

**Modellierung und Simulation einer thermochemischen
Kältemaschine auf Metallhydridbasis**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Antoni Sutiono

aus

Jakarta / Indonesien

2011

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. J. Hapke
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr.h.c. F. Keil

Tag der mündlichen Prüfung: 30. September 2011

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Arbeitsbereich Verfahrenstechnischer Apparatebau an der Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jobst Hapke für die Aufnahme in seinen Arbeitsbereich, für seine Unterstützung und die Förderung meiner Arbeit. Die Zusammenarbeit mit ihm wird mir in sehr guter Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Jens Struckmeier und Herrn Dr.-Ing. habil. Chakkrit Na Ranong, die mir als Betreuer im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs „Erhaltungsprinzipien in der Modellierung und Simulation mariner, atmosphärischer und technischer Systeme“ zur Seite standen.

Herrn Dr.-Ing. Jens Franzen, meinem ehemaligen Zimmerkollegen, danke ich für die unterhaltsame Zeit, aber auch für seine immerwährende Bereitschaft zur Unterstützung sowie für viele fruchtbare Diskussionen.

Mein Dank gilt auch den Kollegen und allen Diplomanden bzw. Studienarbeitern am Arbeitsbereich Verfahrenstechnischer Apparatebau für die gute Zusammenarbeit und ihre wertvolle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form hätte entstehen können. Frau Dipl.-Ing. Kirstin Peters und Herr Dipl.-Ing. Andreas Koop bauten im Rahmen ihrer Diplomarbeiten die Versuchsanlage auf und führten viele der Experimente durch. Ähnlich unterstützte Herr Dipl.-Ing. Felix Will im Rahmen seiner Studienarbeiten bzw. als studentische Hilfskraft die Entwicklung der Versuchsanlage.

Herrn Ludger Booms danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts, wovon insbesondere die sprachliche Qualität der Arbeit profitierte.

Mein Dank gilt in besonderer Weise meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglichten. Schließlich möchte ich mich bei Wenly Bunardi, meiner Frau, bedanken, die mich während des gesamten Studiums und der Dissertation immer unterstützt und ermutigt hat.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	IV
FORMELZEICHEN UND INDIZES	VI
1 EINLEITUNG	- 1 -
2 ZIEL DER ARBEIT	- 3 -
3 DIE KÄLTEMASCHINE AUF METALLHYDRIDBASIS	- 4 -
3.1 GRUNDLAGEN DER METALLHYDRIDBILDUNG	- 4 -
3.1.1 Ideale Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Gerade	- 6 -
3.1.2 Verhalten realer Metall-Wasserstoff-Systeme	- 9 -
3.1.3 Reaktionskinetik und -mechanismen	- 13 -
3.1.4 Zyklenstabilität	- 16 -
3.2 BESCHREIBUNG DER KÄLTEMASCHINE AUF METALLHYDRIDBASIS	- 17 -
3.2.1 Vergleich zwischen Kompressions- und Absorptionskältemaschinen	- 17 -
3.2.2 Funktionsweise einer einstufigen Metallhydrid-Kältemaschine	- 18 -
3.2.3 Kenngrößen zur Beurteilung der Kältemaschine auf Metallhydridbasis	- 21 -
3.2.4 Stand der Technik	- 26 -
4 MODELLIERUNG VON WÄRME- UND STOFFTRANSPORT IN METALLHYDRID-REAKTIONSBETTEN	- 34 -
4.1 MODELLENTWICKLUNG AUF BASIS DER ERHALTUNGSGLEICHUNGEN.....	- 36 -
4.1.1 Massenbilanz	- 38 -
4.1.2 Impulsbilanz.....	- 39 -
4.1.3 Energiebilanz	- 41 -
4.1.4 Schließung des Gleichungssystems.....	- 42 -
4.2 TRANSPORTVORGÄNGE IN PORÖSEN MEDIEN.....	- 43 -
4.2.1 Die Kontinuitätsgleichung.....	- 49 -
4.2.2 Die Impulsgleichung.....	- 50 -
4.2.3 Die Energiegleichung	- 55 -
4.3 STAND DER MODELLIERUNGSANSÄTZE.....	- 56 -
5 DIE ERMITTLUNG VON MODELLPARAMETERN	- 65 -
5.1 STOFFWERTE FÜR WASSERSTOFF, SINTERMETALLROHR UND REAKTORWAND	- 65 -
5.2 BESCHREIBUNG DER METALLHYDRIDSCHÜTTUNG	- 66 -
5.3 KONZENTRATIONS-DRUCK-ISOTHERMEN	- 69 -
5.3.1 Das Hydrid A	- 73 -
5.3.2 Das Hydrid B	- 75 -
5.3.3 Mathematische Beschreibung der realen KDI.....	- 76 -

5.4	UNTERSUCHUNG ZUR EFFEKTIVEN REAKTIONSKINETIK.....	- 81 -
5.4.1	Ermittlung der effektiven Kinetikkonstanten.....	- 82 -
6	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG EINER KÄLTEMASCHINE AUF METALLHYDRIDBASIS	- 85 -
6.1	VERSUCHSTANDSAUFBAU	- 85 -
6.1.1	Versuchsreaktoren	- 85 -
6.1.2	Wasserstoffsystem	- 88 -
6.1.3	Wärmeträger-Kreisläufe	- 89 -
6.1.4	Signalübertragung und Steuerung	- 90 -
6.2	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	- 90 -
6.2.1	Aktivierung der Metallhydride.....	- 90 -
6.2.2	Versuche an den Einzelreaktoren.....	- 91 -
6.2.3	Versuche an den gekoppelten Reaktoren	- 94 -
7	SIMULATIONSRECHNUNGEN UND VERGLEICH MIT EXPERIMENTEN- 101 -	
7.1	IMPLEMENTIERUNG DER MODELLE FÜR DIE VERSUCHSREAKTOREN IN COMSOL - 101 -	
7.1.1	Implementierung der Modelle für einen Einzelreaktor	- 101 -
7.1.2	Implementierung der Modelle für gekoppelte Reaktoren.....	- 108 -
7.2	SIMULATIONSERGEBNISSE FÜR EINEN EINZELREAKTOR.....	- 109 -
7.2.1	Vergleich Simulation – Experiment.....	- 109 -
7.2.2	Variation der Reaktorgeometrie	- 113 -
7.2.3	Variation des äußeren Wärmeübergangs	- 116 -
7.2.4	Reaktor mit innen liegenden Rippen.....	- 119 -
7.3	SIMULATIONSERGEBNISSE FÜR DAS GEKOPPELTE SYSTEM	- 122 -
7.3.1	Variation des Massenverhältnisses von Hydrid A zu Hydrid B.....	- 126 -
7.3.2	Die gekoppelten Reaktoren mit Rippen	- 130 -
7.3.3	Variation der Betriebstemperaturen	- 133 -
7.3.4	Variation der Reaktordurchmesser.....	- 135 -
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	- 138 -
	ANHÄNGE.....	- 140 -
	LITERATURVERZEICHNIS.....	- 143 -

Formelzeichen und Indizes

Verwendete Abkürzungen

Me	Metall
MeH	Metallhydrid
TTH	Tieftemperaturhydrid
MTH	Mitteltemperaturhydrid
HTH	Hochtemperaturhydrid
REV	repräsentative Volumenelemente
RP	Rippe

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
COP	Coefficient of Performance / Wärmeverhältnis	[-]
c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/kg K]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D_0	Vorfaktor für Diffusion	[m ² /s]
D_a	Außendurchmesser	[m]
D_i	Innendurchmesser	[m]
d_p	Partikeldurchmesser	[m]
$d_{SR,a}$	Außendurchmesser des Sintermetallrohres	[m]
E_a	Aktivierungsenergie	[J/mol]
f_{Hys}	Hysteresefaktor	[-]
G	freie Enthalpie	[J/mol]
h_{RP}	Rippenhöhe	[m]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
K	Konstante allgemein	
K	Permeabilitätskonstante	[m ²]
K_{eff}	effektive Permeabilitätskonstante	[m ²]
k_α	Löslichkeitskonstante	[Pa]
Kn	Knudsenzahl	[-]
K'_0	Zusammengefasster Keimbildungskoeffizient	[-]
K_{PU}	Reaktionskonstante für Phasenübergang	[1/Pa s]
L	charakteristische Länge	[m]
L_R	Reaktorlänge bzw. Rohrreaktorlänge	[m]
L_{RP}	Rippenlänge	[m]

m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom in der Senke/Quelle	[kg/m ³ s]
m_{PI}	Plateausteigung	[1/Massen-%]
m_{RG}	Gesamtmasse der Reaktorrohre	[kg]
M	Molare Masse	[kg/mol]
n	Molmenge	[mol]
\mathbf{n}	Normalenvektor	[-]
n_R	Rohranzahl	[-]
p	Druck	[bar], [Pa]
p_i	Innendruck	[bar], [Pa]
p_0	Bezugsdruck	[bar], [Pa]
p_{GI}	Gleichgewichtsdruck	[bar], [Pa]
Q	Wärmemenge	[J]
Q_A	Antriebswärme	[J]
\dot{Q}	spezifische Reaktionswärme	[J/m ³]
Q_0	Nutzkälte	[J]
\dot{Q}_0	Kälteleistung	[W]
$\dot{Q}_{0,MH}$	Massenbezogene Kälteleistung	[W/kg]
R	Allgemeine Gaskonstante	[J/mol K]
Re_d	Partikel-Reynoldzahl	[-]
s, s_R	Wanddicke des Reaktors	[m]
s_{RP}	Wanddicke der Rippe	[m]
S	Sicherheitsbeiwert	[-]
ΔS_R	Reaktionsentropie	[J/mol K]
t	Zeit	[s], [min]
T	Temperatur	[K]
T_A	Antriebstemperatur	[K]
T_U	Umgebungstemperatur	[K]
T_0	Kühltemperatur	[K]
T_{kr}	kritische Temperatur	[K]
\mathbf{u}	Vektor der Geschwindigkeit	[m/s]
\mathbf{u}_p	Vektor der Porengeschwindigkeit	[m/s]
\mathbf{u}_D	Vektor der Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
w	Massenbeladung	[Massen-%]
w_0	Anfangsbeladung	[Massen-%]
$w_{g,\alpha}$	Massenbeladung am Beginn der Plateauregion	[Massen-%]
$w_{g,\beta}$	Massenbeladung am Ende der Plateauregion	[Massen-%]

w_{Mitte}	Massenbeladung an der Mitte der Plateuregion	[Massen-%]
X, X_{β}	Reaktionsfortschritt	[-]

Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
Δ	Differenz zwischen zwei Stoffgrößen	[-]
Λ	freie Weglänge des Wasserstoffatoms	[-]
π	Pi	
η	dynamische Viskosität	[N s/m ²]
ε	Porosität	[-]
$\bar{\varepsilon}$	Mittlere Porosität	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	[W/m K]
ϑ	Temperatur	[°C]
ϑ_A	Antriebstemperatur	[°C]
ϑ_U	Wärmesenktemperatur	[°C]
ϑ_0	Nutztemperatur	[°C]
ζ	exergetischer Wirkungsgrad	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]

Indizes

0	Standardbedingung
a	Außen
A	Hydrid A
B	Hydrid B
Des	Desorption
Diff	Diffusion
eff	effektiver Wert aus der Mittelung
Ein	Zustand bei Eintritt in der Reaktor
f	Fluid bzw. Gas
g	Gas, Gleichgewicht
H ₂ / H	Wasserstoff
i	Innen bzw. Laufvariable
j	Laufvariable
Kühl	Kühlung
L	Leitungsvolumen
Lös	Löslich
Me	Metall

MeH	Metallhydrid
m	Mittelwert
max	Maximalwert
min	Minimalwert
Me	Metallhydrid
Nutz	Nutzen
PU	Phasenumwandlung
R	Reaktion bzw. Reaktor bzw. Reaktorvolumen
rev	reversibel
RW	Reaktorwand
w	Wand
s	Feststoff
Schütt	Schüttung
SR	Sintermetallrohr
V	Vorratsvolumen
WE	Wärmeeingabe
WT	Wärmeträger

1 Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Nach Prognose der Internationalen Energieagentur (IEA) dürfte sich der weltweite Energieverbrauch in den Jahren 2000 bis 2030 um 1,8 % jährlich erhöhen. Bei diesem wachsenden Energieverbrauch ist mit einer Verknappung der heute hauptsächlich verwendeten fossilen Primärenergieträger (Erdöl, Erdgas und Kohle) zu rechnen. Zusätzlich werden die CO₂-Emissionen durchschnittlich um 2,1 % jährlich steigen [1]. Es besteht daher aus Sicht der Knappheit der fossilen Primärenergieträger und des Umweltschutzes der dringende Bedarf nach wesentlichen Maßnahmen, mit denen langfristig wirkungsvolle Technologien zur rationellen Energieverwendung bzw. -bereitstellung und zur Nutzung von regenerativen Energieträgern gefördert werden können.

In vielen industriellen Bereichen, z. B. bei der Kraft- oder Wärmeerzeugung oder bei chemischen Prozessen, fällt Abwärme an, die oft ohne wirtschaftliche Nutzung in die Umwelt abgegeben wird. Für die Nutzung dieser Abwärme stellen thermisch betriebene Sorptionsmaschinen attraktive Systeme dar, da ein Teil der Abwärme exergetisch zum Antrieb von thermodynamischen Maschinen wie Wärmetransformatoren, Wärmepumpen sowie Kältemaschinen eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zur Kompressionskältemaschine benötigt die Sorptionskältemaschine statt mechanischer Verdichterenergie thermische Antriebsenergie und statt Einstoff-Kältemitteln Arbeitsstoffpaare. Als Arbeitsstoffpaare werden hier Lösungsmittel und Kältemittel zusammen bezeichnet. Es werden nasse Sorptionskältemaschinen mit Flüssig-Gas-Arbeitsstoffpaaren (z. B. Wasser-Ammoniak und LiBr-Wasser) und trockene Sorptionskältemaschinen mit Feststoff-Gas-Arbeitsstoffpaaren (z. B. Zeolith-Wasser, Aktivkohle-Methanol, Aktivkohle-Ammoniak, Silicagel-Wasser und Metall-Wasserstoff) unterschieden [2, 3, 5].

Im Hinblick auf die Nutzung der regenerativen Energien und die Vermeidung von klimaschädlichen Emissionen, insbesondere CO₂, ist die Forschung auf dem Gebiet der Wasserstofftechnik wieder aktuell geworden. Insbesondere die Bereitstellung von FCKW-freier Nutzkälte durch thermodynamische Maschinen ist im Hinblick auf die Nutzung in einer Vielzahl von Klimaanlageanlagen sowie in industriellen Prozessen Gegenstand der Forschung. In den vergangenen Jahren wurden Metallhydride (Metall-Wasserstoff-Verbindungen) als Arbeitsstoffpaar für den Aufbau der thermodynamischen Maschinen vorgeschlagen und untersucht [4-32]. Die Reaktion von Wasserstoff mit bestimmten Metallen zu Metallhydriden zeichnet sich durch einen großen Temperaturbereich (-100 °C bis 500 °C), hohe Wärmetönung (bis 80 kJ/mol_{H₂}), Reversibilität und hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus [11, 5, 32, 33]. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften sind Metallhydride als Arbeitsstoff für eine

thermochemische Kältemaschine besonders gut geeignet. Sie stellt wegen ihrer Umweltverträglichkeit und der Möglichkeit zur Nutzung von Prozesswärme im mittleren Temperaturbereich eine interessante Alternative dar. Durch die Herstellung verschiedener Metallhydridlegierungen mit speziellen Eigenschaften lässt sich eine Anpassung an den jeweiligen Anwendungsfall über einen sehr großen Temperatur- bzw. niedrigen Druckbereich erzielen. Aufgrund fehlender Antriebsaggregate besitzt eine Hydridkälteanlage ein günstiges Geräusch-, Wartungs- und Langzeitverhalten.

Trotz ihrer positiven Eigenschaften verhinderten schließlich bis heute die hohen Investitionskosten für solche Anlagen den wirtschaftlichen Einsatz von Metallhydridsystemen für die Bereitstellung von Kälte. Da jedoch in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen wurden, um unschädliche Ersatzstoffe für die bisher verwendeten FCKW als Kältemittel bzw. ein anderes Prinzip zur Kälteerzeugung zu finden, bleibt die Entwicklung einer thermochemischen Kältemaschine auf Metallhydridbasis ein wichtiges Forschungsziel. Durch verstärktes Interesse an umweltfreundlicherer Sekundärenergie sind die Diskussion und die Untersuchung von Metallhydriden als Arbeitsstoffe für thermische Sorptionsmaschinen zunehmend von Bedeutung.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens gekoppelter Metallhydridreaktoren für eine Realisierung als thermochemische Kältemaschine. Diese Kältemaschinen auf Metallhydridbasis sind in der Lage, Prozesswärme als Antriebsenergie zu nutzen und gleichzeitig Kälteleistung bereitzustellen. Ausgehend von einem Vergleich der zurzeit kommerziell verfügbaren Metallhydride sollen die geeigneten Metallhydride für eine thermochemische Kältemaschine auf Metallhydridbasis ausgesucht werden. Die Kältemaschine soll in dieser Arbeit für Klimatisierungszwecke ausgelegt werden. Die Antriebsenergie in Form von Prozesswärme liegt bei einem Temperaturniveau von 80 bis 95 °C vor. Die Kühltemperatur soll 15 bis 25 °C betragen. Die Wärmesenke soll im Temperaturbereich zwischen 20 bis 40 °C zur Verfügung stehen. Der Einsatz von Metallhydriden für Kältemaschinen wurde bereits eingehend untersucht [4-13]. In den meisten Arbeiten wurde jedoch Prozesswärme bei einer höheren Temperatur verwendet. Außerdem liegt der Schwerpunkt der vorherigen Arbeiten nicht in der numerischen Modellierung und Simulation der gekoppelten Metallhydridreaktoren, sondern in experimentellen bzw. grundlegenden thermodynamischen Überlegungen.

Das entwickelte Modell soll die Grundlage zur Vorhersage des Wärme- und Stofftransports während einer chemischen Reaktion in einer Metallhydridschüttung bilden. Dieses Modell soll danach zur Erstellung eines Simulationsprogramms verwendet werden, mit dessen Hilfe die Auswirkungen verschiedener Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserungen des Wärme- und Stofftransports in solchen Reaktoren ohne aufwändige Experimente simuliert werden können.

Im Rahmen des Projekts werden zunächst die Massen-, Impuls und Energiebilanzen für die gekoppelten Metallhydridreaktoren (Gas-Feststoff-Reaktoren) aufgestellt. Mit den dazugehörigen Anfangs- und Randbedingungen werden die partiellen Differentialgleichungen mithilfe der auf der Finite-Elemente-Methode (FEM) basierenden Simulationssoftware COMSOL™ gelöst. Um die gewonnenen Ergebnisse aus der Simulation mit experimentellen Daten zu vergleichen, wird eine Kältemaschine im Labormaßstab ausgelegt, konstruiert und gefertigt. Die gewonnenen Ergebnisse sollen zu Erkenntnissen führen, welche für die Auslegung von thermochemischen Kältemaschinen auf Wasserstoffbasis von Nutzen sind.

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Durch die Verwendung von Metallhydrid lässt sich der Kältemaschinenprozess durchführen. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Grundlagen der Metallhydridbildung dargestellt. Anschließend wird das Verfahren der thermochemischen Kältemaschine auf Metallhydridbasis beschrieben.

3.1 Grundlagen der Metallhydridbildung

Das Phänomen, dass bestimmte Metalle mit Wasserstoff reagieren können, ist seit etwa Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt, als Graham 1866 die Hydridbildung an Palladium entdeckte [35, 36]. Heutzutage sind zahlreiche Metalle und Metalllegierungen bzw. intermetallische Verbindungen bekannt, die unter Wärmetönung mit Wasserstoff zu Metallhydrid nach folgender Reaktionsgleichung reagieren [7]:



Es handelt sich hierbei um eine reversible, nicht katalysierte Gas-Feststoff-Reaktion. Eine Zufuhr von Wärme führt zu einer Zersetzung des Metallhydrids in die Ausgangsprodukte. Bei der Bildung von Metallhydrid wird auch von Absorption gesprochen, während die Zersetzung des Metallhydrids als Desorption bezeichnet wird.

Nach Bindungsart zwischen Wasserstoff und Metall lassen sich Metallhydride in 3 Klassen einteilen [8, 37, 38]:

- Ionische oder salzartige Hydride: Diese Hydride sind sehr stabil und reagieren stark exotherm. Sie werden meistens durch die alkalischen Elemente der Gruppen IA und IIA, wie LiH, NaH, KH, MgH₂ und CaH₂ gebildet.
- Kovalente Hydride: Die Bindung wird durch ein gemeinsames Elektronenpaar bewirkt, z. B. Aluminiumhydrid, Zinnhydrid und Germaniumhydrid. Diese Hydride werden meistens durch Elemente der Gruppen IB bis VB gebildet. Sie sind sehr instabil und häufig bei Raumtemperatur gasförmig.
- Metallische Hydride: Die Bindungsart ist die metallische Bindung, wobei Metallvalenzelektronen sowohl an einer Bindung mit dem Wasserstoff wie auch an einer metallischen Bindung beteiligt sind, z. B. VH₂, TiH₂, LaNi₅H₆. Die Verbindung ist nicht stöchiometrisch [39], daher kann ihre Zusammensetzung in gewissen Grenzen variieren [37].

Hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Hydride zu bilden, werden zwei Typen von Metallen unterschieden [31, 35, 40, 41]. Hydridbildende Metalle des Typs A, auch aktive Metalle genannt, sind z. B. Mg, Ca, Ti, Zr, V, La, Li, Na, K, Cs, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, Hf, Nb, Ta, Cr. Diese weisen eine geringe Elektronegativität auf und bilden sehr stabile Hydride, die nur bei hohen Temperaturen und/oder niedrigen Drücken wieder zersetzt werden können. Aus diesem Grund sind nur wenige davon (Mg, Ti) im elementaren Zustand anwendungsrelevant. Dem gegenüber stehen die Metalle des Typs B, auch passive Metalle genannt, die bei technisch relevanten Drücken und Temperaturen keine Hydride bilden. Diese sind unter anderem: Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Au. Durch geeignetes Legieren von A- und B-Metallen lassen sich Materialien herstellen, die Hydride mittlerer Stabilität bilden [35]. Solche Hydridbildner werden häufig als intermetallische Verbindungen bezeichnet [31], die sich entsprechend der Formelstrukturen AB , A_2B , AB_2 , AB_5 , $A_{1-x}A_xB_y$ zusammensetzen [41]. Durch Kombinationsverfahren von Metallen des Typs A und B können Metallhydrideigenschaften (z. B. Aktivierungs-, Beladungs- oder Gleichgewichtsverhalten) den technischen Bedürfnissen angepasst werden [39].

Eine weitere Einteilung der Metallhydride kann nach derjenigen Temperatur erfolgen, bei der ein Desorptionsdruck von 1 bar erzielt wird [7]. Je höher die Temperatur, desto höher die Stabilität der Hydride. Tabelle 3-1 zeigt die mögliche Einteilung der Metallhydride in drei unterschiedliche Typen: Tief-, Mittel- und Hochtemperaturhydride.

Tabelle 3-1: Einteilung der Metallhydride in Tief-, Mittel- und Hochtemperaturhydride [7, 40, 31]

	TTH	MTH	HTH	Einheit
Temperatur ($p_{Des} = 1 \text{ bar}$)	< 100	100–200	> 200	°C
Mittl. Beladungsdruck	10–50	5	≈ 1	bar
Max. H ₂ -Kapazität	1–2	$\approx 2,5$	7,5	Massen-%
Reaktionsenthalpie	15–30	30–60	75	kJ/mol _{H₂}
Energiedichte ($= w_H \cdot H_{U,H_2}$)	$\approx 2,4$	≈ 3	9	MJ/kg Hydrid
Wärmespeicherdichte ($= w_H \cdot \frac{\Delta H_R}{M_{H_2}}$)	$\approx 0,3$	$\approx 0,75$	3	MJ/kg Hydrid

3.1.1 Ideale Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Gerade

Die Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) beschreiben den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration im Metall und dem dazugehörigen Wasserstoffgleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur (Abbildung 3-1). Meist wird der Wasserstoffgleichgewichtsdruck in logarithmischem Maßstab über der Wasserstoffkonzentration aufgetragen. In der vorliegenden Arbeit wird die Wasserstoffkonzentration als prozentuales Massenverhältnis von Wasserstoff zu Metall (Massenbeladung) angegeben:

$$w_H = \frac{m_{H_2}}{m_{Metall,0}} \quad (3-2)$$

Die KDI kann in drei Bereiche eingeteilt werden [7, 42]:

- Wasserstoff in Lösung im Metall (α -Phase)
- Wasserstoffgesättigtes Metall + Metallhydrid ($\alpha+\beta$ -Phase)
- Wasserstoff in Lösung im Metallhydrid (β -Phase)

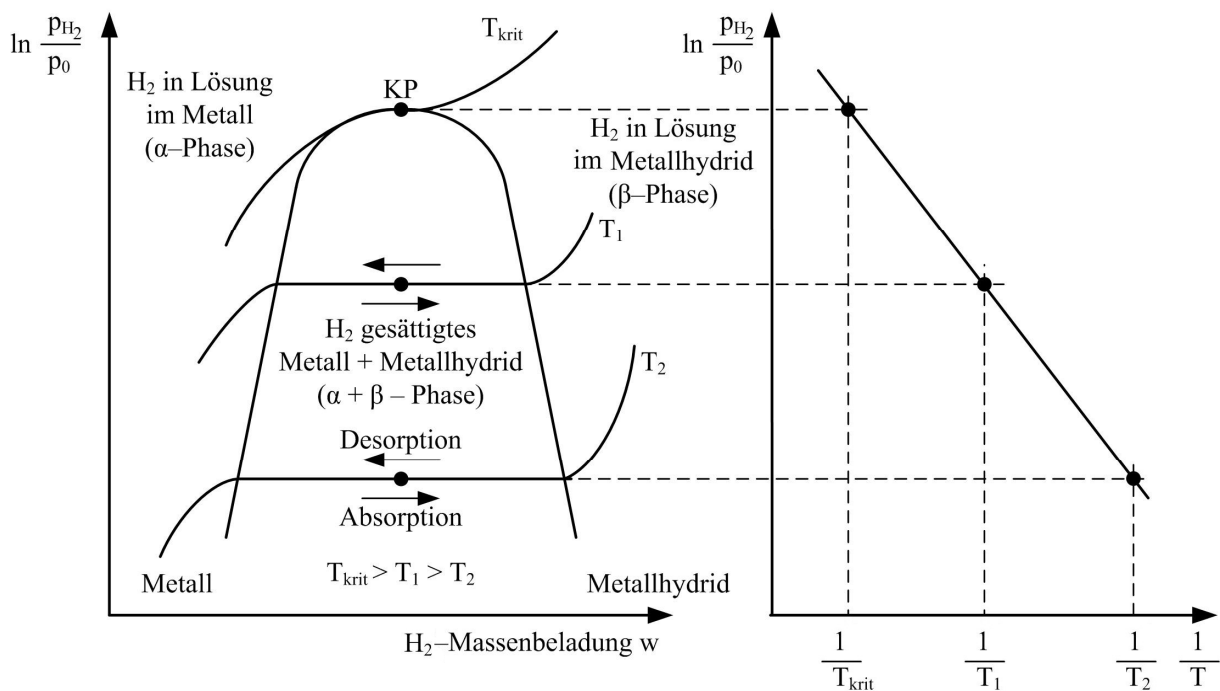


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen idealen Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Isochoren

Im Bereich der α -Phase wird Wasserstoff bis zu einer bestimmten Beladung w im Metall gelöst, wobei der Wasserstoffdruck allgemein mit dem Sievert'schen Gesetz [40, 42] ansteigt:

$$p_H = k_\alpha(T) w^2 \quad (3-3)$$

Das bedeutet, dass der Wasserstoffgehalt in der α -Phase trotz starker Druckerhöhung nur langsam zunimmt. Bei diesem Ansatz ergibt sich die temperaturabhängige Löslichkeitskonstante k_α .

Allerdings kann in der Praxis der Fall auftreten, dass der Lösungsbereich nicht mit dem Sievert'schen Gesetz erklärt werden kann [44]. Im Bereich der $\alpha+\beta$ -Phase findet die Hydridbildung statt. Die Wasserstoffbeladung nimmt bei konstantem Druck zu, bis das gesamte Metall zu Metallhydrid umgewandelt ist. Die Hydridbildung wird demnach durch das Auftreten des Druckplateaus gekennzeichnet, wobei die Plateaulänge die Stöchiometrie und damit die gravimetrische Energiedichte des Hydrids wiedergibt [5, 7]. Nach vollständiger Hydrierung des Metalls liegt im Bereich der β -Phase ausschließlich festes Metallhydrid vor. Bei weiterer Wasserstoffzugabe löst sich der Wasserstoff im Metallhydrid und es kommt zu einem erneuten Druckanstieg nach dem Sievert'schen Gesetz (Gleichung 3-3). Mit zunehmender Temperatur steigt der Plateaudruck an. Die Plateaulänge nimmt immer weiter ab, bis sie bei der kritischen Temperatur T_{kr} vollständig verschwindet. Da bei Temperaturen $T > T_{kr}$ die Hydridphase nicht mehr stabil ausgebildet werden kann, liegt dann nur Wasserstoff neben Metall vor [5, 7]. Bei der Desorption wird im Idealfall die gleiche Kurve, jedoch in umgekehrter Richtung durchlaufen.

Die Temperaturabhängigkeit des Plateaudrucks im Bereich der $\alpha+\beta$ -Phase lässt sich mithilfe der Van't Hoff'schen Gleichung beschreiben. Von der Annahme ausgehend, dass die Phasenumwandlung im Bereich der $\alpha+\beta$ -Phase isotherm und isobar stattfindet, weist die freie Enthalpie G des gesamten Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum auf. Es gilt [35]:

$$\Delta G \propto \left[\sum_i w_i G_i \right]_{\text{Produkte}} - \left[\sum_j w_j G_j \right]_{\text{Edukte}} = 0 \quad (3-4)$$

Unter folgenden Annahmen [35] lässt sich aus Gleichung 3-4 die Van't Hoff'sche Gleichung 3-5 ableiten:

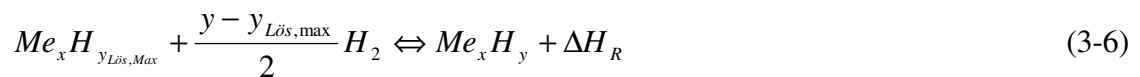
- Die Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase wird vernachlässigt.
- Metall kann als eine einzige Komponente betrachtet werden.
- Hydrid und Metall liegen jeweils als homogene Phasen vor.
- Die molare freie Enthalpie der festen Phasen ist druckunabhängig.

- Wasserstoff kann als ein ideales Gas betrachtet werden.

Unter Berücksichtigung der Definition der Standardbildungsenthalpie ΔH_R bzw. -entropie ΔS_R pro mol H_2 des Metallhydrids ergibt sich folgende Van't Hoff'sche Gleichung:

$$\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_o}\right) = \frac{\Delta H_R}{R \cdot T} - \frac{\Delta S_R}{R} \quad (3-5)$$

Da die Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase vernachlässigt wird, beschreibt die Van't Hoff'sche Gleichung (Gleichung 3-5) streng genommen den Phasenübergang von der gesättigten α -Phase zur vollständig ausgebildeten Hydridphase (β -Phase), also nicht die Reaktion 3-1, sondern die Reaktion:



Aus den KDI-Kurven können durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der auf den Standarddruck p_0 bezogenen Gleichgewichtsdrücke über dem Kehrwert der absoluten Temperatur die Van't-Hoff-Geraden ermittelt werden (Abbildung 3-1). Die Van't-Hoff-Geraden werden auch häufig als die Van't Hoff'schen Isochoren bezeichnet. Mit der Annahme, dass die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie über einen großen Temperaturbereich konstant sind, können die Reaktionsenthalpie aus der Geradensteigung und die Reaktionsentropie aus dem Ordinatenabschnitt grafisch abgeleitet werden.

Aus den KDI-Diagrammen können daher die folgenden wichtigsten Daten für den technischen Einsatz der Metallhydride bestimmt werden [42]:

- Wasserstoff-Massenbeladung (w) bzw. gewichtsbezogene Energiedichte
- Betriebsparameter Druck (p_{H_2}) und Temperatur (T)
- Reaktionsenthalpie (ΔH_R) (indirekt)

Das Verhalten des idealen Systems entlang einer Isotherme lässt sich anhand der Gibb'schen Phasenregel beschreiben:

$$F = K - P - R + 2 \quad (3-7)$$

Dabei sind F Anzahl der Freiheitsgrade, K Anzahl der Komponenten, P Anzahl der Phasen, R Anzahl der voneinander unabhängigen Reaktionen.

Bei der Anzahl der Komponenten K sind auch die durch chemische Reaktionen entstandenen Verbindungen einzubeziehen [45]. Im Bereich der α -Phase oder der β -Phase existieren zwei

Komponenten (Metall bzw. Metallhydrid, Wasserstoff) und zwei Phasen (gasförmiger Wasserstoff, festes Metall bzw. Metallhydrid). Da in diesen Bereichen keine Reaktionen stattfinden, ergeben sich hier jeweils zwei Freiheitsgrade [9, 35]. Unter der Vorgabe einer isothermen Versuchsbedingung reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf eins, sodass der gewählte Druck die Wasserstoffkonzentration bestimmt. Da im Reaktionsbereich der $\alpha+\beta$ -Phase die Reaktion von Wasserstoff und Metall zu Metallhydrid stattfindet, muss nun als Komponente auch das entstandene Metallhydrid mit berücksichtigt werden. Somit erhöht sich sowohl die Anzahl der Komponenten (Metall, Wasserstoff, Metallhydrid) als auch die Anzahl der Phasen (gasförmiger Wasserstoff, festes Metall, festes Metallhydrid) um jeweils eins im Vergleich zu der α -Phase oder β -Phase [40, 44-46]. Für die $\alpha+\beta$ -Phase ergibt sich daher ein Freiheitsgrad von eins. Bei isothermen Bedingungen reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf null. Daher muss die fortschreitende Wasserstoff-Konzentration und somit die Umwandlung des Metalls zu Metallhydrid unter konstantem Druck (Druckplateau) stattfinden.

Tabelle 3-2: Übersicht der Freiheitsgrade im idealen nicht isothermen System [45]

Phase	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Phasen	Anzahl der Reaktionen	Freiheitsgrad
α -Phase	2	2	0	2
$\alpha+\beta$ -Phase	3	3	1	1
β -Phase	2	2	0	2

3.1.2 Verhalten realer Metall-Wasserstoff-Systeme

Das in Kap. 3.1.1 beschriebene ideale Verhalten der KDI ist nur in wenigen Fällen für wenige Reinstoffe, wie z. B. Magnesium [40, 47], gegeben. Das Verhalten der meisten Metallhydride weicht von diesem Verhalten ab. Reale KDI (Abbildung 3-2) zeigen folgende abweichende Phänomene [31, 47]:

- Plateausteigung bei konstanter Temperatur
- Hysterese zwischen Absorptions- und Desorptionskurven
- kein scharfer Übergang der einzelnen Bereiche
- Auftreten weiterer Druckplateaus bei höheren Drücken (z. B. $\text{Ti}_2\text{Ni-H}$ [7], NaAlH_4 [57])

Aufgrund der Plateausteigung kann im Reaktionsbereich nicht mehr von einem einzigen Plateaudruck je Temperatur gesprochen werden, sondern von einem Plateaudruckbereich [35]. In der Praxis ist es sehr üblich, dass der Plateaudruck in der Mitte des Plateaus gemessen wird. Bei reinen Elementen (z. B. Mg) und sorgfältig hergestellten binären intermetallischen Verbindungen (LaNi_5 , TiFe , Mg_2Ni) tritt die Plateausteigung gar nicht auf oder ist meistens sehr gering [35, 42]. Bei mehrkomponentigen intermetallischen Verbindungen ist sie jedoch

vorhanden. In der Regel nimmt die Plateauaussteigung mit steigender Anzahl an Legierungselementen zu [48]. Das Ausmaß der Plateaussteigung ist von dem Material sowie von dem Herstellungsprozess abhängig. Einer der wichtigsten Einflussfaktoren und Ursachen der Plateaussteigung liegt hauptsächlich in den Inhomogenitäten des betrachteten Materials [35, 47, 48]. Weitere Ursachen für die Plateaussteigung ist die Bildung mehrerer stabiler Hydride aus einem einzigen homogenen Material. Ebenfalls negativ auf die Plateaubildung wirkt sich ein langzeitiges Zyklieren aus, das bei vielen Materialien zu steileren Plateaus führt [35]. Durch eine Homogenisierung des Materials mittels Glühbehandlung kann der Plateauanstieg reduziert werden [48]. Obwohl die Plateaussteigung über das Reaktionsgebiet nicht konstant sein muss [35], kann diese meistens für technische Zwecke mit dem Plateaussteigungsfaktor m_{pl} charakterisiert werden. Sie wird mathematisch für die Plateaumitte folgendermaßen definiert:

$$m_{pl} = \left[\frac{d \left(\ln \frac{p_{H_2}}{p_0} \right)}{dw} \right]_{\text{Plateaumitte}} \quad (3-8)$$

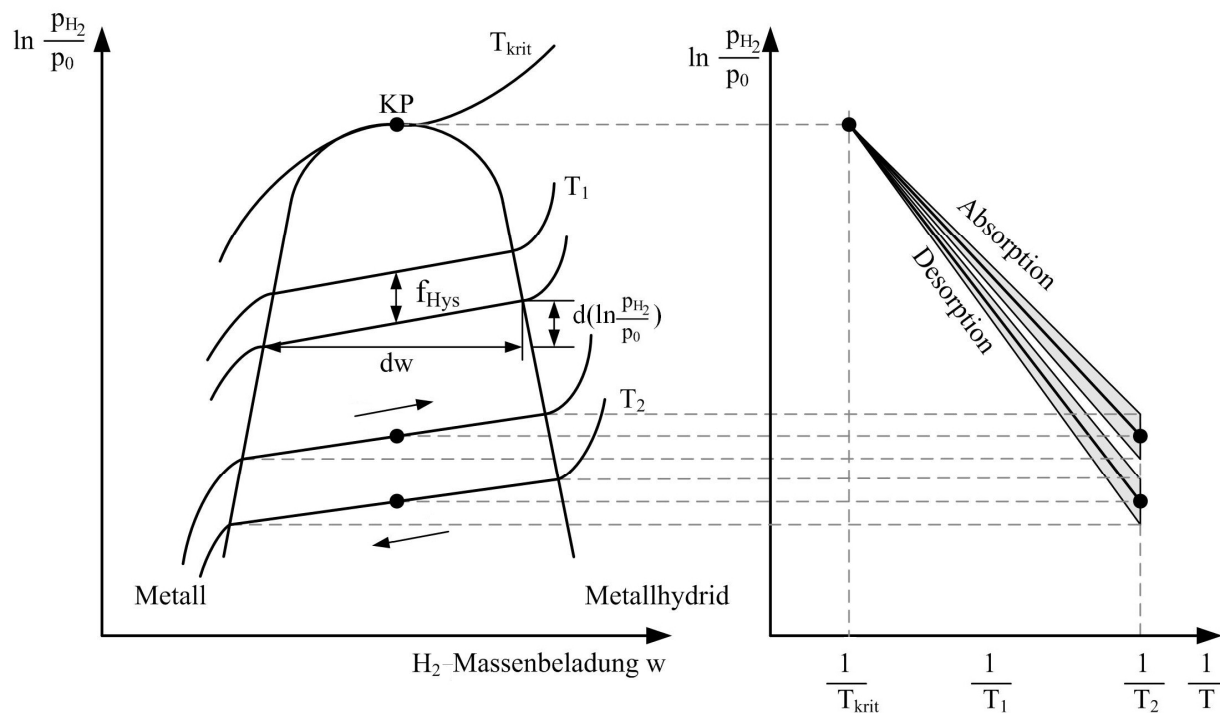


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen realen Konzentrations-Druck-Isothermen und Van't-Hoff-Isochoren

Das Phänomen der Hysterese in einem Metall-Wasserstoff-System beschreibt, dass bei konstanter Temperatur die Absorptionslinie von der Desorptionslinie abweicht. Die Hysterese kann unter verschiedenen Aspekten betrachtet werden [47, 49]:

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

- Druckhysterese: Der Plateaudruck der Absorption p_{Abs} ist höher als der der Desorption p_{Des} .
- Lösungshysterese: Die Grenzen der Löslichkeit bei der Absorption (a' , b') sind gegenüber denen der Desorption (a'' , b'') verschoben.
- Temperaturhysterese: Bei konstantem Druck liegt die Temperatur der zugehörigen Absorption unter dem Wert für die entsprechende Desorption.

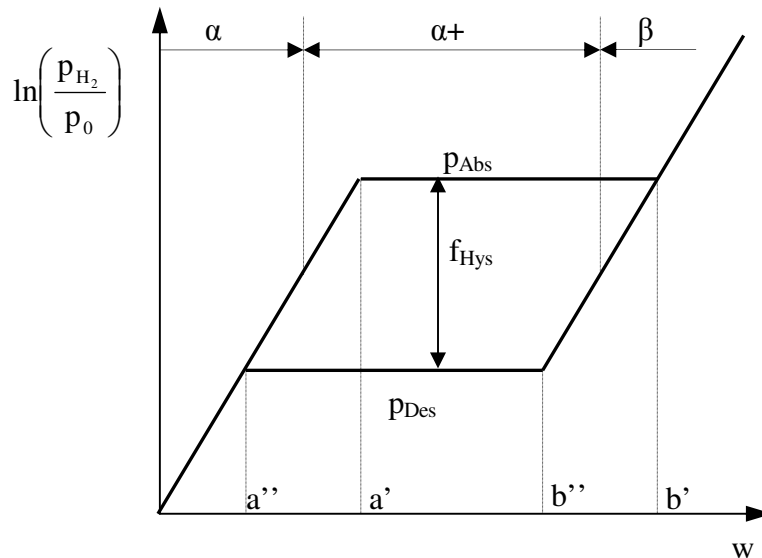


Abbildung 3-3: Verschiedene Aspekte der Hysterese des Metall-Wasserstoff-Systems [17, 19, 22]

Der Grad der Hysterese wird in der Praxis oft als der Hysteresefaktor f_{Hys} als Logarithmus des Quotienten aus Absorptionsdruck und Desorptionsdruck für die Plateaumitte angegeben [10, 32, 50, 56].

$$f_{Hys} = \ln \left(\frac{p_{abs}}{p_{des}} \right)_{\text{Plateaumitte}} \quad (3-9)$$

Die Ursache von Hysterese ist noch nicht vollständig geklärt [8]. Die Untersuchungen zu der Hysterese mit einigen Modellvorstellungen von verschiedenen Autoren sind u. a. in [49-54] beschrieben. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Hysterese hauptsächlich durch die mit der Einlagerung der Wasserstoffatome in Zwischengitterplätze verbundene Volumenzunahme von 25–30% des Kristallgitters hervorgerufen wird. Diese Volumenzunahme führt zu Spannungen und elastischen bzw. plastischen Verformungen [35, 47, 48]. Die auftretenden Spannungen und Verformungen werden durch einen höheren Wasserstoffdruck kompensiert. Der genaue Einfluss der elastischen als auch der plastischen Verformungen auf das Auftreten der Hysterese ist noch Gegenstand der Forschung [47]. Unstrittig ist in der

Literatur die Lage des wirklichen thermodynamischen Gleichgewichtsdrucks. Einige Autoren vermuteten, dass er in der Nähe bzw. auf dem Desorptionsdruck p_{Des} liegt [50]. Am plausibelsten scheint es allerdings, dass sich die Lage des wirklichen thermodynamischen Gleichgewichtsdruckes irgendwo zwischen dem Absorptions- (p_{Abs}) und dem Desorptionsdruck (p_{Des}) befindet [35]. Das Ausmaß der Hysterese wird von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Legierungszusammensetzung, Homogenität, Zyklenzahl und Partikelgröße bestimmt [35, 50]. Ihre Auswirkungen auf die Hysterese sind in Tabelle 3-3 dargestellt.

Tabelle 3-3: Die Einflussfaktoren und ihre Auswirkung auf die Hysterese [45, 50]

Parameter	Auswirkung
Temperatur	Im Allgemeinen Abnahme der Hysterese mit steigender Temperatur.
Legierungszusammensetzung	Auftreten und Ausmaß der Hysterese ist grundlegend von der Legierungszusammensetzung und Konzentration abhängig.
Glühen der Metallprobe	Frisch geglühte Materialien (homogenisiert) weisen aufgrund der geringeren Versetzungsdichte eine größere Hysterese auf als bereits aktivierte.
Absorptions-/ Desorptionszyklus	Zunächst Abnahme mit steigender Zykluszahl, da eine gewisse Versetzungsdichte erreicht wird. Anschließend konstantes Verhalten.
Partikelgröße	Größere Partikel führen zu einer ausgeprägteren Hysterese, da die auftretenden Spannungen schlechter über die Oberfläche abgeleitet werden können als bei kleineren.

Der Verlauf realer KDI zeigt, dass die Gleichgewichtsbedingung für das reale System nicht mehr durch eine einzige Van't Hoff'sche Isochore beschrieben werden kann. Aufgrund der Hysterese ergeben sich für die Absorption und die Desorption getrennte Van't Hoff'sche Isochoren. Wegen der Plateausteigung ergibt sich zudem für jede Wasserstoffkonzentration eine eigene Isochore [5, 35]. Entsprechend kann nicht mehr von einer eindimensionalen Absorptions- bzw. Desorptions-Geraden gesprochen werden. Zur vollständigen Beschreibung der Gleichgewichtsbedingung für das reale System muss die gesamte Absorptions- bzw. Desorptionsfläche betrachtet werden, deren Grenzen durch den Druck am Plateaubeginn und am Plateauende (Abbildung 3-2) bestimmt werden [35, 47]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es dennoch üblich, bei der Darstellung eines kompletten thermodynamischen Kreiszyklusses entweder jeweils die Isochore bei 50 % der stöchiometrischen Konzentration für Absorption

und Desorption oder den Mittelwert dieser beiden Geraden für jedes teilnehmende Hydrid anzugeben [5].

Durch Auftreten der Hysterese lässt sich damit das reale Verhalten mit der Gibb'schen Phasenregel (Gleichung 3-7) nicht mehr erklären, da diese einen weiteren Freiheitsgrad erfordert. Durch Einführung eines neuen Parameters, z. B. die mechanische Spannung, würde sich die Anzahl der Freiheitsgrade um eins erhöhen, sodass die Hysterese durch die Gibb'sche Phasenregel beschrieben werden kann [41, 44, 46, 50]. Der Summand 2 ist also in Gleichung 3-7 durch eine 3 zu ersetzen:

$$F = K - P - R + 3 \quad (3-10)$$

Für die technische Anwendung von Metallhydriden sind fast immer eine möglichst geringe Plateauneigung und eine geringe Hysterese erwünscht. Vor allem bei thermodynamischen Maschinen, wie Wärmepumpen, Kältemaschinen oder Wärmetransformatoren, sind eine kleine Plateauneigung sowie eine geringe Hysterese für einen hohen Wirkungsgrad von größter Bedeutung [8].

3.1.3 Reaktionskinetik und -mechanismen

Bei der Reaktion von Wasserstoff und Metall handelt es sich um komplexe heterogene Reaktionen, die sich im Gegensatz zu homogenen Systemen aus chemischen Reaktionen und physikalischen Transportvorgängen zusammensetzen. Bei diesen heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen ist der Begriff Mikrokinetik und Makrokinetik zu unterscheiden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt sowohl von der Kinetik der chemischen Wandlungsprozesse (Mikrokinetik) als auch vom Wärme- und Stofftransport an der Phasengrenzfläche und in den Phasen selbst (Makrokinetik) ab [60]. Da die Ermittlung der Mikrokinetik bei der heterogenen Gas-Feststoff-Reaktion oft nicht möglich ist, wird die Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion unter Einschluss der Transportvorgänge durch die Bestimmung der Makrokinetik durchgeführt. Die Makrokinetik (auch „effektive Kinetik“ genannt) wird üblicherweise experimentell durch Maßstabsverkleinerung („scale-down“) des einzusetzenden technischen Reaktors in einem Laborreaktor ermittelt. Dieser Laborreaktor sollte eine hydrodynamische Ähnlichkeit besitzen, damit in beiden Reaktoren die gleichen Transportparameter eingesetzt werden können [60]. Die Gesamtreaktion der Metallhydridbildung kann grundsätzlich in fünf Teilschritte (Abbildung 3-4) unterteilt werden [9, 35, 46, 58, 59]:

1. Adsorption der Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche (Physisorption)
2. dissoziative Chemisorption der Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche
3. Übergang der chemisorbierten Wasserstoffatome von der Oberfläche des Metalls in das Metallgitter

4. Diffusion der Wasserstoffatome durch das Metallhydrid zur Reaktionsfront
5. Phasenumwandlung bzw. Keimbildung und Wachstum der β -Phase

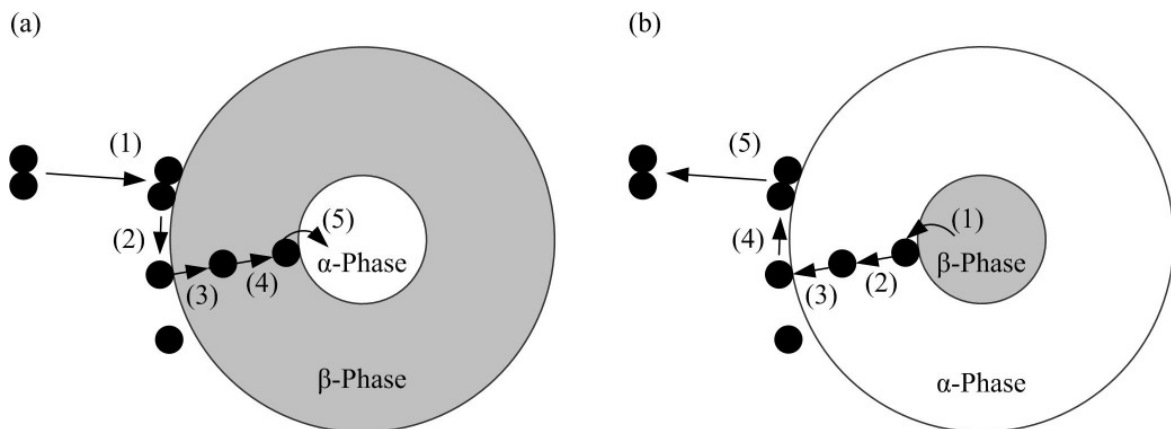


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Reaktionsabläufe während der Absorption (a) und der Desorption (b) [9]

Das Reaktionsverhalten kann mithilfe des „shrinking core“-Modells beschrieben werden. Zu Beginn einer Absorption wird der Wasserstoff zunächst im Kristallgitter von Metallen gelöst. Nach Erreichen einer Sättigungsgrenze in der α -Phase bilden sich Keime an der Oberfläche des Metallpartikels. Die Keime wachsen, bis sich eine Metallhydridschicht an der Oberfläche des Metallpartikels gebildet hat. Anschließend wandert die Reaktionsfront von der Oberfläche ins Korninnere hinein, sodass sich der nicht umgesetzte Metallkern ständig verringert. Durch die Metallhydridschicht diffundieren weitere Wasserstoffatome bis zur Phasengrenze (Schritt 4). Dort findet die Phasenumwandlung statt (Schritt 5). Für die Desorption kehrt sich der beschriebene Prozess in analoger Weise um.

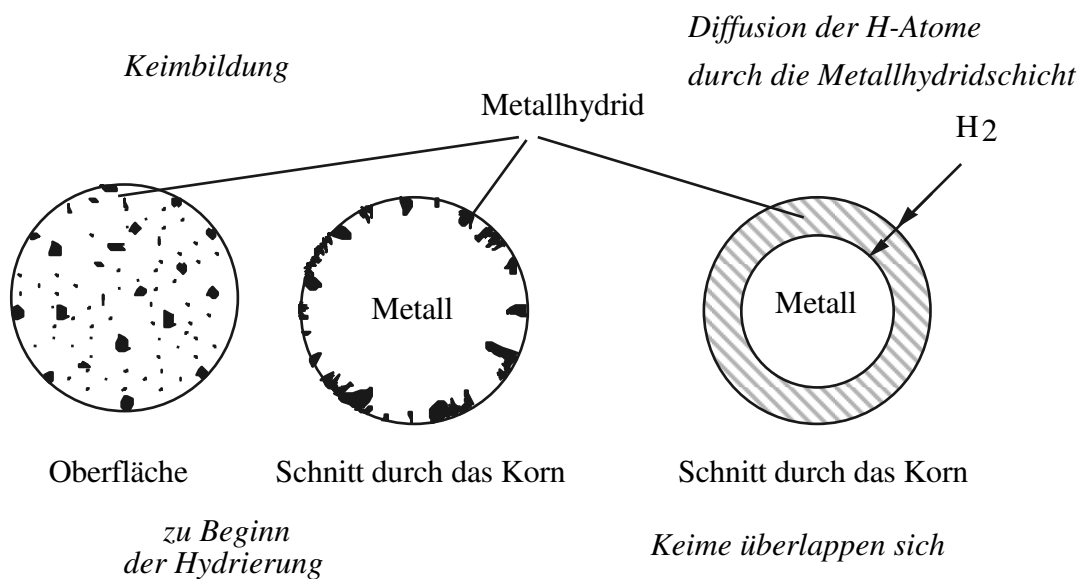


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung von Metallhydridkeimbildung und -wachstum an einem Metallkorn nach dem „shrinking core“-Modell [40, 42]

Die Untersuchung der Reaktionskinetik hat das Ziel, den zeitlichen Ablauf einer Metallhydridreaktion in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen quantitativ zu beschreiben. Basierend auf den vorgestellten Grundgleichungen wird danach ein geeignetes Modell entwickelt und die entsprechenden Parameter des kinetischen Ansatzes ermittelt. Das hergeleitete Modell sollte jeweils den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Reaktion erfassen. Die Kinetikgleichung für die Metallhydridreaktion wird oft in der Literatur mit dem Mobilitätsterm $f(T)$, dem treibenden Druckterm $f(p)$ und dem Beladungsgradsterm $f(X)$ durch eine allgemeine Gleichung beschrieben [8, 61-64]:

$$\frac{dX}{dt} = f(T)f(p)f(X) \quad (3-11)$$

Sie wird auch als Zeitgesetz mit der folgenden Form angegeben:

$$g(X) = \int \frac{dX}{f(X)} = f(T)f(p)t \quad (3-12)$$

Dabei stellt X die auf die maximale H₂-Kapazität bezogene jeweilige H₂-Kapazität dar:

$$X = \frac{n}{n_{\max}} = \frac{w}{w_{\max}} \quad (3-13)$$

Da die langsamste Teilreaktion in der Regel thermisch aktiviert ist, kann der Mobilitätsterm $f(T)$ mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.

$$f(T) = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-14)$$

Danach bestimmt die Aktivierungsenergie E_a die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der gesamten Reaktion.

Die Druckabhängigkeit der Kinetikgleichung lässt sich durch die treibenden Druckgefälle $f(p)$ beschreiben. In [63] sind einige druckabhängige Funktionen $f(p)$ zu finden. Zahlreiche Beladungsgradfunktionen $f(X)$ und Zeitgesetze $g(X)$ für unterschiedliche Mechanismen sind in [64, 65] aufgelistet. Einige Kinetikmodelle in der Literatur beschränken sich auf den Reaktionsbereich der $\alpha+\beta$ -Phase. Theoretisch können die Kinetikgleichungen von Physi-, Chemiesorption, Grenzflächenübergang und Diffusion für α -Phase, $\alpha+\beta$ -Phase und β -Phase verwendet werden. Allerdings muss beachtet werden, dass die Kinetikkonstanten für jeden Bereich unterschiedliche Werte aufweisen.

Die Kinetikgleichung 3-11 lässt sich anhand eines Beispiels aus Phasenumwandlung nach Wang et. al [66] wie folgt beschreiben:

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = \underbrace{K_0'}_{f(T)} \ln \left(\underbrace{\frac{p_{H_2} - p_a}{p_{eq}}}_{f(p)} \right) \underbrace{n'(1 - X_{\beta}) \left[-\ln(1 - X_{\beta}) \right]^{\frac{n'-1}{n'}}}_{f(X)} \quad (3-15)$$

Durch Überprüfung der theoretisch abgeleiteten Modelle mit den Daten aus näherungsweise isotherm und isobar durchgeführten Experimenten werden in der Praxis häufig Rückschlüsse auf den kontrollierenden Teilschritt gezogen. Hier werden die Beladungsgradfunktionen $f(X)$, Mobilitätsterm $f(T)$ und treibende Druckgefälle $f(p)$ durch Anpassung mit experimentellen Daten bestimmt. Oft kann der langsamste Reaktionsschritt nicht eindeutig identifiziert werden, da die verschiedenen Modelle von unterschiedlichen reaktionskontrollierenden Teilschritten gleichermaßen durch geeignete Parameterwahl an das Experiment angepasst werden können [58].

Abbildung 3-6 zeigt den prinzipiellen Verlauf bei der Untersuchung der effektiven Reaktionskinetik nach Wang et al. [66].

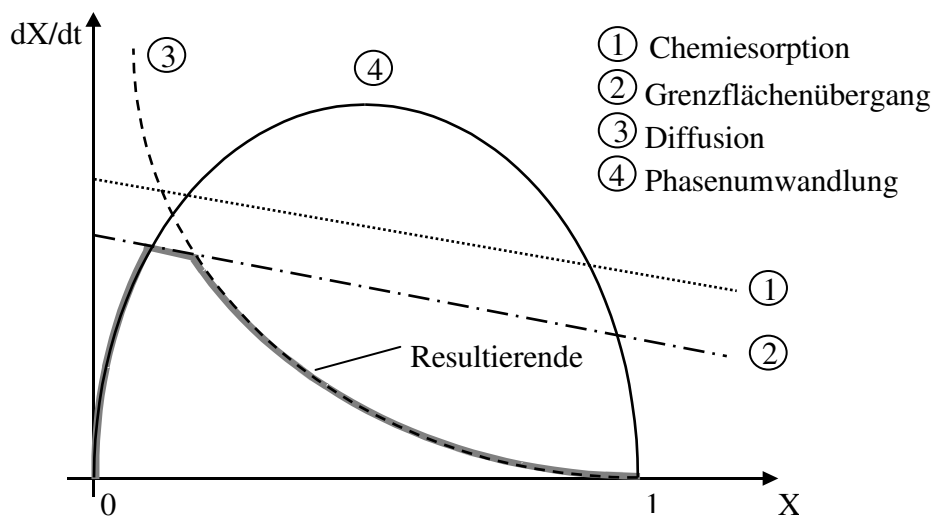


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gesamt- sowie Teilreaktionen in Abhängigkeit von reagiertem Massenanteil nach Wang et al. [40, 66]

3.1.4 Zyklenstabilität

Die Zyklenstabilität beschreibt das Langzeitverhalten von Hydridbildnern, die durch anwendungsspezifische Temperatur- und/oder Druckänderungen im System wiederholt hydriert und dehydriert bzw. zyklisiert werden [35]. Da beim Einsatz von Metallhydriden in technischen

Anlagen die eingesetzten Hydridbildner einige Tausend bis Hunderttausend Zyklen durchlaufen, ist die Zyklenstabilität bei der Auswahl des eingesetzten Metallhydrids von entscheidender Bedeutung. Bei wiederkehrender Be- und Entladung von Metallhydriden können in vielen Fällen Degradationserscheinungen wie Kapazitätsminderung, Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit oder Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften des Materials auftreten. Diese Effekte können einen negativen Einfluss auf die Leistung einer Anlage haben. Bei offenen Systemen, wo bei jeder Beladung Wasserstoff zugeführt werden muss, wird die Degradation durch Verunreinigungen (z. B. Stickstoff, Sauerstoff, CO₂, CO, Kohlenwasserstoff oder Wasserdampf) des zugeführten Wasserstoffgases dominiert. Durch die Reaktion zwischen Fremdgasen und Metallhydrid werden stabile Oxide, Nitride bzw. Carbide an der Oberfläche der Hydride gebildet [67]. Bei geschlossenen Systemen, die meistens unter Verwendung hochreinen Wasserstoffs nur einmal befüllt werden, können Verunreinigungen bei hermetischen Anlagen vernachlässigt werden. Das Langzeitverhalten von Hydridbildnern wird hier meist durch Disproportionierung bestimmt. Es kommt im Laufe der Zyklierung zu einem Legierungszerfall und zur Bildung thermodynamisch stabilerer Phasen. Außerdem gehören auch noch Veränderungen der Oberfläche durch Segregation (Entmischungserscheinungen) oder Versinterung bei Hochtemperaturhydriden zu den anderen Degradationserscheinungen bei geschlossenen Systemen [35, 67].

3.2 Beschreibung der Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Die Funktion einer einstufigen thermochemischen Kältemaschine auf Metallhydridbasis ähnelt in ihrer Funktionsweise einer Absorptionskältemaschine. Diese weist große Ähnlichkeiten mit Kompressionskältemaschinen auf.

3.2.1 Vergleich zwischen Kompressions- und Absorptionskältemaschinen

Die Funktionsprinzipien der Kompressions- und Absorptionskältemaschine sind in Abbildung 3-7 dargestellt. Die Kältemaschinenteile, die aus dem Kondensator, dem Drosselventil und dem Verdampfer bestehen, unterscheiden sich nicht. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Art der Energiezufuhr zum Zweck der Wiederverflüssigung des im Verdampfer erzeugten Kaltdampfes. Anstatt der mechanischen Energie mittels Verdichter, wird bei der Absorptionskältemaschine unmittelbar Antriebswärme (thermische Verdichterenergie) zugeführt. Beide Prozesse haben gemeinsam, dass ein kompletter Zyklus auf zwei verschiedenen Druckniveaus, dem niedrigen Verdampferdruck und dem höheren Kondensatordruck, stattfindet.

Unter Aufnahme der Kälteleistung aus dem Kühlraum wird das Kältemittel im Verdampfer verdampft. Zur Aufrechterhaltung der niedrigen Verdampfungstemperatur bzw. des niedrigen

Verdampfungsdrucks muss der gebildete Kältemitteldampf aus dem Verdampfungsgebiet abgezogen werden.

