

Multi-Hydrid-Sorptionsanlage zur kombinierten Heizung und Kühlung

Von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Eike Willers

aus Köln

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Groll
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Karl Stephan

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 2002

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart

2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand hauptsächlich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) der Universität Stuttgart.

In diesem Zusammenhang gebührt vielen Personen mein aufrichtiger Dank, insbesondere:

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Manfred Groll**, der mir ein spannendes Promotionsthema überließ und mich bei dessen Bearbeitung durch Anregungen, Hinweise und fruchtbare Diskussionen förderte;

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Karl Stephan** für die freundliche Übernahme des Mitberichtes;

meinen Kollegen **Dipl. Ing. Hans-Peter Klein, Dr.-Ing. Martin Wierse** und **Dr.-Ing Rainer Mertz**, die mich bei Bedarf tatkräftig und ratkräftig unterstützten, ebenso wie zahlreiche weitere hier nicht namentlich aufgeführte Institutsangehörige sowie Studienarbeiter und Diplomanden;

dem technischen Personal, insbesondere Herrn **Manfred Knupfer** und Herrn **Horst Angerer**, denen es stets gelang, die konzipierten experimentellen Anlagen mit ihrer technischen und ästhetischen Kompetenz funktionsfähig und formschön aufzubauen;

Meinen Eltern **Anna** und **Hermann Willers**, die mir neben einem generell sehr lustigen Leben (was schon sehr viel ist) auch noch das Studium ermöglicht haben;

meiner Frau **Claudia Borkhart**, die Geduld nicht zu ihren Primär- oder Sekundärtugenden zählt, mich dies während dieser Arbeit jedoch nie spüren ließ.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	vii
Liste der Abbildungen	xi
Kurzfassung	xv
Abstract	xvi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Sorptionsprozesse	3
2.2 Vergleich zwischen Sorptionsmaschinen und Kompressionsmaschinen ..	3
2.3 Unterscheidungskriterien von Sorptionsmaschinen	5
2.3.1 Ausweitung des Nutzbereiches	8
2.3.2 Verbesserung der Leistungszahl	9
2.4 Das Arbeitstoffpaar Metall-Wasserstoff	9
2.5 Realisierte Bauformen von Metallhydridmaschinen	14
2.5.1 Einstufige Anlagen (single lift)	14
2.5.2 Zweistufige Anlagen (double lift)	16
2.5.3 Double-Effect-Anlagen	18
2.5.4 Systeme mit internem Multi-Effekt	19
2.5.4.1 Thermal-Wave-Systeme	20
2.5.4.2 Multi-Sorbent-Systeme	21
2.5.4.3 Multi-Sorbent-Thermal-Wave-Systeme	22
2.5.5 Sonstige Bauformen	22
3 Aufgabenstellung	24
4 Die kombinierte Heiz-Kühlanlage	27
4.1 Das Anlagenschema der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage	27
4.2 Theorie der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage	30
4.2.1 Theorie des Thermal-Wave-Prinzips	30
4.2.2 Theorie des Multi-Sorbens-Prinzips	35
4.2.3 Wichtige Aspekte für Optimierungsstrategien	37
4.2.4 Steuerung und Regelung einer Anlage	37
4.2.4.1 Antrieb mit reduzierter Antriebstemperatur	40
4.2.4.2 Erzeugung von Niedertemperaturkälte unterhalb des Auslegungspunktes	41
4.2.5 Interne Wärmerückgewinnung	41
4.2.6 Interne Massenrückgewinnung	42
4.3 Anfahrverhalten der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage	43
4.4 Verluste beim Betrieb der Anlage	44

4.4.1	Einfluss der Hysterese von Hydriden für Multi-Hydrid-Anlagen	45
4.4.2	Einfluss der Wärmeträgereigenschaften	47
4.4.3	Einfluss der Plateauanstiegung der Hydride in Verbindung mit den Wärmeträgereigenschaften	48
4.4.4	Einfluss der Anzahl der Hydride	51
4.4.5	Einfluss der thermischen Massen	53
4.4.6	Weitere Einflüsse	54
4.4.6.1	Wärmeverluste an die Umgebung	54
4.4.6.2	Wärmekapazität des Gases	55
4.4.6.3	Volumen des Gasraumes	56
4.4.6.4	Unterschiedliche Enthalpien der Hydride	56
5	Die Versuchsanlage	58
5.1	Überblick über den Versuchsaufbau	58
5.2	Auswahl der Hydride	60
5.2.1	Die Hochtemperaturhydride	60
5.2.2	Die Niedertemperaturhydride	62
5.2.3	Darstellung im Van't Hoff-Diagramm	63
5.3	Die Reaktionsbetten	65
5.4	Die Wärmeträger	68
5.5	Meßtechnik und Steuerung	69
5.5.1	Erfassung der Temperaturen	69
5.5.2	Erfassung der Drücke	71
5.5.3	Erfassung der Durchflüsse	71
5.5.4	Steuerung der Anlage	72
6	Experimentelle Ergebnisse	73
6.1	Aktivierung der Reaktionsbetten	73
6.2	Einzelne Reaktionsbetten	73
6.2.1	Beladung der Reaktionsbetten	73
6.2.2	Thermografische Darstellung eines Hochtemperaturreaktionsbettes	74
6.3	Betrieb der Heiz-Kühlanlage	76
6.3.1	Startaufheizung: Messung der Anfahrcharakteristik aus kaltem Zustand	77
6.3.1.1	Bemerkungen zum Startverhalten	77
6.3.1.2	Schnellstart mit geschlossenen H ₂ -Ventilen	77
6.3.1.3	Anfahren mit offenen H ₂ -Ventilen aus kaltem Zustand	78
6.3.2	Betrachtung eines Vollzyklusses unter Nennbedingungen mit interner Wärme- und Massenrückgewinnung	82
6.3.2.1	Die 4 Phasen des Vollzyklusses	82
6.3.2.2	Charakteristik der Kälte- und Wärmeabgabe ...	94
6.3.3	Betrachtung eines Vollzyklusses unter Teillast mit interner Wärme- und Massenrückgewinnung	97

	6.3.3.1	Die 4 Phasen des Vollzyklusses	97
	6.3.4	Charakteristik der Kälte- und Wärmeabgabe	107
7		Zusammenfassung und Ausblick	111
8		Literatur	114
A		Anhang	122
	A.1	Berechnung der Leistungszahl	122
	A.2	Berechnung des Wärmeübergangs im Ringspalt	126
	A.3	Berechnung des Wärmeübergangs von der Schüttung an die Reaktionsbettwand	126
	A.4	Unterteilung der Reaktionsbetten in Segmente	127
	A.5	Experimentell bestimmte Wärmebilanzen	129
		A.5.1 Wärmebilanz unter Auslegungsbedingungen	130
		A.5.2 Wärmebilanz des Betriebes unter Teillast	131
	A.6	Übersicht über die Versuche	133
	A.7	KDI der verwendeten Hydride	136

Liste der verwendeten Formelzeichen

c	Konzentration	[-]
COA	Coefficient of Amplification, Leistungszahl der Wärmepumpe	
COP	Coefficient of Performance, Leistungszahl der Kältemaschine	
c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/kgK]
d, D	Durchmesser	[m]
F	Anzahl der Freiheitsgrade	[-]
Δh	Differenz der molaren Absorptions- und Desorptionsenthalpien	[J/molH ₂]
ΔH	molare Reaktionsenthalpie	[J/molH ₂]
k	Gesamtwärmedurchgangskoeffizient	[W/m ² K]
K	Anzahl der Komponenten	[-]
L	Löslichkeit	[-]
L	Länge	[m]
M	Massenstromverhältnis	[-]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
n	Molanzahl	[-]
NTU	Number of Transfer Units	[-]
Nu	Nusseltzahl	[-]
P	Anzahl der Phasen	[-]
P	Druck	[Pa]
P_0	Referenzdruck (10 ⁵ Pa)	[-]
Q	Wärmemenge	[J]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
Re	Reynoldszahl	[-]
ΔS	molare Reaktionsentropie	[J/molH ₂ K]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
w	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]

z	Anteil der austauschbaren Wasserstoffmenge [-]	
\Re	allgemeine Gaskonstante (8.314 J/(molK))	
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
δ	Oberflächenrauheit	[m]
γ	Akkomodationskoeffizient	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
φ	Flächendeckungsgrad	[-]
ϕ	Grad der internen Wärmerückgewinnung	[%]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
ε	Korrekturfaktor zur Bestimmung der Länge der Hydridsegmente	[-]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ψ	Schüttdichte des Hydrids	[-]
Λ	freie Weglänge	[m]

Indizes

a	aussen
A	Hydrid A
Abs	Absorption
Ads	Adsorption
axial	in axialer Richtung
B	Hydrid B
C	Hydrid C
Des	Desorption
g	Gas
H	Hydrid
hoch	hohes Druckniveau
HT	Hochtemperatur

Hy	Hysterese
i	innen
j	Nummer des Hydrids
Kond	Kondensator
krit	kritisch
KW	Kühlwasser
max	maximal
Met	Metallhydrid
min	minimal
NT	Niedertemperatur
p	Partikel
radial	in radialer Richtung
RB	Reaktionsbett
Ref	Referenz
tief	niedriges Druckniveau
Verd	Verdampfer
WS	Wand-Schüttung
WT	Wärmeträger
WP	Wand-Partikel

Abkürzungen

A	Absorber
D	Desorber
GuD	Gas- und Dampfturbinen
HT	Hochtemperatur
K/A	Kondensator/Absorber
KDI	Konzentrations-Druck-Isothermen
NT	Niedertemperatur
S	Sorbatsenke
V/D	Verdampfer/Desorber

Liste der Abbildungen

Abbildung 1: $\ln P/(-1/T)$ -Diagramme für den Kälteerzeugungsprozeß:

a) Kompressor- und b) Sorptionsmaschinen	4
Abbildung 2: Ideale KDI der Hydridbildung	10
Abbildung 3: Isosteren, hergeleitet durch schematisch dargestellte reale KDI	12
Abbildung 4: Schematisch dargestelltes Startverhalten zweier gekoppelter Reaktions- betten bei Öffnung der Ventile	13
Abbildung 5: Einstufige Metallhydridanlage	15
Abbildung 6: Zweistufige Metallhydridanlagen a) zum Erzeugen von Niedertemperaturkälte b) zum Erzeugen von Nutzwärme mit einer hohen Leistungszahl	17
Abbildung 7: Schema einer Double-Effect-Anlage	19
Abbildung 8: Thermal-Wave-Anlage und Lösungsfeld	21
Abbildung 9: Maschinenschema eines Multi-Hydrid-Systems	27
Abbildung 10: Maschinenschema einer Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage, eingebettet in das Van't Hoff-Diagramm	29
Abbildung 11: Darstellung unterschiedlicher Überlappung der Temperaturbänder für Desorption und Absorption	31
Abbildung 12: Schematisch dargestellte Temperaturprofile einer Thermal-Wave-Desorption	33
Abbildung 13: Schematisch dargestellte Wärmeträgertemperaturverläufe für Desorption im Multi-Sorbens-Reaktionsbett.	35
Abbildung 14: Schematik der Selbstregelung bei Variation des Wärmeträgermassenstromverhältnisses	40
Abbildung 15: Auswirkungen der Hysterese bei festen Randbedingungen auf die Antriebstemperatur	46
Abbildung 16: Einfluss der Wärmeträgerauswahl auf die stationären Drücke in einem ND-Halbzyklus	49
Abbildung 17: Einfluss der Plateausteigung auf den Reaktionsverlauf in einem ND-Halbzyklus	50
Abbildung 18: Einfluss der Anzahl der Hydride (mit flacher oder waagerechter Plateausteigung); Hysterese ist nicht berücksichtigt	52

Abbildung 19: Foto der Anlage	58
Abbildung 20: Foto der Stirnseite: Fluidsammler und Wasserstoffsammler, nicht isolierter Zustand	59
Abbildung 21: Bandbreite der Temperaturen bei einem Druck von 5 bar sowie im Betrieb zu erwartende Austauschrate (Basis: Plateaubereich) für die ausgewählten Hydride	64
Abbildung 22: Schematischer Querschnitt durch ein Reaktionsbett	65
Abbildung 23: Detail des Einlaufes	66
Abbildung 24: Ansicht eines unbefüllten Reaktionsbettes mit anisotroper Wärmeleitfähigkeit, Filterrohr hier nicht sichtbar	67
Abbildung 25: Darstellung der Messstellen	69
Abbildung 26: Foto der Thermoelemente am Reaktionsbettende im Modul HT1/NT1, nicht isolierter Zustand	70
Abbildung 27: Thermografieaufnahme eines absorbierenden HT-Reaktionsbettes mit axialem Temperaturprofil, $T_{\min}=64.4^{\circ}\text{C}$, $T_{\max}=167.1^{\circ}\text{C}$	76
Abbildung 28: Thermografieaufnahme eines desorbierenden HT-Reaktionsbettes	76
Abbildung 29: Anfahren der Maschine aus kaltem Zustand, Starttemperatur 22.5°C	80
Abbildung 30: Zeitliche Verläufe der Wärmeträgermassenströme und Wasserstoffdrücke über einen Vollzyklus, Nennbetrieb	84
Abbildung 31: Temperatur- und Druckverläufe während Phase 1, interne Wärmerückgewinnung, Nennbetrieb, Umschaltung von HD- auf ND-Halbzyklus	86
Abbildung 32: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 1, interne Wärmerückgewinnung, Nennbetrieb	87
Abbildung 33: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 2, Kälteerzeugung, Detailbetrachtung des ND-Halbzyklusses, Nennbetrieb	89
Abbildung 34: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 2, Nennbetrieb, ND-Phase	90
Abbildung 35: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 3, interne Wärmerückgewinnung, Nennbetrieb	91
Abbildung 36: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 3, interne Wärmerückgewinnung, Nennbetrieb	92

Abbildung 37: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 4, Kälteerzeugung, Detailbetrachtung des HD-Halbzyklusses, Nennbetrieb	93
Abbildung 38: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 4, Nennbetrieb, HD-Phase	94
Abbildung 39: Darstellung der für Leistungszahlen von Wärmepumpen- und Kältemaschinenbetrieb relevanten Wärmeumsätze	95
Abbildung 40: Verlauf der Leistungszahlen von Wärmepumpe und Kältemaschine, Vollzyklus im Nennbetrieb	96
Abbildung 41: Zeitliche Verläufe der Wärmeträgermassenströme und Wasserstoffdrücke über einen Vollzyklus, Teillastbetrieb	99
Abbildung 42: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 1, interne Wärmerückgewinnung, Detailbetrachtung des ND-Halbzyklusses	100
Abbildung 43: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase1	101
Abbildung 44: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 2, Kälteerzeugung, Detailbetrachtung des ND-Halbzyklusses, Teillastbetrieb	103
Abbildung 45: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase2, Niederdruckhalbzyklus	104
Abbildung 46: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 3, interne Wärmerückgewinnung, Detailbetrachtung des HD-Halbzyklusses	105
Abbildung 47: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 4, Kälteerzeugung, Detailbetrachtung des HD-Halbzyklusses, Teillastbetrieb	106
Abbildung 48: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 4, Teillastbetrieb, HD-Phase	107
Abbildung 49: Darstellung der für Leistungszahlen von Wärmepumpen- und Kältema- schinenbetrieb relevanten Wärmeumsätze, Vollzyklus im Teillastbetrieb . .	109
Abbildung 50: Modifiziertes Schaltschema für Teillastbetrieb	110
Abbildung 51: Verlauf der Leistungszahlen von Wärmepumpe und Kältemaschine, Vollzyklus im Teillastbetrieb	110
Abbildung A.1: KDI von $\text{LaNi}_{4.3}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}$ (Hydrid <i>H1</i>) bei 140°C, 170°C und 200°C. .	136
Abbildung A.2: KDI von $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.34}\text{Mn}_{0.26}$ (Hydrid <i>H2</i>) bei 140°C, 170°C und 200°C.	137

Abbildung A.3: KDI von $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$ (Hydrid <i>H3</i>) bei 100°C, 130°C und 160°C.	138
Abbildung A.4: KDI von $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ (Hydrid <i>H4</i>) bei 100°C, 130°C und 160°C.	139
Abbildung A.5: KDI von $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ (Hydrid <i>H5</i>) bei 70°C, 100°C und 130°C.	140
Abbildung A.6: KDI von $\text{LaNi}_{4.85}\text{Al}_{0.15}$ (Hydrid <i>H6</i>) bei 50°C, 80°C und 110°C.	141
Abbildung A.7: KDI von LaNi_5 (Hydrid <i>H7</i>) bei 30°C, 60°C und 90°C.	142
Abbildung A.8: KDI von $\text{La}_{0.555}\text{Co}_{0.03}\text{Pr}_{0.12}\text{Nd}_{0.295}\text{Ni}_5$ (Hydrid <i>H8</i>) bei 5, 25 und 45°C. . .	143
Abbildung A.9: KDI von $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}$ (Hydrid <i>H9</i>) bei 5°C und 30°C. . .	144

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde eine thermisch angetriebene Gas-Feststoff-Sorptionsmaschine mit dem Arbeitspaar Metall-Wasserstoff zur kombinierten Heizung und Kühlung entwickelt, gebaut und experimentell untersucht. Die Anlage ist auf eine Kälteleistung von etwa 500W und eine Wärmeleistung von ≈ 1 kW ausgelegt. Als Bauform wurde ein Multi-Hybrid-Thermal-Wave Schema gewählt, da diese Bauform gegenüber den konventionellen einstufigen Systemen Vorteile insbesondere hinsichtlich der Teillasttauglichkeit und der Flexibilität des Nutztemperaturbereiches bietet. Der hauptsächliche Nachteil neben der für Gas-Feststoff-Anlagen charakteristischen periodischen Leistungscharakteristik liegt in einer geringen gewichtsspezifischen Leistung, die jedoch durch die Optimierung der Reaktionsbetten erhöht werden kann. In der mehrere hundert Zyklen umfassenden Erprobung wurde eine Vielzahl von Betriebszuständen unter vielfältigen Randbedingungen experimentell untersucht. Unter den Bedingungen einer Wärmesenktemperatur von 35°C , einer Kältetemperatur von 7°C bis 14°C und einer Antriebstemperatur von 220°C wurde gleichzeitig Wärme auf den zwei Temperaturniveaus von 45°C und 95°C erzeugt. Hierbei wurde für die Kälteerzeugung eine Leistungszahl von ca. 0.5 und für die Wärmeerzeugung eine Leistungszahl von 1.3 erreicht. Das Verhalten unter Teillastbedingungen wurde ebenfalls untersucht, wobei mit einer Antriebstemperatur von 180°C eine Kühltemperatur von etwa -5°C aufrechterhalten werden konnte, allerdings mit einer deutlich geringeren Leistungsabgabe und einer geringeren Leistungszahl von etwa 0.35 für Kälteerzeugung und 1.2 für Wärmepumpenbetrieb. In einer ausführlichen Diskussion wurden die Einflüsse der maßgeblichen Faktoren auf den Anlagenbetrieb herausgearbeitet, auf deren Basis Verbesserungsvorschläge für weiterführende Maschinen erstellt wurden.

Abstract

In this thesis, a thermally driven solid sorption machine for combined heating and cooling has been developed, set up and tested. The working pair is metal-hydrogen. The device is designed for a cooling power of 500W and a heating power of >1kW. As machine scheme the multi-hydride thermal-wave scheme has been selected offering several advantages compared with the conventional single stage systems, in particular concerning part load behavior and flexibility of the temperature range. The main disadvantage -apart from the periodic operation, which is characteristic for solid-sorption machines in common- is a low weight specific power output, however, by this proble can be overcome by further optimization of reaction beds. Several hundred cycles have been performed, varying temperatures, load conditions boundary conditions etc..With an ambient temperature of 35°C, a cooling temperature of 7 to 14°C and a driving temperature of 220°C, useful heat of the two temperature levels 45°C and 95°C has been generated. The COP was 0.5 for cold generation and 1.3 for heat generation. The part load behavior has been tested with the driving temperature of 180°C, providing a useful cold temperature of -5°C, at a relatively low power output with a COP of 0.35 for cold generation and 1.2 for heat pump operation. The basic factors influencing the operational behavior of the device have been throughly discussed, being a basis for optimization strategies.

1 Einleitung

Aufgrund des hohen und voraussichtlich mit negativen Folgen für unsere Umwelt verbundenen Verbrauchs an fossilen Brennstoffen in der Weltwirtschaft, der in näherer Zukunft noch zunehmen wird, wurden Forderungen nach einer umweltschonenden Energiepolitik gestellt, die im wesentlichen auf regenerativen Energieträgern basiert. Da Wasserstoff mit Sauerstoff rückstandsfrei zu Wasser reagieren kann, wurden insbesondere in Folge der Hochpreisphase des Öls Mitte und Ende der 70-er Jahre Anstrengungen unternommen, die Möglichkeiten der Realisierung einer Wasserstoffenergiewirtschaft zu untersuchen. Durch die dann wieder sinkenden Ölpreise entfielen die ökonomischen Zwänge, die zu einer nachhaltigeren Energiewirtschaft hätten führen können. In den vergangenen Jahren gewann die Wasserstofftechnik in der Öffentlichkeit wieder an Aktualität, hauptsächlich durch die Bestrebungen der Automobilhersteller, die zur Erfüllung der von einigen amerikanischen Bundesstaaten eingeführten Gesetze, die einen geringen Prozentsatz schadstofffreier Fahrzeuge vorschreiben, wasserstoffgetriebene Fahrzeuge entwickeln, wobei als Energiewandler die Brennstoffzelle favorisiert wird. Bei der Untersuchung von Wasserstoffspeichertechnologien für stationäre und mobile Anwendungen wurden neben Höchstdruck- und Flüssigwasserstoffspeichern auch andere Möglichkeiten erforscht, wie die Wasserstoffspeicherung in Carbon-Nanostrukturen und Metallhydriden. Bei den Metallhydriden genügt die gravimetrische Wasserstoffspeicherfähigkeit bis heute den Anforderungen der Automobilhersteller jedoch nicht. Allerdings haben die Forschungsarbeiten über Metallhydride deutlich gemacht, daß es in einer Wasserstoffwirtschaft viele andere Anwendungsmöglichkeiten für Metallhydride gibt, die ökologisch und, in eingeschränktem Maß, auch ökonomisch sinnvoll sein können. Dies sind z.B. Anwendungen als:

- ❑ verlustfreier Wasserstoffspeicher für die Verwendung in Energiewandlungsanlagen wie Gasbrennern, Verbrennungsmotoren [1, 2] oder Brennstoffzellen [3],
- ❑ verlustarmer wiederaufladbarer thermochemischer Energiespeicher [4], bei dem man die bei definierten Randbedingungen wie Druck und Temperatur freiwerdenden oder benötigten Wärmemengen (in irgendeiner Form) energetisch nutzt. Auch innerhalb eines Wärmetransportsystems sind Metallhydride als Speicher in Erwägung gezogen worden [5].
- ❑ Batterien, wobei sich Metallhydride als Elektrodenmaterial für bestimmte Anwendungen bereits durchgesetzt haben und mit Ni-Cd- und Lithium-Ionen-Batterien konkurrieren. Allerdings haben sich auf den Wachstumsmärkten der Mobiltelefone und Laptops die

leichteren Lithium-Ionen-Batterien weitgehend durchgesetzt. Insbesondere akkubetriebene Heimwerker- und Profigeräte bieten jedoch noch weitgehende Möglichkeiten für die Anwendung von Metallhydridbatterien [6].

- ❑ Mittel zur Wasserstoffreinigung [1, 7] und zur Gastrennung von wasserstoffhaltigen Gasgemischen [8].
- ❑ thermischer Wasserstoffkompressor [1, 8].
- ❑ Arbeitsmittel in Sorptionsmaschinen. Die Reaktionsenthalpie der reversiblen Metall-Wasserstoff-Reaktion kann auch in thermodynamischen Maschinen wie in Wärmetransformatoren [7, 9, 10], Wärmepumpen [11-12] sowie Kältemaschinen [13-18] genutzt werden. Thermodynamische Maschinen mit Metall und Wasserstoff als Arbeitsmittel sind sogenannte Gas-Feststoff-Sorptionsmaschinen. Aufgrund des sehr großen Temperaturbereiches, der durch die Vielzahl möglicher Metallhydridlegierungen abgedeckt werden kann (ca.-100°C bis über 500°C), ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die kaum durch andere Arbeitspaare erfüllt werden können [10, 12]. Üblicherweise haben Metallhydridmaschinen wie fast alle Gas-Feststoffmaschinen eine periodische Betriebsweise und damit eine periodische Leistungscharakteristik.

Die Anwendung von Metallhydriden in einer thermisch angetriebenen Sorptionsmaschine, die als Wärmepumpe gleichzeitig Nutzwärme und Nutzkälte bereitstellen kann, wird im Rahmen dieser Arbeit theoretisch und experimentell untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Sorptionsprozesse

Viele flüssige oder gasförmige Stoffe können von einem anderen festen oder flüssigen Stoff exotherm gelöst, angelagert oder chemisch gebunden werden. Der gebundene Stoff ist hierbei das Sorbat, der bindende Stoff ist das Sorbens [19].

Unter Sorptionsprozessen versteht man zum Einen die Absorption, bei der Sorbens und Sorbat eine chemische Verbindung eingehen (Chemisorption) bzw. das Sorbat im Sorbens gelöst wird und zum Anderen die Adsorption, bei der das Sorbat an das Sorbens nur angelagert wird (Physisorption), jedoch keine chemische Veränderung stattfindet. Dieser Vorgang kann -abhängig von den Randbedingungen - reversibel oder auch nicht reversibel sein.

Ein reversibler Sorptionsvorgang wird allgemein ausgedrückt durch **Gl.1**:



Die bei der Sorption freiwerdende Wärme ist die Enthalpie ΔH , die bei der Rückreaktion wieder zugeführt werden muss.

Ist ein solches System im thermodynamischen Gleichgewicht, so korrelieren Gleichgewichtsdruck und Gleichgewichtstemperatur nach **Gl. 2** miteinander:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

Hierbei ist P der Gleichgewichtsdruck und P_0 ein Referenzdruck, üblicherweise 1 bar. Steigt die Temperatur, so steigt auch der Gleichgewichtsdruck, da sich $\Delta H/RT$ verkleinert. Durch Aufheizen kann eine Erhöhung des Gleichgewichtsdruckes und damit auch eine Kompression des Sorbats erreicht werden. Dieses Prinzip wird in thermisch angetriebenen Sorptionsmaschinen angewandt, die als thermische Kompressoren, Wärmepumpen, Wärmetransformatoren oder Kältemaschinen betrieben werden können.

