

Final Draft

of the original manuscript:

Na Ranong, C.; Hoehne, M.; Franzen, J.; Hapke, J.; Fieg, G.; Dornheim, M.:
**Modellgestuetzte verfahrenstechnische Berechnung eines
Metallhydridspeichers auf Natriumalanatbasis im
Technikumsmasstab**

In: Chemie - Ingenieur - Technik (2009) Wiley

DOI: 10.1002/cite.200900008

**Modellgestützte verfahrenstechnische Berechnung eines Metallhydridspeichers auf
Natriumalanatbasis im Technikumsmaßstab**

Chakkrit Na Ranong*, Merle Höhne, Jens Franzen, Jobst Hapke, Georg Fieg,

Martin Dornheim

Dr.-Ing. Ch. Na Ranong, Dr.-Ing. M. Höhne, J. Franzen,

Prof. Dr.-Ing. J. Hapke, Prof. Dr.-Ing. G. Fieg

Institut für Prozess- und Anlagentechnik

Technische Universität Hamburg-Harburg

D-21071 Hamburg

E-mail: c.naranong@tu-harburg.de

Dr. M. Dornheim

Institut für Werkstoffforschung

GKSS Forschungszentrum

D-21502 Geesthacht

Abstract

Im Rahmen des EU-Projekts STORHY ist der Prototyp eines Metallhydridspeichers auf Natriumalanatbasis für automobiler Anwendungen entwickelt worden. Besonderes Merkmal ist die Größe im Vergleich zu bisher vorhandenen Laborreaktoren. Mit Hilfe einer modellgestützten Simulation wird sein Beladungsverhalten für verschiedene Betriebsbedingungen berechnet. Anhand der Ergebnisse werden die Wirksamkeit der Kühlung und ihr Optimierungspotential diskutiert.

Problemstellung

Die Automobilindustrie fordert unabhängig von der Art der Speicherung, dass an Bord eines Wasserstofffahrzeugs 5 kg Wasserstoff gespeichert werden können. Die Reichweite der Fahrzeuge beträgt damit etwa 400 km. Weitere Anforderungen sind eine hohe gravimetrische Speicherdichte von 6 %, eine hohe volumetrische Speicherdichte von 45 kg/m^3 und eine schnelle Betankung [1]. Im Rahmen des EU-Projekts STORHY hat das Institut für Prozess- und Anlagentechnik der TUHH in Abstimmung mit dem Institut für Werkstofforschung der GKSS die Aufgabe übernommen, den Prototypen eines Speichers auf Natriumalanatbasis im Technikumsmaßstab für 0,4 kg Wasserstoff zu konstruieren [1] [2] [3]. Die Auslegung erfolgt mit Hilfe eines durch Experimente validierten Simulationswerkzeugs. Am Institut wurden bereits verschiedene Metallhydridsysteme wie Wasserstoffspeicher, Wasserstoffkompressoren, Wärmespeicher und Wärmetransformatoren modelliert und simuliert [4] [5] [6] [7]. Auf dieser Basis ist eine modellgestützte Simulation entwickelt worden, welche die Besonderheiten des in zwei Reaktionsschritten reagierenden Natriumalanats berücksichtigt. Neben dem Hauptkriterium der schnellen Betankung müssen zahlreiche andere Gesichtspunkte wie Festigkeitsberechnung, Fertigungstechnik, Verwendung von genormten Halbzeugen aus Zeitgründen der Fertigung, Montierbarkeit, Sicherheit, Zuverlässigkeit sowie für die automobilen Anwendung die Minimierung der passiven Massen aufgrund von wärmeübertragenden Flächen und anderen Einbauten berücksichtigt werden. Unter Beachtung dieser Randbedingungen wurde ein Wasserstoffspeicher im Technikumsmaßstab gefertigt [1] [2] [3]. Das Betriebsverhalten dieses Speichers beim Betankungsvorgang wird in dieser Arbeit untersucht. Bisherige Arbeiten [4] [5] [6] haben gezeigt, dass die exotherm verlaufende Absorptionsreaktion von Wasserstoff vor allem von der Effektivität der Wärmeabfuhr durch die Kühlung abhängig ist. Das mathematische Modell wird hier daher erstmalig um den Wärmetransport durch den äußeren Wärmeträger erweitert.

Für ein gegebenes Speicherproblem kann somit nach Auswahl eines geeigneten Metallhydrids, welche üblicherweise aufgrund der Gleichgewichtsdaten erfolgt, nicht nur ein optimaler Speicheraufbau ermittelt sondern zudem auch die Fahrweise des Speichers dargestellt werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Einfluss des Volumenstroms des Wärmeträgers und des Wärmetransports auf das Beladungsverhalten dieses Speichers.

Funktionsweise und Aufbau Speichers

Bei dem vorgestellten Speicher handelt es sich um einen Längsstrom-Rohrbündelapparat. Das Rohrbündel besteht aus sieben einzelnen Rohrreaktoren. Die Schnittdarstellung in Abbildung 1 zeigt drei der sieben Rohrreaktoren. In diesen Reaktoren wird der Wasserstoff gespeichert. Der Speicher hat einen mantelseitigen Durchgang für den Wärmeträger. Bei der Beladung tritt der Wasserstoff durch das Ventil (1) in den Speicher ein, Abbildung 1. Über eine Verteilerspirale (2) wird er den parallel geschalteten Rohrreaktoren (3) zugeführt. Der Wärmeträger tritt durch den Stutzen (4) im Mantel (5) in den Speicher ein, überströmt das Rohrbündel im Längsstrom und verlässt den Speicher schließlich durch den Stutzen (6). Als Wärmeträger wird aus Sicherheitsgründen Marlotherm X verwendet [8], da es im Gegensatz zu Wasser nicht chemisch mit dem Hydridmaterial reagiert [1].

Abbildung 2 zeigt das Funktionsprinzip eines der sieben Rohrreaktoren. Er besteht aus drei Komponenten: Hüllrohr (Position 7 in Abbildung 1), poröses Sintermetallrohr (Position 8 in Abbildung 1) und Metallhydridschüttung (Position 9 in Abbildung 1). Die Wasserstoffzufuhr von der Tankstelle in die Schüttung erfolgt durch das poröse Sintermetallrohr. Es ist durchlässig für Wasserstoff aber nicht für das Hydridmaterial und erfüllt damit sowohl die Funktion der Wasserstoffverteilung im System als auch die eines Filters, der das Austreten von Hydridmaterial verhindert. Der Wasserstoff wird von der Metallhydridschüttung in einer exothermen Absorptionsreaktion aufgenommen. Die freigesetzte Reaktionsenergie wird als

Wärme über das Hüllrohr an den Wärmeträger abgegeben. Das Hüllrohr grenzt die Hydridschüttung gegen den Wärmeträger ab und ist für einen Betriebsüberdruck von 150 bar ausgelegt. Um eine Brennstoffzelle mit dem Speicher zu betreiben [7], werden die mit Wasserstoff beladenen Reaktoren von einem Wärmeträger beheizt, so dass die endotherme Desorptionsreaktion abläuft. Der abgegebene Wasserstoff strömt von der Schüttung durch das Sintermetallrohr zur Brennstoffzelle.

Natriumalanat als Medium für die Wasserstoffspeicherung

Die Wasserstoffspeicherung beruht auf einer reversiblen chemischen Reaktion, Tabelle 1 [6]. Ausgangsmaterial ist ein äquimolares Gemisch aus Natriumhydrid und Aluminium. Zusätzlich enthält das eingesetzte Gemisch Katalysatoren und Materialien, die die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung erhöhen [9]. Die Absorption des Wasserstoffs erfolgt exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von 40 kJ pro mol Wasserstoff [6] [9] [10]. In der endothermen Desorptionsreaktion gibt das Natriumalanat den Wasserstoff wieder ab.

