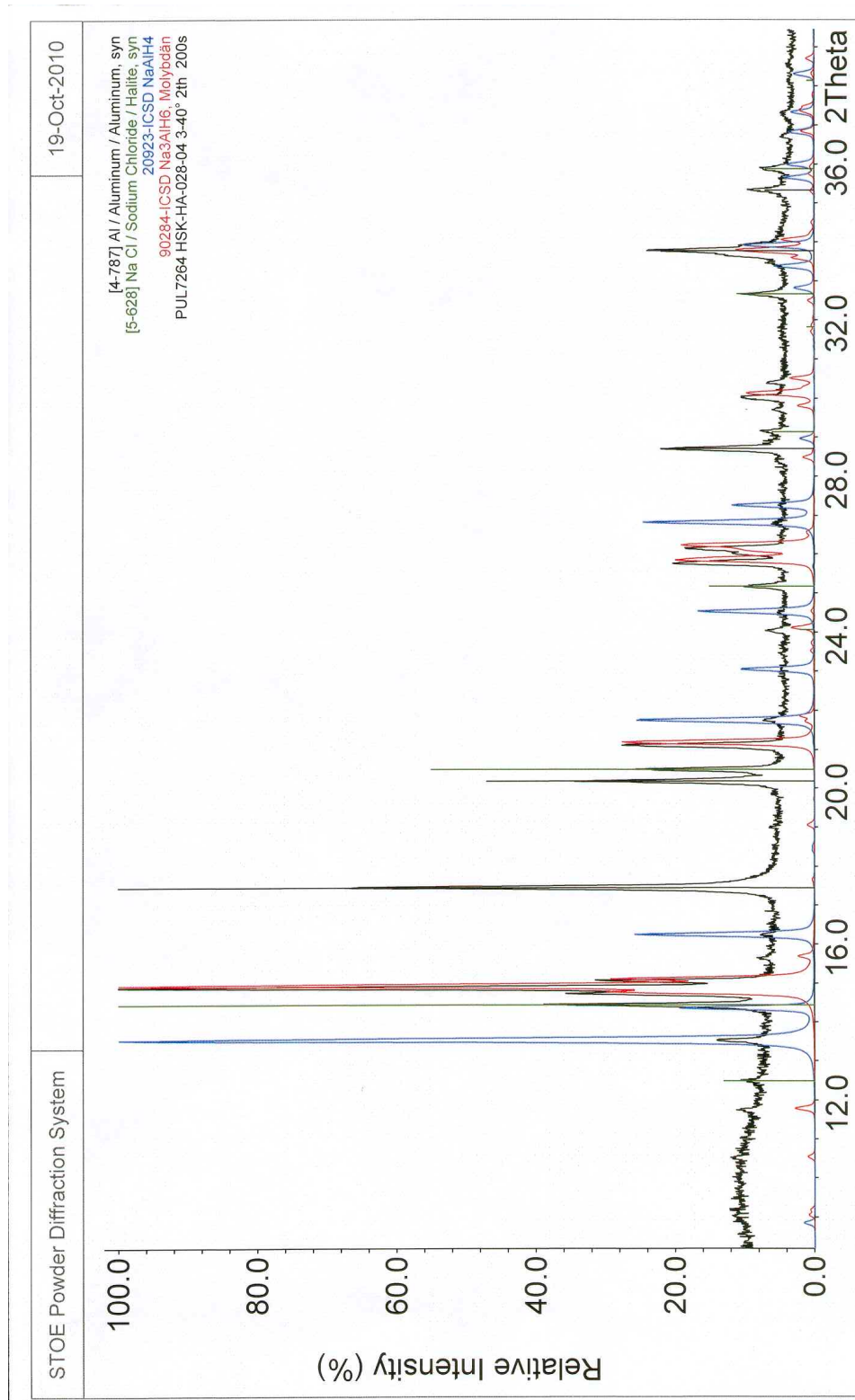


Abbildung A.19: Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 4

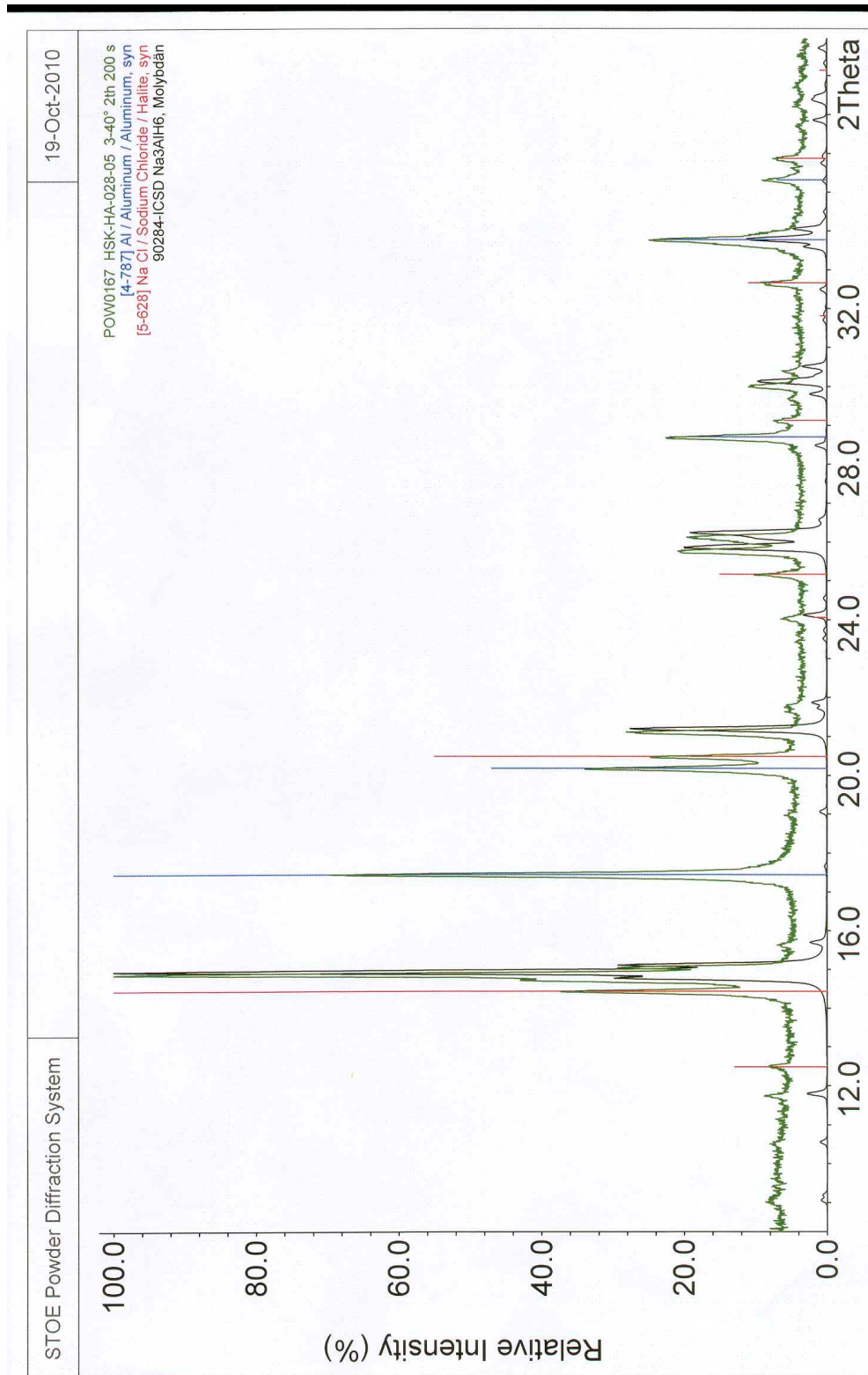


Abbildung A.20: Diffraktogramm des Speichermaterials an der Entnahmestelle 5

Literaturverzeichnis

- [AELLO⁺10] Salvador M. Aceves, Francisco Espinosa-Loza, Elias Ledesma-Orozco, Timothy O. Ross, Andrew H. Weisberg, Tobias C. Brunner, and Oliver Kircher. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3):1219–1226, 2010.
- [Aki10] E. Akiba. Metal hydrides. In D. Stolten, editor, *Hydrogen and Fuel Cells*, chapter Storages, pages 395–413. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [Ant03] D. L. Anton. Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified $NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:400–404, 2003.
- [AS11] Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat). Erneuerbare Energien 2010. Technical report, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011.
- [AWW91] Ming Au, Jing Wu, and Qi-Dong Wang. Some engineering methods for eliminating deformation and expansion damage of hydride storage containers. *Journal of the Less Common Metals*, 172-174, Part 3(0):1168 – 1174, 1991.
- [BBM⁺00] Borislav Bogdanovic, Richard A. Brand, Ankica Marjanovic, Manfred Schwickardi, and Joachim Tölle. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 302(1-2):36 – 58, 2000.
- [BEFS07] B. Bogdanovic, U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth. Complex aluminum hydrides. *Scripta Materialia*, 56(10):813 – 816, 2007.