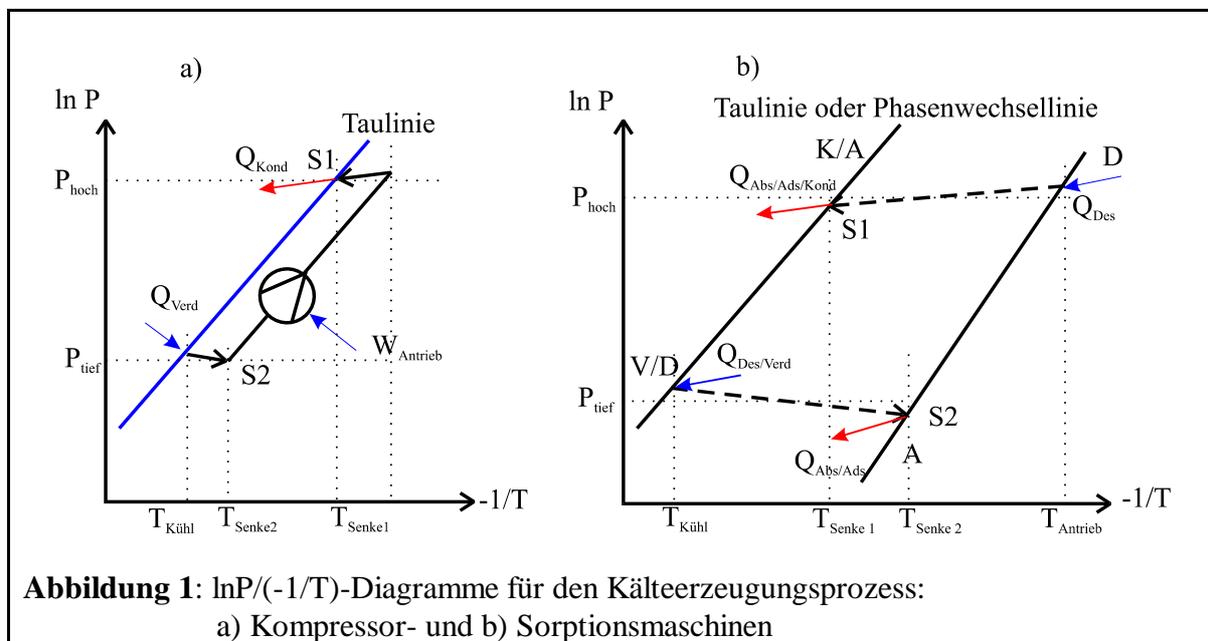
2.2 Vergleich zwischen Sorptionsmaschinen und Kompressionsmaschinen

Heutzutage genutzte thermodynamische Prozesse beinhalten sehr häufig einen oder zwei Phasenwechsel des Arbeitsmediums, um so eine hohe massenbezogene Leistungsdichte zu erhalten. Bei Verbrennungsvorgängen, wie sie in Verbrennungsmotoren, Gasturbinen oder auch Hausheizungsanlagen stattfinden, wird in erster Linie die chemische Energie des Stoffes genutzt. Zur

Effizienzsteigerung kann jedoch im Falle der Gasturbine ein zusätzlicher Prozess mit zwei Phasenwechseln nachgeschaltet (GuD-Kraftwerke) und im Fall des Hausheizungs Brenners das Potential einer Kondensation des im Rauchgas befindlichen Wasserdampfes zusätzlich genutzt werden (Brennwertkessel).

Bei konventionellen thermodynamischen Anlagen wie z.B. einer kompressorbetriebenen Wärmepumpe wird dieser Phasenwechsel durch eine Verdampfung und/oder eine Kondensation dargestellt. Bei Sorptionsanlagen sind mindestens ein, evtl. jedoch auch beide Phasenwechsel eine Ab- oder Adsorption bzw. eine Desorption. In beiden Fällen werden zum Erreichen des Phasenwechsels zwei Bauteile miteinander gekoppelt, von denen eines die Funktion einer Stoffquelle und das andere die Funktion einer Stoffsenke hat. Im Betrieb herrscht ein permanentes Ungleichgewicht, das mittels einer Druckdifferenz den Massentransport von der Stoffquelle zur Stoffsenke ermöglicht. Wenn die äußeren Randbedingungen und damit auch die inneren Bedingungen sich zeitlich nicht merklich ändern, spricht man von stationärem Betrieb.

Diese Zusammenhänge sollen kurz skizziert werden, da sie für das Verständnis der Regelung von Wärmepumpen und Kältemaschinen von Bedeutung sind. Obgleich in einigen der folgenden Diagramme die Einheit der X-Achse die reziproke Temperatur $1/T$ bzw. $-1/T$ ist, werden Temperaturen auf der X-Achse der Einfachheit halber als "T" dargestellt.



Im Falle einer konventionellen Kältemaschine mit einem Kompressor (**Abb. 1a**) stellt der Ansaugtrakt des Kompressors die Stoffsenke S2 auf dem Druckniveau P_{tief} dar, wohingegen der

Verdampfer auf Temperaturniveau $T_{\text{Kühl}}$ die Stoffquelle ist. Auf dem Niveau P_{hoch} des Hochdrucks, im folgenden mit "HD" abgekürzt, wirkt der Auslasstrakt des Kompressors als Stoffquelle und der Kondensator auf Temperaturniveau $T_{\text{Senke,1}}$ als Stoffsenke SI . Dem Kompressor wird zur Druckerhöhung des Kältemittels die mechanische Arbeit W_{Antrieb} zugeführt.

Ein einfacher reversibler Sorptionsprozess ist gekennzeichnet durch einen Transfer des gasförmigen Sorbats von einer Sorbatquelle, der Wärme zugeführt wird (z.B. ein Verdampfer V oder ein Desorber D) zu einer Sorbatsenke $SI/S2$, von der die frei werdende Wärme abgeführt wird (z. B. ein Kondensator K oder ein Absorber A).

Ein kompletter thermodynamisch nutzbarer Zyklus für eine thermisch angetriebene Sorptionsmaschine findet wie das Äquivalent der konventionellen Kältemaschine auf 2 verschiedenen Druckniveaus statt und benötigt damit notwendigerweise mindestens 3, möglicherweise aber 4 verschiedene Temperaturniveaus, wie in **Abb.1b** gezeigt ist.

Im Falle der Sorptionskältemaschine bzw. Wärmepumpe (**Abb.1b**) wird im HD-Halbzyklus durch die Wärmeeingabe von Q_{Des} auf dem höheren Temperaturniveau T_{Antrieb} eine Sorbatquelle erzeugt. Durch die Aufnahme des Sorbats wird in der verbundenen Sorbatsenke SI die Wärme $Q_{\text{Abs/Ads/Kond}}$ auf mittlerem Temperaturniveau T_{Senke1} frei.

Im Niederdruckzyklus (ND-Zyklus) wird die Sorbatquelle durch Wärmeeingabe von $Q_{\text{Des/Verd}}$ auf niedrigem Temperaturniveau $T_{\text{Kühl}}$ erzeugt, wobei wiederum in der Sorbatsenke durch die Aufnahme des Sorbats Wärme $Q_{\text{Abs/Ads}}$ auf mittlerem Temperaturniveau T_{Senke2} frei wird. Dieser Sorptionsprozess muss reversibel, d.h. durch Zufuhr von Wärme umkehrbar sein, wenn beide beteiligten Stoffe als Arbeitspaar in Sorptionsmaschinen genutzt werden sollen.

Im folgenden wird nur noch auf Kältemaschinen bzw. Wärmepumpen eingegangen. Prinzipiell können die Ergebnisse auch auf die Wärmetransformation übertragen werden.

2.3 Unterscheidungskriterien von Sorptionsmaschinen

Die Charakteristik von Sorptionsvorgängen erlaubt vielfältige schaltungsseitige Maßnahmen zur Effizienzsteigerung und zur Ausweitung des Temperaturbereiches, wodurch besonders niedrige Antriebstemperaturen, besonders niedrige Kühltemperaturen oder aber höhere Heiztemperaturen nutzbar gemacht werden können.

Um eine klare Nomenklatur zu erhalten, wurden die Schaltbilder von Sorptionsmaschinen nach unterschiedlichen Kriterien klassifiziert.

Die in der Literatur verwendete Nomenklatur für die Beschreibung der Grundtypen ist nicht vollständig einheitlich, im wesentlichen jedoch besteht Einigkeit über die Bezeichnung der

jeweiligen Schaltschemata. Teilweise sind Parallelen zu mechanischen Kompressionsanlagen gegeben. Die im allgemeinen englische Nomenklatur gibt Informationen über diese Verschaltungsmaßnahmen [20].

Die wichtigsten Kriterien, nach denen Sorptionsmaschinen beschrieben werden, sind der **Maschinentyp**, der durch den Aggregatzustand des Sorptionsarbeitspaars (Sorbens und Sorbat) beschrieben wird sowie der **Schaltungstyp**, der für die entsprechende Maschine Informationen über die Art der Verschaltung liefert.

Innerhalb dieser Unterteilungen wird die Struktur der internen und externen Wärmeströme zu einer ersten Kurzbeschreibung des thermodynamischen Schemas herangezogen.

Beschreibung des Maschinentyps

Ein grundlegendes Unterscheidungskriterium von Sorptionsmaschinen ist der Aggregatzustand des Sorbens, der als Oberbegriff genutzt wird. In [21] wird eine sehr umfassende Übersicht über eine Vielzahl von Sorptionspaaren gegeben, die theoretisch in Sorptionsmaschinen angewandt werden können.

- Flüssigkeits-Gas (Liquid-Gas)- Sorptionsmaschinen [22]: Die am weitesten verbreiteten Arbeitspaare sind Wasser-Ammoniak (Wasser/Wasser-Ammoniak-Lösung als Sorbens, Ammoniak als Kältemittel/Sorbat) und LiBr-Wasser (Sorbens: wäßrige LiBr-Lösung, Kältemittel: Wasser). Sie werden in kommerziellen Sorptionsmaschinen verwendet; jedoch auch Hydroxide [23], Laugen [24] und viele andere Stoffe werden als Sorbens untersucht.

Die üblichen Flüssigkeits-Gas-Sorptionsmaschinen haben bauartbedingt eine kontinuierliche Leistungsabgabe, da die Basiskomponenten Desorber, Absorber, Verdampfer und Kondensator stationär betrieben werden können. Das absorbierende Lösungsmittel wird durch Absorber und Desorber gepumpt, und das Kältemittel wird entweder über eine Drossel (Kältemaschine/Wärmepumpe) oder über eine Druckpumpe (Wärmetransformator) vom Kondensator zum Verdampfer transportiert. Zwischen warmen und kalten Lösungs- bzw. Gasströmen können zur Effizienzsteigerung innerhalb des Systems sensible Wärmen in Wärmetauschern übertragen werden.

- Feststoff-Gas (Solid-Gas-)-Sorptionsmaschinen [25, 26] können ebenfalls mit unterschiedlichen Arbeitspaaren betrieben werden. Intensiv untersuchte Arbeitspaare sind die Adsorptionspaare Zeolith-Wasser [27-36], Aktivkohle-Methanol [37-40], Aktivkohle-Ammoniak [41], Silicagel-Wasser [42, 43] und die Absorptionspaare Metall-Wasserstoff

[15, 44-47] und Salze-Ammoniak [48-52]. Auch hier gibt es eine Vielzahl weiterer theoretisch möglicher Arbeitspaare. Ein grundlegender Unterschied zwischen den verschiedenen Systemen ist, daß die Adsorptionssysteme ein weites Lösungsfeld haben, wohingegen andere Solid-Gas-Systeme einen reinen Phasenwechsel bzw. einen sehr engen Lösungsbereich aufweisen. Auch Kombinationen von chemischer Reaktion und Lösung sind bereits realisiert worden, z. B. mit Ammoniaksalzen, die mit einem Imprägnierungsverfahren auf Aktivkohle aufgebracht werden. Beide Stoffe sorbieren Ammoniak, das jeweilige Salz in einem sehr engen Lösungsfeld bzw. mit einem reinen Phasenwechsel und die Aktivkohle in einem weiten Lösungsfeld [53]. Hierbei ist es sehr schwierig, die beiden sich ergänzenden Reaktionen zu isolieren und damit im Detail zu verstehen.

Um Feststoff-Gas-Sorptionswärmepumpen oder -kältemaschinen mit einer kontinuierlichen Leistungsabgabe zu betreiben, sind erhebliche konstruktive Anstrengungen notwendig. Üblicherweise befindet sich der sorbierende Feststoff in einem Festbett und ist nicht mobil. Jedes Festbett mit Sorbens wirkt je nach Betriebszustand als Absorber oder Desorber und durchläuft zwischen Absorption und Desorption eine bestimmte Temperaturveränderung, die aufgrund der thermischen Massen der Reaktionsbetten zu einer Verschlechterung der Leistungszahl beiträgt. Während der Umschaltzeit zwischen Absorption und Desorption kann bei konventionellen Schaltungen keine Leistungsabgabe erreicht werden. Durch geeignete Verschaltung mehrerer Reaktionsbetten kann bei periodisch arbeitenden Maschinen eine quasikontinuierliche Leistungsabgabe erreicht werden. Es wurde auch die Möglichkeit untersucht, Metallhydride umzupumpen, um so eine den Flüssigkeits-Gas-Systemen vergleichbare Leistungsabgabe zu erreichen [54].

Mittels einer internen Wärmerückgewinnung oder einer internen Massenrückgewinnung kann der negative Einfluss der thermischen Massen reduziert werden. Die maximale Effizienz einer internen Wärmerückgewinnung liegt bei 50%, wenn die beteiligten Reaktionsbetten direkt in Reihe in einem Wärmeträgerkreis geschaltet werden, d.h. wenn der Wärmeträger zunächst durch das abzukühlende heiße Reaktionsbett und dann durch das aufzuheizende kalte Reaktionsbett gepumpt wird. Nur bei bestimmten Bauformen und unter bestimmten Umständen sind höhere Werte möglich. Dies kann der Fall sein, wenn die Reaktionen in den Reaktionsbetten komplett abgeschlossen sind und die Reaktionsbetten annähernd inert sind. Dann kann man durch kontrolliertes Durchströmen mit Wärmeträger eine Temperaturfront erzeugen, die eine interne Wärmerückgewinnung

mit einer Effizienz $>50\%$ (theoretisch 100%) erlaubt. Diese Temperaturfront wird auch als thermische Welle (Thermal Wave) bezeichnet.

Maschinen, in denen sowohl Sorbatquelle als auch -senke ein Sorbens ist, sind Resorptionsmaschinen. Diese Lösung wird vor allem dann gewählt, wenn für ein bestimmtes Kältemittel die Drücke niedrig gehalten werden sollen (z.B. Ammoniak) oder aber der Phasenwechsel flüssig \leftrightarrow gasförmig wegen der notwendigen extremen Temperaturen nicht realisierbar ist (z.B. kritische Temperatur von Wasserstoff: 20K)

Beschreibung des Schaltungstyps

Zwei wesentliche Aussagen über den Schaltungstyp von Sorptionsmaschinen sind die Anzahl der Kompressionsstufen, ausgedrückt in Stufen ("lift") sowie das Verhältnis der Anzahl der Nutzwärme- bzw. Nutzkälteströme zur Anzahl der Antriebswärmeströme, ausgedrückt als Effekt ("effect"). Daneben gibt es weitere charakteristische Eigenschaften wie z.B. GAX (Generator-Absorber-Exchange, d.h. Wärmeaustausch zwischen den Stoffkreisläufen von Generator und Absorber) [20, 21].

Externe Wärmeströme, d.h. Wärmeströme, die über einen Wärmetauscher in das System eingebracht werden, tragen direkt zu den Effekten bei, wohingegen interne Wärmeströme zu einem nicht allgemein quantifizierbaren Multi-Effekt beitragen. Zu diesem Schaltungstyp ist der GAX-Zyklus zu rechnen. Interne Wärmeströme, die z. B. durch Überlappung von Temperaturbändern in verschiedenen Bauteilen entstehen, können so nur schwer klassifiziert werden. Dennoch handelt es sich um Multi-Effekt-Maschinen.

Zu einer ersten Klassifizierung eines Prozesses sind beide Informationen notwendig, da die Nennung nur eines Sachverhaltes nicht ausreichend ist.

2.3.1 Ausweitung des Nutzbereiches

Die Anzahl der Stufen ist ein Maß für die Anhebung der Temperaturdifferenz entweder auf der Antriebsseite oder auf der Nutzenseite [21].

Ein zusätzlicher "Lift" bewirkt eine Erhöhung der Temperaturspanne (Temperaturdifferenz zwischen Nutztemperatur und Umgebungstemperatur) bzw. der Druckdifferenz durch eine zugeschaltete Zwischenstufe, die keine direkte Nutzung durch den Verbraucher zuläßt [55].

Um die Effizienz und/oder die überbrückte Temperaturspanne zu erhöhen, werden auch im Bereich der konventionellen Kaltdampfanlagen mehrstufige Anlagen benötigt.

2.3.2 Verbesserung der Leistungszahl

Der Begriff Effekt ("effect") wird definiert durch den Quotienten der Anzahl der Nutzwärme bzw. Nutzkälteströme zur Anzahl der Antriebswärmeströme [20]. Die Anzahl der Effekte ist ein grober Maßstab für den energetischen Gütegrad, den coefficient of performance (COP) bzw. coefficient of amplification, also die Leistungszahl einer Kältemaschine bzw. Wärmepumpe.

Die Realisierung oder Nutzung interner Wärmeströme ist nicht enthalten in der Bezeichnung "effect", bietet jedoch große Potentiale zur Verbesserung der energetischen Effizienz.

Eine einfache einstufige Kälteanlage ist ein Single effect/Single lift-Kühler. Eine (zweistufige) Double effect/Double lift-Anlage bewirkt bei einmaliger Wärmeeingabe eine zweimalige Nutz- kälteabgabe, wie im Kapitel 2.5 in **Abb.6b** erläutert wird.

Bisher kommerziell erhältliche Anlagen sind Silicagel-Wasser-Anlagen, die zur solar unterstützten Raumlufkühlung konzipiert wurden [42, 43]. Weitere Anlagen wurden in Demonstrationen erprobt, sind aber noch nicht auf dem Markt (NH₃-Salz, Zeolith-Wasser, Metallhydrid).

2.4 Das Arbeitstoffpaar Metall-Wasserstoff

Metallhydride wurden Ende der 60-er Jahre erstmals intensiv untersucht. Das Ziel war zur damaligen Zeit die Entwicklung neuartiger Batterieelektroden. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde deutlich, daß - volumetrisch gesehen - eine große Menge Wasserstoff in den dafür geeigneten Metallen absorbiert und damit verlustfrei gespeichert werden kann. Über die in der Folge entwickelten zahlreichen Nutzungsmöglichkeiten von Metallhydriden und Wasserstoff wird in vielen Arbeiten ausführlich berichtet [u.a. 1, 7].

Dazu gehören thermochemische Hochtemperaturspeicher und Hochtemperaturwärmeformatoren [4, 10, 47, 57, 58] sowie Wärmepumpen und Kälteanlagen. Es handelte sich hauptsächlich um einstufige Wärmepumpen bzw. Wärmeformatoren, weiterhin wurden auch wenige zweistufige Wärmeformatoren und Wärmepumpen gebaut [56- 60]. In [61-63] sind Zusammenstellungen der wichtigsten bis ca. 1996 durchgeführten und veröffentlichten Versuchsaufbauten und Experimente gegeben.

Wegen der Bedeutung des Phasenübergangs Metall-Metallhydrid für die Anwendung in Sorptionsmaschinen muss zwischen dem idealen theoretischen und dem realen Phasenwechsel unterschieden werden. Wie bei anderen Sorbentien findet die Reaktion von Metallen mit Wasserstoff gemäß **Gl. 1** statt. Der Phasenwechsel kann ebenso wie bei Phasenwechseln anderer Stoffpaare in einem Druck-Konzentrations-Diagramm (**Abb.2**) dargestellt werden.

Idealer Phasenwechsel:

Unter idealen Umständen kann eine Unterteilung des Kurvenverlaufes der Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) in 3 Bereiche vorgenommen werden.

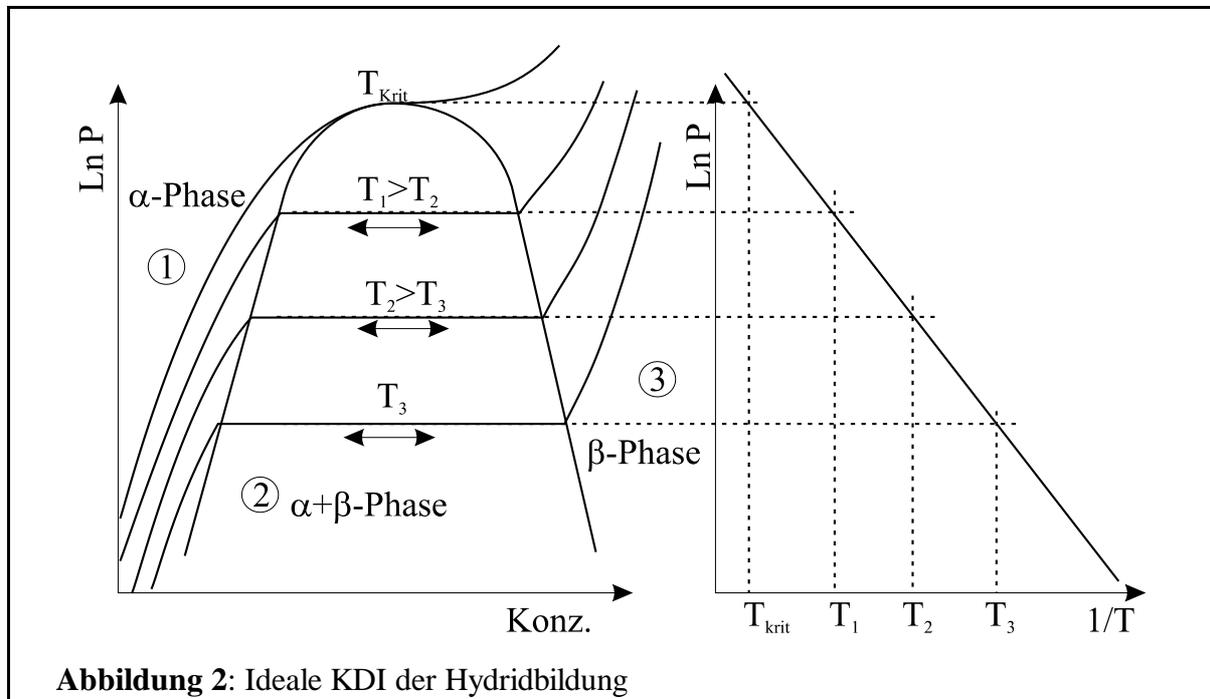


Abbildung 2: Ideale KDI der Hydridbildung

Bereich ①: Hier liegt die sogenannte α -Phase vor. Das Metall ist noch im Reinzustand. Sobald der molekulare Wasserstoff in atomaren Wasserstoff dissoziiert ist, diffundiert er in das Kristallgitter und wird dort bis zur Sättigung des Feststoffes gelöst. Hierbei gilt das Sieverts'sche Gesetz:

$$L_{H_2} \sim \sqrt{P_{H_2}} \quad (3)$$

Es besagt, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall proportional zur Wurzel des Wasserstoffdruckes ist [1, 63]. Deshalb steigt der Druck stark an, obwohl nur wenig Wasserstoff im Metallgitter gelöst wird. Gleichzeitig gilt die Gibbs'sche Phasenregel:

$$F = K - P + 2 \quad (4)$$

mit der Anzahl der Komponenten K und der Anzahl der Phasen P. In der α -Phase existieren 2 Komponenten (Wasserstoff und Metall) sowie 2 Phasen (Gasphase und Feststoff). Nach **G1.4** ergeben sich 2 Freiheitsgrade, nämlich Druck und Temperatur. Da hier nur isotherme Zustände betrachtet werden, entfällt der Freiheitsgrad Temperatur. Damit ist die Wasserstoffkonzentration

unter isothermen Bedingungen nur mit dem Druck korreliert.

Bereich ②: In dem Plateaubereich findet die Hydridbildung statt. Bei konstantem Druck reagiert Wasserstoff mit dem Metall unter Bildung der β -Phase zu Metallhydrid, während gleichzeitig ein mit fortschreitender Reaktion abnehmender Anteil des Metalls noch nicht hydriert ist, also als α -Phase vorliegt. Gleichzeitig muss die durch die Reaktion freiwerdende Reaktionsenthalpie ΔH abgeführt werden, um die Isothermie aufrechtzuerhalten. In diesem Bereich existieren die 3 Phasen Metall, Metallhydrid und Gas. Hiermit wird nach **Gl.4** unter den vorgegebenen isothermen Bedingungen die Anzahl der Freiheitsgrade zu Null, d.h. die Konzentration im gesamten Plateaubereich ist unabhängig vom Wasserstoffdruck. Die Länge des Plateaus gibt die Stöchiometrie und damit die gravimetrische Energiedichte des Hydrides wieder.

Bereich ③: Dieser Bereich ist mit dem Bereich ① vergleichbar, nur daß nun Wasserstoff im Gitter des Metallhydrides gelöst wird. Es liegt somit ausschließlich die β -Phase vor. Der Druck-Konzentrationsverlauf verläuft gemäß dem Sieverts'schen Gesetz.

Für die Desorption folgt der Druckverlauf theoretisch der gleichen Kurve, nur in umgekehrter Richtung. Die bei der Absorption abgeführte Wärme muss für die Desorption entsprechend zugeführt werden.

Im sogenannten Van't Hoff-Diagramm kann der gesamte Phasenwechsel mit einer Linie gemäß der **Gl.2** dargestellt werden. Die Linie kann aus den Druckniveaus und den jeweiligen Temperaturen im $\ln P-(1/T)$ -Diagramm konstruiert werden, wie in **Abb. 2** gezeigt wird.