Natriumalanat reagiert in zwei Schritten, Tabelle 1 und Abbildung 3. Bei der Absorption des Wasserstoffs entsteht im ersten Reaktionsschritt das Zwischenprodukt Na_3AlH_6 . Dieses Zwischenprodukt reagiert im zweiten Reaktionsschritt mit weiterem Wasserstoff und dem restlichen Aluminium zu Natriumalanat, Tabelle 1. Bei einem typischen Beladungsdruck von 100 bar beträgt die Gleichgewichtstemperatur des ersten Reaktionsschritts 260 °C und des zweiten Reaktionsschritts 166 °C, Abbildung 3. Die maximale Temperatur von 260 °C geht als Berechnungstemperatur in die festigkeitstechnische Auslegung ein.

Maße für Speicherfähigkeit von Metallhydriden und Betankungskriterium

Um Betankungsprozesse zu beschreiben, wird die Beladung w verwendet. Diese zeitabhängige Größe ist das Verhältnis von aufgenommener Masse an Wasserstoff zur Ausgangsmasse des aktiven Materials.

$$w = \frac{m_{H_2}}{m_{Me}^0} = \frac{m_{H_2}}{m_{NaH}^0 + m_{Al}^0} \quad (1)$$

Die maximale Beladung hängt vom Hydridmaterial, seinem Herstellungsprozess sowie Art und Menge an Zusatzstoffen ab. Beim betrachteten Material beträgt die maximale Beladung für die Gesamtreaktion $w_{\max} = 4,85\%$. Dies ist die Summe aus den maximalen Beladungen der beiden Reaktionsschritte, Tabelle 1.

$$w_{\max} = \frac{m_{H_2}^{\max}}{m_{Me}^0} = \frac{m_{H_2}^{\max}}{m_{NaH}^0 + m_{Al}^0} \quad (2)$$

Die Betankungskriterien werden mit der normierten Beladung X formuliert. Sie ist das Verhältnis von aktueller Beladung w zur maximalen Beladung w_{\max} . Gleichung 3 zeigt, dass die normierte Beladung das Verhältnis von tatsächlich aufgenommener Wasserstoffmasse zur maximal aufnehmbaren Wasserstoffmasse angibt.

$$X = \frac{w}{w_{\max}} = \frac{m_{H_2}}{m_{Me}^0} \frac{m_{Me}^0}{m_{H_2}^{\max}} = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2}^{\max}} \quad (3)$$

Das Kriterium der schnellen Betankung gilt als erfüllt, wenn der Speicher nach 600 s zu 80 % und nach 1000 s nahezu vollständig beladen ist, Tabelle 2.

Modellierung und Simulation

Bei der Modellierung werden die Komponenten des Speichers durch Bilanzgleichungen für Impuls, Masse und Energie beschrieben. Der Rohrreaktor in Abbildung 2 besteht aus drei Komponenten: Sintermetallrohr, Schüttung und Hüllrohr. Schüttung und Sintermetallrohr sind

poröse Medien [11]. Der poröse Körper „Sintermetallrohr“ (t) besteht aus dem Feststoff (St) und dem Fluid (f). Bei dem Feststoff handelt es sich um den Stahl 1.4404. Das strömende Fluid ist reiner gasförmiger Wasserstoff. Als Impulsbilanz wird das Gesetz von Darcy verwendet [11], Gl. (4).

$$\vec{v}_{f,t} = -\frac{\kappa_t}{\eta_f} \nabla p_t \quad (4)$$

Die Massenbilanzgleichung für das Sintermetallrohr (Abbildung 2) lautet:

$$\varepsilon_t \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \vec{v}_{f,t}) = 0 \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass in einem Volumenelement des porösen Mediums die Temperaturen im Feststoff und im Fluid gleich sind, lautet die Energiebilanzgleichung für das Sintermetallrohr (Abbildung 2):

$$\left[(1 - \varepsilon_t) \cdot (\rho c_p)_{St} + \varepsilon_t (\rho c_p)_f \right] \frac{\partial T_t}{\partial t} + (\rho c_p)_f \vec{v}_{f,t} \cdot \nabla T_t = \nabla \cdot (k_{eff,t} \nabla T_t) \quad (6)$$

Das poröse Medium “Metallhydridschüttung” (b) besteht aus dem Feststoff (s) und dem Fluid (f). Beim Feststoff handelt es sich um ein Gemisch aus NaH, Al, Na₃AlH₆, NaAlH₄ und Katalysator. Alle Summanden in Gl. (8) und Gl. (9), die die zeitliche Änderung des

Umsatzgrads \dot{X} enthalten, sind Quellterme. Sie beschreiben die chemische Reaktion. Die effektive Reaktionskinetik wird auf der Basis von Experimenten modelliert, in denen Reaktoren im Labormaßstab isotherm-isobar beladen werden [6]. Eine angepasste Johnson–Mehl-Avrami-Gleichung gibt die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionsschritte gut wieder [6] [12].

Gesetz von Darcy für die Metallhydridschüttung (Abbildung 2):

$$\vec{v}_{f,b} = -\frac{\kappa_b}{\eta_f} \nabla p_b \quad (7)$$

Massenbilanzgleichung für die Metallhydridschüttung:

$$\varepsilon_b \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \vec{v}_{f,b}) = \rho_s (1 - \varepsilon_b) [w_\beta^{\max} \dot{X}_\beta + w_\gamma^{\max} \dot{X}_\gamma] \quad (8)$$

Energiebilanzgleichung für die Metallhydridschüttung:

$$\begin{aligned} & \left[(1 - \varepsilon_b) (\rho c_p)_s + \varepsilon_b (\rho c_p)_f \right] \frac{\partial T_b}{\partial t} + (\rho c_p)_f \vec{v}_{f,b} \cdot \nabla T_b = \\ & \nabla \cdot (k_{eff,b} \nabla T_b) + \rho_s (1 - \varepsilon_b) \frac{1}{M_{H_2}} \left[w_\beta^{\max} \dot{X}_\beta \Delta H_R^\beta + w_\gamma^{\max} \dot{X}_\gamma \Delta H_R^\gamma \right] \end{aligned} \quad (9)$$

Das gasdichte Hüllrohr ist ein Feststoff ohne Poren. Es besteht aus dem Stahl 1.4571. Die Energiebilanzgleichung für das Hüllrohr (Abbildung 2) lautet:

$$\left(\rho c_p\right)_W \frac{\partial T_W}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_W \nabla T_W\right) \quad (10)$$

Der strömende Wärmeträger (Abbildung 2) wird durch die Energiebilanzgleichung (11) beschrieben.

$$\left(\rho c_p\right)_{WT} \frac{\partial \bar{T}_{WT}}{\partial t} + \left(\rho c_p\right)_{WT} \bar{u}_{WT} \frac{\partial \bar{T}_{WT}}{\partial z} = \frac{A_0 / L}{A_{q,WT}} \alpha \left(T_W - \bar{T}_{WT}\right) \quad (11)$$

Im mathematischen Modell erscheint der Wärmeübergang von der Außenwand des Hüllrohrs an den Wärmeträger als Quellterm in Gl. (11). Der Quellterm enthält den Wärmeübergangskoeffizienten α . Der Verlauf der z-Koordinate in Gl. (11) ist in Abbildung 1 gegeben.

Das beschriebene Modell des Speichers ist im Softwarepaket COMSOL [13] zusammen mit den zugehörigen Kopplungs-, Rand- und Anfangsbedingungen implementiert [14]. Die numerische Lösung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen erfolgt mit der Methode der Finiten Elemente [13]. Als Ergebnis sind für jeden Zeitpunkt und für jeden Ort im Speicher normierte Beladung, Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs und die Umsatzgrade der beiden Teilreaktionen und der Gesamtreaktion bekannt.