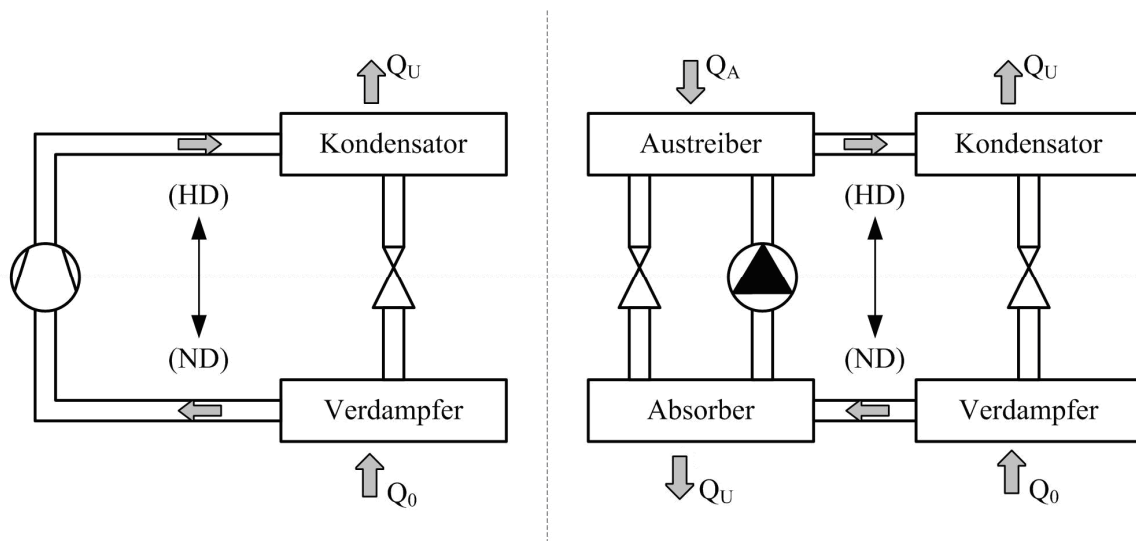


Abbildung 3-7: Funktionsprinzip einer Kompressions- a) und einer Absorptionskältemaschine b) [2]

Bei der Kompressionskältemaschine saugt der Verdichter den gesättigten Kältemitteldampf beim Verdampferdruck an und verdichtet ihn bis zum Kondensatordruck. Die Aufgabe des Verdichters der Kompressionskältemaschine wird bei der Absorptionskältemaschine von dem Absorber, dem Austreiber und dem Lösungsmittelkreislauf übernommen. Zunächst wird das Kältemittel aus dem Verdampfer von „armem“ Lösungsmittel absorbiert [2]. Die Absorption des Kältemittels im Absorber findet unter Abgabe von Wärme statt. Danach wird der Druck von der an Kältemittel angereicherten Absorptionslösung mittels der Lösungsmittelpumpe auf Kondensatordruck erhöht. Im Gegensatz zur Kompressionskältemaschine erfolgt die Druckerhöhung von Verdampfer- auf Kondensatordruck bei der Absorptionskältemaschine in der flüssigen Phase. Anschließend wird das verdichtete Kältemittel in einem Austreiber unter Zufuhr der Antriebswärme Q_A aus dem Lösungsmittel desorbiert und dem Kondensator zugeführt. Das an Kältemittel verarmte Lösungsmittel wird danach durch ein Drosselventil auf den Absorberdruck entspannt, abgekühlt und dem Absorber wieder zugeführt. Nach Abkühlung und Kondensation im Kondensator wird das Kältemittel auf den Verdampferdruck gedrosselt. Die während der Kondensation entstehende Wärme wird abgeführt. Damit ist der Kreislauf geschlossen [3, 14].

3.2.2 Funktionsweise einer einstufigen Metallhydrid-Kältemaschine

Für einen einstufigen Kältemaschinenprozess auf Metallhydridbasis sind zwei verschiedene Metallhydride notwendig. Die beiden aufeinander abgestimmten Hydride A und B befinden sich in zwei getrennten Reaktionsbetten (RA und RB), die wasserstoffseitig miteinander gekoppelt werden, sodass der Wasserstoff zwischen den Reaktoren beliebig oft ausgetauscht werden kann. Der Kreisprozess dieser Kältemaschine lässt sich schematisch durch die Van't

Hoff'schen Isochoren von zwei verschiedenen Metallhydriden mit den Eckpunkten 1-8 beschreiben (Abbildung 3-8). Das Hydrid A fungiert lediglich als Wasserstoffspeicher. Das Hydrid B erzeugt durch Aufnahme der Desorptionsenthalpie einen Temperaturabfall. Es sind mindestens 3 Wärmeströme bei der Antriebstemperatur T_A , der Wärmesenktemperatur T_U und der Nutzttemperatur T_0 erforderlich. Mit einem einstufigen Kältemaschineprozess kann theoretisch mit einer Antriebswärme von 90 bis 130 °C Kühltemperaturen von 10 bis -50 °C erzeugt werden. Eine noch tiefere Kühltemperatur benötigt allerdings eine Antriebswärme von über 200° C, da der Anteil der sensiblen Wärme der thermischen Massen bei tieferer Kühltemperatur bzw. größerer Temperaturdifferenz noch höher ist [12].

Zur weiteren Beschreibung wird der dargestellte Kreisprozess in die folgenden vier Prozessschritte Wärmeeingabe, Vorkühlung, Kühlung und Vorwärmung eingeteilt [11, 42].

1. Wärmeeingabe ($5 \rightarrow 6, 3 \rightarrow 4$)

Hydrid A ist zu Beginn des Kreisprozesses vollständig mit Wasserstoff beladen, Hydrid B vollständig entladen. Durch Kontakt mit der Abwärmequelle Q_A bei hoher Temperatur T_A stellt sich in dem Hydrid A der dazugehörige hohe Gleichgewichtsdruck p_5 ein. Hydrid B befindet sich auf Wärmesenktemperatur T_U und dem dazugehörigen niedrigeren Gleichgewichtsdruck p_3 . Beim Öffnen des Ventils strömt Wasserstoff aufgrund der vorliegenden Druckdifferenz $\Delta p_{3,5}$ von Hydrid A (RA) nach Hydrid B (RB). Die Druckdifferenz $\Delta p_{3,5}$ wird durch die Wahl der Antriebstemperatur T_A festgelegt. Die während der Absorption im RB freigesetzte Absorptionswärme Q_{mB} muss an die Umgebung bei der Temperatur T_U abgeführt werden. Dieser Vorgang läuft so lange ab, bis sich ein Druckausgleich eingestellt hat. Demnach fällt der Gleichgewichtsdruck p_6 im Hydrid A mit dem Gleichgewichtsdruck p_4 im Hydrid B zusammen. Nach vollständiger Beladung des Hydrids B und vollständiger Entladung des Hydrids A sind der Wasserstoffaustausch und damit ebenfalls der Wärmeeintrag beendet. Das Ventil wird am Ende geschlossen.

2. Vorkühlung ($6 \rightarrow 7, 4 \rightarrow 1$)

Im zweiten Zyklus wird Hydrid A auf die Wärmesenktemperatur T_U , Hydrid B auf die Nutzttemperatur T_0 gekühlt. Dabei stellen sich der dazugehörige Gleichgewichtsdruck p_7 im Hydrid A und der Gleichgewichtsdruck p_1 im Hydrid B ein. Hier ist dann zu gewährleisten, dass der Gleichgewichtsdruck p_7 unter dem Gleichgewichtsdruck p_1 liegen muss, damit eine Desorption aus dem Hydrid B zum Hydrid A stattfinden kann. Die zum Kühlen des Hydrids B von der Wärmesenktemperatur T_U auf die Temperatur T_0 einzubringende Kälteleistung wird direkt von der erzeugten Kälte des gesamten Systems genutzt. Das Hydrid A kann auf die Wärmesenktemperatur T_U mittels eines Wärmeträgers bei Umgebungstemperatur gekühlt werden.

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

3. Kühlung ($7 \rightarrow 8, 1 \rightarrow 2$)

Nach erneutem Öffnen des Ventils wird durch die Druckdifferenz $\Delta p_{1,7}$ die Strömung des Wasserstoffs von dem beladenen Hydrid B zurück zum Hydrid A ausgelöst. Dabei wird der Wasserstoff aus dem Hydrid B unter Aufnahme der dem zu kühlenden Medium zu entziehenden Wärme Q_0 desorbiert. Gleichzeitig wird der Wasserstoff im Hydrid A absorbiert. Für die Aufrechterhaltung der Absorption im Hydrid A muss die freiwerdende Absorptionswärme Q_{mA} an die Umgebung abgegeben werden. Dieser Vorgang läuft wiederum so lange ab, bis sich ein Druckausgleich eingestellt hat. Im Hydrid A stellt sich der Gleichgewichtsdruck p_8 ein, der mit dem in Hydrid B herrschenden Gleichgewichtsdruck p_2 zusammenfällt. Nach vollständiger Desorption bzw. Absorption wird das Ventil erneut geschlossen.

4. Vorwärmung ($8 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 3$)

Zum Erreichen der Ausgangszustände werden im Anschluss an die Kühlphase Hydrid A durch die Antriebswärmequelle Q_A auf die Temperatur T_A und Hydrid B durch einen Wärmeträger bei Wärmesenktemperatur auf die Temperatur T_U gebracht. Es stellen sich danach die dazugehörigen Drücke p_5 bzw. p_3 ein.

Das Durchlaufen des Kreisprozesses von Wärmeeingabe bis Vorwärmung wird hier als ein Zyklus bezeichnet. Da die Kälteleistung nur in einem Halbzyklus (Phase 3) gewonnen wird, müssen mindesten zwei Metallhydridpaare im Gegenteil bzw. zeitversetzt eingesetzt werden, um eine quasi-kontinuierliche Kühlung zu gewährleisten [9, 12].

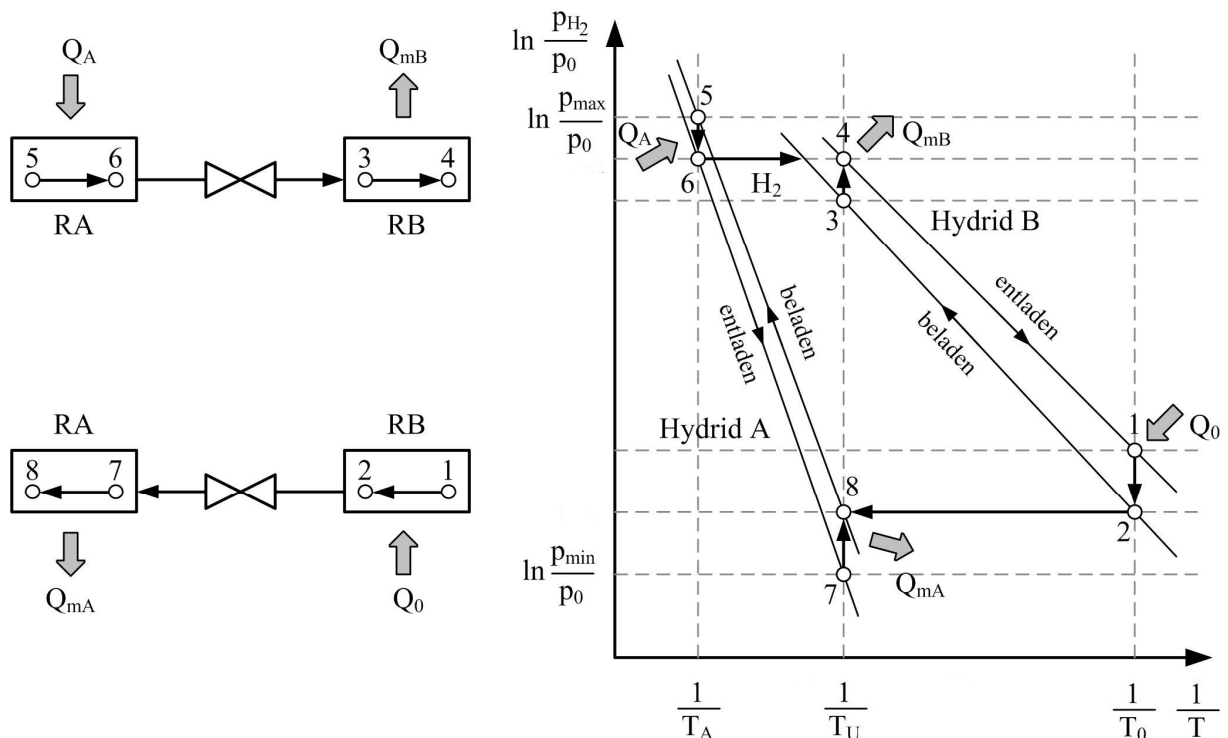


Abbildung 3-8: Funktionsprinzip einer Kältemaschine auf Metallhydridbasis [42]

Die Temperaturniveaus der Wärmequelle Q_{mA} und Q_{mB} können durchaus unterschiedlich sein. Dies kann der Fall sein, wenn eine Sorptionsmaschine auf Metallhydridbasis zur kombinierten Heizung und Kühlung gebaut wird. Allerdings wird der apparative Aufwand größer, da nicht nur 3, sondern 4 verschiedene Temperaturniveaus mit den zugehörigen Ventilen, Pumpen und Wärmeübertragern erforderlich sind [5].

3.2.3 Kenngrößen zur Beurteilung der Kältemaschine auf Metallhydridbasis

In der Literatur finden sich verschiedene Kennzahlen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sorptionsmaschinen auf Metallhydridbasis. Die energetische Bewertung der Leistungsfähigkeit von technischen Kreisprozessen erfolgt in der Regel über das Verhältnis der nutzbaren Leistung zu dem in den Prozess eingebrachten Aufwand. Diese Effizienz wird für die Sorptionsmaschine als Wärmeverhältnis bezeichnet. Für die thermische Kältemaschine lässt sich das Wärmeverhältnis auch als „Coefficient of Performance“ (COP) bezeichnen:

$$COP_{Kälte,thermisch} = \frac{\text{Nutzkälte}}{\text{Antriebswärme}} = \frac{Q_0}{Q_A} \quad (3-16)$$

Für die reversibel arbeitende, thermisch angetriebene Kältemaschine kann das reversible Wärmeverhältnis COP_{rev} oder das Carnot-Wärmeverhältnis COP_{Carnot} geschrieben werden als:

$$COP_{rev} = COP_{Carnot} = \frac{\eta_c \left(\frac{T_U}{T_A} \right)}{\eta_c \left(\frac{T_U}{T_0} \right)} = \frac{\frac{1}{T_U} - \frac{1}{T_A}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_U}} \quad (3-17)$$

Unter der Annahme eines idealen Metall-Wasserstoff-Systems (ohne Plateausteigung und Hysterese) lassen sich die Reaktionsenthalpien von Hydrid A und B mit der Van't-Hoff-Beziehung (Gleichung 3-5) von Hydrid A bei Temperatur T_A und T_U bzw. Hydrid B bei Temperatur T_U und T_0 beschreiben als [7]:

$$\Delta H_{R,A} = R \ln \left(\frac{p_{\max}}{p_{\min}} \right) \frac{1}{\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_U} \right)} \quad (3-18)$$

$$\Delta H_{R,B} = R \ln \left(\frac{p_{\max}}{p_{\min}} \right) \frac{1}{\left(\frac{1}{T_U} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (3-19)$$

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Die Drücke p_{\max} und p_{\min} beschreiben die zwei verschiedenen Druckniveaus für einen kompletten Zyklus nach der Öffnung der Ventile der beiden Reaktoren (Abbildung 3-9).

Danach errechnet sich das ideale Wärmeverhältnis $COP_{Carnot,ideal}$ zu [7, 8, 13]:

$$COP_{Carnot,ideal} = \frac{\frac{1}{T_U} - \frac{1}{T_A}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_U}} = \frac{\Delta H_{R,B}}{\Delta H_{R,A}} \quad (3-20)$$

Bei diesem idealen Wärmeverhältnis wird die aufgenommene Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,B}$ des Hydrids B zur Erzeugung der Kälteleistung ins Verhältnis mit der benötigten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,A}$ des Hydrids A gesetzt. Aus dieser Tatsache ergibt sich, dass das ideale Wärmeverhältnis bei dem idealen Metall-Wasserstoffsystem hauptsächlich von den Reaktionsenthalpien des eingesetzten Hydridpaares bestimmt wird [7].

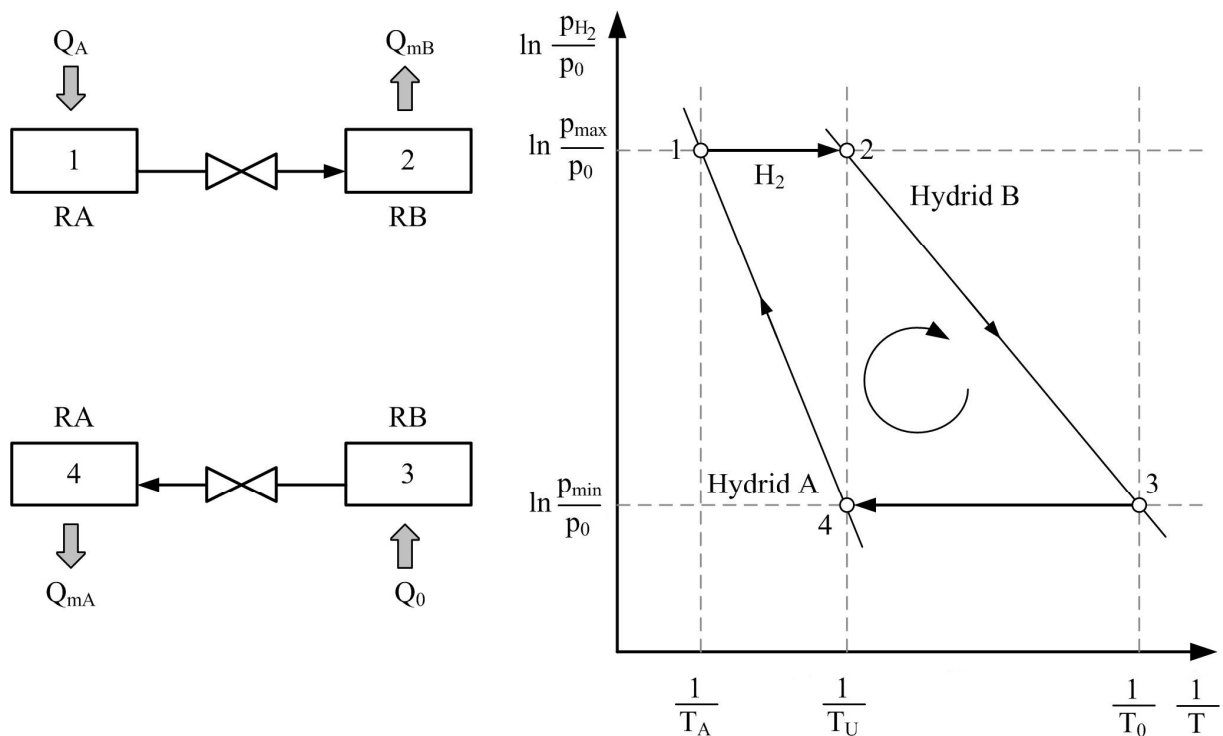


Abbildung 3-9: Schema des Kreisprozesses der Kältemaschine auf Metallhydridbasis [7]

Bei der real thermisch arbeitenden Kältemaschine treten die Verluste durch die unvermeidlichen Irreversibilitäten (z. B. Druckabfälle, Temperaturdifferenzen, unvollkommene Absorption-Desorption, etc) [14] auf. Diese haben zur Folge, dass der abzuführende Energiestrom wie auch der Antriebswärmestrom genau um den Exergieverluststrom erhöht wird. Aus diesen Betrachtungen wird zur energetischen Bewertung der exergetische Wirkungsgrad herangezogen, der als Verhältnis der Exergie der nützlichen Wärmeströme zu der Exergie der

aufgewendeten Wärmeströme definiert wird. Das reale Wärmeverhältnis COP_{real} ergibt sich aus dem Produkt des exergetischen Wirkungsgrads ζ und dem Carnot-Wärmeverhältnis COP_{Carnot} :

$$COP_{real} = \frac{Q_0}{Q_A} = \zeta COP_{Carnot} \quad (3-21)$$

Der exergetische Wirkungsgrad stellt ein Verhältnis des in den Nutzraum gelieferten Exergiestroms zu dem aufgewendeten Exergiestrom dar und kann Werte zwischen null und eins annehmen. Das reale Wärmeverhältnis COP_{real} ist demnach stets kleiner als im reversiblen Prozess:

$$0 < COP_{real} < \frac{\frac{1}{T_U} - \frac{1}{T_A}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_U}} \quad (3-22)$$

Wegen der vielen quantitativ unbekanntem bzw. schwer messbaren Einflussparameter ist jedoch in der Praxis die Ermittlung des Wärmeverhältnisses COP_{real} durch eine komplette Wärmebilanz ein komplexes Unterfangen. Hierbei wirken insbesondere folgende Einflüsse [5]:

- Verlust an die Umgebung
- Vielzahl verschiedener Hydride in einem Bett
- unterschiedliche Enthalpien von Absorption und Desorption
- Veränderungen der Enthalpie als Funktion der Konzentration eines einzelnen Hydrids
- sensible Wärme des Wasserstoffs und der passiven Materialien im System

Die Berechnung der Nutzkälte Q_0 und der Antriebswärme Q_A erfolgt in der Literatur meistens aus der Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie der Hydridreaktion und der sensiblen Wärme der thermischen Massen der Reaktoren und der Metallhydride [16-19]. Die aus dem Reaktor B aufgenommene Wärme Q_0 (Phase 3) errechnet sich aus der Differenz zwischen der erzeugten Kälte der Reaktion und der für das Vorkühlen des Reaktors B und des Metallhydrids (Phase 2) von der Wärmesenktemperatur T_U auf die Nutzttemperatur T_0 benötigten sensiblen Wärme.

$$Q_0 = n_{H_2} \Delta H_{R,B} - (m_B c_{p,B} + m_R c_{p,R}) \Delta T_0 \quad (3-23)$$

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Die zugeführte Wärmemenge des Reaktors A Q_A (Phase 4) wird durch die thermischen Massen zusätzlich um den Wert, der zur Erwärmung des Reaktors A und des Metallhydrids von der Wärmesenktemperatur T_U auf die Antriebstemperatur T_A nötig ist, erhöht.

$$Q_A = n_{H_2} \Delta H_{R,A} + (m_A c_{p,A} + m_R c_{p,R}) \Delta T_A \quad (3-24)$$

Somit beträgt das Wärmeverhältnis COP:

$$COP = \frac{Q_0}{Q_A} = \frac{n_{H_2} \Delta H_{R,B} - (m_B c_{p,B} + m_R c_{p,R}) \Delta T_0}{n_{H_2} \Delta H_{R,A} + (m_A c_{p,A} + m_R c_{p,R}) \Delta T_A} \quad (3-25)$$

Die zyklische Vorkühlung und Vorwärmung der Reaktionsbetten während des Kreisprozesses verursachen hiermit sensible Wärmeverluste.

Das Wärmeverhältnis wird sowohl von den Temperaturen, dem reagierten Wasserstoff und den thermischen Massen als auch von den Eigenschaften der Metallhydride, wie Enthalpie, Wärmekapazität, Hysterese und Plateausteigung bestimmt [15, 45]. Für ein hohes Wärmeverhältnis sollte das Hydrid B stabiler als das Hydrid A sein ($\Delta H_{R,B} > \Delta H_{R,A}$), damit dem zu kühlenden Medium möglichst viel Wärme entzogen werden kann und ein möglichst geringer Wärmeeintrag notwendig ist. Die Wärmekapazitäten sollten in beiden Fällen klein sein, damit eine möglichst geringe sensible Wärme für die thermischen Massen benötigt wird.

Sowohl die Plateausteigung als auch die auftretende Hysterese führen zu einer deutlichen Verringerung der Effizienz der Anlage. Die Plateausteigung und die Hysterese verursachen (Abbildung 3-10) höhere Abwärm- sowie Kühltemperaturen (T_A^* , T_0^*) als eine hysterese- und plateausteigungsfreie Sorptionsmaschine (T_A , T_0). Folglich ist für den Wärmeeintrag eine höhere Temperatur erforderlich, gleichzeitig wird aber eine höhere Kühltemperatur bewirkt. Die Effektivität des Prozesses sinkt [9].

Durch eine interne Wärmerückgewinnung kann eine Erhöhung des Wärmeverhältnisses erzielt werden, indem die sensiblen Wärmen der thermischen Massen nach Beendigung der Halbzyklen teilweise zurückgewonnen werden. Die beteiligten Reaktionsbetten werden hier so geschaltet, dass sich der Wärmeträger zunächst im abzukühlenden heißen Reaktionsbett aufwärmt und dann durch das aufzuheizende kalte Reaktionsbett geleitet wird. Dadurch kann die Abwärme mit der höheren Temperatur für den Prozess mit der niedrigeren Temperatur verwendet werden. In der Praxis liegt die Effizienz einer internen Wärmerückgewinnung bei 40–50 % [5, 9]. Einstufige Maschinen arbeiten in einem begrenzt nutzbaren Temperaturbereich und weisen ein relativ niedriges Wärmeverhältnis auf [5, 8, 15, 16]. Über mehrstufige Anlagen oder eine Kaskadenschaltung verschiedener Sorptionsmaschinen könnte die Effizienz und/oder

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

der nutzbare Temperaturbereich erhöht werden. Dies erfordert allerdings besondere Schaltungen bzw. bestimmten Bauformen der Anlagen. Derartige Metallhydridmaschinen sind in [5, 9, 12] ausführlich beschrieben und diskutiert.

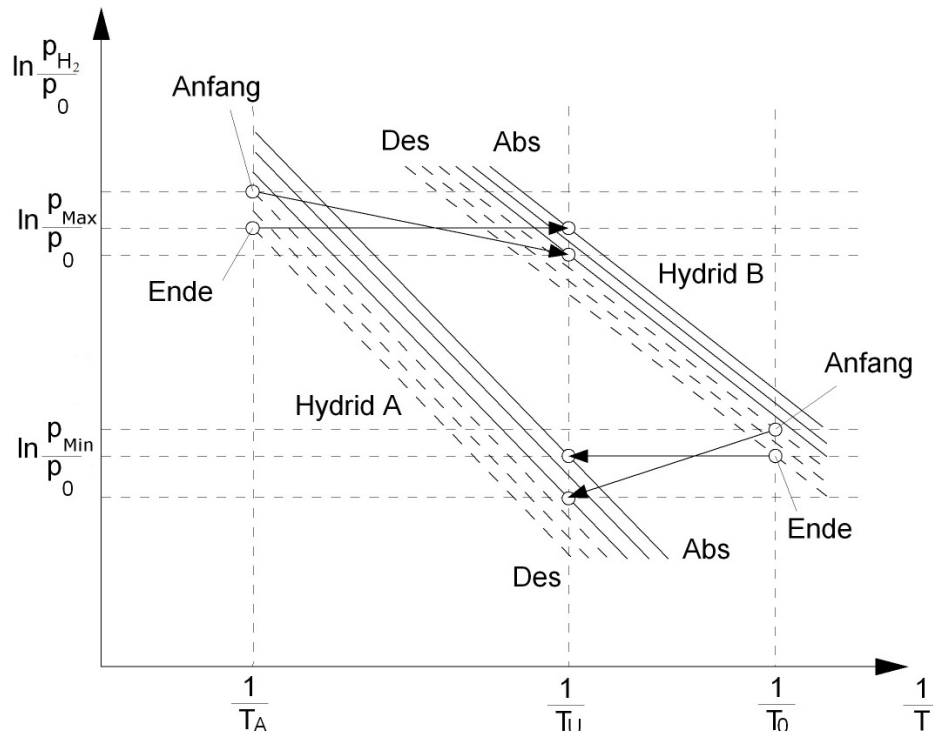


Abbildung 3-10: Einfluss von Plateauaussteigung und Hysterese auf Heiz- und Kühltemperatur [9]

Wenn die Nutzkälte in den Kältemaschinen auf Metallhydridbasis konstruktionsbedingt an einen Sekundärwärmekreislauf abgegeben wird, kann die durch die Desorption des Reaktionsbetts RB erzeugte Kälte in dem Wärmeübertrager aufgrund der zusätzlichen Verluste in dem Sekundärwärmübertrager nicht komplett genutzt werden. Außerdem muss die notwendige zuzuführende Antriebswärmemenge zur Desorption des Reaktionsbettes RA beträchtlich erhöht werden [5]. In diesem Fall kann der gesamte COP in guter Näherung mit dem Verhältnis zwischen den Energieströmen im Sekundär-Kälteträgersystem und im Sekundär-Wärmeträgersystem sowie den erreichten Temperaturänderungen abgeschätzt werden [5].

$$COP = \frac{m_{WT,kalt} c_{p,kalt} (T_{kalt,max} - T_{kalt,min})}{m_{WT,heiz} c_{p,heiz} (T_{heiz,max} - T_{heiz,min})} \quad (3-26)$$

Die Effektivität des Wärmetransports zu, von und innerhalb der Reaktionsbetten beeinflusst daher auch stark das Wärmeverhältnis COP [15]. Durch Verringerung der thermischen Massen der eingesetzten Reaktoren lässt sich das Wärmeverhältnisses COP verbessern. Bisher erreichte COP-Werte sind in Tabelle 3-4 zu finden.

Eine andere wichtige Kenngröße zur Bewertung der Kältemaschinen auf Metallhydridbasis ist die massenbezogene Kälteleistung [8, 11].

Sie ist definiert als

$$\dot{Q}_{0,MH} = \frac{\text{Kälteleistung}}{\text{Metallhydridmasse}} = \frac{\dot{Q}_0}{m_{MH}} \quad (3-27)$$

Die massenbezogene Kälteleistung beschreibt die gesamte Metallhydridmasse, die zur Erzielung bestimmten Kälteleistungen benötigt wird. Eine Verkürzung der Zykluszeit führt zu einer Erhöhung der massenbezogenen Kälteleistung. Dies kann durch eine Verbesserung des Wärmeaustauschs im Reaktor und somit der technischen Reaktionskinetik erreicht werden. Die Kenntnis der massenbezogenen Kälteleistung ist für die Kostenermittlung bei der Auslegung von solchen Anlagen sehr nützlich.

3.2.4 Stand der Technik

Thermochemische Kältemaschinen auf Metallhydridbasis sind seit Ende der 70er-Jahre entwickelt und untersucht worden [8]. Eine Auswahl der durchgeführten Arbeiten in diesem Gebiet wird im Folgenden kurz vorgestellt.

Die erste Metallhydrid-Wärmepumpe-Kältemaschine HYCOS (Hydride Conversion and Storage System) wurde ab 1975 im Argonne National Laboratory [7, 8, 20, 21] gebaut und getestet. Angetrieben durch Solar- oder andere so genannte „minderwertige“ Wärmequellen, die Wärme bei niedriger Temperatur bereitstellen, sollte die einstufige Maschine im Winter zur Heizung, im Sommer zur Klimatisierung und zur elektrischen Energieversorgung dienen. Die eingesetzten Materialien $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ und $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ befanden sich in je 6 Aluminiumkammern, die in einem zylindrischen Rohr untergebracht waren. Die Aluminiumkammern waren außen an den Böden mit einem Filter verschlossen. Durch diesen Filter wurde Wasserstoff in den Kammern verteilt. Zwischen den beiden 6er-Reihen aus Aluminiumkammern befand sich eine weitere leere Aluminiumkammer, die die jeweils sechs mit unterschiedlichen Hydriden gefüllte benachbarte Kammern abtrennte. Insgesamt wurden zehn Reaktorrohre zu einem Rohrbündelwärmeübertrager zusammengefasst. Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung war in das Rohr ein hochporöser Aluminiumschaum eingebracht. Das Strömungsgebiet der Wärmeträger von der Hoch- und Niedertemperaturseite wurde durch eine zentrale Trennwand abgetrennt. Mit dieser Maschine konnte eine Kühlleistung von 15 kW erreicht werden. Die involvierten Temperaturen betragen 120 °C (Wärmeeintrag), 29–50 °C (Wärmesenke/Umgebung) und 0–20 °C (Kühltemperatur). Durch eine Studie an HYCSOS wurde gezeigt, dass aufgrund des geringen Wärmetransports in der

Gasphase die gemessene reagierte Wasserstoffmenge kleiner als die vorher berechnete Menge war.

Den weltweit ersten Prototyp einer Hydridklimaanlage in einem Hybridfahrzeug entwickelte Daimler-Benz im Jahr 1976 [7]. Es wurden zwei Speicher eingesetzt, die mit zwei unterschiedlichen Legierungen auf Ti-Fe-Basis bestückt waren. Der Motor des Hybridfahrzeugs bezog Wasserstoff aus den beiden Speichern I und II. Eine Klimatisierung wurde durch die Desorption des Speichers I erzielt, indem die Wärmeaufnahme des Speichers I aus der Innenraumluft des Fahrzeugs erfolgte. Gleichzeitig wurde der aus dem Speicher I desorbierte Wasserstoff für den Betrieb des Motors verwendet. Je nach Tankfüllung lag die Temperatur in Speicher I zwischen -20 °C und 0 °C . Sobald der nach der Desorption in Speicher I eingestellte Druck auf ca. 1 bar absank, übernahm Speicher II die Wasserstoffversorgung des Motors. Dadurch konnte eine kontinuierliche Wasserstoffzufuhr zum Motor gewährleistet werden. Speicher I wurde so lange Luft zugeführt, bis der Wasserstoffdruck im Speicher I einen Wert von ca. 2 bar erreichte. Danach wurde die Wasserstoffzufuhr wieder von Speicher II auf Speicher I umgestellt.

Rohy et. al berichteten im Jahre 1982 über die Arbeit an einer Metallhydrid-Kältemaschine bei Solar Turbines Int. [22]. Eine einstufige Kältemaschine mit einer Kühlleistung von 3,517 kW wurde entwickelt und untersucht. Die Prozessecktemperaturen wurden mit 93 °C für die Wärmequelle, 29 °C für die Wärmesenke und $4,4\text{--}10\text{ °C}$ für die zu nutzende Kühltemperatur angegeben. Als Materialien wurden LaNi_5 auf der Hochtemperaturseite und $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ auf der Niedertemperaturseite eingesetzt, welche sich auf 37 Kupferrohre eines Rohrbündelwärmeübertragers verteilten. Als Wärmeträger wird Wasser verwendet. Zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit wurden die Metallhydride in Aluminiumschäume eingebracht. Der Wasserstoffeintrag in jedem Kupferrohr erfolgte axial in zentral angeordneten Sintermetallrohren mit einem Porendurchmesser von $2\text{ }\mu\text{m}$. Durch die Verwendung einer Innentrennwand wurden die beiden Materialien in den Kupferrohren voneinander getrennt. Aufgrund der Wärmeverluste des nicht optimal ausgelegten Wassersystems wurde allerdings ein Wärmeverhältnis COP bei den ersten Experimenten unter der Auslegungsleistung erreicht. Durch die Modifikation des Wassersystems lag später das Wärmeverhältnis zwischen 0,5 und 0,6.

Nagel et al. [11] entwickelten 1983 an der Kogakuin Universität in Japan eine Metallhydrid-Kältemaschine für Klimatisierungszwecke im Labormaßstab. In der Kältemaschine wurden vier Wärmeübertrager mit je 18 Reaktionsbetten verwendet. Als Wärmeträger diente Luft. Die vier Wärmeübertrager bildeten zwei getrennte Einheiten, welche im Gegentakt betrieben wurden. Die Reaktionsbetten von jeweils zwei Wärmeübertragern sind mit 10 kg $\text{LaNi}_{4,65}\text{Al}_{0,3}$ auf der Hochtemperaturseite und 10 kg $\text{MmNi}_{4,0}\text{Fe}_{1,0}$ auf der Niedertemperaturseite gefüllt. Die

Gesamtmasse der eingesetzten Metallhydride betrug 40 kg. Zur Wasserstoffversorgung wurde ein konzentrisch eingelassenes poröses Sintermetallrohr mit einem Porendurchmesser von 2 μm eingebaut. Um guten Wärmetransport zu erhalten, wurden in die rohrförmigen Reaktionsbetten ringförmig eingeschobene hochporöse Aluminiumschäume (Porosität 92 %) eingebracht und an der Außenwand der Reaktionsbettröhre Aluminiumrippen in Form von durchgelochten Blechen aufgezogen. Bei einer Antriebswärme von 150 °C konnte die Luft bei einer Umgebungstemperatur von 35 °C auf minimal 10 °C abgekühlt werden. Die maximal erzielte Leistung betrug demnach 1560 W bei einer Zykluszeit von 30 min. Das Wärmeverhältnis COP wurde mit 0,29 angegeben. Um eine Verbesserung des Wärmeverhältnisses um rund 20 % zu erzielen, schlug Nagel eine Parallelschaltung der Reaktionsbetten mit vier Wasserstoffleitungen und eine Erhöhung der Metallhydridmasse $\text{MmNi}_{4,0}\text{Fe}_{1,0}$ auf 11,2 kg vor.

Eine weitere Anwendung für die Nutzung von Metallhydriden für die Klimaanlage eines Busses wurde von Ron in [17] beschrieben. Dabei sollte die Abwärme des Abgases bei einer Temperatur zwischen 370 °C und 400 °C als Antriebsquelle entnommen werden. Ein Labormodell wurde am Israel Institute of Technology, Haifa konstruiert und fertig gestellt. Die Anlage bestand aus zwei kontinuierlich arbeitenden Reaktorpaaren. Der Wärmeübertrager der Niedertemperaturseite wurde in der zu kühlenden Innenraumluft montiert, während der Wärmeübertrager der Hochtemperaturseite außerhalb des Fahrzeugaums angeordnet war. Die Einströmung der Wärmeträger in diesen Wärmeübertragern sollte ständig durch Klappen im Strömungskanal gesteuert werden, sodass die Niedertemperaturwärmeübertrager bei der Desorption mit der zu kühlenden Fahrzeuginnenraumluft und bei der Absorption mit der Umgebungsluft verbunden sind. In der gleichen Funktionsweise sollte die Steuerung bewirken, dass die Hochtemperaturwärmeübertrager bei der Desorption mit dem Abgas und bei der Absorption mit der Umgebungsluft in Kontakt treten. Die auf der Niedertemperaturseite eingesetzten rohrförmigen Reaktionsbetten wurden mit Berippung aus Aluminiumblech versehen. Diese Reaktionsbetten beinhalteten das Hydridmaterial $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$, das zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit einem Zusatz von 18 % Aluminiumpulver zu formstabilen Compacts verpresst wurden. Wasserstoff wurde zentral über eine Bohrung in den Compacts geleitet. Obwohl die Wärmeleitfähigkeit des Hydridmaterials $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ erheblich gesteigert werden konnte, verbesserte sich der Wasserstofftransport aufgrund der geringen Porosität in den Compacts nur in geringem Maße. Das als Pulverschüttung eingesetzte Hochtemperaturmaterial $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ verteilt sich ebenfalls in den mit einer Edelstahlberippung versehenen rohrförmigen Reaktionsbetten. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte über ein zentral angeordnetes Sintermetallrohr. Eine Kühltemperatur von -2 °C bis 7 °C sowie eine Kühltemperaturdifferenz von 27° C im Wärmeträger konnte erreicht werden. Dabei betrug die massenbezogene Kühlleistung bis zu 250 W pro kg Niedertemperaturhydrid.

Ergenics Inc. [8] entwarf und testete eine Metallhydrid Klimaanlage, die mit minderwertiger Wärme angetrieben wurde. Insgesamt wurden 16,15 kg Metallhydride auf $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ und $(\text{CFM})\text{Ni}_5$ Basis eingesetzt, welche sich auf rohrförmige Reaktionsbetten eines Rohrbündelwärmeübertragers verteilten. Eine Kühlleistung von 2,3 kW bei einem Wärmeverhältnis COP von 0,33 wurde erreicht.

In einer Zusammenarbeit von HTC Solar und dem Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) an der Universität Stuttgart wurde eine solarbetriebene Koch-Kühleinrichtung entwickelt [24]. Die Hauptkomponenten der Anlage bestanden aus Sonnenkollektor, Koch- und Kühleinheit. Die Kocheinheit enthielt einen Wärmespeicher und eine Kupferplatte mit integriertem Hochtemperaturhydrid ($\text{Mg} + 2\% \text{Ni}$). Die Kühleinheit umfasste das Tieftemperaturhydrid $\text{MmNi}_{4,22}\text{Fe}_{0,78}$, einen Tiefkühlschrank mit integriertem Eisspeicher, einen Wasserkessel und ein Wasser/Glykol-Wärmeträgersystem. Die mit Sonnenkollektoren aufgefangene Wärme wurde am Tage in der Wärmespeichereinheit gespeichert. Gleichzeitig wurde diese Wärme zu Kochzwecken und zur Desorption des Hochtemperaturhydrids verwendet. Der desorbierte Wasserstoff wurde in das Tieftemperaturhydrid geleitet. Die dabei entstehende Reaktionswärme auf einem Temperaturniveau von maximal 45 °C wurde an einen Wasserkessel übertragen, der als Niederenergiespeicher diente. Durch die Desorption des Tieftemperaturhydrids wurde eine Abkühlung des Kühlmediums von 20 °C auf -10 °C erreicht. Dieses Kühlmedium wurde zur Kühlung des Kühlschrankraums und des Eisspeichers genutzt. Der aus dem Tieftemperaturhydrid frei werdende Wasserstoff wurde im Hochtemperaturhydrid auf einem Temperaturniveau von 300 °C absorbiert, wobei die Reaktionswärme bei Bewölkung oder nach Sonnenuntergang zum Kochen genutzt wurde. Es wurden 4,4 kg nickeldotiertes Magnesium über 6 Druckbehälter (Durchmesser: 60,3 mm, Länge 463 mm) verteilt. Insgesamt werden 29 kg Tieftemperaturhydrid $\text{MmNi}_{4,22}\text{Fe}_{0,78}$ verteilt auf die 25 Speicherelemente (Durchmesser: 33,2 mm, Länge 463 mm) eingesetzt, die in Dreiecksteilung als Rohrbündel aufgebaut sind. Zur Wasserstoffversorgung in die Speicherelemente wurde zentral ein poröses Sintermetallrohr eingebaut.

Von der Firma Sanyo Electric Co. Ltd., Japan wurde eine Kältemaschine aufbauend auf der Maschinenkonfiguration von HYCSOS entwickelt, mit der eine Temperatur bis -20 °C erreicht werden konnte [23]. Eingesetzt wurden insgesamt 90 kg Metallhydride auf $\text{LaNi}_{4,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,1}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ -Basis. In dieser Maschine sind zwei Kältemaschineneinheiten eingesetzt, die im Gegenteil arbeiten. Bei einer Antriebstemperatur von 150 °C und einer Umgebungstemperatur von 20 °C konnte eine Kälteleistung zwischen 1200 W und 2000 W erzeugt werden. Dabei lagen die gemessenen Wärmeverhältnisse COP bei 0,4. Die Anlage konnte mit Solarantriebswärme betrieben werden.

Klein und Groll [25] entwickelten am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) an der Universität Stuttgart eine zweistufige Metallhydrid-Sorptionsanlage. Mit einem Wärmeeintrag bei einer Temperatur von 310 °C konnte sowohl Wärme bei 125 °C als auch Kälte bei 2 °C erzeugt werden. Die verwendeten Metallhydride waren $\text{LaNi}_{4,1}\text{Al}_{0,52}\text{Mn}_{0,38}$, $\text{MmNi}_{4,91}\text{Sn}_{0,15}$ und $\text{Ti}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$. Es werden 6 Reaktoreinheiten mit 24 Reaktionsbetten eingesetzt. Die Reaktionsbetten von jeweils 2 Reaktoreinheiten waren mit denselben Metallhydriden gefüllt. In jedem Reaktionsbett befanden sich maximal 1,9 kg Metallhydrid. Die rohrförmigen Reaktionsbetten hatten einen Außendurchmesser von 30 mm und einen Innendurchmesser von 27 mm mit einer Länge von 882 mm. Das mit einem Innendurchmesser von 32 mm ausgestattete Außenrohr bildete mit dem Innenrohr einen 1 mm breiten Ringspalt um das Reaktionsbett als Strömungsraum für den Wärmeträger. Um die Wärmeleitfähigkeiten der Metallhydridschüttung zu verbessern, wurden die Reaktionsbetten mit Aluminiumschaum als Wärmeleitstruktur ausgestattet. Zur Wasserstoffversorgung wurden poröse Sintermetallrohre mit einer Porengröße von 1 μm eingesetzt. Dabei wurden eine Kälteleistung von 1,8 kW und Heizleistung von 1,8 kW erzeugt. Bezüglich des Wärmeverhältnisses ergaben sich für die Kälteleistung ein COP von 0,9.

Chernikov et. al vom State Research Institute of Scientific and Industrial Association 'Lutch', Russia stellten eine Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Erzeugung von Kühlwasser < 4 °C [26] vor. Die Anlage bestand aus 2 Einheiten, welche je Einheit 4 Module enthielten. Es wurden als Hochtemperaturhydrid $\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ und als Niedertemperaturhydrid $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ eingesetzt. Das einzelne Modul wurde aus einem zylindrischen Rohr mit einem Durchmesser von 32 mm und einer Rohrlänge von 1200 mm aufgebaut. Die Hoch- und Tieftemperaturhydride werden axial in einem Rohr angeordnet. Die HT- und NT-Reaktionsbetten wurden durch einen Filter aus Kaolin-Baumwolle abgetrennt. Jedes Modul wurde jeweils mit 1,5 kg $\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ und 1,5 kg $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ gefüllt. Die Beheizung des HT-Reaktionsbetts erfolgte über eine elektrische Heizung. Die Kühlung der beiden Reaktionsbetten erfolgte über wasserdurchflossene Mantelkühler auf ein Temperaturniveau von 10–15 °C. Als Wasserstoffzufuhr diente ein zentral angeordnetes Filterrohr. Zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit wurde das Reaktionsbett mit Aluminiumlamellen ausgestattet. Bei einer Anfangswassertemperatur von 21 °C konnte eine Temperatur von 1,5 °C erzielt werden. Die Kälteleistung wurde mit 154 W angegeben.

Willers und Groll [5] entwickelten und untersuchten am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) an der Universität Stuttgart eine thermisch angetriebene Multi-Hydrid-Sorptionsanlage zur kombinierten Heizung und Kühlung. Die quasi-kontinuierlich arbeitende Anlage bestand aus 8 NT-Reaktionsbetten und 8 HT-Reaktionsbetten, wobei jeweils 4 Reaktionsbetten zu einem Modul zusammengefasst waren. Die Anlage war auf eine Kälteleistung von etwa 500 W und eine Wärmeleistung von 1 kW ausgelegt. Die Reaktoren aus Edelstahl hatten Zylinderform mit einer Länge von 870 mm und einem Außendurchmesser von

30 mm bei einer Wanddicke von 1 mm. Auf der Hochtemperaturseite wurden insgesamt 16,24 kg unterschiedliche Hydride vom Typ AB₅ mit dem Basismaterial LaNi₅ eingesetzt. Als Niedertemperaturhydride wurden insgesamt 14,72 kg AB₅-Material La_{0,555}Co_{0,03}Pr_{0,12}Nd_{0,295}Ni₅ und AB₂-Material Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5} ausgewählt. Die unterschiedlichen Hydride wurden axial in einem Reaktor angeordnet. Zwischen benachbarten Hydriden wurde eine Abtrennung aus zwei Kupferscheiben eingesetzt. Das Reaktionsbett wurde mit Aluminiumschaum mit einer Porosität von 92 % als Wärmeleitstruktur ausgestattet. Das mit einem Innendurchmesser von 31 mm und eine Wandstärke von 1.5 mm ausgestattete Außenrohr bildete mit dem Innenrohr einen 0.5 mm breiten Ringspalt um das Reaktionsbett als Strömungsraum für den Wärmeträger. Die Wasserstoffversorgung in dem Reaktionsbett erfolgte über ein zentrales, längs verlaufendes Sintermetallrohr mit einer Porengröße von 1 µm. Die Prozessecktemperaturen werden mit einer Wärmesenketemperatur von 35 °C, einer Kältetemperatur von 7 °C bis 14 °C und einer Antriebstemperatur von 220 °C angegeben. Die gemessenen Wärmeverhältnisse COP der Anlage für Kälteerzeugung von maximal 400 W auf dem Temperaturniveau von ca. 7 °C lagen bei 0.5. Eine ausführliche Diskussion über die Einflüsse der maßgeblichen Faktoren auf den Anlagenbetrieb und über die Verbesserungsvorschläge für weiterführende Maschinen findet sich in [5].

Vom Marshall Space Flight Center wurde ein Metallhydrid-Kälteanlagen-system zur Erzeugung von Temperaturen bis hinunter zu -20 °C gebaut [27].

Qin et al. [29] entwickelten eine thermisch angetriebene Hydrid-Sorptionsanlage zur Klimatisierung eines Nutzfahrzeugs. Dabei sollte als Antriebsquelle die Abwärme des Abgases bei einer Temperatur zwischen 120 °C und 200 °C verwendet werden. Die Wärmesenketemperatur lag bei 20 bis 50 °C und die Nutzttemperatur bei -10 bis 0 °C. Eingesetzt wurden mit 2,75 kg LaNi_{4,6}Al_{0,4} und 2,75 kg La_{0,6}Y_{0,4}Ni_{4,8}Mn_{0,2} befüllte Reaktoren mit Wärmeleitstrukturen aus Kupfer. Eine Kühlleistung von 85 W bei einem Wärmeverhältnis COP von 0,26 wurde erreicht.

Ni and Liu [30] untersuchten ebenfalls eine Metallhydrid-Klimaanlage für eine Anwendung in Nutzfahrzeugen. Es wurde berichtet, dass eine Kühltemperatur bis 2 °C bei einer Antriebstemperatur von 150 °C erreicht werden konnte. Eingesetzt wurden insgesamt 5,5 kg Metallhydride auf LaNi_{4,61}Mn_{0,26}Al_{0,13} und La_{0,6}Y_{0,4}Ni_{4,8}Mn_{0,2}-Basis. Bei einer Antriebstemperatur von 150 °C, einer Umgebungstemperatur von 30 °C und einer Nutzttemperatur von 20 °C konnte eine Kälteleistung von 240 W erzeugt werden. Dabei lagen die gemessenen Wärmeverhältnisse COP bei 0,3.

Eine Übersicht über den bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der thermochemischen Kältemaschinen auf Metallhydridbasis zeigt Tabelle 3-4 auf.

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Tabelle 3-4: Übersicht über Arbeiten an Metallhydriden in der Anwendung als Kältemaschine

Institut	Material	Temperatur [°C]	P [kW]	COP [-]	Ref.
Daimler-Benz, Deutschland	TiFe	0 bis 20	-	-	[7]
Argonne National Laboratory, USA	LaNi _{4,7} Al _{0,3} MmNi _{4,15} Fe _{0,85}	120 29 bis 50 0 bis 20	-	-	[7, 8, 21]
Sekisui, Japan	LaNi _{4,7} Al _{0,3} und LaNi _{4,9} Al _{0,1} (je 22,5 kg) 2 x 22,5 kg LaNi ₅	90 bis 110 35 25	3,7	0,42	[8, 56, 10, 28]
Chuo Denki, Japan	LaNi _{5-x} Al _x MmNi _{5-y} Fe _y	140 bis 160 32 0 bis 15	1,8	-	[8, 56, 28]
Solar Turbines Int., USA	LaNi ₅ MmNi _{4,15} Fe _{0,85}	93 29 4 bis 10	3,517	0,5- 0,6	[22]
Kogakuin Universität, Japan	2 x 10 kg LaNi _{4,65} Al _{0,3} 2 x 10 kg MmNi _{4,0} Fe _{1,0}	150 35 10	1,560	0,29	[11]
Marshall Space Flight Center, USA	-	-20	-	-	[27]
Institute of Technology, Haifa, Israel	LaNi _{4,7} Al _{0,3} MmNi _{4,15} Fe _{0,85}	370 bis 400 35 -2 bis 7	0,25 pro kg NT	-	[17]
Ergenics Inc, USA.	LaNi _{4,5} Al _{0,5} (CFM)Ni ₅ (insgesamt 16,15 kg)	-	2,3	0,33	[8]
Korea Advanced Institute	Zr _{0,9} Ti _{0,1} Cr _{0,9} Fe _{1,1} Zr _{0,9} Ti _{0,1} Cr _{0,6} Fe _{1,4} (insgesamt 4,5 kg)	-	0,683	-	[8]

3 Die Kältemaschine auf Metallhydridbasis

HTC Solar & IKE Uni. Stuttgart, Deutschland	4,4 kg Mg + 2% Ni - 29 kg $MmNi_{4,22}Fe_{0,78}$	-10	-	-	[24]
Sanyo Electric Co. Ltd., Japan	$LaNi_{4,6}Mn_{0,3}Al_{0,1}$ $La_{0,6}Y_{0,4}Ni_{4,8}Mn_{0,2}$ (insgesamt 90 kg)	150 20 -20	1,2-2	0,4	[23]
Inst. of Tech. Madras, Indien	ZrMnFe $MmNi_{4,15}Al_{0,5}$ (insgesamt 1,5 kg)	-	0,1	0,2- 0,4	[8]
IKE Uni. Stuttgart, Deutschland	$LaNi_{4,1}Al_{0,52}Mn_{0,38}$, $LmNi_{4,91}Sn_{0,15}$ und $Ti_{0,99}Zr_{0,01}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ (je 1,9 kg)	310 20 bis 30 2	1,8	0,9	[25]
State Research Institute of Scientific and Industrial Association 'Lutch', Russia	$LaNi_{4,6}Al_{0,4}$ $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$ (je 1,5 kg)	- 21 1,5	0,154	-	[26]
IKE Uni. Stuttgart, Deutschland	16,24 kg Basismaterial $LaNi_5$ 14,72 kg $La_{0,555}Co_{0,03}Pr_{0,12}Nd_{0,295}Ni_5$ und $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$	220 35 7 bis 14	0,4	0,5	[5]
IRCE, Shanghai, Jiaotong University, China	$LaNi_{4,6}Al_{0,4}$ $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$ (je 2,75 kg)	120 bis 200 20 bis 50 -10 bis 0	0,238	0,26	[29]
Asian Design, Air Conditioning, Shanghai, China	$LaNi_{4,61}Mn_{0,26}Al_{0,13}$ $La_{0,6}Y_{0,4}Ni_{4,8}Mn_{0,2}$ (je 2,75 kg)	150 30 bis 32 20	0,24	0,3	[30]

4 Modellierung von Wärme- und Stofftransport in Metallhydrid-Reaktionsbetten

Mit zunehmender Entwicklung von digitalen Rechnern und Berechnungsmöglichkeiten mittels geeigneter mathematischer Verfahren werden heutzutage in steigendem Maße numerische Simulationsverfahren in vielen ingenieurmäßigen Anwendungen eingesetzt. Für die Simulation der Reaktoren besteht inzwischen auch die Möglichkeit, immer kompliziertere mathematische Modelle einzusetzen. Mittels einer Simulation kann ein technischer Prozess durch ein mathematisches Modell und dessen numerische Lösung abgebildet werden. Die Simulation bildet dann die Grundlage für die Auslegung, Analyse und Optimierung der technischen Prozesse und Anlagen.

Bei der Betrachtung der Strömung des Wasserstoffs durch die Metallhydridschüttung im Reaktorbett handelt es sich um einen instationären Transportvorgang mit einer chemischen Reaktion in einem porösen Medium. Die Modellierung dieses Transportvorgangs in der Metallhydridschüttung ähnelt in mancher Hinsicht einer katalytischen Gas-Feststoff-Reaktion. Dabei werden im Gegensatz zur katalytischen heterogenen Reaktion die Feststoffpartikel entsprechend des Reaktorverlaufs verbraucht, sodass eine solche Gas-Feststoff-Reaktion sowohl eine Änderung der Masse als auch eine Änderung der Größe und der Struktur der Feststoffpartikel bewirken. Zur Beschreibung dieser Transportvorgänge sind der Transport von Masse, Impuls und Energie sowie die chemische Reaktion für ein Zwei-Phasensystem, Gas- und Feststoffphase, zu betrachten. Aufgrund der äußerst komplizierten gekoppelten hydrodynamischen und thermischen Transportvorgänge in den Metallhydridreaktoren ist eine detaillierte Beschreibung der Transportprozesse während einer Ab- bzw. Desorption im Reaktorbett nahezu unmöglich. Bei der Formulierung des mathematischen Modells müssen daher einige Annahmen bzw. Vereinfachungen getroffen werden, damit der Grad der Modellkomplexität reduziert werden kann. Das methodische Vorgehen zur Festlegung der Modellauswahl sollte ein guter Kompromiss zwischen geeignetem Detaillierungsgrad, geringer Anzahl der zu bestimmenden Modellparameter, zuverlässigen Korrelationsbeziehungen für die Modellparameter und überschaubarem mathematischen Aufwand zur Lösung der Modellgleichungen sein [60, 68].

In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden zur Beschreibung der Transportvorgänge in Gas-Feststoff-Reaktoren entwickelt. Nach dem heutigen Stand der Technik lassen sich die in der Literatur vorgestellten Reaktormodelle in drei Kategorien einteilen [vgl. 69-72]:

- diskrete Modelle (Netzwerk Modelle)
- stochastische Modelle

- Kontinuumsmodelle

Die diskreten Modelle basieren auf der Modellierung der Kombination von einfacheren geometrischen Anordnungen der Leerraumvolumina in der Schüttung [69]. Während bei den stochastischen Modellen die lokale Struktur der Schüttung nach stochastischen Gesichtspunkten formuliert wird [69], basieren die Kontinuumsmodelle auf der Annahme, dass die Schüttung und Gas in dem Reaktor als kontinuierliches Medium betrachtet werden darf [70]. Die Kontinuumsmodelle werden in der Praxis am häufigsten eingesetzt. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich sie betrachtet. Die Anwendbarkeit dieser Kontinuumsmodelle auf die Gasströmung ist nur dann gerechtfertigt, wenn die charakteristische Länge des Strömungsfeldes viel größer als die mittlere freie Weglänge ist [73, 74]. Als wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Strömung dient die so genannte Knudsenzahl. Sie ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge Λ zu der charakteristischen makroskopischen Länge L des Strömungsfeldes [74, 75]:

$$Kn = \frac{\Lambda}{L} \quad (4-1)$$

Die mittlere freie Weglänge kennzeichnet den Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen mit einem anderen Teilchen zurücklegt. Sie ist für ein Gasmolekül gegeben durch [76-81]:

$$\Lambda = \frac{\eta}{p} \sqrt{\left(\frac{\pi RT}{2M} \right)} \quad (4-2)$$

Die charakteristische makroskopische Länge L des Strömungsfeldes in porösen Medien lässt sich nach Frederking [76] folgendermaßen formulieren:

$$L = \sqrt{\left(\frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \right)} \quad (4-3)$$

Die Einteilung der auftretenden Strömungsarten erfolgt in Abhängigkeit von der Knudsenzahl Kn in folgende Gebiete [74, 75]:

- Kontinuum $Kn < 0,01$
- Gleitströmung $0,01 < Kn < 0,1$
- Übergangsbereich $0,1 < Kn < 10$
- Gebiet der freien Molekülbewegung $Kn > 10$

Der von der Firma The Japan Steel Works, LTD angegebene Partikeldurchmesser der Metallhydridschüttung zwischen 1 und 10 μm wird zur Bestimmung der Knudsenzahl gewählt. Die Schüttungsporosität im unbeladenen Zustand wurde auf 0,45 geschätzt. Aus Abbildung 4-1 geht hervor, dass in dem hier hauptsächlich untersuchten Temperaturbereich von 0 $^{\circ}\text{C}$ bis 90 $^{\circ}\text{C}$ und dem gewählten Druckbereich zwischen 1 bar bis 20 bar ein Knudsenbereich zwischen $\text{Kn} \approx 0,01$ und $\text{Kn} \approx 3$ auftritt. Ab einem Partikeldurchmesser $> 2 \mu\text{m}$ liegt also die Knudsenzahl im Bereich zwischen $\text{Kn} \approx 0,01$ und $\text{Kn} \approx 1$. Daher befindet sich die Wasserstoffströmung im Gleitströmungsgebiet und im Übergangsgebiet zwischen Kontinuum und freier Molekülbewegung. Ausgehend von diesen Gegebenheiten empfohlen einige Autoren [77-81] bei der Modellierung des Wärme- und Stofftransports in einer Metallhydridschüttung mit Kontinuumsmodellen eine erweiterte Permeabilität in dem Darcy-Gesetz nach Frederking [76], um die Wasserstoffströmung bis in den Übergangsbereich zu erfassen. Ein solcher Ansatz findet auch in dieser Arbeit Anwendung (siehe Kap. 4.2.2).

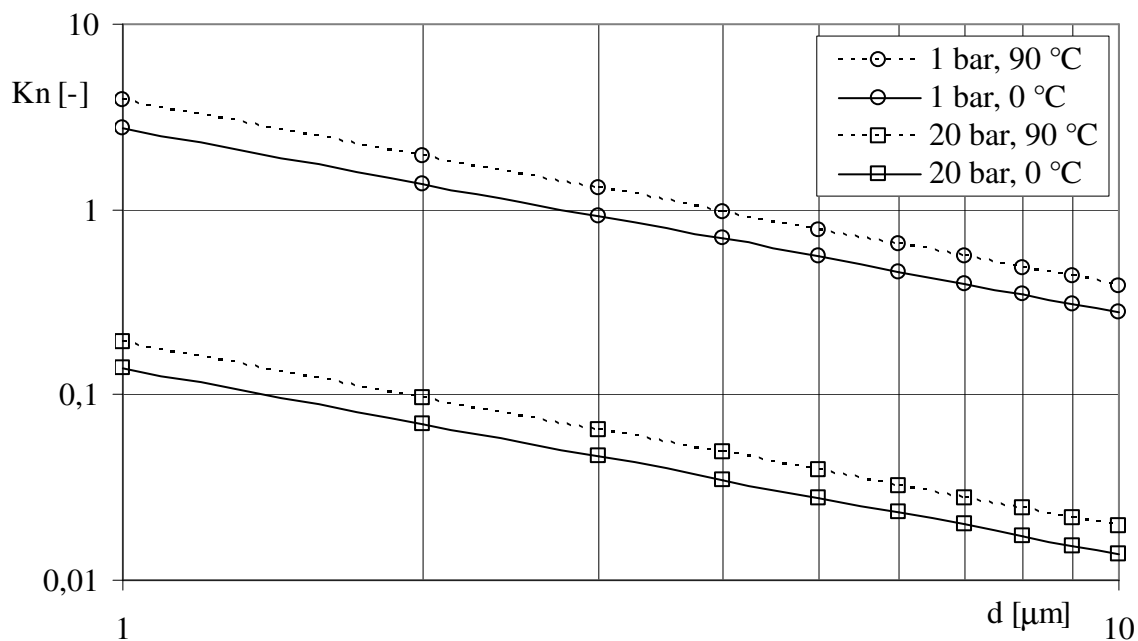


Abbildung 4-1: Knudsenzahl Kn als Funktion der charakteristischen Länge d

4.1 Modellentwicklung auf Basis der Erhaltungsgleichungen

Im folgenden Abschnitt werden die Erhaltungsgleichungen eines allgemeinen (Newton'schen) Fluids für Masse, Impuls und Energie basierend auf der Kontinuumsannahme beschrieben. Sie sind derzeit die Basis für die meisten numerischen Simulationen. Die Formulierung der Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie basiert auf folgenden physikalischen Grundprinzipien, die auf ein Volumenelement eines Fluids angewandt werden:

- Die Erhaltung der Masse. Aus der Massenbilanz wird die Kontinuitätsgleichung hergeleitet.
- Die Erhaltung des Impulses, abgeleitet aus dem 2. Newton'schen Grundgesetz der Dynamik zusammen mit dem Prinzip des Kräftegleichgewichts an einem Kontrollvolumen. Aus diesem Kräftegleichgewicht wird die so genannte Impulsgleichung abgeleitet.
- Die Erhaltung der Energie, abgeleitet aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Aus der Energiebilanz wird die so genannte Energiegleichung abgeleitet.

Die Herleitungen der Erhaltungsgleichungen erfolgen unter folgenden Bedingungen [82]:

- Das Fluid ist ein Kontinuum, d. h., die innere Struktur der Bestandteile auf atomare Ebene spielt keine Rolle.
- Der Zustand des Fluids kann durch makroskopische Größen wie Dichte, Druck, Temperatur oder Geschwindigkeit beschrieben werden.
- Es wird angenommen, dass diese Größen stetige Funktionen der Raum und Zeitkoordinaten sind.