Realer Phasenwechsel:

Die in **Abb. 2** dargestellten KDI des Phasenwechsels sind ideal. Im allgemeinen treten bei der realen Metallhydridbildung verschiedene Irreversibilitäten auf, die für technische Anwendungen ungünstige Auswirkungen haben. Für die Anwendung in thermodynamischen Maschinen ist hauptsächlich der Bereich des Phasenwechsels von Bedeutung. Da der ideale isotherme Phasenwechsel bei konstantem Druck stattfindet, kann man in diesem Bereich besonders gut die in der Realität stattfindenden Abweichungen erkennen. Bei der realen KDI kann man für nahezu alle Metallhydride eine mehr oder weniger ausgeprägte Plateausteigung erkennen. Weiterhin liegen die Desorptionskurven für die gleiche Temperatur unterhalb der Absorptionskurven, es gibt also eine Hysterese, für die als Grund die Volumenänderungsarbeit für die Ausdehnung des Hydrids bei der Absorption vermutet wird [63, 64]. Auch in [65] sind die Grundlagen der Metallhydridbildung ausführlich beschrieben.

Entsprechend ist es nicht mehr möglich, den gesamten Phasenwechselbereich im Van't Hoff-Diagramm mit nur einer Kurve darzustellen, vielmehr gilt für jede Konzentration eines Hydrides eine Kurve, die sogenannte Isostere. Eine für die Auslegung technischer Anwendungen sinnvolle Darstellung beinhaltet die Ermittlung der Isosteren zu Beginn, in der Mitte, und zu Ende des Plateaus der Absorptions- und Desorptionsreaktion, wie in **Abb.3** beispielhaft dargestellt ist.

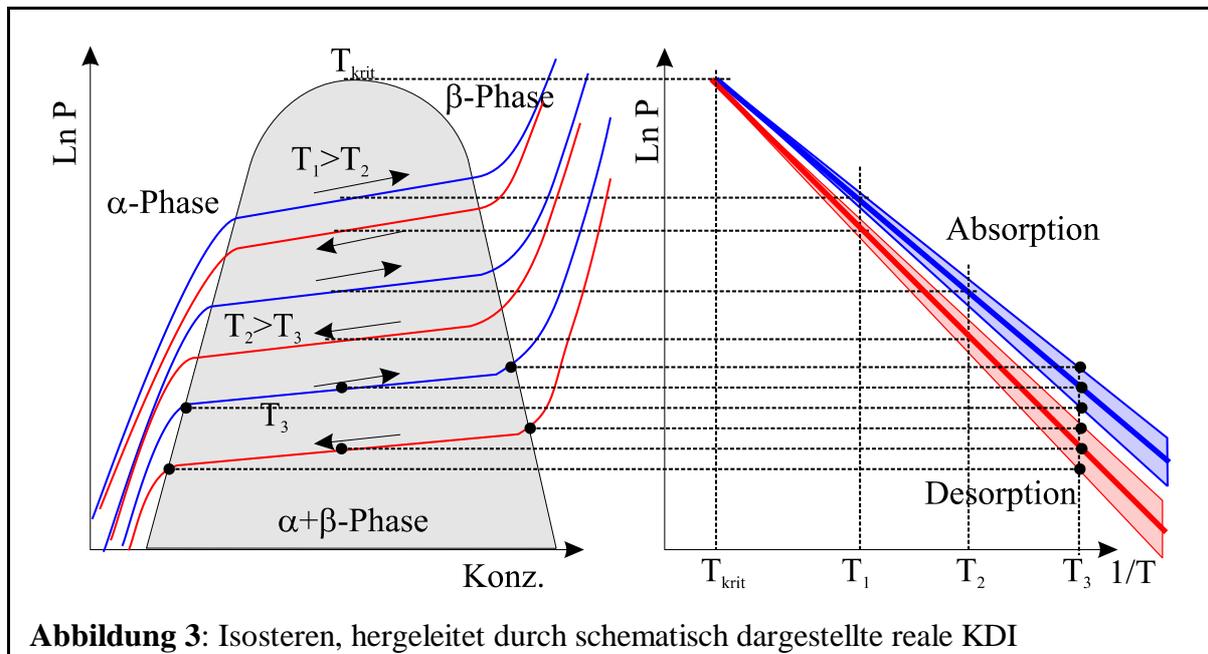


Abbildung 3: Isosteren, hergeleitet durch schematisch dargestellte reale KDI

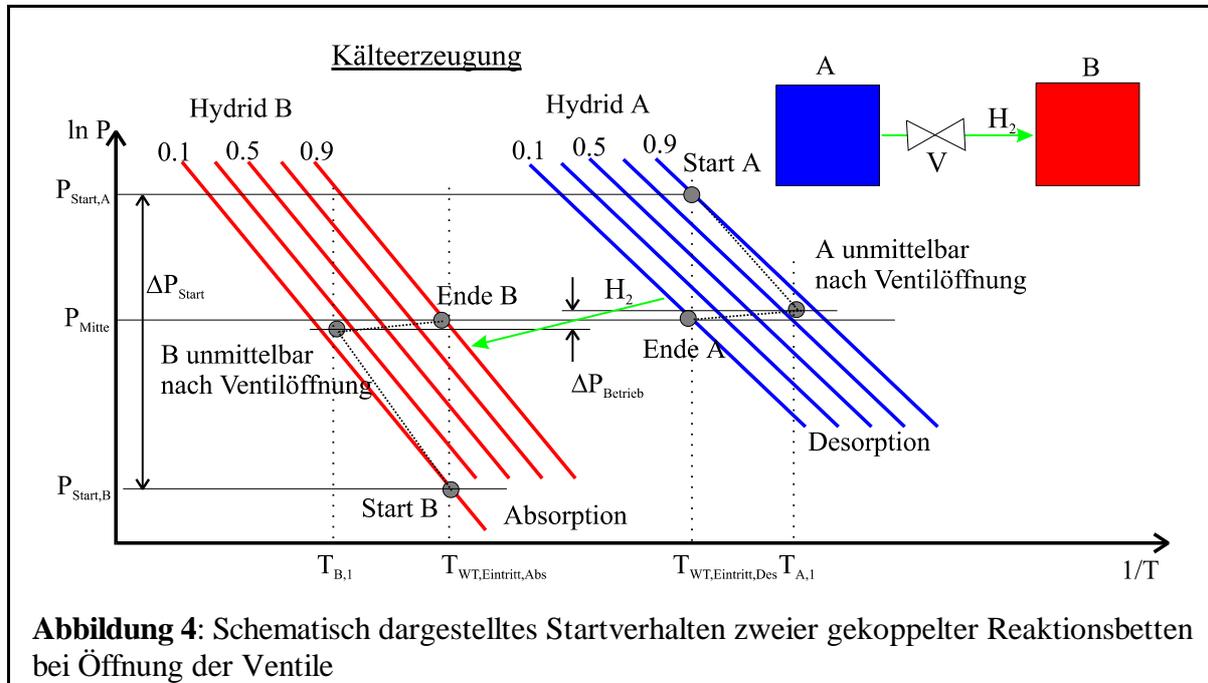
Im realen Betrieb einer Metallhydridmaschine ist man weit von der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck entfernt. Im allgemeinen finden die Prozesse im unteren Bereich des Diagramms statt.

Um die Übersichtlichkeit bei der Darstellung eines kompletten thermodynamischen Kreiszyklus zu bewahren, werden üblicherweise entweder jeweils die Isostere einer Konzentration von 50% für Absorption und Desorption oder der Mittelwert dieser beiden Geraden für jedes teilnehmende Hydrid dargestellt. Wegen der mehr oder weniger starken Plateausteigung während der Wasserstoffabsorption und -desorption sowie der Hysterese zwischen Absorption und Desorption ist für eine detaillierte Beschreibung i.a. eine Kurvenschar notwendig. Diese ausführlichere Beschreibung erlaubt bereits eine ausreichend gute Beurteilung von Leistungscharakteristik und Leistungszahl des zu betrachtenden Prozesses.

Bei Betrachtung der realen Isosterenscharen werden die für den Betrieb einer thermodynamischen Anlage negativen Charakteristika deutlich, wie im untenstehenden Beispiel gezeigt.

In verschiedenen experimentellen Arbeiten wurden sehr inhomogene Charakteristika von Metallhydridmaschinen gemessen, die auf die Plateausteigung während der Hydridbildung zurück-

zuführen sind. Dies zeigt sich insbesondere in einer inhomogenen Leistungsabgabe. In **Abb.4** ist ein Beispiel der Kopplung zweier Reaktionsbetten dargestellt, wobei das zu 90% mit Wasserstoff beladene Niedertemperatur (NT)-Hydrid desorbiert und der hierbei freiwerdende Wasserstoff im lediglich zu 10% mit Wasserstoff beladenen Hochtemperatur (HT)-Hydrid absorbiert werden soll.



Wir betrachten einen Anfangszustand zweier wasserstoffseitig gekoppelter Reaktionsbetten mit dem NT-Hydrid A und dem HT-Hydrid B, wobei sich zwischen beiden gekoppelten Betten ein geschlossenes Wasserstoffventil V befindet. Bei den üblicherweise feststehenden Wärmeträgereintrittstemperaturen $T_{WT, \text{Eintritt, Des/Abs}}$ herrscht zwischen beiden Reaktionsbetten eine große Druckdifferenz ΔP_{Start} ; im zu desorbierenden Reaktionsbett mit Hydrid A herrscht bei einer Beladung von 90% der Druck $P_{\text{Start, A}}$ (Start A) und im zu absorbierenden Reaktionsbett mit Hydrid B herrscht bei einer Beladung von 10% der Druck $P_{\text{Start, B}}$ (Start B). Bei Öffnung des Ventils V gibt es aufgrund des Druckausgleichs eine sehr schnelle Reaktion in beiden Betten. Hierbei kühlt sich das desorbierende Hydrid A signifikant bis zur Temperatur $T_{A,1}$ ab und das absorbierende Hydrid B wird durch die Reaktion sehr schnell bis auf $T_{B,1}$ erwärmt. Es stellt sich somit in beiden Fällen eine große treibende Temperaturdifferenz zwischen dem eintretenden Wärmeträger und dem Hydrid ein. Die treibende Temperaturdifferenz und der Wasserstoffmassenstrom zwischen den Reaktionsbetten stehen in nahezu linearem Zusammenhang, da die Reaktionsenthalpien während des Prozesses annähernd konstant bleiben. Im allgemeinen haben die in die Reaktionsbetten eintretenden Wärmeträgerströme ein relativ konstantes Temperaturni-

veau. Deshalb nähern sich die Temperaturen von Wärmeträger und Hydrid im Laufe eines Halbzyklusses entsprechend der jeweiligen Konzentrationen in den Reaktionsbetten an. Bei einem angenommenen gleichbleibenden Druck P_{Mitte} erhöht sich die Gleichgewichtstemperatur für die Desorption mit fallender Konzentration. Andererseits verringert sich die Gleichgewichtstemperatur des absorbierenden Hydrids mit steigender Konzentration. Entsprechend nehmen die Wasserstoffströme im Verlauf der Reaktion stark ab und versiegen bei Erreichen der durch die jeweilige Konzentration und Temperatur definierten Punkte *Ende A* und *Ende B*. Diese Inhomogenität im Reaktionsverlauf spricht wegen der daraus folgenden kontinuierlichen Leistungsreduzierung oft gegen eine kommerzielle Anwendung. Im Falle der Benutzung zweier Hydride mit waagerechten Plateaus würde diese Inhomogenität deutlich geringer ausfallen. Die in diesem Fall geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren werden durch die reaktionskinetische Gleichung beschrieben, die die kleiner werdende reagierende Oberfläche der Metall- bzw. Metallhydridpartikel als hauptsächliche Geschwindigkeitshemmung beinhaltet [66].

2.5 Realisierte Bauformen von Metallhydridmaschinen

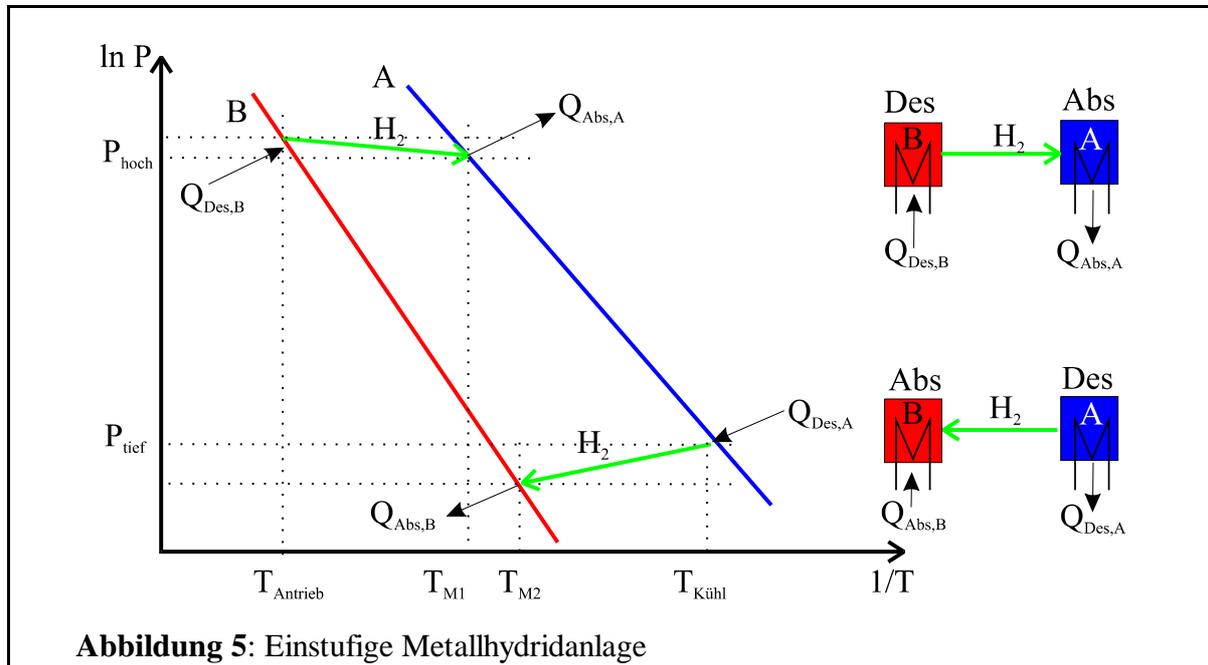
Wie bei fast allen Gas-Feststoffpaaren gibt es es auch für Metall-Wasserstoff eine Vielzahl möglicher Schaltungsvarianten für thermodynamische Maschinen.

2.5.1 Einstufige Anlagen (single lift)

Die ersten im Labor aufgebauten Metallhydridmaschinen waren einstufige Wärmetransformatoren und Kältemaschinen. Einstufige Kältemaschinen sind gemäß o.g. Definition als Single-lift-Single effect-Anlagen zu bezeichnen. Das zugehörige thermodynamische Schema im Van't Hoff-Diagramm ist für zwei Hydride *A* und *B* in **Abb. 5** gezeigt.

Beide aufeinander abgestimmten Hydride *A* und *B* werden wasserstoffseitig miteinander gekoppelt. Durch Eingabe der NT-Wärme $Q_{\text{Des,A}}$ wird bei niedrigem Druck P_{tief} im NT-Bett mit Hydrid *A* Wasserstoff desorbiert. Der freigesetzte Wasserstoff wird im HT-Bett mit Hydrid *B* bei der Temperatur T_{M2} unter Freisetzung der Wärme $Q_{\text{Abs,B}}$ absorbiert. Das HT-Hydrid *B* wird durch flüssigen [u.a. 60] oder gasförmigen [u.a. 15, 61] Wärmeträger mit der Temperatur T_{Antrieb} desorbiert und damit regeneriert. Das durch die Wasserstoffleitung zum Hydrid *A* strömende Wasserstoffgas wird dort unter Freisetzung der Absorptionswärme $Q_{\text{Abs,A}}$ auf dem Temperaturniveau T_{M1} absorbiert. Diese Wärme wird durch einen Wärmeträger abgeführt. Die Temperaturniveaus der Wärmesenken können, wie in **Abb.5** dargestellt, durchaus unterschiedlich sein, dann wird jedoch der apparative Aufwand größer, da man nicht nur 3, sondern 4 verschiedene Tempe-

returnniveaus mit den zugehörigen Ventilen, Pumpen und Wärmetauschern benötigt. In [67, 68] ist der beträchtliche apparative Aufwand für derartige Metallhydridmaschinen dargelegt und diskutiert.



In einem Vollzyklus wird bei einmaliger Eingabe von Antriebswärme hoher Temperatur ($Q_{Des,B}$) zweimal Wärme mittlerer Temperatur freigesetzt ($Q_{Abs,A}$, $Q_{Abs,B}$) und einmal Wärme auf niedrigem Temperaturniveau ($Q_{Des,A}$) zugeführt. Abhängig von der Höhe der jeweiligen Temperaturen kann eine einstufige Maschine als Kältemaschine, Wärmepumpe oder kombinierte Heiz-Kühlanlage betrieben werden.

Nachdem beide Halbzyklen beendet sind, werden die Wärmeträgerströme umgekehrt, und die jeweilige Rückreaktion beginnt.

Die Effizienz einer solchen Maschine kann durch eine interne Wärmerückgewinnung nach Beendigung der Halbzyklen verbessert werden, bei der die sensiblen Wärmen der Reaktionsbetten teilweise zurückgewonnen werden. Hierzu werden die Wasserstoffventile geschlossen und jeweils beide Reaktionsbetten A sowie B werden von Wärmeträger umströmt. Für diese Art der Wärmerückgewinnung sind bevorzugt flüssige Wärmeträger geeignet.

Für die diskutierten einstufigen Wärmepumpen nach **Abb.5** führt eine hohe Temperaturdifferenz zwischen Nutzkälte und Nutzwärme zu sehr hohen Antriebstemperaturen und auch zu sehr starken Druckdifferenzen zwischen beiden Halbzyklen. Für entsprechende AB_5 -Hydride (d.h. auf $LaNi_5$ basierende Legierungen, z.B $LaNi_{5-x}Al_x$ etc.) bedeutet dies, daß der Druck im HD-Zyklus um einen Faktor 10 bis 20 über dem Druck im ND-Zyklus liegt. Hierdurch ergeben sich für die

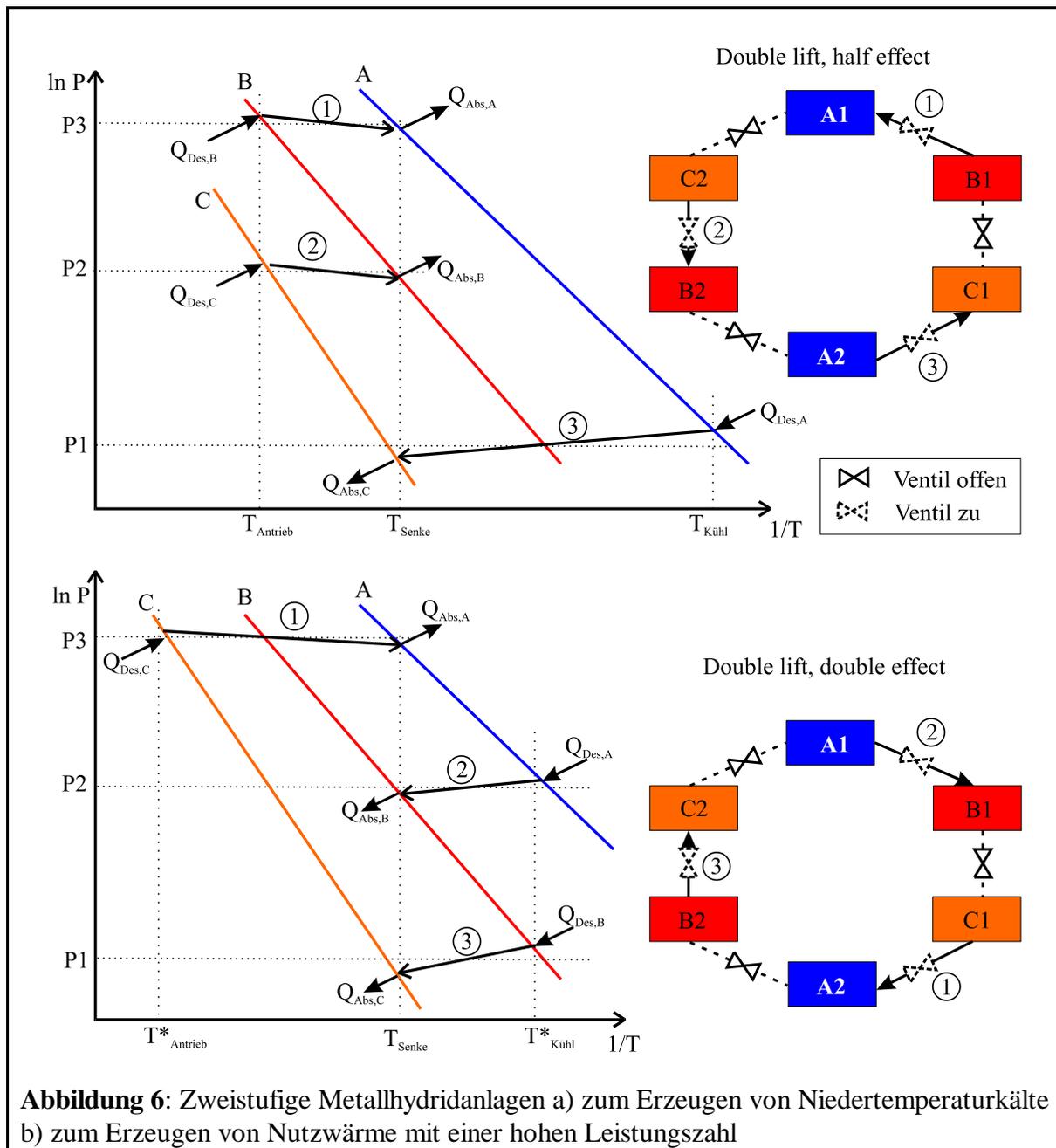
beiden Druckniveaus unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Gleichfalls wird die Leistungsabgabe ein ähnliches Profil aufweisen, wie es in **Kap. 2.4.1** für gekoppelte Reaktionsbetten gezeigt ist, bei denen die Wärmeabfuhr oder -zufuhr über ein Wärmeträgerbad konstanter Temperatur realisiert wird. Der jedoch weitaus schwerwiegendere Nachteil ist, daß man durch die Wahl zweier Hydride hinsichtlich der Arbeitstemperaturen festgelegt ist. D. h., wenn ein Gerät auf eine Kälteerzeugung von 5°C bei 35°C Wärmesenktemperaturen ausgelegt ist, kann man bei 40°C Senktemperatur allenfalls noch Kälte bei etwa 10°C erzeugen. Diese für alle konventionell geschalteten Reaktionsbetten geltende Unflexibilität bedeutet eine Einschränkung für viele Anwendungen.

2.5.2 Zweistufige Anlagen (double lift)

Einstufige Maschinen bieten einen nach der Auswahl der teilnehmenden Hydride begrenzten nutzbaren Temperaturbereich sowie wegen der thermischen Massen lediglich relativ bescheidene Leistungszahlen [61, 67]. Deshalb wurden zweistufige Anlagen entworfen, die besser an spezifische Bedingungen angepasst werden können. Das Augenmerk lag hierbei entweder auf einer Erhöhung der Leistungszahl oder auf einer Erhöhung der Differenz zwischen Nutzwärme- oder Nutzkälte-temperatur und der Umgebungstemperatur.

Durch die zwei Stufen entsteht ein "Double-lift", der entweder auf der HT-Seite oder auf der NT-Seite genutzt werden kann. Die **Abb.6a** und **6b** zeigen beispielhaft, wie durch einen "Double-lift" auf der NT-Seite entweder die Kühltemperatur besonders niedrig gehalten werden (**Abb.6a**) oder auf der HT-Seite die Leistungszahlen für Erzeugung von Nutzwärme und Nutzkälte erhöht werden können (**Abb.6b**). Drei verschiedene Metallhydride werden in einem speziellen Schaltschema, dem sogenannten "Star-scheme" [69, 70] zusammengeschaltet. Sechs Reaktoren (*A1, A2, B1, B2, C1, C2*) sind wasserstoffseitig über eine Ringleitung verbunden, so daß jedes Hydrid mit den beiden anderen Hydriden verbunden ist. In jeder Wasserstoffleitung zwischen Reaktoren befindet sich ein Wasserstoffventil. Um Kälte bei niedrigen Temperaturen zu erzeugen, ist ein großer Temperaturhub auf der NT-Seite erforderlich. In **Abb.6a** sind die 3 im "Star-scheme" gleichzeitig ablaufenden Vorgänge dargestellt. Auf dem höchsten Druckniveau *P3* wird das Hydrid *B1* durch Zugabe der Antriebswärme $Q_{Des,B1}$ desorbiert, ebenso wie das Hydrid *C2* durch $Q_{Des,C2}$ auf dem niedrigeren Druckniveau *P2*. In beiden Fällen wird der freigesetzte Wasserstoff im gekoppelten Reaktionsbett *A1* bzw. *B2* unter Freisetzung der jeweiligen Absorptionswärme mit der Temperatur T_{Senke} absorbiert. Die Kälteerzeugung findet auf dem niedrigsten Druckniveau *P1* statt. Hierbei wird dem Reaktor *A2* die Wärme $Q_{Des,A2}$ auf dem Temperaturni-

veau $T_{\text{Kühl}}$ zugeführt. Der hierbei freigesetzte Wasserstoff wird von dem Hochtemperaturhydrid CI bei der Temperatur T_{Senke} absorbiert. Nach Beendigung des Halbzyklusses werden nach einer internen Wärmerückgewinnung mit geschlossenen Wasserstoffventilen und dem Umschalten der Wärmeträgerventile die anderen 3 Wasserstoffventile für den nächsten Halbzyklus geöffnet. Innerhalb eines Halbzyklusses wird bei zweimaliger Eingabe von Antriebswärme einmal Kälte erzeugt. Aufgrund des Schaltbildes und des Verhältnisses der Nutz- und Antriebswärmeströme handelt es sich demnach um eine Double-lift/half-effect-Maschine.