Aus den Bilanzgleichungen für die Energie (6), (9) und (10) wird deutlich, dass die einzelnen Komponenten des Rohrreaktors aufgrund ihrer Wärmekapazitäten und Massen das thermische Verhalten des Gesamtsystems durch die Speicherterme beeinflussen. Die Stärke dieses Einflusses hängt von der Größe der Speicherterme $(\rho c_p) \frac{\partial T}{\partial t}$ im Vergleich zu den restlichen Termen ab. Abbildung 4 zeigt qualitativ diesen wichtigen instationären Effekt zu einem Zeitpunkt kurz nach Beginn der Absorption. Der Reaktionsenthalpiestrom in der Schüttung wird nicht sofort und vollständig an den strömenden Wärmeträger abgeführt. Ein Teil verbleibt in der Schüttung und bewirkt einen Anstieg ihrer Temperatur. Der restliche Anteil wird zum Sintermetallrohr bzw. zum Hüllrohr transportiert, da deren Temperaturen niedriger als die Schüttungstemperatur sind. Analog zur Schüttung speichern Sintermetallrohr und Hüllrohr einen Teil der von der Schüttung zugeführten Wärme, ein Teil wird in Richtung des Temperaturgefälles weitertransportiert. Ein im Vergleich zum Reaktionsenthalpiestrom kleiner Anteil wird schließlich als Wärmestrom von der Außenwand des Hüllrohrs an den Wärmeträger abgegeben. Der Wärmestrom an den Wärmeträger ist zu dem betrachteten Zeitpunkt deutlich kleiner als der Reaktionsenthalpiestrom, Abbildung 4.

Aufgabenstellung

Zunächst wird der Einfluss des Volumenstroms des Wärmeträgers auf das Beladungsverhalten des Speichers untersucht. Dazu werden drei unterschiedliche Betriebszustände des Speichers (I – III) mit unterschiedlichen Volumenströmen des Wärmeträgers simuliert, Tabelle 3. Die übrigen Betriebsparameter werden konstant gehalten. In allen drei Betriebszuständen besitzt der Speicher eine einheitliche Starttemperatur von 100 °C und enthält zu Beginn keinen Wasserstoff. Der Beladungsdruck ist zeitlich konstant und beträgt 100 bar. Die Eintrittstemperatur des Wärmeträgers in den Speicher ist ebenfalls

zeitlich konstant und beträgt 100 °C . Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen den Außenwänden der Hüllrohre und dem Wärmeträger wird abhängig vom Volumenstrom des Wärmeträgers [15] [16] berechnet, Tabelle 3.

Anschließend wird untersucht, ob sich eine Intensivierung des Wärmeübergangs durch zusätzliche Einbauten positiv auf das Beladungsverhalten auswirkt. Dazu wird für einen festgelegten Volumenstrom der Wärmeübergangskoeffizient im Rahmen von Simulationsrechnungen erhöht. Im theoretischen Grenzfall des unendlich guten Wärmeübergangs stimmen Wandtemperatur und Temperatur des Wärmeträgers überein, Tabelle 4.

Ergebnisse

Beim Speicher im Technikumsmaßstab treten im Gegensatz zu Laborreaktoren ausgeprägte Temperatur- und Konzentrationsfelder in der Schüttung auf. Anhand des Betriebszustands II wird für zwei Punkte der Schüttung das lokale Beladungsverhalten diskutiert. Abbildung 5 zeigt exemplarisch das Beladungsverhalten für einen Punkt in der Mitte der Schüttung. An der betrachteten Position erwärmt sich die Schüttung während der Absorption des Wasserstoffs beim Beladungsdruck von 100 bar aufgrund der exothermen chemischen Reaktion innerhalb der ersten 34 s auf die Gleichgewichtstemperatur des ersten Reaktionsschritts von 260 °C . Die chemische Reaktion kommt dadurch kurzzeitig zum Erliegen, was am waagerechten Verlauf der normierten Beladung erkennbar ist. Es wird kein Reaktionsenthalpiestrom mehr freigesetzt, und die Schüttung kühlt sich an dieser Stelle durch Wärmetransport in Richtung des Wärmeträgers ab. Sobald die Temperatur unter 260 °C gefallen ist, setzt die Reaktion wieder ein. Die Temperatur bleibt nun immer unter 260 °C . Nach 202 s ist die maximale normierte Beladung des ersten Reaktionsschritts von $X = 0,381$ erreicht. Der erste Reaktionsschritt ist abgeschlossen. Die Temperatur beträgt zu diesem Zeitpunkt 194 °C . Da

die Gleichgewichtstemperatur des zweiten Reaktionsschritts bei einem Beladungsdruck von 100 bar 166°C beträgt, kann sich dieser nicht unmittelbar an den ersten anschließen. Die Temperatur muss erst unter die Gleichgewichtstemperatur des zweiten Reaktionsschritts von 166 °C fallen. Für einen Zeitraum von 49 s findet lediglich eine Abkühlung aber keine Beladung statt. Im Hinblick auf die Beladung stellt dieses Intervall eine Totzeit dar. Der zweite Reaktionsschritt beginnt bei $t = 251$ s. Nach 1000 s ist die Mitte der Schüttung erst zu 95 % beladen.

Zum Vergleich wird ein Punkt in der Schüttung betrachtet, der näher am Wärmeträgerstrom liegt, Abbildung 6. Die Kühlwirkung ist so gut, dass der erste Reaktionsschritt ohne Haltepunkt abläuft, da die Temperatur nicht über 260 °C steigt. Wenn der erste Reaktionsschritt bei $X = 0,381$ endet, ist die Temperatur bereits kleiner als die Gleichgewichtstemperatur des zweiten Reaktionsschritts von 166 °C. Beide Reaktionsschritte laufen quasi direkt nacheinander ab. Nach 1000 s ist die Schüttung an der Innenwand des Hüllrohrs zu 99 % beladen.

In Abbildung 7 ist die normierte Beladung der Schüttung als Funktion der Zeit für drei unterschiedlich große Volumenströme des Wärmeträgers dargestellt, Tabelle 3. Die Betriebszustände I und II erfüllen, wie Tabelle 5 zeigt, die Kriterien der schnellen Betankung nach Tabelle 2. Betriebszustand III erfüllt die Kriterien nicht. Für den gefertigten Speicher muss der Volumenstrom des Wärmeträgers ausreichend hoch sein, um die Kriterien der schnellen Betankung zu erfüllen. Dabei spielt eine entscheidende Rolle, dass der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Hüllrohrwand und Wärmeträger mit steigendem Volumenstrom des Wärmeträgers aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeiten stark anwächst, Tabelle 1.

Nach Abbildung 4 wird zu Prozessbeginn ein im Vergleich zum Reaktionsenthalpiestrom kleiner Wärmestrom an das Wärmeträger abgeführt. Der größte Teil wird in der Schüttung,

im Sintermetallrohr und im Hüllrohr zwischengespeichert. Im Hinblick auf das Temperaturfeld der Schüttung spielt der Wärmeträgerstrom in den ersten 75 s eine untergeordnete Rolle. Daher verlaufen die Beladungskurven in den ersten 75 s nahezu identisch, Abbildung 7. Erst mit fortschreitender Reaktion wird der Einfluss des Wärmeträgerstroms auf das Beladungsverhalten entscheidend. Die Unabhängigkeit der ersten Beladungsphase ($0 \leq t \leq 75$ s) vom Volumenstrom des Wärmeträgers wird durch Abbildung 8 bestätigt. Der Reaktionsenthalpiestrom ist ein direktes Maß für den absorbierten Massenstrom an Wasserstoff. Die Reaktionsenthalpieströme sind für die Betriebszustände I bis III zu Prozessbeginn gleich groß, Abbildung 8. Bei 15 s liegt ein Peak mit einem Wert von 200 kW. Bereits nach 50 s liegen die Reaktionsenthalpieströme unterhalb von 20 kW.