In der Kontinuumsmechanik lässt sich die allgemeine Bilanzgleichung für eine Erhaltungsgröße ϕ (Dichte, Impuls, Gesamtenergie) eines Gebietes Ω im dreidimensionalen Raum mit dem Volumen V und dessen Rand $\partial\Omega$ mit der geschlossenen Oberfläche A und dem nach außen weisenden Normalenvektor \mathbf{n} generell durch die folgende Gleichung beschreiben [83]:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\Omega} \phi dV = - \int_{\partial\Omega} \Psi_{\phi} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\Omega} S_V dV \quad (4-4)$$

In dieser Gleichung stellen Ψ_{ϕ} die diffusive Flussdichte und S_V die lokalen Quellen bzw. Senken dar. Dabei können die Größen ϕ und S_V sowohl einen skalaren als auch einen vektoriellen Charakter und die Größe Ψ_{ϕ} sowohl einen vektoriellen als auch einen tensoriellen Charakter haben. Der Differenzialoperator $\frac{D}{Dt}$ wird auch als materielle Zeitableitung bezeichnet. Da aber der Integrationsbereich Ω selbst von der Zeit abhängt, kann er nicht direkt unter dem Integral differenziert werden. Unter Zuhilfenahme der Leibniz'schen Regel lässt sich das Reynolds'sche Transporttheorem aus der materiellen Zeitableitung in der Gleichung 4-4 wie folgt herleiten [83, vgl. 84]:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\Omega} \phi dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \phi dV + \int_{\partial\Omega} \phi \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dA \quad (4-5)$$

Durch die Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes ergibt sich aus der Gleichung 4-4 und 4-5 nach Überführung die Oberflächenintegrale der Flüsse in Volumenintegrale eine allgemeine Bilanzgleichung in folgender Form:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) dV = - \int_{\Omega} \nabla \cdot \boldsymbol{\psi}_{\phi} dV + \int_{\Omega} S_V dV \quad (4-6)$$

Diese Beziehung besagt, dass die zeitliche Änderung der Größe ϕ durch einen konvektiven Fluss, einen diffusiven Fluss und durch die lokalen Quellen bzw. Senken bedingt wird. Die Bilanzgleichung in Differenzialform lässt sich durch Betrachtung im Grenzübergang für $V \rightarrow 0$ darstellen:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = - \nabla \cdot \boldsymbol{\psi}_{\phi} + S_V \quad (4-7)$$

In der Kontinuumsmechanik wird der diffusive Fluss üblicherweise mittels eines Gradienten-Diffusionsansatzes proportional zum Gradienten der Erhaltungsgrößen in folgender Form beschrieben:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\psi}_{\phi} = - \nabla \cdot \Gamma \nabla \phi_D \quad (4-8)$$

wobei Γ der diffusive Transportkoeffizient ist. Folglich ergibt sich für die allgemeine Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot \Gamma \nabla \phi_D + S_V \quad (4-9)$$

Aus der allgemeinen Bilanzgleichung können die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie abgeleitet werden, die häufig zur Modellierung von Transportvorgängen verwendet werden.

4.1.1 Massenbilanz

Die Kontinuitätsgleichung bringt zum Ausdruck, dass in einem Kontrollvolumen ohne Quellen bzw. Senken die zeitliche Massenänderung infolge Dichteänderung gleich der Summe der pro Zeiteinheit ein- und ausfließenden Massenströme ist. Diese Bilanz lässt sich durch Ersetzung der Größe ϕ mit der Dichte ρ in der Gleichung 4-4 und 4-5 formulieren [vgl. 84, 85]:

$$\frac{Dm}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_{\partial V} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dA = 0 \quad (4-10)$$

Durch Umformung mithilfe des Gauß'schen Satzes führt diese Bilanz auf folgende Gleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4-11)$$

Darin repräsentiert der erste Term $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ die Dichteänderung innerhalb des Kontrollvolumens. Die Divergenz $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})$ beschreibt den konvektiven volumenbezogenen Massenfluss, der durch die geschlossene Kontrollfläche des Kontrollvolumens strömt. Die vorgestellte Kontinuitätsgleichung lässt sich auch auf ein System mit chemischer Reaktion anwenden. In diesem Fall ist allerdings ein zusätzlicher so genannter Quellterm \dot{m} zu berücksichtigen, der die Umwandlung einer Komponente durch chemische Reaktion beschreibt. Für die Kontinuitätsgleichung einer Komponente i ergibt sich daher:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{u}_i) = \dot{m} \quad (4-12)$$

In einer Metallhydridschüttung, wo Wasserstoff als einzige Komponente in der Gasphase strömt, findet der äußere Stofftransport in der Hauptströmung nur durch Konvektion statt. Der Diffusionsterm entfällt bei einer Phasenströmung mit einer einzigen Komponente, da in diesem Fall die Schwerpunktgeschwindigkeit der Hauptströmung gleich der Komponenten- bzw. Wasserstoffgeschwindigkeit ist. Somit existiert hier im Gegensatz zur Strömung eines Gasgemisches kein lokaler Gradient der Komponenten- bzw. Wasserstoffdichte aufgrund der relativen Bewegung im System. Zusätzlich sind auch die Druckdiffusion, die Diffusion durch Volumenkräfte und die Thermodiffusion vernachlässigt worden. Hier erfolgt der Wasserstofftransport an die äußere Grenzschicht des Metallhydridpartikels nur durch Konvektion.

4.1.2 Impulsbilanz

Die Impulsgleichung folgt dem 2. Newton'schen Gesetz, wonach die zeitliche Änderung des Impulses gleich der Summe der auf das Fluid angreifenden Kräfte ist [vgl. 84, 85]:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \mathbf{u} dV + \int_{\partial V} \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dA = \sum \mathbf{F} \quad (4-13)$$

Die am Fluidelement wirkenden Kräfte $\sum \mathbf{F}$ sind Volumenkräfte (z. B. Gewichtskraft, Coriolis-Kraft, magnetische Kraft) und Oberflächenkräfte (z. B. Druck- und Reibungskraft). Die Volumenkraft ist meistens gleich der Gewichtskraft. Sie lässt sich danach in folgender Form darstellen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \mathbf{u} dV + \int_{\partial V} \rho \mathbf{u} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\partial V} p \boldsymbol{\delta} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\partial V} \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} dA + \int_V \rho \mathbf{g} dV \quad (4-14)$$

In dieser Gleichung bedeutet das Kroneckersymbol $\boldsymbol{\delta}$ den Einheitstensor. Durch Umformung mithilfe des Gauß'schen Satzes ergibt sich aus 4-14:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (4-15)$$

Auf der linken Seite obiger Gleichung repräsentieren $\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t}$ und $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u})$ die zeitliche Änderung der Impulsstromdichte und die Impulsänderung durch Konvektion. Die Terme $\rho \mathbf{g}$, $-\nabla p$ und $\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$ auf der rechten Seite der Gleichung beinhalten die Gravitationskraft, die auf die Kontrollfläche wirkenden Druckkräfte und die Impulsänderung infolge externer Spannung. Der viskose Spannungstensor $\boldsymbol{\tau}$ repräsentiert die Normal- und die Schubspannungen, die sich als:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (4-16)$$

beschreiben lassen. Mit der Stokes'schen Hypothese werden folgende Zusammenhänge zwischen dem viskosen Spannungstensor $\boldsymbol{\tau}$ und den Verformungsgeschwindigkeiten gefunden [vgl. 73, 84, 85]:

$$\boldsymbol{\tau} = \eta [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{2}{3} \eta (\nabla \cdot \mathbf{u}) \boldsymbol{\delta} \quad (4-17)$$

Wegen der geringen Gasdichte wird der Gravitationskraftanteil in dieser Arbeit vernachlässigt. Damit folgt aus Gleichung 4-15:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (4-18)$$

Diese Form der Impulsgleichung ist auch als die so genannte konservative Form der Impulsgleichung bekannt. Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung 4-11 lässt sich die Impulsgleichung in die nicht konservative Form umformen:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (4-19)$$

4.1.3 Energiebilanz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Änderung der Gesamtenergie (innerer, kinetischer und potenzieller Energie) in der Zeiteinheit gleich der dem Massenelement zugeführten Wärme und der am Element verrichteten Arbeit ist.

$$\frac{DE_t}{Dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (4-20)$$

Aus diesem ersten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich die Energiegleichung für die Gesamtenergie herleiten als [vgl. 84, 85]:

$$\frac{\partial(\rho e_t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \mathbf{u} T) = \nabla \cdot \lambda \nabla T - p \nabla \cdot \mathbf{u} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad (4-21)$$

Der erste Term der Gleichung $\frac{\partial(\rho e_t)}{\partial t}$ repräsentiert die zeitliche Änderung der Gesamtenergie.

Der zweite Term $\nabla \cdot (\rho c_p \mathbf{u} T)$ beinhaltet die Änderung an Gesamtenergie infolge Konvektion durch die Kontrollfläche. Der dritte Term $\nabla \cdot \lambda \nabla T$ ist der Wärmestrom aufgrund von Wärmeleitung, während der vierte Term $-p \nabla \cdot \mathbf{u}$ die von den Oberflächenkräften verrichtete Arbeit darstellt. Der fünfte Term $\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}$ heißt auch Dissipationsfunktion und beschreibt den Anteil der kinetischen Energie, der irreversibel in innere Energie umgewandelt wird.

Obwohl die Energiegleichung klassischerweise für die spezifische Gesamtenergie e_t hergeleitet wird, lässt sie sich auch als Bilanz für das Temperaturfeld formulieren:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \mathbf{u} T) = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \beta T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right) + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad (4-22)$$

Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient β in obiger Gleichung ist definiert als:

$$\beta \equiv -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4-23)$$

In dieser Arbeit wird diese Formulierung bevorzugt verwendet. Die Anteile der zeitlichen bzw. örtlichen Druckänderung und der Dissipation $\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}$ bleiben in dieser Arbeit unberücksichtigt. Weiterhin lässt sich die Energiegleichung für ein System mit chemischer Reaktion analog zur Kontinuitätsgleichung durch eine zusätzliche Wärmequelle bzw. -senke \dot{Q} erweitern [vgl. 60]:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \mathbf{u} T) = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \dot{Q} \quad (4-24)$$

Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung 4-11 kann die Energiegleichung 4-24 in der nicht konservativen Form ausgedrückt werden:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \dot{Q} \quad (4-25)$$

4.1.4 Schließung des Gleichungssystems

Die Kontinuitätsgleichung, Impulsgleichung und Energiegleichung werden in der Literatur auch das Navier-Stokes-Gleichungssystem genannt [86]. Sie bilden ein System von fünf partiellen Differenzialgleichungen zweiter Ordnung für p , T und die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{u}(u, v, w)$. Zusätzlich treten in diesen Gleichungen die Stoffdaten Dichte ρ und Viskosität η als Zustandsgrößen sowie Wärmeleitfähigkeit λ und die spezifische isobare Wärmekapazität c_p als Transportgrößen auf. Zur Schließung des Gleichungssystems müssen die Stoffdaten bestimmt werden. Diese Stoffdaten können über eine Beziehung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt werden. Für ein ideales Gas lässt sich z. B. die Dichte mit folgender thermodynamischer Zustandsgleichung beschreiben:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (4-26)$$

Um das System dieser partiellen Differenzialgleichung lösen zu können, müssen noch die Anfangs- und die Randbedingungen spezifiziert werden. Allgemein lassen sich folgende Arten von Randbedingungen unterscheiden [86]:

- Dirichlet-Randbedingung: Der Wert einer Größe Φ ist entlang des Randes $\partial\Omega$ vorgegeben.

$$\Phi = h(\mathbf{x}) \quad (4-27)$$

- Neumann-Randbedingung: Die Normalableitung einer Größe Φ ist entlang des Randes $\partial\Omega$ vorgegeben.

$$g(\mathbf{x}) \frac{\partial \Phi}{\partial n} = h(\mathbf{x}) \quad (4-28)$$

- Robin-Randbedingung bzw. Cauchy-Randbedingung: Die Linearkombinationen von Dirichlet- und Neumannbedingung sind entlang des Randes $\partial\Omega$ vorgegeben.

$$f(\mathbf{x})\Phi + g(\mathbf{x})\frac{\partial\Phi}{\partial n} = h(\mathbf{x}) \quad (4-29)$$

4.2 Transportvorgänge in porösen Medien

Die Beschreibung der Transportvorgänge kann auf verschiedenen Modellebenen vorgenommen werden, da die Transportvorgänge in porösen Medien auf sehr unterschiedlichen Skalen stattfinden. Mindestens lassen sich eine mikroskopische und eine makroskopische Ebene unterscheiden. Während die charakteristische Länge eines porösen Mediums im Bereich 10^{-6} - 10^{-8} m liegt, sind die Abmessungen einer technischen Anlage um viele Größenordnungen größer [82]. Die Erhaltungsgleichungen in den Kontinuumsmodellen erlauben prinzipiell eine rigorose Beschreibung von Transportvorgängen in porösen Medien auf der mikroskopischen Skala. Die Anwendung dieser Erhaltungsgleichungen auf mikroskopischer Skala ist allerdings nicht praktikabel, weil dafür die Struktur des diskontinuierlichen Mediums aus Festkörpern und Hohlräumen, die in der Praxis meist unbekannt ist, im Detail erfasst werden müsste. Außerdem sind sinnvolle Randbedingungen an Grenzflächen von porösen Medien zur Lösung der Erhaltungsgleichungen aufgrund der Komplexität dieser Struktur in porösen Medien oft sehr schwer zu formulieren. Auch wenn diese Randbedingungen formuliert werden könnten, ist es zum einen in vielen Fällen fast unmöglich, zuverlässige Messdaten aus dem Experiment für die Verifizierung und Validierung der Transportmodelle auf dieser Skala zu gewinnen [87, 88]. Zum anderen erfordert aufgrund der Komplexität der Schüttungsstruktur das Generieren des Rechnetzes einen hohen Aufwand und damit einen hohen Speicherplatzbedarf und eine lange Rechenzeit. Dies hat zur Folge, dass außer für einzelne Partikel bzw. kleinere Partikelkollektive eine direkte numerische Simulation unter Berücksichtigung der mikroskopischen Skala bei einer Modellierung der Transportvorgänge in einer technischen Anlage für viele praxisrelevante Probleme beim heutigem Stand der Computer- und Messtechnik nicht sinnvoll oder sogar nicht möglich ist [82]. Aus diesem Grund hat sich bisher in vielen Ingenieuraufgaben die Betrachtung der makroskopischen Skala bei der Modellierung der Transportvorgänge in porösen Medien durchgesetzt. Bei dieser Vorgehensweise sind die Transportvorgänge von der komplexen geometrischen Struktur in der mikroskopischen Skala auf die makroskopische Skala zu übertragen, sodass die Randwertprobleme in dem System definiert und gelöst werden können [87]. Gleichzeitig werden bei der Modellbildung die Auswirkungen der festen Matrix auf den Transport des Fluids durch effektive oder gemittelte Größen der auf der mikroskopischen Skala vorkommenden Größe und die Wechselwirkung zwischen fluider und fester Phase durch Kopplungsterme berücksichtigt. Die tatsächliche Verteilung der beiden Phasen wird danach über die lokale Porosität erfasst. Dieser Übergang von mikroskopischer Skala zu makroskopischer Skala wird auch als Upscaling-Verfahren bezeichnet. Die Grundidee dieses Upscaling-Verfahrens ist es, das aus diskontinuierlicher Verteilung der fluiden und festen Phase bestehende heterogene System als Pseudokontinuum zu betrachten, um unter diesen Annahmen

die Zustandgrößen als stetige und differenzierbare Größen in Bezug auf die Zeit- und Ortskoordinaten auffassen zu können. Zur Beschreibung der Transportvorgänge dieses Pseudokontinuums werden modifizierte Erhaltungsgleichungen aus den rigorosen Erhaltungsgleichungen in Kap. 4.1 abgeleitet. Die so entstandenen Modelle sind in der Literatur als pseudo- bzw. quasi-kontinuierliche Modelle bekannt [vgl. 69, 70, 72, 89-91]. Die pseudokontinuierlichen Modelle lassen sich in ein Einphasenmodell (auch: quasi homogenes Modell) und Zweiphasenmodelle (auch: heterogene Modelle) unterscheiden [vgl. 69, 70, 72, 89-91].

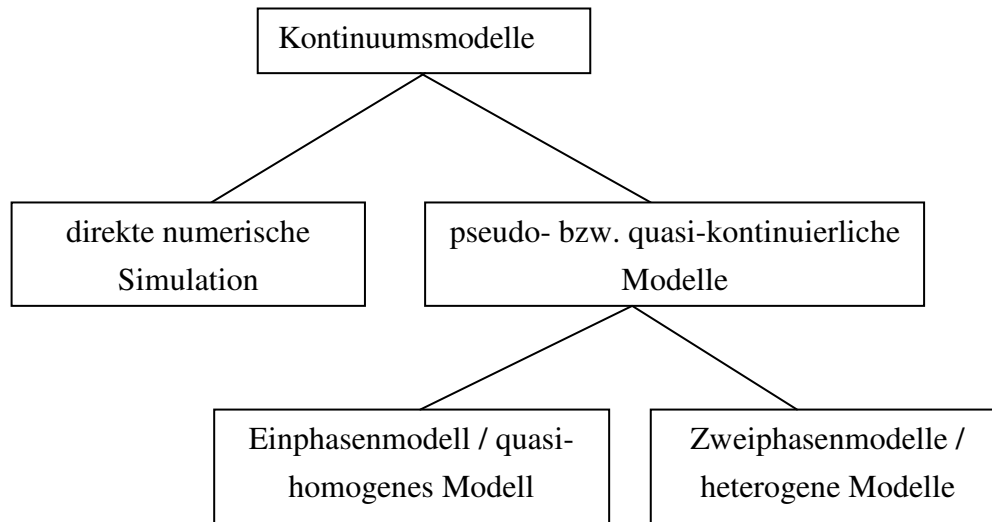


Abbildung 4-2: Einteilung der Kontinuumsmodelle zur Beschreibungen der Transportvorgänge in porösen Medien

Bei den Zweiphasenmodellen werden die Energiegleichungen und die Massenbilanz der eingesetzten Reaktanden getrennt für die fluide und die feste Phase eingeführt. Die getrennte Bilanzierung in den fluiden und festen Phasen ermöglicht die Betrachtung der Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Phasen. Die Wechselwirkungen zwischen den Phasen werden über eine Verkopplung der Massen- und Energiebilanzen über Interphasengradienten der entsprechenden Zustandsgrößen charakterisiert. Durch eine zusätzliche Kopplung mit Intrapartikelgradienten ist es auch möglich, die im Feststoffpartikelinneren ablaufenden Prozesse zu beschreiben [70, 91]. Somit können mit den Zweiphasenmodellen detaillierte Erkenntnisse über die dynamischen Vorgänge zwischen beiden Phasen gewonnen werden. Gegenüber dem Einphasenmodell geben die Zweiphasenmodelle hierbei die physikalische Realität der Transportvorgänge in den porösen Medien zunächst am plausibelsten wieder. Trotz dieser Vorteile wirft die praktische Anwendung der Zweiphasenmodelle bisher Schwierigkeiten auf, da derzeit gesicherte Korrelationen zur Vorausberechnung der benötigten Transportparameter noch fehlen [72]. Aufgrund dieses Nachteils wird im Folgenden auf die Zweiphasenmodelle nicht weiter eingegangen.

Bei dem Einphasenmodell wird das heterogene Zweiphasensystem als Quasikontinuum betrachtet und modelliert. Bei der Ableitung der Modellgleichungen des Einphasenmodells wird von der Tatsache ausgegangen, dass ein lokales chemisches und thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen vorliegt. Auf einen Temperatur- und Konzentrationsgradienten der eingesetzten Reaktanden zur Oberfläche zwischen der fluiden und der festen Phase wird hierbei verzichtet. Im Gegensatz zu den Zweiphasenmodellen hat das Einphasenmodell den Vorteil, dass die Korrelationsbeziehungen der Transportparameter für die meisten Fälle in der Fachliteratur zugänglich sind, da dieses Modell schon seit langer Zeit Gegenstand der Forschung ist [72]. Der Nachteil besteht darin, dass dieses Modell zur Beschreibung der detaillierten dynamischen Vorgänge zwischen den beiden Phasen, wie z. B. der Lokalisierung von „Hot Spots“, ungeeignet ist [72, 82]. Wegen der einfachen Struktur und reduzierter numerischer Probleme bzw. geringeren Rechenaufwands wurde das Einphasenmodell jedoch in der Praxis zur Simulation von Wärme- und Stofftransport in porösen Medien am häufigsten eingesetzt [72]. Trotz dieser Unterteilung in Einphasenmodell und Zweiphasenmodelle werden in der Literatur [80, 90, 116, 117] die Transportvorgänge in den porösen Medien auch so modelliert, dass die Energiebilanzen getrennt für Gas- und Feststoff, aber die Massenbilanz der eingesetzten Reaktanden nur in einer Phase formuliert werden.

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung poröser Medien ist die Porosität. Es ist zwischen lokaler und mittlerer Porosität zu unterscheiden. Die lokale Porosität eines porösen Mediums wird als Hohlraumanteil auf einem bestimmten Rauminhalt V_q in der Schüttung definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_{f,q}}{V_q} \quad (4-30)$$

Die Gesamtheit der lokalen Porosität bildet dann die Porositätsverteilung, deren Mittelwert zur mittleren Porosität führt:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon dV \quad (4-31)$$

Zur Beschreibung der Geschwindigkeit der Strömung in porösen Medien wird zwischen Leerrohr- und Porengeschwindigkeit unterschieden. Während die Leerrohrgeschwindigkeit (auch Darcy-Geschwindigkeit) als die aufs leere Rohr bezogene Geschwindigkeit zu verstehen ist, bezeichnet die Porengeschwindigkeit (auch intrinsische Geschwindigkeit) die tatsächliche Geschwindigkeit des strömenden Fluids durch die Zwischenräume. Die Leerrohrgeschwindigkeit \mathbf{u}_D steht mit der Porengeschwindigkeit \mathbf{u}_p über die Dupuit-Forchheimer-Hypothese in folgendem Zusammenhang [92]:

$$\mathbf{u}_D = \varepsilon \mathbf{u}_p \quad (4-32)$$

Da die Porengeschwindigkeit schwer messbar ist, wird die Leerrohrgeschwindigkeit in der Praxis häufig zur Beschreibung der Strömung in den porösen Medien verwendet.

Basierend auf den rigorosen Erhaltungsgleichungen können bei kontinuierlicher Betrachtungsweise zunächst Ansätze zur Beschreibung der Transportvorgänge in porösen Medien mittels der mathematischen Verfahren der Homogenisierungsmethode oder der lokalen Volumenmittelung entwickelt und daraufhin makroskopische Bilanzgleichungen für pseudokontinuierliche Modelle abgeleitet werden. Die Homogenisierungsmethoden gehen von der Annahme aus, dass die Heterogenitäten in den porösen Medien durch eine periodisch zusammengesetzte Struktur des Feststoffs betrachtet werden können. Auf diese periodische Struktur werden die mikroskopischen Erhaltungsgleichungen angewendet. Die makroskopischen Bilanzgleichungen für pseudokontinuierliche Modelle werden danach durch die Lösungen der asymptotischen mikroskopischen Erhaltungsgleichungen für den Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$ bestimmt [93, 94]. Da in dieser Arbeit die Methode der lokalen Volumenmittelung Anwendung findet, wird die Homogenisierungsmethode nicht weiter behandelt. Bei der lokalen Volumenmittelung erfolgt die Ableitung der Bilanzgleichungen für pseudokontinuierliche Modelle unter Mittelung der mikroskopischen Erhaltungsgleichungen in so genannten „repräsentativen Volumenelementen“ (REV), deren Abmessungen d deutlich größer sind als die der charakteristischen Länge der Poren l und deutlich kleiner als die Abmessungen der zu untersuchenden technischen Anlage L [87, 88, 92]. Als repräsentatives Volumenelement wird ein Kreis mit Radius r verwendet.

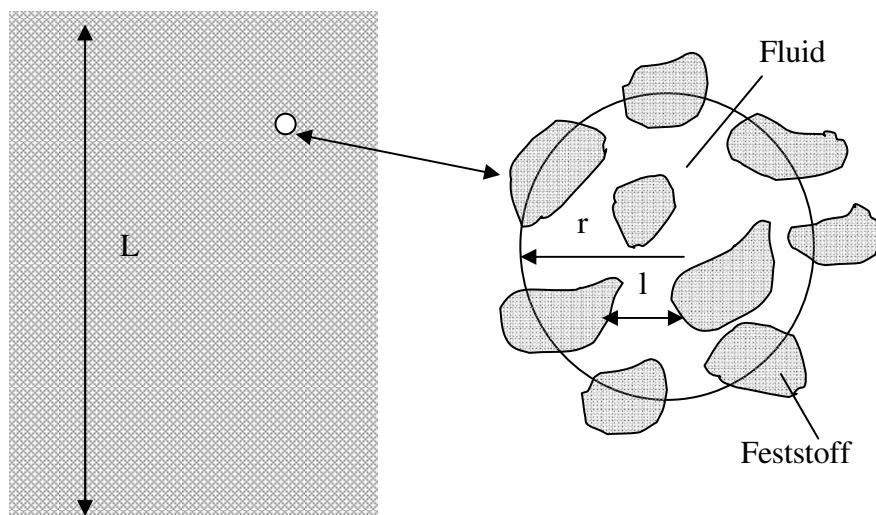


Abbildung 4-3: Modellvorstellung des repräsentativen Elementarvolumens (REV)

Es gilt:

$$l \ll d \ll L \quad (4-33)$$

Voraussetzung für die Modellierung ist, dass in dem kleinsten Volumenelement lokal konstante Mittelwerte definiert werden können. Die Definition eines REV lässt sich mit Abb. 4-4 darstellen. Die Größe des REV muss so gewählt werden, dass die Existenz eines Bereiches zwischen V_{\min} und V_{\max} vorausgesetzt wird, wo die Schwankungen der lokalen Porosität nicht mehr signifikant sind [88]. Da die charakteristische Länge der Metallhydridschüttungen im Bereich μm und die Abmessungen einer technischen Anlage um viele Größenordnungen größer sein können, sind die Bedingungen für die Definition einer solchen REV erfüllbar. Durch die Mittelung über das REV können die makroskopischen Größen der beiden Phasen im Mittelpunkt der „repräsentativen Volumenelemente“ als Kontinuum dargestellt werden.

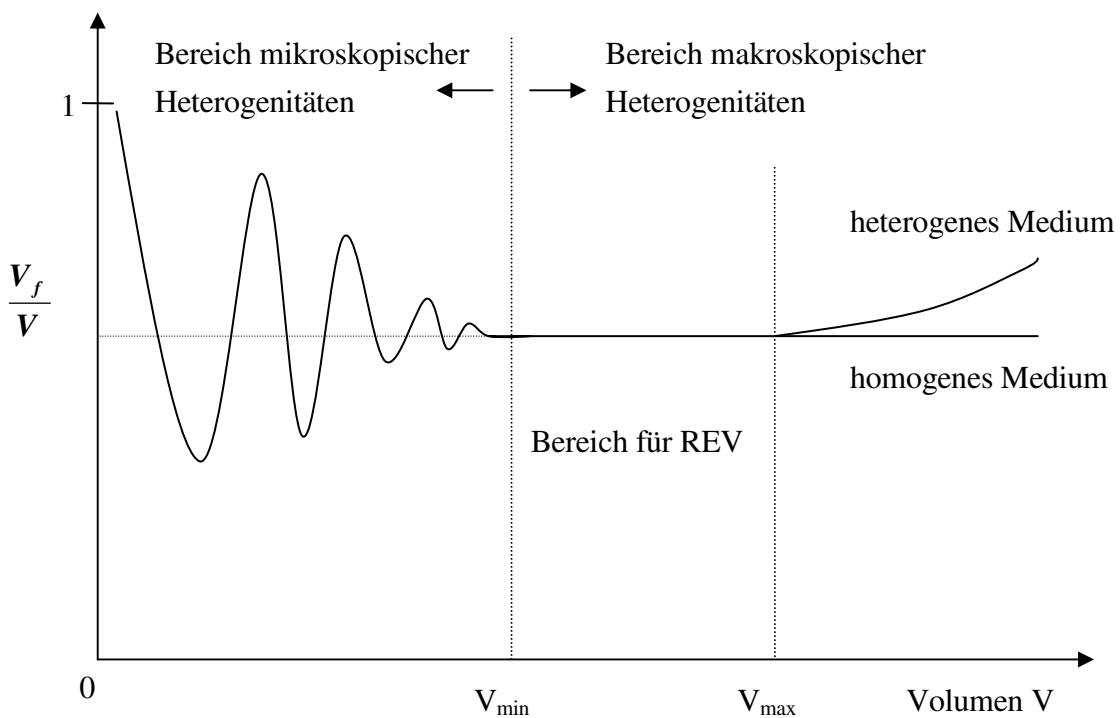


Abbildung 4-4: Definition eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) nach Bear [88]

Der Übergang von der mikroskopischen Skala zur Kontinuumsmechanik in einem einheitlichen Medium wird mithilfe der Mittelungsoperationen ausgeführt. Der Mittelwert $\langle \phi \rangle$ für eine bestimmte Größe ϕ ist definiert als [92, 95]:

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \phi dV \quad (4-34)$$

Außerdem wird auch die intrinsische Volumenmittelung angewendet:

$$\langle \phi \rangle_f = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \phi dV \quad (4-35)$$

Die lokale Größe wird hier in eine mittlere und eine Fluktuationsgröße zerlegt.

$$\phi = \langle \phi \rangle + \phi' \quad (4-36)$$

Zwischen beiden Mittelwertmethoden gilt folgende Beziehung:

$$\langle \phi \rangle = \varepsilon \langle \phi \rangle_f \quad (4-37)$$

Für den volumetrischen Mittelwert eines Gradienten $\nabla \phi$ und einer Divergenz $\nabla \cdot \Phi$ ergeben sich nach Slaterry [95]:

$$\langle \nabla \phi \rangle = \nabla \langle \phi \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{fs}} \phi \mathbf{n} dA \quad (4-38)$$

$$\langle \nabla \cdot \Phi \rangle = \nabla \cdot \langle \Phi \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{fs}} \Phi \cdot \mathbf{n} dA \quad (4-39)$$

wobei A_{fs} die Grenzfläche zwischen Fluid und fester Phase und \mathbf{n} den für die fluide Phase äußeren Normalenvektor an A_{fs} bezeichnet.

Die lokale Volumenmittelung ergibt sich für die allgemeine Erhaltungsgleichung der Größe ϕ :

$$\left\langle \frac{\partial \phi}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) \rangle = \langle \nabla \cdot \Gamma \nabla \phi_D \rangle + \langle S_V \rangle \quad (4-40)$$

Aufgrund der Nicht-Linearität der Erhaltungsgleichungen enthalten die durch Anwendung von Mittelungsregeln gewonnenen Gleichungen zusätzliche Terme, die aus Produkten von Fluktuationsgrößen bzw. volumetrisch zusätzlichen Oberflächenintegralen bestehen [vgl. 92, 96]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon \langle \phi \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \phi \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle + \nabla \cdot \left(\varepsilon \langle \phi' \mathbf{u}' \rangle_f \right) = \nabla \cdot \left(\varepsilon \Gamma \nabla \langle \phi_D \rangle_f + \frac{1}{V} \int_{A_{fs}} \phi' \mathbf{n} dA \right) \\ + \frac{1}{V} \int_{A_{fs}} (\Gamma \nabla \phi_D) \cdot \mathbf{n} dA + \langle S_V \rangle \end{aligned} \quad (4-41)$$

Durch die zusätzlichen Terme sind die Gleichungen nicht mehr geschlossen. Um eine vollständige Lösung der gewonnenen Gleichungen zu ermöglichen, müssen Schließungsansätze für die zusätzlichen Fluktuationsgrößen bzw. Oberflächenintegrale gefunden werden. Nach der Mittelung der Grundgleichung gehen Informationen über die Feinstruktur und Fluktuationen verloren. Mit diesen Schließungsansätzen wird die verlorene Information durch entsprechende Modellgleichung und empirische Informationen ersetzt. Die durch diese Schließungsansätze gefundenen Korrelationen schließen das gesamte makroskopische Gleichungssystem näherungsweise. Die Fluktuationsgrößen $\nabla \cdot (\varepsilon \langle \phi' \mathbf{u}' \rangle_f)$ werden phänomenologisch als Vermischungs- bzw. Dispersionseffekt beschrieben. Während das Oberflächenintegral $\frac{1}{V} \int_{A_{fs}} (\Gamma \nabla \phi_D) \cdot \mathbf{n} dA$ üblicherweise den Austauscheffekt an der Grenzfläche der beiden Phasen

darstellt, wird das Oberflächenintegral $\nabla \cdot \left(\frac{1}{V} \int_{A_{fs}} \phi' \mathbf{n} dA \right)$ als Tortuositätseffekt bezeichnet. Der

Dispersions- und der Tortuositätseffekt führen zu einer Steigerung des diffusiven Flusses in porösen Medien. Makroskopisch haben Dispersions- und Tortuositätseffekt das gleiche Erscheinungsbild wie die molekulare Diffusion und werden häufig mittels eines Gradienten-Diffusionsansatzes in der Form der Gleichung 4-8 dargestellt [92, 97].

Im Folgenden wird die Ableitung der makroskopischen Erhaltungsgleichungen für das Einphasenmodell aus den Gleichungen, welche die Transportvorgänge auf mikroskopischem Level beschreiben, nach Kombination der beiden Mittelungen dargestellt. Es wird in dieser Arbeit angenommen, dass aufgrund geringer Wasserstoffströmung und kleiner Mischungswege in der Metallhydridschüttung der Einfluss des Dispersionseffekts vernachlässigt werden kann. Ziel der Darstellung ist es hierbei, ein strukturelles Verständnis der makroskopischen Gleichungen zu verdeutlichen. Es ist nicht die Absicht des Autors, in dieser Arbeit eine mathematisch rigorose Ableitung dieser Gleichungen einzuführen. Die gemittelten Erhaltungsgleichungen werden in dieser Arbeit ausschließlich zur Beschreibung von komplexen Transportvorgängen in gekoppelten Metallhydridreaktoren verwendet.

4.2.1 Die Kontinuitätsgleichung

Die Mittelung der Kontinuitätsgleichung 4-11 stellt sich folgendermaßen dar:

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle + \nabla \cdot (\varepsilon \langle \rho' \mathbf{u}' \rangle_f) = 0 \quad (4-42)$$

Unter der Vernachlässigung des Stoffdispersionseffekts lautet die gemittelte Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle = 0 \quad (4-43)$$

Anstelle von 4-12 lässt sich durch die Mittelungsprozedur die makroskopische Kontinuitätsgleichung des Wasserstoffs erhalten:

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle = \langle \dot{m} \rangle \quad (4-44)$$

Es wird beim Einphasenmodell angenommen, dass die Konzentrationsgradienten des Wasserstoffs zwischen Fluid und Feststoff vernachlässigt werden können. Der Einfluss der im Feststoff ablaufenden Reaktion einschließlich der Stofftransportvorgänge zwischen den beiden Phasen wird dabei durch eine effektive Reaktionskinetik $\langle \dot{m} \rangle$ erfasst, welche die Kinetik der chemischen Reaktion sowie die Kinetik der Transportvorgänge beinhaltet. Damit benötigt die Anwendung des Einphasenmodells eine Makrokinetik, die nicht immer modelladäquat aus Versuchen in Laborreaktoren zur Verfügung gestellt werden kann [72]. Es wird in diesem Fall nur der Wasserstoff in der fluiden Phase bilanziert und über die Wasserstoffbilanz der fluiden Phase lässt sich die Wasserstoffkonzentration in Feststoff berechnen. Analog zu Gleichung 4-44 lässt sich die Kontinuitätsgleichung für die Feststoff bzw. Metallhydridschüttung ohne Berücksichtigung des konvektiven Terms herleiten:

$$\frac{\partial (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_s}{\partial t} = \langle \dot{m} \rangle_s \quad (4-45)$$

mit

$$\langle \dot{m} \rangle_s = -\langle \dot{m} \rangle \quad (4-46)$$

4.2.2 Die Impulsgleichung

Eine wesentliche Vereinfachung der Modellierung der Impulsgleichung bzw. der Strömung in porösen Medien ist die Darstellung der Druckverlustgleichungen. Die ersten empirischen Arbeiten über die Strömung in porösen Medien wurden 1856 erstmals von Darcy durchgeführt [92, 95]. Aus seinen Filterexperimenten gelang es Darcy, eine lineare Beziehung zwischen der Leerrohrgeschwindigkeit bzw. Darcy-Geschwindigkeit des durchströmenden Mediums und der Gesamtdruckdifferenz zwischen Eintritt und Austritt des Filterbetts herzuleiten. Für den Fall eines isotropen Mediums lautet das Darcy-Gesetz:

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K} \mathbf{u}_D \quad (4-47)$$

Der Faktor K wird Permeabilität genannt, welche die Durchlässigkeit der porösen Matrix charakterisiert. Sie hängt von der inneren Struktur des durchströmten Materials ab. Die Bestimmung der Permeabilität kann über experimentelle Untersuchung erfolgen. Es kommen auch empirische oder semi-empirische Modelle zur Anwendung. Aufbauend auf dem Kapillarmodell haben Carman und Konzeny ein semi-heuristisches Modell zur Bestimmung der Permeabilität entwickelt. Bei der Verwendung des mittleren hydraulischen Durchmessers haben sie zur Berechnung der Permeabilität von Kugelschüttungen die Carman-Konzeny-Gleichung hergeleitet [92]:

$$K = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \bar{d}^2 \quad (4-48)$$

Die Permeabilität kann bei niedriger bzw. hoher Porosität und bei einer großen Korngrößenverteilung von der mit der Gleichung berechneten Permeabilität abweichen. Alternative Ansätze zur Bestimmung der Permeabilität sind in [92, 98] zu finden.

Das Darcy-Gesetz gilt ausschließlich im Bereich der laminaren, schleichenden Strömung. Um die verschiedenen Strömungsbereiche in porösen Medien zu klassifizieren, wird in Kaviani [92] die Reynoldszahl Re_d eingeführt:

$$Re_d = \frac{\rho \bar{u}_p d}{\eta} \quad (4-49)$$

Sie wird mit einer Dichte ρ , einer mittleren Porengeschwindigkeit \bar{u}_p , einer kinematischen Viskosität des Fluids η und einer charakteristischen Porenlänge d angegeben und stellt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskraft dar. Das Strömungsverhalten in porösen Medien kann in vier verschiedene Strömungsbereiche eingeteilt werden [92, 99]:

- $Re_d < 1$: In diesem Bereich wird die Strömung durch viskose Kräfte dominiert. Die Trägheitskräfte sind vernachlässigbar gegenüber den inneren Reibungskräften. Hier ist das Darcy-Gesetz anwendbar.
- $1-10 < Re_d < 150$: Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit werden die Strömungsregime durch die Trägheitskräfte dominiert. In diesem Bereich kommt es zu nichtlinearen laminaren Strömungen. Die Strömungsgeschwindigkeit ist nicht mehr linear vom Druckgradienten abhängig.
- $150 < Re_d < 300$: Wenn die Reynoldszahlen 150 übersteigen, tritt eine fluktuierende Strömung auf.
- $300 < Re_d$: Bei Reynoldszahlen über 300 wird der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung betrachtet.

Bei der Untersuchung höherer Geschwindigkeiten stellte Forchheimer [100] eine quadratische Beziehung zwischen Leerrohrgeschwindigkeit und Gesamtdruckdifferenz fest. Eine allgemeine Formulierung, die die Strömung sowohl im Übergangsbereich als auch in der turbulenten Strömung beschreibt, lässt sich mit der Forchheimer-Gleichung durch folgende Beziehung darstellen:

$$\nabla p = -f_1 \mathbf{u}_D - f_2 \mathbf{u}_D |\mathbf{u}_D| \quad (4-50)$$

Analog der Forchheimer-Gleichung hat Ergun [101, 102] durch systematische Untersuchung von durchströmten Kugelschüttungen folgende empirische Faktoren gefunden:

$$f_1 = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta}{\bar{d}^2} \quad (4-51)$$

$$f_2 = 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho}{\bar{d}^2} \quad (4-52)$$

Die von Ergun ermittelten Faktoren gelten streng genommen nur für Porositäten um 0,4 und nur für einen Geschwindigkeitsbereich bis $Re_d \cong 1000$ [101]. Einige Ansätze und Modifikationen der Ergun-Gleichung wurden in der Literatur, z. B. [92, 98], veröffentlicht.

Um die Haftbedingung an den begrenzenden Wänden zu modellieren, erweiterte Brinkman die Darcy-Gleichung um den Wandspannungsanteil aus dem Schubspannungsansatz [103]. Die Brinkman-Gleichung lässt sich in folgender Form darstellen:

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K} \mathbf{u}_D + \eta' \nabla^2 \mathbf{u}_D \quad (4-53)$$

wobei η' als die effektive Viskosität definiert ist. Sie hat keine physikalische Bedeutung und muss modelliert werden bzw. mit den experimentellen Daten angepasst werden. Die effektive Viskosität hängt sowohl von der Formulierung der Impulsbilanz als auch von der Porositätsverteilung ab [104]. Aus Superposition der Brinkman-Gleichung mit dem Trägheitsanteil erhält man die Brinkman-Forchheimer-Gleichung, die zur Strömungsbeschreibung sowohl in der laminaren als auch turbulenten Strömung verwendet werden kann. Die Brinkman-Forchheimer-Gleichung lautet demnach [vgl. 104]:

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K} \mathbf{u}_D + \eta' \nabla^2 \mathbf{u}_D - f_2 \mathbf{u}_D |\mathbf{u}_D| \quad (4-54)$$

Die Darcy- bzw. Brinkman-Forchheimer-Gleichung wurde strukturell erst 120 Jahre später bestätigt [82]. Eine Reihe von Autoren [105-109] konnten zeigen, dass durch eine Analyse der Navier-Stokes-Gleichungen mittels Homogenisierung bzw. lokaler Volumenmittelung die heuristisch gefundenen Zusammenhänge nach Darcy, Brinkman und Forchheimer qualitativ bestätigt werden konnten. Anhand der Betrachtung einer stationär inkompressiblen Strömung haben z. B. Vafai und Tien [109, vgl. 92] folgende semi-heuristisch gemittelte Impulsgleichung hergeleitet:

$$\frac{\rho_f}{\varepsilon} \langle \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \rangle = -\nabla \langle p \rangle_f + \frac{\eta}{\varepsilon} \nabla^2 \langle \mathbf{u} \rangle - \frac{\eta}{K} \langle \mathbf{u} \rangle - \frac{F\varepsilon}{K^{1/2}} \rho_f \langle |\mathbf{u}| \rangle \langle \mathbf{u} \rangle \quad (4-55)$$

Die rechte Seite obiger Gleichung entspricht im Aufbau der Brinkman-Forchheimer-Gleichung 4-54. Der Unterschied zu Gleichung 4-54 besteht in dem Viskositätsterm, der in Gleichung 4-55 noch durch die Porosität ε geteilt wird. Andere Formulierungen der gemittelten Impulsgleichung sind z. B. in [92, 98] zu finden. Mit der Verschiedenheit der Ansätze bei der Volumenmittelung unterscheiden sich auch die effektiven Viskositäten in den von verschiedenen Autoren gewonnenen gemittelten Impulsgleichungen.

Die Beobachtung der Strömung in schüttungsgefüllten Rohren hat ergeben, dass die Schüttungsstruktur mit zunehmendem Abstand von der Wand einen geordneten Zustand annimmt [92, 110]. Aufgrund des hohen Ordnungsgrades der Schüttung an der Wand nimmt die lokale Porosität der Schüttung in Rohrwandnähe stark zu. Ausgehend von einem Wert 1 an der Wand fällt die lokale Porosität bis auf einen mittleren Porositätswert im Inneren ab. Dies führt zu einem unterschiedlichen Strömungswiderstand innerhalb der Schüttung. Mit einer solchen Auflockerung der Schüttung in Wandnähe wird ein erhöhter Durchsatz (Channeling-Effekt) in der Schüttung begründet. Auch der Wärmetransportwiderstand an der Wand nimmt mit der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit zu. Dieser Effekt tritt deutlich auf, wenn ein großer Teil des Fluids axial an der Reaktorwand durchströmt. Somit ist das Kriterium für die Anwendbarkeit der lokalen Volumenmittelung in Rohrwandnähe nicht mehr erfüllt. Der Grund dafür ist, dass die notwendige Bedingung für die Definition von lokalen Mittelwerten in einem repräsentativen Volumenelement nicht mehr hinreichend ist [82]. In jüngster Zeit wurde verstärkt diskutiert, inwieweit durch eine explizite Berücksichtigung der Ungleichverteilung von Porosität und Strömung in der Schüttung die Simulationsergebnisse verbessert werden könnten [104, 111-113]. Um den Einfluss der Wand durch radiale Profile wiedergeben zu können, wird häufig in der Literatur die Verwendung der erweiterten Brinkman-Forchheimer-Gleichung mit den entsprechenden empirischen Ansätzen für die effektive radiale Viskosität und die radiale Porositätsverteilung vorgeschlagen [102, 104, 112, 113]. Im Fall der Metallhydridschüttung sind derzeit jedoch die zur Modellierung der effektiven radialen Viskosität bzw. der radialen Porositätsverteilung benötigten Korrelationen unbekannt. Aufgrund

der Volumenexpansion von ca. 20-30 % [114] und der Zerbrechlichkeit der Partikel während der Hydrierung sind die Korrelationen für die radiale Porositätsverteilung in der Metallhydridschüttung äußerst schwer zu ermitteln. Es erscheint nun plausibel anzunehmen, dass für die Modellierung einer radial durchströmten Metallhydridschüttung der Einfluss der oben beschriebenen Randgängigkeit auf die Wasserstoffströmung von untergeordneter Bedeutung ist. Aufgrund der beschriebenen Gegebenheiten findet in der vorliegenden Arbeit das Darcy-Gesetz 4-47 für die Impulsbilanz bevorzugt Anwendung. Die Gültigkeit der Anwendung des Darcy-Gesetzes hängt von einer Partikel-Reynoldszahl $Re_d < 1$ ab [92]. Zur Abschätzung der Reynoldszahl der durchströmten Metallhydridschüttung kann das Darcy-Gesetz 4-47 herangezogen werden. Dabei wird die Carman-Kozeny-Gleichung 4-48, das Darcy-Gesetz 4-47 für den eindimensionalen Fall und die ideale Gasgleichung in die Gleichung 4-49 eingesetzt. Damit verwandelt sich die Reynoldszahlgleichung in die Form:

$$Re_d = \frac{pM}{RT} \frac{\varepsilon^2}{180(1-\varepsilon)^2} \frac{d^3}{\eta^2} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4-56)$$

In Abbildung 4-5 wird die Reynoldszahl für die Strömung in der Metallhydridschüttung bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Temperatur mit einer konstanten Porosität und einem konstanten Druckabfall dargestellt. Der von der Firma The Japan Steel Works, LTD angegebene Partikeldurchmesser der Metallhydridschüttung zwischen 1 und 10 μm wird zur Bestimmung der Reynoldszahl als charakteristischer Porenlänge d gewählt. Für den Druckabfall $\frac{\partial p}{\partial x}$ wird im vorliegenden Fall ein Wert von maximal 10 bar/m angenommen. In dem untersuchten Temperaturbereich von 0 °C bis 90 °C tritt also eine dynamische Viskosität zwischen $8,53 \cdot 10^{-6}$ und $1,04 \cdot 10^{-5}$ Ns/m^2 auf. Für den gewählten Druckbereich von 1 bar bis 20 bar liegt die Reynoldszahl zwischen $2,31 \cdot 10^{-6}$ und 0,091. Somit liegt in diesem Fall eine laminare Strömung vor und die Anwendung des Darcy-Gesetzes ist gerechtfertigt.

Da sich jedoch die Wasserstoffströmung in der Metallhydridschüttung auch im Bereich der molekularen Strömung befinden kann, muss das Darcy-Gesetz so beschrieben werden, dass die molekulare Strömung berücksichtigt wird. Nach Frederking [76, vgl. 77-81] lässt sich die Strömung im Übergangsbereich durch Modifizierung der Permeabilität beschreiben:

$$K_{eff} = K(1 + \xi Kn) \quad (4-57)$$

Für eine Knudsenzahl zwischen $Kn \approx 0,01$ und $Kn \approx 1$ ergibt sich nach [77, 81] ein Konstante $\xi = 1,15$.

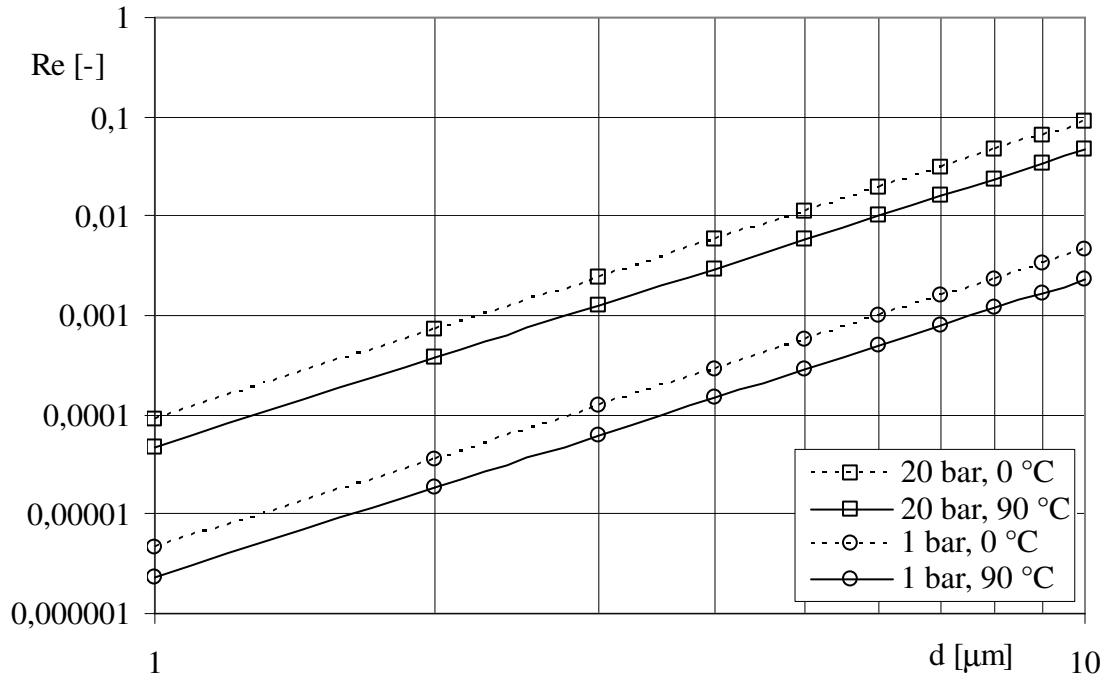


Abbildung 4-5: Reynoldszahl Re als Funktion der charakteristischen Länge d

4.2.3 Die Energiegleichung

Bei dem Einphasenmodell wird hierbei auf einen Temperaturunterschied zwischen der fluiden und der festen Phase verzichtet. In diesem Modell wird angenommen, dass ein lokales thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen gilt:

$$\langle T_s \rangle_s = \langle T_f \rangle_f = \langle T \rangle_m \quad (4-58)$$

Die gemittelte Energiegleichung für das Einphasenmodell ergibt sich hiermit zu:

$$\frac{\partial [\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{pf} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_s c_{ps}] \langle T \rangle_m}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f c_{pf} \langle \mathbf{u} \rangle \langle T \rangle_m + \nabla \cdot (\varepsilon \langle \rho' c_{pf} \mathbf{u}' \rangle_f) = \nabla \cdot \left[(\varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s) \nabla \langle T \rangle_m + \frac{\lambda_f - \lambda_s}{V} \int_{A_{fs}} T' \mathbf{n} dA \right] + (1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_s \quad (4-59)$$

Der diffusive Wärmetransport bzw. die Wärmeleitung und der zusätzliche Oberflächenintegralterm auf der rechten Seite werden unter Einführung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} modelliert [92]:

$$\nabla \cdot \left[\left(\varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \right) \nabla \langle T \rangle_m + \frac{\lambda_f - \lambda_s}{V} \int_{A_{fs}} T' \mathbf{n} dA \right] = \nabla \cdot \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle_m \quad (4-60)$$

Unter der Vernachlässigung des Dispersionseffekts verwandelt sich die Gleichung (4-59) in die Form:

$$\frac{\partial \left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{pf} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_s c_{ps} \right] \langle T \rangle_m}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f c_{pf} \langle \mathbf{u} \rangle \langle T \rangle_m = \nabla \cdot \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle_m + (1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_s \quad (4-61)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} beschreibt die Ruheleitfähigkeit des Metallhydridsystems, die sich z. B. mit einem Modell nach Kallweit [115] modellieren lässt. Der Term $(1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_s$ repräsentiert die durch die Metallhydridreaktion hervorgerufene Wärmequelle- bzw. -senke, welche über die effektive Reaktionskinetik gekoppelt ist. Durch Einsetzen der Gleichungen 4-44 und 4-45 in die Gleichung 4-61 lässt sich die nichtkonservative Form der gemittelten Energiegleichung für das Einphasenmodell erhalten:

$$\left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{pf} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_s c_{ps} \right] \frac{\partial \langle T \rangle_m}{\partial t} + \langle \rho \rangle_f c_{pf} \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \nabla \langle T \rangle_m = \nabla \cdot \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle_m + (1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_s \quad (4-62)$$

4.3 Stand der Modellierungsansätze

In diesem Kapitel soll der heutige Stand des Wissens auf dem Gebiet der Modellierung des Metallhydridreaktors dargestellt werden. Bei dieser Literaturübersicht wird nicht auf alle aus der Literatur bekannten Arbeiten eingegangen, sondern nur auf die, die einen unmittelbaren Bezug zur eigenen Arbeit haben. Zunächst werden die Arbeiten zur Beschreibung eines einzelnen Metallhydridreaktors dargestellt. Danach wird auf die Arbeiten zur Beschreibung von gekoppelten Metallhydridreaktoren eingegangen.

Fischer [43] entwickelte ein eindimensionales Modell zur Simulation von Metallhydridspeichern mit dem Material $\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,45}\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$. Mit dem Modell wurde das Verhalten der Metallhydridspeicher beim Be- und Entladen simuliert und mit Messdaten verglichen. Durch Berechnungen stellte er fest, dass die maximale Temperaturdifferenz zwischen Feststoff und Wasserstoff vernachlässigbar gering ist. Daher konnte das quasi-homogene Modell für die Beschreibung der Metallhydridspeicher verwendet werden. Als Reaktorgeometrie wurde ein zylindrischer Reaktor mit Wasserstoffzufuhr über ein Zentralrohr

und mit Außenkühlung bzw. Wärmung eingesetzt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit berechnete er additiv aus dem konvektiven Anteil und dem Anteil der nicht durchströmten Schüttung. Zur Beschreibung der KDI wurde ein Adsorptionsmodell für Metallhydride hergeleitet. Für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit benutzte er eine formale Kinetik erster Ordnung für eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lösung des partiellen Differenzialgleichungssystems erfolgte über die Finite-Differenz-Methode.

Choi and Mills stellten in [77] ein Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im Metallhydridreaktor für die Anwendung an einer Wärmepumpe vor. Die Simulation wurde für das Metallhydrid $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,3}$ durchgeführt. Sie schlugen ein eindimensionales Einphasenmodell vor, in dem von einer quasi-stationären Wasserstoffströmung ausgegangen wurde. Für die Beschreibung der Wasserstoffströmung in dem Kontinuums- bis Übergangsbereich wendeten sie das Darcy-Gesetz mit einer modifizierten Permeabilität von Frederking et al. [76] an. Der Wärmeinhalt der Gasphase wurde gegenüber dem der Feststoffphase vernachlässigt. Für die Reaktionskinetik wurde der Diffusionsansatz aus dem „shrinking core“-Modell gewählt. Den Gleichgewichtsdruck errechneten sie mit einem erweiterten tangentialen Ansatz der Van't-Hoff-Korrelation von Nishizaki et al. [19]. Die Autoren wiesen darauf hin, dass für die Anwendung an einer Wärmepumpe der optimale Radius eines Metallhydridreaktors ohne Wärmeleitstruktur in dem Bereich zwischen 10–15 mm liegt. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bis $4 \text{ W}/(\text{m K})$ führte bei einem Metallhydridreaktor mit einem Radius von 10 mm zu einer signifikanten Verbesserung der Reaktionsrate.

Zur Beschreibung der Dynamik der Be- und Entladungsvorgänge von Hydridspeichern mit katalysiertem Magnesium setzte Heine [55] ein Einphasenmodell an. Das Ziel seiner Simulation war die Optimierung von Wasserstoffkompressoren. Die effektive Reaktionskinetik errechnete er mit einem modifizierten Ansatz der Keimbildungstheorie. Zur Beschreibung der effektiven Wärmeleitfähigkeit wurde das Einheitszellenmodell mit paralleler Wärmestromlinie für den speziellen Fall der Versinterung und Hydrierung weiterentwickelt. Das System der partiellen Differenzialgleichungen wurde mithilfe der Finiten-Differenz-Methode numerisch gelöst.

Jemni et al. [116, 117] veröffentlichten zweidimensionale Modelle zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports während der Absorption und Desorption im Metallhydridreaktor mit H_2 -Zufuhr über die Stirnfläche und Außenkühlung. Die Simulation erfolgte für das Metallhydrid LaNi_5 . Dazu entwickelten sie für die Energiegleichung heterogene Modelle aus einer Volumenmittelung der mikroskopischen Erhaltungsgleichungen. Der Dispersionsterm und der Tortuositätsterm in der Energiebilanz wurden als diffusiver Wärmefluss betrachtet. Die Wasserstoffströmung wurde mit dem Darcy-Gesetz beschrieben, das mit der Massenbilanz der Gasphase kombiniert wurde. Die Massenbilanz für Feststoff wurde separat bilanziert. Zur

Berechnung des Gleichgewichtsdrucks erweiterten sie die Van't-Hoff-Gleichung mit einem erweiterten polynomischen Ansatz fünfter Ordnung. Die effektive Reaktionskinetik für Absorption und Desorption wurden aus dem von Mayer et al. [166] vorgeschlagenen Modell hergeleitet. Die Lösung der partiellen Differenzialgleichungen basierte auf der Finiten-Differenz-Methode. Sie fanden bei ihrer Simulation die mittleren Temperaturunterschiede zwischen der Gas- und Feststoffphase in der Ordnung von ca. 9 K. Dazu stellten sie fest, dass der Einfluss des konvektiven Wärmetransports vernachlässigt werden kann, da er nur zu einer Temperaturabweichung von zirka 1 % führte. In einer Folgearbeit [118] versuchten sie den Wärme- und Stofftransport im Metallhydridreaktor mit einem Einphasenmodell zu simulieren. Ihre Simulationsergebnisse ergaben, dass durch Nicht-Berücksichtigung der Beladungsabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks die Simulationsergebnisse nicht wesentlich beeinflusst werden. In einer weiteren Arbeit [119] führten sie Experimente durch, um ihre Ansätze für den Gleichgewichtsdruck, die effektive Reaktionskinetik und die effektive Wärmeleitfähigkeit nachzurechnen. Anhand der experimentellen Daten erweiterten sie zur Berechnung des Gleichgewichtsdrucks die Van't-Hoff-Gleichung mit einem polynomischen Ansatz neunter Ordnung. Abschließend wurden die Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

Kapischke [42] simulierte das Startbeladungsverhalten eines Magnesiumhydridreaktors im Reaktionsbereich. Er verwendete ein quasi-homogenes Modell ohne Berücksichtigung des Wärmehalts des Fluids und des konvektiven Anteils der Gasströmung. Die Massenbilanzen für Gas- und Feststoffphase wurden in seinem Modell separat bestimmt. Für die effektive Reaktionskinetik wurde der Ansatz für ein Modell erster Ordnung gewählt. Die spezifische Wärmekapazität des Systems Magnesium/Magnesiumhydrid berechnete er mit der Temperatur- und Beladungsabhängigkeit. Die Änderung der Schüttungsdichte in Abhängigkeit der Beladung wurde auch berücksichtigt. Die Korrelation zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ermittelte er aus den experimentellen Daten. Das Differentialgleichungssystem wurde mithilfe des Programms PHOENICS gelöst, das auf der Finiten-Volumen-Methode basiert. Die simulierten Daten wurden mit den experimentellen Daten verglichen.

Das Ziel der Simulation von Guo und Sung [78, 79] war die Untersuchung des Einsatzes von Aluminium als Wärmeleitstruktur für die Metallhydridschüttung. Sie berücksichtigen in ihrem zweidimensionalen Einphasenmodell zur Beschreibung der Absorption der Metallhydride $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ sowohl die aus Volumenmittelung gewonnenen Erhaltungsgleichungen als auch die Energiegleichung für die Wärmeleitstruktur aus Aluminium. Für die Impulsbilanz wurde das Darcy-Gesetz mit nach Frederking et al. [76] modifizierter Permeabilität eingesetzt. Als Geometrie wurde ein zylindrisches Rohr mit zentral angeordneter H_2 -Zufuhr und mit Außenkühlung verwendet. Für die effektive Reaktionskinetik wählten sie die von Choi et al. [77] vorgeschlagene Diffusionsgleichung. Die numerische Lösung des partiellen

Differenzialgleichungssystem erfolgte über die Finite-Volumen-Methode. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass das Verhältnis zwischen dem Abstand zweier Wärmeleitstrukturen und dem Radius des Reaktors (H/R) den Wärmeübergang bzw. die Reaktionsrate beeinflusst. Je geringer das Verhältnis H/R ist, desto schneller ist die Reaktionsrate während der Absorption, da dadurch der Wärmetransport in der Schüttung verbessert wird. Ein optimales Verhältnis von H/R ist von dem Eintrittsdruck des Wasserstoffs und der Höhe der Schüttung abhängig.

Nakagawa et al. [80] entwickelten ein zweidimensionales mathematisches Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in Metallhydridbetten am Beispiel von LaNi_5 . Als Geometrie wurde ein zylindrischer Reaktor mit über die Stirnfläche zugeführtem Wasserstoff und Außenkühlung gewählt. Ziel ihrer Simulation war die Überprüfung der Gültigkeit der Annahme eines thermischen Gleichgewichts zwischen der Gas- und Feststoffphase und die Untersuchung des Einflusses des konvektiven Wärmetransports der Gasphase. Für die Beschreibung der Wasserstoffströmung in dem Kontinuums- bis Übergangsbereich wendeten sie ebenfalls eine modifizierte Permeabilität von Frederking et al. [76] an. Die Änderung der Partikeldurchmesser und der Metallhydridichte aufgrund der Volumenexpansion wurde in ihrem Modell berücksichtigt. Die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität erfolgt unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von der reagierten Fraktion. Für die effektive Reaktionskinetik verwendeten sie das Modell von Inomata et al. [120], das aus Keimbildung, Keimwachstum und Diffusion besteht. Die Autoren zogen daraus den Schluss, dass die Temperaturunterschiede zwischen der Gas- und der Feststoffphase in dem Reaktor während der Hydrierung von der eingesetzten Korrelation zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den beiden Phasen abhängig war. Sie stellten auch fest, dass der konvektive Wärmestrom am Anfang zu einer Erhöhung der Reaktionsrate führte. Ab einer bestimmten Zeit wurde die Reaktionsrate durch den konvektiven Wärmestrom gehemmt.