Zum Erreichen einer hohen Leistungszahl ist es hingegen sinnvoll, den großen Temperaturhub

auf der Antriebsseite zu haben und stattdessen zweifach Kälte zu erzeugen. Dieser in **Abb.6b** dargestellte Prozess erfordert eine deutlich höhere Antriebstemperatur T_{Antrieb}^* und erreicht gleichzeitig nur einen geringen Temperaturhub ($T_{\text{Senke}} - T_{\text{Kühl}}^*$) auf der Kälteerzeugungsseite. Die umgesetzten Wärmen bei den jeweiligen Temperaturniveaus sind in gleicher Weise in das Diagramm eingezeichnet wie für die Erzeugung von NT-Kälte. In einer solchen Double-lift/double-effect Maschine wird bei einmaliger Eingabe von Antriebswärme zweimal Nutzkälte erzeugt, bzw. 3-mal Nutzwärme in der Anwendung als Wärmepumpe.

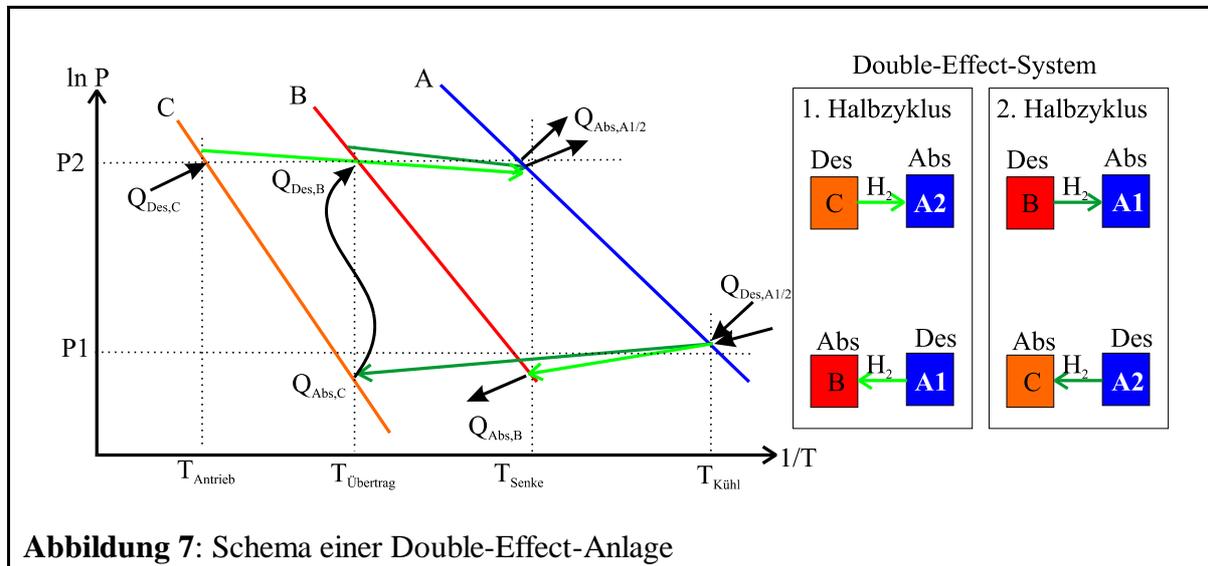
Durch Optimierung der Wärmerückgewinnung kann bei sehr kurzen Umschaltvorgängen sowie der Nutzung der sensiblen Wärmen der NT-Reaktionsbetten auf dem Niveau $T_{\text{Kühl}}$ eine quasi-kontinuierliche Kälteerzeugung erreicht werden. Analoges gilt für den Wärmepumpenbetrieb.

Die in **Abb.6a** und **b** dargestellten zweistufigen Konzepte sind ebenfalls unflexibel. Sie erreichen entweder nur eine sehr geringe Leistungszahl (**6a**) oder sie erreichen nur einen geringen Temperaturhub (**6b**).

2.5.3 Double-Effect-Anlagen

Das in [49] vorgeschlagene Schema einer Double-Effect-Anlage erlaubt es, einen Teil der bei einer Absorption frei werdenden Wärme für die Desorption auf HD-Niveau zu verwenden. Somit wird weniger extern zugeführte Antriebswärme benötigt und die Leistungszahl erhöht sich entsprechend. In **Abb.7** ist ein Van't Hoff-Diagramm für beide Halbzyklen einer Metallhydridanlage mit den 3 Hydriden *A1*, *A2*, *B* und *C* gezeigt. Hydrid *B* ist mit dem Hydrid *A1* und Hydrid *C* mit dem Hydrid *A2* gekoppelt. Im ersten Halbzyklus wird das Hydrid *C* bei hohem Druck *P2* durch Zugabe der Antriebswärme $Q_{\text{Des,C}}$ desorbiert. Der Wasserstoff wird von Hydrid *A2* bei der Temperatur T_{Senke} aufgenommen. Die Kälteerzeugung findet auf niedrigem Druckniveau *P1* durch die Desorption von Hydrid *A1* statt, das mit dem bei der Temperatur T_{Senke} absorbierenden Hydrid *B* gekoppelt ist. Die Absorptionswärme wird an die Umgebung abgeführt oder genutzt. Im zweiten Halbzyklus wird nach einer internen Wärmerückgewinnung bei dem niedrigen Druck *P1* durch Desorption des Hydrides *A2* Kälte erzeugt. Der desorbierte Wasserstoff wird durch Hydrid *C* bei der Temperatur $T_{\text{Übertrag}}$ absorbiert. Die freigesetzte Wärme wird für die Desorption des Hydrides *B* auf dem hohen Druckniveau *P2* genutzt. Die bei der Absorption in Hydrid *A1* freiwerdende Wärme wird an die Umgebung abgeführt. Durch die Nutzung der in Hydrid *C* freiwerdenden Absorptionswärme kommt der zweite Halbzyklus ohne externe Wärmezufuhr aus. Über den gesamten Zyklus wird einmal Antriebswärme bei ca. 230°C eingegeben, jedoch zweimal Kälte bei ca. 5°C erzeugt. Hierdurch ergibt sich bei moderaten Wärmesenktemperatur-

ren von ca. 35°C ein Potential von Leistungszahlen zwischen 1 und 2. Liegen die Wärmesenktemperaturen jedoch bei 70°C, erhöht sich die notwendige Antriebstemperatur bis auf 400°C, wobei sich die theoretische Leistungszahl bis auf ca. 0.7 verringert, unabhängig von den sonstigen technischen Schwierigkeiten, die sich durch derart hohe Antriebstemperaturen ergeben.



Das untersuchte Double-Effect-Schaltschema leidet im Prinzip unter den gleichen Problemen wie die bereits oben diskutierten einstufigen Konzepte, nur verstärken sich die wärmeträgerseitigen Probleme auf Seite des Hydrids C wegen der hohen Antriebstemperatur noch, die nicht mehr durch den Wärmeträger Thermoöl übertragen werden kann. Auch die Maschinenkomponenten, die für die hohen Temperaturen für den jeweils genutzten Wärmeträger geeignet sein müssen, halten unter diesen Bedingungen einem wirtschaftlichen Vergleich mit einer Kaldampfkalteanlage unter keinen Umständen stand. Ein Gas als Wärmeträger kommt wegen der schlechten Wärmeübertragung und der damit verbundenen langen Zykluszeiten nicht in Frage. In [76, 77] wird in einer Multi-Effect Anlage, in der zwei verschiedene Maschinen miteinander gekoppelt sind, ein Wärmerohr zur Übertragung der Abwärme bei den hohen Temperaturen eines "Topping Cycle", zum Antrieb eines "Bottoming Cycle" genutzt.

In allen diesen periodisch arbeitenden Maschinen ist zwischen beiden Halbzyklen eine interne Wärmerückgewinnung sinnvoll, durch die die Leistungszahl erhöht werden kann.

2.5.4 Systeme mit internem Multi-Effekt

Die im folgenden beschriebenen Multi-Sorbent- und Thermal-Wave-Systeme stellen im Prinzip ein GAX-System dar und bewirken damit einen Multi-Effekt, ohne daß zusätzliche Wärmetau-

scher benötigt werden. Die Temperaturbereiche des Wärmeträgers im absorbierenden und desorbierenden Reaktionsbett überlappen sich teilweise. Je größer die Überlappung, desto stärker ist der Multi-Effekt. Die Nutzung dieses Effektes ist nur dann möglich, wenn der Wärmeträgerstrom sehr genau dosiert werden kann, da anderenfalls eine gute Abstimmung auf die gewünschte Maschinencharakteristik (d.h. Nutzttemperaturen, Leistungsverlauf und Leistungszahl) nicht möglich ist.

2.5.4.1 Thermal-Wave-Systeme

Das Thermal-Wave-System [40, 78, 79] (**Abb.8**) wurde mit den Zielen eines einfachen Aufbaus sowie einer homogenen Leistungsentwicklung für die Anwendung in Anlagen entwickelt, bei denen das Sorbens ein breites Lösungsfeld hat. Eine solche Konfiguration ist fast immer möglich im Bereich der Adsorptionsanlagen (Silicagel-Wasser, Aktivkohle-Methanol, Zeolith-Wasser, etc.), ist aber auch für den Fall eines Hydrides mit steilem Plateau denkbar, da hierdurch im Prinzip auch die Charakteristik eines breiten Lösungsfeldes gegeben ist. Das Funktionsprinzip der Anlage erfordert eine hohe Qualität der Wärmeübertragung, die sich in einer hohen NTU-Zahl äußert (s.**Anh., Gl.A.13**). Im Idealfall hat der Wärmeträger am Reaktionsbettaustritt die Temperatur des Sorbens angenommen, d.h. daß die Reaktion in einem begrenzten Bereich stattfindet, der im Verlaufe des Zyklusses durch das Reaktionsbett wandert. In diesem anzustrebenden Fall reagiert das am Reaktionsbettende liegende Sorbens erst am Zyklusende.

Wenn die Anlage mit hoher Antriebstemperatur (z.B. $T_{\text{Antrieb}} > 170^\circ\text{C}$) betrieben wird, ist es unter gewissen Umständen möglich, ohne externe Wärmetauscher eine interne Wärmerückgewinnung über einen internen Multi-Effekt zu erreichen. Hierbei ist das Prinzip der Wärmenutzung dem GAX-Zyklus der Flüssigkeits-Gas-Sorptionsmaschinen ähnlich. Wenn z.B. als Sorbat Wasser, Methanol oder Ammoniak verwendet wird, das im Kondensator oder Verdampfer einen Phasenwechsel durchläuft, ist es schwierig, einen großen Temperaturhub bei gleichzeitigem Multi-Effekt zu erreichen, da die durch $\Delta T_{\text{Überschneidung}}$ ausgedrückte Überlappung der Temperaturbereiche mit steigender Druckdifferenz $P_{\text{hoch}} - P_{\text{niedrig}}$ kleiner wird. Wenn die Temperaturbänder in Desorber und Absorber sich nicht überlappen, wird die Leistungszahl schlechter als in einem konventionellen einstufigen System, da über den Antriebswärmetauscher eine größere Wärmemenge eingegeben werden muss als zur Desorption notwendig ist.

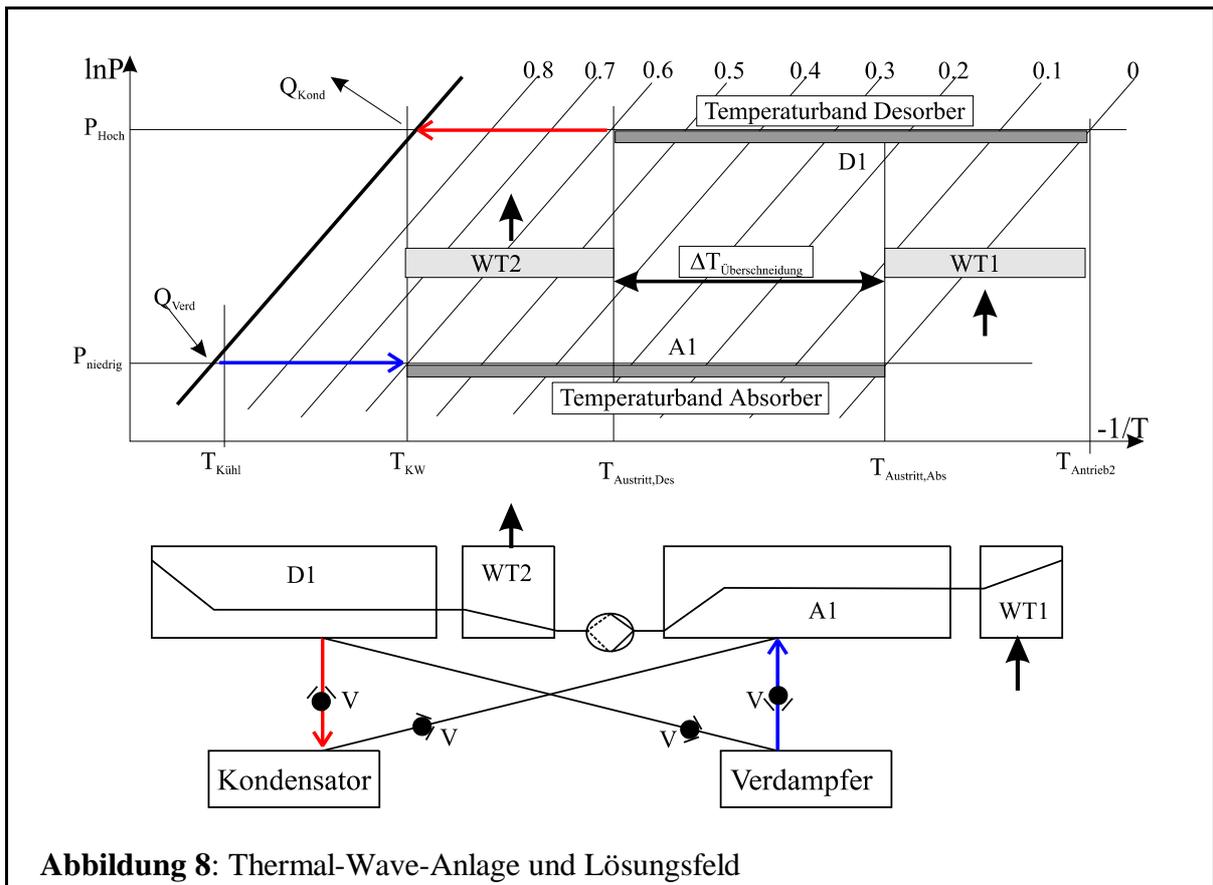


Abbildung 8: Thermal-Wave-Anlage und Lösungsfeld

Ein weiterer Vorteil bei diesem Maschinenschema ist die geringe Anzahl der Komponenten. Das einzige bewegte Bauteil ist die in der Förderrichtung umschaltbare Pumpe, die zusätzlich nur geringen Temperaturbelastungen ausgesetzt ist, da die maximale Temperaturbelastung durch die Austrittstemperatur aus dem desorbierenden Reaktionsbett definiert ist, die immer wesentlich unter der Antriebstemperatur liegt. Die Ventile V können einfache passive Rückschlagventile sein. In **Kap. 4.2.1** werden weitere Eigenschaften dieses Maschinentyps diskutiert.

2.5.4.2 Multi-Sorbent-Systeme

Im schematisch ähnlichen Multi-Sorbent-System [80] kann ebenfalls ein interner Multi-Effekt durch Überlappung der Temperaturbänder erreicht werden. Diese Überlappung wird jedoch nicht durch unterschiedliche Konzentrationen dargestellt (**Abb.8**), sondern durch unterschiedliche Sorbentien, die so ausgewählt werden, daß die aus den KDI abgeleiteten Phasenwechsellinien in ähnlicher Weise im $\ln P/(1/T)$ -Diagramm liegen wie die Isosteren eines Lösungsfeldes. Die Sorbentien werden i.a. axial in einem Reaktor angeordnet, so daß bei einem gegebenen Druck die Gleichgewichtstemperaturen in axialer Richtung abfallen bzw. ansteigen. Einen idealen Phasenwechsel vorausgesetzt, ist es nun möglich, die Austrittstemperatur vollkommen konstant zu

halten, da die Austrittstemperatur während des Phasenwechsels nicht von der Konzentration abhängig ist. Dadurch bleibt die Systemleistung auch bei schnell strömendem Wärmeträger und den daraus folgenden niedrigen NTU-Zahlen über einen langen Zeitraum des Zyklusses konstant. Zur Erzielung eines Multi-Effekts muss - wie im Thermal-Wave-Prinzip - die Austrittstemperatur des absorbierenden Reaktionsbettes höher als die Austrittstemperatur des desorbierenden Reaktionsbettes sein. In **Kap. 4.2.2** wird dieser Maschinentyp ausführlich erläutert.

2.5.4.3 Multi-Sorbent-Thermal-Wave-Systeme

Ein Multi-Sorbent-Thermal-Wave-System ist eine Kombination aus einem Multi-Sorbent System und aus einem Thermal-Wave-System. Diese Kombination ist sinnvollerweise anzuwenden auf Materialien wie Metallhydride, von denen es zahlreiche verschiedene Legierungen gibt, die alle keinen perfekten Phasenwechsel haben. Ein nichtidealer Phasenwechsel im $\ln P/(1/T)$ -Diagramm ist prinzipiell mit einem Lösungsfeld einer Adsorption vergleichbar. Auf die Güte des Prozesses hat eine sich durch die einzelnen Hydridbereiche bewegende Thermal-Wave eine positive Wirkung. Für die Hydride, die vom Wärmeträger unmittelbar vor dessen Austritt aus den Reaktionsbetten umströmt werden, kann die Austrittstemperatur somit nahe der Idealtemperatur (Hydridtemperatur am Austritt) liegen, wie in **Kap. 2.5.4.1** für die reinen Thermal-Wave-Systeme erläutert wurde. Unter normalen Umständen, d. h., wenn die Antriebstemperatur im Auslegungsbereich liegt, kann die Austrittstemperatur des Wärmeträgers aus einem absorbierenden Reaktionsbett entsprechend der Plateausteigung nur relativ gering abfallen, sofern der Druck konstant gehalten werden kann.

2.5.5 Sonstige Bauformen

Mit anderen Sorptionspaaren wurden schon diverse Multi-Effekt-Anlagen realisiert, insbesondere im Bereich der Wasser-Ammoniak- bzw. LiBr-Wasser-Maschinen sind Doppel-Effekt-, Triple-Effekt- und GAX-Systeme schon Stand der Technik. Triple-effekt-Anlagen werden serienmäßig gebaut, jedoch auch Quadrupel- und Quintupel-Effekt-Lösungen mit anderen Sorptions-Vorschalt-Zyklen wurden schon entworfen, sind jedoch noch nicht gebaut worden [75].

Multi-Effekt-Metallhydridanlagen wurden bislang noch nicht gebaut, es ist jedoch im Rahmen eines EU-Projektes eine Multi-effekt-Anlage geplant, die auf Kälteerzeugung spezialisiert ist und im Verbund mit einer anderen gekoppelten Sorptionsanlage Leistungszahlen >1.5 erreichen kann [71].

In der theoretischen Arbeit [72] wird eine mögliche Metallhydridanlage diskutiert, die die

Eigenschaften von Hydriden nutzt, deren Van't Hoff-Linien sich im HD-Bereich kreuzen. Die Wärme zur Desorption des einen Hydrids wird zum großen Teil durch die Absorptionswärme des anderen Hydrids bei gleicher Temperatur aufgebracht, nur ein kleiner Anteil muss extern aufgebracht werden. Gegen die Realisierung dieses Konzeptes spricht, daß eine gewisse Hysterese und Plateausteigung bei fast allen Hydriden auftritt. Weiterhin sind die Werte von ΔS und ΔH verschiedener Hydride im gleichen Temperaturbereich ähnlich groß. Dies bedingt, daß der Temperaturhub auf der kalten Seite nur sehr klein sein kann.

In [73, 74] wird eine kompressorunterstützte Anlage mit nur einem Hydrid beschrieben. Eine solche Lösung kann sinnvoll sein, wenn das genutzte Hydrid eine hohe Reaktionsenthalpie besitzt. In vielen Fällen jedoch werden die potentiellen Vorteile wiederum durch die inhomogene Leistungsabgabe zunichte gemacht, die zwar durch die Regelung des Kompressors teilweise abgepuffert werden kann, aber dennoch auftritt, da der Phasenwechsel wegen der Plateausteigung nicht unter isothermen und gleichzeitig isobaren Bedingungen stattfinden kann.

3 Aufgabenstellung

Thermisch angetriebene Sorptionswärmepumpen bieten vielversprechende Möglichkeiten der Energieeinsparung im Sektor der Gebäudetechnik (facility management). Insbesondere für kombinierte Heizung und Kühlung sind viele Anwendungen denkbar. Potentielle Anwender sind Hotels, Bürozentren, Freizeitzentren, etc., die gleichzeitigen oder nur geringfügig zeitverschobenen Bedarf an Kaltluft, Warmluft, Warmwasser oder Heißwasser haben, der üblicherweise über Kompressoranlagen und Öl/Gasheizung gedeckt wird. Durch Anwendung einer kombinierten Heiz-Kühlanlage kann somit bei passendem Bedarf und guter Auslegung auf ein Aggregat verzichtet werden.

Hierbei kann gleichzeitig durch die Funktion als Wärmepumpe Primärenergie eingespart und durch die Funktion als Kältemaschine der Bedarf an elektrischer Energie vermindert werden. Die elektrische Energie, die zur Klimatisierung notwendig ist, wird in Extremfällen zur Spitzenzeit des höchsten Elektrizitätsbedarfs, z.B. in der Mittagszeit des heißesten Sommertages benötigt. Dies bedeutet in Industrienationen kein grundsätzliches Problem, da es Überkapazitäten im Elektrizitätsnetz gibt, der benötigte Strom ist allerdings teuer. Entwicklungsländer hingegen haben auch zu normalen Zeiten ein chronisches Elektrizitätsdefizit. An sehr heißen Sommertagen bricht die Elektrizitätsversorgung regelmäßig zusammen, da u.a. durch Klimaanlage eine zusätzliche Last gegeben ist, die das Netz überfordert.

Die bislang gebauten Metallhydridklimaanlagen und Wärmetransformatoren [68] benötigen einen großen apparativen Aufwand mit etwa 3 bis 4 Pumpen und einer Vielzahl von Wärmeträger- bzw. Wasserstoffventilen. Dies macht derartige Anlagen aus Rentabilitätsgründen erst ab einer großen Leistung sinnvoll, z.B. bei Anwendungen in der nahrungsmittelverarbeitenden oder chemischen Industrie.

Ziel dieser im Rahmen eines JOULE 2-Forschungsvorhabens (JOU2-CT445) der Europäischen Union durchgeführten Arbeit war es, eine thermisch angetriebene Metallhydridsorptionsmaschine zur kombinierten Heizung und Kühlung zu entwerfen, zu bauen und zu erproben. Hierzu waren folgende Schritte notwendig:

- Evaluierung verschiedener Konzepte,
- Konzeption eines vielversprechenden Systems,
- Aufbau einer Laboranlage mit einer Kälteleistung von ca. 500 W bzw. einer Heizleistung von ca. 1.5 kW,
- Experimentelle Untersuchung der Anlage unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

Die Zielsetzung war, Temperaturen von 0 bis 10 °C zur Erzeugung von Kaltluft und gleichzeitig Temperaturen von ca. 70°C zur Erzeugung von Heißwasser zu erreichen.

Unter verschiedenen realistischen Randbedingungen sollen Leistungsziffern für Kälteerzeugung bzw. Wärmepumpenbetrieb gemessen werden.

Auf Basis der Charakteristik der Anlage sollen verschiedene Betriebs- bzw. Regelungsstrategien entwickelt werden, beispielsweise zur Aufrechterhaltung einer konstanten Kältetemperatur, zur Aufrechterhaltung einer konstanten Leistung, oder für isobaren Betrieb.

Viele verschiedene Schaltschemata wurden auf ihre Tauglichkeit untersucht. Wichtige Faktoren für die Auswahl eines Konzeptes sind neben der theoretischen Funktionsfähigkeit praktisch relevante Aspekte der für das jeweilige Konzept spezifischen Randbedingungen, z.B. Druckverhältnisse, Temperatur- und Druckbelastungen von Komponenten, etc..

Die große Temperaturdifferenz zwischen gewünschter Nutzwärme von ca. 70°C und Nutzkälte von ca. 0 bis 10°C bedingt automatisch eine relativ hohe Antriebstemperatur, die für Metallhydridanlagen mit Sicherheit oberhalb von 170°C liegt. Ebenso erfordert diese Temperaturdifferenz für einstufige Anlagen eine ihr entsprechende Druckdifferenz zwischen beiden Halbzyklen. Hierbei liegt der Systemdruck für die Regeneration einerseits sehr hoch, andererseits liegt der Wasserstoffdruck für die Kälteerzeugung auf einem niedrigen Niveau. Verglichen mit hohem Wasserstoffdruck, steigen unter niedrigem Druck (bei gleichem Massenstrom) die Druckverluste durch die Filterrohre durch den viel grösseren Wasserstoffvolumenstrom mit einhergehender größerer Strömungsgeschwindigkeit deutlich an.

Wärmeträgerseitig ist es oft sinnvoll, die HT-Seite und die NT-Seite zu trennen, insbesondere wenn man auf der NT-Seite wegen der günstigen Wärmeübertragungseigenschaften Wasser bzw. ein Wasser/Glykol-Gemisch verwenden will. Bei Verwendung von Wasser auf der HT-Seite erreichen die Wärmeträgersystemdrücke bei Temperaturen um 200°C ca. 20 bar, was die Anlage verteuert. Auf der HT-Seite sind zur Vermeidung hoher Drücke Thermoöle eine gute Lösung, es sind allerdings Einbußen bei der Wärmeübertragung in Kauf zu nehmen. Die Auswahl der Pumpen wird mit steigender Temperatur schwieriger und verursacht auch in Hinblick auf die Verträglichkeit mit dem Wärmeträger steigende Kosten.

Unter den vorgegeben Randbedingungen gewinnen die thermischen Massen der Reaktoren so sehr an Bedeutung, dass die Leistungszahl verglichen mit kühlwassergekühlten Anlagen nur relativ niedrige Werte erreichen kann. Hierbei spielen insbesondere die beim Umschalten von einem Halbzyklus zum nächsten auftretenden sehr grossen Temperaturdifferenzen der Reaktionsbetten auf der HT-Seite eine Rolle; jedoch auch die relativ kleinen Temperaturdifferenzen der

NT-Reaktionsbetten bewirken eine Leistungs- und Wirkungsgradverschlechterung.