Eine weitere Eigenschaft des Natriumalanatspeichers ist die zwischenzeitliche Verlangsamung der Beladung, die durch das Abflachen der Beladungskurven sichtbar wird, Abbildung 7. Anschließend beschleunigt sich die Beladung wieder. Dieser Effekt ist unterschiedlich stark für die Betriebszustände I bis III ausgeprägt und am stärksten beim Betriebszustand III. Die Verlangsamung der Beladung nach den ersten 75 s ist damit zu erklären, dass der erste Reaktionsschritt je nach Position in der Schüttung etwas zeitversetzt endet. Die Temperaturen in der Schüttung sind dabei noch so hoch, dass sich der zweite Schritt nicht überall unmittelbar anschließen kann. Es folgt eine Abkühlphase, in der mit fallender Temperatur das treibende Druckgefälle wieder zunimmt. Der zweite Reaktionsschritt beginnt je nach Position in der Schüttung etwas zeitversetzt und läuft innerhalb des betrachteten Zeitraums von 1000 s nahezu vollständig ab, Tabelle 5. Die Verlangsamung der Reaktion zwischen erstem und zweitem Reaktionsschritt ist anhand der Minima der Reaktionsenthalpieströme gut zu erkennen, Abbildung 8 und Tabelle 6. Beim Betriebszustand III kommt die Betankung mit einem Reaktionsenthalpiestrom von lediglich 0,5 kW bei $t = 193$ s praktisch zum Erliegen.

Der größte Wärmestrom, der von den Außenwänden der Hüllrohre an den Wärmeträger abgegeben wird, tritt beim Betriebszustand I auf und beträgt 19,2 kW, Abbildung 8. Er liegt deutlich unter dem Spitzenwert des Reaktionsenthalpiestroms von 200 kW. Dies verdeutlicht nochmals die starke Wirkung der wärmespeichernden Massen. Da der Reaktionsenthalpiestrom zu Prozessbeginn hauptsächlich als innere Energie durch die wärmespeichernden Massen aufgenommen und erst zeitlich verzögert an den Wärmeträger abgegeben wird, sind die Wärmeströme an den Wärmeträger während der gesamten Beladung für alle Betriebszustände I bis III relativ gering, Tabelle 7. Nach ca. 600 s liegt der Wärmestrom für alle drei Betriebszustände in der Größenordnung von lediglich 5 kW, Abbildung 8. Dies erklärt auch die verhältnismäßig geringe Erhöhung der Temperatur des Wärmeträgerstroms, Tabelle 7.

Für den Auslegungsvolumenstrom des Speichers ($12 \text{ m}^3/\text{h}$) wird abschließend untersucht, wie sich zusätzliche konstruktive Maßnahmen zur Intensivierung des Wärmeübergangs auswirken, indem beispielsweise Umlenkleche im Rohrbündel vorgesehen werden. Aus dem Längsstromapparat, Abbildung 1, wird dann ein Rohrbündelapparat mit Umlenklechen. Der Wärmeträger trifft im Kreuzstrom auf die Rohre des Rohrbündels, wobei sich höhere Wärmeübergangskoeffizienten ergeben als beim Längsstrom [15]. Diese Maßnahmen sind mit zusätzlichen passiven Massen verbunden. Diese sind aber für mobile Anwendungen zu minimieren. Ein Einsatz ist nur gerechtfertigt, wenn sich dadurch gravierende Vorteile bei der schnellen Betankung ergeben. Als Referenz dient der gefertigte Längsstrom-Rohrbündelapparat im Betriebszustand I, Tabelle 1. Abbildung 9 zeigt die Auswirkungen einer Intensivierung des Wärmeübergangs von den Außenwänden der Hüllrohre an den Wärmeträger für einen Volumenstrom des Wärmeträgers von $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Eine Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten von $420 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ auf $2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ verkürzt die Betankungszeit um 1 Minute. Eine weitere Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten bis

zum Grenzfall, dass Wandtemperatur und Temperatur des Wärmeträgers identisch sind, ergibt dann nur noch eine Verkürzung der Betankungszeit um weitere 8 s. Die Intensivierung des Wärmeübergangs auf der Wärmeträgerseite hat keinen Einfluss auf das Beladungsverhalten zu Prozessbeginn. Das Temperaturfeld der Schüttung und damit ihr Beladungsverhalten werden von den wärmespeichernden Massen kontrolliert. Wie in Abbildung 7 wirkt sich der Wärmestrom an den Wärmeträger auch in Abbildung 9 erst bei höheren Zeiten auf das Beladungsverhalten aus.

Schlussfolgerung und Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis

Für den gefertigten Speicher hat der Volumenstrom des Wärmeträgers einen entscheidenden Einfluss auf die Erfüllung des Kriteriums der schnellen Beladung. Mit einem Volumenstrom des Wärmeträgers von $6 \text{ m}^3/\text{h}$ wird das Kriterium der Beladung zu 80 % in 600 s exakt erfüllt. Ist der Wärmeträgerstrom zu klein, lassen sich weder das Kriterium der Beladung zu 98 % nach 1000 s noch das Kriterium der Beladung zu 80 % in 600 s erfüllen. Zu Prozessbeginn spielt die Größe des Wärmeträgerstroms eine untergeordnete Rolle. Der frei werdende Reaktionsenthalpiestrom wird hauptsächlich von den wärmespeichernden Massen aufgenommen. Dieser Effekt ist bei Wasserstoffspeichern auf Natriumalanatbasis besonders wichtig, da die Hüllrohre aufgrund der hohen Beladungsdrücke (100 bar) große Wanddicken und damit große wärmespeichernde Massen besitzen. Eine Intensivierung des Wärmeübergangs durch zusätzliche Umlenkleche verkürzt die Betankungszeit für diesen Speicher nicht so stark, als dass sich die zusätzlichen passiven Massen – gerade im Hinblick auf eine mobile Anwendung – ohne eingehendere Untersuchungen rechtfertigen ließen. Das gewählte Konzept ist modular. Der Prototyp mit 8 kg des aktiven Materials kann hochskaliert werden auf noch größere Speicher, die die Masse von 5 kg Wasserstoff absorbieren können, um die Forderungen der Automobilindustrie zu erfüllen. In diesem Fall werden 82

Rohrreaktoren nach Abbildung 1 benötigt. Sie enthalten etwa 100 kg aktives Material und können je nach verfügbarem Platz im Fahrzeug angeordnet werden. Das modulare Konzept besitzt eine hohe Freiformfähigkeit.