- [BFG⁺03] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, M. Germann, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, and B. Zibrowius. Investigation of hydrogen discharging and recharging processes of Ti-doped $NaAlH_4$ by X-ray diffraction analysis (XRD) and solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 350(1-2):246 – 255, 2003.
- [BFP⁺09] Borislav Bogdanovic, Michael Felderhoff, Andre Pommerin, Ferdi Schüth, Nick Spielkamp, and Arne Stark. Cycling properties of Sc- and Ce-doped $NaAlH_4$ hydrogen storage materials prepared by the one-step direct synthesis method. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2):383–386, 2009.
- [BFS08] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, and F. Schüth. Complex hydrides. In A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, editors, *Hydrogen as a future energy carrier*, chapter Hydrogen Storage, pages 211–237. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [BFS09] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, and G. Streukens. Hydrogen storage in complex metal hydrides. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(2):183–196, 2009.
- [BGF⁺10] A. Borgschulte, R. Gremaud, O. Friedrichs, P. Maunon, A. Remhof, and A. Züttel. Complex hydrides. In D. Stolten, editor, *Hydrogen and Fuel Cells*, chapter Storages, pages 415–429. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [BGHA11] Maha Bhourri, Jacques Goyette, Bruce J. Hardy, and Donald L. Anton. Sensitivity study of alanate hydride storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1):621 – 633, 2011.
- [BH87] O. Bernauer and C. Halene. Properties of metal hydrides for use in industrial applications. *Journal of the Less Common Metals*, 131(1-2):213 – 224, 1987.
- [BHF⁺10] J. Burfeind, Ch. Hesske, M. Felderhoff, K. Hauschild, S. Peil, and R. Urbanczyk. Entwicklung eines portablen Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem Metallhydridspeicher. Abschlussbericht AiF FV Nummer: 247, VEU, 2010.

- [BJ80] J. Bockris and E.W. Justi. *Wasserstoff -Energie für alle Zeiten*. Udo Pfriemer Verlag München, 1980.
- [BK09] H. D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [Bol95] C. J. Bolinder. The Effect of Torsion on the Bifurcation Structure of Laminar Flow in a Helical Square Duct. *Journal of Fluids Engineering*, 117(2):242–248, 1995.
- [Bro85] J. Brose. *Beitrag zum Festigkeits- und Sicherheitsverhalten von Hydridspeicherelementen unter dem speziellen Aspekt der Volumendehnung des eingesetzten Speichermaterials bei der Wasserstoffbeladung*. PhD thesis, Universität Dortmund, 1985.
- [BRS90] Borislav Bogdanovic, Alfred Ritter, and Bernd Spliethoff. Active MgH_2 -Mg Systems for Reversible Chemical Energy Storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(3):223–234, 1990.
- [BRSS95] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff, and K. Strassburger. A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(10):811 – 822, 1995.
- [BS97] Borislav Bogdanovic and Manfred Schwickardi. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254:1–9, 1997.
- [BS08] H. D. Baehr and K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
- [Buc82] Helmut Buchner. *Energiespeicherung in Metallhydriden*. INNOVATIVE ENERGIETECHNIK. Springer, Wien, 1982.
- [BvCFB⁺05] Jose M. Bellosta von Colbe, Michael Felderhoff, Borislav Bogdanovic, Ferdi Schuth, and Claudia Weidenthaler. One-step direct synthesis of a Ti-doped sodium alanate hydrogen storage material. *Chem. Commun.*, 37:4732–4734, 2005.

- [Chr06] M. D. Christopher. Application of the Transient Hot-Wire Technique for Measurement of Effective Thermal Conductivity of Catalysed Sodium Alanate for Hydrogen Storage. Master's thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2006.
- [CLO76] K. C. Cheng, R.-C. Lin, and J.-W. Ou. Fully Developed Laminar Flow in Curved Rectangular Channels. *Journal of Fluids Engineering*, 98(2):41–48, 1976.
- [Ded08] D.E. Dedrick. Thermal properties of hydrogen storage materials. In G. Walker, editor, *Solid-state hydrogen storage. Materials and chemistry*, chapter Solid-state hydrogen storage system design, pages 82–103. Woodhead Publishing Limited; Cambridge England, 2008.
- [DKRG05] D.E. Dedrick, M.P. Kanouff, B.C. Replogle, and K.J. Gross. Thermal properties characterization of sodium alanates. *Journal of Alloys and Compounds*, 389(1-2):299 – 305, 2005.
- [DOE09] Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles. Technical report, US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, 2009.
- [Dom89] T. Domschke. Gleichgewichte und Beladungsgeschwindigkeiten eines Niedertemperaturmetallhydrids. Fortschritt-Berichte VDI, Energieerzeugung Reihe 6 Nr. 233, VDI-Verlag GmbH, 1989.
- [dTUVe02] Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V. AD merckblätter. Technical report, 2002.
- [ea08] W. Leonhard et al. Energiespeicher in Stromversorgungssystemen mit hohem Anteil erneuerbarer Energieträger. Technical report, VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., 2008.
- [EAvH06] U. Eberle, G. Arnold, and R. von Helmolt. Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives. *Journal of Power Sources*, 154(2):456 – 460, 2006.