Dieser Sachverhalt erfordert es, daß unter den gegebenen Randbedingungen zur Erzielung einer akzeptablen Leistungszahl eine Multi-Effekt-Anlage notwendig wird.

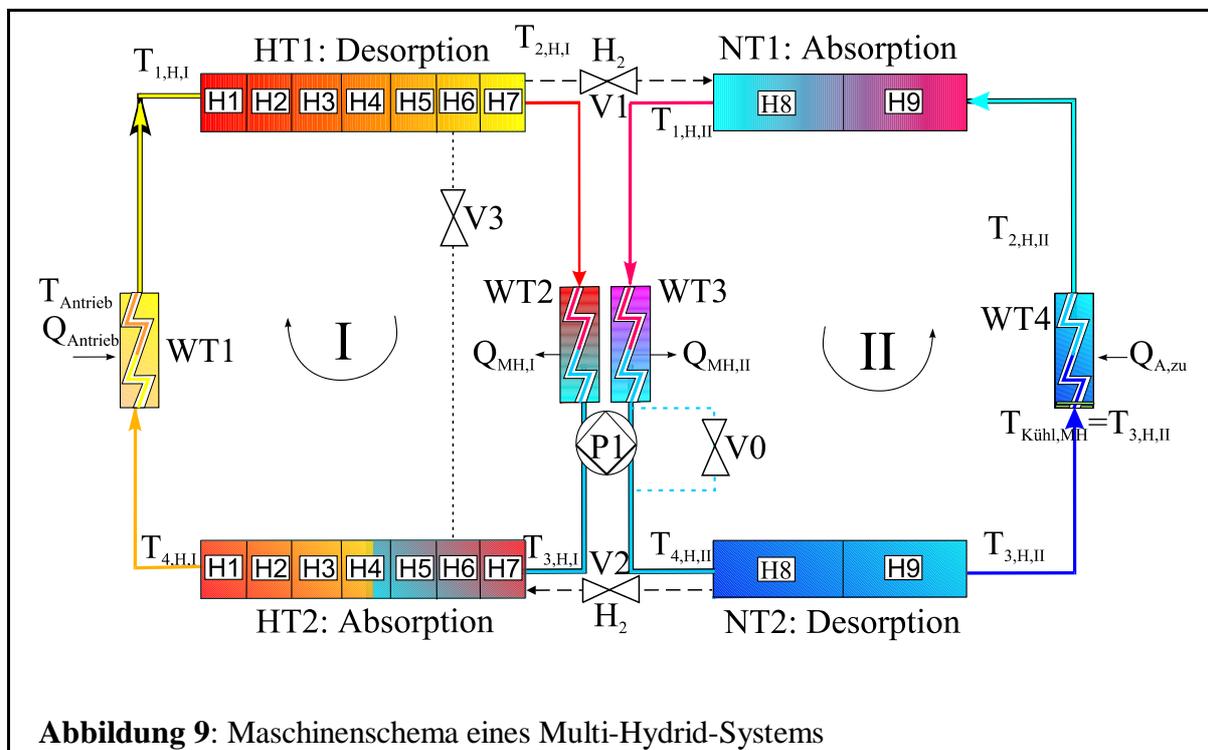
Da die zu bauende Anlage auch bei hohen Umgebungstemperaturen bei gleichzeitig relativ geringem apparativen Aufwand eine hohe Flexibilität hinsichtlich Nutz- sowie Antriebstemperaturen aufweisen soll, wurde eine Multi-Sorbent-Anlage ausgewählt, auf die aufgrund der Eigenschaften der Metallhydride auch Eigenschaften einer Thermal-Wave-Anlage zutreffen.

Im Unterschied zu einer Multi-Sorbent-Anlage mit Ammoniaksalzen auf einer Seite und Kondensator und Verdampfer auf der anderen Seite wurde die Anlage jedoch als Resorptionsanlage ausgelegt, die in allen Reaktoren mit mehreren Hydriden bestückt ist. Dies bedingt zwar einen negativen Multi-Effekt im kalten Reaktionsbett (d.h. nicht die gesamte im Reaktionsbett erzeugte Kälte wird genutzt), jedoch können mit relativ kleinen Druckdifferenzen niedrige Temperaturen auf der Kälteseite und relativ hohe Temperaturen auf der Wärmeseite erzeugt werden. Es besteht ferner die Möglichkeit, auch mit deutlich geringeren Antriebstemperaturen als der Auslegungstemperatur die gleichen nutzbaren Temperaturniveaus von Abwärme und Kälte zu erzeugen, allerdings bei geringerer Leistung und geringerer Leistungszahl. Ebenso können durch Variation der Wärmeträgermassenstromverhältnisse deutlich geringere Kältetemperaturen erzeugt werden, ohne dass an den Antriebs- und Umgebungstemperaturen etwas geändert wird.

4 Die kombinierte Heiz-Kühlanlage

4.1 Das Anlagenschema der Multi-Hybrid-Thermal-Wave-Anlage

Das in **Abb.9** dargestellte System besteht aus 2 Wärmeträgerkreisläufen *I* und *II* mit insgesamt 4 Reaktionsbettmodulen, 4 Wärmetauschern sowie einer 2-Kanal-Dosierpumpe mit umschaltbarer Förderrichtung und der Möglichkeit einer Kanalabschaltung. Der HT-Kreislauf *I* durchläuft die beiden jeweils mit 7 verschiedenen Hydriden beladenen HT-Reaktionsbettmodule *HT1* und *HT2*, der NT-Kreislauf *II* durchläuft die beiden jeweils mit 2 verschiedenen Hydriden beladenen NT-Reaktionsbettmodule *NT1* und *NT2*. Jeder Kreislauf enthält zudem je einen Wärmetauscher für die Wärmeeingabe (*WT1* für Kreislauf *I* und *WT4* für Kreislauf *II*) und einen Wärmetauscher für die Wärmeabgabe (*WT2* für Kreislauf *I* und *WT3* für Kreislauf *II*).



Die Steuerung der Anlage wird im wesentlichen über die Pumpe *P1* vorgenommen. Nachdem ein festes Massenstromverhältnis zwischen den Strömen in beiden Kanälen eingestellt ist, kann die Anlage theoretisch bis zum Ende der jeweiligen Halbzyklen ohne wesentliche Steuereingriffe weiterlaufen. Nach Ablauf eines Halbzyklusses wird durch Umkehrung der Förderrichtung zunächst eine interne Wärmerückgewinnung gestartet. Spätestens nach dem Erreichen der jeweiligen Zieldrücke beginnt der zweite Halbzyklus. Zusätzlich kann noch eine interne Massenrückgewinnung vorgenommen werden, indem durch Öffnung des Wasserstoffventils *V3* ein sehr

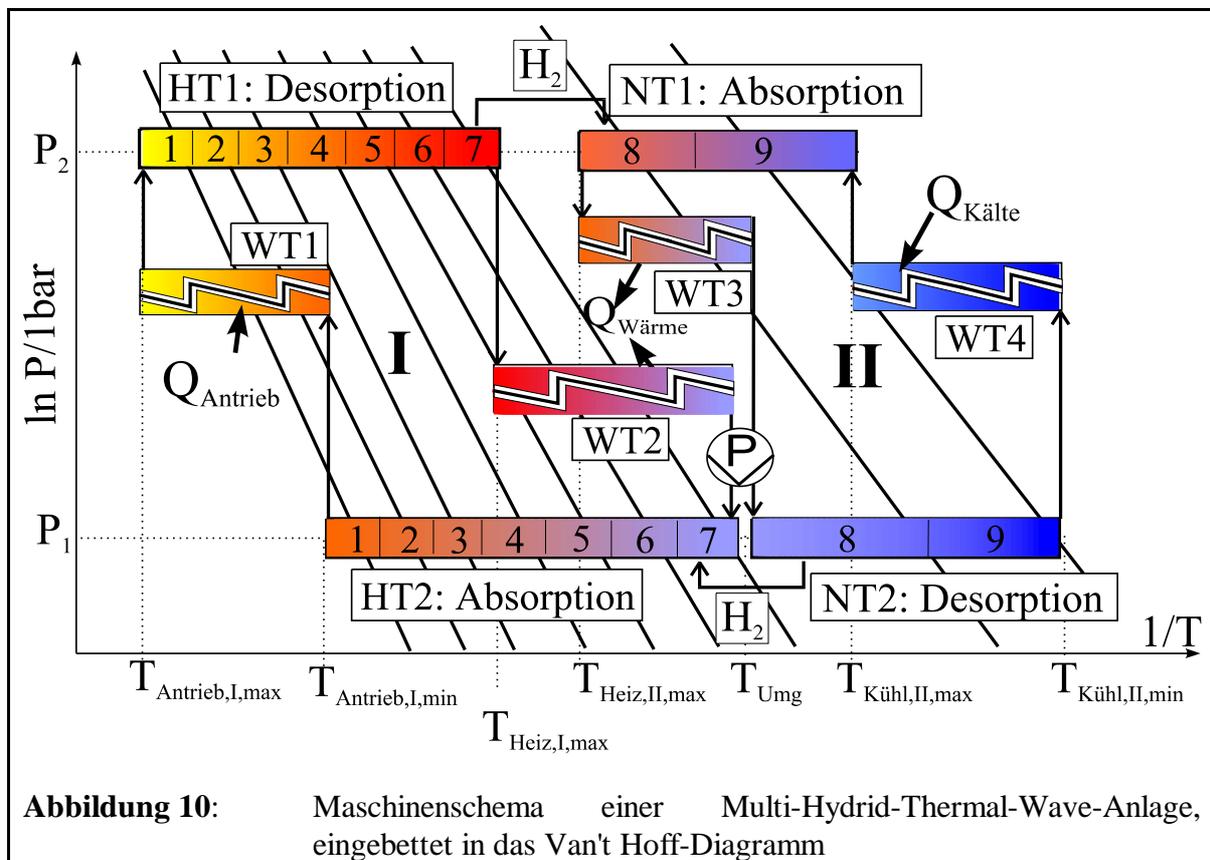
schneller Druckausgleich zwischen beiden Druckniveaus erreicht werden kann. Schaltbare Wärmeträgerventile sind für die Erfüllung der Grundfunktion der Anlage nicht notwendig, jedoch kann durch sie die Effizienz der Anlage erhöht werden. Potentieller Ort hierfür ist ein Bypass um die Pumpe (Ventil V_0) für eine verbesserte und schnellere interne Wärmerückgewinnung. Auch der Einbau der Gasventile V_1 und V_2 zwischen den Reaktionsbetten kann dazu beitragen.

Jedes Reaktionsbett ist mit mehreren Hydriden unterschiedlicher Eigenschaften befüllt. Bei konstantem Druck, der in einem Reaktionsbett annähernd herrscht, ist die Anordnung so, daß die Gleichgewichtstemperatur zwischen benachbarten Hydriden in eine Richtung abnimmt. In **Abb. 10** sind die Gleichgewichtsgeraden beispielhafter Hydride im Van't Hoff-Diagramm qualitativ gezeigt. Im **Anhang A.1** wird gezeigt, daß aus den bekannten Eigenschaften der Hydride in gekoppelten Reaktionsbetten sowie der Struktur der Reaktionsbetten es möglich ist, die ein- zugehenden (**Gl.A.4**) oder abzuführenden Wärmemengen näherungsweise zu berechnen. Hieraus ergibt sich unter Einbeziehung der Eigenschaften der Wärmeträger ein festes Verhältnis der Massenströme in beiden Kreisläufen (**Gl.A.8**). Da der Wärmeträgerstrom genau dosiert durch die Reaktionsbetten gepumpt wird und dabei immer große Temperaturdifferenzen durchläuft, ist es sinnvoll, die Nutzung der Wärmeströme auf diese Bedürfnisse abzustimmen. Anders als beispielsweise in einem Verdampfer, wird ausschließlich die sensible Wärme des Wärmeträgers genutzt. Auf Seiten der Kälteerzeugung ist es entsprechend sinnvoll, einen kleinen Massenstrom von Umgebungs- oder Raumluft in einem Gegenstromwärmetauscher um eine relativ große Temperaturdifferenz herunterzukühlen (**Gl.A.3**), z.B. von 25°C auf 7°C . Hingegen ist die Kühlung eines großen Massenstroms, wie z.B. Kühlung von Kaltluft eines Kühlraums z.B. von 7°C auf 5°C mit einem Verdampfer oder einem direkt desorbierenden Hydrid deutlich sinnvoller zu realisieren [81]. Für die Heizungsseite gilt prinzipiell der gleiche Sachverhalt. Es ist sinnvoll, beispielsweise einen zu nutzenden Strom in einem Gegenstromwärmetauscher von der Einspeisetemperatur auf eine relativ hohe Nutztemperatur zu erwärmen. Bei entsprechender Konfiguration kann dem bzw. von dem Wärmetauscher die Wärme zwischen einer oberen und einer unteren Temperaturgrenze zu- bzw. abgeführt werden. In **Abb. 10** werden deshalb die maximalen und minimalen Heiz- bzw. Kühltemperaturen angezeigt.

Der Betrieb der Anlage kann wie folgt beschrieben werden, wobei im **Anhang A.1** die zur Auslegung notwendigen **Gln. A.1 bis A.11** aufgeführt sind:

Im HD-Halbzyklus sind das zu desorbierende HT-Bett HTI und das zu absorbierende NT-Bett NTI wasserstoffseitig gekoppelt. Der von der Dosierpumpe geförderte Wärmeträger tritt in HTI mit der über der Gleichgewichtstemperatur von Hydrid1 liegenden Temperatur $T_{\text{Antrieb,I,max}}$ ein. Da

in jedem Bereich der jeweils einströmende Wärmeträger die Temperatur des davorliegenden heißeren Hydridbereiches hat, werden alle 7 Metallhydride durch die Wärmeeingabe gleichzeitig und etwa gleich stark desorbiert. Die Austrittstemperatur aus dem Reaktionsbett liegt bei richtiger Dosierung des Wärmeträgerstroms bei $T_{\text{Heiz,I,max}}$. Der desorbierte Wasserstoff wird im gekoppelten Reaktionsbett *NT1* absorbiert, wobei die Reaktionswärme von dem Wärmeträger aufgenommen wird, der sich von $T_{\text{Kühl,II,max}}$ auf $T_{\text{Heiz,II,max}}$ erwärmt. Wegen der deutlich geringeren Temperaturdifferenz, die der Wärmeträger in *NT1* bei einer nur etwas geringeren Wärmeumsetzung durchläuft, ergibt sich in Kreislauf *II* im Vergleich zu Kreislauf *I* ein deutlich höherer Wärmeträgerkapazitätsstrom (GLA.7). Beiden Wärmeträgerströmen wird in den Wärmeübertragern *WT2* bzw. *WT3* Wärme entzogen, die je nach Betriebsweise der Anlage als Nutzwärme genutzt oder an die Umgebung abgegeben werden kann. Danach treten beide Wärmeträgerströme mit Umgebungstemperatur in die entsprechenden Reaktionsbetten im ND-Halbzyklus ein. Da die Eintrittstemperaturen oberhalb bzw. unterhalb der entsprechenden Hydridtemperaturen in *NT2* bzw. *HT2* liegen, findet auf dem niedrigen Druckniveau *P1* die Desorption in *NT2* und die Absorption in *HT2* statt.



Durch die Eingabe der Desorptionsenthalpie kühlt sich der Wärmeträger in *NT2* bis auf $T_{\text{Kühl,II,min}}$

ab. Der desorbierte Wasserstoff wird in dem gekoppelten HT-Bett *HT2* absorbiert, wodurch der Wärmeträger bis auf $T_{\text{Antrieb,I,min}}$ erwärmt wird. Nach Durchströmen der Wärmeübertrager *WT1* und *WT4* ist der Kreislauf geschlossen.

Der Verlauf der Austrittstemperaturen aus den Reaktionsbetten zeigt den Sinn der Kombination zwischen Thermal-Wave-Anlage und Multi-Hydrid-Anlage. Dies wird in **Kap. 4.2.2** mit **Abb.13** detailliert diskutiert. Da nahezu jedes Metallhydrid einen ansteigenden Plateaubereich aufweist, ist es wichtig, in dem entsprechenden Bereich des Reaktionbettes eine möglichst gute thermische Welle zu erreichen.

Bei großen Temperaturdifferenzen im gesamten System ist es vorteilhaft, in beiden Kreisläufen *I* und *II* verschiedene Wärmeträger zu verwenden. Hierdurch kann das Wärmeträgersystem drucklos bzw. druckarm gehalten werden. Auf der HT-Seite liegt es nahe, ein Thermoöl zu benutzen, das gute Wärmetransport- und Viskositätseigenschaften aufweist. Über eine hohe Reynoldszahl und durch geringe Viskosität kann die für Thermoöle charakteristische geringe Wärmeleitfähigkeit von ca 0.1 bis 0.15 W/mK zum Teil kompensiert werden. Auf der NT-Seite ist es vorteilhafter, entweder Wasser oder ein Gemisch aus Wasser-Glykol zu verwenden. Wasser hat für eine Flüssigkeit extrem gute Wärmeübertragungseigenschaften, insbesondere wegen der relativ guten Wärmeleitfähigkeit von ca. 0.6 W/mK, jedoch besteht im Kälteerzeugungsbetrieb nahe dem Gefrierpunkt die Gefahr der Eisbildung, falls die Temperatur unter 0°C absinkt. Bereits mit einem geringen Glykolverhältnis kann die Eisbildung bei nur geringer Verschlechterung der Wärmeübertragungseigenschaften verhindert werden. Der Wärmeübergang für Thermoöl wird wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit immer nur bei einem Wert von ca. 20% des Wärmeübergangs für Wasser liegen.

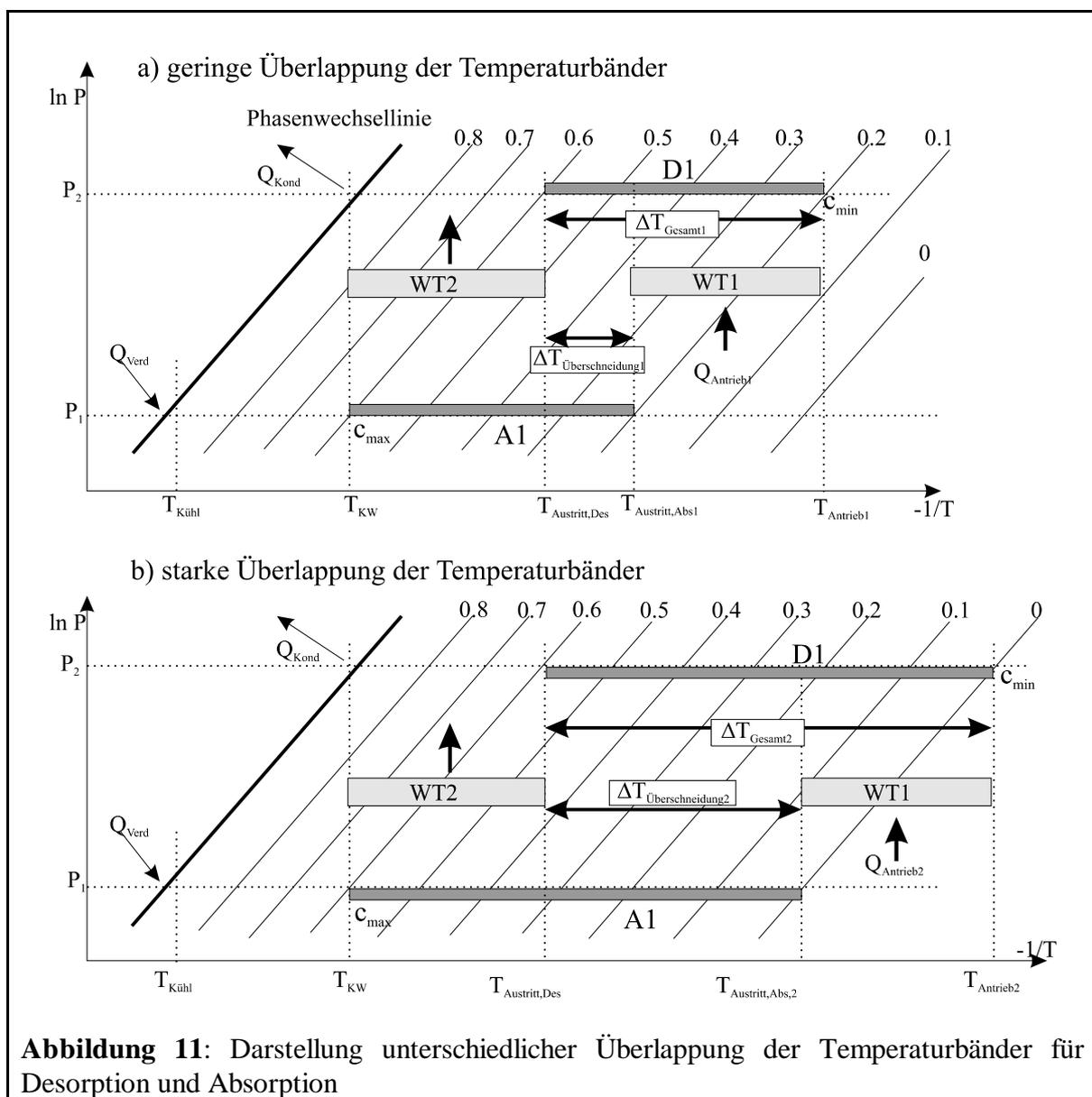
4.2 Theorie der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage

Wie in Kapitel 3 dargestellt wurde, zielen sowohl das Thermal-Wave-Prinzip als auch das Multi-Sorbent-Prinzip darauf ab, durch die Überlappung der Temperaturbänder im absorbierenden und desorbierenden Reaktionsbett die einzubringende Antriebswärme zu minimieren. Dennoch weisen beide Schemata grundlegende Unterschiede auf, die im folgenden diskutiert werden sollen.

4.2.1 Theorie des Thermal-Wave-Prinzips

Wenn im Folgenden von einer Thermal Wave gesprochen wird, beinhaltet dieser Begriff wegen des Zusammenhangs zwischen Konzentration, Druck und Temperatur automatisch die mit einem

Temperaturprofil einhergehenden zugehörigen Konzentrationsänderungen. Die Begriffe "Thermal Front" bzw. "Reaction Front" würden die Vorgänge im Reaktionsbett präziser ausdrücken. In **Abb.8** ist ein Maschinenschema einer Thermal-Wave-Anlage nach [76] mit dem entsprechenden $\ln P, (-1/T)$ -Diagramm eines Stoffpaars mit weitem Lösungsfeld (z.B. Zeolith-Wasser oder Aktivkohle-Methanol) zu sehen. Der Wärmeträger wird durch eine Dosierpumpe mit sehr genau definiertem Massenstrom durch einen Kreislauf gepumpt, der die Wärmetauscher *WT1*, *WT2* und die Reaktionsbetten *A1* und *D1* beinhaltet. Im $\ln P, (-1/T)$ -Diagramm, das in **Abb.11a** detaillierter dargestellt ist, wird das Funktionsprinzip deutlich. Die auf hohem Niveau liegende Antriebs-temperatur T_{Antrieb1} ist die Eintrittstemperatur in das desorbierende Reaktionsbett.



Bei dem gegebenen Druckniveau P_2 , das maßgeblich durch die Eigenschaften des Kondensators

bestimmt wird, ist der Punkt im Lösungsfeld definiert, der die minimale Konzentration des Sorbats im Sorbens während des Zyklusses definiert. Unter idealen Bedingungen hat am Ende eines Halbzyklusses das gesamte Sorbens im desorbierten Reaktionsbett die Konzentration c_{\min} . Die anfängliche Austrittstemperatur $T_{\text{Austritt,Des}}$ wird bestimmt durch die Konzentration c_{\max} des Sorbats im Lösungsfeld, die im Kälteerzeugungshalbzyklus durch die Eintrittstemperatur des Kühlwassers T_{KW} ins absorbierende Reaktionsbett bei dem Druck des Verdampfers P_1 definiert ist. Die beiden Grenzkonzentrationen c_{\min} und c_{\max} bestimmen somit die in **Abb.11** dargestellten idealen Eintritts- und Austrittstemperaturen in beiden Reaktionsbetten.

Die Antriebswärme Q_{Antrieb1} wird in den Antriebswärmetauscher *WTI* eingegeben. Es ist leicht ersichtlich, dass die Temperatur $T_{\text{Austritt,Abs1}}$ um den Betrag $\Delta T_{\text{Überschneidung}}$ über der Temperatur $T_{\text{Austritt,Des}}$ liegt, d.h. daß weniger Wärme in den Wärmetauscher eingebracht wird, als zur Desorption des HT-Bettes notwendig ist, da diese Wärme bereits durch die Absorption dem Wärmeträger zugeführt wurde und damit ein interner Multi-Effekt oder GAX auftrat.

Die Grösse der Überschneidung ist ein Mass für den internen Multi-Effekt und damit die maximal erreichbare Leistungszahl. Mit ansteigendem Wert des Faktors $\Delta T_{\text{Überschneidung}}/\Delta T_{\text{Gesamt}}$ steigt die Leistungszahl ebenfalls an.

Wenn das Lösungsfeld des verwendeten Stoffes und die technische Auslegung der Anlage es zulassen, kann die Antriebstemperatur gesteigert werden (**Abb.11b**). Ein Großteil der Erhöhung der Antriebstemperatur $T_{\text{Antrieb,2}}$ kann bei entsprechender Auslegung auch bei der Absorption über eine höhere Austrittstemperatur $T_{\text{Austritt,Abs,2}}$ zurückgewonnen werden. Dies bedeutet, dass zu beiden Temperaturdifferenzen im Zähler und Nenner von **Gl.A.8** ein etwa gleich großes ΔT addiert wird, bei gleichzeitiger Verringerung des Wärmeträgerstroms auf der Antriebsseite gemäß **Gln. A.5** und **A.4**, wobei die Menge an verdampftem Kältemittel gleich bleibt. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis $\Delta T_{\text{Überschneidung}}/\Delta T_{\text{Gesamt}}$ so, dass ein höherer interner Multi-Effekt und so eine deutliche Verbesserung der Leistungszahl erreicht wird, ohne daß an der Maschine bauliche Modifikationen nötig sind.