Röhl [40] untersuchte in seiner Simulation das Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit, der Temperaturen und Massenbeladungen sowie den Einfluss der Reaktorgeometrie auf die für eine Beladung der Reaktoren erforderliche Zeit. Ziel seiner Simulation war die Optimierung eines Wasserstoffkompressors. Als Ansatz für die effektive Reaktionskinetik im Reaktionsbereich wählte er das von Wang et al. vorgeschlagene Modell [66], welches in die Teilschritte der dissoziativen Chemisorption, des Wasserstoffübergangs in das Metallgitter, der Diffusion sowie der chemischen Reaktion unterteilt wird. Der langsamste Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für eine Beschreibung der Kinetik im Lösungsbereich wurde auf den Diffusionsansatz von Fick zurückgegriffen. Das Gleichgewichtsverhalten unterteilte er entsprechend der KDI in den linken und rechten Lösungs- sowie den Reaktionsbereich und setzte dabei zur Abgrenzung der drei Bereiche zwei Geraden an. Im Bereich hoher Drücke wurde das Reaktionsgebiet durch einen kritischen Druck begrenzt. Die effektive

Wärmeleitfähigkeit der Schüttung wurde für eine nicht durchströmte Metallhydridschüttung nach einem Ansatz von Kallweit [115] berechnet. Zur Beschreibung der Wasserstoffströmung wurde die Ergun-Gleichung eingesetzt. In seiner Arbeit wurden zylindrische Metallhydridreaktoren mit einem zentral angeordneten Sintermetallrohr sowohl mit Außenkühlung wie auch mit innen liegenden Kühlrohren simuliert. Dabei wurden die Tieftemperaturhydride $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$ und $TiMn_{1,5}V_{0,45}Fe_{0,1}$ eingesetzt. Trotz der Berücksichtigung der Modellierung für die Lösungsbereiche beschränkte sich allerdings die Beschreibung von Wasserstoffkompressoren im Wesentlichen auf den Reaktionsbereich. Die numerische Lösung beruhte auf der Finiten-Volumen-Methode mittels der Simulationssoftware PHOENICS.

In [121-125] veröffentlichten Kaplan et al. Simulationsarbeiten zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports während der Absorption in $Lm-Ni_5$ bzw. $LaNi_5$. Sie verwandten zur Simulation ein Einphasenmodell. Zunächst formulierten sie in [121] ein Modell mit dem Darcy-Gesetz zur Beschreibung der Wasserstoffströmung und mit dem von Jemni et al. [116] vorgeschlagenen Kinetikansatz. Als Geometrie wurde ein zylindrisches Rohr mit H_2 -Zufuhr über die Stirnfläche und Außenkühlung angenommen. Zur Lösung der gekoppelten partiellen Differenzialgleichungen wurde die auf der Finiten-Volumen-Methode basierende Simulationssoftware PHOENICS verwendet. In einer weiteren Arbeit [122] wurde das Modell auf eine dreidimensionale Betrachtung erweitert. Sie wiesen darauf hin, dass die Temperaturverteilung in dem Reaktionsbett wesentlich durch die Wasserstoffströmung beeinflusst wird. In einer anderen Arbeit [123] simulierten sie mit einem zweidimensionalen Modell den Wärme- und Stofftransport in einem Metallhydridreaktor mit peripherer Wasserstoffzufuhr und Außenkühlung. In einer Folgearbeit [124] versuchten die Autoren, mit zweidimensionalen heterogenen Modellen in der Energiebilanz die Transportvorgänge im Metallhydridreaktor sowohl mit H_2 -Zufuhr über die Stirnfläche als auch mit peripherer H_2 -Zufuhr zu simulieren. Zur Beschreibung der Wasserstoffströmung wurde die gemittelte Impulsbilanz mit Brinkman-Darcy-Termen verwendet. Die Simulationsergebnisse wurden mit experimentellen Daten verglichen. In [125] weist Kaplan nach, dass während der Absorption eine Außenkühlung der Reaktoren mit Wasser eine bessere Wärmeabfuhr als eine Außenkühlung der Reaktoren mit freier Konvektion von Luft ermöglichte.

In seiner Simulationsarbeit berücksichtigten Artemov et al. [36] die Gasverunreinigung des eingesetzten Wasserstoffs in einem mit $Mm_{0,8}La_{0,2}Ni_{4,1}Fe_{0,8}Al_{0,1}$ gefüllten Reaktor. Die Massenbilanz formulierten sie getrennt für Gas- und Feststoffphase. Unter der Annahme, dass die Gasverunreinigung mit dem hydridbildenden Material nicht reagiert, stellten sie dazu die Komponentenbilanzen für die Gemische der Gasverunreinigung auf. Zur Beschreibung des Wärmetransports wurden die heterogenen Modelle in den Energiegleichungen herangezogen, wobei der Wärmestrom infolge der Diffusion in der Energiegleichung des Gases berücksichtigt

wurde. Für die Beschreibung der Gasströmung verwendete er eine Brinkman-Darcy-Gleichung mit instationärem und konvektivem Term. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des Gases wurde aus der Differenz zwischen der gesamten effektiven Wärmeleitfähigkeit für die Schüttung und der als konstant angenommenen effektiven Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes ermittelt. Die gesamte effektive Wärmeleitfähigkeit errechneten sie aus der Korrelation der Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit bzw. des Knudseneffekts. Als Ansatz für die effektive Reaktionskinetik wählten sie das modifizierte, von Jemni et al. [119] vorgeschlagene Modell.

Askri et al. [126] publizierten ein zweidimensionales Einphasenmodell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in einem geschlossenen Metallhydridreaktor mit Wärmezufuhr von außen. Dabei wird erstmalig bei ihrer Simulation sowohl das Gebiet der Metallhydridschüttung als auch das Gebiet des freien Volumens im Reaktor berücksichtigt. Den Wärme- und Stofftransport in der porösen Metallhydridschüttung modellierten sie mit den gemittelten Erhaltungsgleichungen. Für die Impulsbilanz in porösen Medien wurde die gemittelte Navier-Stokes-Gleichung mit dem Brinkman-Forchheimer-Term verwendet. Im Gebiet des freien Volumens wurde das Navier-Stokes-Gleichungssystem eingesetzt. Dabei wurde in der Energiebilanz der beiden Gebiete der Druckänderungsterm berücksichtigt. Die Simulation wurde für den Stoff LaNi_5 durchgeführt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit, die Permeabilität und die Porosität wurden als konstant angenommen. Für die Lösung des partiellen Differenzialgleichungssystems setzten sie die auf den Kontrollvolumen basierende Finite-Elemente-Methode (CVFEM) ein. Die Simulationsergebnisse zeigten, dass die Wasserstoffgeschwindigkeit in der Schüttung im Vergleich mit der Wasserstoffgeschwindigkeit in dem freien Volumen viel kleiner war. Außerdem stellten sie fest, dass die zirkulierende Zone in dem freien Volumen mit dem steigenden freien Volumenanteil (V_g/V) und mit dem steigenden Verhältnis von Höhe zum Radius des Reaktors (H/R) zunimmt. Bei $H/R \ll 2$ oder $H/R \gg 2$ lässt sich die Entladungsdauer zum Erreichen des Gleichgewichts deutlich verringern. In einer Folgearbeit [127] simulierten sie den Absorptionsvorgang in einem mit dem Wasserstofftank verbundenen Metallhydridreaktor. Sie kamen zu dem Schluss, dass der Durchmesser des Wasserstoffeingangs keinen wesentlichen Einfluss auf die Absorptionsvorgang hat. In [128] entwickelte er ein auf Fortran 90 basierendes 3D-Programm zur Simulation von einem mit $\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$ gefüllten Metallhydridspeicher. In einer weiteren Publikation [129-132] führten Askri und Mellouli et al. einige Simulationen für Metallhydridspeicher mit innerer Kühlung und Wärmeleitmatrizen durch. In [133] publizierte er ein auf der Lattice-Boltzman-Methode basierendes Simulationsmodell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in einem Metallhydridreaktor.

Franzen [34] entwickelte ein Modell für die Simulation von Wasserstoffspeichern auf Komplex-Hydridbasis der Natriumalanat. Die Hydridbildung durch zweistufige chemische Komplexreaktionen wurde in das Simulationsmodell integriert. Um den Verlauf der Reaktion mithilfe eines Ansatzes für Keimbildung und Keimwachstum nachbilden zu können, wurde lediglich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der formgebende Exponent angepasst. Er stellte fest, dass ohne Berücksichtigung der Hemmung zwischen den Reaktionsschritten eine Beschreibung des Reaktionsverhaltens eines Speichers auf Basis von Natriumalanat nicht möglich ist. Zur Beschreibung des Wärmetransports wurde das quasi-homogene Modell in den Energiegleichungen eingesetzt. Durch einen Vergleich mit dem heterogenen Energiemodell konnte er nachweisen, dass für technische Zwecke bei der Dimensionierung von Wasserstoffspeichern auf der Basis von Natriumalanat der Unterschied in den Resultaten zu vernachlässigen ist. Zur Beschreibung der Wasserstoffströmung wurde das Darcy-Gesetz eingesetzt. Die Simulation erfolgte mit dem Programmsystem COMSOL Multiphysics 3.2, das auf der Methode der Finiten Elemente beruht. Die simulierten Daten wurden mit den experimentellen Daten verglichen.

Neben den oben beschriebenen Arbeiten wurden in [134-165] einige Arbeiten zur Simulation einzelner Reaktionsbetten veröffentlicht. Die Transportvorgänge in Metallhydridreaktoren für die Anwendungsfälle von thermodynamischen Maschinen, wie Kältemaschinen, Wärmetransformatoren oder Wärmepumpen, lassen sich durch Simulation von gekoppelten Metallhydridreaktoren darstellen. Zurzeit existieren in der Literatur [166-184] nur wenige Arbeiten zur Untersuchung von gekoppelten Reaktionsbetten.

Mayer et al. [166] simulierten den Wärme- und Stofftransport im Metallhydridreaktor ohne die Berücksichtigung des konvektiven Terms in der Massen- bzw. Energiebilanz. Dabei wendeten sie ein zweidimensionales Einphasenmodell ohne Betrachtung der Impulsbilanz an. Der Wärmekapazitätseintrag der Gasphase in der Energiebilanz wurde in ihrem Modell vernachlässigt. Für den Gleichgewichtsdruck nutzten sie die Van't-Hoff-Korrelation. Die effektive Reaktionskinetik wurde mit einer allgemeinen Gleichung in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Beladung beschrieben. Die Gleichungen wurden mithilfe der finiten Differenzen gelöst. Zunächst wurden die Arbeiten zur Beschreibung eines mit Lm-Ni(5) gefüllten Reaktor vorgenommen. Danach setzten sie das Modell zur Berechnung des Wärme- und Stofftransports in gekoppelten Reaktoren ein. Die Simulation wurde für die Metallhydride $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,3}$ und Lm-Ni(5) durchgeführt. Für die Simulation der gekoppelten Reaktoren gingen sie von der Annahme aus, dass der Druck in beiden Reaktoren gleich war und der Druckverlust in dem Verbindungsrohr zwischen beiden Reaktoren vernachlässigbar war. Abschließend wurden die simulierten Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

Lyold et al. [167] konnten nachweisen, dass das Wärmeverhältnis COP durch die Formulierung der heterogenen Modelle für die Energiebilanz bei den gekoppelten Metallhydridreaktoren bei der Anwendung an einer Kältemaschine nicht wesentlich (<10 %) beeinflusst wird. Daher argumentierten sie, dass der Wärme- und Stofftransport in gekoppelten Reaktionsbetten mit dem homogenen Modell auch gut beschrieben werden kann. Für Partikeldurchmesser zwischen 10 und 100 μm schätzten sie einen Temperaturunterschied von ca. 5 K ab. In [168] formulierten sie die Grundprinzipien zur theoretischen Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in gekoppelten Reaktionsbetten. Dabei formulierten sie ein eindimensionales Einphasenmodell mit Darcy-Gesetz als Impulsbilanz, welches mit der Massenbilanz des Wasserstoffs kombiniert wurde. Die Randbedingungen an der Grenzoberfläche zwischen den gekoppelten Reaktoren definierten sie über die Kopplung der Drücke, die Kontinuität der Masse und die Kopplung des Wärmestroms. Zur Beurteilung der Kälteleistung des Metallhydridsystems führten sie zwei Kennzahlen ein. Während die erste Kennzahl Π_2 das Verhältnis zwischen der von dem Reaktor transportierten Energie und der gespeicherten thermischen Energie beschreibt, stellt die andere Kennzahl Π_3 das Verhältnis zwischen der erzeugten Kälteleistung und der theoretisch verfügbaren Kälteleistung dar. Für ihre Simulation verwendeten sie die Metallhydridpaare $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ und $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$. Für die numerische Lösung der partiellen Differenzialgleichungen wurde die Finite-Differenz-Methode eingesetzt. In einer weiteren Arbeit [169] simulierten und optimierten sie mit ihrem Modell den Wärme- und Stofftransport in den gekoppelten Reaktionsbetten einer Kältemaschine.

Isselhorst et al. [33, 67, 170] untersuchten die Probleme der Dynamik des Wärme- und Stofftransports in gekoppelten Reaktionsbetten. Sie gingen bei ihrer Modellentwicklung von einem Einphasenmodell aus. Die Wasserstoffbilanz wurde durch eine modifizierte Kontinuitätsgleichung beschrieben, die mit dem Darcy'schen Gesetz kombiniert war. In der Energiebilanz der Schüttung wurde die irreversible Umwandlung der Impulsenergie in Wärme berücksichtigt. Zusätzlich wurden die Energiegleichungen zur Beschreibung des Wärmetransports in der Wärmeleitstruktur und im Wärmetauscherfluid verwendet. In ihrem technischen Reaktionskinetikmodell wurde davon ausgegangen, dass während der Absorption bzw. Desorption die Wasserstoffdiffusion in den Metallhydridpartikeln der reaktionsratenbegrenzende Schritt war. Zur Beschreibung der realen KDI benutzten sie eine Erweiterung der Van't-Hoff-Gleichung mit einer tangentialen Polynomfunktion der siebten Ordnung. Dazu berechnete er die Änderung der Porosität und des Partikeldurchmessers aufgrund der Volumenexpansion bzw. der Beladungsänderung während der Reaktion. Die Wasserstoffströmung in der Gleitströmung wurde mit einer modifizierten Permeabilität berücksichtigt. Für die Wärmeleitfähigkeit wurde das Modell von Schlünder und Bauer [102, 185] übernommen. Als Reaktormodell wurde ein zylindrisches Rohr mit zentral angeordneter H_2 -Zufuhr angenommen, das von außen gekühlt wurde. Die Kopplung der Reaktionsbetten erfolgte in analoger Weise wie die Kopplung einzelner Volumenelemente eines Reaktionsbetts.

Der Abstrom an Wasserstoff aus dem Filterrohr des desorbierenden Reaktionsbetts musste dem Zustrom an Wasserstoff in das Verbindungsrohr entsprechen, und der Zustrom an Wasserstoff in das absorbierende Reaktionsbett musste dem Abstrom aus dem Verbindungsrohr entsprechen. Für die Simulationsrechnung wurden die Metallhydride $\text{LaMnNi}_{4,4}(\text{CoMnAl})_{0,2}$ und $\text{MnNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ gewählt. Die gekoppelten Differenzialgleichungen wurden mithilfe der finiten Differenzen gelöst, wobei die numerische Lösung des zeitlichen Integrationsterms mit der zeitimpliziten Methode (Crank-Nicolson-Verfahren) erfolgte. Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen Simulation und Experimenten wurden für gekoppelte Reaktionsbetten mit verschiedenen Wärmeleitmatrizen gezeigt.

Höhne [31] stellte ein zweidimensionales Modell zur Optimierung eines thermischen Energiespeichers mit dem Metallhydridpaar $\text{Mg}(+2\% \text{ Ni})$ und $\text{MnNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ auf. Der Gleichgewichtsdruck wurde für die linken und rechten Lösungsbereiche sowie für den Phasenumwandlungsbereich berechnet. Während sie für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit im Phasenumwandlungsbereich das Kinetikmodell von Wang et al. [66] ansetzte, bestimmte sie die Lösungsgeschwindigkeit im Sievertbereich und überkritischen Bereich mit einem diffusiven Stofftransport entsprechend des ersten Fick'schen Gesetzes. Die Kopplung der beiden Metallhydridbetten erfolgte über den sich einstellenden Systemdruck, der sich aus der Stoffbilanz des Systems ergab. Die Simulationen wurden zunächst für die Betrachtung am Einzelreaktor durchgeführt. Danach erfolgte die Betrachtung für die gekoppelten Reaktoren. Die Berechnungsgeometrie für die gekoppelten Reaktoren mit Außenkühlung und zentral angeordnetem Sintermetallrohr wurde an zwei Reaktorsegmenten abgebildet, wobei zwischen den beiden Reaktorsegmenten einige Zellen ausgeblockt wurden. Diese ausgeblockten Zellen stellten eine adiabate Wand dar und nahmen nicht an der Stoff- und der Wärmebilanzierung teil. Das Differenzialgleichungssystem wurde mithilfe der Simulationssoftware PHOENICS gelöst, die auf der Finiten-Volumen-Methode basiert.

Satheesh et al. [180] veröffentlichten ein zweidimensionales Modell zur Beschreibung einer thermochemischen Kältemaschine mit dem Metallhydridpaar $\text{MnNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ und $\text{MnNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$. Das Modell der Reaktionskinetik setzten sie analog zu dem von Mayer et al. [166]. Basierend auf dem Simulationsmodell von Jemni et al. [117] stellten sie ein Gleichungssystem für gekoppelte Reaktoren vor. Die Kopplung der beiden Metallhydridbetten wurde durch den sich einstellenden Systemdruck in den gekoppelten Reaktoren und in dem Verbindungsrohr hergestellt, der sich aus der Wasserstoffbilanz des Systems ergab. Zur Berechnung des Systemdrucks wurde das ideale Gesetz verwendet. Zur Berechnung des Temperaturfeldes in den Reaktoren während der Phase Vorwärmung und der Phase Vorkühlung wurde die Energiegleichung ohne Quellterm eingesetzt. Die gekoppelten partiellen Differenzialgleichungen wurden mithilfe der Finite-Volumen-Methode gelöst.

5 Die Ermittlung von Modellparametern

Zur Simulation des Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten müssen neben einer Reihe von Stoffeigenschaften für Wasserstoff, Sintermetallrohr, Reaktorwand aus austenitischem Stahl, auch die charakteristischen Größen der Metallhydridschüttung bekannt sein. Die benötigten Stoffdaten sind u. a. die Dichte, die spezifische Wärmekapazität, die dynamische Viskosität, die gemittelte Schüttungsporosität, die Reaktionsenthalpie. Die Kenntnisse über die effektive Wärmeleitfähigkeit in der Metallhydridschüttung, die Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) sowie die effektive Reaktionskinetik sind von besonderer Bedeutung. Im Folgenden wird die Ermittlung dieser Größen erläutert. Dabei wurden eigene Messungen an den verwendeten Metallhydriden durchgeführt.

5.1 Stoffwerte für Wasserstoff, Sintermetallrohr und Reaktorwand

Außer der Dichte und der dynamischen Viskosität des Wasserstoffs sind für die Simulationsrechnungen die verwendeten Stoffdaten als konstant angenommen. Die Dichte des Wasserstoffs wird für die Simulationsrechnungen mit dem idealen Gasgesetz (Gleichung 4-26) berechnet. Für die Strömung in porösen Medien lässt sie sich im Sinne der gemittelten Größen demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\langle \rho \rangle_f = \frac{\langle p \rangle_f M}{R \langle T \rangle_m} \quad (5-1)$$

Der relative Fehler für die Dichte, bezogen auf die Berechnungen nach Realgasgleichungen, beträgt beim maximalen Druck von 20 bar weniger als 1 % [186].

Die dynamische Viskosität des Wasserstoffs wird mit der empirischen Gleichung von Sutherland (40, 186) abgeschätzt:

$$\eta [Ns/m^2] = \frac{0,065(T[K])^{1,5}}{71 + T[K]} 10^{-5} \quad (5-2)$$

In Tabelle 5-1 sind die für die Simulationsrechnung eingesetzten Stoffdaten zusammengestellt.

Tabelle 5-1: Stoffwerte von Wasserstoff, Sintermetallrohr und Reaktorwand

Wasserstoff				
Dichte	ρ_f	=	ideales Gasgesetz	[kg/m ³]
Dynamische Viskosität	η_f	=	empirische Gleichung von Sutherland	[kg/ms]
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,f}$	=	14363	[J/kgK]
Wärmeleitfähigkeit	λ_f	=	0,19	[W/mK]
Sintermetallrohr (Material: 1.4404)				
Dichte	ρ_{SR}	=	7980	[kg/m ³]
Mittlere Porosität	ϵ_{SR}	=	17	[%]
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,SR}$	=	480	[J/kgK]
Wärmeleitfähigkeit	λ_{SR}	=	11,22	[W/mK]
Permeabilität	K_{SR}	=	$1,5 \cdot 10^{-13}$	[m ²]
Reaktorwand (Material: 1.4571)				
Dichte	ρ_{RW}	=	7980	[kg/m ³]
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,RW}$	=	480	[J/kgK]
Wärmeleitfähigkeit	λ_{RW}	=	14	[W/mK]

5.2 Beschreibung der Metallhydridschüttung

In dieser Arbeit soll die Simulationsrechnung am Beispiel einer einstufigen Kältemaschine durchgeführt werden. Daher sind zwei verschiedene Metallhydride notwendig. Das ausgewählte Metallhydridsystem sollte Kälte bei einer Temperatur zwischen 15–25 °C erzeugen. Die Antriebstemperatur der Abwärme wurde für den Temperaturbereich zwischen 80–95 °C ausgelegt. Die Wärmeabgabe an die Umgebung sollte bei mindestens 20–40 °C anfallen. Neben dieser Anforderungen sollten die Metallhydride möglichst eine geringe Plateauanstiegung und Hysterese, eine gute Reaktionskinetik, hohe Wasserstoffspeicherfähigkeit, passende Position im Van't-Hoff-Diagramm, d. h. passende Reaktionsentropien und -enthalpien aufweisen [5]. Die nach den gestellten Anforderungen angefertigten Hydride $Ti_{27,2}Zr_{5,8}Mn_{47}V_{17}Fe_3$ (Atom-%) und $Ti_{30,5}Zr_{2,5}Mn_{47,3}V_{15}Fe_{2,7}$ (Atom-%) sind von der Firma JSW – The Japan Steel Works, LTD bereitgestellt worden. Beide Legierungen gehören zu den AB_2 -Tieftemperaturhydriden der Titan-Mangan-Gruppe (Lavesphasenhydride), die sich nur im Anteil der verwendeten Komponenten in der Legierung unterscheiden. Es handelt sich hierbei um quinäre Legierungen der allgemeinen Form $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}B_yC_z$ mit Vanadium und Eisen u. a. als partielle Substituenten B und C [187]. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden zur besseren Unterscheidung das Tieftemperaturhydrid $Ti_{27,2}Zr_{5,8}Mn_{47}V_{17}Fe_3$ als Hydrid A und das

Tieftemperaturhydrid $\text{Ti}_{30,5}\text{Zr}_{2,5}\text{Mn}_{47,3}\text{V}_{15}\text{Fe}_{2,7}$ als Hydrid B bezeichnet. Nach Herstellerangabe liegt die Zyklenstabilität, bei der die Wasserstoffkapazität auf 80 % des Anfangswertes gesunken ist, bei 100.000 Zyklen [188]. Die Dichte der beiden Metallhydride im unhydrierten Zustand wird mit 6400 kg/m^3 angegeben [189].

Wärmeleitfähigkeit

Der Wärmetransport der nicht durchströmten Schüttung durch Wärmeleitung umfasst mehrere Mechanismen: Wärmeleitung in der festen Phase und fluiden Phase, im Zwickel zwischen zwei Partikeln und über Feststoffbrücken sowie auch Wärmestrahlung von Partikel zu Partikel und in den Hohlräumen der Schüttung. Wie in Abschnitt 4.2.3 diskutiert wird, können im Rahmen des Einphasenmodells alle diese Mechanismen durch eine effektive Wärmeleitfähigkeit beschrieben werden [185]. Sie ist isotrop, d. h. richtungsunabhängig. In der vorliegenden Arbeit wird die effektive Wärmeleitfähigkeit des Metallhydrids zu $0,8 \text{ W/(mK)}$ angenommen.

Porosität

Die mittlere Porosität einer Schüttung lässt sich aus der Masse der Schüttung $m_{\text{Schütt}}$, dem Schüttungsvolumen $V_{\text{Schütt}}$ und der Dichte des Metallhydrids ρ_s gemäß Gleichung 5-3 berechnen:

$$\bar{\epsilon}_{\text{Schütt}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_s} = 1 - \frac{m_{\text{Schütt}} / V_{\text{Schütt}}}{\rho_s} \quad (5-3)$$

Um eine ungehinderte Volumenexpansion bei der Hydrierung zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit einer Befüllung der Metallhydride von maximal 73–74 % des Reaktorhohlraumvolumens vorgenommen. Somit ergibt sich in dem Reaktor beim unhydrierten Zustand ein freier Leerraum von mindestens 26–27 %. Hieraus kann die mittlere Reaktorporosität durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\bar{\epsilon}_R = 1 - \frac{V_{\text{Schütt}}}{V_R} = 1 - \frac{m_{\text{Schütt}} / \rho_{\text{Schütt}}}{V_R} \quad (5-4)$$

Eine weitere wichtige Einflussgröße für die Simulationsrechnung ist die lokale Porosität, die in die gemittelten Erhaltungsgleichungen eingeht [Kapitel 4.2]. Hier wird angenommen, dass die lokale Porosität in dem gesamten Reaktorvolumen beim unhydrierten Zustand gleich der errechneten mittleren Reaktorporosität ist. Unter der Voraussetzung des konstanten Reaktorvolumens V_R verändert sich allerdings die lokale Porosität im Laufe der Hydrierung aufgrund der auftretenden Volumenexpansion. Diese Porositätsänderung aufgrund der Hydrierung des Metallhydrids wird im Simulationsmodell mithilfe des Proportionalitätsfaktors

f_V und der relativen Wasserstoffbeladung $w/w_{g,\beta}$ berücksichtigt. Nach Kallweit [115] lässt sich der Proportionalitätsfaktor f_V für beliebige Metallhydride wie folgt bestimmen:

$$f_V = 1,7467 \cdot 10^{-5} w_{g,\beta} \rho_s \quad (5-5)$$

Daraus wird die variable lokale Porosität bei der Wasserstoffbeladung w im α -Lösungsbereich, im Reaktionsbereich und im β -Lösungsbereich über folgende Gleichungen berechnet:

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_0 = \bar{\varepsilon}_R \quad (5-6)$$

$$\varepsilon_{\alpha+\beta} = \varepsilon_0 - (1 - \varepsilon_0) f_V \frac{w}{w_{g,\beta}} \quad (5-7)$$

$$\varepsilon_\beta = \varepsilon_0 - (1 - \varepsilon_0) f_V \quad (5-8)$$

Partikelgröße

Abbildung 5-1 zeigt einen Vergleich des gelieferten Granulats und der zu feinem Pulver zerkleinerten Proben des Hydrids A nach der Hydrierung. Die von dem Hersteller angegebene Partikelgröße (Granulat $> 0,5$ mm, Puder $1-10$ μm) kann durch die REM-Aufnahmen bestätigt werden. Es wird davon ausgegangen, dass für das Hydrid B aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung mit Hydrid A kein wesentlicher Unterschied in der Partikelgröße besteht. Im Hinblick auf die Modellierung wurde der mittlere Partikeldurchmesser d_0 der beiden Legierung im unbeladenen Zustand anhand dieser Herstellerangabe näherungsweise zu 5 μm geschätzt.

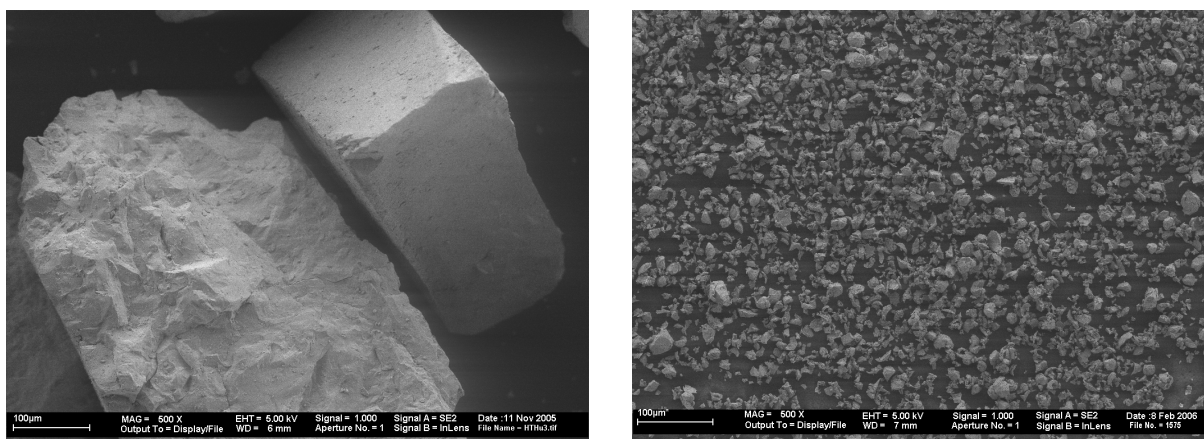


Abbildung 5-1: REM-Aufnahme des Hydrids A a) Lieferzustand b) Nach Aktivierung

Analog zur Porositätsänderung wird die Änderung des Partikeldurchmessers aufgrund der Hydrierung berücksichtigt. Daraus lässt sich der Partikeldurchmesser d_w bei der Wasserstoffbeladung w unter Verwendung von Gleichung 5-9 berechnen:

$$d_w = d_0 \sqrt[3]{\left(1 + f_v \frac{w}{w_{g,\beta}}\right)} \quad (5-9)$$

Spezifische Wärmekapazität

Die spezifischen Wärmekapazitäten der nicht hydrierten intermetallischen Verbindungen lassen sich nach Fischer [43] mit der Neumann-Kopp-Regel berechnen:

$$c_p = \sum_i \left(\frac{m_i}{m_{ges}} \right) c_{p,i} \quad (5-10)$$

Somit ergeben sich für das Hydrid A eine spezifische Wärmekapazität von 469,53 J/(kg K) und für das Hydrid B eine spezifische Wärmekapazität von 482,34 J/(kg K). Die Veränderung der spezifischen Wärmekapazität aufgrund der Hydrierung findet in dem Simulationsmodell keine Berücksichtigung.

Die wichtigsten Stoffeigenschaften der eingesetzten Metallhydride sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Stoffwerte von Hydrid A und Hydrid B

Größe	Hydrid A	Hydrid B
Schüttdichte $\rho_{s,0}$ [kg/m ³]	6400	6400
Molare Masse M_s [g/mol]	163,4	156,1
Spez. Wärmekapazität $c_{p,s}$ [J/kg K]	469,53	482,34
Mittlere Partikelgröße (w=0 %) $d_{p,0}$ [µm]	5	5
Mittl. Schüttungsporosität (w=0 %) $\varepsilon_{s,0}$ [-]	0,45	0,46

5.3 Konzentrations-Druck-Isothermen

Für die Simulation eines Metallhydridreaktors ist die Beschreibung der Konzentrations-Druck-Isothermen von besonderer Bedeutung, da diese sowohl in die Reaktionskinetik als auch in die Reaktionsenthalpie eingehen. Sie hat daher großen Einfluss auf die Ergebnisse der Simulation. Da in den Datenblättern der Firma Japan Steel Works, LTD vorhandene KDI-Kurven nur für jeweils zwei Temperaturen gegeben sind, müssen im Hinblick auf eine möglichst

anwendungsnahe Abbildung der KDI-Kurven noch weitere Versuche durchgeführt werden. Die Bestimmung dieser KDI-Kurven erfolgte bei den Temperaturen, die für das Experiment bzw. die Simulation relevant sind. Zur Aufnahme der Konzentrations-Druck-Isothermen wird eine von Bogdanović entwickelte KDI-Apparatur [37] verwendet. Die Aufnahme in dieser Arbeit basiert auf dem statischen, volumetrischen Verfahren, bei welchem der Metallhydridprobe schrittweise eine definierte Menge Wasserstoff bei konstanter Temperatur zugegeben oder entnommen wird und der reagierte Massenanteil durch eine auf dem Massenerhaltungsgesetz basierende Wasserstoffbilanz bestimmt wird. Die in Abbildung 5.3 aufgezeichnete Versuchsanlage setzt sich im Wesentlichen aus dem Reaktor, dem Rohrleitungssystem, dem Vorratsbehälter und einer Volumenmesssäule zusammen.

Die Versuchsanlage wird mit Wasserstoff der Reinheit 5.0 (99,9990 % H₂) aus einer handelsüblichen Gasflasche mit einem Volumen von 50 l und einem Druck von 200 bar versorgt. Mithilfe dieser Gasflasche wird vor Beginn jedes Versuchs die Vorratsflasche über den Druckminderer D1 und die Membranventile V6, V5 und V7 mit Wasserstoff bei einem Druck von 60 bis 70 bar befüllt. Auf der Außenfläche der Vorratsflasche wird eine Rohrschlange montiert, sodass durch Wärmeträger aus einem Thermostat die Temperatur der Vorratsflasche konstant gehalten werden kann. Die zu untersuchende Metallprobe befindet sich in einem thermisch isolierten befüllbaren, verschraubten Reaktor, welcher bis zu einem Druck von 150 bar und einer Temperatur von 550 °C ausgelegt ist. Der verwendete Reaktor wird über den dreiköpfigen 6000-Watt-Infrarot-Wärmestrahler des Ofens auf Reaktionstemperatur erwärmt und auf konstanter Temperatur gehalten. Mit diesem Ofen ist es möglich, eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Metallhydridprobe zu gewährleisten. Für die Messungen unterhalb der Umgebungstemperatur wird die Kühlung des Reaktors durch ein isoliertes Ölbad realisiert, das mit einer zusätzlichen Rohrschlange an die Temperiereinrichtung der Vorratsflasche angeschlossen ist. Das System kann mithilfe einer Vakuumpumpe bis zu einem minimalen Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar fast vollständig evakuiert werden. Zur Ermittlung der Menge des desorbierten Wasserstoffs wird der Wasserstoff über die Ventile V1 und V2 in eine Glasbürette geleitet werden. Ein Leitungsfiter F1 mit einer Maschenweite von 0,5 µm dient zusätzlich zum Schutz der Ventile und Druckaufnehmer vor eventuell austretendem Metallpulver. An der Versuchsanlage werden insgesamt 3 Temperaturen mittels NiCr-Ni-Mantelthermoelementen gemessen. Diese sind die Temperatur des Reaktors TIR101, die Temperatur des Rohrleitungssystem TIR102 und die Temperatur der Vorratsflasche TIR103. Mit den Membrandruckaufnehmern PIR 201 und PIR202 werden die Drücke des Rohrleitungssystem und der Vorratsflasche erfasst. Die Aufnahme und Umwandlung der Messdaten erfolgt über ein Messdatenerfassungssystem DASYLAB® 3. mit einer angepassten Bedieneroberfläche.

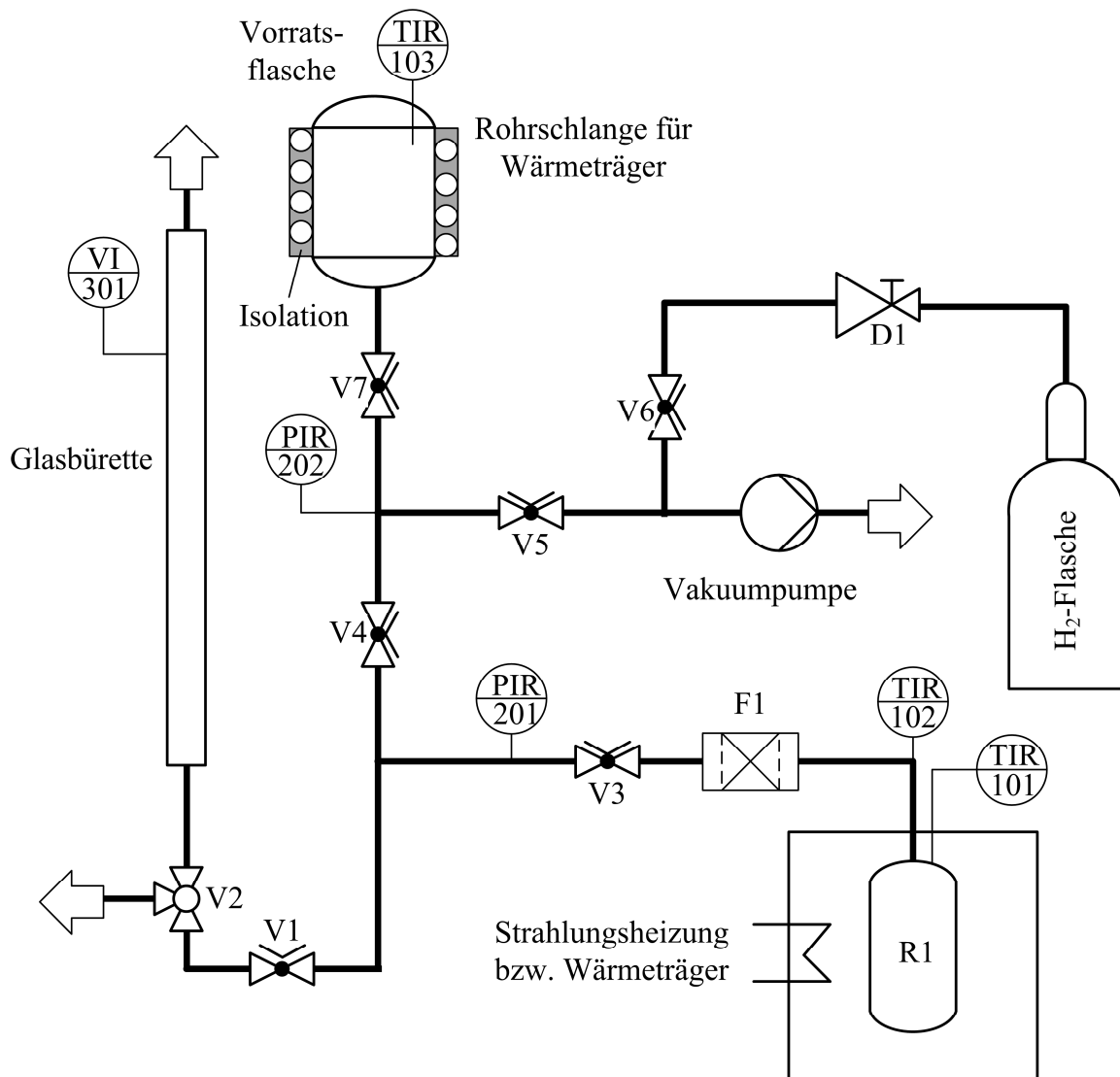


Abbildung 5-2: Fließbild des KDI-Versuchstandes

Nach der Befüllung des Reaktors mit der Metallhydridprobe müssen Druck- und Leckagetests durchgeführt werden, um mögliche Verluste am Messsystem während der Messung weitestgehend auszuschließen. Die Aufnahme der Konzentrations-Druck-Isothermen beginnt mit einer Aktivierungsprozedur des jeweiligen zu verwendenden Materials. Die Aktivierung dient zur Entfernung möglicher gasförmiger Verunreinigungen auf den Partikeloberflächen sowie zum Zerfallen der u. U. anfangs grobkörnigen Materialien [40]. Zunächst wird die Probe unter Vakuum für mindestens 2,5 Stunden auf ca. 200 °C gehalten. Danach wird die Probe mit Wasserstoffdruck von ca. 10 bar beaufschlagt und der Reaktor auf 10 °C abgekühlt [190]. Die auftretende Hydrierung führt durch die Volumenexpansion des Metallgitters zu einem gewünschten Partikelzerfall und zu einer Entstehung neuer aktiver Oberflächen sowie zu einer Verminderung der Diffusionswege des Wasserstoffs in Metallhydridpartikel. Die Wasserstoffzu- bzw. -abfuhr in die bzw. aus der Metallhydridprobe wird so viele Male im Wechsel wiederholt, bis eine vollständige Aktivierung erreicht wird bzw. bis sich die maximale Beladung zwischen den einzelnen Aktivierungsschritten nicht mehr ändert. Bei den hier

verwendeten Metallhydriden reichen bereits 3 bis 4 Aktivierungsschritte zum Erreichen der maximalen Beladung aus [190].

Der Aufnahme einer KDI beginnt mit dem Aufheizen des Speichermaterials und dem Evakuieren der Anlage mithilfe der Vakuumpumpe, um den Wasserstoff komplett aus dem Metall und der Anlage zu entfernen. Danach wird der Reaktor auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht, bei der die korrespondierenden Drücke und Konzentrationen ermittelt werden sollen. Die Vorratsflasche wird mit Wasserstoff befüllt und auf eine konstante Umgebungstemperatur temperiert. Nun wird eine definierte Menge an Wasserstoff in den Reaktor gegeben. Nachdem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem freien Wasserstoff und der Metallprobe im Probenvolumen eingestellt hat, wird der Messwert aufgenommen. Die Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtszustände ist nach 30 bis 45 Minuten erreicht, allerdings wird zur Sicherheit bei jedem Teilschritt mindestens 60 Minuten gewartet [190]. Durch Wiederholung dieser Schritte wird die Metallhydridschüttung schrittweise beladen. Die Desorptionskurven werden ebenso aufgenommen, mit dem Unterschied, dass eine definierte Menge Wasserstoff in die Glasbürette geleitet wird.

Zur Bestimmung der Molanzahl des gasförmigen Wasserstoffs in einem definierten Volumen wurde die von Domschke empirisch ermittelte Zustandsgleichung [41] verwendet:

$$\frac{pV}{nRT} = b_1 + b_2 (T - T_0) + [b_3 - b_4 (T - T_0)] \frac{p}{p_0} \quad (5-11)$$

Mit den Koeffizienten: $b_1 = 0,9979$, $b_2 = 1,6280 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $b_3 = 6,6944 \cdot 10^{-4}$, $b_4 = 1,7069 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Die im System befindliche Molmenge an gasförmigen Wasserstoff setzt sich während einer Absorption für jeden i-ten Messschritt aus Molmenge in Vorratsvolumen, Leitungsvolumen und Reaktorvolumen zusammen:

$$n_{H_2,i}^{Ges} = n_{H_2,i}^V(p_V, T_V) + n_{H_2,i}^L(p_L, T_L) + n_{H_2,i}^R(p_R, T_R) \quad (5-12)$$

Und für die Desorption gilt:

$$n_{H_2,i}^{Ges} = n_{H_2,i}^B(p_B, T_B) + n_{H_2,i}^L(p_L, T_L) + n_{H_2,i}^R(p_R, T_R) \quad (5-13)$$

Die ab- bzw. desorbierte Molmenge des Wasserstoffs wird durch die Bilanzierung der gasförmigen Wasserstoffmengen zu Beginn des Versuchs (vor der Ventilöffnung) und im neuen Gleichgewichtszustand (nach der Ventilöffnung) berechnet:

$$\Delta n_{H_2,i} = n_{H_2,i}^{Ges}(t = t_{0,i}) - n_{H_2,i}^{Ges}(t = t_{Gl,i}) \quad (5-14)$$

Die sich während eines Beladungs- bzw. Entladungsschritts ergebende Wasserstoff-Massenbeladung w_i ergibt sich durch Umrechnung in die Masse und anschließend durch Summieren der einzelnen Beladungsschritte wie folgt:

$$w_i = w_0 + \frac{M_{H_2}}{m_{Me}} \sum \Delta n_{H_2,i} \quad (5-15)$$

Da in dieser Arbeit alle gemessenen Desorptionskurven direkt nach Absorptionsversuchen aufgenommen wurden, ist die Anfangswasserstoffbeladung w_0 gleich der während der zuvor aufgenommenen Absorptionskurve erreichten Endbeladung. Im Falle von der Absorption ist aufgrund der vorangegangenen Evakuierung die Anfangswasserstoffbeladung w_0 gleich null.

5.3.1 Das Hydrid A

Abbildung 5-3 zeigt die gemessene KDI des Hydrids A für die Absorption (durchgezogene Linien) und für die Desorption (gestrichelte Linien). Für die Messungen wird der Reaktor mit $m_{Me} = 20,20$ g befüllt. Die Konzentrations-Druck-Isothermen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 120 °C und in einem Druckbereich zwischen 1 und 70 bar aufgenommen. Die maximale erreichbare Wasserstoffkapazität liegt bei 1,9 Massen-%. Bei einer Temperatur von 25 °C wird ein maximal nutzbarer Bereich im Phasenumwandlungsgebiet von ca. 1,0 Massen-% erreicht, wobei der mit steigender Temperatur bis auf 0,6 Massen-% abnimmt. Die Gleichgewichtsdaten, die rechnerisch aus den Konzentrations-Druck-Isothermen ermittelt wurden, sind in 5-3 und Tabelle 5-4 dargestellt. Die Reaktionsenthalpien der Absorption und Desorption liegen mit $\Delta H_R^{Abs} = -29,140$ kJ/mol_{H₂} und $\Delta H_R^{Des} = -30,014$ kJ/mol_{H₂} im üblichen Bereich für ein Tieftemperaturhydrid [7]. Die Daten beziehen sich auf eine gemittelte Referenzbeladung von $w = 0,96$ Massen-%. Die in Tabelle 5-4 dargestellten Plateauneigungsfaktoren und Hystereseffektoren können als sehr gering bezeichnet werden. Die Hystereseffektoren nehmen mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 5-3: Reaktionsenthalpie und -entropie für Hydrid A

Größe	Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ/mol _{H₂}]	Reaktionsentropie ΔS_R [J/(mol _{H₂} K)]
Absorption	-29,140	-101,445
Desorption	-30,014	-103,170

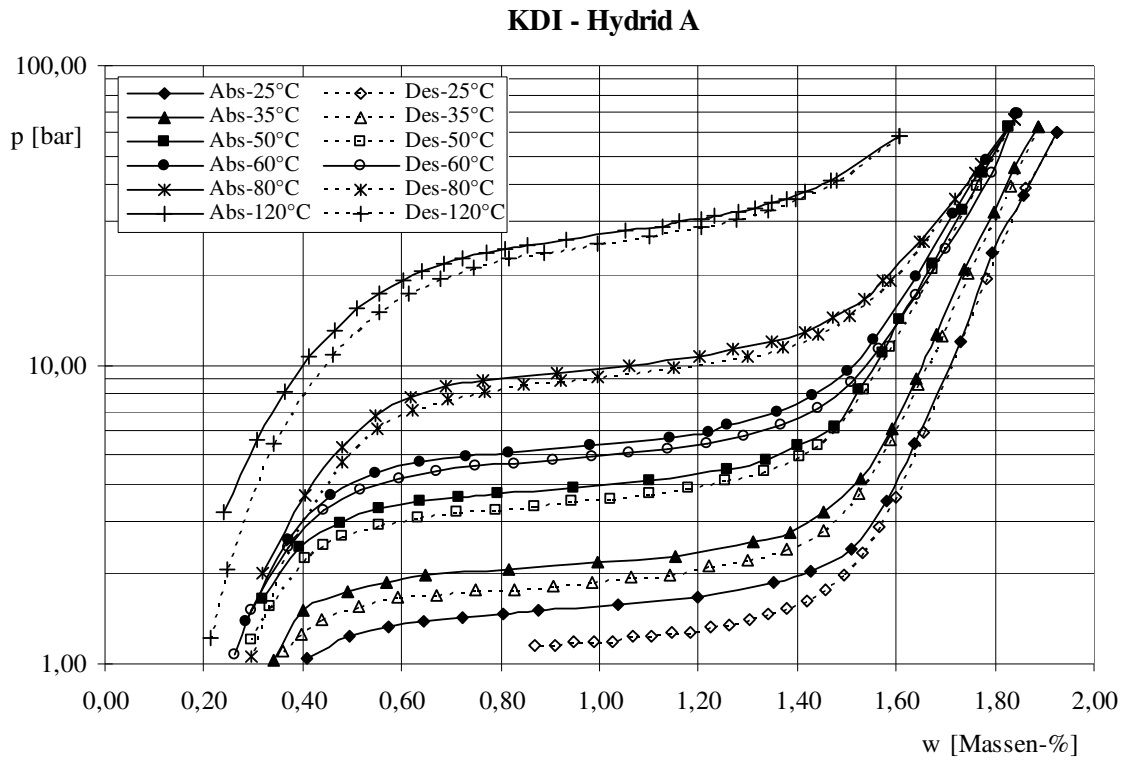


Abbildung 5-3: Konzentrations-Druck-Isothermen des Hybrids A

Tabelle 5-4: Plateauausstieg und Hysterese für Hybrid A

Temperatur [°C]	Plateauausstieg m_{pl}		Hysterese f_{Hys} [-]
	Absorption [1/Massen-%]	Desorption [1/Massen-%]	
25	0,39	0,60	0,29
35	0,43	0,46	0,15
50	0,43	0,48	0,11
60	0,42	0,43	0,09
80	0,50	0,55	0,07
120	0,63	0,66	0,08

5.3.2 Das Hydrid B

Abbildung 5-4 zeigt die gemessene KDI des Hydrids B für die Absorption (durchgezogene Linien) und für die Desorption (gestrichelte Linien). Für die Messungen wird der Reaktor mit $m_{Me} = 20,10$ g befüllt. Die Konzentrations-Druck-Isothermen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 5°C und 80°C und in einem Druckbereich zwischen 1 und 70 bar aufgenommen. Die maximale erreichbare Wasserstoffkapazität liegt bei 2,0 Massen-%. Bei einer Temperatur von 5°C wird ein maximal nutzbarer Bereich im Phasenumwandlungsgebiet von ca. 1,0 Massen-% erreicht, wobei der mit steigender Temperatur bis auf 0,6 Massen-% abnimmt. Die folgende Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 zeigen die Gleichgewichtsdaten dieser Legierung. Die Reaktionsenthalpien der Absorption und Desorption liegen mit $\Delta H_R^{\text{Abs}} = -26,562$ kJ/mol_{H₂} und $\Delta H_R^{\text{Des}} = -29,345$ kJ/mol_{H₂} auch im üblichen Bereich für ein Tieftemperaturhydrid [7]. Die Daten beziehen sich auf eine gemittelte Referenzbeladung von $w = 1,09$ Massen-%. Es zeigt sich im Vergleich zu der anderen untersuchten AB₂-Legierung ebenfalls eine relativ flache Plateausteigung m_{pl} von Absorption und Desorption mit Werten zwischen 0,66 und 0,79 1/Massen-%. In der Tabelle 5-6 sind sehr gering ausgeprägte Hystereseffaktoren $f_{\text{Hys},\alpha} < 0,35$ zu erkennen, die mit steigender Temperatur noch weiter absinken.

Tabelle 5-5: Reaktionsenthalpie und -entropie für Hydrid B

Größe	Reaktionsenthalpie ΔH_R [kJ/mol _{H₂}]	Reaktionsentropie ΔS_R [J/(mol _{H₂} K)]
Absorption	-26,562	-102,817
Desorption	-29,345	-110,349

KDI - Hybrid B

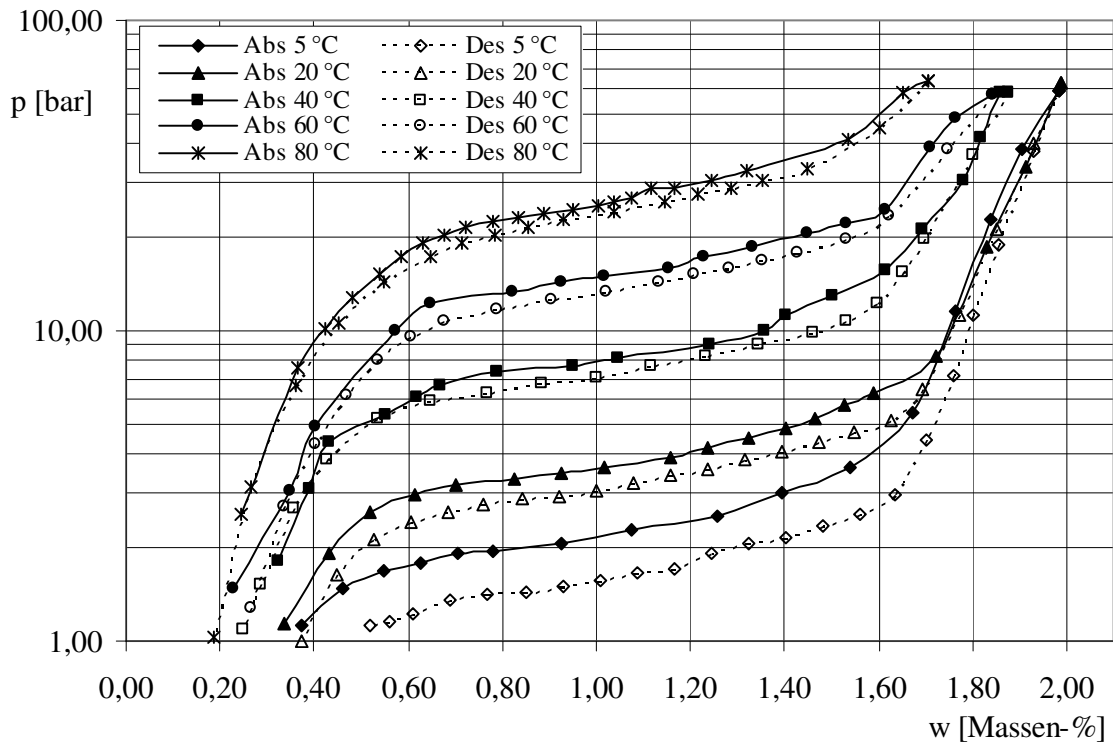


Abbildung 5-4: Konzentrations-Druck-Isothermen des Hybrids B

Tabelle 5-6: Plateauanstieg und Hysterese für Hybrid B

Temperatur [°C]	Plateauanstieg m_{pl}		Hysterese f_{Hys} [-]
	Absorption [1/Massen-%]	Desorption [1/Massen-%]	
5	0,72	0,76	0,35
20	0,79	0,69	0,18
40	0,75	0,68	0,13
60	0,71	0,71	0,12
80	0,66	0,72	0,05

5.3.3 Mathematische Beschreibung der realen KDI

Um den momentanen Gleichgewichtsdruck $p_{GI}(T, w)$ für die Simulation vorausberechnen zu können, wurden aus der gemessenen KDI empirische Gleichungen entwickelt. Zur mathematischen Beschreibung der KDI lässt sich das Gleichgewichtsverhalten in die Lösungsbereiche des Wasserstoffs im Metall bzw. Metallhydrid sowie den Reaktionsbereich

5 Die Ermittlung von Modellparametern

unterteilen. Die Zuordnung des jeweils vorliegenden Zustandspunkts $p_{GI}(T, w)$ erfolgt über zwei Grenzkurven, die sowohl den α -Lösungsbereich und den Reaktionsbereich als auch den Reaktionsbereich und den β -Lösungsbereich abgrenzen. Zu diesem Zweck wird eine lineare Funktion der Grenzbeladung in Abhängigkeit von der Temperatur angenommen:

$$\text{Linke Grenzkurve: } w_{g,\alpha} = a_{\alpha} \vartheta + b_{\alpha} \quad (5-16)$$

$$\text{Rechte Grenzkurve: } w_{g,\beta} = a_{\beta} \vartheta + b_{\beta} \quad (5-17)$$

Die für die Grenzkurven benötigten Koeffizienten wurden aus der gemessenen KDI ermittelt. Die Abbildung 5-5 zeigt für das Hydrid A die Lage der Grenzgeraden.

Der Gleichgewichtsdruck in dem α -Lösungsbereich wird über folgenden Ansatz bestimmt:

$$\text{Absorption: } p_{l,\alpha}^{Abs} = p_{g,\alpha} - k_{l,\alpha} (w_{g,\alpha} - w) \quad (5-18)$$

$$\text{Desorption: } p_{l,\alpha}^{Des} = p_{g,\alpha} - f_{Hys,\alpha} k_{l,\alpha} (w_{g,\alpha} - w) \quad (5-19)$$

Der Koeffizient $f_{Hys,\alpha}$ beschreibt den Hysteresefaktor im α -Lösungsbereich.