- [EBM94] R. M. Eason, Y. Bayazitoglu, and A. Meade. Enhancement of heat transfer in square helical ducts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(14):2077 – 2087, 1994.
- [EGD⁺08] N. Eigen, F. Gosch, M. Dornheim, T. Klassen, and R. Bormann. Improved hydrogen sorption of sodium alanate by optimized processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2):310 – 316, 2008.
- [Eis61] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Druckwasserstoffbeständige Stähle. Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 590-61, Verlag Stahleisen m.b.H., 1961.
- [EJ10] Claus Krog Ekman and Soren Hojgaard Jensen. Prospects for large scale electricity storage in Denmark. *Energy Conversion and Management*, 51(6):1140 – 1147, 2010.
- [EKD⁺07] Nico Eigen, Claude Keller, Martin Dornheim, Thomas Klassen, and Rudiger Bormann. Industrial production of light metal hydrides for hydrogen storage. *Scripta Materialia*, 56(10):847–851, 2007.
- [ELMR07] R. Edwards, J.F. Larive, V. Mahieu, and P. Rouveiolles. Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. Report 2c, JRC and EUCAR and CONCAWE, 2007.
- [e.V05] Verein Deutscher Ingenieure e.V. Energiesysteme Kraft-Wärme-Kopplung - Allokation und Bewertung. VDI-Richtlinie 4608 Blatt 2, Verein Deutscher Ingenieure e.V., 2005.
- [FBS47] A. E. Finholt, A. C. Bond, and H. I. Schlesinger. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 69(5):1199–1203, 1947.
- [FCMP06] H. Fellouah, C. Castelain, A. Ould El Moctar, and H. Peerhossaini. A Numerical Study of Dean Instability in Non-Newtonian Fluids. *Journal of Fluids Engineering*, 128(1):34–41, 2006.
- [FCMP08] H. Fellouah, C. Castelain, A. Ould El Moctar, and H. Peerhossaini. Detection of the onset of Dean instability and effects of the rheological

- behavior in non-Newtonian fluids. *Journal of Physics: Conference Series*, 137(1):012023, 2008.
- [FP88] T.B. Flanagan and C.N. Park. Hysteresis in metal hydrides. *Materials Science Forum*, 31:297, 1988.
- [Fra09] J. Franzen. Modellierung und Simulation eines Wasserstoffspeichers auf der Basis von Natriumalanat. Fortschritt-Berichte VDI, Energietechnik Reihe 6 Nr. 583, VDI-Verlag GmbH, 2009.
- [FRCT06] Qi Jia Fu, A. J. Ramirez-Cuesta, and Shik Chi Tsang. Molecular Aluminum Hydrides Identified by Inelastic Neutron Scattering during H_2 Regeneration of Catalyst-Doped $NaAlH_4$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2):711–715, 2006.
- [Fri97] G. Friedlmeier. Charakterisierung von Hochtemperatur-Metallhydriden auf Magnesium-Basis. Fortschritt-Berichte VDI, Grund- und Werkstoffe Reihe 5 Nr. 466, VDI-Verlag GmbH, 1997.
- [fUNuR11] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Erneuerbare Energien in Deutschland - Das Wichtigste im Jahr 2010 auf einen Blick. Technical report, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011.
- [FZ11] Michael Felderhoff and Bodo Zibrowius. Formation of $Al_2H_7^-$ anions - indirect evidence of volatile AlH_3 on sodium alanate using solid-state NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(38):17234–17241, 2011.
- [GGTT00] Karl J. Gross, Steve Guthrie, Satoshi Takara, and George Thomas. In-situ X-ray diffraction study of the decomposition of $NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1-2):270–281, 2000.
- [Gir02] D. Girlich. Funktionelle Bauteile aus offenporigen Metallschäumen. *Konstruktion*, 11/12:46–47, 2002.
- [GMTS02] K.J. Gross, E. Majzoub, G.J. Thomas, and G. Sandrock. Hydride Development for Hydrogen Storage. In *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 2002.