Falls es möglich ist, die Kühlwassertemperatur T_{KW} abzusenken (In **Abb.11** nicht dargestellt), führt dies ebenfalls zu einer Effizienzsteigerung, da einerseits die Grenzkonzentration c_{\max} erhöht wird und gleichzeitig durch Verringerung des Druckniveaus P_2 aufgrund der geringeren Kondensationstemperatur bei gleichbleibendem Druck P_1 eine größere Temperaturüberschneidung $\Delta T_{\text{Überschneidung}}$ erreicht wird.

Bei einem gleichbleibenden ΔT_{Gesamt} kann so die Antriebstemperatur verringert werden, und es

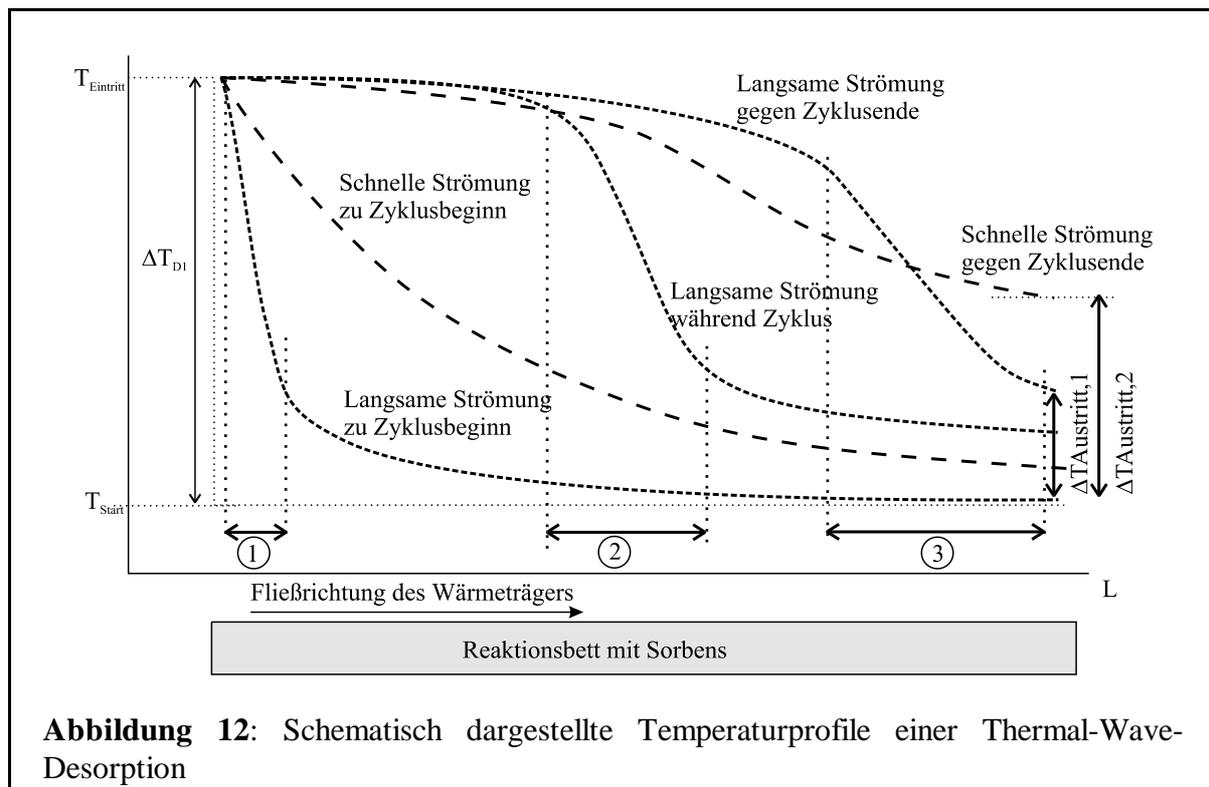
muss weniger Wärme Q_{Antrieb} im Antriebswärmetauscher eingebracht werden.

Um dauerhaft einen internen Multi-Effekt zu erreichen, müssen die Austrittstemperaturen nahezu unverändert bleiben. Dies bedeutet zwingenderweise auch, daß die Konzentrationen am Austritt idealerweise konstant bleiben müssen.

Wegen der Notwendigkeit konstanter Austrittstemperaturen in einem Thermal-Wave-System ist es daher wichtig, daß der Wärmedurchgang (**Gl.A.11**) von dem Wärmeträger in das Reaktionsbett sehr gut ist. Dieser gute Wärmedurchgang muss bereits bei kleinen Wärmeträgermassenströmen erreicht werden können, anderenfalls nimmt die Temperaturdifferenz des Wärmeträgers zwischen Ein- und Austritt des Reaktionsbettes schnell ab[82]. Je kleiner das sich so ändernde $\Delta T_{\text{Überschneidung}}$ im Laufe eines Zyklusses wird, desto geringer wird der erreichbare interne Multi-Effekt. Dieser ist gegeben, solange die Austrittstemperatur aus dem desorbierenden HD-Bett niedriger ist als aus dem sorbierenden ND-Bett. Dieser Sachverhalt zieht verschiedene Konsequenzen nach sich, wie beispielsweise eine im Verlaufe der Reaktionszeit abnehmende Kühlleistung (**Gl.A.3**). Dies gilt in verstärktem Maße für die Leistungszahl, da in deren Berechnung nach **Gl.A.1** auch die gleichzeitig größer werdende Antriebswärme einfließt.

Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit einer exzellenten Thermal Wave liegt in der Charakteristik der meisten Lösungsfelder, bei denen die Konzentrationsänderung über die Temperatur ein nicht lineares Verhalten zeigt. Dadurch werden bei hohen Temperaturen für kleine Konzentrationsänderungen große Temperaturänderungen notwendig. Bei einer schlechten Wärmeübertragung mit niedrigen NTU-Zahlen (**Gl.A.13**) sinkt in dem absorbierenden Reaktionsbett aufgrund dieser Charakteristik nach sehr kurzer Zeit die Austrittstemperatur $T_{\text{Austritt,Abs}}$ stark ab, da das Sorbens am Reaktionsbettaustritt reagiert. Da der Sorbatmassenstrom etwa proportional zu der Temperaturdifferenz des Wärmeträgers in dem Reaktionsbett ist, fällt bei gleichbleibendem Wärmeträgermassenstrom die Kälteleistung schnell ab, wenn weniger Sorbat aufgenommen werden kann, das von einem Verdampfer bzw. im Fall einer Resorptionsmaschine von einem desorbierenden Reaktor kommt. Ohne eine Änderung der Betriebsparameter stellt sich im System dann ein neuer Gleichgewichtszustand ein, der bei einem höheren Druck als dem des Anfangszustands liegt. In **Abb.12** sind zwei mögliche Fälle dargestellt, die qualitativ den unterschiedlichen Temperaturverlauf des Wärmeträgers über die Länge des Reaktionsbettes bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten darstellen. Diese Vorgänge sind in Zusammenhang mit der in **Gl.A.13** definierten NTU-Zahl zu sehen, einem Maß für die Qualität der Wärmeübertragung. In dem hier betrachteten Fall liegt die Temperatur des zu desorbierenden Sorbens zu Beginn bei T_{Start} . Die Temperaturverläufe des Sorbens während der Reaktion sind nicht dar-

gestellt.



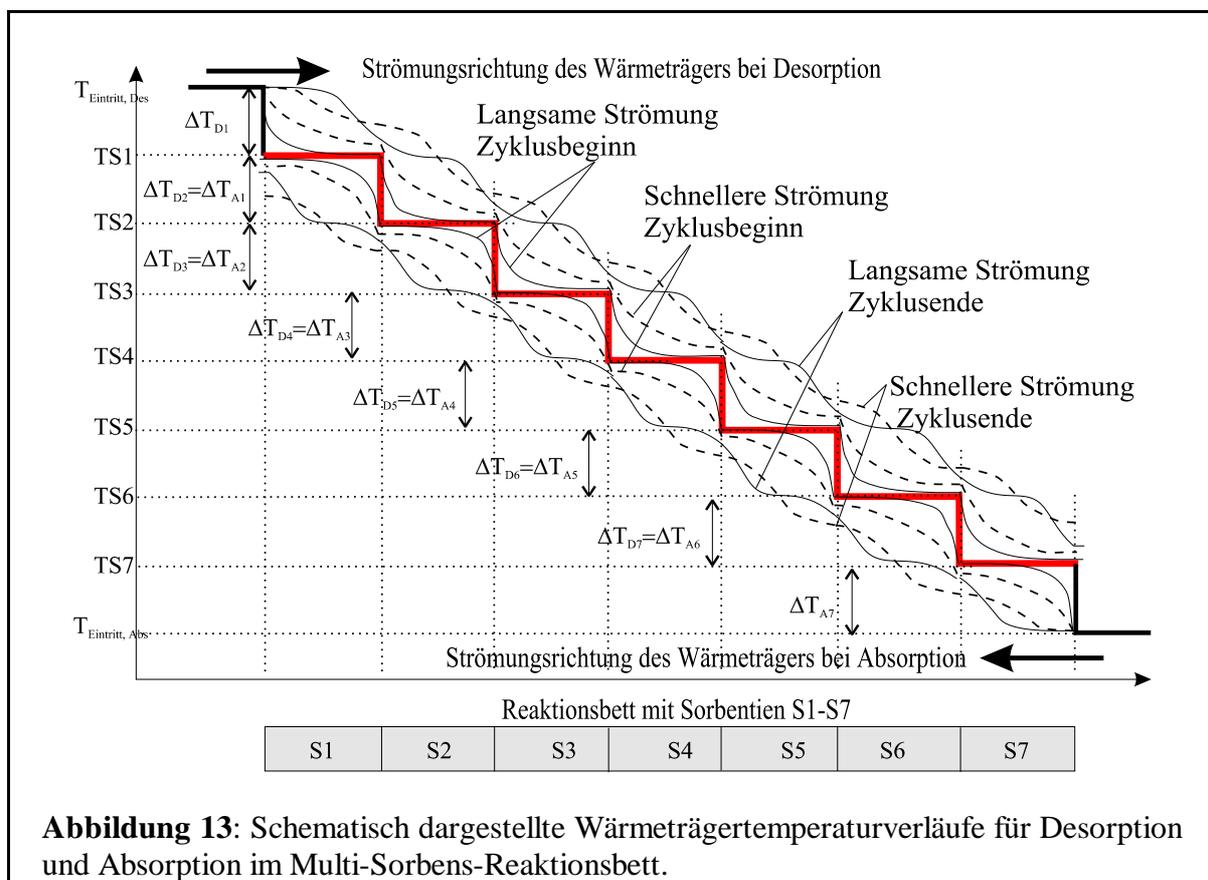
Die langsame Wärmeträgerströmung (z.B. in einem Ringspalt) bewirkt wegen einer hohen NTU-Zahl (**Gl.A.13**) eine Reaktion hauptsächlich in der begrenzten Zone, in der die meiste Wärme übertragen wird. Im Verlaufe der Reaktion verlängern sich die durch ① (Zyklusbeginn), ② (Zyklusmitte) und ③ (Zyklusende) angedeuteten Hauptreaktionsbereiche zwar, die Austrittstemperatur steigt aber nur moderat z.B. um $\Delta T_{\text{Austritt},1}$ an. Die Anlagenleistung ist hierbei relativ niedrig, da nur wenig Sorbat desorbiert werden kann. Bei einer schnellen Strömung erstrecken sich die nicht angezeigten Hauptreaktionsbereiche über einen längeren Bereich des Reaktionsbettes und sind weniger klar definiert, die Austrittstemperatur steigt schnell, z.B. um $\Delta T_{\text{Austritt},2}$ an. Die Gesamtleistung ist wegen der Desorption eines größeren Sorbatmassenstroms höher. Die Temperaturverläufe für ein absorbierendes Reaktionsbett sind analog. Durch die infolge einer schnellen Strömung schnell abfallende Austrittstemperatur steigt die in den Wärmetauscher einzubringende Antriebswärmeleistung bei gleichzeitiger Verringerung der Kälteleistung schnell an.

Durch eine gute Wärmeübertragung ist es möglich, mit Antriebstemperaturen von 220°C und Wärmesenktemperatures von 35°C einen COP von ca. 1 zu erreichen, wie in [83] gezeigt ist.

4.2.2 Theorie des Multi-Sorbens-Prinzips

Qualitative Temperaturverläufe des Wärmeträgers in einem Multi-Sorbens-Reaktionsbett mit 7 Sorbentien mit idealem Phasenwechsel sind in **Abb. 13** gezeigt. Da die Gleichgewichtstemperaturen wegen des idealen Phasenwechsels nicht vom Fortgang der Reaktion abhängig sind, bleibt der Wärmeeintrag in die entsprechende Zone in jedem Bereich bis zur vollständig abgeschlossenen Reaktion etwa konstant. Da in den Eintrittsbereichen jeder Zone wegen der grösseren treibenden Temperaturdifferenz eine schnellere Reaktion stattfindet, ist das Sorbens an dieser Stelle nach einiger Zeit komplett desorbiert, so daß die dem Wärmeträger entzogene Wärme nicht mehr zur Desorption beiträgt, sondern der entsprechende Bereich des Reaktionsbettes mit dem komplett desorbierten Sorbens sensibel erwärmt wird. Entsprechend wird eine Reaktions- und Temperaturfront durch das Reaktionsbett geschoben. Dies geschieht gegen Ende eines Halbzyklusses bei guter Auslegung u. U. in jedem Sorbensbereich gleichzeitig.

Die in das Reaktionsbett eingebrachte Leistung kann durch Erhöhen der durchschnittlichen treibenden Temperaturdifferenz zwischen Sorbens und Wärmeträger, d.h. durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gesteigert werden.



Ein wichtiger Aspekt ist trotz dieser Vorteile sorgfältig zu beachten. Jedes einzelne Sorbens

benötigt sowohl für Absorption als auch für Desorption eine treibende Temperaturdifferenz. In **Abb. 13** sind diese Werte für die Desorption durch ΔT_{D1} bis ΔT_{D7} und für die Absorption durch ΔT_{A1} bis ΔT_{A7} dargestellt. Für die Desorption muss der Wärmeträger wärmer sein als das Sorbens, um Wärme eingeben zu können. Für die Absorption hingegen muss der Wärmeträger kälter sein als das Sorbens, um Wärme aufnehmen zu können.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeträgers in das desorbierende Bett liegt um ΔT_{D1} höher als die Gleichgewichtstemperatur $TS1$ des Sorbens S1, die durch den Sorbatdruck definiert ist. Nach Abschluss der vollständigen Desorption erwärmt sich das Sorbens S1 sensibel auf die Eintrittstemperatur $T_{\text{Eintritt,Des}}$. Gleiches gilt für die jeweils nachfolgenden Sorbentien S2 bis S7. Nach der Umschaltung zur Absorption muss der Wärmeträger mit einer treibenden Temperaturdifferenz ΔT_{A7} in das Reaktionsbett einzuströmen, um in S7 eine Absorption gewährleisten zu können. Auch für die Absorption gilt dies ebenfalls für alle nachfolgenden Sorbentien S6 bis S1.

Die anfängliche Austrittstemperatur aus dem absorbierenden Reaktionsbett liegt aufgrund der vorhergehenden sensiblen Erwärmung von S1 auf $T_{\text{Eintritt,Des}}$ für kurze Zeit oberhalb der Gleichgewichtstemperatur $TS1$. Da dieser sensible Wärmeanteil verglichen mit der Phasenwechselenthalpie jedoch sehr klein ist, ist dieser Effekt nur von sehr kurzer Dauer, nach kurzer Zeit liegt die Austrittstemperatur wieder unterhalb von $TS1$.

Im Antriebswärmetauscher einer idealen Multi-Sorbent-Anlage muss gegenüber einer idealen Thermal-Wave-Anlage eine um ΔT_{D1} grössere Temperaturdifferenz eingebracht werden. Die Anzahl und die Charakteristika der Sorbentien bestimmen die treibenden Temperaturdifferenzen zwischen und vor den Sorbentien. Je weniger Sorbentien eingesetzt werden, desto grösser werden die einzelnen Temperaturdifferenzen für eine insgesamt gleich große Temperaturdifferenz über das gesamte Reaktionsbett. In einem Fall, in dem lediglich ein Hybrid mit steiler Plateauanstiegung in einem Reaktor vorhanden war, zeigte sich, dass Temperaturdifferenzen von jeweils 80K sowohl auf der absorbierenden als auch auf der desorbierenden Seite notwendig waren, um einen quasistationären Betrieb zu erreichen [84]. Dies führt zu sehr hohen Antriebstemperaturen und daher schlechten Leistungszahlen.

Durch die sehr große, konzentrationsunabhängige Temperaturdifferenz, die der Wärmeträger beim Umströmen eines Multi-Sorbens-Reaktionsbettes durchläuft, ergibt sich im Vergleich mit einem Thermal-Wave-Reaktionsbett (in dem die Temperaturdifferenz sehr stark konzentrationsabhängig ist) eine deutlich weniger ausgeprägte Abhängigkeit der Austrittstemperatur von einem hohen Wärmeübergangskoeffizienten und damit von der Strömungsgeschwindigkeit. Ent-

sprechend ist der COP im Falle einer Multi-Sorbens-Anlage wenig von den Wärmeübergangskoeffizienten abhängig, eine ausreichende Anzahl an Sorbentien mit einer guten oder sehr guten Charakteristik vorausgesetzt.

Für die Betrachtung der jeweiligen Idealzustände ist eine perfekte Thermal Wave in einem Thermal-Wave-System vergleichbar mit einer unendlich großen Anzahl perfekter Sorbentien in einem Multi-Sorbens-System. In beiden Fällen ist die Austrittstemperatur über die Zyklusdauer ebenso wie die freigesetzte Leistung vollkommen konstant.

4.2.3 Wichtige Aspekte für Optimierungsstrategien

Das Ziel der Multi-Hybrid-Thermal-Wave-Anlage ist es, die Wärmeeingabe in den Antriebswärmetauscher zu minimieren und die Kälteeingabe in den Nutzwärmetauscher zu maximieren.

Um eine optimale Qualität des Prozesses zu erreichen, müssen zwei aus **Kap. 4.2.1.** und **4.2.2.** ableitbare Grunderfordernisse erfüllt werden, um die Negativauswirkungen der realen Eigenschaften der Metallhydride kompensieren zu können.

Die erste Grunderfordernis ist, eine große Anzahl aufeinander abgestimmter Hydride (theoretisch eine unendliche Anzahl Hydride mit einer infinitesimal kleinen Temperaturdifferenz) zu benutzen. Je mehr Hydride zur Verfügung stehen, desto größer ist die Anzahl der Teilbereiche, in denen gleichzeitig Reaktionen stattfinden können (und damit der Gesamtbereich), weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit der Strömung.

Die zweite Grunderfordernis beinhaltet, für ein definiertes Lösungsfeld oder Isosterenfeld eine sehr gute Wärmeübertragung zu bekommen. Hierbei ist es auch erforderlich, durch konstruktive Maßnahmen eine anisotrope Wärmeleitfähigkeit zu erreichen, wobei innerhalb des Reaktionsbettes die axiale Wärmeleitfähigkeit deutlich kleiner als die radiale Wärmeleitfähigkeit sein soll ($\lambda_{\text{axial}} \ll \lambda_{\text{radial}}$). Dies bewirkt, daß die Reaktionen für ein Hybrid (hauptsächlich) in einem definierten Gebiet stattfinden, und so in rohrförmigen Reaktionsbetten die Hydride "scheibchenweise" vollständig abreagieren können.

4.2.4 Steuerung und Regelung einer Anlage

Die Steuerung und Regelung einer Metallhydridanlage, die nach obengenannten Prinzipien funktioniert, wird weitgehend durch Variation des Verhältnisses der Wärmeträgermassenströme in beiden Kreisläufen erreicht. Generell gibt es einige Grundsätze, durch deren Anwendung man die Sachverhalte in einer Anlage gut charakterisieren kann. Bei einer Definition eines Massen-

stromverhältnisses für gleich hohe Quell- und Senkenstärken (Reaktionsraten) im Auslegungspunkt

$$M_{\text{norm}} = \frac{\dot{m}_{\text{NT-Kreis}}}{\dot{m}_{\text{HT-Kreis}}} \quad (5)$$

sind die Regelungszusammenhänge einfacher darstellbar. Die Berechnung der Wärmeträgermassenströme in beiden Kreisläufen ist im **Anhang A.1** gezeigt.

Analog zu einer Kompressionsanlage steigt die Effizienz der Anlage, je näher die Drücke von Hin- und Rückreaktion zusammenliegen, d.h. je geringer der Temperaturhub ist.

Die Temperaturen kann man über die Variation der Drücke regeln. Zwei gekoppelte Reaktionsbetten können dadurch charakterisiert werden, daß in einem Halbzyklus ein Inventar als Wasserstoffquelle fungiert, d.h. Wasserstoff desorbiert wird, und eines als Wasserstoffsенке wirkt, d.h. Wasserstoff absorbiert wird.

Die Quellstärke einer Wasserstoffquelle wird erhöht, wenn beispielsweise durch Erhöhung des Wärmeträgermassenstroms mehr Wärme in das Reaktionsbett eingebracht werden kann, die erhöhte Senkenstärke wird durch eine verstärkte Wärmeabfuhr erreicht. Da in dem betrachteten System jeder Wärmeträgerkreis ein absorbierendes und ein desorbierendes Reaktionsbett umfasst, beeinflusst eine Variation des Massenstroms in einem Kreislauf mit 2 Reaktionsbetten sowohl die Quellstärke in dem desorbierenden Reaktionsbett als auch die Senkenstärke im absorbierenden Reaktionsbett (s. **S.124, Anhang, Gl.A.6, A.7**).

Bei einer Verschiebung des Massenstromverhältnisses zugunsten des NT-Kreises nähern sich die Drücke an, d.h. der niedrigere Druck, bei dem die nun stärkere Desorption stattfindet, steigt an und der höhere Druck, bei dem die verstärkte Absorption stattfindet, fällt ab, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Bei einer Verschiebung des Massenstromverhältnisses zugunsten des HT-Kreises entfernen sich die Drücke voneinander, d.h. der höhere Druck, bei dem die nun stärkere Desorption stattfindet, steigt an und der niedrigere Druck, bei dem stärker absorbiert wird, fällt ab. Die Ursache hierfür ist die gleiche wie für die Druckannäherung im vorigen Fall.

In den **Tabellen 1** und **2** sind die Auswirkungen von Änderungen der Randbedingungen Massenstromverhältnis und Temperatur auf die Entwicklung der Wasserstoffquell- und Senkenstärke gezeigt. Die Auswirkungen werden unmittelbar genannt, da sie sofort sichtbar werden. Es muss aber berücksichtigt werden, daß die Änderung einer Temperatur auch mittelbare Auswirkungen nach sich zieht, die z.B. im nächsten Halbzyklus sichtbar werden. Wenn beispielsweise das Hydrid am Wärmeträgereintritt wegen einer Erhöhung der Eintrittstemperatur nur teilweise

absorbiert, kann im nächsten Halbzyklus nur eine entsprechende teilweise Desorption stattfinden.

Tabelle 1: Darstellung des unmittelbaren Einflusses der Variation des Massenstromverhältnisses auf den Druckverlauf zwischen gekoppelten Reaktionsbetten

Kreislauf	HT-Kreis				NT-Kreis			
	$M < M_{nenn}$		$M > M_{nenn}$		$M < M_{nenn}$		$M > M_{nenn}$	
Reaktion	Abs	Des	Abs	Des	Abs	Des	Abs	Des
Druckentwicklung	↘	↗ ^①	↗	↘	↗	↘ ^②	↘	↗

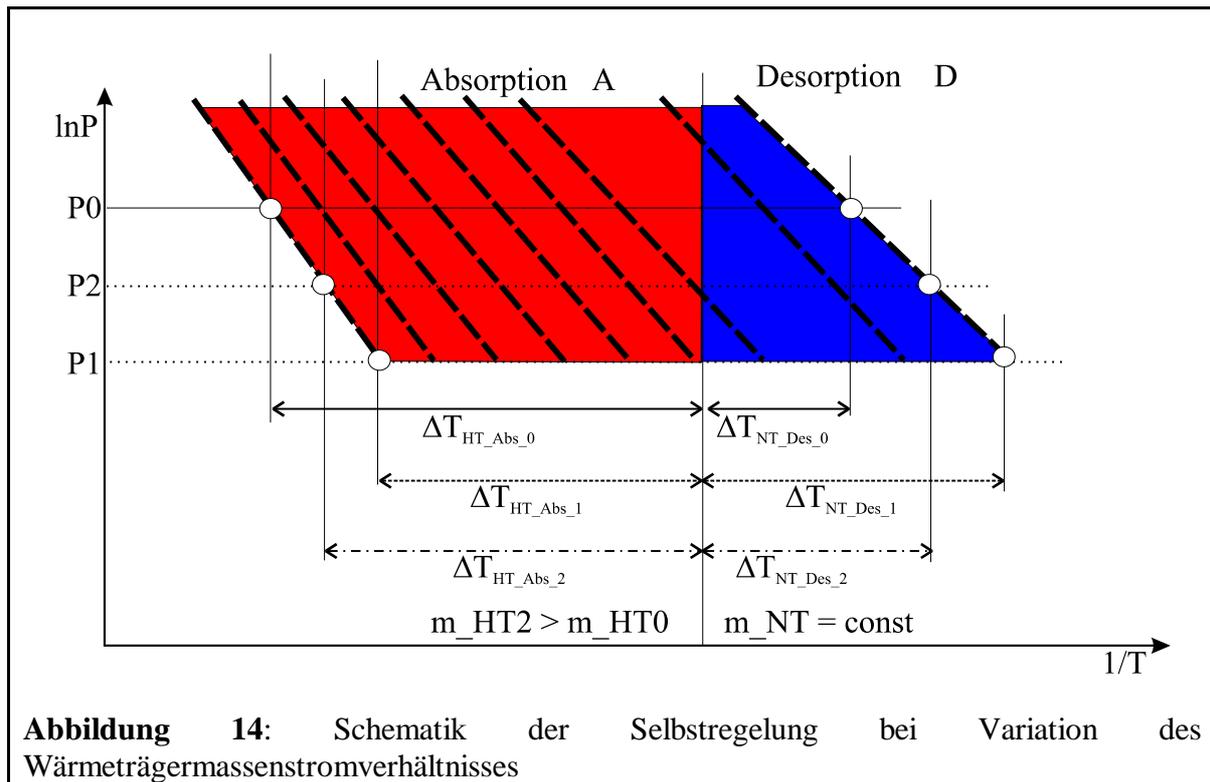
Tabelle 2: Darstellung des unmittelbaren Einflusses durch Variation der Antriebs-, Senken- oder Kühltemperaturen auf die Wasserstoffquell- (Desorption) oder Senkenstärke (Absorption.)