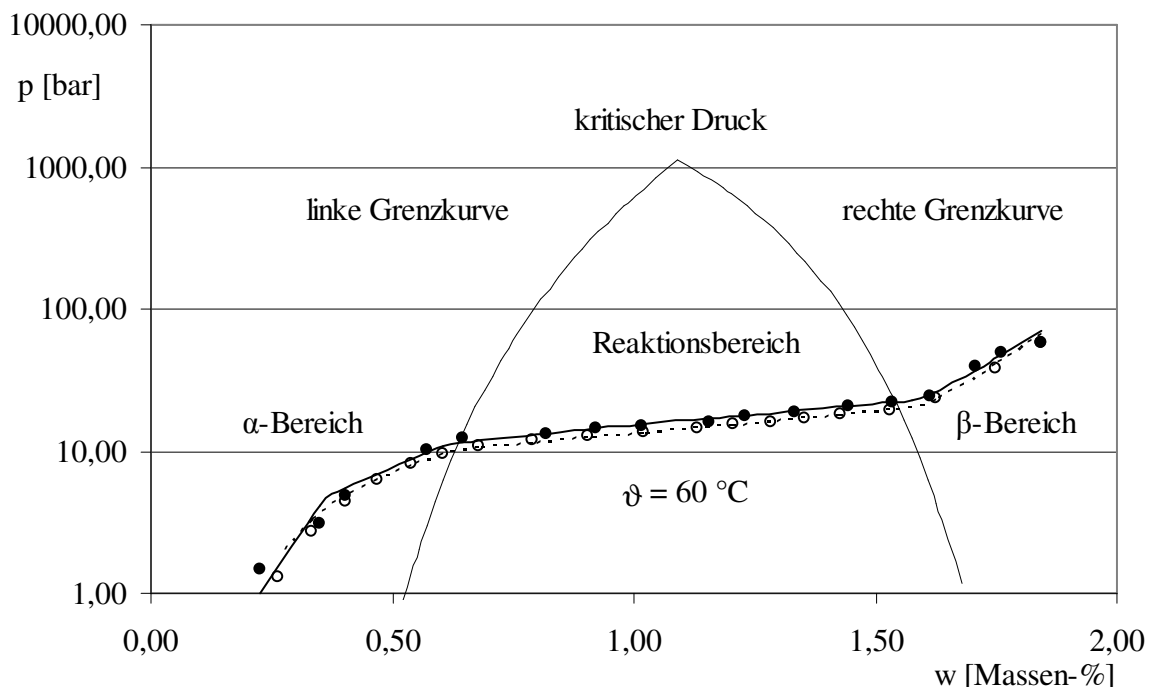


Abbildung 5-5: Abgrenzung der Lösungs- und des Reaktionsbereiches für $Ti_{30,5}Zr_{2,5}Mn_{47,3}V_{15}Fe_{2,7}$ mit Auftragung der KDI bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

5 Die Ermittlung von Modellparametern

Im Reaktionsbereich wird der Gleichgewichtsdruck mithilfe des Plateauanstiegsfaktors m_{Pl} berechnet:

$$\text{Absorption: } \frac{P_{Reak, Abs}}{P_0} = e^{\left(\frac{\Delta H_R^{Abs}}{RT} - \frac{\Delta S_R^{Abs}}{R} + m_{Pl}(w - w_{Mitte})\right)} \quad (5-20)$$

$$\text{Desorption: } \frac{P_{Reak, Des}}{P_0} = \frac{P_{Reak, Abs}}{P_0} e^{-f_{Hys}} = e^{\left(\frac{\Delta H_R^{Abs}}{RT} - \frac{\Delta S_R^{Abs}}{R} + m_{Pl}(w - w_{Mitte}) - f_{Hys}\right)} \quad (5-21)$$

Aufgrund der vernachlässigbaren Hysterese im β -Lösungsbereich lässt sich der Gleichgewichtsdruck für Absorption und Desorption wie folgt bestimmen:

$$p_{r,\beta}^{Abs} = p_{r,\beta}^{Des} = p_{g,\beta} + k_{r,\beta}(w - w_{g,\beta})^{n_\beta} \quad (5-22)$$

Die Messungen ergaben für den Exponent n_β den Wert 3 für das Hydrid A und 2 für das Hydrid B. Der Schnittpunkt beider Grenzkurven kennzeichnet den kritischen Punkt des Systems. Oberhalb dieses kritischen Punktes findet keine Metallhydridreaktion statt. Der Hystereseeffektor, der Plateauanstiegsfaktor und die Löslichkeitskonstanten zeigen nach Messungen eine Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Abbildungen 5-6 und 5-7 zeigen die berechneten KDI für die Absorption und Desorption bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den Messpunkten. Der Vergleich zwischen Messung und Berechnung zeigt außer bei sehr großem und kleinem Beladungsgrad eine gute Übereinstimmung. Die Auswertung der Messungen hat ergeben, dass das Sievert'sche Gesetz in den verwendeten Legierungen im α - und im β -Lösungsbereich durch die Messergebnisse nicht bestätigt werden kann. Um eine bessere Genauigkeit der berechneten KDI bei höherer Temperatur zu erhalten, müssten weitere Messungen durchgeführt werden. Auch die Frage nach der Festlegung der kritischen Punkt könnte nur durch eine größere Zahl von Messungen erklärt werden. Generell kann jedoch festgestellt werden, dass die gemessenen KDI für die Simulation der Kältemaschine bei den gegebenen Temperaturrandbedingungen gut wiedergegeben werden können. Die Parameter zur Beschreibung der KDI sind für die beiden Legierungen in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

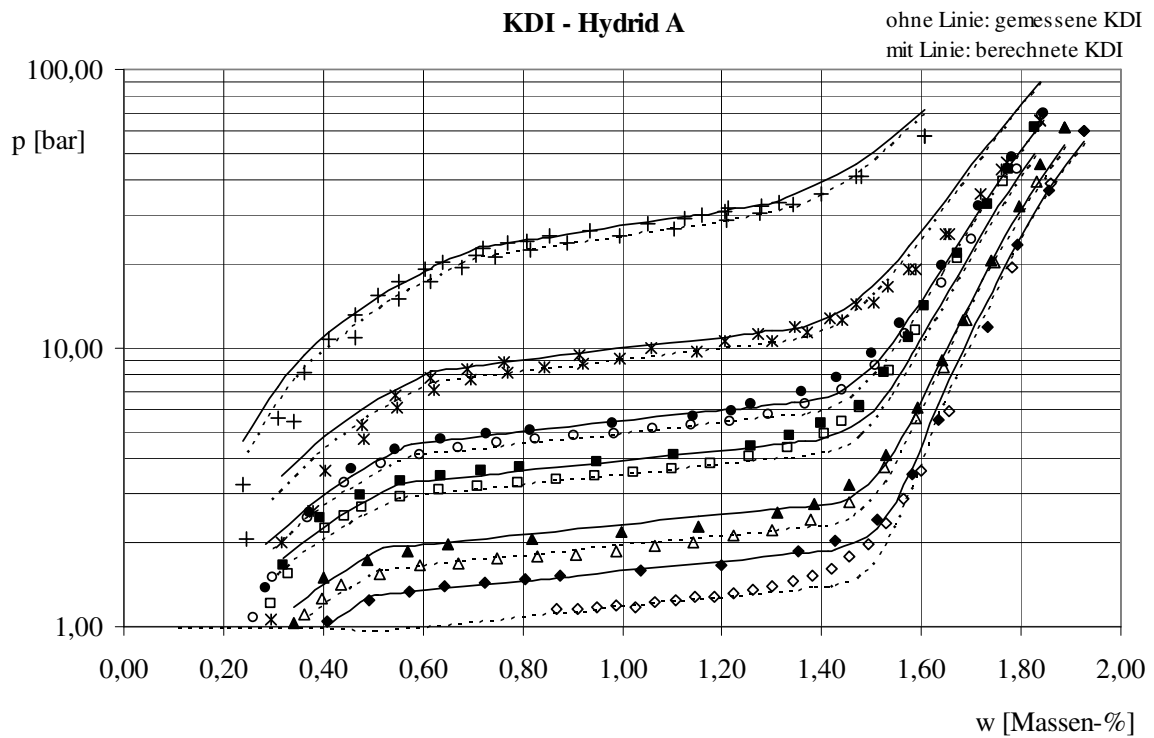


Abbildung 5-6: Vergleich gemessener und berechneter KDI für das Hybrid A

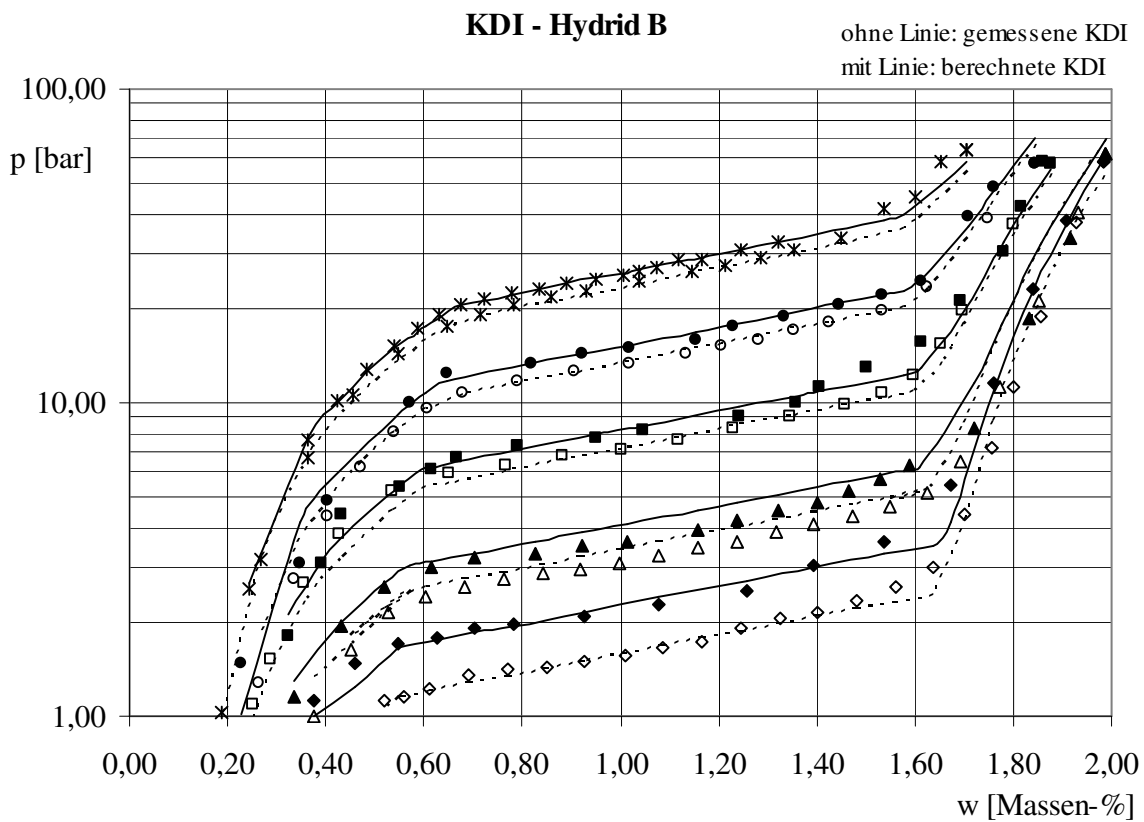


Abbildung 5-7: Vergleich gemessener und berechneter KDI für das Hybrid B

5 Die Ermittlung von Modellparametern

Tabelle 5-7: KDI-Parameter von Hydrid A und Hydrid B

Größe	Hydrid A	Hydrid B
ΔH_R^{Abs} [J/mol _{H2}]	-29140	-26562
ΔS_R^{Abs} [J/(mol _{H2} K)]	-101,445	-102,817
$w_{g,\alpha}$ [Massen-%]	$0,0022 \vartheta [^{\circ}C] + 0,4433$	$0,0017 \vartheta [^{\circ}C] + 0,5365$
$w_{g,\beta}$ [Massen-%]	$-0,0022 \vartheta [^{\circ}C] + 1,4767$	$-0,0017 \vartheta [^{\circ}C] + 1,6435$
$k_{l,\alpha}$ [bar/ (Massen-%)]	$0,0037 (\vartheta [^{\circ}C])^2 - 0,1626 \vartheta [^{\circ}C] + 5,319$	$0,0054 (\vartheta [^{\circ}C])^2 + 0,0304 \vartheta [^{\circ}C] + 4,6355$
$f_{Hys,\alpha}$ [-]	$\vartheta > 0^{\circ}C : \frac{1}{1 + \frac{1}{0,15 \vartheta [^{\circ}C]}}$ $\vartheta \leq 0^{\circ}C : 0,86$	$\vartheta > 5^{\circ}C : \frac{1}{1 + \frac{1}{1,3319 (\vartheta [^{\circ}C])^{0,4521}}}$ $\vartheta \leq 5^{\circ}C : 0,69$
m_{pl} [1/Massen-%]	$0,00002 \vartheta^2 [^{\circ}C]^2 - 0,0007 \vartheta [^{\circ}C] + 0,4094$	$0,000004 \vartheta^2 [^{\circ}C]^2 - 0,00007 \vartheta [^{\circ}C] + 0,6899$
w_{Mitte} [Massen-%]	0,96	1,09
w_{Max} [Massen-%]	1,92	2
f_{Hys} [-]	$\vartheta > 25^{\circ}C :$ $0,07 + \frac{1}{0,0007 (\vartheta [^{\circ}C])^{2,71}}$ $\vartheta \leq 25^{\circ}C : 0,29$	$\vartheta > 5^{\circ}C :$ $0,05 + \frac{1}{1,1303 (\vartheta [^{\circ}C])^{0,67}}$ $\vartheta \leq 5^{\circ}C : 0,35$
$k_{r,\beta}$ [bar/ (Massen-%) ³] bzw. [bar/ (Massen-%) ²]	$1,099 \vartheta [^{\circ}C] + 397,73$	$0,0633 \vartheta^2 [^{\circ}C]^2 - 3,4715 \vartheta [^{\circ}C] + 474,03$
n_{β} [-]	3	2

5.4 Untersuchung zur effektiven Reaktionskinetik

Für die Untersuchung der effektiven Reaktionskinetik wurde ein Reaktor im Labormaßstab verwendet, der aus einem sehr schlanken 12 x 2 mm 1.4571-Stahlrohr ($L = 99,6$ mm) mit Endkappen besteht, welches sich in einem mit Wasser gefüllten Umwälzthermostat befand. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte zentral über ein 6 x 1,5 mm Sintermetallrohr. Somit wurden die Metallproben in dem 2-mm-Ringspalt zwischen dem äußeren Stahlrohr und dem coaxialen Sintermetallrohr des Reaktors untergebracht. Zur Messung der in der Schüttung vorliegenden Proben­temperatur wurde ein NiCr-Ni-Thermoelement TR103 eingebaut. Die Anlage wurde mit Wasserstoff der Reinheit 5.0 aus einer handelsüblichen 50-l-Gasflasche über einen Leitungsdruckminderer D1 isobar befüllt. Ähnlich wie bei den KDI-Versuchen wurde auch hier die Probe zuvor aktiviert und abschließend evakuiert. Die relevanten Drücke und Temperaturen wurden sekundlich gemessen. Zur Messung der Wasserstoffströme wurde ein Durchflussmessgerät FR301 installiert. Durch Aufstellen einer entsprechenden Wasserstoffbilanz in Reaktor und Leitung sowie der über dem Durchflussmessgerät gemessenen Wasserstoffströme kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden.

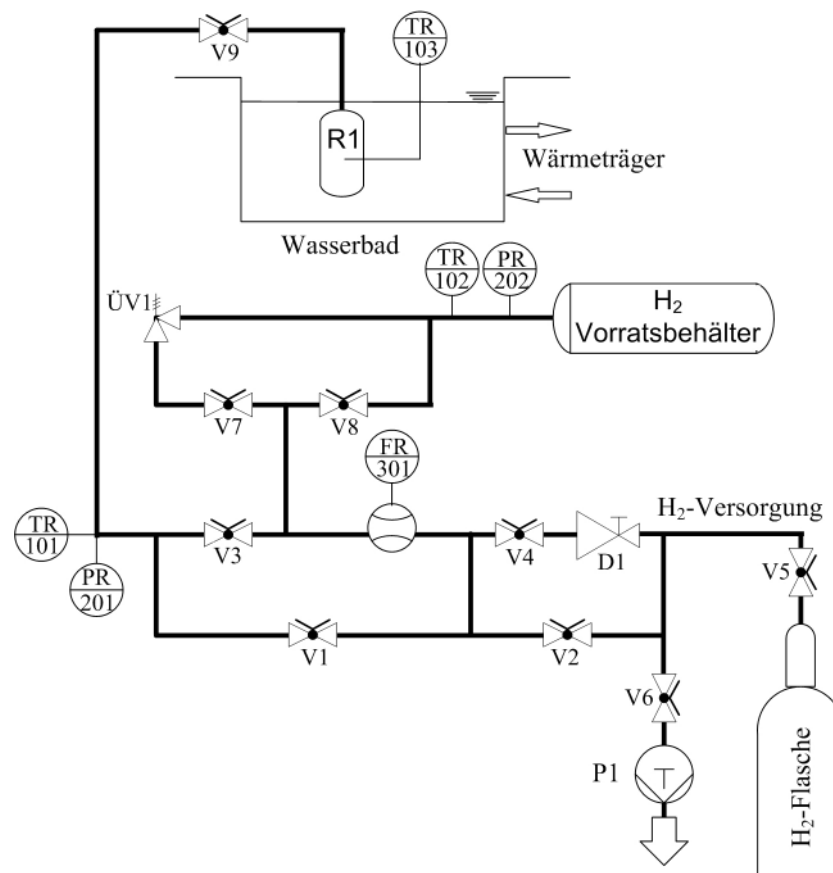


Abbildung 5-8: Fließbild der Anlage zur Messung der effektiven Reaktionskinetik

5.4.1 Ermittlung der effektiven Kinetikkonstanten

Die experimentell bestimmten Werte der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zeigten in Abhängigkeit von der Zeit einen sigmoiden Verlauf. Der Reaktionsverlauf folgt einer Gleichung, welche aufgrund der Annahme erhalten wurde, dass die Reaktionskinetik aus der Kombination von Phasenumwandlung und Diffusion interpretiert werden kann. Erste Anpassungen an Messwerte ergaben, dass zu Reaktionsbeginn die Phasenumwandlung vorherrschend ist und bei weiterem Reaktionsfortschritt in die Diffusion übergeht.

Zur Beschreibung von Phasenumwandlungen wird folgender Ansatz verwendet:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{PU} = K_{PU} (p_{H_2} - p_{Gl}) \frac{5}{2} (1-X) [-\ln(1-X)]^3 \quad (5-23)$$

Unter Verwendung des Modells der dreidimensionalen Diffusion [64] wird für die Diffusion folgende Gleichung aufgestellt:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{Diff} = D_{eff} (p_{H_2} - p_{Gl}) \frac{3}{2} \left[(1-X)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \quad (5-24)$$

Da die genauen Diffusionsvorgänge in Lösungs- und Reaktionsbereich nicht berücksichtigt werden, sollte die Gleichung 5-24 die integrale Beschreibung der Diffusion in reinem Metall und in Metallhydrid liefern.

Die resultierende Geschwindigkeit wird durch den langsamsten Teilschritt aus Gleichungen 5-23 und 5-24 bestimmt:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \min \left[\left(\frac{dX}{dt}\right)_{PU}, \left(\frac{dX}{dt}\right)_{Diff} \right] \quad (5-25)$$

Der dimensionslose Massenanteil des Metallhydrids X_{Abs} für die Absorption ist durch folgende Gleichung beschrieben:

$$X_{Abs} = \frac{W - W_{min}}{W_{max} - W_{min}} \quad (5-26)$$

Für die Desorption gilt:

$$X_{Des} = \frac{w_{max} - w}{w_{max} - w_{min}} \quad (5-27)$$

Aus der Gleichung 5-26 bzw. 5-27 lässt sich die folgende Massenbeladung ableiten:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{dX}{dt} (w_{max} - w_{min}) \quad (5-28)$$

Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionkoeffizienten kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5-29)$$

In dem verwendeten Modell für die Reaktionskinetik wird angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Absorption gleich der Desorption ist.

In der Abbildung 5-9 ist exemplarisch die Beladungsgeschwindigkeit mit angepasster Kinetikfunktion für eine Absorption des Hydrids A bei einem Beladungsdruck von 17 bar und einer Temperatur von 80 °C aufgetragen.

In der Abbildung 5-9 wird deutlich, dass für den kleinen reagierten Massenanteil $0 < X < 0,3$ die Phasenumwandlung der die Gesamtreaktion bestimmende Schritt ist, während bei weiterem Reaktionsfortschritt Diffusion den bestimmenden Schritt für die Gesamtreaktion darstellt.

Abbildung 5-10 zeigt auch ein ähnliches Verhalten für die Beladungsgeschwindigkeit mit angepasster Kinetikfunktion für eine Absorption des Hydrids B bei einem Beladungsdruck von 19 bar und einer Temperatur von 40 °C

Durch die Anpassung an die aufgenommenen Messwerte ergibt sich dann für den gesuchten Parameter für Hydrid A:

$$K_{pU} = 1,92 \cdot 10^{-7} \frac{1}{Pa \cdot s} \quad \text{und} \quad D_0 = 2,13 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

Die Parameter für Hydrid B sind wie folgt bestimmt worden:

$$K_{pU} = 1,39 \cdot 10^{-7} \frac{1}{Pa \cdot s} \quad \text{und} \quad D_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

Diese Parameter werden für die weiteren Simulationen verwendet.

5 Die Ermittlung von Modellparametern

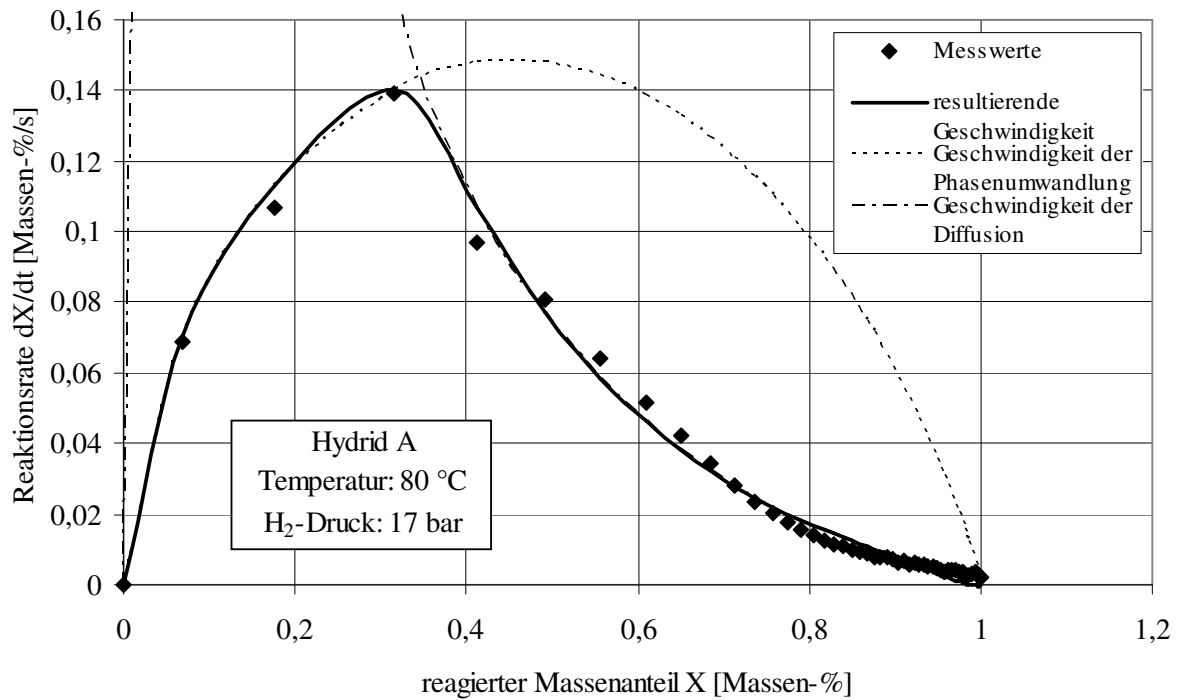


Abbildung 5-9: Beladungsgeschwindigkeit mit angepasster Kinetikfunktion für Hydrid A bei $p = 17$ bar und $\vartheta = 80$ °C

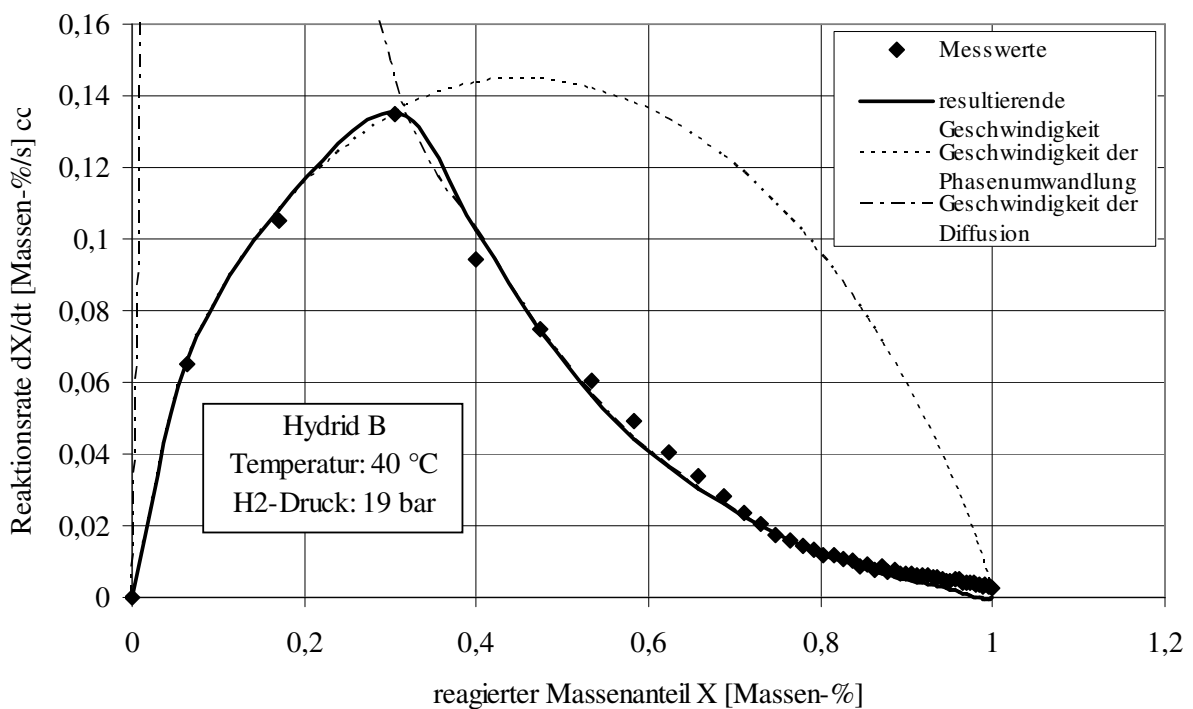


Abbildung 5-10: Beladungsgeschwindigkeit mit angepasster Kinetikfunktion für Hydrid B bei $p = 19$ bar und $\vartheta = 40$ °C

6 Experimentelle Untersuchung einer Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Um das Simulationsmodell für eine einstufige Metallhydrid-Kältemaschine besser beurteilen zu können, wurden zusätzlich eigene Versuche an gekoppelten Reaktoren durchgeführt. Dazu soll das tatsächliche Reaktorverhalten für eine einstufige Metallhydrid-Kältemaschine unter verschiedenen Betriebsbedingungen erfasst werden. Die Messergebnisse aus den Versuchen sollen zur Validierung der Simulationsergebnisse verwendet werden.

6.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau der Versuchsanlage lässt sich in ein Wasserstoffsystem, einen Wärmeträger-Kreislauf, sowie ein Druckluftsystem zur Steuerung der Ventile gliedern. Die Versuchsanlage wurde für eine maximale Betriebstemperatur von 100 °C und einen zulässigen Betriebsdruck von 60 bar ausgelegt. Das Fließbild der gesamten Anlage ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

6.1.1 Versuchsreaktoren

Kern der Versuchsanlage sind die vier baugleichen Reaktoren. Für die in dieser Arbeit durchgeführte experimentelle Untersuchung sind vier Reaktionsbetten ohne Wärmeleitmatrix gebaut [191]. Die mit Hydrid A befüllten Reaktoren werden als Reaktoren RA bezeichnet, die mit Hydrid B als Reaktoren RB. Den prinzipiellen Aufbau der ausgeführten Reaktorkonstruktion zeigt Abbildung 6-2. Der Metallhydridreaktor besteht aus zwei konzentrischen Stahlrohren (Werkstoff 1.4571). Er wird ohne Wärmeleitmatrix konstruiert. Das zylindrische Innenrohr hat eine Länge von 879 mm und einen Außendurchmesser von 33,7 mm bei einer Wanddicke von 2 mm. Der Wasserstoff wird über zwei zentrale, längs verlaufende Sintermetallrohre mit einer Herstelllänge von je 430 mm und einer Porengröße von 1 µm verteilt, welche durch eine Hülse miteinander verbunden (Abbildung 6-2) sind. Die Hülse wird mit den Sintermetallrohren verlötet. Der Außendurchmesser der Filterrohre beträgt 6 mm mit einer Wanddicke von 1,5 mm. Diese Sintermetallrohre dienen gleichzeitig als Filter gegen Pulverausstrag aus dem Reaktionsbett. Die freien Enden dieser Rohre werden durch eine Schweißperle verschlossen. Das zylindrische Außenrohr verfügt über eine Länge von 885 mm bei einem Außendurchmesser von 42,4 mm und einer Wanddicke von ebenfalls 2 mm. In dem dadurch entstehenden 2,35 mm Ringspalt zwischen äußerem und innerem Rohr wird der Wärmeträger dem Metallhydridreaktor zugeführt.

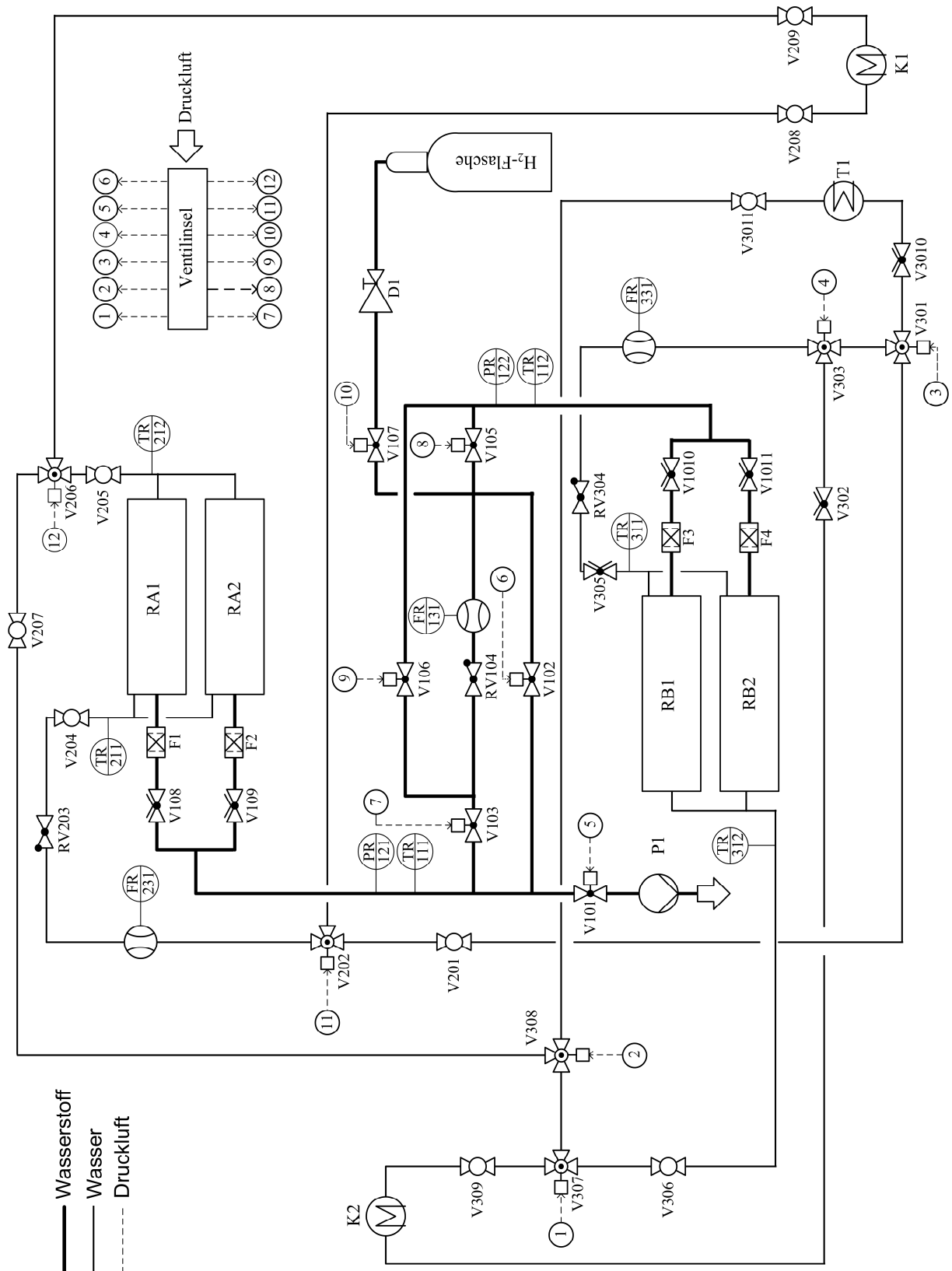


Abbildung 6-1: Fließbild der Anlage der eingesetzten einstufigen Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Die Zu- bzw. Abfuhr des Wärmeträgers erfolgt durch zwei angeschweißte 25 mm lange Stutzen mit einem Außendurchmesser von 12 mm, die sich jeweils 10 mm von den beiden Enden des Außenrohrs entfernt befinden (Abbildung 6-2). Die beiden angeschweißten Böden des Werkstoffes 1.4922 verschließen die Innen- und Außenrohre an beiden Enden. Diese Böden sollen sowohl die Fixierung der Rohrwandungen als auch des Sintermetallrohres gewährleisten. Im Boden 1 ist ein Gasrohr (6 x 1 mm) eingeschoben, sodass das Rohrende 10 mm in den Reaktionsraum hineinragt. Dieses Rohrende wird mit dem Sintermetallrohr verschweißt.

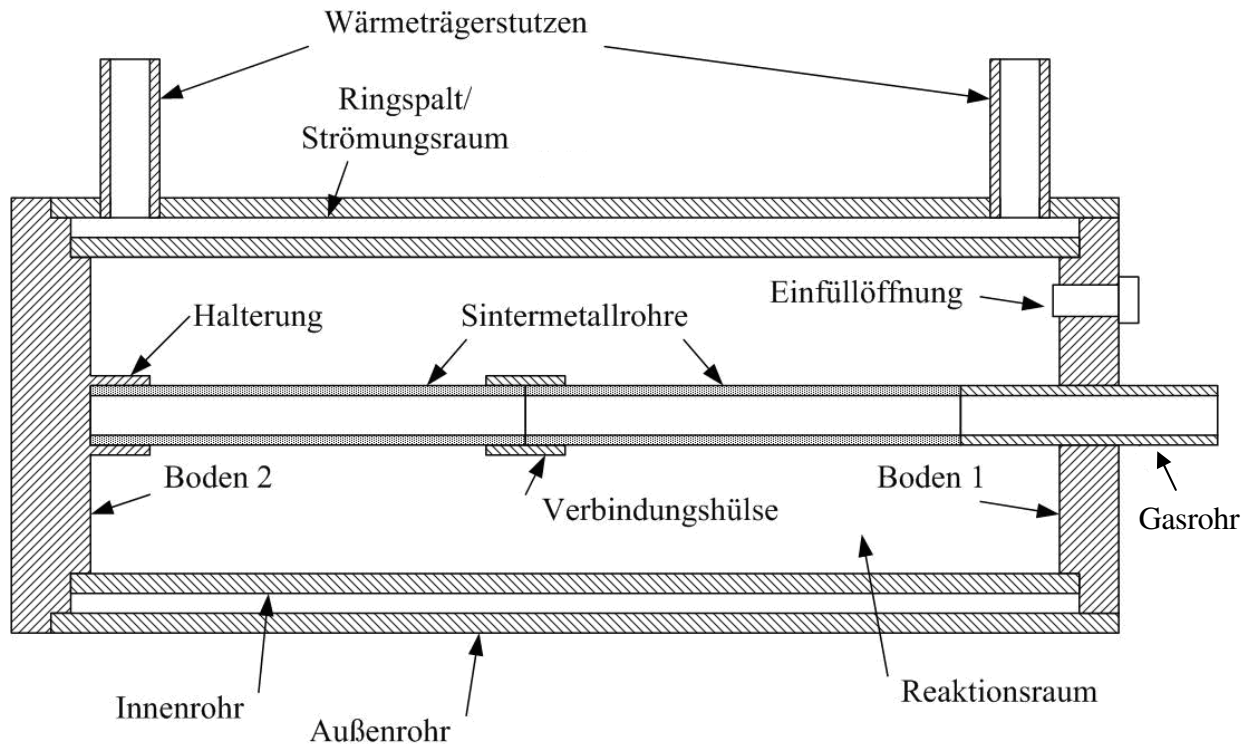


Abbildung 6-2: Prinzipskizze des Reaktors

Vor dem Anschweißen des Außenrohrs wird das Innenrohr des Reaktors zunächst auf Dichtigkeit bei einem leichten Überdruck von etwa 2 bar überprüft. Im nächsten Schritt ist eine Druckprobe durchzuführen. Dazu werden die Innenrohre über das Sinterrohrmetall an die Wasserleitung angeschlossen und mit Wasser bis auf einen Prüfdruck von etwa 70 bar beaufschlagt. Zum Schluss wird das Außenrohr übergeschoben und an den beiden Böden mit dem Innenrohr verschweißt. Danach können die Reaktionsbetten mit Metallhydriden gefüllt werden. Das Einfüllen des Metallhydrids in die Reaktoren erfolgt über eine Einfüllöffnung in Boden 1. Nach dem Befüllen wird das Loch, in das ein Gewinde geschnitten wurde, mit einer Innensechskantschraube verschlossen und anschließend verschweißt. Zur messtechnischen Erfassung der relevanten Temperaturen im Reaktor werden mehrere NiCr-Ni-Mantelthermoelemente am Boden eingelötet. Die relevanten technischen Daten der eingesetzten Metallhydridreaktoren sind im Anhang zusammengefasst.

6.1.2 Wasserstoffsystem

Die Wasserstoffversorgung der Versuchsanlage erfolgt mit Wasserstoff der Reinheit 5.0 aus einer 50-l-Druckgasflasche. Dieser Wasserstoff kann mithilfe des Leitungsdruckminderers D1 mit einem gewünschten Druck dem gesamten System zugeführt werden. Über das Rohrleitungssystem (6 x 1 mm) aus dem Werkstoff 1.4571 wird das Gas zur Anlage geleitet. Um vorhandene Ventile und Druckaufnehmer vor Beschädigung durch eventuell austretendes Metallpulver zu schützen, sind den Reaktoren LeitungsfILTER F1-F4 mit einer Porengröße von 0,5 µm vorgeschaltet. Zwischen den gekoppelten Reaktoren RA und RB ist ein Massendurchflussmessgerät FR131 installiert. Da der Durchflussmesser nur in eine Strömungsrichtung misst, wird ein Rückschlagventil RV104 hinter dem Massendurchflussmessgerät FR131 installiert. Dadurch kann ein unerwünschtes Rückströmen vermieden werden.

In der Wasserstoffanschlussleitung ist jedem Reaktor jeweils ein handbetriebenes Membranventil (V108–V1011) vorgeschaltet. Diese vier Membranventile vor den Reaktoren ermöglichen, die einzelnen Reaktoren vom Wasserstoffkreislauf abzukoppeln und damit separat zu untersuchen. Dies ist für die Experimente mit einzelnen Reaktionsbetten erforderlich. Zur Steuerung des Wasserstoff-Massenstroms werden insgesamt 6 pneumatische Faltenbagventile (V101–V103, V105–107) eingesetzt. Im Falle einer Beladung der Reaktoren RA aus der Wasserstoffflasche sind die pneumatischen Ventile V107 und V103 geöffnet. Je nach gewähltem Reaktor (RA1 oder RA2) sind die entsprechenden Membranventile, V108 und V109, entweder geschlossen oder offen. Alle anderen Ventile sind geschlossen. Bei gleichzeitiger Beladung beider Reaktoren sind die beide Membranventile, V108 und V109, geöffnet. Für eine Beladung der Reaktoren RB sind die pneumatischen Ventile V107 und V106 geöffnet. Während bei einer Beladung des Reaktors RB1 das Membranventil V1010 geöffnet ist, gilt für eine Befüllung des Reaktors RB2, dass das Membranventil V1011 statt V1010 geöffnet ist. Eine gleichzeitige Beladung beider Reaktoren ist ebenfalls möglich.

Bei den gekoppelten Versuchen sind die vier Membranventile vor den Reaktoren (V108–V1011) ständig geöffnet. Wie in Kap. 2.5.4.1 für die einstufige Metallhydrid-Kältemaschine erläutert wurde, sind dementsprechend vier Prozessschritte zu unterscheiden. Während der Vorwärmung und der Vorkühlung bleiben alle pneumatischen Ventile in der Wasserstoffleitung (V101-V103, V105-V107) in der Regel geschlossen. Bei der Kühlung gelangt der desorbierte Wasserstoff von den Reaktoren RB über Ventil V105, den Durchflussmesser FR131, das Rückschlagventil RV104 und Ventil V103 in die Reaktoren RA. Die Ventile V101, V102, V106 und V107 befinden sich in geschlossenem Zustand. Da die Fließrichtung des Massendurchflussmessgeräts nur in einer Strömungsrichtung vorgegeben ist, fließt in diesem Fall der Wasserstoff während der Wärmeabgabe von den Reaktoren RA über das Ventil V102,

den Durchflussmesser FR131, das Rückschlagventil RV104 und das Ventil V106 zu den Reaktoren RB. Hierzu werden die Ventile V101, V103, V105 und V107 geschlossen.

Zur Evakuierung des gesamten Systems dient eine Vakuumpumpe P1, die einen Evakuierungsdruck von 10^{-4} mbar erreichen kann. Das pneumatische Ventil V107, das mit der Gasflasche verbunden ist, wird unmittelbar vor der Evakuierung geschlossen, alle anderen Ventile sind geöffnet. Vor den Reaktoren RA und RB werden die Wasserstoffdrücke in der Leitung mittels Membrandruckaufnehmer PR121 und PR122 gemessen. Zur Messung der Ein- bzw. Austrittstemperatur des Wasserstoffs an den Reaktoren werden zwei Mantelthermometer TR111 und TR112 installiert. Durch die Messung des Wasserstoffmassenstroms, der Temperatur und des Druckes kann die jeweilig im Metallhydrid gespeicherte Wasserstoffmenge bilanziert werden. Eine Auflistung der eingesetzten Teile des Wasserstoffkreislaufes ist dem Anhang zu entnehmen.

6.1.3 Wärmeträger-Kreisläufe

Für die Vortemperierung der Reaktoren und Zu- bzw. Abfuhr der Reaktionswärme sind Wärmeträger-Kreisläufe installiert. Zum Betrieb der Kältemaschine sind mindestens drei Wärmeträgerströme auf unterschiedlicher Temperatur (Antriebstemperatur, Abwärmtemperatur, Kalttemperatur) erforderlich. Das Wärmeträgersystem des Versuchstands ist aus der Abbildung 6-1 ersichtlich. Es werden drei Wärmeträgerströme durch die Kühlthermostat K1, Umwälzthermostat T1 und das Kühlthermostat K2 erzeugt, wobei Wasser als Wärmeträger dient. Der Versuchstand beinhaltet zwei Wärmeträger-Kreisläufe, Kreislauf RA und Kreislauf RB. Zur Einstellung der Temperatur der Reaktoren RA auf die Abwärmtemperatur T_A wird ein Kühlthermostat Haake N3 Fisions (K2) verwendet, der bei einer Temperatur von 90°C betrieben werden kann. Zur Darstellung der Umgebungstemperatur T_U für die Reaktoren RA und RB wird ein Haake-Umwälzthermostat P5/U (T1) benutzt. Durch einen Haake-Kühlthermostat K20 (K1) ist die Einstellung der Temperatur der Reaktoren RB auf die Kältetemperatur T_0 bis 5°C möglich. Durch die Nutzung dieser Thermostate können Abwärmtemperatur, Umgebungstemperatur und Kalttemperatur auf verschiedene Werte eingestellt und konstant gehalten werden. Die Thermostate sind mit den Reaktionsbetten über die pneumatischen Dreiwegeventile V202, V206, V301, V303, V307, V308 verbunden, mit deren Hilfe der jeweilige Wärmeträgerkreislauf mit der gewünschten Temperatur angesteuert wird. Die Verbindung im Kreislauf RA stellt eine isolierte Kupferrohrleitung von 15 mm Außendurchmesser bei einer Wandstärke von 1 mm her. Der Wärmeträger im Kreislauf RB stömt durch eine isolierte ABS-Rohrleitung von 23 mm Außendurchmesser bei einer Wandstärke von 1,5 mm. Die Temperaturen werden in jedem Reaktor an Einlass- und Auslassstutzen des Wärmeträgers mit PT100-Widerstandsthermometern (TR211, TR212, TR311, TR312) gemessen. Weiterhin wird zur Durchflussmessung des jeweiligen

Wärmeträgervolumenstroms ein magnetisch induktiver Durchflussmesser FR231 bzw. FR331 installiert. Durch den Einsatz des Rückschlagventils RV203 bzw. RV304 kann der Wärmeträger lediglich nur in einer Richtung durch den Durchflussmesser FR231 bzw. FR331 strömen. Zusätzlich lässt sich der Wärmeträger mithilfe der restlichen Kugelhahnventile in der Wärmeträgerleitung absperren bzw. regulieren. Eine Übersicht der Anlagenelemente der Wärmeträger-Kreisläufe findet sich im Anhang.

6.1.4 Signalübertragung und Steuerung

Zur Messdatenaufzeichnung werden die elektrischen Ausgangssignale der Messwertaufnehmer an A/D-Wandler, in diesem Fall FieldPoint®-Module der Firma National Instruments, geleitet. Diese Module wandeln die elektrischen in digitale Signale um, welche dann an einen Prozessrechner weitergeleitet werden. Zur Programmierung des Datenerfassungssystems wird das Programm LABVIEW® verwendet. Unter Verwendung dieses Programms können die relevanten Prozessdaten auch grafisch dargestellt werden.

Die Steuerung der pneumatischen Ventile erfolgt ebenfalls über das Programm LABVIEW®. Die dadurch erzeugten Steuersignale werden über das FieldPoint®-Modul an die FESTO Ventilinsel geleitet, von wo aus die entsprechenden Ventile angesteuert werden. Das Druckluftsystem der TU Hamburg-Harburg versorgt die Ventilinsel mit gereinigter Druckluft. Mit einem Druckminderer wird der Luftdruck von bis zu 9 bar auf 5 bar eingestellt. Im Normalzustand sind die pneumatischen Ventile geschlossen.

6.2 Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird eine Reihe von Versuchen dargestellt. Zunächst wird die Aktivierungsprozedur diskutiert. Danach wird das Beladungsverhalten der einzelnen Reaktoren unter Variation der Betriebsparameter untersucht. Schließlich wird das dynamische Verhalten des gekoppelten Systems im Labormaßstab untersucht.

6.2.1 Aktivierung der Metallhydride

Analog zu den Messungen bei den KDI und der effektiven Reaktionskinetik muss nach dem Einbau der Reaktoren eine Aktivierungsprozedur vorgenommen werden. Die vorherigen Untersuchungen zeigten, dass die beiden verwendeten Metallhydride relativ einfach zu aktivieren sind. Die Metallhydride in den Reaktoren RA werden zunächst auf etwa 90 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 2 1/2 Stunden mithilfe der Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend werden die Materialien mit einem Wasserstoffdruck von 10 bar beaufschlagt und auf etwa 9 °C heruntergekühlt [45]. Die Aktivierungsprozedur der Reaktoren RB kann nach

dem gleichen Schema durchgeführt werden. Da der Kreislauf RB mit ABS-Rohren ($T_{\max} = 50\text{ °C}$) bestückt sind, müssen jedoch die Reaktoren RB vor dem Aufheizen abgekoppelt und mit Pressluft leer gedrückt werden. Danach werden die Reaktoren RB mittels eines Heizbands unter Vakuum bei einer Temperatur von ca. 200 °C für mindestens 4 Stunden evakuiert [190]. Die Materialien werden anschließend mit einem Wasserstoffdruck von 10 bar beaufschlagt und auf etwa 6 °C runtergekühlt [45].

6.2.2 Versuche an den Einzelreaktoren

Zur Untersuchung des Beladungsverhaltens der einzelnen Reaktoren werden Messungen bei definierten Temperaturen und unterschiedlichen Wasserstoffdrücken durchgeführt. Die Versuche ermöglichen eine Überprüfung des in Kapitel 7 vorgestellten Simulationsmodells. Für die Versuche wird zunächst der zu untersuchende Reaktor evakuiert und damit in vollständig desorbierten Zustand gebracht. Des Weiteren wird der Reaktor auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Anschließend werden die Reaktoren getrennt voneinander beim vorgesehenen Versuchsdruck mit Wasserstoff aus der Wasserstoffflasche beladen.

In Abbildung 6-3 ist ein Vergleich des Beladungsverlaufs von RA1 und RA2 bei einer Beladungstemperatur von 60 °C und einem Beladungsdruck von 7 bar dargestellt. Beide Reaktoren erreichen nach etwa 3900 s eine Endbeladung von 1,3 Massen-%. Da die Beladungsverläufe beider Reaktoren sehr gut übereinstimmen, kann von einem identischen Verhalten der Reaktoren ausgegangen werden. Die Abbildung 6-4 zeigt den Beladungsverlauf von RB1 und RB2 bei einer Beladungstemperatur von 5 °C und einem Beladungsdruck von 5 bar. Zum Erreichen der Endbeladung von 1,63 Massen-% benötigen die beiden Reaktor etwa 3600 s. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Beladungsverlaufs für die beiden Reaktoren RB1 und RB2. Das lässt ebenfalls den Schluss zu, dass die beiden Reaktoren ein identisches Verhalten aufweisen.

Die Abbildung 6-5 zeigt den Beladungsverlauf von Hydrid A bei einer Beladungstemperatur von 35 °C und verschiedenen angelegten Drücken. Der Beladungsdruck wird zwischen 1,4 und 6 bar variiert. Wie aus der Abbildung 6-5 zu erkennen ist, steigt durch die Erhöhung des Beladungsdrucks die Beladungsgeschwindigkeit aufgrund der höheren treibenden Druckdifferenz an.

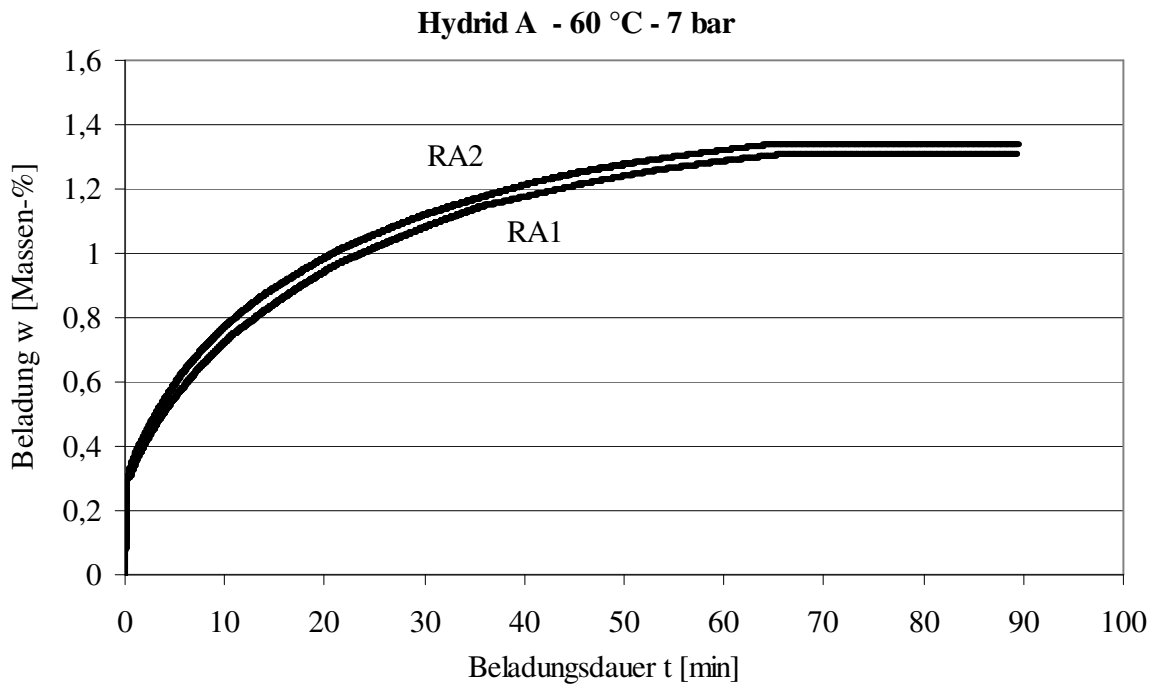


Abbildung 6-3: Vergleich des Beladungsverlaufs von RA1 und RA2 bei einer Beladungstemperatur von 60 °C und einem Beladungsdruck von 7 bar

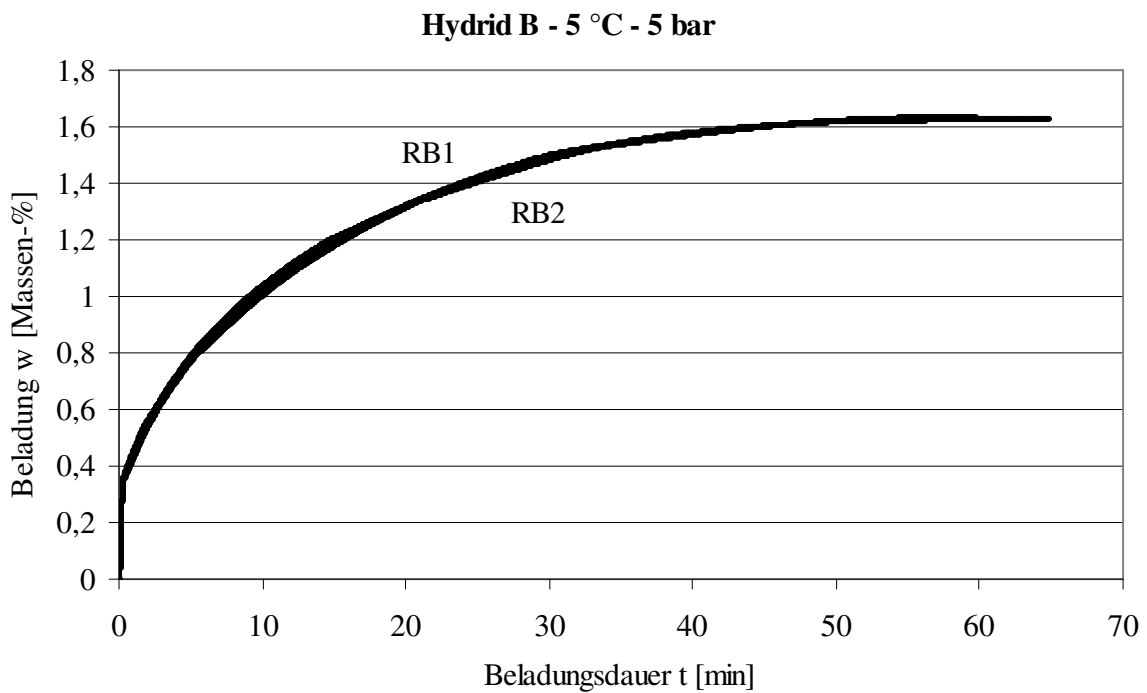


Abbildung 6-4: Vergleich des Beladungsverlaufs von RB1 und RB2 bei einer Beladungstemperatur von 5 °C und einem Beladungsdruck von 5 bar

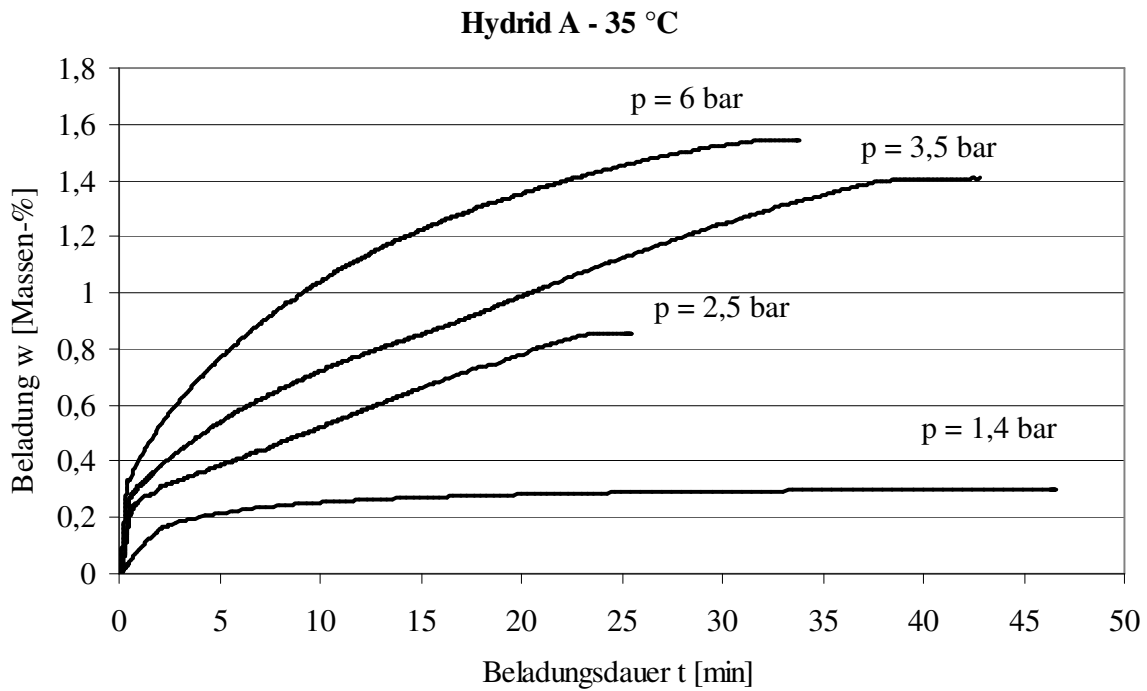


Abbildung 6-5: Beladungsverlauf von RA unter Variation des Beladungsdrucks bei einer Beladungstemperatur von 35 °C

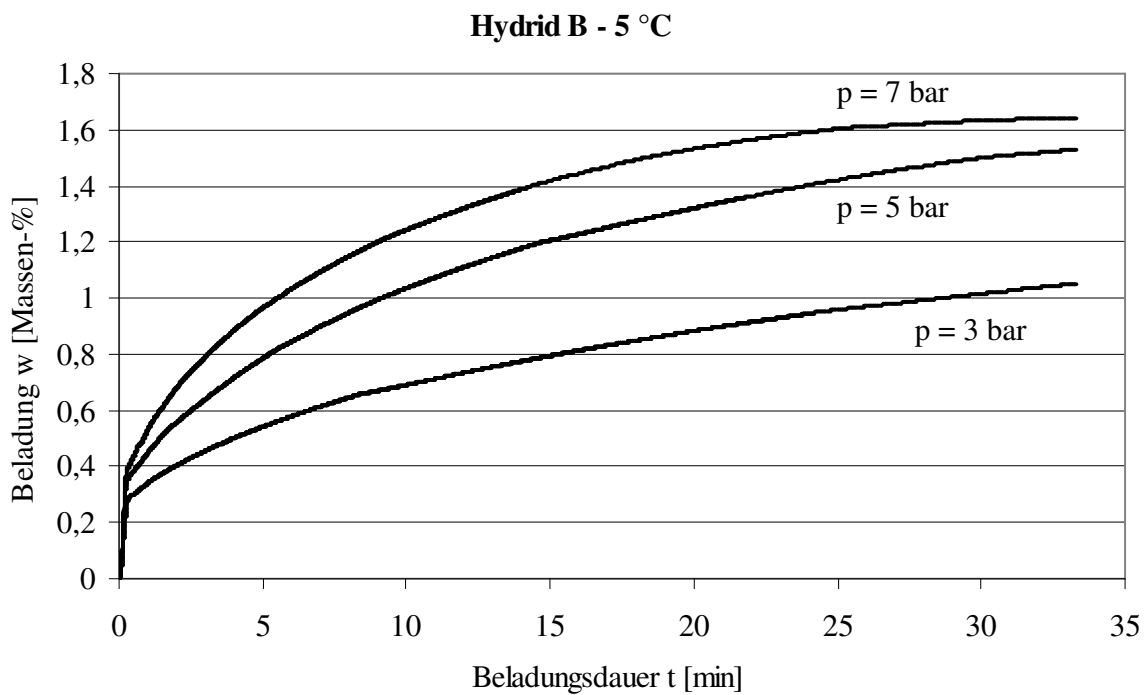


Abbildung 6-6: Beladungsverlauf von RB unter Variation des Beladungsdrucks bei einer Beladungstemperatur von 5 °C

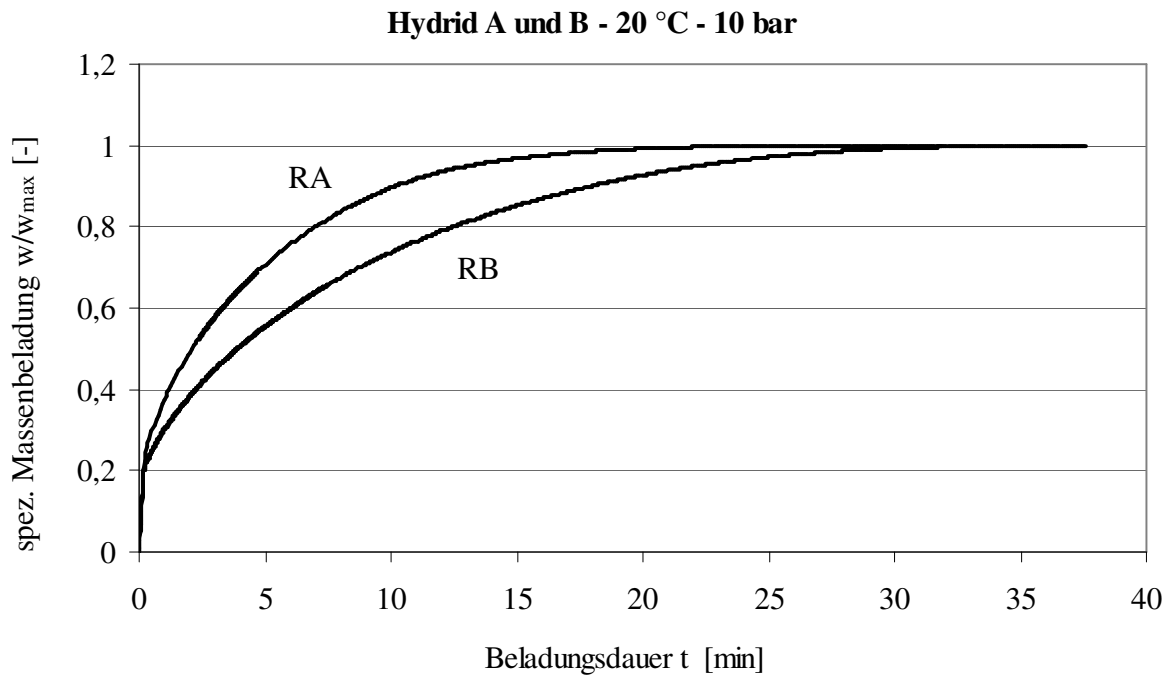


Abbildung 6-7: Vergleich der RA- und der RB-Reaktoren bei Beaufschlagung von 10 bar und 20 °C

Aus dem Vergleich des Beladungsverhaltens zwischen RA- und RB-Reaktoren bei Beaufschlagung von 10 bar und 20 °C ist ersichtlich [Abbildung 6-7], dass die Beladung des Hydrids B langsamer als bei Hydrid A verläuft. Die Beladungsgeschwindigkeit des Hydrids B scheint unter diesen Bedingungen niedriger zu sein.

6.2.3 Versuche an den gekoppelten Reaktoren

Das Betriebsverhalten der gekoppelten Metallhydridreaktoren soll exemplarisch anhand eines Versuchbeispiels aufgezeigt werden. In diesem Versuch lagen die Antriebstemperatur ϑ_A bei 80 °C, die Wärmesenktemperatur ϑ_U bei 20 °C und die Nutzemperatur ϑ_0 bei 9,5 °C. Die Wasserstofffüllmenge des Systems betrug 1,2 Massen-% bezogen auf die RA-Reaktoren.

Die Abbildungen 6-8 bis 6-10 zeigen die Verläufe der jeweiligen Beladungen, der Drücke sowie der Temperaturen in der Reaktoren RA und RB über der Zeit für die Phase Vorwärmung bis Kühlung. In Phase Vorwärmung und Vorkühlung werden die Reaktoren durch die Wärmeträger und die entsprechend angesteuerten Temperaturkreisläufe auf die gewünschte Temperatur gebracht.

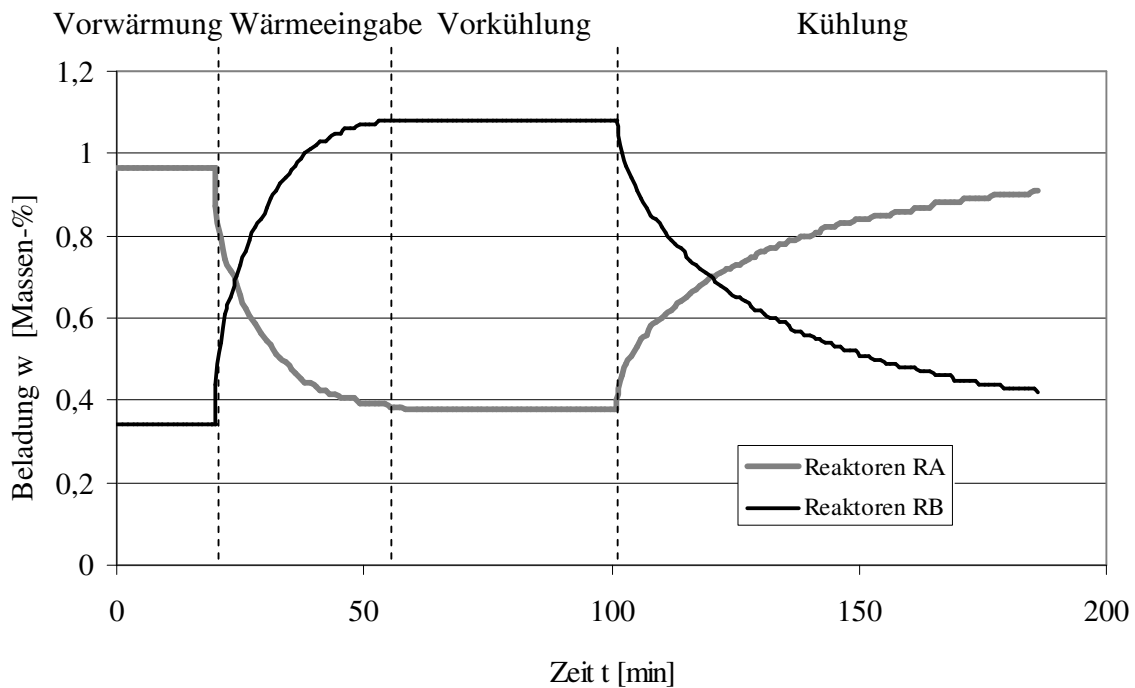


Abbildung 6-8: Beladungsverlauf in den Reaktionsbetten über die Zeit für die Temperaturen $\vartheta_A = 80\text{ °C}$, $\vartheta_U = 20\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 9,5\text{ °C}$

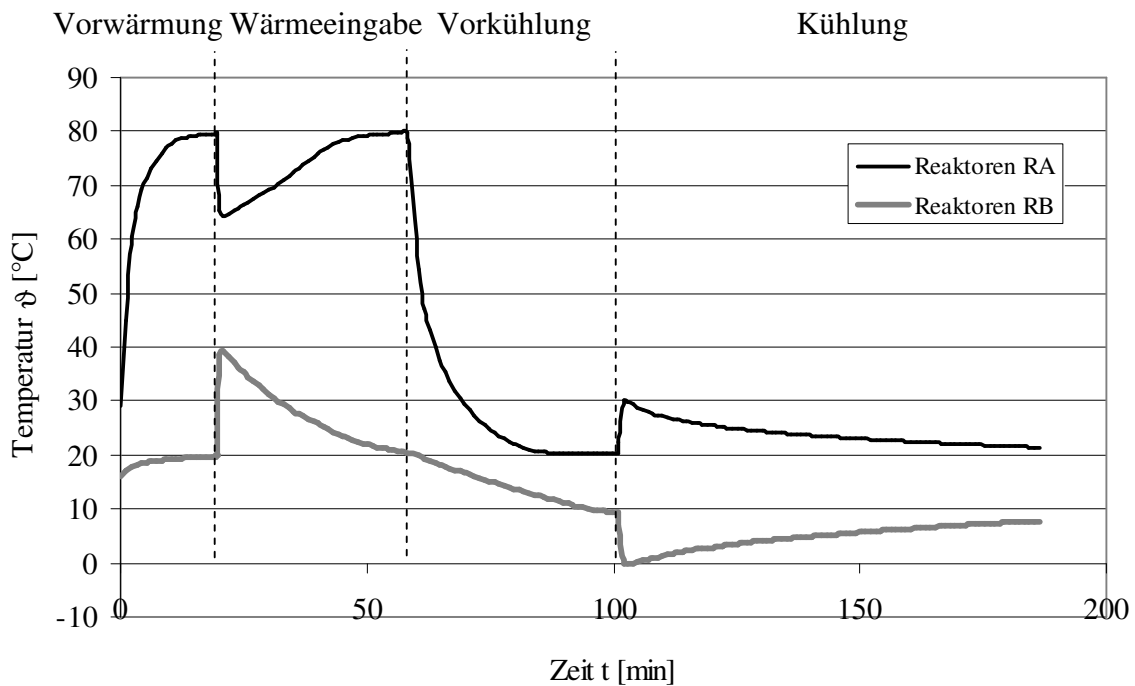


Abbildung 6-9: Temperaturverlauf in den Reaktionsbetten über die Zeit für die Temperaturen $\vartheta_A = 80\text{ °C}$, $\vartheta_U = 20\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 9,5\text{ °C}$

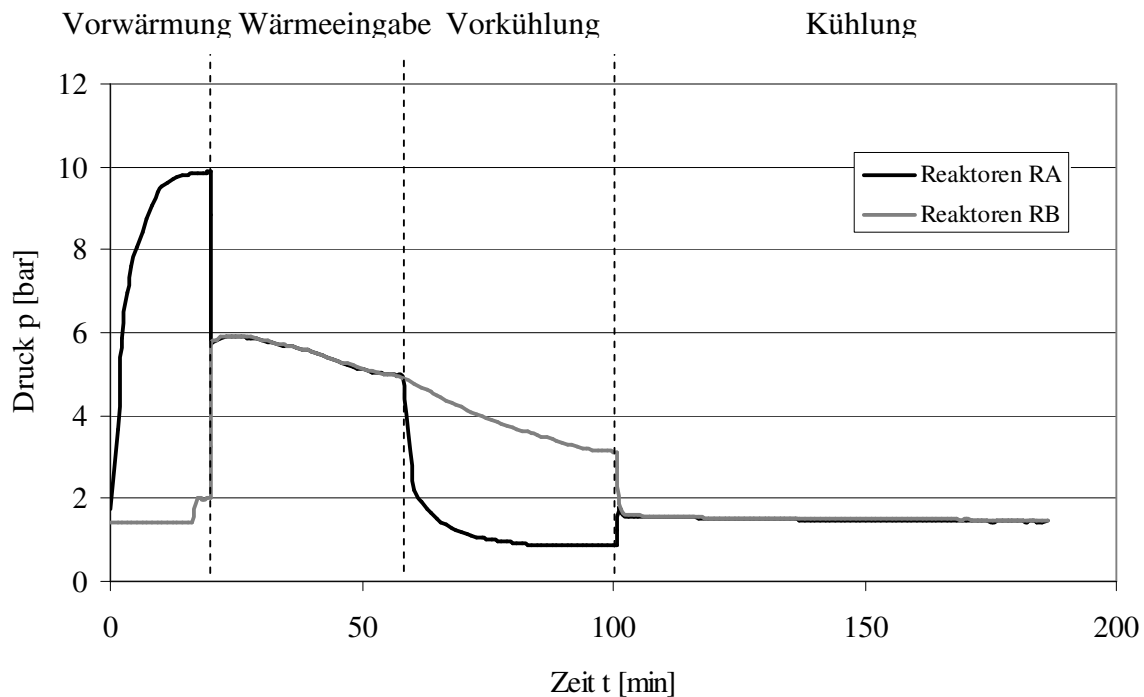


Abbildung 6-10: Druckverlauf in den Reaktionsbetten über die Zeit für die Temperatur $\vartheta_A = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_U = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta_0 = 9,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Phase Vorwärmung mit einer Dauer von 20 Minuten beginnt mit einer Erwärmung der Reaktoren RA von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Gleichzeitig wird die Temperatur der Reaktoren RB von der Umgebungstemperatur 16 auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Bei dieser Vorwärmung steigt der Druck in den Reaktoren RA von 1,75 auf 9,9 bar an, während der Druck in den Reaktoren RB entsprechend von 1,42 auf 2 bar zunimmt. Dadurch bildet sich eine Druckdifferenz zwischen den Reaktoren RA und RB von knapp 8 bar aus.