- [Gro93] M. Groll. Reaction beds for dry sorption machines. *Heat Recovery Systems and CHP*, 13(4):341–346, 1993.
- [GTJ02] K. J. Gross, G. J. Thomas, and C. M. Jensen. Catalyzed alanates for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332:683 – 690, 2002.
- [GW06] D. Gleich and R. Weyl. *Apparateelemente, Praxis der sicheren Auslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [Hö4] M. Höhne. Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhydridbasis. Fortschritt-Berichte VDI, Verfahrenstechnik Reihe 3 Nr. 812, VDI-Verlag GmbH, 2004.
- [Hau08] P. Hauschildt. Brennstoffzellen für U-Boote der Klasse 212A. *GWF: Gas-Erdgas*, 149(1):31–35, 2008.
- [HK98] E. Hahne and J. Kallweit. Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: Experimental investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(2):107 – 114, 1998.
- [HK10] B. Hobein and R. Krüger. Hydrogen and fuel cells. In D. Stolten, editor, *Hydrogen and Fuel Cells*, chapter Storages, pages 17–40. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [Huo10] J. Huot. Handbook of hydrogen storage. In M. Hirscher, editor, *Handbook of Hydrogen Storage*, chapter Metal Hydrides, pages 81–116. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [IG95] A. Isselhorst and M. Groll. Two-stage metal hydride heat transformer laboratory model. *Journal of Alloys and Compounds*, 231(1-2):888 – 894, 1995.
- [IKO82] Y. Ishido, M. Kawamura, and S. Ono. Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in a hydrogen atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(2):173 – 182, 1982.
- [Iss94] A. Isselhorst. Dynamik gekoppelter Metallhydrid-Reaktionsbetten. Fortschritt-Berichte VDI, Energieerzeugung Reihe 6 Nr. 306, VDI-Verlag GmbH, 1994.

- [ITY10] G. Ilinn, S. Tarasevich, and A. Yakovlev. Heat transfer in annular channels with flow swirling. *Thermal Engineering*, 57(3):247–251, 2010.
- [Jis10] Michael Jischa. Zivilisationsdynamik: Treiber Technik, Folgen und Konsequenzen. *Heat and Mass Transfer*, 46:1027–1037, 2010.
- [JJJ10] I.P. Jain, Pragya Jain, and Ankur Jain. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2):303–339, 2010.
- [JLH⁺05] J.O. Jensen, Q. Li, R. He, C. Pan, and N.J. Bjerrum. 100-200°C polymer fuel cells for use with NaAlH_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406:653–656, 2005.
- [JR08] R. C. Bowman Jr. and B. W. Rathnakumar. Hydrogen in space application. In A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, editors, *Hydrogen as a future energy carrier*, chapter Applications, pages 381–414. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [JSA75] B. Joseph, E. P. Smith, and R. J. Adler. Numerical treatment of laminar flow in helically coiled tubes of square cross section. Part I. Stationary helically coiled tubes. *AIChE Journal*, 21(5):965–974, 1975.
- [JWC08] C. Jensen, Y. Wang, and M. Y. Chou. Dehydrogenation and rehydrogenation reactions in alanates. In G. Walker, editor, *Solid-state hydrogen storage. Materials and chemistry*, chapter Alanates as hydrogen storage materials, pages 381–419. Woodhead Publishing Limited; Cambridge England, 2008.
- [Kle07a] L. Klebanoff. Materials Go/No-Go Decisions Made Within the Department of Energy Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE). Technical report, Sandia National Laboratories, 2007.
- [Kle07b] H. P. Klein. *Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2007.

- [KLK⁺07] Il-Ho Kim, W. Lee, S. Ko, J. Jang, and H.S. Kim. Application of Open Celled Al in the Alloy Hydride System for Hydrogen Storage. *Advanced Materials Research*, 26-28:881–884, 2007.
- [KRDT09] M. Keding, A. Reissner, P. Dudzinski, and M. Tajmar. Development of a Ti-doped Sodium Alanate Hydrogen Storage System. In *HFC 2009 Conference+Exhibition*, Vancouver, 2009.
- [KT05] O. Kaya and I. Teke. Turbulent forced convection in a helically coiled square duct with one uniform temperature and three adiabatic walls. *Heat and Mass Transfer*, 42(2):129–137, 2005.
- [LB77] G.G. Libowitz and Z. Blank. *Solid Metal Hydrides: Properties Relating to Their Application in Solar Heating and Cooling*, volume 163, chapter 16, pages 271–283. American Chemical Society, Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage edition, 1977.
- [LCRL07] Justo Lobato, Pablo Canizares, Manuel A. Rodrigo, and Jose J. Linares. PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability. *Electrochimica Acta*, 52(12):3910 – 3920, 2007.
- [LCRM00] S. Levesque, M. Ciureanu, R. Roberge, and Theodore Motyka. Hydrogen storage for fuel cell systems with stationary applications – I. Transient measurement technique for packed bed evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(11):1095 – 1105, 2000.
- [LEK⁺09] Gustavo A. Lozano, Nico Eigen, Claude Keller, Martin Dornheim, and Rüdiger Bormann. Effects of heat transfer on the sorption kinetics of complex hydride reacting systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(4):1896 – 1903, 2009.
- [LG04] Weifang Luo and Karl J. Gross. A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 385(1-2):224–231, 2004.
- [LG07] F. Laurencelle and J. Goyette. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14):2957 – 2964, 2007.