Kreislauf	HT-Kreis				NT-Kreis			
	$T < T_{Auslegung}$		$T > T_{Auslegung}$		$T < T_{Auslegung}$		$T > T_{Auslegung}$	
Reaktion	Abs.	Des.	Abs.	Des.	Abs.	Des.	Abs.	Des.
Antriebstemperatur	→	↘ ^①	→	↗	→	→	→	→
Senktemperatur	↗	→	↘	→	→	↘	→	↗
Kühltemperatur	→	→	→	→	→	↗ ^②	→	↘

Wenn eine Regelgröße des Systems geändert wird, versucht das System wieder ein neues Gleichgewicht zu erreichen. Die Schematik der Selbstregelung wird deutlich in **Abb.14**, wo eine Kopplung auf niedrigem Druckniveau gezeigt ist. Wenn eine Absorption stattfindet, durchströmt der Wärmeträger das Reaktionsbett immer mit einer Temperatur unterhalb der Hydridtemperatur. Die Austrittstemperatur liegt bei den im Schema vorkommenden Massenströmen etwa auf dem Temperaturniveau des Austrittshydrides.

Ausgehend von stationären Zuständen (Druck: P_0 , Massenströme: m_{HT0} , m_{NT}) steigt im Falle der Massenstromerhöhung auf der absorbierenden Seite A auf m_{HT2} , bei gleichbleibendem Wärmeträgerstrom m_{NT} durch das gekoppelte desorbierende Bett D , die Senkenstärke an, wodurch der Wasserstoffdruck abfällt. Wenn die Quellstärke des gekoppelten Reaktionsbettes gleich bliebe, würde sich dann mit Erreichen des dynamischen Gleichgewichtes der Druck P_1 mit den in **Abb.14** gezeigten Temperaturdifferenzen einstellen. Mit fallendem Wasserstoffdruck fällt

jedoch im desorbierenden Reaktionsbett D die Gleichgewichtstemperatur des Austrittshydrides ab, d.h. die Temperaturdifferenz, die der Wärmeträger beim Durchströmen des Reaktionsbettes D durchläuft, wird größer und die Quellstärke erhöht sich. Wegen dieser erhöhten Quellstärke stellt sich ein Druck auf dem Niveau P_2 ein, bei dem Quell- und Senkenstärke gleich groß sind. Nach Erreichen des Gleichgewichts liegen die von den Wärmeträgern durchlaufenen Temperaturdifferenzen bei $\Delta T_{HT_Abs_2}$ auf der HT-Seite und bei $\Delta T_{NT_Des_2}$ auf der NT-Seite.



Die Möglichkeiten, die eine solche Anlage abgesehen vom Standardzustand bietet, sollen im folgenden für einige Betriebszustände diskutiert werden, die auch experimentell verifiziert wurden.

4.2.4.1 Antrieb mit reduzierter Antriebstemperatur

Bei der grossen Temperaturdifferenz, die der Wärmeträger in einem HT-Reaktionsbett erfährt, ist ein Betrieb der Anlage auch möglich, wenn zeitweise nur Antriebswärme einer Temperatur unterhalb des Auslegungspunktes zur Verfügung steht. Aus **Tab.2** kann man entnehmen, daß mit verringerter Antriebstemperatur die Quellstärke absinkt (siehe grau unterlegtes Feld ①). **Tab.1** hingegen zeigt, daß die Quellstärke für die Desorption durch Verschieben des Massenstromverhältnisses zugunsten des HT-Kreises erhöht werden kann. Im Falle der reduzierten Antriebs-

temperatur werden die gesättigten HT-Hydride, deren Gleichgewichtstemperaturen oberhalb der reduzierten Antriebstemperatur liegt, nicht desorbiert. Dies zeigt sich dann in dem darauffolgenden Halbzyklus, bei dem die nicht desorbierten Hydride keinen Wasserstoff mehr aufnehmen können, was zu einer geringeren Leistungsfähigkeit und zu fallender Leistungszahl der Anlage führt.

4.2.4.2 Erzeugung von Niedertemperaturkälte unterhalb des Auslegungspunktes

Unter gegebenen Temperaturrandbedingungen ist es ohne bauliche Veränderungen an der Maschine durch eine Variation der Wärmeträgermassenströme möglich, ein unter dem Auslegungspunkt liegendes Temperaturniveau der Nutzkälte zu erreichen. Auch für diese Randbedingungen kann die Steuerungsstrategie aus den **Tab.1** u. **2** entnommen werden. Das Erreichen niedrigerer Kühltemperaturen erfordert bei gleichbleibendem Massenstrom eine höhere Senkenstärke (s. **Tab.2**, Feld ②). Um dies zu erreichen, muss das Massenstromverhältnis zugunsten der HT-Seite erhöht werden. Durch eine solche Variation des Massenstromverhältnisses wird die Wasserstoffsenkenstärke höher und der Druck fällt entsprechend ab. Als Folge sorgen die an den Druck gekoppelten Hydridtemperaturen im NT-Bett für eine niedrigere Austrittstemperatur. Durch diese Maßnahmen wird die Leistungszahl geringer, da ein grösserer Massenstrom durch den Antriebswärmetauscher strömt und somit mehr Antriebswärme aufgenommen wird (**Gl.A.3**). Im Falle der Erzeugung niedriger Temperaturen können die Hydride im HT-Reaktionsbett, deren Gleichgewichtstemperatur bei dem erniedrigten Druck unterhalb der Eintrittstemperatur T_{Eintritt} liegt, u. U. nicht absorbieren und damit im folgenden Halbzyklus natürlich auch nicht desorbiert werden.

4.2.5 Interne Wärmerückgewinnung

Die interne Wärmerückgewinnung wird in der Literatur häufig als recht einfacher Vorgang dargestellt, an dem lediglich die thermischen Massen der beteiligten Reaktionsbetten beteiligt sind. Dies ist jedoch im Falle von Sorptionsmaschinen fast nie richtig, da die Reaktion im Reaktionsbett im realen Betrieb nie vollständig abgeschlossen ist und sich entsprechend neben dem im Gasraum vorhandenen Wasserstoff auch noch eine Restmenge desorbierbaren Wasserstoffs im Hydrid befindet. Die Betrachtung einer internen Wärmerückgewinnung in einem zuvor desorbierten HT-Reaktionsbett zeigt (s. **Abb.10**), dass bei Eintritt des ca. 35°C warmen Wärmeträgers in das Reaktionsbett in dem ersten Hydrid (*H7*, ca. 95°C) aufgrund der starken Abkühlung eine sehr starke Absorption stattfindet. Die Temperaturdifferenz zwischen dem eintretenden

Wärmeträger und dem Hydrid *H7* liegt bei ca. 60K, wohingegen die folgenden Hydride *H6* bis *H1* nur durch den ca. 20K kälteren Wärmeträger, der vom jeweils benachbarten Hydrid kommt, beaufschlagt werden. Der für die starke Absorption in Hydrid *H7* nötige Wasserstoff kommt von den gekoppelten Metallhydriden, bei geöffneten Ventilen *V2* bzw. *V1* hauptsächlich aus dem NT-Reaktionsbett (*H8*, *H9*), jedoch auch aus dem HT-Reaktionsbett (*H1* bis *H6*). Die so desorbierenden Metallhydride und das Reaktionsbett kühlen sich entsprechend dem sinkenden Wasserstoffdruck ab. Dies bedeutet jedoch, dass die thermische Masse in den HT-Regionen nicht mehr vollständig zur internen Wärmerückgewinnung genutzt werden kann. Die sensible Wärme der Reaktionsbetten, die man eigentlich zur Verringerung der einzugehenden Wärmemenge nutzen wollte, wird durch die leichte Desorption teilweise verloren.

Wenn die Gasventile *V1* bzw. *V2* geschlossen sind, wird während der internen Wärmerückgewinnung nur Wasserstoff von den anderen, im gleichen Reaktionsbett befindlichen Hydriden zu den absorbierenden Hydriden strömen. Hierdurch werden die HT-Hydride noch stärker desorbiert als bei geöffneten Ventilen.

4.2.6 Interne Massenrückgewinnung

Die interne Massenrückgewinnung ist eine Kombination aus interner Wärmerückgewinnung und Verbesserung der Konzentrationsbedingungen in den jeweiligen Reaktionsbetten für den kommenden Zyklus.

Je nach Konfiguration der Anlage kann eine interne Massenrückgewinnung entweder nur die HT-Betten (**Fall 1**) oder alle Reaktionsbetten (**Fall 2**) umfassen.

Fall 1: Die Massenrückgewinnung durch Kopplung beider HT-Reaktionsbetten wird bei gleichzeitiger "interner Kälterückgewinnung" zwischen beiden NT-Reaktionsbetten durchgeführt (siehe 4.2.5). Voraussetzung ist die wasserstoffseitige Entkopplung von HT- und NT-Reaktionsbetten während dieser Phase.

Die interne Massenrückgewinnung wird erreicht durch die gasseitige Kopplung zweier mit gleichen Hydriden bestückten Reaktionsbetten, von denen eines im vorhergehenden Halbzyklus desorbiert und das andere absorbiert hatte. Durch die auch am Ende des Halbzyklusses erheblichen Druckunterschiede von etwa 15 bar findet durch das Öffnen des Ventils *V3* (**Abb. 9**) ein schlagartiger Druckausgleich statt. Im Falle der Wärmepumpe werden die beiden HT-Reaktionsbetten *HT1* und *HT2* zusammengeschaltet, nachdem die Ventile *V1* und *V2* in den Wasserstoffleitungen zu den NT-Reaktionsbetten geschlossen wurden. Das im vorigen Halbzyklus desorbierte Reaktionsbett ist auf einem hohen Druckniveau, das absorbierte Reaktionsbett ist auf einem

niedrigen Niveau. Durch die Kopplung findet eine weitere starke Desorption im bereits weitgehend desorbierten und gleichzeitig eine starke Absorption im bereits weitgehend absorbierten Reaktionsbett statt. Entsprechend der hierzu einzubringenden oder freigesetzten Wärmemengen kühlt sich das desorbierende Bett ab und das absorbierende Bett erwärmt sich. Nach sehr kurzer Zeit (ca. 30s) herrscht in beiden Reaktionsbetten ein annähernd konstanter Druck mit den zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen. Zusätzlich zu der grossen Geschwindigkeit dieser Reaktion gibt es noch weitere Aspekte, die prozessverbessernd wirken. Es verringert sich z.B. die Wasserstoffkonzentration der desorbierenden Hydride, was im nächsten Halbzyklus durch die höheren Temperaturen auf der Austrittsseite des dann absorbierenden Reaktionsbettes einen positiven Effekt hat. Gleiches gilt in umgekehrter Weise für die beim Druckausgleich absorbierenden Hydride, die in der Folge desorbiert werden.

Je nach Effizienz der Kälterückgewinnung und der entsprechenden Druckveränderungen gibt es nach der Schaltung der Ventile für den regulären Betrieb ($V1$, $V2$ offen, $V3$ geschlossen) wieder einen Druckausgleich, diesmal zwischen den HT- und NT-Betten. Ein grundsätzliches Problem liegt in den sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten. Die interne Kälterückgewinnung dauert um ein Vielfaches länger als die interne Massenrückgewinnung, da der Wärmeträger einerseits wegen der Qualität der Thermal Wave und andererseits wegen der bei hohen Pumpraten hohen Druckverluste nicht beliebig schnell durch die Reaktionsbetten geschickt werden darf bzw. kann.

Fall 2: Wenn keine interne Kälterückgewinnung vorgesehen oder möglich ist, kann man durch Öffnen aller Ventile ($V1$, $V2$, $V3$) alle Reaktionsbetten miteinander koppeln und so einen kompletten Druckausgleich erreichen. Hierbei wird die Abkühlung des zuvor absorbierten NT-Reaktionsbettes durch einen Wasserstoffabfluss in die anderen Reaktionsbetten erreicht, was einen Kältekapazitätsverlust bedeutet. Aufgrund des geringen Temperaturunterschiedes zwischen den NT-Betten macht sich dieser Kapazitätsverlust jedoch nicht besonders stark bemerkbar. Er liegt in einem Bereich von max. 10 bis 20%. Die prinzipiell stattfindenden Wasserstoffladungsverschiebungen sind ähnlich dem in **Abb. 4** gezeigten Ausgleichsvorgang.

4.3 Anfahrverhalten der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage

Das Anfahrverhalten einer Wärmepumpe mit Multi-Sorbens-Reaktoren ist kompliziert, insbesondere weil sich während des Stillstandes der Maschine automatisch eine Verschiebung des Wasserstoffs zu den HT-Hydriden ergibt. Es ist möglich, dass ein zu 80% beladenes Multi-Hydrid-Reaktionsbett bei Umgebungstemperatur einen Gleichgewichtsdruck von unter 1bar hat. Dies wird qualitativ im Van't Hoff-Diagramm (**Abb.10**) deutlich. Bei einer Betrachtung eines

teilweise beladenen Reaktors bei Umgebungstemperatur sind bei einem gegebenen Druck alle Hydride, deren Isothermen links der Temperaturlinie T_{Umg} liegen, beladen, alle Hydride, deren Isothermen rechts der Linie liegen, sind unbeladen. Daher ist es für das Anfahren zwingend notwendig, den Zyklus mit einer Temperatur zu beginnen, bei der mindestens einige der beladenen Hydride sicher desorbiert werden können. Durch den bei der Desorption der HT-Hydride freigesetzten Wasserstoff ergibt sich ein steigender Druck, der von den folgenden Hydriden teilweise durch Absorption aufgefangen wird. Dadurch erwärmt sich das gesamte Reaktionsbett von einem bestimmten Druckniveau an relativ gleichmässig. Dieser Vorgang wird bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse ausführlich dargestellt.

4.4 Verluste beim Betrieb der Anlage

Eine sorgfältige Analyse der in einer Metallhydridanlage auftretenden Verluste ist für das weitergehende Verständnis von Metallhydridwärmepumpen notwendig. Ausgehend von einer theoretisch optimalen Maschine werden die in der Realität vorkommenden Effekte einzeln betrachtet, um so den jeweiligen Einfluss auf die Leistungszahl betrachten zu können.

Die diskutierten Einflüsse sind:

- Einfluss der Hysterese zwischen Absorption und Desorption
- Einfluss der Plateauabstufung während der Hydridbildung und Desorption
- Einfluss der Wärmeträgereigenschaften
- Einfluss der Anzahl der Hydride
- Einfluss der thermischen Massen
- Einfluss der Wärmeübertragung
- Sonstige Einflüsse wie das Volumen des Gasraums, die Wärmekapazität des Gases
- Einfluss der konvektiven Verluste

Als Referenzfall wird eine Konfiguration mit Hydriden folgender Eigenschaften bzw. unter folgenden Prämissen definiert.

- Es gibt unendlich viele Hydride mit waagrechttem Plateau in einem Reaktionsbett.
- Die Reaktionsentropie ΔS ist gleich für Absorption und Desorption, d.h. alle Isothermen schneiden sich in einem Punkt auf der Abszisse des Van't Hoff-Diagramms.
- Die Temperaturen $T_{\text{Kühl,min}}$, $T_{\text{Kühl,max}}$ und T_{Senke} bleiben gleich, die Antriebstemperatur T_{Antrieb} ist variabel.
- Die Hysterese wird nur durch verschiedene Enthalpien ausgedrückt, d.h. die Reaktions-

enthalpie der Desorption ist um eine Enthalpiedifferenz von $2\Delta h$ höher als die Reaktionsenthalpie der Absorption.

- Δh wird in beide Richtungen um den Enthalpiemittelwert ΔH aufgeprägt, d.h. $\Delta H_{\text{Des}} = \Delta H + \Delta h$ und $\Delta H_{\text{Abs}} = \Delta H - \Delta h$.

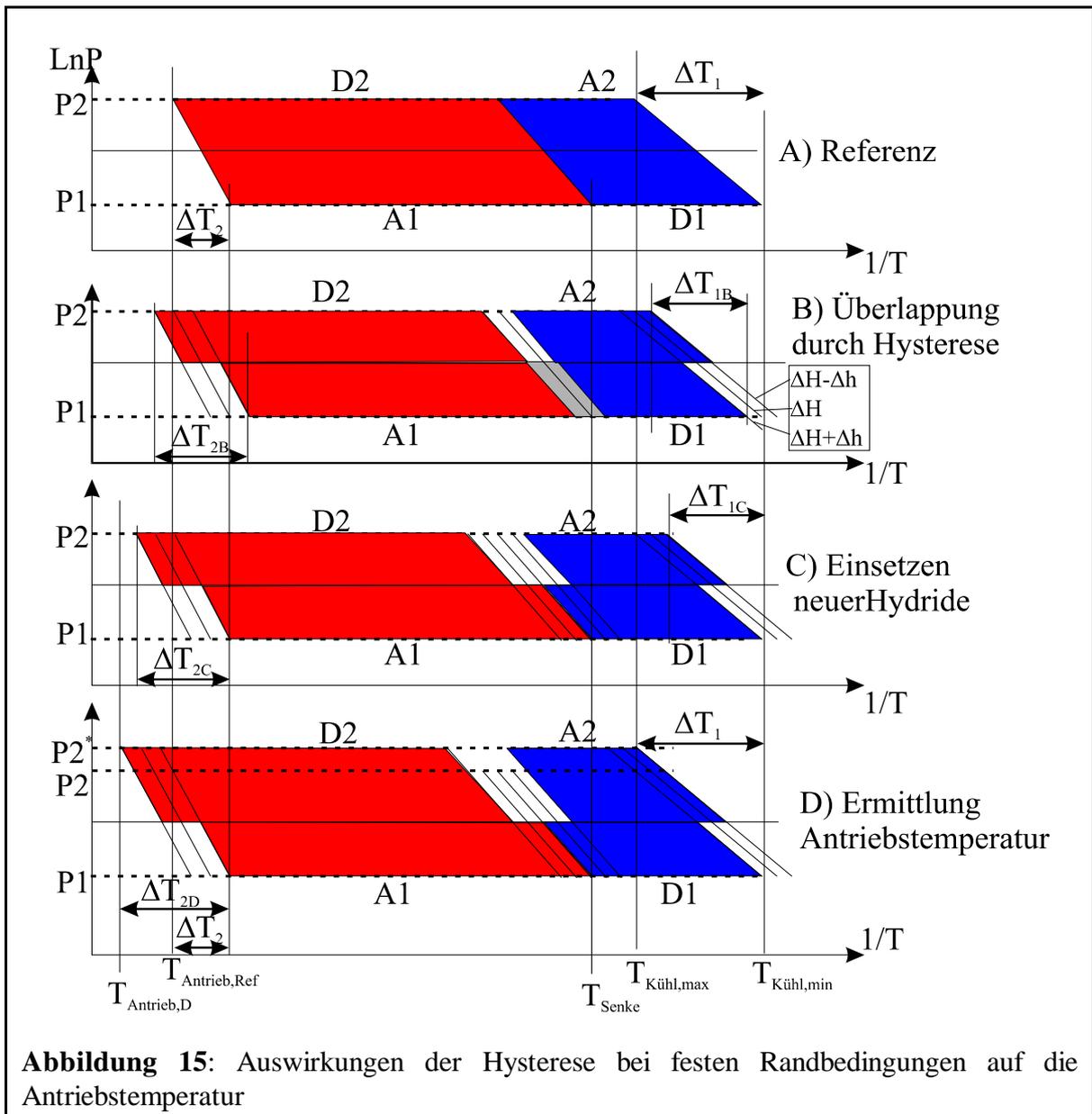
4.4.1 Einfluss der Hysterese von Hydriden für Multi-Hydrid-Anlagen

Die Auswirkungen der bei fast allen Metallhydriden vorkommenden Hysterese zwischen der Absorption und der Desorption sind bei Multi-Hydrid-Anlagen einschneidender als bei den Anlagen mit einem einzigen Sorbens in den Reaktoren.

Sobald die Hysterese der Hydride betrachtet wird, ergeben sich in allen 4 Reaktionsbetten Verschlechterungen gegenüber dem hysteresefreien Referenzfall mit der Antriebstemperatur $T_{\text{Antrieb,Ref}}$ der in **Abb.15A** gezeigt ist. Der HT-Bereich ist rot unterlegt, der NT-Bereich ist blau. Überlappungen von beiden Bereichen werden grau gekennzeichnet. Weiterhin sind die Temperaturdifferenzen ΔT angezeigt, die im Nutzwärmetauscher (ΔT_1) bzw. im Antriebswärmetauscher (ΔT_2) anliegen müssen. Die in den Reaktionsbetten stattfindenden Reaktionen sind durch ein A (Absorption) oder D (Desorption) angezeigt. Für die verschiedenen Fälle werden in **Abb.15B-D** gleichzeitig die drei Linien ΔH (Basis, bezogen auf die Plateaumitte), ΔH_{Abs} (Absorption) und ΔH_{Des} (Desorption) gezeigt.

Betrachtung der Kopplung

Da im desorbierenden ND-Bett *DI* die Desorptionsenthalpie in der Betrachtung um einen Betrag Δh erhöht wird (wie im vorherigen Kapitel definiert wurde), wird die durch $\Delta H/R T$ definierte Steigung der Van't Hoff-Gerade steiler. Bei Festhalten des Druckes *PI* wird in **Abb.15B** deutlich, daß einerseits die Austrittstemperatur über $T_{\text{Kühl,min}}$ ansteigt, weiterhin können mit der vorgegebenen Senkentemperatur die Hydride in *DI* nicht komplett desorbiert werden. Im gekoppelten absorbierenden HT-Bett *AI* verschiebt sich wegen der Hysterese das wirksame Temperaturband zu niedrigeren Temperaturen, resultierend in geringeren Austrittstemperaturen. Gleichzeitig ist es nicht mehr möglich, mit der vorgegebenen Senkentemperatur sämtliche Hydride zu beladen. Die so entstandene temperaturseitige Überlappung zwischen NT- und HT-Bett ist in **Abb.15B** durch die graue Unterlegung dargestellt.



Gleichzeitig kann man im HD-Bereich erkennen, daß durch die Hysterese ein "Temperaturspalt" zwischen beiden Bändern entstanden ist, der eine erhöhte Temperaturspanne $\Delta T_{2,B}$ im Antriebswärmetauscher und eine reduzierte Temperaturspanne $\Delta T_{1,B}$ im Nutzkältewärmetauscher bewirkt. Diese beiden Veränderungen bewirken unmittelbar eine geringere Leistungszahl.

Um den Effekt der Überlappung bei den vorgegebenen Randbedingungen durch einen Anstieg der Antriebstemperatur darzustellen, ist es nötig, neue Hydride auszuwählen, die die ursprünglich definierten Temperaturbänder ohne Überlappung ausfüllen. Dies kann auf der in rot dargestellten Hochtemperaturseite erreicht werden durch eine Erhöhung der Enthalpie um Δh sowie auf der in blau dargestellten Niedertemperaturseite durch eine Verringerung der Enthalpie ebenfalls um Δh . In **Abb.15C** wird deutlich, daß es aufgrund der Anpassung keine Überlappung auf dem niedrigen

Druckniveau $P1$ mehr gibt, auf dem hohen Druckniveau $P2$ sich jedoch der Abstand beider Temperaturbänder vergrößert hat. Verglichen mit **Abb.15B** erhöht sich lediglich die Antriebs-temperatur, die Temperaturdifferenzen in den Wärmetauschern bleiben gleich groß. Durch die Prämisse, daß die maximale Kühltemperatur sich am Referenzfall orientiert, muss noch eine weitere, in **Abb.15D** dargestellte Anpassung vorgenommen werden. Hierzu wird das Druckniveau des HD-Halbzyklusses solange angehoben, bis eine Eintrittstemperatur in A2 von $T_{\text{Kühl,max}}$ erreicht ist. Das resultierende Druckniveau $P2^*$ liegt angesichts der logarithmischen Skala deutlich über dem Ausgangsdruck $P2$. Insgesamt hat sich bei gleichbleibender Temperaturspanne ΔT_1 im Nutzkältewärmetauscher die Temperaturspanne, die über den Antriebswärmetauscher eingebracht werden muss, von ΔT_2 auf $\Delta T_{2,D}$ stark vergrößert. Dies bedeutet eine drastische, durch Hysterese bedingte Reduzierung der Leistungszahl bei gleichzeitigem Anstieg der Antriebs-temperatur von $T_{\text{Antrieb,Ref}}$ auf $T_{\text{Antrieb,D}}$.

4.4.2 Einfluss der Wärmeträgereigenschaften

Werden in einer Anlage in beiden Fluidkreisläufen die gleichen Wärmeträger verwendet, kann trotzdem die über das Reaktionsbett gemittelte treibende Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Hydrid annähernd gleich sein. Dies hat im Zusammenspiel mit der Plateau-Steigung der Hydride Folgen auf die Charakteristik der Anlage, die im folgenden Kapitel ausführlicher diskutiert werden. In einem Wärmeträgerkreislauf bewege sich der Wärmeträger langsamer durch den engen Ringspalt und habe dadurch nach den im **Anhang A.2** aufgeführten **Gln.A.14** bis **GLA.17** ermittelten Wärmeübertragungskoeffizienten α , in dem Kreislauf mit den gekoppelten Reaktionsbetten bewege sich der Wärmeträger schneller durch die Reaktionbetten und habe einen entsprechenden α -Wert. Wegen der Vergleichbarkeit der α -Werte bei den hier vorkommenden Strömungsgeschwindigkeiten und der baugleichen Reaktionsbetten sind die Wärmedurchgangskoeffizienten k vom Wärmeträger in das Reaktionsbett (**GLA.11**) ebenfalls vergleichbar. Da sich die durchschnittlichen Enthalpien ΔH der Hydride um etwa 20% unterscheiden, ergeben sich bei ungefähr gleichen Wärmedurchgangskoeffizienten für die zu übertragende Wärmemenge Abweichungen der durchschnittlichen treibenden Temperaturdifferenzen (**GLA.12**) um ebenfalls ca. 20%. Lokal werden die treibenden Temperaturdifferenzen jedoch in dem Reaktionsbett mit langsam strömendem Wärmeträger deutlich größer sein als bei schnell strömendem Wärmeträger.