Tabelle 1: Charakterisierung von Natriumalanat: Gesamtreaktion und beide Teilreaktionen

	Reaktionsgleichung	Reaktionsenthalpie [kJ/(mol H ₂)]	Beladung [%]
Gesamtreaktion	$3 \text{ NaH} + 3 \text{ Al} + 9/2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons 3 \text{ NaAlH}_4$	40	4,85
1. Reaktionsschritt	$3 \text{ NaH} + \text{ Al} + 3/2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{ Na}_3\text{AlH}_6$	49	1,85
2. Reaktionsschritt	$\text{ Na}_3\text{AlH}_6 + 2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2 \rightleftharpoons 3 \text{ NaAlH}_4$	33	3,00

Tabelle 2: Kriterium der schnellen Betankung im EU-Projekt STORHY

	t [s]	X [-]
erste Teilbedingung	600	0,80
zweite Teilbedingung	1000	0,98

Tabelle 3: Simulierte Betriebszustände des Speichers

Betriebszustand	\dot{V}_{WT} [m ³ /h]	α [W/(m ² K)]	\bar{u}_{WT} [m/s]
I	12	420	0,25
II	6	218	0,12
III	3	102	0,06

Tabelle 4: Intensivierung des Wärmeübergangs zwischen den Außenwänden der Hüllrohre und dem Wärmeträger

	\dot{V}_{WT} [m ³ /h]	α [W/(m ² K)]
Referenz	12	420
zusätzliche Einbauten	12	2000
theoretischer Grenzfall	12	$\rightarrow \infty$

Tabelle 5: Erfüllung der Kriterien der schnellen Betankung

Betriebszustand	$X(t = 1000 \text{ s})$ [-]	$t(X = 0,8)$ [s]	Kriterien nach Tabelle 2
I	0,98	523	erfüllt
II	0,98	600	erfüllt
III	0,95	775	nicht erfüllt

Tabelle 6: Verlangsamung der Beladung zwischen den beiden Reaktionsschritten

\dot{V}_{WT} [m ³ /h]	Zeitpunkt des lokalen Minimums [s]	Reaktionsenthalpiestrom [kW]
12	178	4,9
6	186	3,6
3	193	0,5

Tabelle 7: Maximale Wärmeströme an den Wärmeträger und maximale Austrittstemperaturen des Wärmeträgers

\dot{V}_{WT} [m ³ /h]	maximaler Wärmestrom an den Wärmeträger [kW]	Zeitpunkt des Maximums [s]	maximale Austrittstemperatur des Wärmeträgers [°C]	Zeitpunkt des Maximums [s]
12	19,2	47	104	51
6	12,9	62	105	68
3	7,5	83	106	109

Formelzeichen

A_0	m^2	Hüllrohroberfläche
$A_{q,WT}$	m^2	vom Wärmeträger durchströmte Querschnittsfläche
c_p	J/(kg K)	spezifische isobare Wärmekapazität
k_{eff}	W/(m K)	effektive Wärmeleitfähigkeit eines durchströmten porösen Mediums
L	m	Länge eines Rohrreaktors
m	kg	Masse
p	bar	Druck
r	m	radiale Koordinate
T	K	Temperatur
t	s	Zeitkoordinate
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeträgers
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
v	m/s	Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs
w	-	Beladung, Gleichung 1
X	-	normierte Beladung (Gleichung 3) bzw. Umsatzgrad der Gesamtreaktion
X_β	-	Umsatzgrad des ersten Reaktionsschritts
X_γ	-	Umsatzgrad des zweiten Reaktionsschritts
z	m	Ortskoordinate in Längsrichtung eines Rohrreaktors

Griechische Buchstaben

α	W/(m^2 K)	Wärmeübergangskoeffizient
ε	-	Hohlraumanteil
η	kg/(m s)	dynamische Viskosität
κ	m^2	Permeabilität
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m^3	Dichte
ϑ	$^\circ C$	Temperatur

Indizes

b	Metallhydridschüttung
f	Fluid Wasserstoff im porösen Medium
max	maximal
t	Sintermetallrohr
W	Hüllrohrwand
WT	Wärmeträger Marlotherm X
β	erster Reaktionsschritt, Tabelle 1
γ	zweiter Reaktionsschritt, Tabelle 1
0	Anfangszustand

Akzent

-	Mittelwert
.	zeitliche Änderung einer Größe

Abkürzungen

STORHY	Hydrogen Storage for Automotive Applications
TUHH	Technische Universität Hamburg-Harburg

Literatur

- [1] www.storhy.net
- [2] Ch. Na Ranong, J. Hapke, *Design and Manufacture of an 8 kg Sodium Alanate Hydrogen Storage*, 2nd Int. Workshop on Functional Materials for Mobile Hydrogen Storage, www.gkss.de/program/materials_systems/funchy, Karlsruhe **2007**.
- [3] Ch. Na Ranong et al., *Chem. Ing. Tech.* **2008**, 80 (9), 1381. DOI: 10.1002/cite.200750662
- [4] F. Röhl, *Entwicklung, experimentelle Erprobung und Simulation thermochemischer Wasserstoffkompressoren auf der Basis von Metallhydriden*, VDI Fortschrittsberichte, 3 (707), VDI Verlag, Düsseldorf **2001**.
- [5] M. Höhne, *Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhydridbasis*, VDI-Fortschrittsberichte, 3 (812), VDI-Verlag, Düsseldorf **2004**.
- [6] J. Franzen, Modellierung und Simulation eines Wasserstoffspeichers auf der Basis von Natriumalanat, *Dissertation*, TU Hamburg-Harburg **2009**.
- [7] Ch. Na Ranong et al., Experimental and Theoretical Investigations of a Fuel Cell-Metal Hydride Storage-System, in *Proc. of the 4th Int. Conf. on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics* (Eds: J.P. Meyer, A.G. Malan), **2005**.
- [8] W. Wagner, *Wärmeträgertechnik*, 7. Aufl., Vogel Buchverlag, Würzburg **2005**.
- [9] N. Eigen et al., *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 465 (1-2), 310-316. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.079
- [10] B. Bogdanovic et al., *Advanced Materials* **2003**, 15 (12), 2012-2015. DOI: 10.1002/adma.200304711
- [11] D. A. Nield, A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York **1999**.
- [12] M. Fichtner et al., *Materials Science and Engineering B* **2004**, 108 (1-2), 42-47. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.10.036
- [13] *Comsol Multiphysics Version 3.4.*, Computer Software, COMSOL AB, Copyright **1994-2007**.
- [14] O. Ourak, Berechnung des Betriebsverhaltens eines Metallhydridspeichers für Wasserstoff auf Natriumalanatbasis, *Diplomarbeit*, TU Hamburg-Harburg **2008**.
- [15] *VDI Wärmeatlas* (Hrsg: Verein deutscher Ingenieure), 10. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf **2006**.
- [16] S. Schneider, *Untersuchungen zum lokalen Wärmeübergangsverhalten im Längsstrom-Rohrbündelwärmeübertrager mit geschlitzten Stützblechen*, VDI-Fortschrittsberichte, 19 (106), VDI-Verlag, Düsseldorf **1997**.

Abbildungen

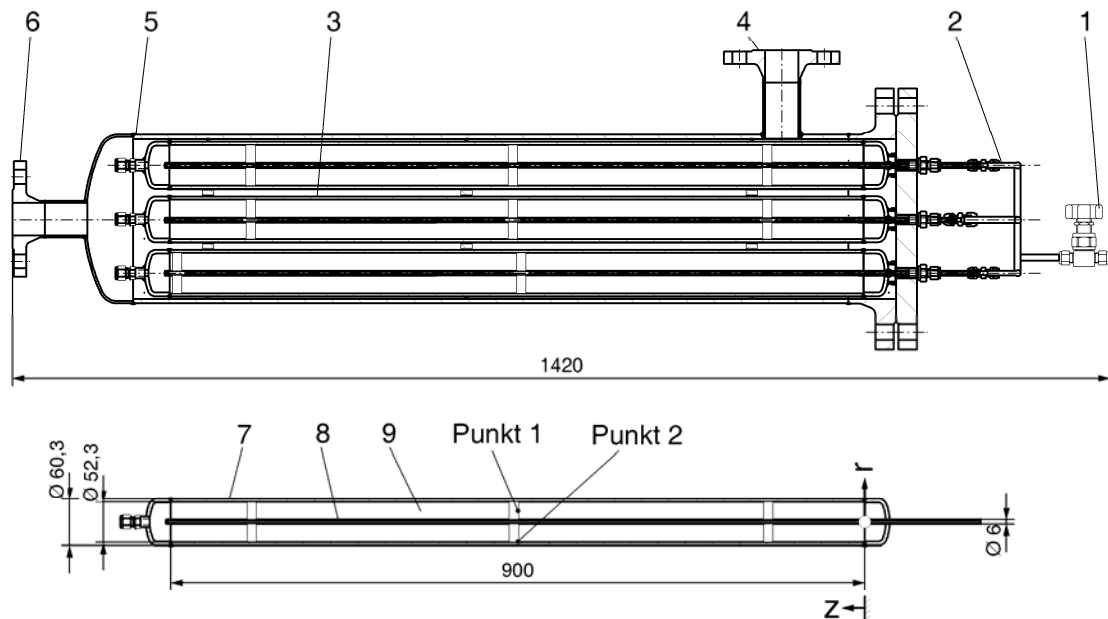


Abbildung 1: Konstruktionszeichnung des Speichers (oben) mit den Hauptabmessungen eines einzelnen Rohrreaktors (unten). (1) H₂-Ventil, (2) Verteilerspirale, (3) Rohrreaktor, (4) Eintrittsstutzen für den Wärmeträger, (5) Mantel, (6) Austrittsstutzen für den Wärmeträger, (7) Hüllrohr, (8) Sintermetallrohr und (9) Metallhydridschüttung