- [LHG⁺03] Qingfeng Li, Ronghuan He, Ji-An Gao, Jens Oluf Jensen, and Niels. J. Bjerrum. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12):A1599–A1605, 2003.
- [Lin10] M. Linder. *Automotive Cooling Systems based on Metal Hydrides*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2010.
- [LLLL96] Soo-Geun Lee, Han-Ho Lee, Ki-Young Lee, and Jai-Young Lee. Dynamic reaction characteristics of the tubular hydride bed with large mass. *Journal of Alloys and Compounds*, 235(1):84 – 92, 1996.
- [LM11] G.A. Lozano Martinez. *Development of Hydrogen Storage Systems using Sodium Alanate*. PhD thesis, Zentrum für Material- und Küstenforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, 2011.
- [LRvC⁺10a] Gustavo A. Lozano, Chakkrit Na Ranong, Jose M. Bellosta von Colbe, Rüdiger Bormann, Georg Fieg, Jobst Hapke, and Martin Dornheim. Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (I). Hydrogen absorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13):6763 – 6772, 2010.
- [LRvC⁺10b] Gustavo A. Lozano, Chakkrit Na Ranong, Jose M. Bellosta von Colbe, Rüdiger Bormann, Georg Fieg, Jobst Hapke, and Martin Dornheim. Empirical kinetic model of sodium alanate reacting system (II). Hydrogen desorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14):7539 – 7546, 2010.
- [Luk10] Fred Luks. *Endlich im Endlichen*. Metropolis, 2010.
- [LWD⁺10] Hui Li, Xinhua Wang, Zhaohui Dong, Lou Xu, and Changpin Chen. A study on 70 MPa metal hydride hydrogen compressor. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(2):503 – 507, 2010.
- [Lyn91] Frank E. Lynch. Metal hydride practical applications. *Journal of the Less Common Metals*, 172-174(Part 3):943 – 958, 1991.

- [Mat07] J. Matics. *Betriebliche Modellierung, Auslegung und Management von dezentralen Energiesystemen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [MATA07] D.A. Mosher, S. Arsenault, X. Tang, and D.L. Anton. Design, fabrication and testing of $NaAlH_4$ based hydrogen storage systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447:707–712, 2007.
- [MDA⁺09] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah. Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23):9393 – 9401, 2009.
- [MH09] D. Mori and K. Hirose. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10):4569–4574, 2009.
- [MPI] Persönliche Mitteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr.
- [MR06] Brendan D. MacDonald and Andrew M. Rowe. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 161(1):346 – 355, 2006.
- [MR10] P. Muthukumar and S. Venkata Ramana. Study of heat and mass transfer in $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ during desorption of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19):10811 – 10818, 2010.
- [MTA⁺06] D. Mosher, X. Tang, S. Arsenault, B. Laube, M. Cao, R. Brown, S. Saitta, and J. Costello. High Density Hydrogen Storage System Demonstration Using $NaAlH_4$ Complex Compound Hydrides. Report to the U.S. Department of Energy (DOE), United Technologies Research Center, East Hartford, Connecticut, December 2006.
- [MYNT02] M. Morinaga, H. Yukawa, K. Nakatsuka, and M. Takagi. Roles of constituent elements and design of hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332:20–24, 2002.

- [NRHF⁺09] C. Na Ranong, M. Höhne, J. Franzen, J. Hapke, G. Fieg, M. Dornheim, N. Eigen, J. M. Bellosta von Colbe, and O. Metz. Concept, design and manufacture of a prototype hydrogen storage tank based on sodium alanate. *Chemical Engineering & Technology*, 32(8):1154–1163, 2009.
- [NYYM99] K. Nakatsuka, M. Yoshino, H. Yukawa, and M. Morinaga. Roles of the hydride forming and non-forming elements in hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295:222 – 226, 1999.
- [ONE⁺07] Shin-ichi Orimo, Yuko Nakamori, Jennifer R. Eliseo, Andreas Züttel, and Craig M. Jensen. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews*, 107(10):4111–4132, 2007.
- [PD94] M. Pons and P. Dantzer. Determination of thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19(7):611 – 616, 1994.
- [PHTH06] H. Pommer, P. Hauschildt, R. Teppner, and W. Hartung. Außenluftunabhängiges Antriebsystem für Uboote. Techforum Heft 1, Thyssen-Krupp AG, Düsseldorf, 2006.
- [Pop10] M. Popp. *Speicherbedarf einer Stromversorgung mit erneuerbaren Energien*. PhD thesis, Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2010.
- [PRR02] D. G. Prabhanjan, G. S. V. Raghavan, and T. J. Rennie. Comparison of heat transfer rates between a straight tube heat exchanger and a helically coiled heat exchanger. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 29(2):185 – 191, 2002.
- [PWJ⁺09] P. Pfeifer, C. Wall, O. Jensen, H. Hahn, and M. Fichtner. Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8):3457–3466, 2009.
- [QN88] S. Qian and D.O. Northwood. Hysteresis in metal-hydrogen systems: a critical review of the experimental observations and theoretical models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 13(1):25 – 35, 1988.