Direkt nach der Öffnung der entsprechenden Ventile im Wasserstoffsystem findet die Phase Wärmeeingabe statt, welche einen Druckausgleich zwischen den Reaktoren bewirkt. Dieser Druckausgleich zu Beginn der Phase Wärmeeingabe verursacht einen sprunghaften Druckabfall der Reaktoren RA. Es bildet sich zunächst ein gemeinsamer Systemdruck von etwa 6 bar. Der anfängliche Druckanstieg wird hauptsächlich durch schnelle Aufheizung des Hydrids B hervorgerufen. Zu diesem Zeitpunkt beginnt Wasserstoffabgabe vom Reaktor RA zum Reaktor RB. Die große Druckdifferenz verursacht in den ersten Sekunden eine große Wasserstoffübertragung zwischen den beiden Reaktoren. Während dieser Phase ist eine deutliche Temperaturabnahme von etwa $15 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Reaktoren RA und ein deutlicher Temperaturanstieg von knapp $21 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Reaktoren RB zu verzeichnen. Die Ursache für diese starke Temperaturabnahme bzw. -anstieg ist, dass die Ab- bzw. Zuführung der frei werdenden bzw. benötigten Reaktionswärme über die Reaktorausendwand nicht ausreichend

ist. Nach ca. 38 Minuten werden die entsprechenden Ventile geschlossen, da es fast keinen bemerkbaren Wasserstoffaustausch zwischen den Reaktoren mehr gibt. Am Ende dieser Phase stellt sich ein gemeinsamer Systemdruck von etwa 4,95 bar und die Reaktor- und die mittlere Wärmeträgertemperatur gleichen sich an. Während der gesamten Phase wird die Beladung des Hydrids A von 0,96 auf 0,38 Massen-% abgesenkt und die Beladung des Hydrids B von 0,34 bis 1,38 Massen-% erhöht.

In dem nächsten Zyklus werden die Reaktoren RA auf eine Temperatur von 20 °C und die Reaktoren RB auf eine Temperatur von 9,5 °C gekühlt. Mit dem Temperaturwechsel stellen sich während der Phase Vorkühlung der dazugehörige Gleichgewichtsdruck von 1,2 bar in den Reaktoren RA und der Gleichgewichtsdruck 2,8 bar in den Reaktoren RB ein. Für den Wasserstoffaustausch steht dann eine Druckdifferenz von 1,6 bar zu Verfügung. Während in den Reaktoren RA die Temperatur bereits nach ca. 22 Minuten auf die gewünschten 20 °C absinkt, wird in den Reaktoren RB die Temperatur von 9,5 °C erst nach ca. 42 Minuten erreicht.

In der Phase Kühlung verhalten sich die Temperaturänderungen der Reaktoren entsprechend gegenläufig zur Phase Wärmeeingabe. Nach erneutem Öffnen der entsprechenden Ventile im Wasserstoffsystem wird durch die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren der Wasserstoff aus dem Hydrid B zurück zum Hydrid A desorbiert. Die Drücke der Reaktoren gleichen sich beim Öffnen der Ventile schlagartig aus und bilden einen gemeinsamen Systemdruck von etwa 1,7 bar. Danach reagieren die Hydride A und B bei nahezu konstantem Druck von 1,5 bar. In den Reaktoren RA ist dann eine Temperaturzunahme von etwa 10 °C und in den Reaktoren RB eine Temperaturabnahme von ebenfalls etwa 10 °C festzustellen. Nach ca. 82 Minuten wird das Ventil erneut geschlossen. Dabei ändert sich während dieser Phase die Beladung des Hydrids A von 0,38 auf 0,91 Massen-% und die Beladung des Hydrids B von 1,08 bis 0,42 Massen-%.

Die Größenordnung der Temperaturänderung ist in der Phase Wärmeeingabe deutlich höher als in der Phase Kühlung. Ursache dafür ist die größere Menge an ausgetauschtem Wasserstoff aufgrund der höheren Druckdifferenz zwischen den Reaktoren. Die entstehende Druckdifferenz zwischen den Reaktoren ist bei der Wärmeeingabe mit etwa 8 bar ausgeprägter als bei der Kühlung mit 1,6 bar. Die Vorwärmung und Vorkühlung beanspruchen eine lange Zeitdauer, da die vorhandenen Thermostate sehr lange brauchen, um den Wärmeträger auf die Nenntemperatur zu bringen. Der Wechsel von Kühlung zur Wärmeeingabe und umgekehrt bewirkt gleichzeitig einen Druckwechsel.

Zur Untersuchung der Betriebsweise in Abhängigkeit der Parameter wird eine Parametervariation vorgenommen. Die Antriebstemperatur wird im Bereich von 70 °C bis 90 °C variiert, die Wärmesenktemperatur von 15 °C bis 30 °C und die Nutzttemperatur von

7 °C bis 25 °C. Des Weiteren wird der Einfluss des Volumenstroms des Wärmeträgers des RB-Kreislaufs auf den Wärmedurchgang untersucht.

6.2.3.1 Variation der Antriebstemperatur

Bei einer Wärmesenktemperatur ϑ_U von 20 °C wurden Versuche mit den Antriebstemperaturen ϑ_A 90 °C, 80 °C und 70 °C durchgeführt. Da die Änderungen der Antriebstemperatur hauptsächlich die Vorgänge während der Wärmeeingabe beeinflussen [11], wird im Folgenden der Einfluss der Variation der Antriebstemperatur auf den Wasserstoffaustausch von Hydrid A zu Hydrid B betrachtet. Bei den Versuchen lag die Startbeladung des Hydrids B bei 0,4 Massen-%, die des Hydrids A bei 0,65 Massen-%. Die Reaktion wurde abgebrochen, nachdem der Wasserstoffdurchfluss unter 0,5 l_N/min lag.

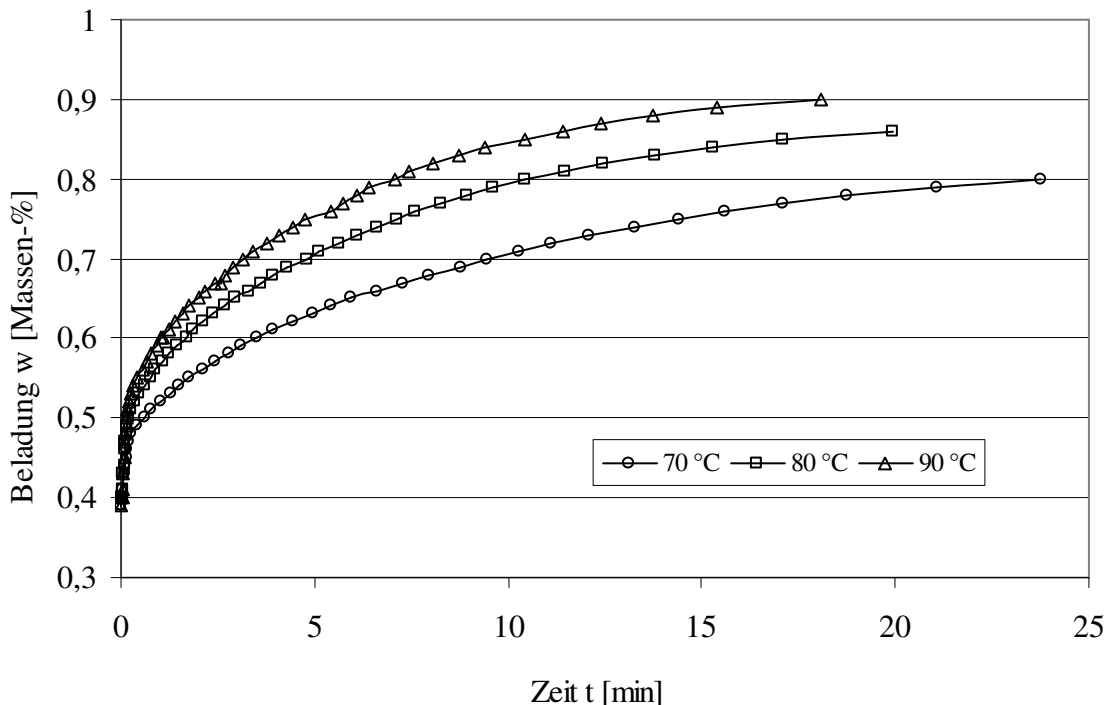


Abbildung 6-11: Beladungsverlauf des Hydrids B als Funktion der Antriebstemperatur

Abbildung 6-11 zeigt die Auswirkung auf die Wasserstoffbeladung des Hydrids B beim Wasserstofftransfer von Hydrid A zu Hydrid B über die Zeit. Mit steigenden Antriebstemperaturen nimmt die nutzbare Wasserstoffkonzentration zu, da bei zunehmenden Antriebstemperaturen der Gleichgewichtsdruck im Hydrid A erhöht wird. Somit wird mit erhöhter Abwärmtemperatur die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren ebenfalls erhöht. Eine höhere Druckdifferenz bewirkt einen höheren Wasserstofftransfer von Hydrid A zu Hydrid B. Es ergibt sich dadurch eine höhere Endbeladung des Hydrids B mit zunehmender Antriebstemperatur.

6.2.3.2 Variation der Nutzttemperatur

Bei einer Wärmesenktemperatur ϑ_U von 20 °C wurde die Nutzttemperatur ϑ_O zwischen 10 °C und 20 °C variiert. In Abbildung 6-12 ist der Einfluss der Nutzttemperatur auf die Wasserstoffbeladung über die Desorptionszeit aufgetragen. Bei den Versuchen lagen die Startbeladungen des Hydrids B und des Hydrids A jeweils bei 0,64 Massen-%. Die Desorption wurde nach 14–15 Minuten abgebrochen.

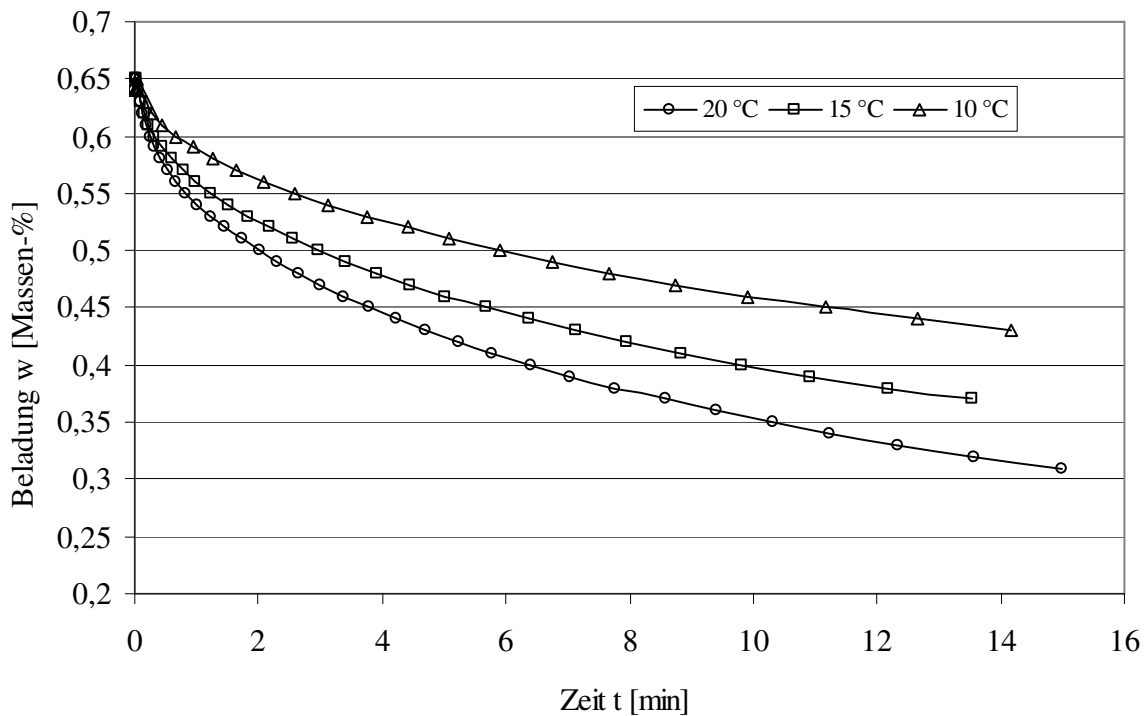


Abbildung 6-12: Beladungsverlauf des Hydrids B als Funktion der Nutzttemperatur

Daraus ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Nutzttemperatur einen höheren Wasserstofftransfer in der Phase Kühlung bewirkt. Da mit der Erhöhung der Nutzttemperatur die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren RA und RB zunimmt, steigt damit auch der Wasserstofftransfer an. Demzufolge sind die Endbeladungen des Reaktors RB mit erhöhter Kühltemperatur deutlich niedriger.

6.2.3.3 Variation der Volumenströme des Wärmeträgers

Verschiedene Größenordnungen der Volumenströme des Wärmeträgers im RB-Kreislauf wurden untersucht. Bei den Versuchen lagen die Antriebsemperatur bei 80 °C, die Wärmesenktemperatur bei 20 °C, die Nutzttemperatur bei 15 °C und die Volumenströme des Wärmeträgers bei 20 l/min, 10 l/min und 4,5 l/min. Bei einem Volumenstrom von 20 l/min kann von einer turbulenten Strömung ausgegangen werden.

6 Experimentelle Untersuchung einer Kältemaschine auf Metallhydridbasis

Abbildung 6-12 zeigt den Einfluss des Volumenstroms auf die Temperatur über die Desorptionszeit. Durch eine Erhöhung des Volumenstroms ist ein besserer äußerer Wärmeübergang und somit ein Abbau der Temperaturminima erwartet worden. Allerdings brachte die Variation der Volumenströme des Wärmeträgers keine signifikante Verbesserung des gesamten Wärmedurchgangs, da die Reaktortemperatur bei allen drei Volumenströmen unter gleichen Versuchsbedingungen nur sehr wenig voneinander abweichen.

Die Limitation des Wärmedurchgangs wird vermutlich durch den Einfluss des Wärmeübergangs zwischen Metallhydridschüttung und innerer Reaktorwand und den Einfluss der Wärmeleitung in der Schüttung verursacht.

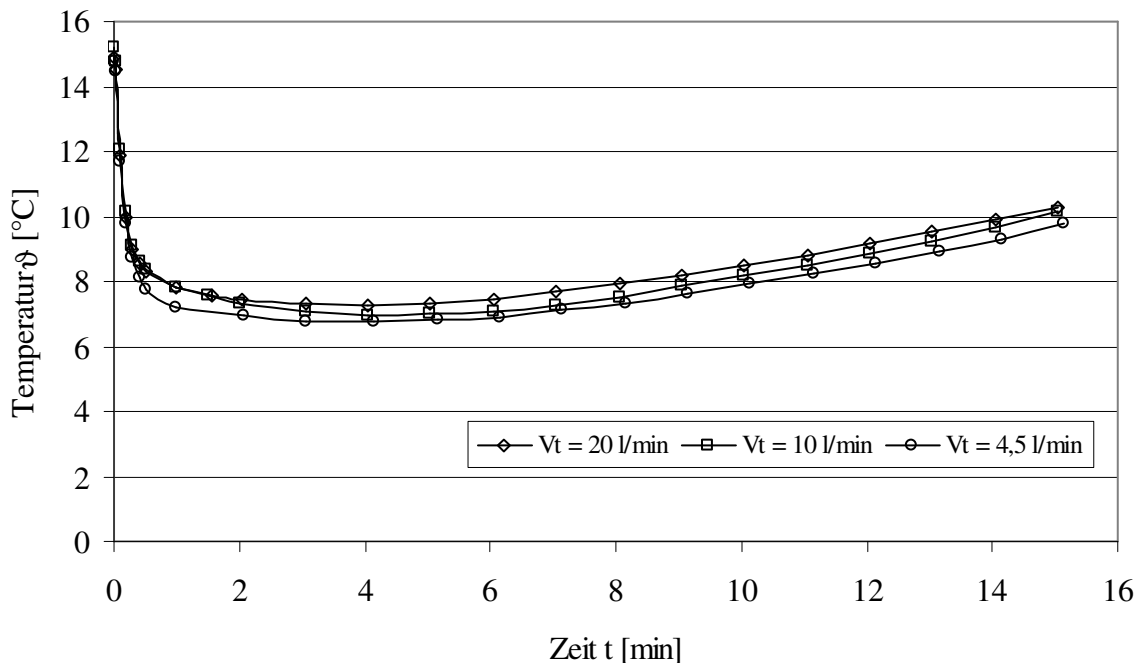


Abbildung 6-13: Temperaturverlauf des Hydrids B als Funktion des Volumenstroms des Wärmeträgers

7 Simulationsrechnungen und Vergleich mit Experimenten

Für die Simulationen in der vorliegenden Arbeit wurde COMSOL Multiphysics® als Umgebung für die Umsetzung des Berechnungsverfahrens ausgewählt. Das verwendete Programmsystem COMSOL Multiphysics® ist ein Softwarepaket zur Lösung partieller Differentialgleichungen auf Basis von Finite-Elemente-Methoden (FEM). Die Simulationssoftware ist modular aufgebaut und bietet dem Anwender die Freiheit, die miteinander gekoppelten Strömungs- und Transportvorgänge zu simulieren. Das Programm ermöglicht, nichtlineare und/oder zeitvariante Materialparameter anhand der Vorgabe von Tabellen oder explizit durch Funktionen zu verwenden. Der andere wesentliche Vorteil von COMSOL Multiphysics® sind die fast unbeschränkten Möglichkeiten, Modelle in so genannten *physics modes* (vordefinierte Anwendungsmodule) bzw. *PDE modes* (Freiformeingabe von partiellen Differentialgleichungen) zu erzeugen und zu manipulieren.

Im Fall der Simulation der betrachteten einzelnen und miteinander gekoppelten Metallhydridreaktoren ist das sehr vorteilhaft, da die Auswirkung unterschiedlicher Betriebsparameter auf das dynamische Verhalten gekoppelter Metallhydrid-Reaktionsbetten für thermodynamische Maschinen im Vorwege untersucht werden kann. Die Anzahl der kostenintensiven aufzubauenden Prototypen und aufwendigen Feldversuche kann damit durch Simulation erheblich reduziert werden. Bei der Durchführung der Parameterstudien mit den numerischen Modellen können zügig die optimalen Hauptabmessungen des Metallhydridreaktors und die optimalen Betriebsparameter bestimmt werden.

7.1 Implementierung der Modelle für die Versuchsreaktoren in COMSOL

Das im vorigen Kapitel 4 diskutierte Modell des Wärme- und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten wird zur Simulation des dynamischen Verhaltens gekoppelter Metallhydridreaktoren für eine Realisierung als thermochemische Kältemaschine eingesetzt. In diesem Kapitel wird der mit Hydrid A befüllte zu simulierende Reaktor als Reaktor A bezeichnet, die mit Hydrid B als Reaktor B.

7.1.1 Implementierung der Modelle für einen Einzelreaktor

Wie in Abbildung 7-1 dargestellt, besteht der simulierte Reaktor aus einem zylindrischen Rohr, in dem sich die Metallhydridschüttung befindet. Der Wasserstoff wird über ein zentral angeordnetes Sintermetallrohr zu- bzw. abgeführt. Die Kühlung bzw. Heizung der Metallhydridschüttung erfolgt über die Außenfläche des Reaktors. Unter Vernachlässigung des axialen Wärme- und Stofftransports wird eine zweidimensionale Darstellung des

Berechnungsmodells verwendet. In diesem Fall wird angenommen, dass der Wärmeträger eine konstante Temperatur ϑ_w hat. Die Verteilung der Metallhydridschüttung wird hier gleichmäßig über das gesamte Reaktorhohlraumvolumen betrachtet. Der Einfluss des freien Leerraums lässt sich in diesem Fall durch die errechnete mittlere Reaktorporosität (Gleichungen 5-6 bis 5-8) wiedergeben.

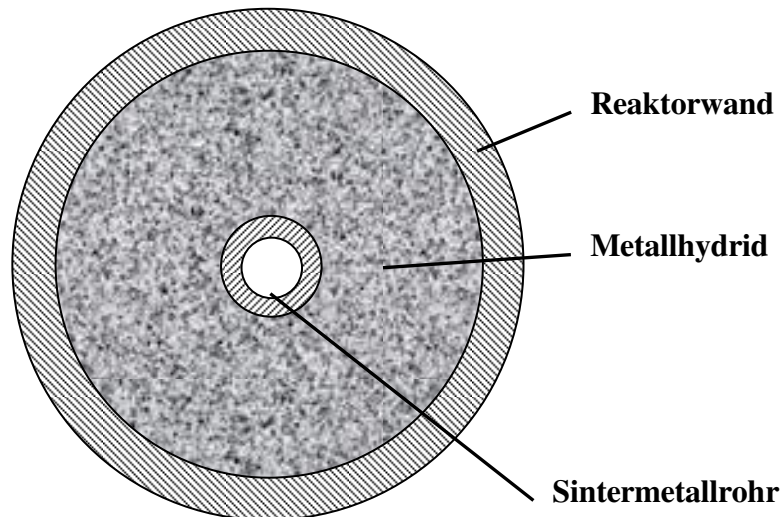


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der Simulationsgeometrie

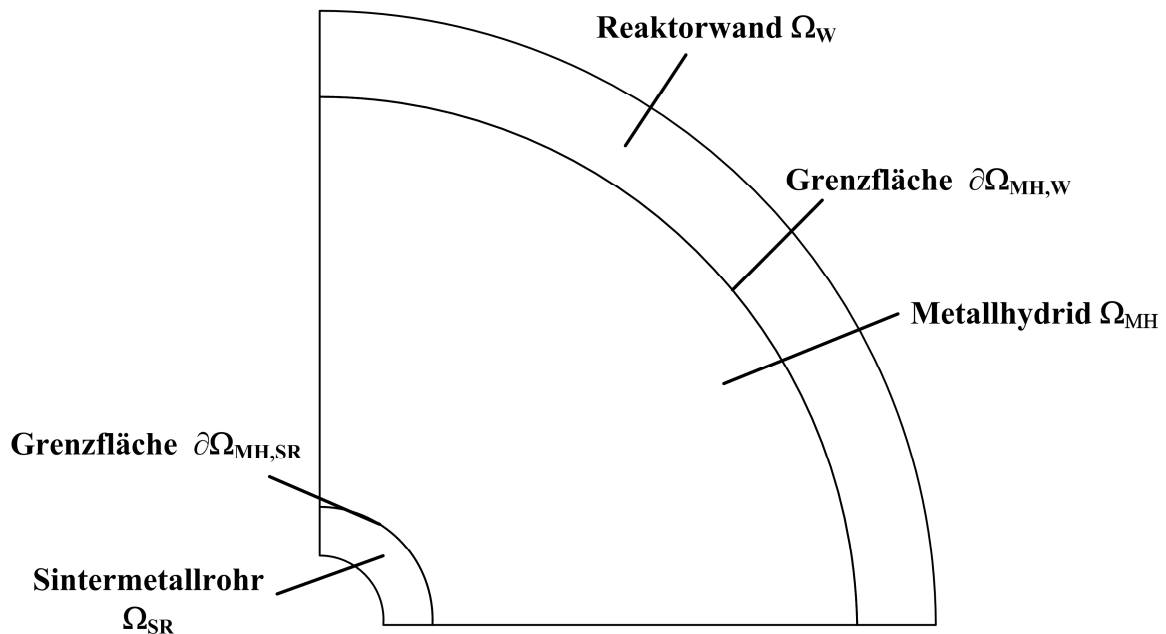


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung des verwendeten Reaktorsegmentes

Um die Simulationsberechnungen in einem angemessenen Zeitrahmen durchführen zu können, sollte der Rechenraum bei Ausnutzung der Doppelsymmetrie nur auf ein Viertel des Reaktors betrachtet werden. Dabei bezeichnet Ω_i die 2D-Domänen der Geometrie und $\partial\Omega_{i,j}$ den Rand des Gebiets der entsprechenden Domäne.

Die betrachteten Berechnungsgebiete werden in folgende Domänen unterteilt:

- Metallhydrid Ω_{MH}
- Reaktorwand Ω_w
- Sintermetallrohr Ω_{SR}

In jeder einzelnen Domäne lassen sich die Modellgleichungen aus den in Kapitel 4 vorgestellten Bilanzen ableiten. Die mathematische Formulierung der Modellgleichungen stellt sich dabei wie folgt dar:

Bilanzen in Ω_{MH} :

Massenbilanz:

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle = - \langle \dot{m} \rangle \quad (7-1)$$

$$\frac{\partial (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_{MeH}}{\partial t} = \langle \dot{m} \rangle \quad (7-2)$$

Beladungsgleichung:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{dX}{dt} (w_{\max} - w_{\min}) \quad (7-3)$$

Impulsbilanz (Darcy-Gesetz):

$$\nabla p = - \frac{\eta}{K_{eff}} \langle \mathbf{u} \rangle \quad (7-4)$$

Energiebilanz:

$$\left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{p,f} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_{MeH} c_{p,MeH} \right] \frac{\partial \langle T \rangle_m}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle \mathbf{u} \rangle \langle T \rangle_m = \nabla \cdot \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle_m + (1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_{MeH} \quad (7-5)$$

Bilanzen in Ω_w :

Energiebilanz:

$$\rho_{RW} c_{p,RW} \frac{\partial T_{RW}}{\partial t} = \nabla \cdot \lambda_{RW} \nabla T_{RW} \quad (7-6)$$

Bilanzen in Ω_{SR} :

Massenbilanz:

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho \rangle_f}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f \langle \mathbf{u} \rangle = 0 \quad (7-7)$$

Impulsbilanz (Darcy-Gesetz):

$$\nabla p = - \frac{\eta}{K_{SR}} \langle \mathbf{u} \rangle \quad (7-8)$$

Energiebilanz:

$$\left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{p,f} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_{SR} c_{p,SR} \right] \frac{\partial \langle T_{SR} \rangle_m}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle \mathbf{u} \rangle \langle T_{SR} \rangle_m = \nabla \cdot \lambda_{eff} \nabla \langle T_{SR} \rangle_m \quad (7-9)$$

Mit dem Absorptions- bzw. Desorptionsvorgang liegt ein Quelle/Senke-Term in Massen- und Energiebilanzen vor. Dabei tritt ein Massenübergang zwischen gasförmiger und fester Phase auf, der mit einer Bilanz für jede der beiden Phasen (Gleichungen 7-1 und 7-2) formuliert werden muss. Das Vorzeichen der Massenquelle bzw. -senke $\langle \dot{m} \rangle$ ist positiv bei der Absorption und negativ bei der Desorption. Die auf Volumen und Zeiteinheit bezogene absorbierte bzw. desorbierte Menge an Wasserstoff $\langle \dot{m} \rangle$ ist durch Gleichung 7-10 gegeben:

$$\langle \dot{m} \rangle = \frac{dX}{dt} (w_{\max} - w_{\min}) \langle \rho \rangle_{MeH,0} (1 - \varepsilon) \quad (7-10)$$

Der Term $(1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_{MeH}$ in der Energiegleichung beschreibt die frei werdende bzw. benötigte Wärmeenergie und lässt sich durch folgende Beziehung berechnen:

$$(1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_{MeH} = \langle \dot{m} \rangle \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \quad (7-11)$$

Der Vergleich des ermittelten Gleichgewichtsdrucks p_{Gl} mit dem aktuellen Druck p liefert eine Aussage, ob es sich bei der Berechnung um einen Absorptions- oder Desorptionsvorgang handelt. Diese beiden Gleichungen können unter Verwendung eines logischen Ausdrucks wie folgt ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \langle \dot{m} \rangle = & \frac{dX_{Abs}}{dt} (w_{max} - w_{min}) \langle \rho \rangle_{MeH,0} (1 - \varepsilon) (p > p_{Gl,Abs}) \\ & - \frac{dX_{Des}}{dt} (w_{max} - w_{min}) \langle \rho \rangle_{MeH,0} (1 - \varepsilon) (p < p_{Gl,Des}) \end{aligned} \quad (7-12)$$

$$(1 - \varepsilon) \langle \dot{Q} \rangle_{MeH} = \langle \dot{m} \rangle_{Abs} \frac{\Delta H_{Abs}}{M_{H_2}} (p > p_{Gl,Abs}) + \langle \dot{m} \rangle_{Des} \frac{\Delta H_{Des}}{M_{H_2}} (p < p_{Gl,Des}) \quad (7-13)$$

Die vollständige Beschreibung von Transportprozessen durch partielle Differentialgleichungen erfordert noch die Formulierung von Rand- und Anfangsbedingungen im gesamten Berechnungsgebiet.

Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen beschreiben die Feldgrößen zum Zeitpunkt $t = 0$. Zu Beginn der Berechnung geht das Modell von einer vorgegebenen Beladung, Temperatur, Druck und Dichte des Metallhydrids aus.

$$w(t = 0) = w_0 \quad (7-14)$$

$$T(t = 0) = T_0 \quad (7-15)$$

$$p(t = 0) = p_0 \quad (7-16)$$

$$\rho_{MeH}(t = 0) = \rho_{MeH,0} \quad (7-17)$$

Randbedingungen

Am Wasserstoffeintritt des Sintermetallrohrs wird ein konstanter Druck p_E angenommen, der dem Anfangsdruck im Reaktor p_0 entspricht. Die Gleichung 7-18 gibt den Druck am Wasserstoffeintritt des Sintermetallrohrs vor.

$$p = p_{Ein} = p_0 \quad (7-18)$$

Da das Temperaturfeld am Wasserstoffeintritt des Sintermetallrohrs nicht vollständig a priori vorhersagbar ist, kann die zutreffende Randbedingung für die Energiebilanz nur dann geklärt werden, wenn eine weitgehend unverfälschte Messung der Gas- und Feststofftemperatur am Wasserstoffeintritt des Sintermetallrohrs durchgeführt wird. Die Randbedingung für das Temperaturfeld wird hier als Vereinfachung durch einen Temperaturgradient in Normalenrichtung am Rand angenähert.

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{SR} \nabla \langle T_{SR} \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T_{SR} \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = \alpha_{SR,a} \left(T_{Wärmeträger} - \langle T_{SR} \rangle_m \right) \quad (7-19)$$

An der Grenzfläche zwischen Metallhydridschüttung und Reaktorwand $\partial\Omega_{MH,W}$ bzw. zwischen Metallhydridschüttung und Sintermetallrohr $\partial\Omega_{MH,SR}$ wird der Wärmeübergang mit einer Wärmeübergangszahl (α_w -Modell) beschrieben, was zu den Randbedingungen 7-20 und 7-23 führt.

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_f \nabla \langle T \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = \alpha_{RW,i} \left(T_{RW} - \langle T \rangle_m \right) \quad (7-20)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{RW} \nabla T_{RW} \right) = \alpha_{RW,i} \left(\langle T \rangle_m - T_{RW} \right) \quad (7-21)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_f \nabla \langle T \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = \alpha_{SR,i} \left(\langle T_{SR} \rangle_m - \langle T \rangle_m \right) \quad (7-22)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{SR} \nabla \langle T_{SR} \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T_{SR} \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = \alpha_{SR,i} \left(\langle T \rangle_m - \langle T_{SR} \rangle_m \right) \quad (7-23)$$

An der äußeren Reaktorwand beschreibt die nachstehende Randbedingung den Wärmeübergang zum Wärmeträgerfluid.

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{RW} \nabla T_{RW} \right) = \alpha_{RW,a} \left(T_{Wärmeträger} - T_{RW} \right) \quad (7-24)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{RW,a}$ kann je nach Art des Wärmeträgers und dessen Strömungsführung mithilfe der im VDI-Wärmeatlas [102] vorgeschlagenen Formeln bestimmt werden.

Da an der Reaktorwand die Wandhaftbedingung gilt, sind dort auch keine Flüsse über die Wand vorhanden. Gleichung 7-25 setzt die Geschwindigkeit $\langle \mathbf{u} \rangle$ an der Reaktorwand auf 0.

$$\langle \mathbf{u} \rangle = 0 \quad (7-25)$$

An der Symmetrieebene $x = 0$ und $y = 0$ sind die Symmetrie-Randbedingungen 7-26 und 7-29 zu erfüllen, da keinerlei Wärme- und Stofftransport über die Symmetrieachse erfolgen soll.

$$-\mathbf{n} \cdot \langle \mathbf{u} \rangle = 0 \quad (7-26)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-k_f \nabla \langle T \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = 0 \quad (7-27)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-k_{RW} \nabla T_{RW} \right) = 0 \quad (7-28)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-k_{SR} \nabla \langle T_{SR} \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T_{SR} \rangle_m \langle \mathbf{u} \rangle \right) = 0 \quad (7-29)$$

In COMSOL stehen einige Pakete zur Implementation der Modellgleichungen zur Verfügung. Unter Zuweisung der folgenden für das Problem angepassten Module (Name des Moduls in COMSOL in kursiver Schrift) werden die oben beschriebenen Modellgleichungen implementiert:

- Beschreibung der Massen- und Impulsbilanz für die gasförmige Phase in Gleichungen 7-1, 7-4, 7-7, 7-8 (*Darcy-Gesetz*)
- Berechnung des Beladungsfortschritts in Gleichung 7-3 (*PDE – Allgemeine Form*)
- Beschreibung der Massenbilanz für die feste Phase in Gleichung 7-2 (*PDE – Allgemeine Form*)
- Beschreibung der Energiebilanz für das poröse Medium in Gleichungen 7-5 und 7-9 (*Konvektion und Wärmeleitung*)
- Beschreibung der Energiebilanz für die Reaktorwand in Gleichung 7-6 (*Wärmeleitung*)

Das Modul *Darcy-Gesetz* verbindet die Massenbilanz für die gasförmige Phase und die Darcy-Gleichung. Da das Modul von *Konvektion und Wärmeleitung* nur die Bilanz für eine Phase aufstellt, muss der Transient-Term modifiziert werden, um in der gemittelten Energiegleichung

den Term $\left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{p,f} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_{MeH} c_{p,MeH} \right]$ bzw. $\left[\varepsilon \langle \rho \rangle_f c_{p,f} + (1 - \varepsilon) \langle \rho \rangle_{SR} c_{p,SR} \right]$ für das

Einphasenmodell zu berücksichtigen.

Das verwendete Programmsystem COMSOL ist in der Lage, die ausgewählten Module miteinander zu koppeln.

7.1.2 Implementierung der Modelle für gekoppelte Reaktoren

Ein besonderer Schwerpunkt bei der Implementierung der Simulationsmodelle für gekoppelte Reaktoren liegt auf den Randbedingungen an der Grenzfläche der beiden Reaktoren und Verbindungsrohre, an der Stoff-, Impuls- und Wärmeübertragung stattfindet.

Aufgrund der hier verwendeten gewählten Modellvorstellung mit einem zweidimensionalen Modell, wie in Abbildung 7-1 dargestellt, ist eine genauere Berücksichtigung der dynamischen Kopplung an den gemeinsamen Grenzflächen zwischen den beiden Reaktoren und den Verbindungsrohren nicht möglich. Als einfachste Kopplungsbedingung wird hier angenommen, dass an den gemeinsamen Grenzflächen $\partial\Omega_{MHAB}$ von Reaktor A und Reaktor B (Abbildung 7-3) Randbedingungen definiert sind, wodurch Reaktor A and Reaktor B verbunden werden.

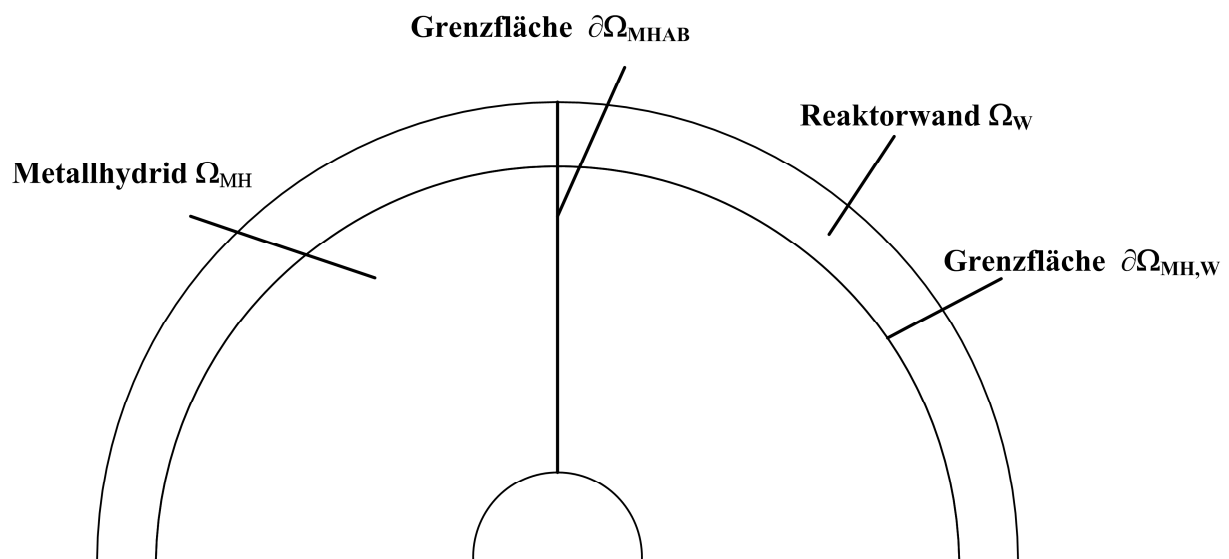


Abbildung 7-3: Schematische Darstellung des verwendeten Reaktorsegmentes der gekoppelten Reaktoren

Die Kopplung der beiden Reaktoren wird durch eine Kontinuität des Druckes entlang der gemeinsamen Grenzflächen $\partial\Omega_{MHAB}$ hergestellt und lautet:

$$p_A = p_B \quad (7-30)$$

Die Aussage über die Randbedingung für die Energiebilanz an den Grenzflächen zwischen Sintermetallrohr und Metallhydridschüttung konnte aber nicht ohne Berücksichtigung einer weitgehend unverfälschten Messung der Wasserstoff- und der Sintermetallrohrtemperatur

getroffen werden. Eine genauere Berücksichtigung der bestehenden Kopplung des Temperaturfeldes an den Grenzflächen zwischen Sintermetallrohr und Metallhydridschüttung ist mit dem hier eingesetzten zweidimensionalen Modell nicht möglich. Um diese Problematik zu umgehen, wird die Wärmeübertragung an den genannten Grenzflächen nicht berücksichtigt. Stattdessen werden an der Grenzfläche zwischen der Metallhydridschüttung und dem Sintermetallrohr folgende Randbedingungen angewendet:

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{j,f} \nabla \langle T_j \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T_j \rangle_m \langle \mathbf{u}_j \rangle \right) = \alpha_{SR,i} \left(T_{\text{Wärmeträger},j} - \langle T_j \rangle_m \right) \quad (7-31)$$

Bei der Durchführung der Simulationen hat sich herausgestellt, dass eine derart gute Übereinstimmung nur durch die Berücksichtigung der Temperatur des jeweiligen Wärmeträgers zu erzielen war.

Da entlang der gemeinsamen Grenzflächen $\partial\Omega_{\text{MHAB}}$ keinerlei Wärmetransport über die Symmetrieachse erfolgen soll, sind die folgenden Randbedingungen zu erfüllen.

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{j,f} \nabla \langle T_j \rangle_m + \langle \rho \rangle_f c_{p,f} \langle T_j \rangle_m \langle \mathbf{u}_j \rangle \right) = 0 \quad (7-32)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \left(-\lambda_{RW,j} \nabla T_{RW,j} \right) = 0 \quad (7-33)$$

Die anderen Rand- und Anfangsbedingungen bleiben so wie bei der Modellierung für einen Einzelreaktor.

7.2 Simulationsergebnisse für einen Einzelreaktor

Zur Verifikation des Reaktorsmodells anhand den gemessenen Temperaturen und Beladungen wird ein Vergleich zwischen den Resultaten der entsprechenden Experimente und den Simulationsergebnissen vorgenommen. Anschließend soll der Einfluss verschiedener Parameter auf das Reaktionsverhalten untersucht werden.

7.2.1 Vergleich Simulation – Experiment

Für die Durchführung der Simulation wird ein Reaktorrohr mit einem Außendurchmesser von 33,7 mm bei einer Wanddicke von 2 mm sowie einem Außendurchmesser des Sinterrohres von 6 mm nachgebildet. In den Simulationen bzw Experimenten liegt keine Startbeladung vor.

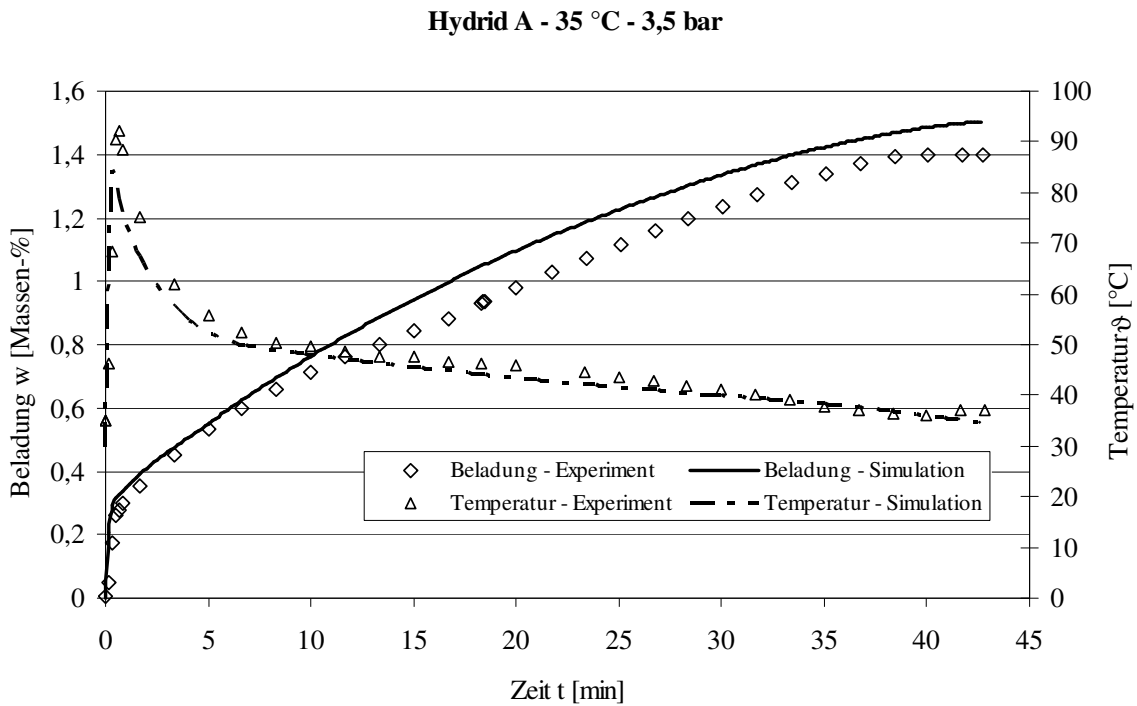


Abbildung 7-4: Vergleich Simulation und Experiment für die Absorption in Hydrid A bei Temperatur $\vartheta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, Wasserstoffdruck $p = 3,5 \text{ bar}$

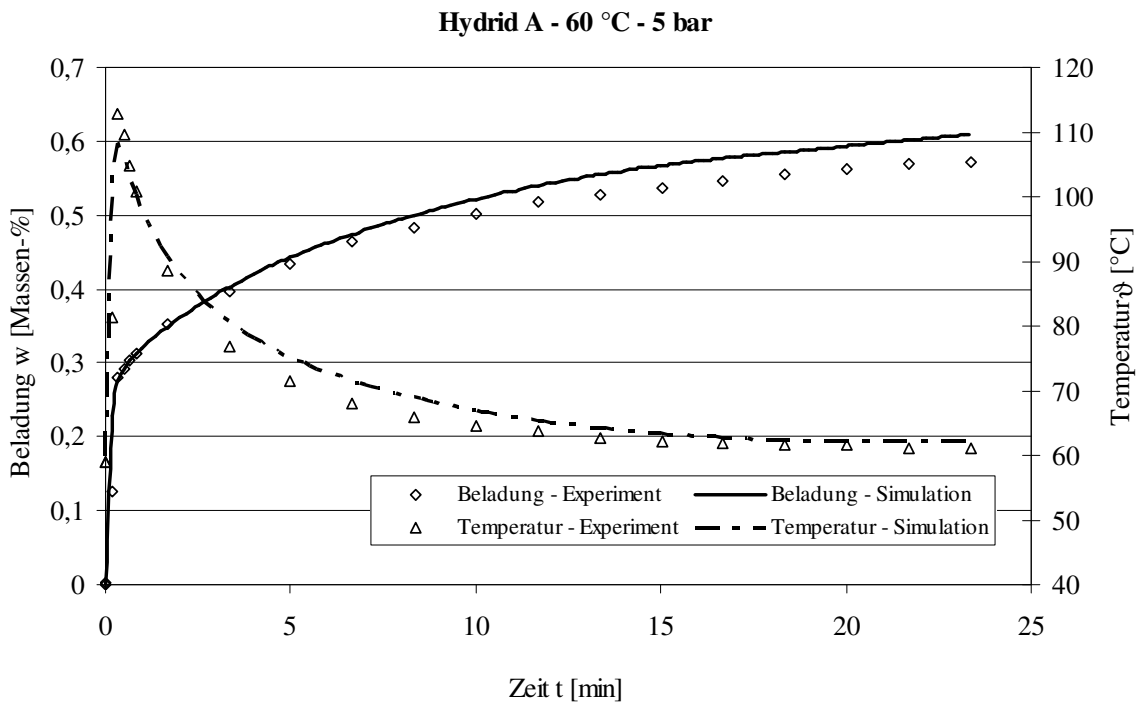


Abbildung 7-5: Vergleich Simulation und Experiment für die Absorption in Hydrid A bei Temperatur $\vartheta = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, Wasserstoffdruck $p = 5 \text{ bar}$

Die Abbildungen 7-4 und 7-5 zeigen einen Vergleich von Simulation und Experiment für die Absorption in Hydrid A bei einer Temperatur von 35 °C und einem angelegten Druck von 3,5 bar sowie bei einer Temperatur von 60 °C und einem angelegten Druck von 5 bar.

Zu Beginn sind die mittleren Beladungen nahezu identisch und ab 0,5 Massen-% wird die Abweichung zwischen der berechneten Beladung und den Messergebnissen größer. Die simulierten Temperaturmaxima liegen zu Beginn der Absorption unter den experimentell ermittelten Werten. Mit zunehmenden mittleren Beladungen unterscheiden sich die gemessenen und die simulierten mittleren Temperaturen nur unwesentlich voneinander.

In Abbildungen 7-6 und 7-7 sind die gemessenen mittleren Beladungen und Temperaturen im Vergleich zu den simulierten Werten für die Absorption in Hydrid B bei einer Temperatur von 5 °C und einen angelegten Druck von 3 bar sowie bei einer Temperatur von 20 °C und einem angelegten Druck von 5 bar dargestellt.

Zu Beginn der Absorption erfasst die Simulation der mittleren Beladung die experimentellen Kurven gut, liegt jedoch nach 0,9 Massen-% leicht oberhalb der experimentellen Daten. Für die Absorption bei einer Temperatur von 5 °C und einem angelegten Druck von 3 bar zeigt sich auch hier, dass die simulierten Temperaturmaxima zu Beginn der Absorption unter den experimentell ermittelten Werten liegen. Mit zunehmenden mittleren Beladungen unterscheiden sich die gemessenen und simulierten mittleren Temperaturen aber nur unwesentlich voneinander. Für die Absorption bei einer Temperatur von 20 °C und einem angelegten Druck von 5 bar ist die Übereinstimmung zwischen den simulierten Werten und experimentell gemessenen Werten ausgezeichnet.

Die in Abbildungen 7-4 bis 7-7 dargestellten Ergebnisse zeigen eine gute Korrelation zwischen Simulation und Experiment. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Abweichungen erklären lassen aus der physikalischen Modellierung der Konzentrations-Druck-Isothermen und, zumindest teilweise, aus der Versuchsdurchführung. Die bei der Simulation erreichbare Maximalbeladung wird stark von der Modellierung der Konzentrations-Druck-Isothermen beeinflusst. Bei den Experimenten war die Wärmeträgertemperatur nicht konstant, besonders bei hohen Reaktionsraten. Dennoch kann die Übereinstimmung zwischen realen und simulierten Werten hier allgemein als gut eingestuft werden. Das Modell kann damit für weitere Simulationen verwendet werden.

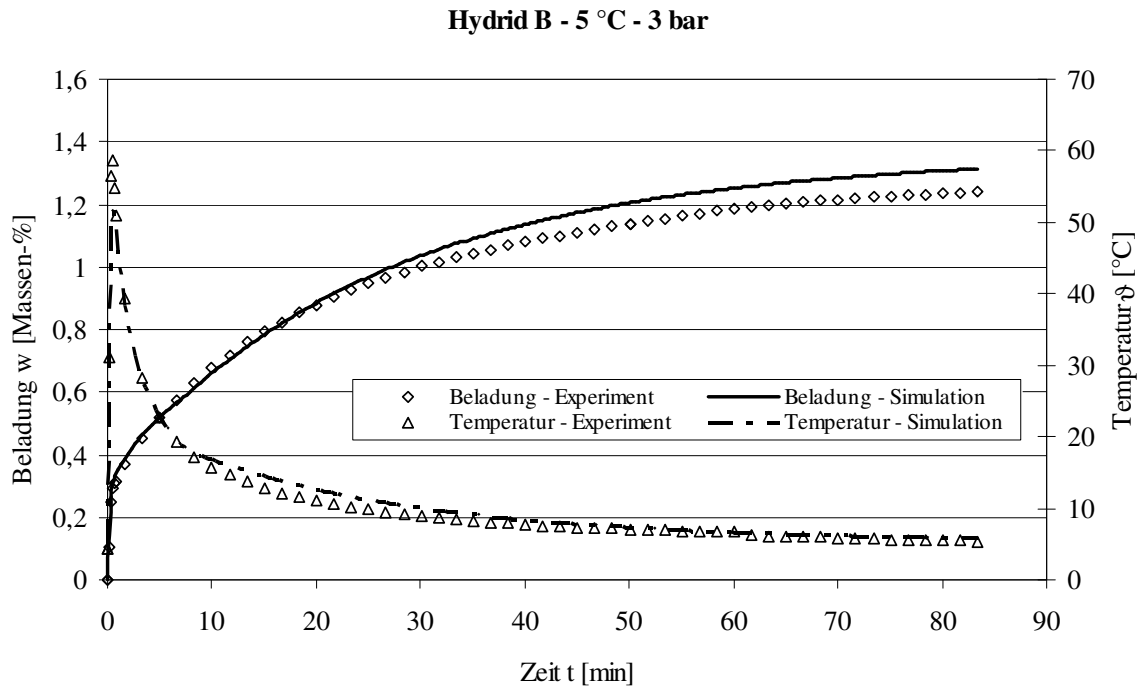


Abbildung 7-6: Vergleich Simulation und Experiment für die Absorption in Hydrid B bei Temperatur $\vartheta = 5 \text{ °C}$, Wasserstoffdruck $p = 3 \text{ bar}$

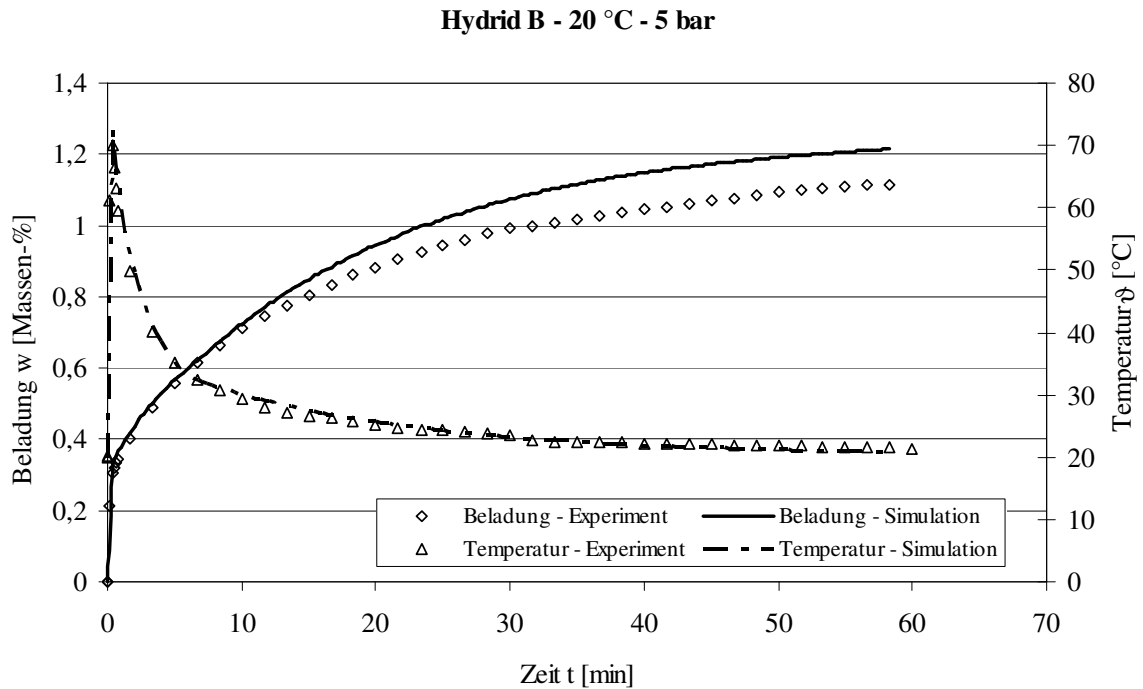


Abbildung 7-7: Vergleich Simulation und Experiment für die Absorption in Hydrid B bei Temperatur $\vartheta = 20 \text{ °C}$, Wasserstoffdruck $p = 5 \text{ bar}$

7.2.2 Variation der Reaktorgeometrie

Der Reaktordurchmesser ist für die Anwendung bei den Metallhydrid-Sorptionsanlagen von besonderer Bedeutung. In der Simulationen wird der zu untersuchende Außendurchmesser von Reaktor A und von Reaktor B in einem Bereich zwischen 20 und 80 mm variiert.

Die erforderliche Wanddicke s_R des Reaktorrohrs wird nach dem AD-Regelwerk (AD-B1) mit der Gleichung 7-34 berechnet:

$$s_R = \frac{p_i D_a}{20 \frac{K_{0,2}}{S} + p_i} \quad (7-34)$$

Für die Berechnung wird von einer Berechnungstemperatur von 100 °C und von einem Berechnungsdruck von 60 bar ausgegangen. Der Sicherheitsbeiwert S wird zu 1,5 festgelegt.

Für die Berechnungstemperatur von $\vartheta = 100$ °C gilt der Festigkeitskennwert $K_{0,2} = 185 \frac{N}{mm^2}$.

Die Wanddicke der berechneten Reaktorrohre mit den Durchmessern 20, 30 und 40 mm wird statt mit dem in den AD-Regelwerk genannten Mindestwanddicken von 2 mm auf 1 mm gesetzt.

Abbildungen 7-8 bis 7-10 zeigen, wie sich die Variationen des Reaktordurchmessers auf den zeitlichen mittleren Beladungs- und den Temperaturverlauf auswirken. Es ist zu ersehen, dass der Reaktordurchmesser einen großen Einfluss auf die Beladungsgeschwindigkeit hat. Mit zunehmendem Reaktordurchmesser nimmt also auch die Beladungsdauer zu. Während ein mit Hydrid A befüllter Reaktor mit einem Reaktordurchmesser von 20 mm bis zum Erreichen von 1,2 Massen-% 83 Minuten benötigt, wird die gleiche Beladung beim Reaktor mit einem Reaktordurchmesser von 80 mm erst in 466 Minuten erreicht. Dieses Verhalten, dass mit steigendem Reaktordurchmesser die Beladungsdauer zunimmt, tritt auch bei einem mit Hydrid B befüllten Reaktor auf. Der zunehmende Reaktordurchmesser bewirkt auch eine steigende Tendenz der Temperaturmaxima am Anfang der Beladung. Die Erhöhung des Reaktordurchmessers führt zwangsläufig zu einer Vergrößerung des Wärmeleitwegs, sodass die entsprechenden mittleren Reaktortemperaturen dadurch langsamer abnehmen. Zusätzlich tritt noch ein anderer Effekt auf: Da eine steigende Temperatur einer Erhöhung des Gleichgewichtsdrucks und damit zu einer Verringerung der treibenden Druckdifferenz führen, bewirkt dann die Erhöhung des Reaktordurchmesser durch die frei werdende Reaktionswärme eine Selbsthemmung der Absorption.