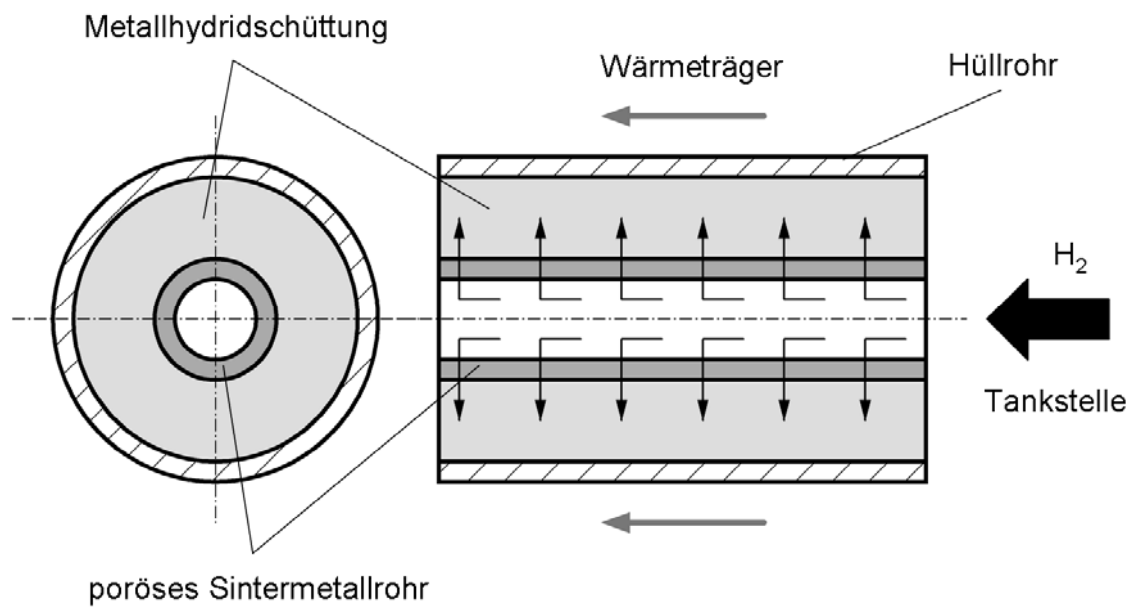


Abbildung 2: Funktionsprinzip eines Rohrreaktors beim Beladen

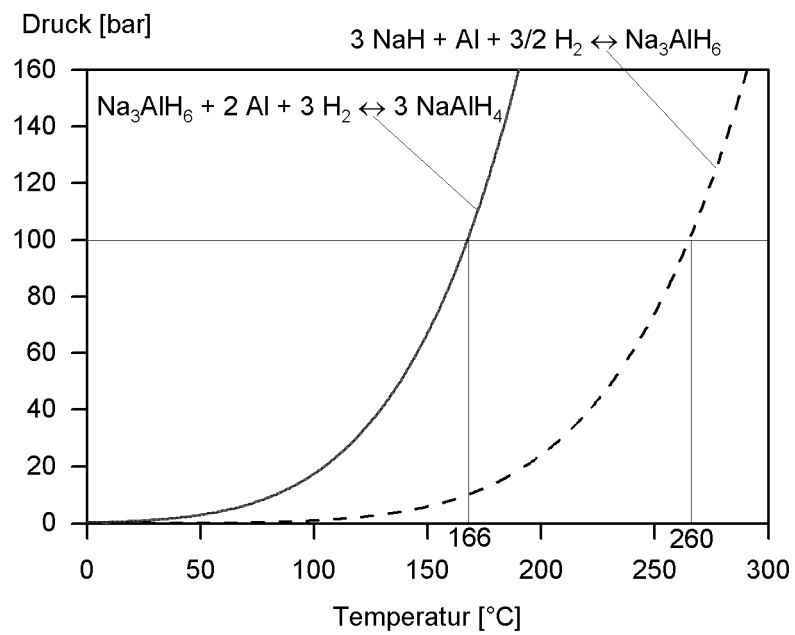


Abbildung 3: Gleichgewichtsdaten für die beiden Reaktionsschritte des Systems Natriumalanat-Wasserstoff

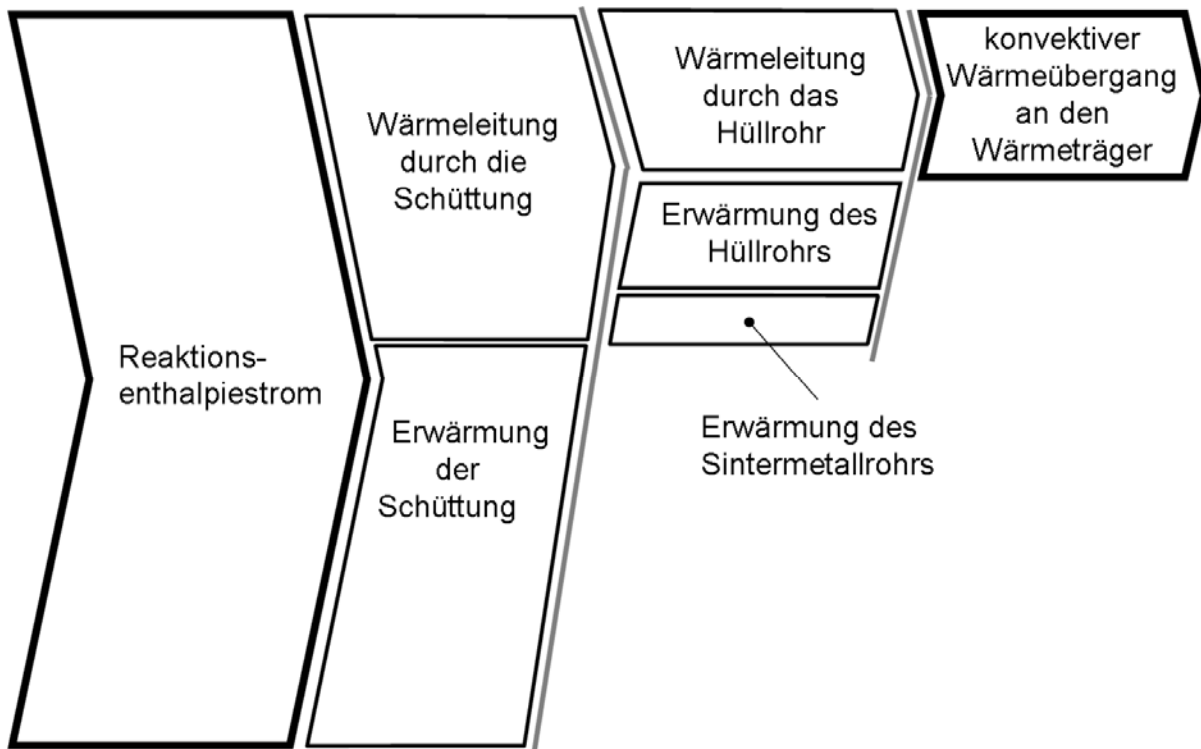


Abbildung 4: Thermisches Verhalten der Komponenten des Wasserstoffspeichers in
Abbildung 2