- [Rö1] F. Röhl. Entwicklung, experimentelle Erprobung und Simulation thermochemischer Wasserstoffkompressoren auf der Basis von Metallhydriden. Fortschritt-Berichte VDI, Verfahrenstechnik Reihe 3 Nr. 707, VDI-Verlag GmbH, 2001.
- [Rei98] A. Reiser. *Untersuchung der Systeme Mg/MgH₂ und Mg – Fe / Mg₂FeH₆ als Wärmespeichermaterialien in einem Temperaturbereich um 500°C*. PhD thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.
- [SBBT06] F. Seland, T. Berning, B. Borresen, and R. Tunold. Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte. *Journal of Power Sources*, 160(1):27 – 36, 2006.
- [SBF04] F. Schüth, B. Bogdanovic, and M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Commun.*, 2004(20):2249–2258, 2004.
- [SBFS06] Guido Streukens, Borislav Bogdanovic, Michael Felderhoff, and Ferdi Schüth. Dependence of dissociation pressure upon doping level of Ti-doped sodium alanate-a possibility for thermodynamic tailoring of the system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(24):2889–2892, 2006.
- [SBH⁺04] Sesha S. Srinivasan, Hendrik W. Brinks, Bjorn C. Hauback, Dalin Sun, and Craig M. Jensen. Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 377(1-2):283–289, 2004.
- [SBH11] C. Siegel, G. Bandlamudi, and A. Heinzl. Systematic characterization of a PBI/H₃PO₄ sol-gel membrane–Modeling and simulation. *Journal of Power Sources*, 196(5):2735 – 2749, 2011.
- [Sch09a] Louis Schlapbach. Technology: Hydrogen-fuelled vehicles. *Nature*, 460(7257):809–811, 2009.
- [Sch09b] F. Schüth. Challenges in hydrogen storage. *The European Physical Journal - Special Topics*, 176:155–166, 2009.

- [SGT02a] G. Sandrock, K. Gross, and G. Thomas. Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates. *Journal of Alloys and Compounds*, 339(1-2):299–308, 2002.
- [SGT⁺02b] G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas, C. Jensen, D. Meeker, and S. Takara. Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332:696 – 701, 2002.
- [SKG03] Ana Rodriguez Sanchez, Hans-Peter Klein, and Manfred Groll. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(5):515 – 527, 2003.
- [SLDH07] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9):1121–1140, 2007.
- [SP09] T. Sreenivasulu and B.V.S.S.S. Prasad. Flow and heat transfer characteristics in an annulus wrapped with a helical wire. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(7):1377 – 1391, 2009.
- [SS12] Sampo Soimakallio and Laura Saikku. CO_2 emissions attributed to annual average electricity consumption in OECD (the Organisation for Economic Co-operation and Development) countries. *Energy*, 38(1):13 – 20, 2012.
- [SSCJ04] Dalin Sun, Sesha S. Srinivasan, Guorong Chen, and Craig M. Jensen. Rehydrogenation and cycling studies of dehydrogenated $NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 373(1-2):265–269, 2004.
- [SSS92] G.S. Sandrock, L. Suda, and L. Schlapbach. Hydrogen in intermetallic compounds ii. In L. Schlapbach, editor, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, chapter Applications, pages 197–246. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [Sto10] D. Stolten, editor. *Hydrogen and Fuel Cells- Fundamentals, Technologies and Applications*. Wiley-VCH, 2010.