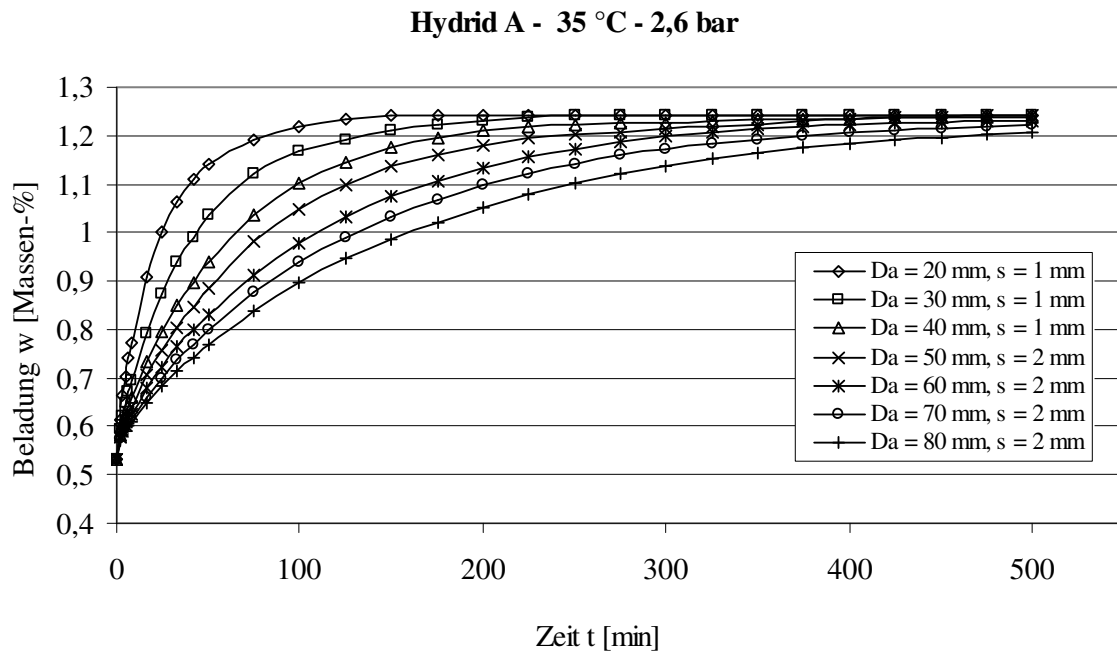


Abbildung 7-8: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 Massen-% bei Variation des Reaktordurchmessers

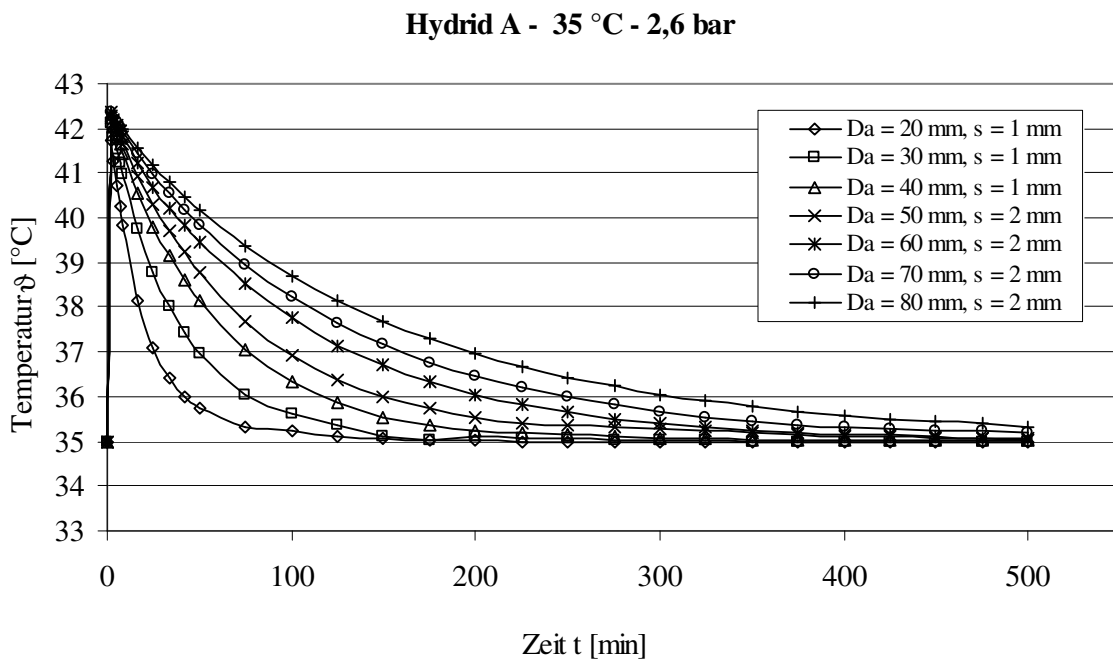


Abbildung 7-9: Simulationsergebnisse des zeitlichen Temperaturverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 Massen-% bei Variation des Reaktordurchmessers

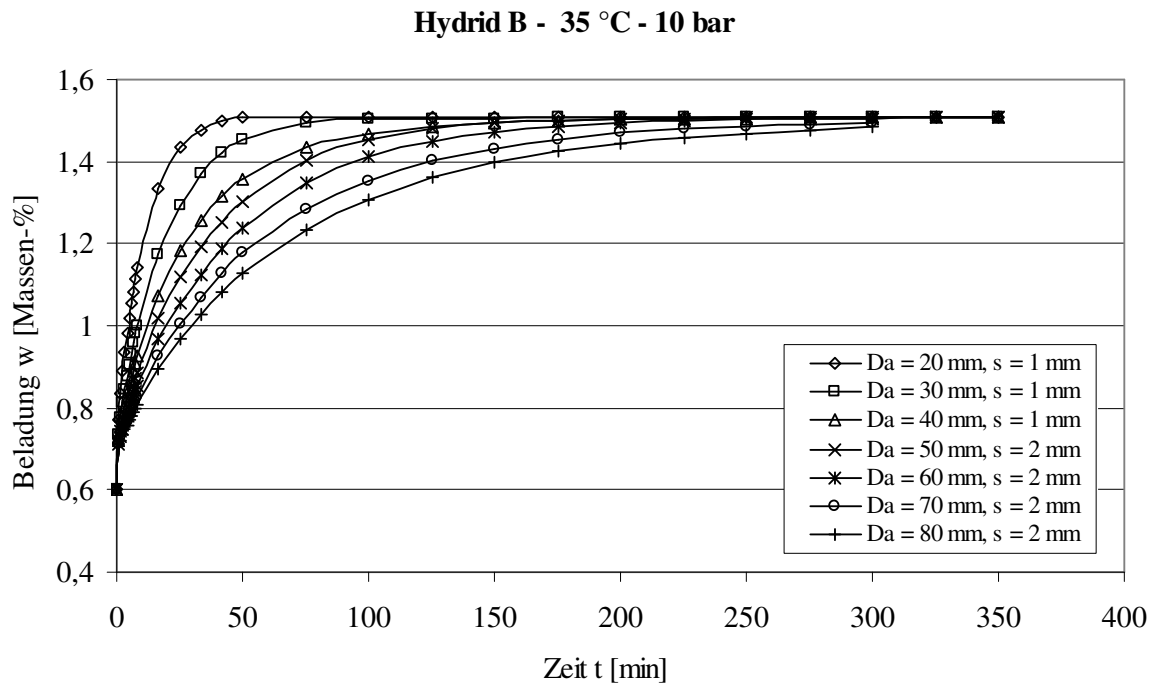


Abbildung 7-10: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Absorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 0,6 Massen-% bei Variation des Reaktordurchmessers

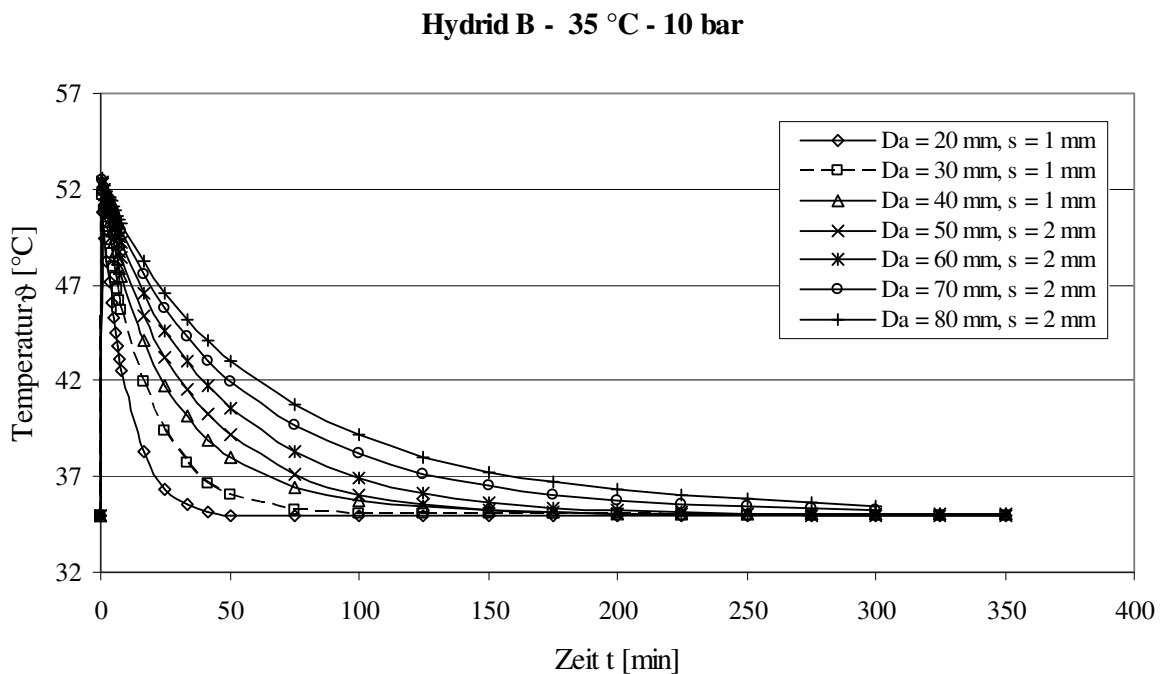


Abbildung 7-11: Simulationsergebnisse des zeitlichen Temperaturverlaufs während der Absorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 0,6 Massen-% bei Variation des Reaktordurchmessers

7.2.3 Variation des äußeren Wärmeübergangs

Die Abbildungen 7-12 bis 7-15 zeigen den Einfluss des äußeren Wärmeübergangs zwischen Wärmeträger und Reaktorwand auf den Verlauf der Absorption von Hydrid A bei einer Temperatur von 35 °C und einem angelegten Druck von 2,6 bar sowie den Verlauf der Absorption von Hydrid B bei einer Temperatur von 35 °C und einem angelegten Druck von 8 bar. Der Einfluss des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten wird hier durch Simulation eines Reaktorrohrs mit mit einem Außendurchmesser von 33,7 mm bei einer Wanddicke von 2 mm sowie einem Außendurchmesser des Sinterrohrs von 6 mm untersucht.

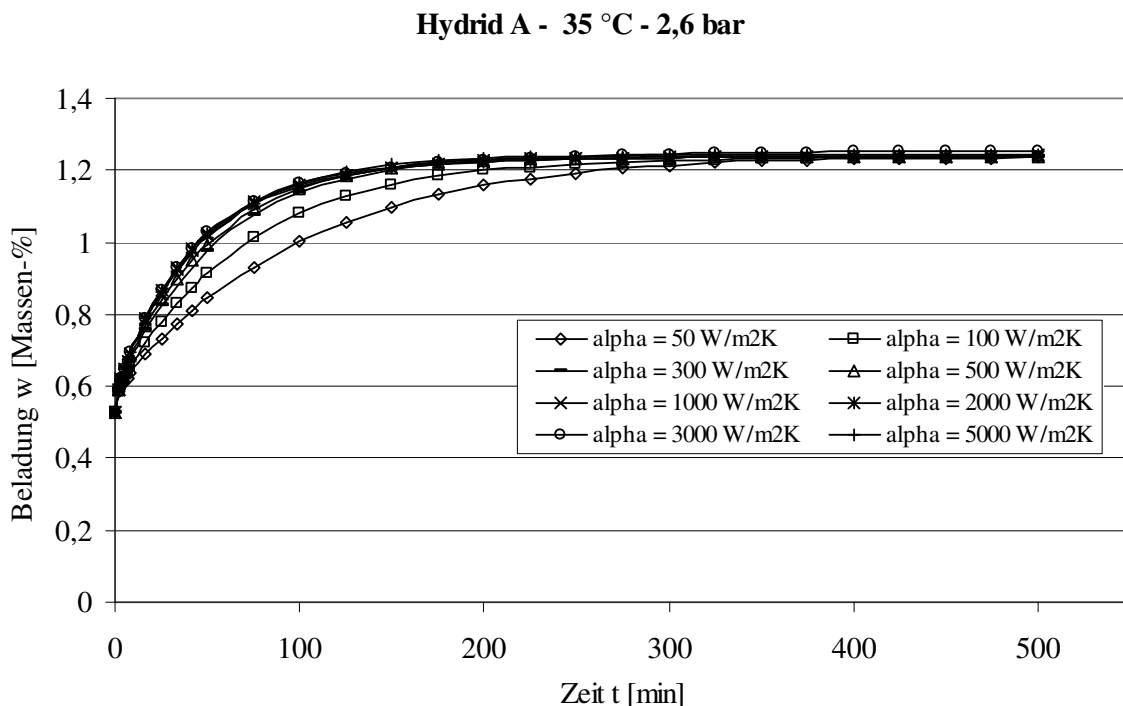


Abbildung 7-12: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 Massen-% bei Variation des äußeren Wärmeübergangs

Die Abbildung 7-12 zeigt die Simulation der mittleren Beladung über die Zeit während der Absorption von Hydrid A. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der äußeren Wärmeübergangskoeffizienten über 300 W/m²K keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Beladungszeit bewirkt.

Die Abbildung 7-13 zeigt den zugehörigen Temperaturverlauf. Ab einem äußeren Wärmeübergangskoeffizienten über 300 W/m²K ändert sich der zeitliche Temperaturverlauf nicht mehr wesentlich, da der gesamte Wärmetransport in diesem Fall von dem inneren Kontaktwiderstand zur Reaktorwand begrenzt wird.

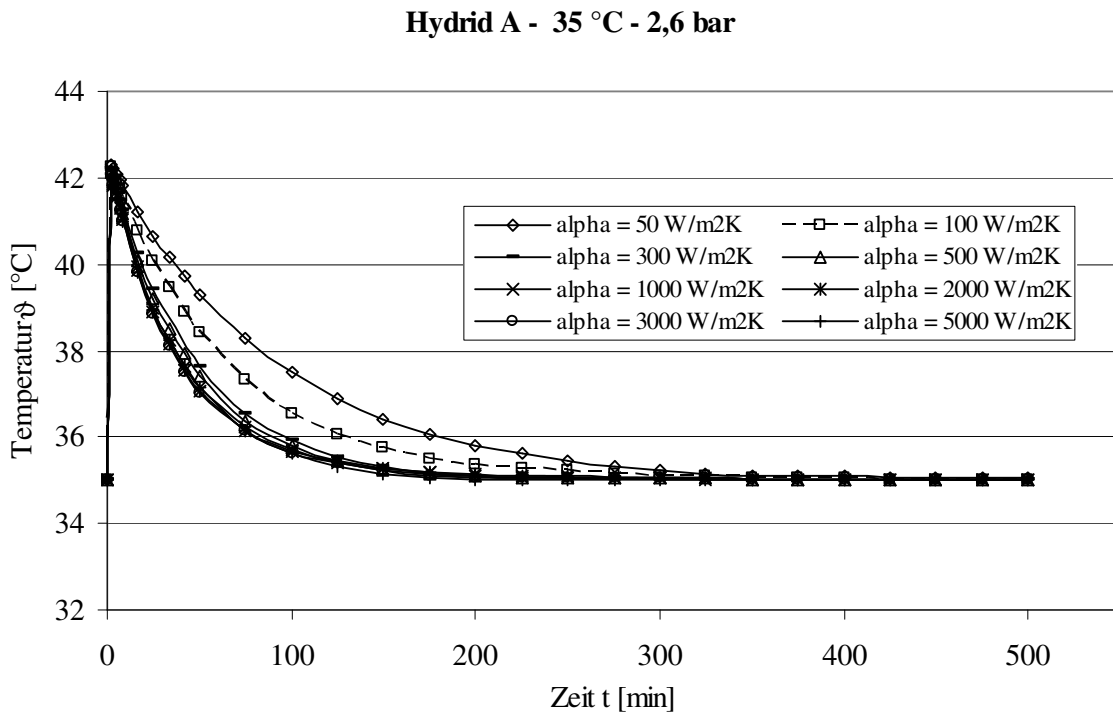


Abbildung 7-13: Simulationsergebnisse des zeitlichen Temperaturverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 bei Variation des äußeren Wärmeübergangs

Die Abbildung 7-14 zeigt die Simulation der mittleren Beladung über die Zeit während der Absorption von Hydrid B. Auch hier ergibt sich durch Erhöhung der äußeren Wärmeübergangskoeffizienten über $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ kein wesentlicher Einfluss mehr auf die Beladungszeit.

Der entsprechende Verlauf für die mittlere Temperatur ist in Abbildung 7-15 dargestellt. Ab einen äußeren Wärmeübergangskoeffizienten über $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ ändert sich auch der zeitliche Temperaturverlauf nicht mehr wesentlich.

Generell kann festgestellt werden, dass bis ca. $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ die Wärmeübergangskoeffizienten sehr stark die Absorptionszeit beeinflussen, eine weitere Erhöhung der Wärmeübergangskoeffizienten führt zu keiner sichtbaren Verkürzung der Absorptionszeit. Hier zeigt sich, dass der äußere Wärmeübergang verfahrenstechnisch ohne großen Aufwand optimiert werden kann. Aus diesen Ergebnissen der Simulation lassen sich insofern Aussagen bestätigen, die in früheren Arbeiten [34, 43, 55] getroffen wurden.

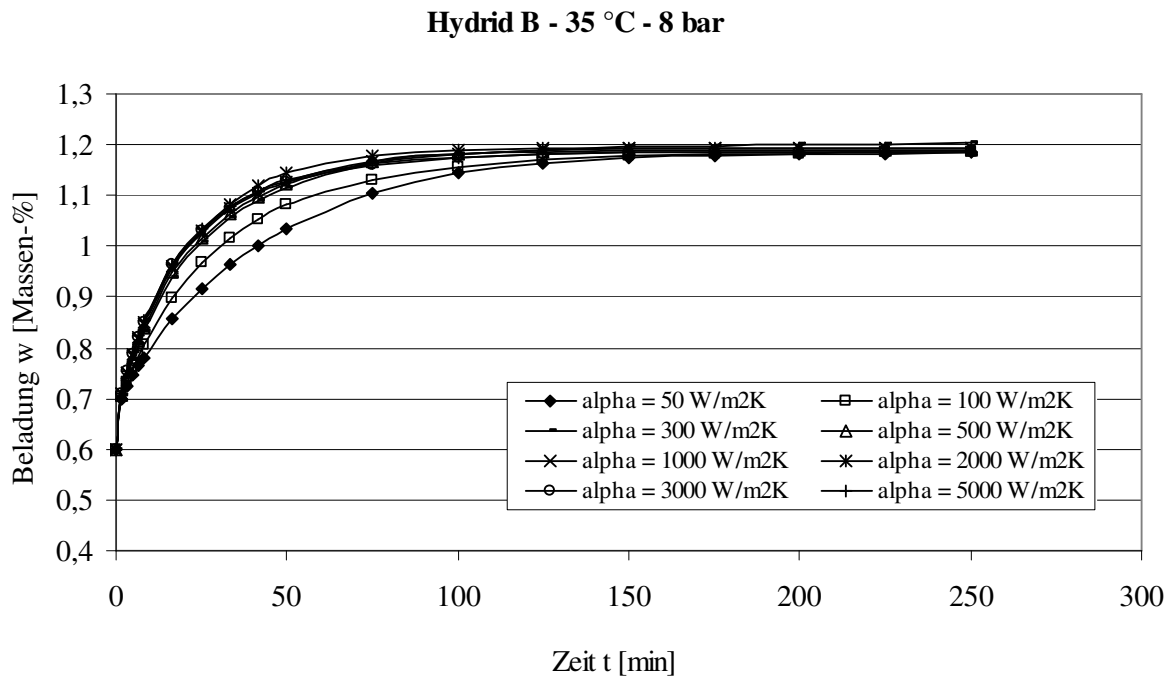


Abbildung 7-14: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Desorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 0,6 Massen-% bei Variation des äußeren Wärmeübergangs

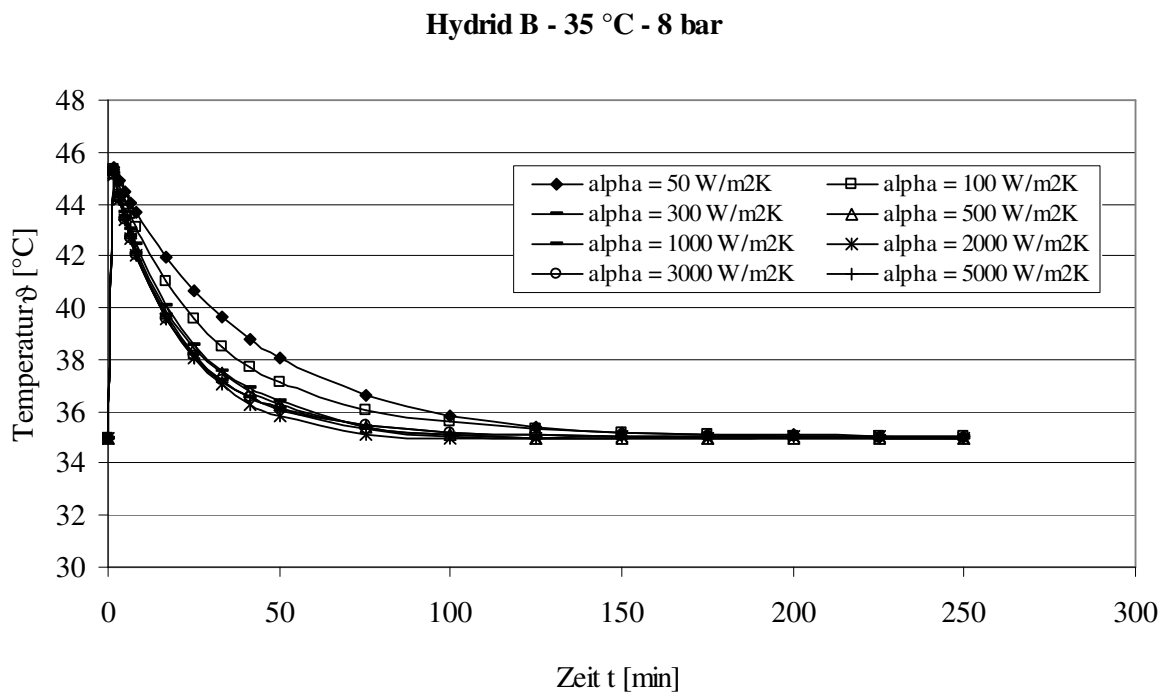


Abbildung 7-15: Simulationsergebnisse des zeitlichen Temperaturverlaufs während der Desorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 0,6 Massen-% bei Variation des äußeren Wärmeübergangs

7.2.4 Reaktor mit innen liegenden Rippen

Zur Verbesserung des Beladungsverhaltens eines Metallhydridreaktors werden in der Literatur [4, 33, 55] verschiedene Arten von Wärmeleitmatrizen vorgeschlagen. Als Beispiel werden in dieser Arbeit Reaktionsbetten mit inneren Rippen untersucht. Abbildung 7-16 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Reaktors. Insgesamt werden 8 Rippen mit einer Rippendicke von 2 mm aus austenitischem Stahl und Aluminium verwendet.

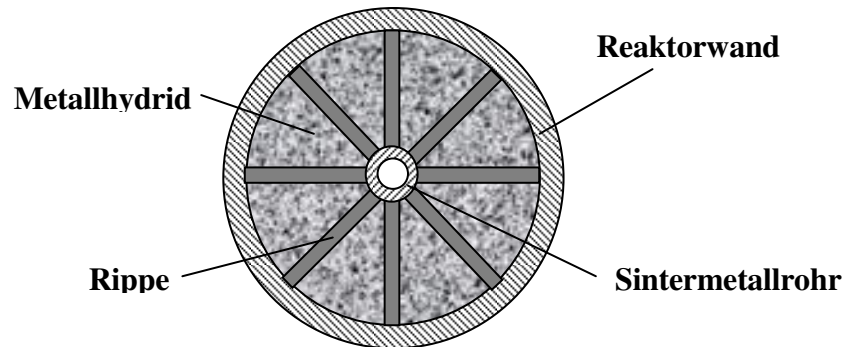


Abbildung 7-16: Schematische Darstellung eines Einzelrohrreaktors mit inneren Rippen

Der Einfluss der innen liegenden Rippen auf das Reaktorverhalten wird hier durch Simulation eines Reaktorrohrs mit einem Außendurchmesser von 33,7 mm bei einer Wanddicken von 2 mm sowie einem Außendurchmesser des Sinterrohrs von 6 mm untersucht.

In der Abbildung 7-17 ist der mittlere zeitliche Beladungsverlauf während einer Absorption von Hydrid A ohne und mit dem Einsatz von innen liegenden Rippen aus Stahl und Aluminium dargestellt. Die Absorption findet bei einem Beladungsdruck von 2,6 bar, einer Temperatur von 35 °C und einer Startbeladung von 0,53 Massen-% statt. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung von innen liegenden Rippen die Beladungsdauer deutlich gesenkt werden kann. Während ein Reaktor mit Rippen aus Aluminium bzw. Stahl die 95 %-igen Massenbeladung in weniger als 75 Minuten erreicht, braucht ein Reaktor ohne Rippen fast 157 Minuten. Bei der Verwendung von Aluminium als Rippenmaterial zeigen die Simulationsergebnisse nur eine geringe Verbesserung gegenüber der Verwendung von austenitischem Stahl als Rippenmaterial.

Der entsprechende Verlauf für die Temperatur ist in Abbildung 7-18 dargestellt. Nach einer Beladungszeit von 75 Minuten nähert sich die mittlere Temperatur des Reaktors mit Rippen aus Aluminium bzw. Stahl seiner Wärmeträgertemperatur von 35 °C. Für den Reaktor ohne Rippen wird zum Erreichen seiner Wärmeträgertemperatur von 35 °C eine Beladungszeit von ca. 175 Minuten benötigt.

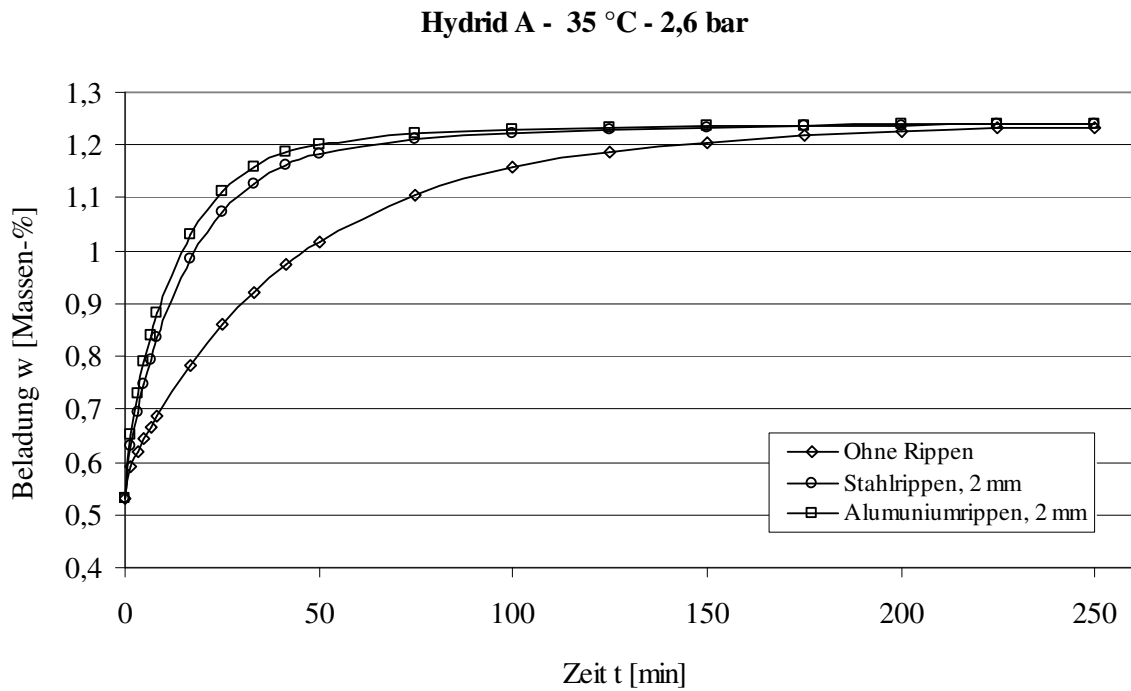


Abbildung 7-17: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 Massen-% ohne und mit verschiedenen innen liegenden Rippen

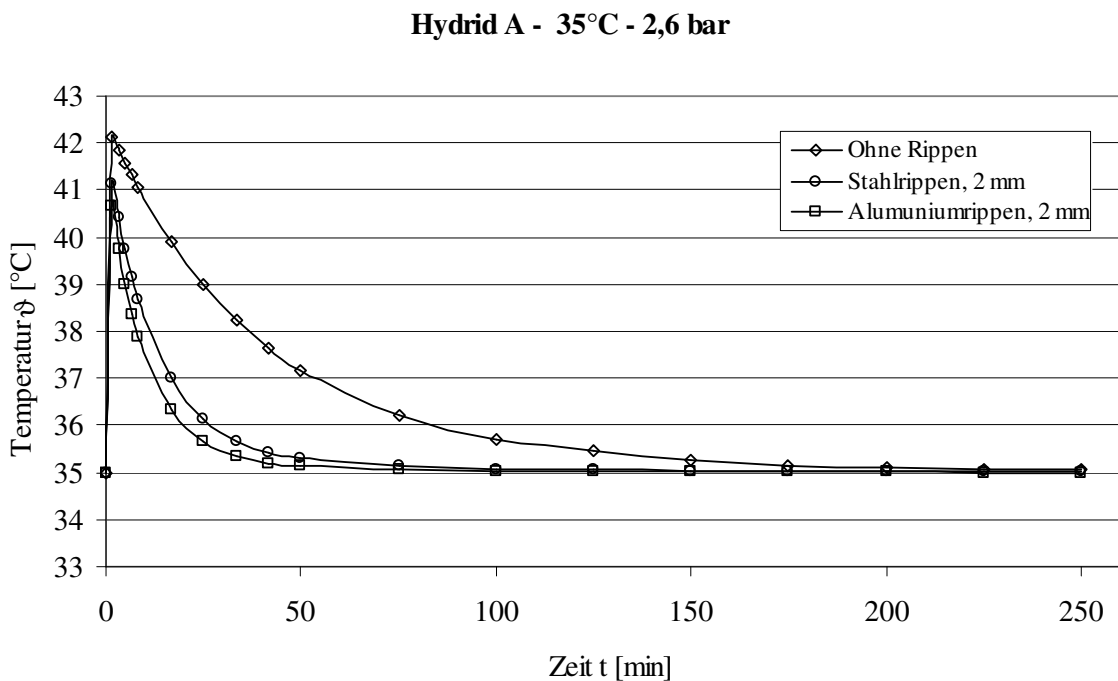


Abbildung 7-18: Simulationsergebnisse des zeitlichen Temperaturverlaufs während der Absorption von Hydrid A bei einer Startbeladung von 0,53 Massen-% ohne und mit verschiedenen innen liegenden Rippen

Die Abbildung 7-19 zeigt den mittleren zeitlichen Beladungsverlauf während einer Desorption von Hydrid B ohne und mit dem Einsatz von innen liegenden Rippen aus Stahl und Aluminium. Die Desorption findet bei einem Beladungsdruck von 2,6 bar, einer Temperatur von 20 °C und Startbeladung von 1,448 Massen-% statt. Durch die Verwendung von Rippen verringert sich auch hier die Beladungsdauer deutlich. Während ein Reaktor mit Rippen aus Aluminium bzw. Stahl eine Massenbeladung von 0,6 Massen-% in weniger als 50 Minuten erreicht, ergibt sich bei dem Reaktor ohne Rippen zur gleichen Zeit ein Wert von 0,75 Massen-%. Aluminium als Rippenmaterial bringt auch hier nur eine geringe Verbesserung gegenüber den Rippen aus austenitischem Stahl.

Der entsprechende Verlauf für die Temperatur ist in Abbildung 7-20 aufgetragen. Nach einer Desorptionszeit von 100 Minuten nähert sich die mittlere Temperatur des Reaktors mit Rippen aus Aluminium bzw. Stahl seiner Wärmeträgertemperatur von 20 °C. Für den Reaktor ohne Rippen wird zum Erreichen seiner Wärmeträgertemperatur von 20 °C eine Desorptionszeit von ca. 200 Minuten benötigt.

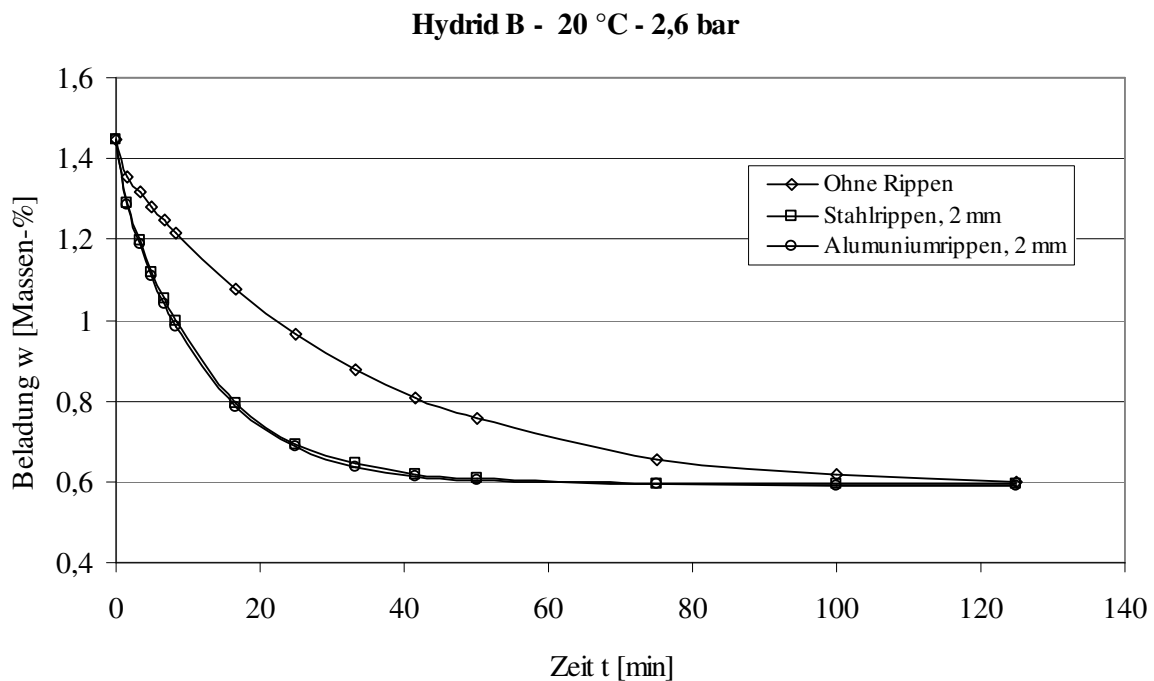


Abbildung 7-19: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Desorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 1,448 Massen-% ohne und mit verschiedenen innen liegenden Rippen

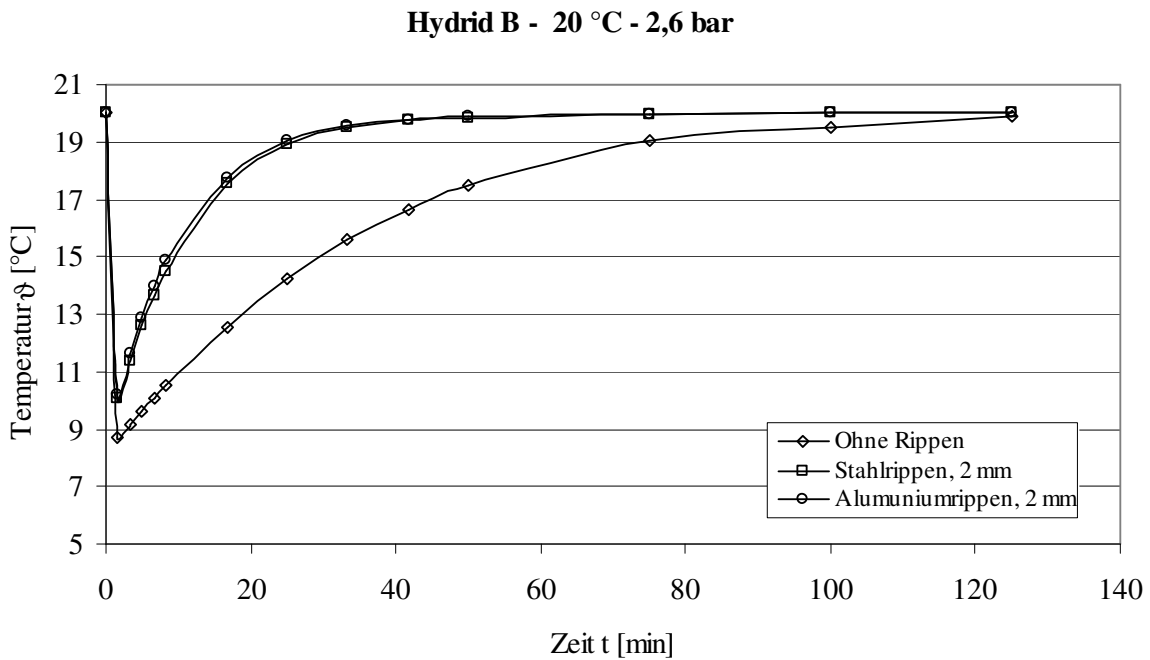


Abbildung 7-20: Simulationsergebnisse des zeitlichen Beladungsverlaufs während der Desorption von Hydrid B bei einer Startbeladung von 1,448 Massen-% ohne und mit verschiedenen innen liegenden Rippen

7.3 Simulationsergebnisse für das gekoppelte System

Im Folgenden sollen zunächst die Simulationsergebnisse für ein gekoppeltes System mit den Resultaten der im Kapitel 6.2.3 vorgestellten Experimente verglichen werden. Daran anschließend werden die Einflüsse des Massenverhältnisses von eingesetzten Hydriden, der Betriebstemperaturen und der Reaktordurchmesser auf das Reaktionsverhalten beschrieben.

In Abbildung 7-21 und 7-22 sind die gemessenen mittleren Beladungen und Temperaturen im Vergleich zu den erzielten Simulationsergebnissen während der Phase Wärmeeingabe bei den Temperaturen $\vartheta_A = 80 \text{ °C}$ und $\vartheta_U = 20 \text{ °C}$ dargestellt.

Der Vergleich zwischen den simulierten und gemessenen Beladungsverläufen zeigt eine gute Übereinstimmung. Die erzielte Endbeladung stimmt für die Absorption von Hydrid A gut überein. Für das Hydrid B liegt die simulierte Endbeladung leicht oberhalb der Messdaten.

Es zeigt sich auch, dass die simulierten und gemessenen mittleren Temperaturen nahezu identisch sind. Bis zu einer Reaktionszeit von circa 23 Minuten weisen die mittleren Temperaturen eine geringe Abweichung zu den simulierten Daten auf. Danach werden die gemessenen mittleren Temperaturen durch die Simulationsergebnisse gut wiedergegeben.

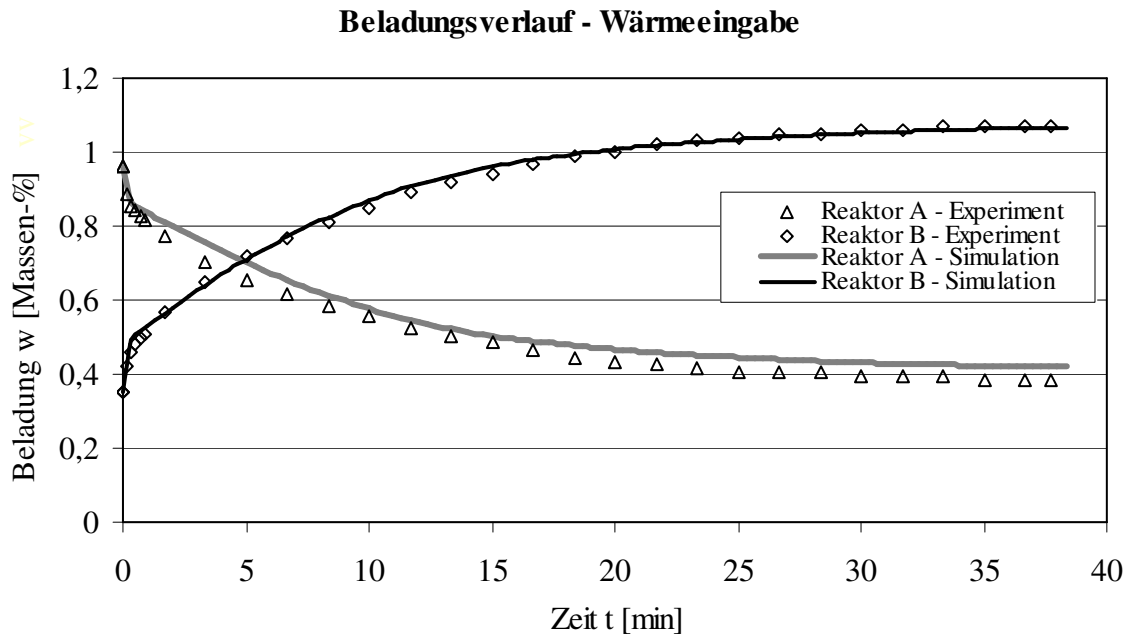


Abbildung 7-21: Vergleich von Simulation und Experiment für den Beladungsverlauf in Reaktionsbetten über die Zeit während Wärmeeingabe bei den Temperaturen $\vartheta_A = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_U = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

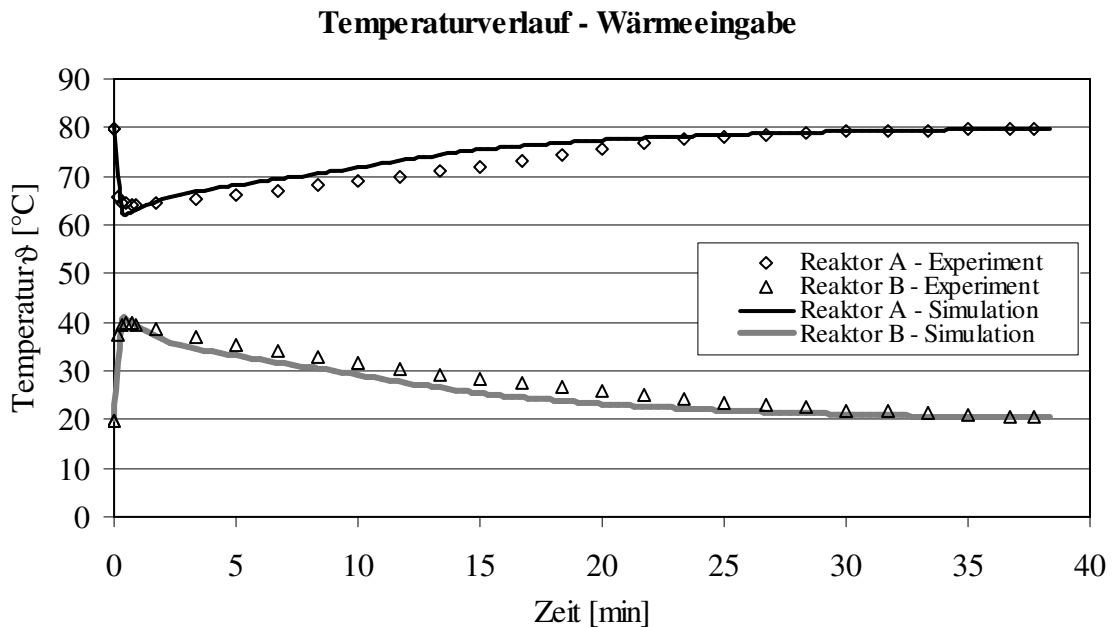


Abbildung 7-22: Vergleich von Simulation und Experiment für den Temperaturverlauf in Reaktionsbetten über die Zeit während der Wärmeeingabe bei den Temperaturen $\vartheta_A = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_U = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 7-23 und 7-24 sind die gemessenen mittleren Beladungen und Temperaturen im Vergleich zu den erzielten Simulationsergebnissen während der Phase Kühlung bei den Temperaturen $\vartheta_U = 20 \text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 9,5 \text{ °C}$ dargestellt.

Die Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und Messwerten ist für die Phase Kühlung nicht so gut wie bei der Phase Wärmeingabe. Die wird dagegen verlaufsmäßig gut approximiert.

Die gemessenen mittleren Massenbeladungen für die Absorption in Hydrid A liegen oberhalb der simulierten Werte. Für die Desorption wird die Abweichung der mittleren Massenbeladung zwischen den Simulationsrechnungen und Experimenten größer. Bei den mittleren Temperaturen zeigen hier die tatsächlich vorhandenen Werte gegenüber den Simulationen ein verzögertes Reaktionsverhalten.

Während in der Simulation ein Temperatúrausgleich nach 80 Minuten vorausgesagt wird, gleichen sich nach 80 Minuten im Experiment die Temperaturen noch nicht an. Die Reaktion und damit der Wasserstoffaustausch sind im Experiment noch nicht vollständig abgeschlossen..

Die tendenziell etwas größeren Unterschiede im Vergleich zu den Messwerten könnten daran liegen, dass sich die Modellierung der KDI bei tiefen Temperaturen für das Hydrid B mit großen Unsicherheiten verbunden ist. Die Desorptionsgleichgewichtsdrücke des Hydrids B wären bei einer Temperatur von 5 °C und einer Massenbeladung zwischen 0 bis 1 Massen-% in dem Bereich zwischen 1 und 1,6 bar zu erwarten. Da eine Extrapolation bei dem Druck niedriger als 1 bar in den KDI nicht zulässig ist, wird in der KDI-Modellierung der minimale Druck auf 1 bar gesetzt. Damit wird in dem Bereich die Genauigkeit der berechneten Desorptionsgleichgewichtsdrücke in entscheidendem Maße von der Temperatur abhängig.

Trotz der genannten Abweichungen kann insgesamt die Übereinstimmung zwischen realen und simulierten Werten hier allgemein als gut eingestuft werden. Die Simulation erfasst den typischen Verlauf der experimentellen Daten gut. Das Modell für die gekoppelten Reaktoren kann damit für weitere Simulationen verwendet werden.

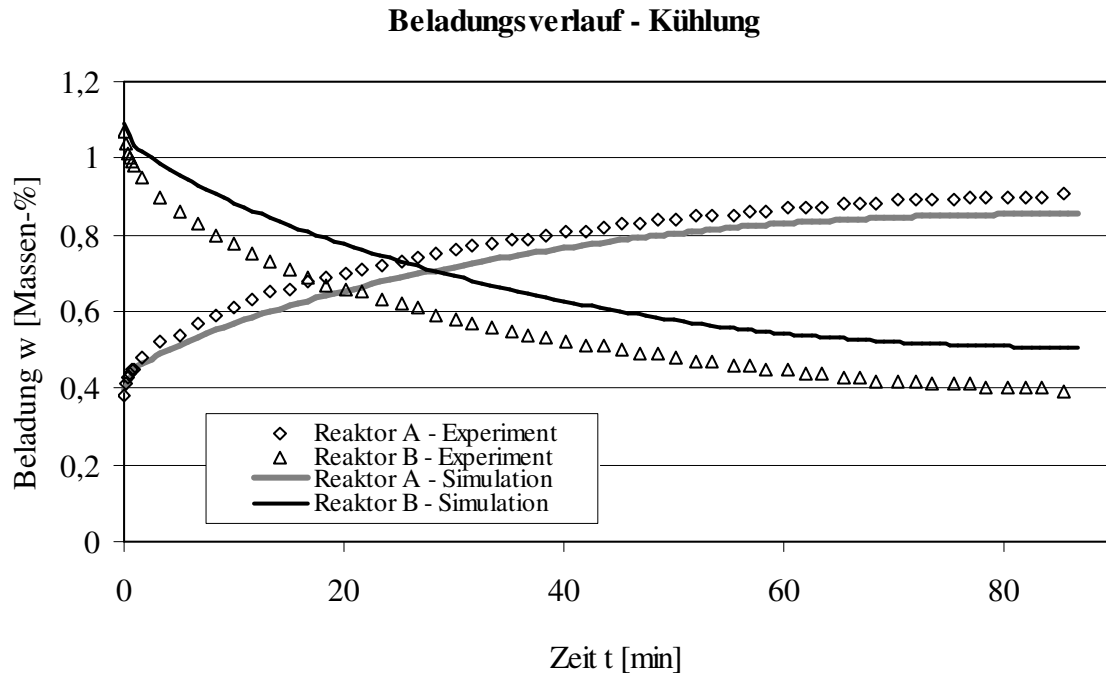


Abbildung 7-23: Vergleich von Simulation und Experiment für den Beladungsverlauf in den Reaktionsbetten über die Zeit während der Kühlung bei den Temperaturen $\vartheta_U = 20\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 9,5\text{ °C}$

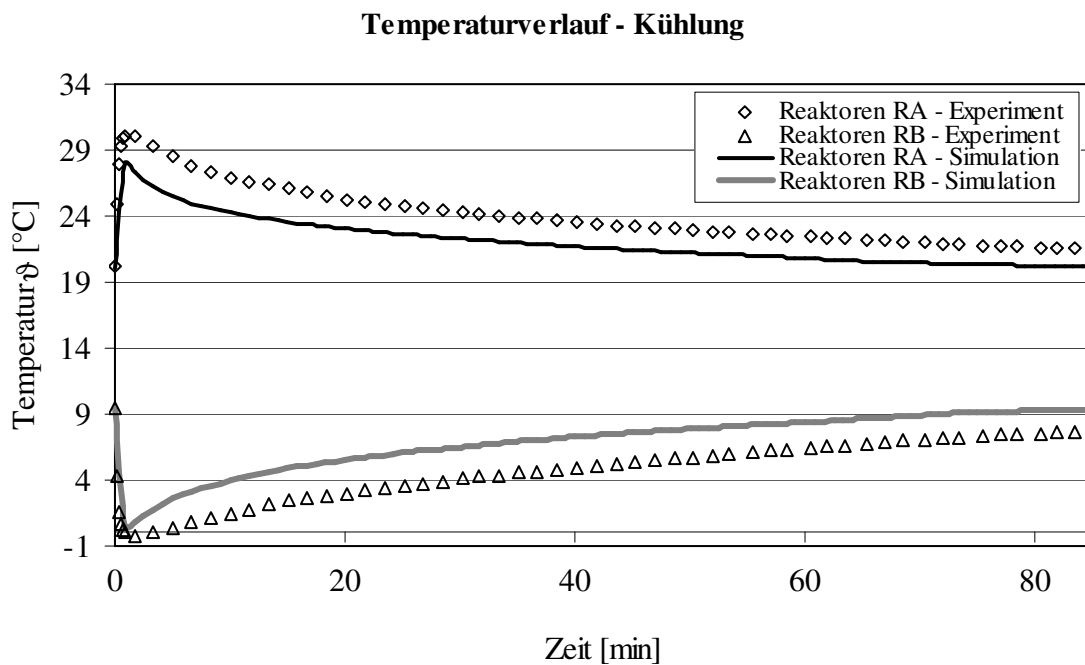


Abbildung 7-24: Vergleich von Simulation und Experiment für den Temperaturverlauf in den Reaktionsbetten über die Zeit während der Kühlung bei den Temperaturen $\vartheta_U = 20\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 9,5\text{ °C}$

7.3.1 Variation des Massenverhältnisses von Hydrid A zu Hydrid B

Im Folgenden soll beispielhaft eine Optimierungsmöglichkeit mittels der Simulation einer Metallhydrid-Kältemaschine für Klimatisierungszwecke mit einer Antriebstemperatur ϑ_A von 90 °C, einer Wärmesenktemperatur ϑ_U von 35 °C und einer Nutzttemperatur ϑ_0 von 20 °C vorgestellt werden. Als Reaktoren für die Simulation werden hier zylindrische Rohre mit einem Außendurchmesser von 33,7 mm bei einer Wanddicke von 2 mm sowie einem Außendurchmesser des Sinterrohres von 6 mm eingesetzt.

Um eine möglichst große Kälteleistung der Kühlanlage zu erzielen, sind vor der Inbetriebnahme einer Anlage das optimale Massenverhältnis von Hydrid A zu Hydrid B und das optimale Wasserstoffinventar zu bestimmen. In diesem Fall wird eine Befüllung der Metallhydride von maximal 74 % des Reaktorhohlraumvolumens festgelegt, damit eine ungehinderte Volumenexpansion bei der Hydrierung ermöglicht wird. Dies entspricht bei der eingesetzten Reaktorgeometrie einer maximalen Hydridmasse von 1,5 kg.

Aus der Kenntnis der Temperaturen ϑ_A , ϑ_U und ϑ_0 sowie der Massen der beiden Hydride lässt sich nun mittels der für jedes Metallhydrid charakterischen KDI ermitteln, wie groß die nutzbare ausgetauschte Wasserstoffmenge für einen konkreten Anwendungsfall ist. Dazu werden isotherme Reaktoren und ein druckverlustfreier Wasserstoffaustausch zugrunde gelegt.

Ausgehend von den Ausgangszuständen des Hydrids A und des Hydrids B wird schrittweise Wasserstoff vom Wasserstoff freisetzenden Reaktor zum Wasserstoff absorbierenden Reaktor übergeleitet, bis die Druckdifferenz zwischen den beiden Reaktoren null ist. Durch diese Vorgehensweise lassen sich am Ende des Wasserstoffaustauschs der gemeinsam eingestellte Gleichgewichtsdruck, die ausgetauschte Wasserstoffmenge und somit die Endzustände des Hydrids A und des Hydrids B ermitteln.

In der Phase Wärmeeingabe wird die Startbeladung des Hydrids A $w_{A,0}$ der Beladung am Übergang vom Phasenumwandlungsbereich zum Lösungsbereich der β -Phase $w_{g,\beta}$ bei Temperatur T_A gleichgesetzt. Nach der Festlegung der Anfangsbeladung des Hydrids B $w_{B,0}$ lässt sich die Endbeladungen w_A und w_B , der eingestellte Gleichgewichtsdruck p_g und die ausgetauschte Wasserstoffmenge Δm ermitteln. Die Endbeladungen der beiden Hydride in der Phase Wärmeeingabe entsprechen den Startbeladungen in Phase Kühlung. Die Anfangsbeladung des Hydrids B $w_{B,0}$ in Phase Wärmeeingabe wird durch Iteration so festgelegt, dass ein maximaler Wasserstoffaustausch von Hydrid A zu Hydrid B gewährleistet wird. Dabei ist zu beachten, dass die ausgetauschte Menge des Wasserstoffs in der Phase Wärmeeingabe gleich der in der Phase Kühlung sein soll. Um trotz des Druckverlusts in dem System

7 Simulationsrechnungen und Vergleich mit Experimenten

ausreichend Wasserstoff zu ermöglichen, soll die statische Druckdifferenz Δp vor dem Wasserstoffaustausch mindestens 2 bar betragen.

Die nutzbare ausgetauschte Wasserstoffmenge im ausgewählten Massenverhältnis von Hydrid A zu Hydrid B stehen in Tabelle 7-1. Es zeigt sich, dass der größte ermittelte Wasserstoffaustausch von 10,70 g bei einem Einsatz von 1,5 kg Hydrid A und 1,5 Hydrid B zu erzielen ist. Das sich ergebende optimale Wasserstoffinventar liegt bei 1,875 Massen-% bezogen auf Hydrid A bzw. 0,0278 kg H₂/kg Hydrid A.

Tabelle 7-1: Nutzbare ausgetauschte Wasserstoffmenge bei unterschiedlichen Massenverhältnissen von Hydrid A zu Hydrid B

m_A [kg]	m_B [kg]	ϑ_A [°C]	ϑ_B [°C]	$w_{A,0}$ [%]	$w_{B,0}$ [%]	Δp [bar]	w_A [%]	w_B [%]	Δm [g]
1,5	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,565	1,311	10,70
		35	20	0,565	1,311	2,33	1,278	0,597	
1,5	1,4	90	35	1,278	0,597	8,71	0,577	1,349	10,52
		35	20	0,577	1,349	2,43	1,278	0,597	
1,5	1,3	90	35	1,278	0,597	8,71	0,590	1,391	10,32
		35	20	0,590	1,391	2,69	1,278	0,597	
1,5	1,2	90	35	1,278	0,597	8,71	0,606	1,437	10,08
		35	20	0,606	1,437	2,84	1,278	0,597	
1,5	1,1	90	35	1,278	0,597	8,71	0,624	1,489	9,81
		35	20	0,624	1,489	2,84	1,278	0,597	
1,5	1,0	90	35	1,278	0,597	8,71	0,648	1,542	9,45
		35	20	0,648	1,542	3	1,278	0,597	
1,4	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,553	1,274	10,15
		35	20	0,553	1,274	2,23	1,278	0,597	
1,3	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,542	1,235	9,57
		35	20	0,542	1,235	2,13	1,278	0,597	
1,2	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,530	1,195	8,98
		35	20	0,530	1,195	2,03	1,278	0,597	
1,1	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,518	1,154	8,36
		35	20	0,518	1,154	1,93	1,278	0,597	
1,0	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,506	1,111	7,72
		35	20	0,506	1,111	1,87	1,278	0,597	

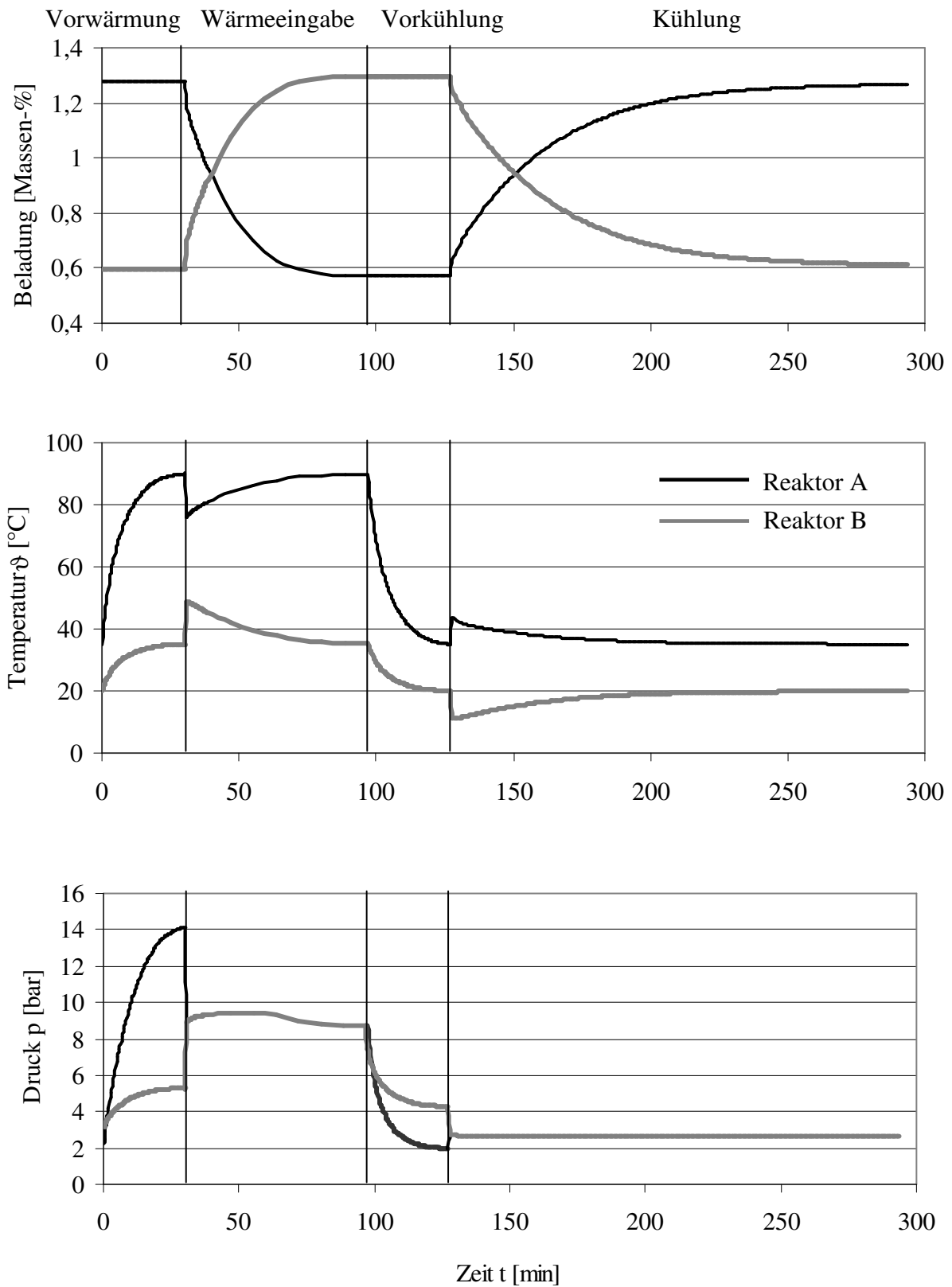


Abbildung 7-25: Simulationsergebnisse der Verläufe der jeweiligen Beladung, der Temperatur und der Drücke über die Zeit für die gekoppelten Reaktoren ohne Rippen bei den Temperaturen $\vartheta_A = 90$ °C, $\vartheta_U = 35$ °C und $\vartheta_0 = 20$ °C

Die Auslegung der Kreisprozesse der Metallhydrid-Sorptionsanlagen mithilfe der KDI bezieht sich ausschließlich auf den Wasserstoffaustausch zwischen Hydrid A und Hydrid B bei einer isothermen Reaktionsbedingung. Über die Zykluszeit von den gesamten Phasen kann keine Aussage gemacht werden. Zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens gekoppelter Metallhydrid-Reaktoren zeigt sich hier das Simulationsprogramm als ein geeignetes Mittel.

Es wird eine Simulation an gekoppelten Reaktoren durchgeführt, bei der die Reaktoren mit optimierten veranschlagten Hydridmassen von jeweils 1,5 kg befüllt werden. Als Anfangsbeladungen werden 1,278 Massen-% für das Hydrid A und 0,597 Massen-% für das Hydrid B gewählt.

Die Abbildung 7-25 zeigt Simulationsergebnisse der Verläufe der jeweiligen Beladung, der Temperatur und der Drücke über die Zeit in den Reaktoren RA und RB bei der zuvor diskutierten Auslegungsbedingung. Die Modellierung der Erwärmung bzw. Abkühlung erfolgt hier durch den Einsatz der Wärmeleitungsgleichung in den Reaktoren und in der Wand. Der konvektive Term bleibt dabei unberücksichtigt.

Für die erste Phase wird der Reaktor A auf die Antriebstemperatur $\vartheta_A = 90 \text{ °C}$ und der Reaktor B auf die Wärmesenktemperatur $\vartheta_U = 35 \text{ °C}$ gebracht. Während der Druck im Reaktor A nach circa 30 Minuten von 2,24 bar bei 35 °C auf 14,13 bar auf 90 °C steigt, nimmt der Druck im Reaktor B von 3,13 bar bei 20 °C auf 5,3 bar auf 35 °C zu. Es ergibt sich eine Druckdifferenz von 8,8 bar.

In der Phase Wärmeingabe erfolgt durch die vorhandene Druckdifferenz ein Wasserstoffaustausch von Reaktor A zu Reaktor B. In den ersten Sekunden findet zunächst ein Druckausgleich statt. Gleichzeitig erreicht die Temperatur in Reaktor A ein Minimum von 75,7 °C und die Temperatur in Reaktor B ein Maximum von 48,8 °C. Der kurzfristige Anstieg des Drucks ist auf den schnellen Temperaturanstieg des Hydrids A zurückzuführen. Nach $t = 97$ Minuten verlaufen die Prozesse unter nahezu konstantem Druck von circa 8,7 bar. Die Phase Wärmeeingabe wird nach dieser Zeit beendet, da keine merkliche Steigerung mehr erzielt wird. Die mittlere Beladung des Reaktors A ändert sich dabei von 1,278 auf 0,572 Massen-%. Gleichzeitig wird die mittlere Beladung des Reaktors B von 0,597 auf 1,297 Massen-% erhöht.

In der Phase Vorkühlung wird die Temperatur in Reaktor A auf 35 °C und die Temperatur in Reaktor B auf 20 °C gekühlt. Es stellt sich ein Gleichgewichtsdruck von 1,98 in Reaktor A und 4,29 bar in Reaktor B ein. Es steht dann eine Druckdifferenz von 1,93 bar für die anschließende Kühlung zur Verfügung. Die Phase Vorkühlung dauert insgesamt 30 Minuten.

Die Phase Kühlung beginnt ab $t = 127$ Minuten. Nach dem Druckausgleich zu Beginn der Reaktion verlaufen die Prozesse unter nahezu konstantem Druck und erreichen einen konstanten Endwert von 2,67 bar. Dabei wird Wasserstoff aus Reaktor B desorbiert. Nach $t = 327$ Minuten sinkt die mittlere Beladung in Reaktor B auf 0,612 Massen-%. Umgekehrt wird Wasserstoff in Reaktor A absorbiert, wodurch die mittlere Beladung auf 1,268 Massen-% erhöht wird. Eine Temperaturerhöhung bis 43,5 °C in Reaktor A und eine Temperatursenkung bis 11,4 °C in Reaktor B ist am Anfang der Reaktion zu erkennen. Die Gesamtdauer für einen Prozessdurchlauf beträgt ca. 294 Minuten.

Die massenbezogene Kälteleistung wird mit Gleichung 7-35 errechnet:

$$\dot{Q}_{0,MH} = \frac{\dot{Q}_0}{m_{MH}} = \frac{\Delta m \Delta H_B - (m_B c_{p,B} + m_R c_{p,R})(\vartheta_U - \vartheta_0)}{t_{Kühl} (m_A + m_B)} = 4,3 \frac{W}{kg} \quad (7-35)$$

7.3.2 Die gekoppelten Reaktoren mit Rippen

Zur Verbesserung der Zykluszeit bzw. der massenbezogenen Kälteleistung werden als Beispiel die in Kapitel 7.3.1 verwendeten Reaktoren mit inneren Rippen aus Aluminium vorgestellt.