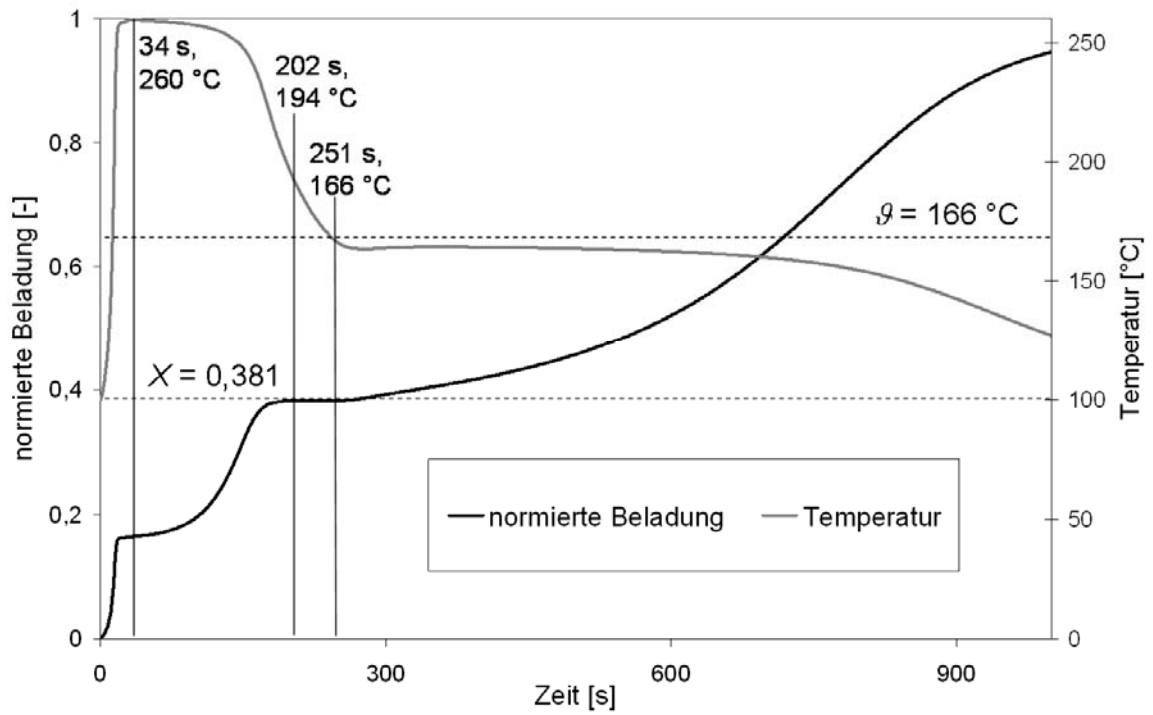


Abbildung 5: Lokales Beladungsverhalten am Punkt 1 mit den Koordinaten $r = 14,6$ mm und $z = 450$ mm (siehe Abbildung 1) für den Betriebszustand II

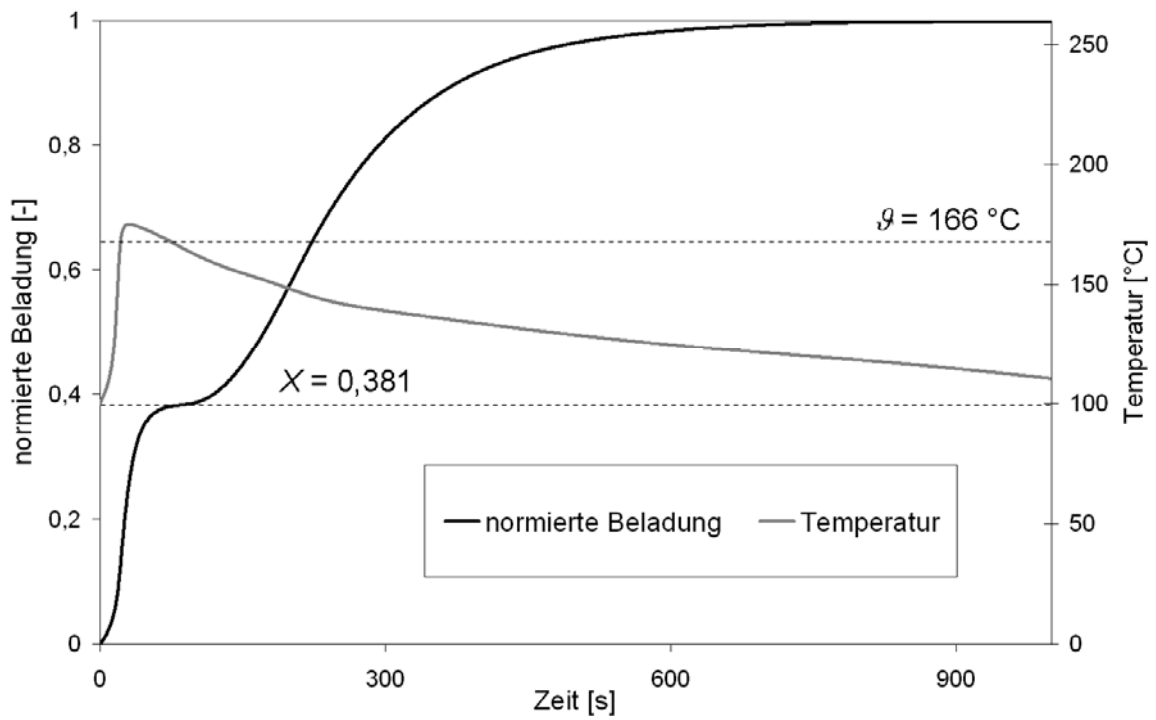


Abbildung 6: Lokales Beladungsverhalten am Punkt 2 mit den Koordinaten $r = 25,2 \text{ mm}$ und $z = 450 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 1) für den Betriebszustand II