- [Str92] K. Strassburger. *Wärmetransformation und thermische Energiespeicherung durch das aktive MgH_2/Mg -System*. PhD thesis, Universität Gesamthochschule Essen, 1992.
- [Str07] G. Streukens. *Thermodynamische und katalytische Eigenschaften von Titan- und Cer-dotierten komplexen Aluminiumhydriden*. PhD thesis, Ruhr Universität Bochum, 2007.
- [SW08] A. Strand and H. Weydahl. Regenerative Fuel Cell Systems for Satellites. In *8th European Space Power Conference*, Konstanz, September 2008.
- [uS04] Normenausschuss Eisen und Stahl. *DIN EN 10216-5 Nahtlose Stahlrohre für Druckbeanspruchungen-Technische Lieferbedingungen-Teil 5: Rohre aus nichtrostenden Stählen*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2004.
- [USW⁺11] I. Utz, N. Schmidt, A. Wörner, J.J. Hu, O. Zabara, and M. Fichtner. Experimental results of an air-cooled lab-scale H_2 storage tank based on sodium alanate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(5):3556 – 3565, 2011.
- [vC05] Jose M. Bellosta von Colbe. *Hydrogen Storage in Light Metal Hydrides*. PhD thesis, Ruhr Universität Bochum, 2005.
- [vCML⁺12] Jose M. Bellosta von Colbe, Oliver Metz, Gustavo A. Lozano, P. Klaus Pranzas, Heinz W. Schmitz, Felix Beckmann, Andreas Schreyer, Thomas Klassen, and Martin Dornheim. Behavior of scaled-up sodium alanate hydrogen storage tanks during sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3):2807 – 2811, 2012. <ce:title>2010 AIChE Annual Meeting Topical Conference on Hydrogen Production and Storage Special Issue</ce:title>.
- [VDI06] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) Verein Deutscher Ingenieure, editor. *VDI-Wärmeatlas*. Springer, Berlin, Heidelberg , New York, 10., bearb. und erw. aufl. edition, 2006.
- [vHE07] Rittmar von Helmolt and Ulrich Eberle. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*, 165(2):833 – 843, 2007.

- [vW08] C. C. von Weizsäcker. Internationale Energiepolitik. In P. Gruss and F. Schüth, editors, *Die Zukunft der Energie*, chapter Internationale Energiepolitik, pages 49–70. Verlag C.H Beck, 2008.
- [Wan01] Martin Wanner. *Untersuchung des Langzeitverhaltens der thermodynamischen Stabilität von Metallhydriden*. PhD thesis, Universität Stuttgart, Holzgartenstr. 16, 70174 Stuttgart, 2001.
- [Wan10] C. Wannek. High-Temperature PEM Fuel Cells: Electrolytes, Cells and Stacks. In D. Stolten, editor, *Hydrogen and Fuel Cells*, chapter Fuel Cell Basics, pages 17–40. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [Wer93] R. Werner. Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Metallhydrid Wärmetransformators. Fortschritt-Berichte VDI; Wärmetechnik/Kältetechnik Reihe 19 Nr. 66, VDI-Fortschrittberichte, 1993.
- [WF10] C. Weidenthaler and M. Felderhoff. Complex Borohydrides and Complex Aluminium Hydrides. In M. Hirscher, editor, *Handbook of Hydrogen Storage*, chapter Complex Hydrides, pages 118–148. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [WF11] Claudia Weidenthaler and Michael Felderhoff. Solid-state hydrogen storage for mobile applications: Quo Vadis? *Energy Environ. Sci.*, 4(7):2495–2502, 2011.
- [WG99a] E. Willers and M. Groll. Evaluation of metal hydride machines for heat pumping and cooling applications. *International Journal of Refrigeration*, 22(1):47 – 58, 1999.
- [WG99b] E. Willers and M. Groll. The two-stage metal hydride heat transformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(2-3):269 – 276, 1999.
- [Wil02] E. Willers. *Multi-Hybrid-Sorptionsanlage zur kombinierten Heizung und Kühlung*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2002.
- [WS04] R. Tom Walters and John H. Scogin. A reversible hydrogen storage mechanism for sodium alanate: the role of alanes and the catalytic

- effect of the dopant. *Journal of Alloys and Compounds*, 379(1-2):135–142, 2004.
- [YSWS10] Jun Yang, Andrea Sudik, Christopher Wolverton, and Donald J. Siegel. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews*, 39(2):656–675, 2010.
- [YXB08] S. Yu, L. Xiao, and B. C. Benicewicz. Durability studies of PBI-based High Temperature PEMFCs. *Fuel Cells*, 8(3-4):165–174, 2008.
- [Zö8] A. Züttel. Metal hydrides. In A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, editors, *Hydrogen as a future energy carrier*, chapter Hydrogen Storage, pages 188–195. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [ZBS08] A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, editors. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [ZBT] Persönliche Mitteilung des Zentrums für Brennstoffzellen-Technik GmbH in Duisburg.
- [ZS70] P. Zehner and E.U. Schlünder. Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(14):933–941, 1970.