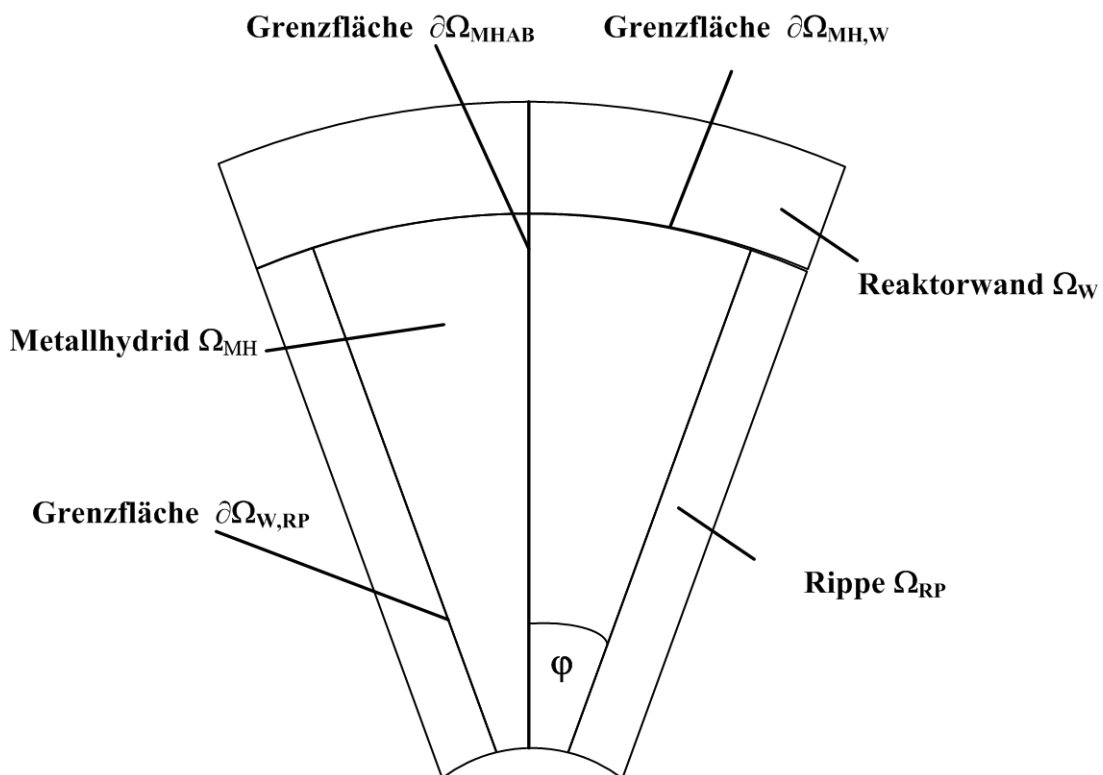


Abbildung 7-26: Schematische Darstellung eines verwendeten Reaktorsegments für die gekoppelten Reaktoren mit inneren Rippen

Für die Simulation der gekoppelten Reaktoren mit inneren Rippen werden zweidimensionale Reaktorsegmente gewählt. Die Anzahl der vorhandenen Rippen kann durch eine Veränderung des Winkels φ des jeweils betrachteten Reaktorsegments variiert werden. In Abbildung 7-26 ist eine Simulationsgeometrie für die gekoppelten Reaktoren mit Rippen dargestellt, in deren einzelnen Reaktoren 8 innere Rippen mit einer Rippendicke von 2 mm aus Aluminium eingebracht sind. Als Betriebsbedingungen werden die Referenztemperaturen von $\vartheta_A = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_U = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben.

In Abbildung 7-27 sind die zeitlichen Verläufe der jeweiligen Beladung, der Temperatur und der Drücke für die gekoppelten Reaktoren mit Rippen aufgetragen. Die Simulationsergebnisse zeigen eine Verbesserung bei der Verwendung von Reaktoren mit inneren Rippen. Die Gesamtdauer für einen Prozessdurchlauf kann deutlich von 294 Minuten auf bis zu 108 Minuten gesenkt werden. Dabei verringert sich sowohl die Vorwärmungszeit als auch die Vorkühlungszeit von 30 Minuten auf 8 Minuten. Die für die Phase Wärmeingabe erforderliche Zeit kann ebenfalls von 67 Minuten auf 24 Minuten verkürzt werden. Mit einer verkürzten Prozessdauer von 68 Minuten statt 167 Minuten stellt sich am Ende der Phase Kühlung eine Beladung des Hydrids A von 1,308 Massen-% und des Hydrids B von 0,622 Massen-% ein.

Das zusätzliche Gewicht der 8 Rippen lässt sich durch Gleichung 7-36 errechnen:

$$m_{RP} = 8 s_{RP} L_{RP} h_{RP} \rho_{Aluminium} = 1,12 \text{ kg} \quad (7-36)$$

Beim Vorhandensein von Rippen lässt sich die Nutzkälte Q_0 ohne Berücksichtigung der Verschlusskappen, des äußeren Wärmeträgermantels und der Wasserstoffverteilung mit folgender Gleichung ermitteln:

$$Q_0 = \Delta m \Delta H_B - (m_B c_{p,B} + m_R c_{p,R} + m_{RP} c_{p,RP}) (\vartheta_U - \vartheta_0) \quad (7-37)$$

Für die massenbezogene Kälteleistung ergibt sich daraus nach Gleichung 7-35 einen Wert von:

$$\dot{Q}_{0,MH} = \frac{\dot{Q}_0}{m_{MH}} = \frac{Q_0}{t_{Kühl} (m_A + m_B)} = 8,65 \frac{W}{kg} \quad (7-38)$$

Es zeigt sich, dass die Kälteleistung durch den Einsatz von innen Rippen deutlich um den Faktor 2 von 4,3 auf 8,65 kW bezogen auf die gesamte eingesetzte Metallhydridmasse erhöht werden kann.

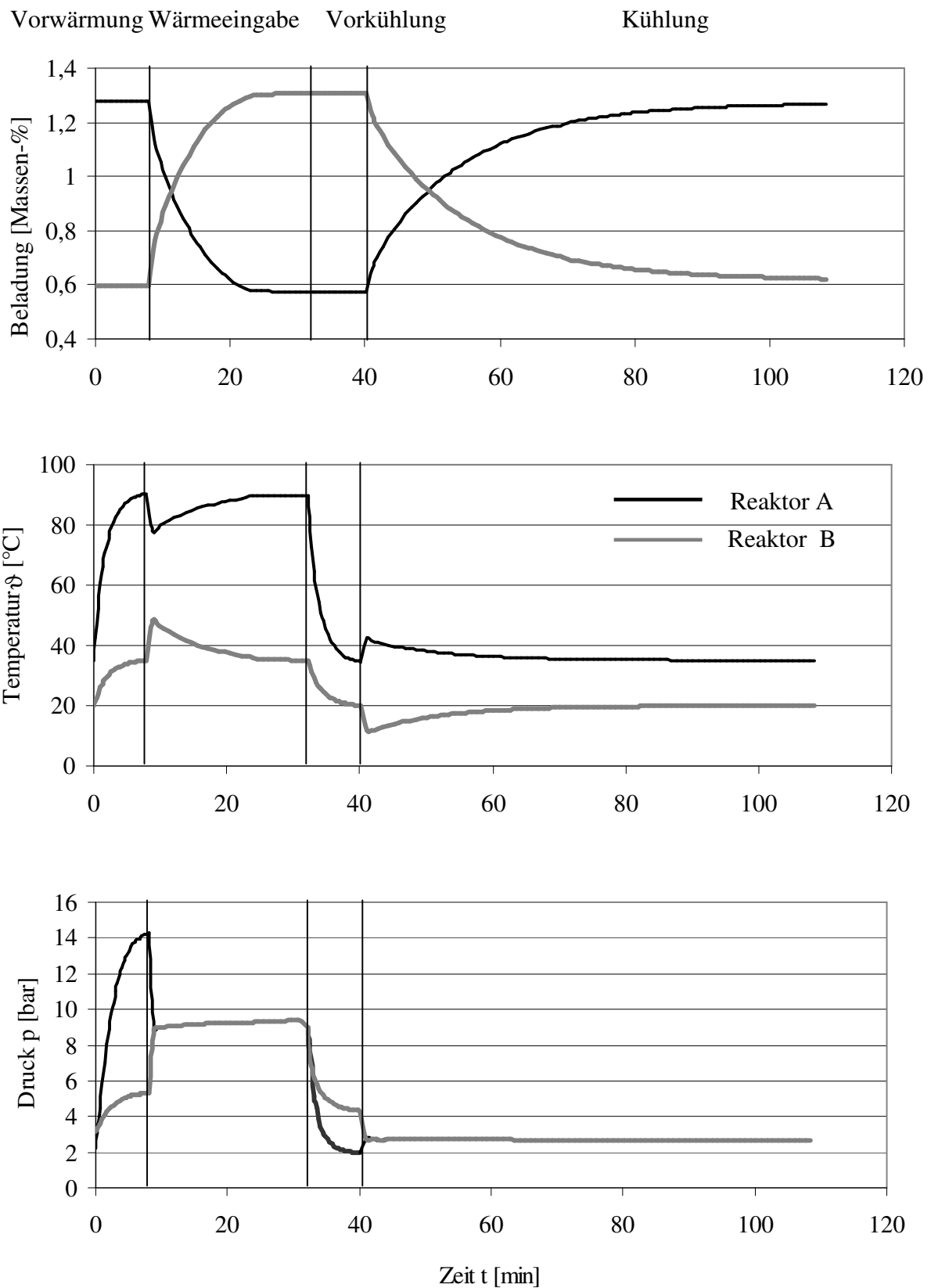


Abbildung 7-27: Simulationsergebnisse der Verläufe der jeweiligen Beladung, der Temperatur und der Drücke über die Zeit für die gekoppelten Reaktoren mit innen liegenden Rippen bei den Temperaturen $\vartheta_A = 90$ °C, $\vartheta_U = 35$ °C und $\vartheta_0 = 20$ °C

7.3.3 Variation der Betriebstemperaturen

Da die Betriebstemperaturen, insbesondere die Antriebs- und Wärmesenkentemperatur, während des Betriebs der Anlagen meist schwanken, ist die Variation der Betriebstemperaturen bei der Auslegung einer Metallhydrid-Sorptionsanlage sehr interessant. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Temperaturvariationen auf das Reaktionsverhalten in den gekoppelten Reaktoren untersucht. Als Betriebsbedingungen werden die Referenztemperaturen von $\vartheta_A = 90\text{ °C}$, $\vartheta_U = 35\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 20\text{ °C}$ verwendet. Es wird eine Temperatur nacheinander variiert, wobei die anderen Temperaturen jeweils bei den Referenzbedingungen belassen werden. Die Startbeladungen liegen bei $w_{A,0} = 1,278$ Massen-% für das Hydrid A und $w_{B,0} = 0,597$ Massen-% für das Hydrid B.

Die Auswirkungen der Temperaturvariationen auf den Wasserstoffaustausch sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

Zunächst wird die Antriebstemperatur von 80, 85 und 95 °C variiert. Wie bei den Versuchen zeigt sich, dass mit steigenden Antriebstemperaturen die nutzbare Wasserstoffkonzentration zunimmt, da bei zunehmenden Antriebstemperaturen der Gleichgewichtsdruck im Hydrid A erhöht wird. Eine steigende Abwärmtemperatur bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der Druckdifferenz zwischen den Reaktoren. Während bei einer Steigerung der Antriebstemperatur von 90 auf 95 °C der Wasserstoffaustausch Δm von 10,70 auf 11,24 g erhöht wird, nimmt bei einer Senkung der Antriebswärme auf 80 °C der Wasserstoffaustausch Δm von 10,70 auf 8,84 g ab. Damit nimmt bei einer Steigerung der Antriebstemperatur die Kälteleistung zu. Es ist auch hier zu erkennen, dass die Veränderung der Antriebswärme nur zu einer Veränderung der Zustände am Ende der Wärmeeingabe führt. Die Ausgangszustände der Wärmeeingabe nach der Phase Kühlung bleiben jedoch unverändert.

Bei einer Antriebstemperatur von 80 °C und einer Nutzttemperatur von 20 °C wird die Wärmesenkentemperatur von 25, 30 und 40 °C variiert. Es zeigt sich, dass je tiefer die Wärmesenkentemperatur ist, desto höher wird der Wasserstoffaustausch in den Phasen Wärmeingabe und Kühlung, da die Abnahme der Wärmesenkentemperatur die Erhöhung der Druckdifferenz zwischen den Reaktoren zur Folge hat. Bei einer Erhöhung der Wärmesenkentemperatur von 35 auf 40 °C verringert sich der Wasserstoffaustausch von 10,70 auf 9,81 g während der Phase Wärmeingabe und auf 7,34 g während der Phase Kühlung. Im Fall einer Absenkung der Wärmesenkentemperatur von 35 auf 25 °C nimmt der Wasserstoffaustausch jeweils von 10,70 auf 12,31 g am Ende der Phase Wärmeeingabe und auf 14,36 g am Ende der Phase Kühlung zu.

7 Simulationsrechnungen und Vergleich mit Experimenten

Anschließend wird die Nutztemperatur von 15, 25 und 30 °C variiert. Daraus ist ersichtlich, dass eine Absenkung der Nutztemperatur einen niedrigeren Wasserstoffaustausch in Phase Kühlung bewirkt. Eine Reduzierung der Nutztemperatur hat zur Folge, dass die Druckdifferenz zwischen den Reaktoren abnimmt, und damit verringert sich auch der Wasserstoffaustausch. Bei einer Erhöhung der Nutztemperatur von 20 auf 30 °C vergrößert sich der Wasserstoffaustausch während der Phase Kühlung von 10,70 auf 12,63 g. Dagegen führt eine Absenkung der Nutztemperatur von 20 auf 15 °C zu einer Abnahme des Wasserstoffaustauschs auf 7,80 g. Der Wasserstoffaustausch bleibt in der Phase Wärmeingabe unverändert.

Tabelle 7-2: Einfluss der Temperaturvariationen auf das Reaktionsverhalten in den gekoppelten Reaktoren

m_A [kg]	m_B [kg]	ϑ_A [°C]	ϑ_B [°C]	$w_{A,0}$ [%]	$w_{B,0}$ [%]	Δp [bar]	w_A [%]	w_B [%]	Δm [g]
1,5	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,565	1,311	10,70
		35	20	0,564	0,565	1,311	1,278	0,597	
1,5	1,5	95	35	1,278	0,597	10,66	0,528	1,347	11,24
		35	20	0,528	1,347	2,46	1,278	0,597	
1,5	1,5	85	35	1,278	0,597	6,88	0,605	1,270	10,10
		35	20	0,605	1,270	2,18	1,278	0,597	
1,5	1,5	80	35	1,278	0,597	5,25	0,688	1,187	8,84
		35	20	0,688	1,187	1,87	1,278	0,597	
1,5	1,5	90	40	1,278	0,597	7,84	0,624	1,251	9,81
		40	20	0,624	1,251	1,71	1,113	0,762	7,34
1,5	1,5	90	30	1,278	0,597	9,52	0,509	1,366	11,54
		30	20	0,509	1,366	2,86	1,358	0,517	12,73
1,5	1,5	90	25	1,278	0,597	10,24	0,457	1,418	12,31
		25	20	0,457	1,418	3,45	1,414	0,461	14,36
1,5	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,565	1,311	10,70
		35	30	0,565	1,311	4,35	1,407	0,468	12,63
1,5	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,565	1,311	10,70
		35	25	0,565	1,311	3,27	1,356	0,519	11,88
1,5	1,5	90	35	1,278	0,597	8,71	0,565	1,311	10,70
		35	15	0,565	1,311	1,5	1,084	0,791	7,80

Die Variation der Wärmesenktemperatur bzw. der Nutzttemperatur führt zu einer Änderung der Zustandsverläufe am Ende der Wärmeeingabe und am Ende der Kühlung. Mit abnehmender Differenz zwischen der Wärmesenktemperatur und der Nutzttemperatur nimmt die Kälteleistung ab.

7.3.4 Variation der Reaktordurchmesser

Zum Betreiben von Metallhydrid-Sorptionsanlagen sind in der Regel Reaktoren in Rohrbündelbauweise eingesetzt. Der Durchmesser dieses Reaktorrohrs wird so festgelegt, dass sich eine kurze Zykluszeit und eine geringe thermische Masse ergeben. Eine kurze Zykluszeit führt zu einer Erhöhung der massenbezogenen Kälteleistung. Eine thermische Masse ist für den Einsatz von Metallhydrid-Sorptionsanlagen eine wichtige Größe, da zum Betreiben des thermodynamischen Kreisprozesses ein zyklisches Aufheizen und Abkühlen der Reaktoren auf zwei Temperaturniveaus notwendig ist. Eine geringe thermische Masse bewirkt niedrige sensible Wärmeverluste während des Kreisprozesses, und somit werden das Wärmeverhältnis und die massenbezogene Kälteleistung gesteigert.

Bei einer thermochemischen Kältemaschine wird die Kälteleistung durch die Masse des einzusetzenden Hydrids A vorgegeben. Eine einfache Rechnung soll hier das Potenzial einer Kühlanlage mit einem Einsatz von 40 kg Hydrid A und 40 kg Hydrid B aufzeigen und den Einfluss des Rohrdurchmessers verdeutlichen. Jeder Reaktor wird jeweils mit 8 Rippen aus Aluminium ausgestattet. Als Betriebsbedingungen werden die Referenztemperaturen von $\vartheta_A = 90\text{ °C}$, $\vartheta_U = 35\text{ °C}$ und $\vartheta_0 = 20\text{ °C}$ gegeben. Die Startbeladungen betragen bei Hydrid A $w_{A,0} = 1,278\text{ Massen-\%}$ und bei Hydrid B $w_{B,0} = 0,597\text{ Massen-\%}$. Die Zykluszeit wird so festgelegt, dass bei der Phase Wärmeingabe in Hydrid A eine Beladungsabsenkung von 1,278 auf circa 0,57 Massen-% und bei der Phase Kühlung in Hydrid B eine Beladungserhöhung von circa 1,29 Massen-% auf circa 0,62 Massen-% stattfindet.

Das für die Metallhydridschüttung nutzbare Reaktorvolumen lässt sich unter Vernachlässigung der Volumina der Reaktorböden und Berücksichtigung des Expansionvolumens von 26 % mit der Gleichung 7-39 berechnen.

$$V_{\text{Nutz}} = 0,74 L_R \left(\frac{\pi}{4} (D_i^2 - d_{SR,a}^2) - 8 s_{RP} h_{RP} \right) \quad (7-39)$$

Die Anzahl der Reaktorrohre folgt nun durch Division des berechneten Volumens des eingesetzten Hydrids mit dem mit Gleichung 7-39 berechneten Volumen des benötigten Reaktorvolumens und Aufrunden auf die folgende ganze Zahl:

$$n_R = \frac{V_{MH}}{V_{Nutz}} \quad (7-40)$$

Die Wanddicke des Rohres wird analog zur Berechnung der Wanddicke in Kapitel 7.2.2 durch die Gleichung 7-34 bestimmt.

Die Gesamtmasse der dünnwandigen Rohre inklusiv der 8 Rippen ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$m_{RG} = n_R (\pi D_i s_R L_R \rho_R + s_{RP} L_R h_{RP} \rho_{Aluminium}) \quad (7-41)$$

Die zum Betreiben der Kältemaschine benötigte Antriebswärme Q_A wird durch den Einsatz der Rippen erhöht und lässt sich ohne den Anteil der Verschlusskappen, des äußeren Wärmeträgermantels und der Wasserstoffverteilung mit folgender Gleichung bestimmen:

$$Q_A = n_{H_2} \Delta H_{R,A} + (m_A c_{p,A} + m_R c_{p,R} + m_{RP} c_{p,RP}) (\vartheta_A - \vartheta_U) \quad (7-42)$$

Tabelle 7-3: Simulationsergebnisse der gekoppelten Reaktoren mit verschiedenem Durchmesser

D_a [mm]	$\frac{n_R}{\text{Reaktor}}$	s_R [mm]	m_{RG} [kg]	t_{WE} [min]	$t_{Kühl}$ [min]	\dot{Q}_0 [kW]	Q_A [kJ]	$\dot{Q}_{0,MH}$ [W/kg]
20	63	1	68,46	10	54	0,97	1155,54	12,16
30	27	1	96,78	22	60	0,89	1840,44	11,18
40	15	1	71,68	32	68	0,81	2151,99	10,16
50	10	2	81,7	42	82	0,67	2004,93	8,32
60	7	2	68,2	52	112	0,49	2152,19	6,16

In der Tabelle 7-3 sind die berechnete Kälteleistung, benötigte Antriebswärme und massenbezogene Kälteleistung für die gekoppelten Reaktoren mit den Außendurchmessern $D_{R,a}$ von 20 mm bis 60 mm zusammengestellt. Mit wachsendem Durchmesser des Reaktors sind eine Verringerung der Kälteleistung und eine Erhöhung der benötigten Antriebswärme zu verzeichnen. Im Fall eines Einsatzes von gekoppelten Reaktoren mit einem Hydridinventar von 40 kg Hydrid A und 40 kg Hydrid B ergibt sich die maximale erzielte Kälteleistung von 0,97 kW und die minimale benötigte Antriebswärme von 1155,54 kJ bei der Verwendung eines Reaktordurchmessers von 20 mm. Die sich ergebende massenbezogene Kälteleistung liegt bei 12,16 W/kg.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine limitierende Einflußgröße für die weitere Verbesserung der Kälteleistung die Zykluszeit des Hydrids B bzw. des Tieftemperaturhydrids

$\text{Ti}_{30,5}\text{Zr}_{2,5}\text{Mn}_{47,3}\text{V}_{15}\text{Fe}_{2,7}$ ist. Die Desorptionszeit des Hydrids B beträgt mehr als 50 Minuten während der Phase Kühlung in dem geforderten niedrigen Temperaturbereich.

Voraussetzung für eine technisch attraktive Umsetzung der Metallhydrid-Sorptionsanlagen ist die Verwendung von Metallhydridpaaren mit erheblich kürzeren Zykluszeiten im Bereich von etwa 10 Minuten [35].

8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit umfasst eine detaillierte Modellierung und Simulation von gekoppelten Metallhydridreaktoren mit besonderem Hinblick auf deren Einsatz in einer Kältemaschine für Klimatisierungszwecke auf Metallhydridbasis. In einem theoretischen Modell wird ein partielles Differentialgleichungssystem für den Wärme- und Stofftransport in einem mit Metallhydrid gefüllten Reaktor verwendet. Bei der Betrachtung der Strömung des Wasserstoffs durch die Metallhydridschüttung im Reaktorbett handelt es sich um einen instationären Transportvorgang mit einer chemischen Reaktion in einem porösen Medium. Zur Beschreibung dieser komplexen Transportvorgänge wird ein quasi-homogenes Modell gewählt, welches durch lokale Volumenmittelung der Erhaltungsgleichungen hergeleitet wird. In diesem Modell wird angenommen, dass die Wasserstofftemperatur gleich der Metallhydridtemperatur ist. Die Strömung des Wasserstoffs in der Schüttung wird mit dem Darcy-Gesetz unter Berücksichtigung des Korrekturterms für den Bereich molekulare Strömung beschrieben. Der Einfluss der in Metallhydrid ablaufenden Reaktion einschließlich der Stofftransportvorgänge zwischen Gas- und Feststoffphase wird dabei durch eine effektive Reaktionskinetik erfasst. Über diese effektive Reaktionskinetik sind letztlich der Quellen- bzw. Senkenterm in der Massen- bzw. Energiebilanz gekoppelt. Die Kopplung von zwei korrespondierenden Metallhydridreaktoren erfolgt über Randbedingungen an der Grenzoberfläche, indem sie über die Kopplung der Drücke definiert wird. Zur Modellierung der Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) sowie der effektiven Reaktionskinetik werden eigene Messungen an den verwendeten Metallhydriden durchgeführt. Für die anderen Modellparameter ergeben sich Korrelationen oder Konstanten, die sowohl von Literaturdaten als auch theoretisch ableitbar sind.

Für die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems wird die auf der Finite-Elemente-Methode (FEM) basierende Simulationssoftware COMSOL Multiphysics® eingesetzt. Darüberhinaus werden zur Validierung der Simulationsergebnisse zusätzlich eigene Versuche an gekoppelten Reaktoren im Labormaßstab durchgeführt. Eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Ergebnissen wird nachgewiesen. Mit dem erhaltenen Simulationsprogramm ist es möglich, die verfahrenstechnische Auslegung bzw. die Optimierung der gekoppelten Metallhydridreaktoren für die Realisierung einer thermodynamischen Maschine am Beispiel einer Kältemaschine ohne aufwändige Experimente durchzuführen.

Bei der Untersuchung der Reaktoren mit und ohne innere Rippen als Wärmeleitmatrix mit dem Simulationsprogramm zeigt sich, dass der Einbau innen liegender Rippen sowohl im Einzelreaktor als auch in gekoppelten Reaktoren zu einer deutlichen Verbesserung des Beladungsverhaltens führt. Es ist nur ein geringer Unterschied in der Austauschzeit zwischen

dem Einsatz von Aluminium und austenitischem Stahl als Rippenmaterial erkennbar, sodass hier Aluminium aufgrund seines Massenvorteils besser als austenitischer Stahl als Rippenmaterial geeignet ist.

Die Variation des Rohrdurchmessers bei außen gekühlten Reaktoren in Rohrbündelbauweise zeigt, dass eine Erhöhung des Reaktordurchmessers zu einer Verringerung der Kälteleistung und einer Erhöhung der benötigten Antriebswärme führt. Hier ergibt sich, dass für den Einsatz von Metallhydridreaktoren in thermochemischen Maschinen möglichst Reaktoren mit geringem Durchmesser in Betracht gezogen werden sollen.

Im Fall eines Einsatzes von gekoppelten Reaktoren mit einem Hydridinventar von 40 kg Hydrid A ($\text{Ti}_{27,2}\text{Zr}_{5,8}\text{Mn}_{47}\text{V}_{17}\text{Fe}_3$) und 40 kg Hydrid B ($\text{Ti}_{30,5}\text{Zr}_{2,5}\text{Mn}_{47,3}\text{V}_{15}\text{Fe}_{2,7}$) lässt sich bei einer Antriebstemperatur ϑ_A von 90 °C, einer Wärmesenktemperatur ϑ_U von 35 °C und einer Nutzttemperatur ϑ_0 von 20 °C unter Verwendung eines Reaktordurchmessers von 20 mm eine maximale Kälteleistung von 0,97 kW und eine minimale benötigte Antriebswärme von 1155,54 kJ erreichen. Die sich ergebende massenbezogene Kälteleistung liegt bei 12,16 W/kg.

Die Auswertung der Simulationsergebnisse der gekoppelten Reaktoren auf Basis der Tieftemperaturenhydride $\text{Ti}_{27,2}\text{Zr}_{5,8}\text{Mn}_{47}\text{V}_{17}\text{Fe}_3$ und $\text{Ti}_{30,5}\text{Zr}_{2,5}\text{Mn}_{47,3}\text{V}_{15}\text{Fe}_{2,7}$ macht deutlich, dass dieses Materialpaar für einen Einsatz in einer thermochemischen Kältemaschine nicht geeignet ist, da die Zykluszeit während der Phase Kühlung in dem geforderten niedrigen Temperaturbereich über 50 Minuten liegt.

Die Entwicklung neuer Materialien mit größerer Speicherkapazität und mit erheblich kürzeren Zykluszeiten im Bereich von etwa 10 Minuten könnte zu einer entscheidenden Verbesserung führen.

Anhänge

Tabelle A-1: Die eingesetzten Metallhydride

Metallhydride			
Hydrid A: $Ti_{27,2}Zr_{5,8}Mn_{47}V_{17}Fe_3$	m_A	1478 (RA1) 1479 (RA2)	g
Hydrid B: $Ti_{30,5}Zr_{2,5}Mn_{47,3}V_{15}Fe_{2,7}$	m_B	1129 (RB1) 1143 (RB2)	g

Tabelle A-2: Bauteile in Reaktoren RA und RB

Element	Kürzel	Wert	Einheit
Innenrohr	d_{iI}	33,7	mm
	d_{iII}	29,7	mm
	L_I	879	mm
Außenrohr	d_{aA}	42,4	mm
	d_{iA}	38,4	mm
	L_A	885	mm
Sinterrohr SIKA-R1,0IS	L_S	430	mm
	d_S	6	mm
Außenrohr		1,85	kg
Innenrohr		1,37	kg
Reaktorboden 1 Typ A		0,0448	kg
Reaktorboden 2 Typ A		0,0828	kg
Reaktorboden 1 Typ B		0,0446	kg
Reaktorboden 2 Typ B		0,0874	kg
Hülse für Reaktorboden 1		0,0075	kg
2 Hülsen für Wassereinlauf		0,0143	kg
2 Sinterrohre		0,1238	kg
Hülse zwischen Sinterrohr		0,0016	kg
8 Thermoelement (NiCr-Ni) je 0,0075 kg		0,0075	kg
4 Thermoelement (NiCr-Ni) je 0,0324 kg		0,0075	kg

Tabelle A-3: Bauteile in Wasserstoffsystem

Bezeichnung	Element
FR131	Massendurchflussmesser (4-20 mA; 0-250 l _N /min), Typ Flowmeter, Fa. Maettig: Modellnummer F-112AC-HDG-44-V
TR111, TR 112	Thermoelement, Fa. Electrotherm GmbH: Typ 282 1 x K \varnothing 1mm, TE00DU MTE
PR121, PR122	Druckaufnehmer (4-20 mA; 0-60 bar) Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG: Typ Cerabar T
F1, F2, F3, F4	Partikelfilter (Maschenweite 0,5 μ m), Fa. Swagelok GmbH: Serie „6TF“
V101, V102, V103, V105, V106, V107	Pneumatisches Faltenbalgventil, Fa. Swagelok GmbH: Serie HB
D1	Leitungsdruckminderer, Fa. AGA Gas GmbH
V108, V109, V1010, V1011	Membranventil, Fa. Swagelok GmbH: Serie DS
RV104	Rückschlagventil, Fa. Swagelok GmbH
P1	Vakuumpumpe, Fa. AEG

Tabelle A-4: Bauteile in Wärmeträgerkreislauf RA

Bezeichnung	Element
FR231	Volumendurchflussmesser(magnetisch-induktiv), Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG: Type Picomag
TR211, TR212	PT100 Widerstandsthermometer (4-20 mA), Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG: Type TSM 187-ADD, Messbereich: -30 – 170°C
V201, V202, V204, V205, V207, V208, V209	Kugelhahnventil, Fa. END-Armaturen GmbH & Co. KG: Type TB111023
V202, V206	Pneumatischer Dreiwegekugelhahn (3/2), Fa. END-Armaturen GmbH & Co. KG: Type VN111523-EE620552
V 203	Rückschlagventil), Fa. END-Armaturen GmbH & Co. KG: Type BH110023
K1	Kühlthermostat, Fa. Haake: Type N3 Fisons
T1	Umwälzthermostat, Fa. Haake: Type DC10-P5/U

Tabelle A-5: Bauteile in Wärmeträgerkreislauf RB

Bezeichnung	Element
FR331	Volumendurchflussmesser (magnetisch/induktiv) Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG: Serie Promag 30A
TR311, TR312	PT100 Widerstandsthermometer (4-20 mA), Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG: Type TSM 187-ADD, Messbereich: -30 – 170°C
V301, V303, V307, V308	Pneumatischer Dreiwegekugelhahn (3/2), Fa. Georg Fischer: Typ 201
V302, V305, V3010	Membranventil, Fa. Georg Fischer: Typ 314
V306, V309, V3011	Kugelhahn, Fa. Georg Fischer: Typ 346
RV304	Rückschlagventil, Fa. Georg Fischer: Typ 303
T1	Umwälzthermostat, Fa. Haake: Type DC10-P5/U
K2	Kühlthermostat, Fa. Haake: Type DC10-K20

Tabelle A-6: Bauteile in Druckluftsystem

Bezeichnung	Element
Ventilinsel	Ventilinsel, Fa. Festo AG & Co. KG: Typ CPV10-VI 10P-10-7A-IC-R-B-7C+TU14D Compact Performance CPV Typ 10 Baugröße 10, 7 Ventilpätze, Steckanschlüsse gross, Einzelanschluss, Rastende Handhilfsbetätigung, Interne Steuerhilfsluft, Einspeisung links, Flächenschalldämpfer, 2x3/2-Ventil 7ST, normal geschlossen, Schildträgertransparent, Wandbefestigung

Literaturverzeichnis

- [1] European Commission, Directorate-General for Research: World energy, technology and climate policy outlook 2030, European Communities, 2003
- [2] Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.: Absorptionskälteanlagen. Grundlagen und Referenzen. Hamburg: Rationeller Erdgaseinsatz, 1995.
- [3] Malewski, W.: Absorptions- und Resorptions-Kälteanlagen. In: Lehrbuch der Kältetechnik 1. Von Cube, H.L. (Hrsg.), Karlsruhe: C. F. Müller, 1997, S. 146-171.
- [4] Muthukumar, P., Groll, M.: Metal hydride based heating and cooling systems: review. . Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010), S. 3817-3831.
- [5] Willers, E.: Multi-Hybrid-Sorptionsanlage zur kombinierten Heizung und Kühlung. Universität Stuttgart, Dissertation, 2002
- [6] Klein, H.P.: Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung. Universität Stuttgart, Dissertation, 2007
- [7] Buchner, H.: Energiespeicherung in Metallhydriden. Wien: Springer, 1982.
- [8] Sastri. M.V.C.: Metal Hydrides. Fundamentals and Applications. 1998
- [9] Groll, M., Klein, H.P.: Metal Hydride Technology with Special Emphasis on Thermodynamic Machines. 5th ISHMT-ASME Heat & Mass Transfer Conf., Calcutta, 3-5 January 2002.
- [10] Sandrock, G.; Suda, S.; Schlapbach, L.: Applications. In: Topics in Applied Physics, Vol. 67, Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Surface and Dynamic Properties, Applications. Schlapbach, L. (Hrsg.), Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1992, S. 197-258.
- [11] Nagel, M.: Untersuchung des Betriebsverhaltens einer periodisch mit Metallhydriden arbeitenden Kältemaschine. Fortschritt Berichte VDI, Reihe 19, Nr. 37. Düsseldorf VDI, 1989.
- [12] Groll, M.; Klein, H.P.; Murthy, S.S.: Metal hydride based thermal systems: A Review. World Renewable Energy Congress –VII, Cologne, Germany, 29 June- 5 July, 2002.
- [13] D.W. Sun: Thermodynamic analysis of the operation of two stage metal hydride heat pumps. J. Applied Energy 5 (1996) , S. 29-48
- [14] Baehr, H.D.: Thermodynamik. 8. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1992
- [15] Willers, E., Groll, M.: Evaluation of metal hydride machines for heat pumping and cooling applications. Int. J. Refrigeration 22 (1999) S. 47-58.
- [16] Suda, S.: Experimental evaluation of heat pump performance in connection with metal hydride properties. J. Less-Common Met. (1984), S. 211-222.
- [17] Ron, M.: A hydrogen heat pump as bus air conditioner. J. Less-Common Met. 104

- (1984), S. 259-278.
- [18] Ahmed, S.S; Murthy S.S: Analysis of a novel metal hydride cycle for simultaneous heating and cooling. *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2003), S. 615-631.
- [19] Nishizaki, T.; Miyamoto, K.; Yoshida, K.: Coeffizients of performance of hydride heat pumps. *J. Less-Common Met.* 89 (1983) , S. 559-566
- [20] Sheft, I.; Gruen, D.M.; Lamich, G.J.: Current status and performance of the argonne HYCOS chemical heat pump system. *J. Less-Common Met.* 74 (1980), S. 401-409.
- [21] Gruen, D.M.; Schreiner, F.; Sheft, I.: A thermodynamics analysis of HYCOS, A hydrogen conversion and storage system. *Int. J. Hydrogen Energy* 3 (1978), S. 303-310.
- [22] Rohy, D.A.; Argabright, T.A.; Wade, G.W.: Metal hydride heat pump. *Proc. 17th Intersociety Energy Conversion Conf.*, Los Angeles, CA, August 8-12, 1982, S. 1160-1165.
- [23] Imoto, T., Yonesaki, T., Fujitani, S., Yonezu, I., Hiro, N., Nasako, K., Saito, T.: Development of an F-Class Refrigeration System Using Hydrogen-Absorbing Alloys. *J. Hydrogen Energy* 21 (1996), Nr.6, S. 451-455.
- [24] Steiner, D.; Wierse, M.; Groll. M.: Development of a solar cooking/cooling unit with a thermochemical energy store based on metal hydrides. *Proc. 11th World Hydrogen Energy Conf.*, Stuttgart, Germany, June 23-28, S. 2005-2010.
- [25] Klein, H.P.; Groll, M.: Development of a two-stage metal hydride system as topping cycle in cascading sorption systems for cold generation. *2nd Int. Heat Powered Cycle Conf.*, Paris, 2001.
- [26] Chernikov, A.S.; Izhvanov, A.I.; Solovey, A.I.; Frolov, V.P.; Shanin, Y.I.: An installation for water cooling based on a metal hydride heat pump. *J. Alloys Compounds* 330 (2002), S. 907-910.
- [27] Lynch, F.E.: Metal hydride practical applications. *J. Less-Common Met.* 172-174 (1991), S. 943-958.
- [28] Suda, S.: Recent development of hydride energy systems in Japan. *Hydrogen Energy Progress V: Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conf*, Toronto, Canada, 15-20 July 1984 (*Advances in Hydrogen Energy*), S. 1201-1211.
- [29] Qin, F.; Chen, J.; Lu, M.; Chen, Z.; Yang, K.: Development of a metall hydride refrigeration system as an exhaust gas-driven automobile air conditioner. *Renewable Energy* 32 (2007),), Nr.12, S. 2034-2052
- [30] Ni, J.; Liu, H.: Experimental research characteristic of a metal hydride heat pump in auto air-conditioning. *J. Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr.13, S. 2105-2606.
- [31] Höhne, M.: Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhydridbasis. *Fortschrift-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 812.* Düsseldorf VDI, 2004.
- [32] Straßburger, K: Wärmetransformation und thermische Energiespeicherung durch das aktive MgH₂-Mg-System. Universität Essen, Dissertation, 1992.
- [33] Isselhorst, A.: Dynamik gekoppelter Metallhydrid-Reaktionsbetten. *Fortschrift-Berichte*

- VDI, Reihe 6, Nr. 306. Düsseldorf VDI, 1994.
- [34] Franzen, J.: Modellierung und Simulation eines Wasserstoffspeichers auf der Basis von Natriumalanat. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 583. Düsseldorf VDI, 2009.
- [35] Friedlmeier, Gerardo: Charakterisierung von Hochtemperatur-Metallhydriden auf Magnesium-Basis. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 466. Düsseldorf VDI, 1997
- [36] Artemov, V.I.; Yan Kov, G.G.; Lazarev, D.O.; Borzenko, V.I.; Dunikov, D.O., Malyschenko, S.P.: Numerical Simulation of the Processes of Heat and Mass Transfer in Metal-Hydride Accumulators of Hydrogen. Heat Transfer Research 35 (2004), Nr. 1 & 2, S. 108-124.
- [37] Reiser, A.: Untersuchung der Systeme Mg/MgH₂ und Mg-Fe/Mg₂FeH₆ als Wärmespeichermaterialien in einem Temperaturbereich um 500°C. Universität Bochum, Aachen, Mainz: Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Dissertation, 1998.
- [38] Tölle, J.: Ti- oder Ti- und Fe-dotierte Natriumalante als neue reversible Wasserstoffspeichermaterialien. Universität Bochum, Aachen, Mainz: Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Dissertation, 1998.
- [39] Rickert, A.: Wasserstoffsorption von Metallen; Reaktionsmechanismus beim Niob-Wasserstoffsystem, Volumenänderung der Legierung DB 5800 als Funktion der sorbierten Wasserstoffmenge. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 395. Düsseldorf VDI, 1995.
- [40] Röhl, F.: Entwicklung, experimentelle Erprobung und Simulation thermochemischer Wasserstoff kompressoren auf der Basis von Metallhydriden. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 707. Düsseldorf VDI, 2001.
- [41] Domschke, T.: Gleichgewichte und Beladungsgeschwindigkeiten eines Niedertemperaturmetallhydrids. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 233. Düsseldorf VDI, 1989.
- [42] Kapischke, J.: Entwicklung und Untersuchung einer Startvorrichtung zur Aktivierung eines Hochtemperaturhydridreaktors. Fortschritt Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 351. Düsseldorf VDI, 1996.
- [43] Fischer, T.: Simulation von Metallhydridspeichern. Abteilung Chemietechnik der Universität Dortmund, Dissertation, 1987.
- [44] Nietsch, T.: Experimente und Modelle zur Wasserstoffspeicherung in ausgewählten Metallhydriden. Fortschritt Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 313. Düsseldorf VDI, 1994.
- [45] Peters, K.: Aufbau und Inbetriebnahme eines thermochemischen Kühlaggregates auf Metallhydridbasis. Technische Universität Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2005.
- [46] Haas, I.: Zum Einfluss mechanischer Spannungen auf das Sorptionsgleichgewicht und den Druckverlust von Niedertemperatur-Metallhydridschüttungen bei der Sorption von Wasserstoff. Technische Universität Berlin, Dissertation, 1994.
- [47] Wanner, M.: Untersuchung des Langzeitverhaltens der thermodynamischen Stabilität von Metallhydriden. Universität Stuttgart, Dissertation, 2001.
- [48] Otto, A.: Einfluß der Gefügemorphologie und der Oberflächenzusammensetzung von

- Metallhydriden auf die Wasserstoff-Sorptionskinetik. Universität Freiburg (Schweiz), Dissertation, 2003.
- [49] Flanagan, T.; Clewey, J.D.: Hysteresis in metal hydrides. *J. Less-Common Metals* 83 (1982), S. 127-141.
- [50] Qian, S.; Northwood, D.O.: Hysteresis in Metal-Hydrogen Systems: A Critical Review of the Experimental Observation and Theoretical Models. *Int. J. Hydrogen Energy* 13 (1988), Nr.1, S. 25-35.
- [51] Flanagan, T.; Chung, H.S.: The thermodynamics of hysteresis for high pressure metal hydrides. *J. Less-Common Metals* 125 (1986), S. 247-260.
- [52] Kumar, S.; Balasubramaniam, R.: Theoretical analysis of hysteresis during hydrogen transformations in the vanadium-hydrogen system. *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), Nr.3, S. 211-220.
- [53] Balasubramaniam, R.: Hysteresis in metal-hydrogen systems. *J. Alloy Compounds* 253-254 (1997), S. 203-206.
- [54] Issack, S.L.; Karakish E.A.; Soliman, M.; El-Rafey, E.: A new approach to deal with the hysteresis phenomenon in hydride systems $TiFe_{1-x}M_x-H_2$ (M=Mn,Ni). *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 1637-1642.
- [55] Heine, F.: Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Hydridspeichern mit katalysiertem Magnesium. Universität Dortmund, Dissertation, 1991
- [56] Werner, R.: Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Metallhydrid-Wärmetransformators. *Fortschritt Berichte VDI, Reihe 19, Nr. 66*. Düsseldorf VDI, 1993
- [57] Züttel, A.: Materials for hydrogen storage. *Materials Today* 6 (2003), Nr.9, S. 24-33.
- [58] Gerard, N.; Ono, S.: Hydride Formation and Decomposition Kinetics. In: *Topics in Applied Physics, Vol. 67, Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Surface and Dynamic Properties, Applications*. Schlapbach, L. (Hrsg.), Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1992, S. 165-195.
- [59] Martin, M.; Gommel, C.; Borkhart, C.; Fromm, E.: Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *J Alloys and Compounds* 238 (1996), Nr.1-2, S. 193-201.
- [60] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie. Band 1*. New York: Georg Thieme, 1999.
- [61] Dantzer, P.; Orgaz, E.: Hydriding Kinetik: The role of thermal transfer. *J. Less-Common Metals* 147 (1989), S. 27-39.
- [62] Rudman, P.S.: Hydriding and dehydriding kinetics. *J. Less-Common Metals* 89 (1983), S. 93-110.
- [63] Ron, M.: The normalized pressure dependence method for the evaluation of kinetic rates of metal hydride formation-decomposition. *J Alloys and Compounds* 283 (1999), Nr.1, S. 178-191.
- [64] Li, Q.; Chou, K.C.; Lin, Q.; Jiang, L.J.; Zhan, F.: Hydrogen absorption and desorption

- kinetics of Ag-Mg-Ni Alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 843-849.
- [65] Sharp, J.H.; Brindley, G.W.; Narahari, Achar, B.N.: Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reactions Equations. *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966), Nr. 7, S. 379-382.
- [66] Wang, C.S.; Wang, X.H.; Lei, Y.Q.; Chen, C.P.; Wang, Q.D.: The Hydriding Kinetics of $MgNi_5$ - I. Development of the Model. *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996), Nr.6, S. 471-478.
- [67] Groll, M.; Friedlmeier, G.; Isselhorst, A.: Untersuchung zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-Reaktionsbetten. Jahreskolloquium 1994 des Sonderforschungsbereichs 270 ENERGIETRÄGER WASSERSTOFF der Universität Stuttgart.
- [68] Hofmann, H.: Fortschritte bei der Modellierung von Festbettreaktoren. *Chem.-Ing.-Tech.* 51 (1979), S. 257-265.
- [69] Schnitzlein, K.: Alternative Modellierung von Schüttichtenreaktoren für heterogenkatalytische Gasphasereaktionen. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1986.
- [70] Tsotsas, E.: Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten. *Fortschrift-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 223.* Düsseldorf VDI, 1990.
- [71] Einfeld, B.: Pseudokontinuierliche Modellierung der Strömung in Schüttichtreaktoren. Technische Universität Cottbus, Dissertation, 1999.
- [72] Adler, R.: Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettreaktoren – Teil 1. *Chem.-Ing.-Tech.* 72 (2000), Nr. 6, S. 555-564.
- [73] Schlichting, H.; Gersten, Klaus.: *Grenzschicht-Theorie.* Berlin: Springer, 2006.
- [74] Hänel, D.: *molekulare Gasdynamik. Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2004
- [75] Frohn, A.: *Einführung in die Kinetische Gastheorie.* Wiesbaden: AULA, 1988.
- [76] Frederking, T.H.K.; Hepler, W.A.; Khandar, P.K.: Slip effects associated with Knudsen transport phenomena in porous media. *Space Cryog. Workshop, Madison, Wisconsin, Paper B-5* (1978), S. 110-114.
- [77] Choi, H.; Mills, A.F.: Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pumps applications. *Int. J. Heat Mass Transfer* 33 (1990), Nr. 6, S. 1281-1288.
- [78] Guo, Z.; Sung, H.J.: Technical Note. Conjugate heat and mass transfer in metal hydride beds in the hydriding process. *Int. J. Heat Mass Transfer* 42 (1999), S. 379-382.
- [79] Guo, Z.: Enhancement of heat and mass transfer in metal hydride beds with the addition of Al plates. *Heat and Mass Transfer* 34 (1999), S. 517-523.
- [80] Nakagawa, T.; Inomata, A.; Aoki, H.; Miura, T: Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed. *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000), S. 339-350.
- [81] Ha, M.Y.; Kim, I.K.; Song, H.D.; Sung, S.; Lee, D.H.: A numerical study of thermo-fluid phenomena in metal hydride beds in the hydriding process. *Int. J. Heat Mass*

- Transfer 47 (2004), S. 2901-2912.
- [82] Brenner, G.: Numerische Simulation komplexer fluider Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Habilitationsschrift, 2002.
- [83] Marquardt, W.: Modellbildung und Analyse verfahrenstechnischer Prozesse. Vorlesungsmanuskript. RWTH Aachen, 2005
- [84] Hirsch, C.: Numerical computation of internal and external flows. Volume 1: Fundamentals of Numerical Discretization. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [85] Feistauer, M.: Mathematical methods in fluid dynamics. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1993.
- [86] Chung, T.J.: Computational Fluid Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [87] Bear, J.; Bachmat, Y.: Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media. New York: John Wiley & Sons, 1988. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1991.
- [88] Bear, J.; Bachmat, Y.: Transport Phenomena in Porous Media – Basic Equations. In: Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media. Applied Sciences, Bear, J.; Corapcioglu, M.Y. (Hrsg.), Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1984, No. 82, S. 3-61.
- [89] Winterberg, M.: Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 654. Düsseldorf VDI, 2000.
- [90] Hein, S.: Modellierung wandgekühlter katalytischer Festbettreaktoren mit Ein- und Zweiphasenmodellen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 593. Düsseldorf VDI, 1999.
- [91] Adler, R.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. Teil 5: Chemische Reaktoren, Ausrüstungen und ihre Berechnungen. Weinheim: VCH, 1987.
- [92] Kaviani, M.: Principles of Heat Transfer in Porous Media. New York: Springer, 1995.
- [93] Hornung, U.: Homogenization and Porous Media. New York: Springer, 1997.
- [94] Ene, H.I.; Polisevski, D.: Thermal Flow in Porous Media. Dordrecht: D.Reidel, 1987.
- [95] Slaterry, J.C.: Advanced Transport Phenomena. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [96] Boukhezar, N.: Numerical Simulation of Fluid Flow and Heat Transfer in Porous Inert Media for Applications in Combustion Technology. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2004.
- [97] Knabner, P.: Mathematische Modelle für Transport und Sorption gelöster Stoffe in porösen Medien. Methoden und Verfahren der mathematischen Physik, Band 36. Frankfurt Peter Lang, 1991.
- [98] Dullien, F.A.L.: Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure. New York:

- Academic Press, 1979.
- [99] Rottschäfer, K.: Geschwindigkeitsverteilungen in durchströmten Füllköperschüttungen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 464. Düsseldorf VDI, 1997.
- [100] Forchheimer, P.: Wasserbewegung durch Boden. Zeitschrift des VDI 45 (1901), S. 1782.
- [101] Ergun, S.: Fluid Flow Through Packed Columns. Chem. Eng. Prog. 48 (1952), No.2, 89-94.
- [102] VDI-Wärmeatlas. Band 10. Berlin: Springer, 2006.
- [103] Brinkman, H.C.: A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. Appl. Sci. Res. A 1 (1947), S. 27-34.
- [104] Giese, M.: Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten. Technische Universität München. Dissertation, 1997.
- [105] Allaire, G.: One-Phase Newtonian Flow. In: Homogenization and Porous Media, Hornung, U. (Hrsg.), New York: Springer, 1997, S. 45-68.
- [106] Whitaker, S.: The equation of motion in porous media. Chem. Eng. Sci. 21 (1966), S. 291-300.
- [107] Whitaker, S.: Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy's Law. Transport in Porous Media 1 (1986), S. 3-25.
- [108] Slattery, J.C.: Single-Phase Flow through Porous Media. AIChE J 15 (1969), Nr. 6, S. 866-872.
- [109] Vafai, K.; Tien, C.L.: Boundary and Inertia Effects on Flow and Heat Transfer in Porous Media. Int. J. Heat Mass Transfer 24 (1981), S. 195-203.
- [110] Benenati, R.; Brosilow, C.B.: Void Fraction Distribution in Packed Beds. AIChE J. 8 (1962), S. 359-361
- [111] Wagner, P.W.: Strömungsverläufe in porösen Medien. Technische Universität München. Dissertation, 1990.
- [112] Bey, O.: Strömungsverteilung und Wärmetransport in Schüttungen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 570. Düsseldorf VDI, 1998.
- [113] Tsotsas, E.: Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten. Chem. Ing. Tech. 72 (2000), Nr. 4, S. 313-321.
- [114] Brose, J.: Beitrag zum Festigkeits- und Sicherheitsverhalten von Hydridspeicherelementen unter dem speziellen Aspekt der Volumendehnung des eingesetzten Speichermaterials bei der Wasserstoffbeladung. Universität Dortmund, Dissertation, 1985.
- [115] Kallweit, J.: Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff. Universität Stuttgart, Dissertation, 1994.
- [116] Nasrallah, S.B; Jemni, A.: Study of Two-Dimensional Heat and Mass Transfer During Absorption in a Metal-Hydrogen Reactor. Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995), Nr. 1, S.

- 43-52.
- [117] Jemni, A.; Nasrallah, S.B: Study of Two-Dimensional Heat and Mass Transfer During Desorption in a Metal-Hydrogen Reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), Nr. 11, S. 881-991.
- [118] Jemni, A.; Nasrallah, S.B: Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 22 (1997), Nr. 1, S. 67-76.
- [119] Jemni, A.; Nasrallah, S.B; Lamlouni, J.: Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999), S. 631-644.
- [120] Inomata, A.; Aoki, H.; Miura, T.: Measurement and modeling of hydriding and dehydriding kinetics. *J Alloys Compounds* 278 (1998), S. 103-109.
- [121] Mat, M.D.; Kaplan, Y.: Numerical study of hydrogen absorption in LaNi_5 hydride reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001), S. 957-963.
- [122] Aldas, K.; Mat, M.D.; Kaplan, Y.: A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed. *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002), S. 1049-1056.
- [123] Dogan, A.; Kaplan, Y.; Veziroglu, T.N.: Numerical investigation of heat and mass transfer in a metal hydride bed. *Appl. Math. Computation*. 150 (2004), S. 169-180.
- [124] Demicran, A.; Demiralp, M.; Kaplan, M.D.; Verziroglu, T.N.: Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005), S. 1437-1446.
- [125] M.; Kaplan, M.D.; Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 2288-2294.
- [126] Askri, F.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B; Lamlouni, J.: Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 195-208.
- [127] Askri, F.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B; Lamlouni, J.: Dynamic behaviour of metal-hydrogen reactor during hydriding process. *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 635-647.
- [128] Askri, F.; Salah, M.B.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 6705-6711.
- [129] Askri, F.; Salah, M.B.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 897-905.
- [130] Mellolui, S.; Askri, F.; Dhaou H.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Numerical study of heat exchanger effects on charge-discharge times of metal-hydrogen vessel. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 3005-3017.
- [131] Mellolui, S.; Askri, F.; Dhaou H.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 9393-9401.
- [132] Mellolui, S.; Askri, F.; Dhaou H.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Numerical simulation of

- heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 1693-1705.
- [133] Askri, F.; Salah, M.B.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: A new algorithm for solving transient heat and mass transfer in metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 8315-8321.
- [134] Fischer, P.W.; Watson, J.S.: Modeling and evaluation of designs for solid hydrogen storage beds. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 8 (1983), Nr.2, S. 109-119.
- [135] Lucas, G.G.; Richards, W.L.: Mathematical modelling of hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 9 (1984), Nr.3, S. 225-231.
- [136] Sun, D.W.; Deng, S.J.: Study of heat and mass transfer characteristics of metal hydride beds: A two-dimensional model. *J. Less-Common Met.* 155 (1989), S. 235-244.
- [137] Sun, D.W.; Deng, S.J.: Numerical solution of the two-dimensional non-steady heat and mass transfer problem in metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (1990), Nr. 11, S. 907-816.
- [138] Gopal, M. R.; Murthy, S. S: Prediction of heat and mass transfer in annular cylindrical metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 17 (1992), Nr.10, S. 795-805.
- [139] Gopal, M. R.; Murthy, S. S: Parametric studies on heat and mass transfer in metal hydride beds. *Chem. Eng. Proc.* 32 (1993), S. 217-223.
- [140] El-Osairy, M.A.; El-Osery, I.A.; Metwally, A.M.; Keshk, M.M.: Temperatur and composition analysis of a convective model of metal hydride hydrogen storage beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 17 (1992) , Nr.2, S. 125-128.
- [141] El-Osery, I.A.; El-Osairy, M.A.; Metwally, A.M.; Keshk, M.M.; El-Gammal, M.: Dynamic Simulation of the Convective Model for Metal Hydride Hydrogen Storage Beds. *Energy Sources* 15 (1993), S. 523-530.
- [142] Kuznetsov, A.V.; Vafai, K.: Analytical comparison and criteria for heat and mass transfer models in metal hydride packed beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (1995), S. 2873-2884.
- [143] Shmal'ko, Y.F.; Kolosov, V.I.; Solovey, V.V.; Kennedy, L.A.; Zelepouga, S.A.: Mathematical simulation of heat and mass transfer processes in "metal hydride-hydrogen-gas impurities" systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998), Nr. 6, S. 463-468.
- [144] Nishimura, K.; Inamuzi, C.; Oguro, K.; Uehara, I.; Itoh, Y.; Fujitani, S.; Yonezu, I.: Simulation and evaluation of a hydrogen storage system using hydrogen storage alloy for a chemical CO₂ fixation and utilization system. . *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000), S. 1087-1093.
- [145] Gadre, S.A.; Ebner, A.D.; Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A.: Practical Modeling of Metal Hydride Hydrogen Storage Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), Nr.8, S. 1713-1722.
- [146] Asakuma, Y.; Miyauchi, S.; Yamamoto, T.; Aoki, H.; Miura, T.: Numerical analysis of

- absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003), S. 529-536.
- [147] Fukada, S.; Shimoozaki, N.; Morimitsu, S.; Nishikawa, M.: Absorption and evolution of hydrogen in/from $ZrV_{1.9}Fe_{0.1}$ particle bed at hydrogen production temperature. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005), S.861-866.
- [148] Kikkinides, E.S.; Georgiadis, M.C.; Stubos, A.K.: On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006), S. 737-751.
- [149] Phate, A.M.; Maiya, M.P.; Murthy, S.S.: Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds. *J. Hydrogen Energy* 32 (2007), S. 1969-1981
- [150] Laurencelle, F.; Goyette, J.: Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007), S. 2957-2964.
- [151] Botzung, M.; Chaudourne, S.; Gillia, A.; Perret, C.; Latroche, M.; Guegan, A.P.; Marty, P.: Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), S. 98-104.
- [152] Yang, F.; Meng, X.; Deng, J.; Wang, Y.; Zhang, Z.: Identifying heat and mass transfer characteristics of a metal hydride reactor during adsorption – Parameter analysis and numerical study. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), S. 1014-1022.
- [153] Brown, T.M.; Brouwer, J.; Samuelsen, G.S.; Holcomb, F.H.; King, J.: Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), S. 5596-5605.
- [154] Gambini, M.; Manno, M.; Vellini, M.: Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), S. 6178-6187.
- [155] Wenger, D.: Metallhydridspeicher zur Wasserstoffversorgung und Kühlung von Brennstoffzellenfahrzeugen, Technische Universität München, Dissertation, 2009.
- [156] Yang, F.; Meng, X.; Deng, J.; Wang, Y.; Zhang, Z.: Identifying heat and mass transfer characteristics of a metal hydride reactor during adsorption – Improved formulation about parameter analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 1852-1861
- [157] Hardy, B.J.; Anton, D.L.: Hierarchical methodology for modelling hydrogen storage systems. Part I: Detailed models. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 2269-2277.
- [158] Hardy, B.J.; Anton, D.L.: Hierarchical methodology for modelling hydrogen storage systems. Part II: Scoping models. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 2992-3004.
- [159] Chung, C.A.; Ho, C.J.: Thermal-fluid behaviour of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 4351-4364.
- [160] Gondor, G.; Lexcellent, C.: Analysis of hydrogen storage in metal hydride tanks introducing an induced phase transformation. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 5716-5725.

- [161] Muthukumar, P.; Umekar, M.M.: Study of coupled heat and mass transfer during absorption of hydrogen in $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ based hydrogen storage device. *Sādhanā* 34, Part 2 (2009), S. 255-270.
- [162] Freni, A.; Cipiti, F; Cacciola, G.: Finite Element-base simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 8574-8582.
- [163] Ye, J.; Jiang, L.; Li, Z.; Liu, X.; Wang, S.; Li, X.: Numerical analysis of heat and mass transfer during absorption of hydrogen in metal hydride based hydrogen storage tanks. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 8216-8224.
- [164] Raju, M.; Ortmann, J.; Kumar, S.: System simulation model for high-pressure metal hydride hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 8742-8754.
- [165] Muthukumar, P.; Ramana, S.V.: Study of heat and mass transfer in $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$ during desorption of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 10811-10818.
- [166] Mayer, U.; Groll, M.; Supper, W.: Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. *J. Less-Common Met.* 131 (1987), S. 235-244.
- [167] Lloyd, G.M.; Razani, A.; Kim, K.J.: Formulation and Numerical Solution of Non-Local Thermal Equilibrium Equations for Multiple Gas/Solid Porous Metal Hydride Reactors. *Transaction of The ASME* 123 (2001), S. 520-526.
- [168] Lloyd, G.M.; Razani, A.; Feldman, JR, K.T.: Fundamental issues involved in a theoretical description of heat and hydrogen transfer occurring in coupled porous metal hydride reactors. *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineers Congress and Exp., HTD-Vol. 321/FED-Vol. 233.* San Francisco 1995, S. 671-681.
- [169] Lloyd, G.M.; Razani, A.; Feldman, JR, K.T.: Transitional reactor dynamics affecting optimization of a heat-driven metal hydride refrigerator. *Int. J. Heat Mass Transfer* 41 (1998), Nr. 3, S. 513-527.
- [170] Isselhorst, A.: Heat and mass transfer in coupled hydride reactions beds. *J Alloys Compounds* 231 (1995), S. 871-879.
- [171] Bjurstrom. H., Suda, S.: The Metal Hydride Heat Pump: Dynamics of Hydrogen Transfer. *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) , Nr.1, S. 19-28.
- [172] Gambini, M.: Metal Hydride Energy Systems Performance Evaluation. Part A: Dynamic Analysis Model of Heat and Mass Transfer. *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) , Nr.1, S. 67-80.
- [173] Gambini, M.: Metal Hydride Energy Systems Performance Evaluation. Part B: Performance Analysis Model of Dual Metal Hydride Energy Systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) , Nr.1, S. 81-97.
- [174] Gopal, M. R.; Murthy, S. S: Prediction of metal-hydride refrigerator performance based on reactor heat and mass transfer. *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), Nr.7, S. 607-614.
- [175] Kang, B.H., Kuznetsov, A.: Thermal modelling and analysis of a metal hydride chiller for air conditioning. *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), Nr.8, S. 665-674.

- [176] Kang, B.H.; Park, C.W.; Lee, C.S.: Dynamic Behavior of Heat and Hydrogen Transfer in a Metal Hydride Cooling System. *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996), Nr.9, S. 769-774.
- [177] Fedorov, E.M., Shanin, Y.I., Izhvanov, L.A.: Simulation of hydride heat pump operation. *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999), S. 1027-1032.
- [178] Jang, K.J., Fateev, G.A., Park, J.G., Han, S.C., Lee, P., Lee, J.Y.: Simulation of the metal hydride heat pump system with the single and double reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001), S. 237-241.
- [179] Abraham, K.; Prakash Maiya, M.; Srinivasa Murthy, S.: Analysis of a metal hydride cold storage module. *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003), Nr.4, S. 419-427.
- [180] Satheesh, A.; Muthukumar, P.; Dewan, A.: Computational study of metal hydride cooling system. *J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 3164-372
- [181] Paya, J.; Linder, M.; Laurien, E.; Corberan, J.M.: Dynamic model and experimental results of a thermally driven metal hydride cooling system. *J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 3173-3184
- [182] Mellolui, S.; Askri, F.; Dhaou H.; Jemni, A.; Nasrallah, S.B.: Parametric studies on a metal-hydride cooling system. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 3945-3952.
- [183] Satheesh, A.; Muthukumar, P.: Performance investigation of a single-stage metal hydride pump. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 6950-6958.
- [184] Yang, F.S.; Wang, G.X.; Zhang, Z.X.; Rudolph, V.: Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 9725-9735.
- [185] Schlünder, E.U.; Tsotsas, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Stuttgart, New York: Georg Thieme, 1988.
- [186] Schmidtke, O.: *Simulation und Optimierung chemischer Reaktoren auf Metallhydridbasis*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 1998.
- [187] Gamo, T., Moriwaki, Y., Yanagihara, N., Yamashita, T., Iwaki, T.: Formation and properties of Titanium-Manganese alloy hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* 10 (1985), Nr.1, S. 39-47 .
- [188] Website der Japan Steel Works LTD. <http://www.jsw.co.jp>.
- [189] THE JAPAN STEEL WORKS, Ltd, Material safety data sheet
- [190] Koop, A.: *Experimentelle Optimierung eines thermochemischen Kühlaggregates auf Metallhydridbasis*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2006.
- [191] Will, F.: *Konstruktion eines Reaktors für eine thermochemische Kältemaschine auf Metallhydridbasis*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Studienarbeit, 2005.