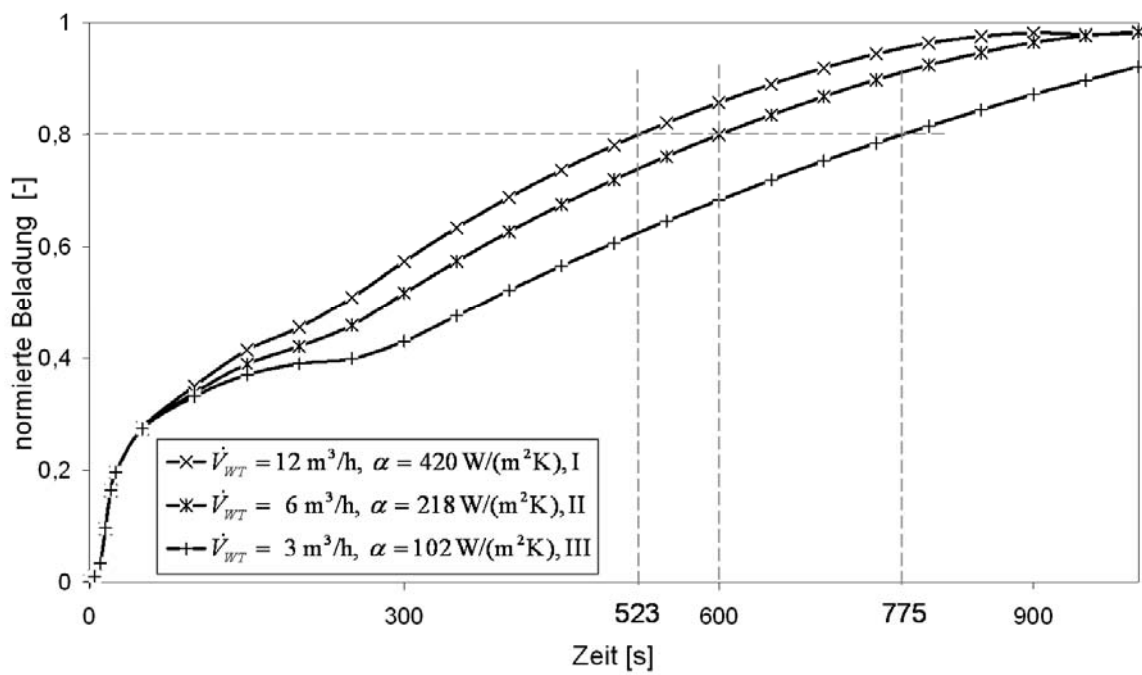


Abbildung 7: Beladungsverhalten für die Betriebszustände I bis III

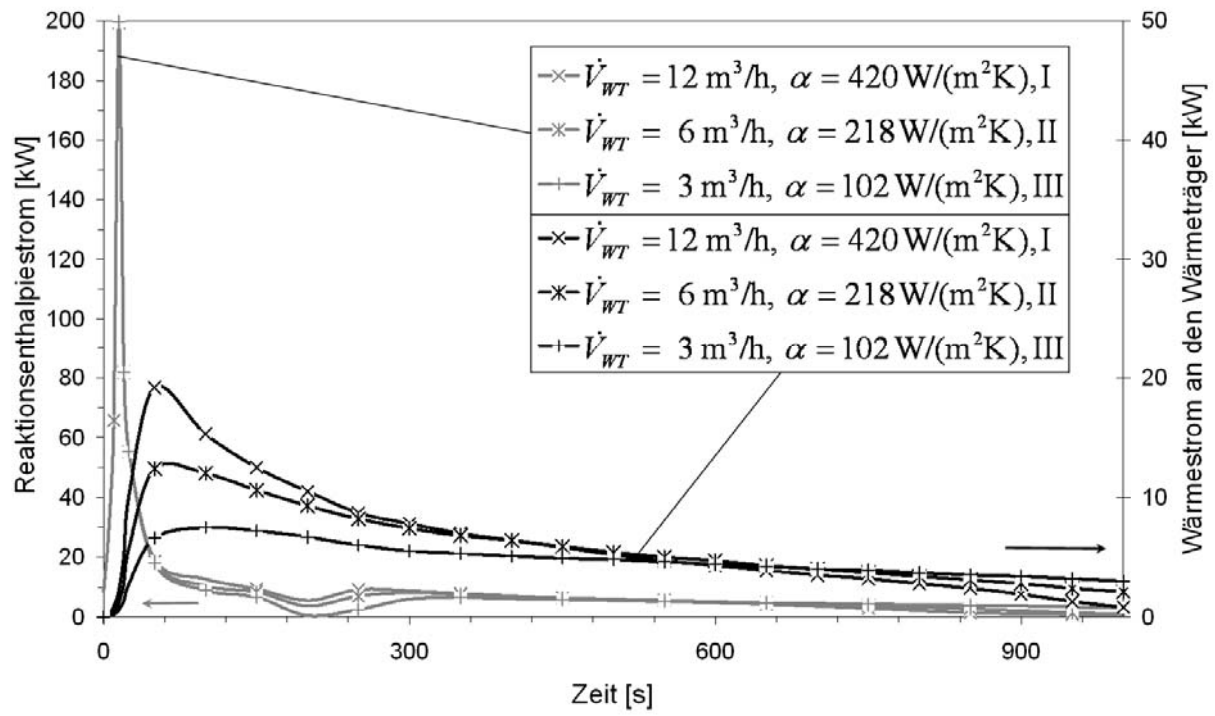


Abbildung 8: Reaktionsenthalpiestrom und Wärmestrom an den Wärmeträger für die Betriebszustände I bis III

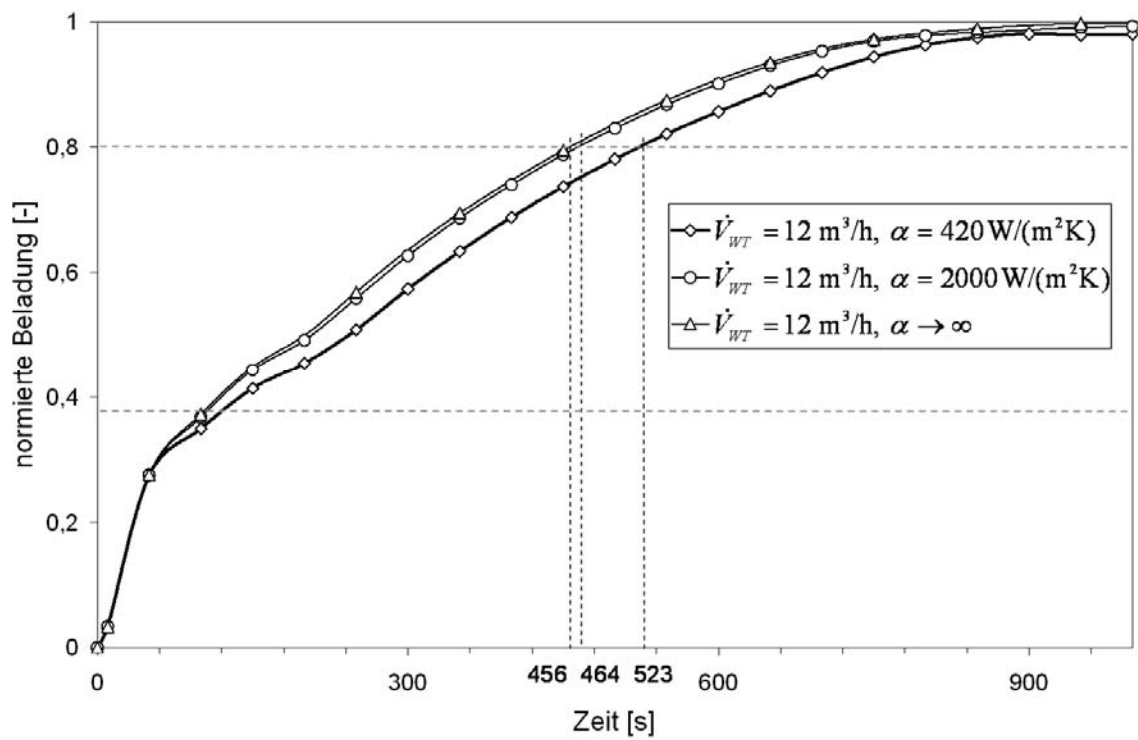


Abbildung 9: Intensivierung des Wärmeübergangs von den Außenwänden der Hüllrohre an den Wärmeträger

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Charakterisierung von Natriumalanat: Gesamtreaktion und beide Teilreaktionen

Tabelle 2: Kriterium der schnellen Betankung im EU-Projekt STORHY

Tabelle 3: Simulierte Betriebszustände des Speichers

Tabelle 4: Intensivierung des Wärmeübergangs zwischen den Außenwänden der Hüllrohre und dem Wärmeträger

Tabelle 5: Erfüllung der Kriterien der schnellen Betankung

Tabelle 6: Verlangsamung der Beladung zwischen den beiden Reaktionsschritten

Tabelle 7: Maximale Wärmeströme an den Wärmeträger und maximale Austrittstemperaturen des Wärmeträgers