Im Falle des Gebrauchs unterschiedlicher Wärmeträger mit unterschiedlichen Wärmeüber-

tragungscharakteristiken (z.B. Öl/Wasser) werden die Druckverhältnisse in gekoppelten Reaktoren wesentlich stärker beeinflusst als beim Gebrauch nur eines Wärmeträgers, was in **Kap. 4.4.3** gezeigt wird. Die sich im Betrieb einstellenden durchschnittlichen treibenden Temperaturdifferenzen sind umgekehrt proportional zum Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k (s. **Anhang A1, Gl.A.11**). Sobald die Hydride eine Plateausteigung aufweisen, ändert sich aufgrund dieser Eigenschaft der Gleichgewichtsdruck im Verlaufe der Reaktion wesentlich.

Ein weiterer relevanter Einfluss ist die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität der Wärmeträger, insbesondere von Thermoölen. Die Wärmekapazität nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 200K um ca. 20 bis 25% zu. Dies bedeutet, dass im Antriebswärmetauscher die leistungszahlrelevante, aufzubringende Wärme um 20 bis 25 % höher ist, als wenn die Wärmekapazität konstant wäre. Allerdings wird auch die höhere Wärmekapazität des Wärmeträgers in den entsprechenden Bereichen der Reaktionsbetten genutzt.

Für die Berechnung der Leistungszahl von Wärmepumpen ergibt sich jedoch ein besonders gravierender Nachteil, da die Nutzwärme (z.B. Heißwassererzeugung) im Temperaturbereich von ca. 30°C bis 90°C bei vorgegebenem Massenstrom und einer gegenüber den Verhältnissen im Antriebswärmetauscher um ca. 15 bis 20% niedrigeren Wärmekapazität abgegeben wird, d.h. aus dem HT-Kreis werden nur 80 bis 85% der Antriebswärme als Nutzwärme abgegeben.

4.4.3 Einfluss der Plateausteigung der Hydride in Verbindung mit den Wärmeträgereigenschaften

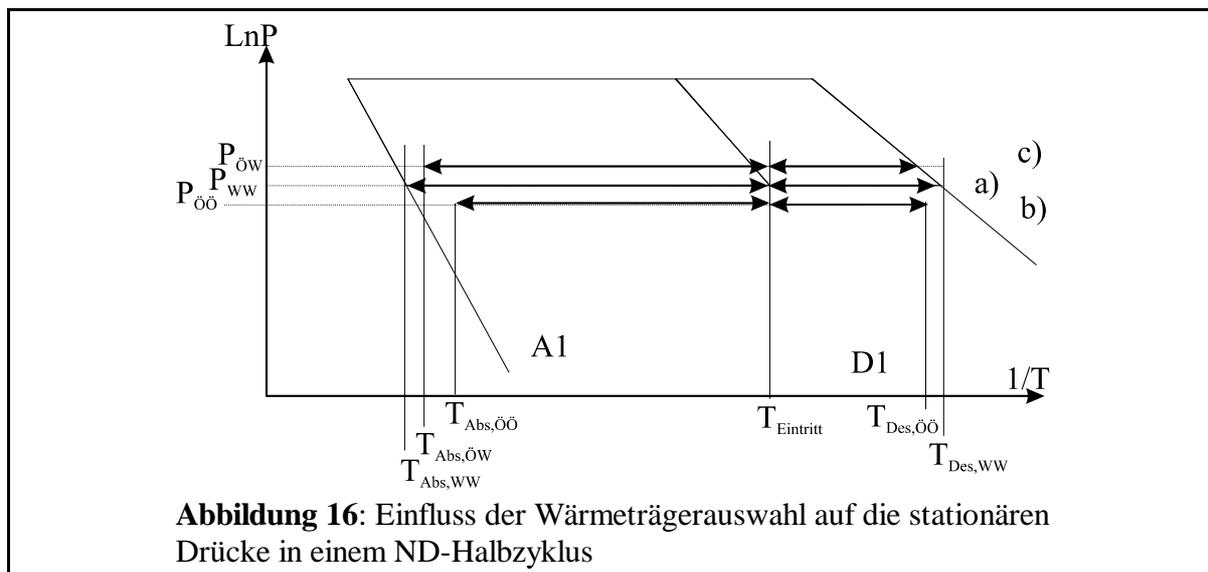
Der Einfluss der Plateausteigung ist vielschichtig, da die Neigung des Plateaus, die thermophysikalischen Eigenschaften der Wärmeträger und die Charakteristik der Wärmeübertragung eng miteinander verflochten sind.

Zur Darstellung und Isolierung der einzelnen Effekte werden zwei verschiedene Fälle auf Basis des kälteerzeugenden ND-Prozesses betrachtet, wobei zur Vereinfachung nur die Hydride betrachtet werden, die am jeweiligen Wärmeträgeraustritt des Reaktionsbettes positioniert sind.

Fall 1: Hydride ohne Plateauneigung

Der Wasserstoffdruck bleibt konstant, wenn die Wärmeträgermassenströme und damit auch die Kapazitätsströme konstant bleiben. Der einzige instationäre Einfluss liegt in der konzentrationsabhängigen intrinsischen Reaktionskinetik [66]. Die damit verbundenen Druckänderungen sind jedoch gering. Für den Fall, daß unterschiedliche Wärmeträger verwendet werden, stellen sich aufgrund der Wärmeübergangseigenschaften jedoch unterschiedliche Drücke ein. Für einen ND-Halbzyklus werden 3 Varianten von Wärmeträgerkombination diskutiert; dabei bleibe das

Massenstromverhältnis konstant (**Abb.16**).



a) In beiden Kreisen ist Wasser der Wärmeträger (Referenzfall) : Es stellt sich mit den Wärmeträgereigenschaften von Wasser der Druck P_{ww} ein, woraus die Austrittstemperaturen $T_{Des,WW}$ und $T_{Abs,WW}$ resultieren.

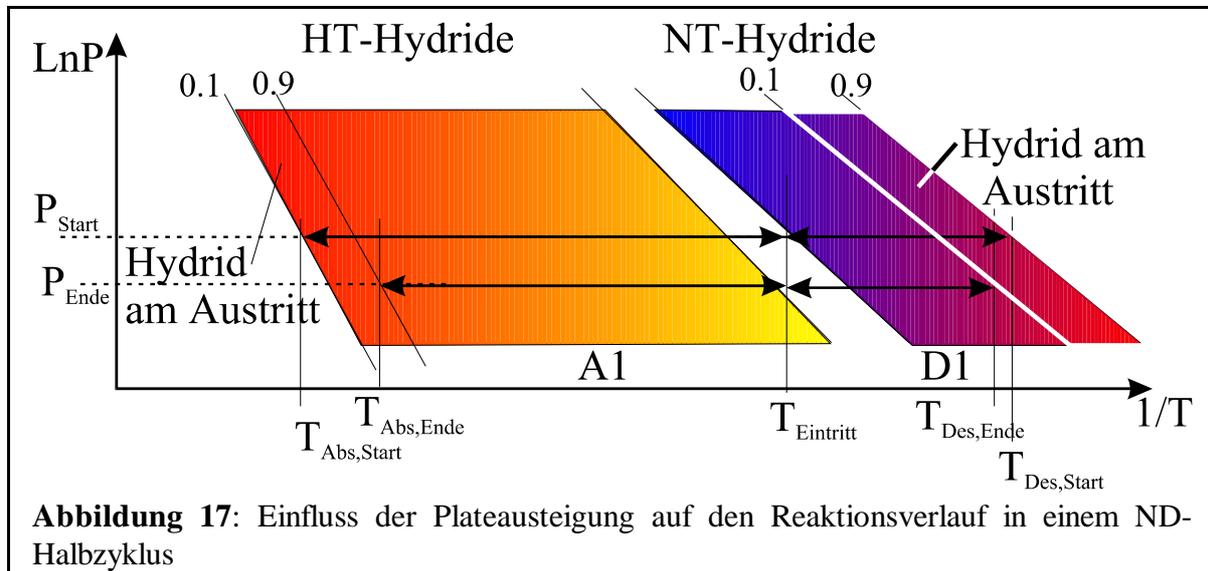
b) In beiden Kreisen ist Öl der Wärmeträger: Wegen des durch die thermophysikalischen Eigenschaften bedingten schlechteren Wärmeübergangs ergeben sich auf beiden Seiten deutlich größere treibende Temperaturdifferenzen sowie höhere Temperaturdifferenzen zwischen den Austrittstemperaturen von Wärmeträger und dem an der entsprechenden Stelle befindlichen Hydrid. Dadurch stellt sich ein niedrigerer Druck $P_{öö}$ ein, wobei das Temperaturverhältnis $T_{Abs,ÖÖ}/T_{Des,ÖÖ}$ gleich groß wie in Variante a) ist.

c) Wasser ist der NT-Wärmeträger und Öl ist der HT-Wärmeträger: Wegen der relativ großen treibenden Temperaturdifferenz und damit auch Temperaturdifferenz zwischen dem austretenden Öl und dem zugehörigen Hydrid und der geringen Temperaturdifferenz zwischen dem austretenden Wasser und dem zugehörigen Hydrid stellt sich der Druck $P_{öw}$ ein, der geringfügig höher als P_{ww} ist.

Hinsichtlich der Leistungszahl ist die Verwendung von Wasser als Wärmeträger in beiden Kreisen die beste Lösung. Bei Verwendung von Öl in beiden Kreisläufen ergeben sich durch die notwendigen hohen treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Wärmeträger und Reaktionsbett sowohl bei der Kälteerzeugung als auch auf Seite des absorbierenden Reaktionsbettes die größten Verluste und damit die schlechteste Leistungszahl. Wenn Wasser im NT-Bereich und Öl im HT-Bereich eingesetzt werden, liegt die Leistungszahl zwischen den beiden o.g. Varianten.

Fall 2: Hydride mit Plateauneigung

Wenn die Neigung der Plateaus der beteiligten Hydride in den Reaktionsbetten $A1$ und $D1$ gleich ist und die anfängliche Temperaturdifferenz gleich ist, gibt es keine Änderungen des Druckes.



Bei einer perfekten oder sehr guten Wärmeübertragung ist der Prozess sogar besser als bei Hydriden ohne Plateauneigung. Sobald eine lediglich durchschnittliche oder eine schlechte Wärmeübertragung gegeben ist, findet jedoch im gesamten Reaktionsbett eine Reaktion statt und nicht in einem relativ eng begrenzten Bereich (z.B. einer axial begrenzten Schicht im zylindrischen Reaktionsbett). Bei einer beispielhaften Betrachtung einer kälteerzeugenden Reaktion, siehe **Abb.17**, wird deutlich, dass die Wärmeträgeraustrittstemperatur auf der Desorptionsseite ansteigt und auf der Absorptionsseite abfällt, wobei die Temperatur sich an dem aktuellen Reaktionsgrad der Hydride orientiert. Je grösser die Differenzen der Temperaturdifferenzen des Wärmeträgers zwischen Ein- und Auslass der beiden Reaktionsbetten $A1$ und $D1$ sind, desto grössere Auswirkungen ergeben sich bei der Druckentwicklung. Beim Vergleich der jeweiligen Quell- und Senkenstärken des Wasserstoffs zwischen Reaktionsanfang ($NT=0.9$, $HT=0.1$) und Reaktionsende ($HT=0.9$, $NT=0.1$) wird deutlich, dass bei einer grösseren Temperaturdifferenz auf Seite der Absorption die Senkenstärke relativ weniger abfällt als die Quellstärke. Um dies auszugleichen, fällt der Druck, bis sich ein neues dynamisches Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht liegt auf dem Niveau P_{Ende} , wenn das Verhältnis der Temperaturdifferenzen über die Reaktionsbetten wieder gleich ist.

Auf der HT-Seite kann beobachtet werden, dass bei $p=\text{const}$ die Wärmeträgeraustrittstemperatur entsprechend der Konzentrationsänderung sinkt. Dieser Effekt wird verstärkt durch das Absinken

des Druckes, in **Abb.17** dargestellt durch P_{Ende} .

Auf der NT-Seite findet prinzipiell das Gleiche statt, nur unter umgekehrten Vorzeichen. So steigt bei $p=\text{const}$ die Auslasstemperatur entsprechend der Konzentrationsänderung des Hydrids am Austritt an. Dieser Effekt wird durch die Druckabsenkung auf P_{Ende} etwas reduziert, durch einen ansteigenden Druck würde die Auslasstemperatur jedoch stärker ansteigen.

Für die Diskussion anderer Anwendungen kann gesagt werden, dass bei gleichen Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt sowohl auf HT- als auch auf NT-Seite sowie Wärmeträgern mit nur wenig verschiedenen Wärmeübertragungseigenschaften in den Reaktionsbetten der Druck unabhängig von der Qualität der Wärmeübertragung sich nur wenig ändert, obgleich die Austrittstemperaturen steigen (bei Desorption) bzw. fallen (bei Absorption).

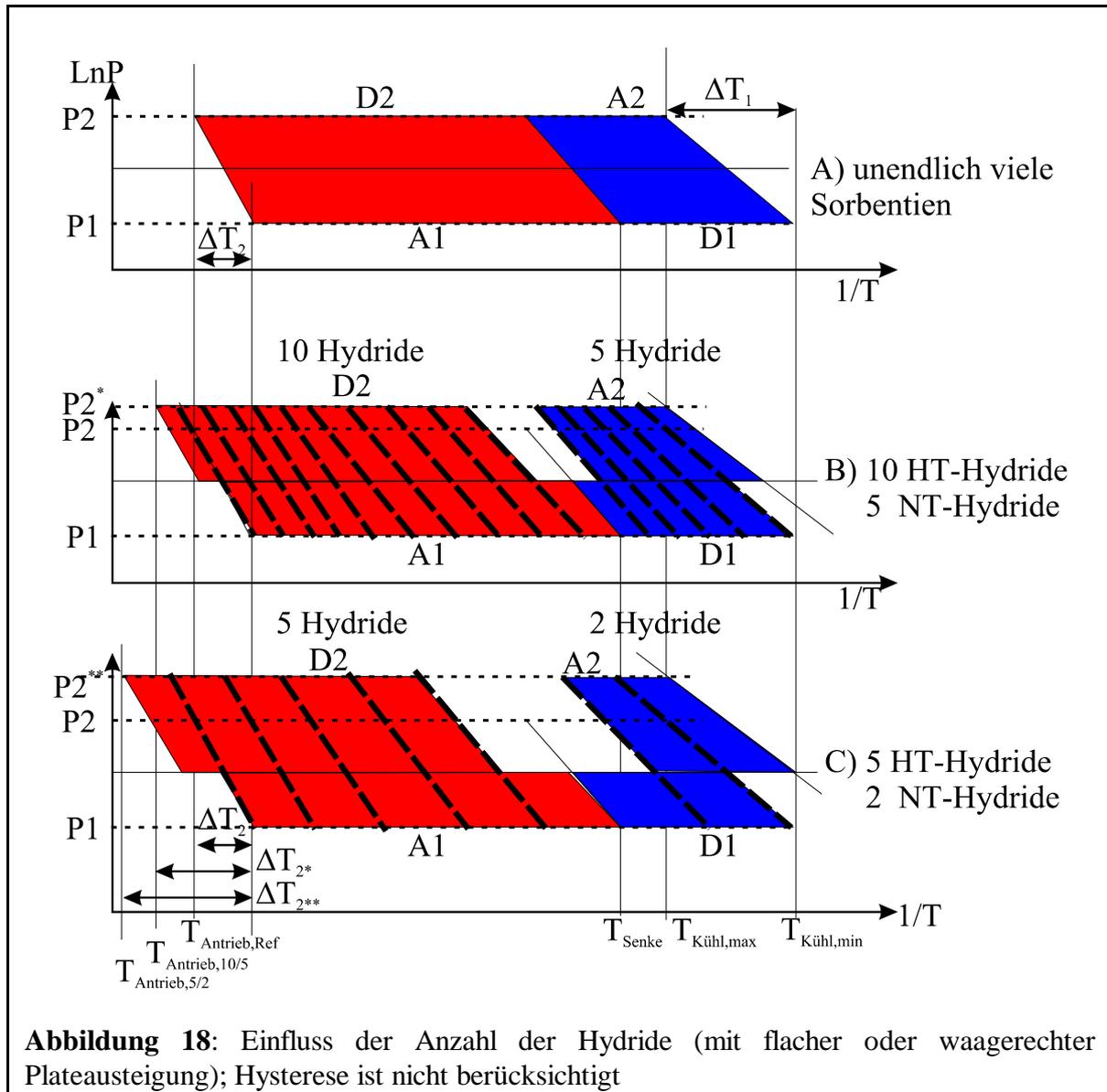
In allen Fällen wird durch die Plateausteigung im Verlauf der Reaktion die Kälteleistung reduziert und der Antriebswärmebedarf erhöht, der Einfluss auf die Leistungszahl ist also in jedem dieser betrachteten Fälle negativ.

4.4.4 Einfluss der Anzahl der Hydride

Die Anzahl der Hydride wirkt sich stark auf die Leistungscharakteristik aus. Eine Anlage kann mit hohen Leistungszahlen betrieben werden, wenn es gelingt, durch kleine Legierungsänderungen eine Vielzahl zueinander passender Hydride zu erzeugen. Der Grund für den Einfluss der Hydridanzahl liegt in der treibenden Temperaturdifferenz zwischen dem eintretenden Wärmeträger und dem Hydrid am Wärmeträgereintritt, wie bereits in **Abb.13** gezeigt ist. Diese Temperaturdifferenz ist nicht zu verwechseln mit der durchschnittlichen treibenden Temperaturdifferenz, über die die übertragene Wärmemenge definiert wird, vielmehr gewährleistet diese Temperaturdifferenz lediglich die vollständige Reaktion des Hydrides am Anfang des Reaktionsbettes. In **Abb.18** ist der daraus folgende Einfluss der Hydridanzahl dargestellt, wobei die auftretenden Effekte ebenso wie bei der Diskussion des Hystereseinflusses auf eine Erhöhung der Antriebs-temperatur zurückgeführt werden. Hierzu wurden die Temperaturen $T_{\text{Kühl,min}}$, $T_{\text{Kühl,max}}$ und T_{Senke} festgeschrieben.

Der Idealfall ist in **Abb.18A** gezeigt, in dem die Reaktionsbetten unendlich viele Sorbentien enthalten. Die Hysterese ist hier nicht dargestellt und wird nicht betrachtet. Theoretisch kann in diesem Falle die treibende Temperaturdifferenz zwischen eintretendem Wärmeträger und Hydrid infinitesimal klein sein, entsprechend liegt die Antriebstemperatur praktisch auf dem gleichen Niveau wie die Gleichgewichtstemperatur des Hydrides am Reaktionsbettanfang bei dem Druck P_2 . Das Gleiche gilt für alle anderen beteiligten Reaktionsbetten. Dadurch werden die für die

Ermittlung der Leistungszahlen relevanten Temperaturdifferenzen zu ΔT_1 im NT-Kreis und zu ΔT_2 im HT-Kreis.



In **Abb.18B** ist eine Konfiguration mit 10 Hydriden auf der HT-Seite und 5 Hydriden auf der NT-Seite gezeigt. Es ist offensichtlich, daß es nicht mehr möglich ist, mit einer infinitesimal kleinen Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Hydrid zu arbeiten, sondern die Antriebstemperaturdifferenz muss in der Größenordnung der Gleichgewichtstemperaturdifferenzen von benachbarten Hydriden liegen, z.B. bei 10K. Durch die Temperaturfestschreibung von Senktemperatur T_{Senke} und Kühltemperaturen $T_{\text{Kühl,Max}}$ und $T_{\text{Kühl,Min}}$ ergibt sich eine erhöhte Antriebstemperatur zum Einen aufgrund der notwendigen Eintrittstemperaturdifferenz und zum Anderen aufgrund der Erhöhung des HD-Niveaus von P_2 auf P_2^* , die durch die Kompensation

der Eintrittstemperaturdifferenz im absorbierenden NT-Bett A2 verursacht wird. Bei einem herrschenden Druck $P2^*$ kann die notwendige Eintrittstemperaturdifferenz durch die Temperatur $T_{\text{Kühl,max}}$ nicht mehr dargestellt werden. Die einzubringende Antriebstemperaturspanne erhöht sich auf ΔT_{2^*} .

Für den in **Abb.18C** dargestellten Fall mit 5 HT-Hydriden und 2 NT-Hydriden verstärken sich diese Effekte. Zusätzlich zu einer relativ geringen Erhöhung der Antriebstemperatur muss zum Aufrechterhalten einer gleichmäßigen Reaktion im absorbierenden NT-Bett bei gegebener Temperatur $T_{\text{Kühl,Max}}$ der Druck auf $P2^{**}$ angehoben werden, wodurch eine im Antriebswärmetauscher letztendlich einzubringende Temperaturdifferenz von $\Delta T_{2^{**}}$ notwendig wird.

In der Erhöhung der Anzahl der Hydride liegt das größte Potenzial zur Verbesserung der Leistungszahl und -charakteristik einer Multi-Hydrid-Maschine.

4.4.5 Einfluss der thermischen Massen

Thermische Massen haben grundsätzlich einen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer periodisch arbeitenden Sorptionswärmepumpe. Im Falle von Multi-Hydrid-Anlagen werden durch thermische Massen die für die jeweilige Reaktion notwendigen Wärmeträgermengen erhöht oder verringert, die während eines kompletten Halbzyklusses zur Einbringung oder Aufnahme der Wärme durch die beteiligten Reaktionsbetten gepumpt werden müssen. Über die Formeln der COP-Berechnung (s.**Anhang A.1, Gln.A.1-A.4**) kann der Einfluss der thermischen Massen abgeschätzt werden. Sie tragen nach **Gln.A.4-A.5** zur Erhöhung der zur Desorption notwendigen Wärmeträgermasse und somit direkt zu der Verschlechterung der Leistungszahl nach **Gl.A.8** bei. Auf Seiten des NT-Hydridbettes wird ein Teil des gebundenen Wasserstoffs zum Abkühlen des Bettes benötigt. Für die tatsächlich zur Kälteerzeugung genutzte Desorption steht also weniger Wasserstoff zur Verfügung, die Berechnung der benötigten Wärmeträgermasse nach **Gln.A.4-A.5** führt also zu einer geringeren Masse an Wärmeträger, die wiederum direkt proportional in die Ermittlung der Kälteleistung nach **Gl.A.3** einfließt.

Generell wird durch das Vorhandensein thermischer Massen die für die HT-Desorption notwendige Wärmeträgermenge erhöht und die für die NT-Desorption notwendige Wärmeträgermenge verringert. Für die Ermittlung der Leistungszahl (**Gl.A.8**) steht der Massenstrom des NT-Kreislaufes im Zähler und der Massenstrom des HT-Kreislaufes im Nenner. Hierdurch wird deutlich, daß durch thermische Massen die Leistungszahl negativ beeinflusst wird.

Die thermischen Massen wirken sich aufgrund zweier Effekte insbesondere auf der HT-Seite und

weniger auf der NT-Seite aus. Ein Grund ist die Charakteristik des Van't Hoff-Diagramms, das aufgrund der reziproken Temperatur auf der x-Achse bewirkt, dass die Temperaturdifferenzen zu höheren Temperaturen für gleichlange x-Achsenabschnitte immer grösser werden. Ein zweiter wichtiger Grund sind die Einflüsse der Hysterese und der Anzahl der beteiligten Metallhydride. In den **Abb. 15** und **18C** wird deutlich, dass auf der HT-Seite die einzubringenden Temperaturdifferenzen während des Zyklus und damit auch die einem Temperaturwechsel unterliegenden thermischen Massen zwischen Hin- und Rückzyklus größer werden, wohingegen sie auf der NT-Seite deutlich kleiner sind.

4.4.6 Weitere Einflüsse

Ein wichtiger weiterer Einfluss sind Wärmeverluste über die Aussenwand des Reaktionsbettes an die Umgebung. Die grösseren Verluste werden aufgrund der höheren Temperaturen immer am desorbierenden HT-Reaktionsbett auftreten, wohingegen die Verluste an den NT-Betten wegen der geringen Differenz zur Umgebungstemperatur deutlich geringer sind, teilweise gibt es sogar Wärmegewinne, wenn kalte Reaktionsbetten eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur aufweisen. In diesen Fällen sind die Wärmegewinne allerdings "Kälte"verluste, und haben einen negativen Einfluss auf die Leistungszahl.

4.4.6.1 Wärmeverluste an die Umgebung

Wegen der hohen Betriebstemperaturen interessieren insbesondere die Verluste der HT-Reaktionsbetten, die gegenüber der Umgebung eine um bis zu 200K höhere Temperatur aufweisen (**Tab.3**).

Tabelle 3: Temperaturdifferenzen zur Umgebung; Isolation mit Keramikfasermatten (HT) und Armaflex (NT)

	HTDes	HTAbs	NTDes	NTAbs
Temperaturdifferenz zur Umgebung, [K]	80 bis 200	0 bis 120	0 bis -40	-20 bis +40
Oberflächentemperatur der Isolierung [°C]	ca. 50 bis 70	ca. 40 bis 60	ca. 15 bis 20	ca. 20 bis 30

Da für die NT-Betten lediglich Temperaturdifferenzen von max. 40K zur Umgebung auftreten,

können die Verluste zunächst vernachlässigt werden. Bezogen auf die desorbierte Wasserstoffmenge gelten folgende Zusammenhänge:

Desorbierendes HT-Reaktionsbett: Es wird weniger H_2 desorbiert, als über die durch den Wärmeträger eingebrachte Wärmemenge errechenbar wäre, da der Wärmeträger Wärme an die Umgebung verliert. Hierdurch bleibt weniger Wärme für die Desorption übrig. Zum Erreichen des in **Kap.4.2.4.** diskutierten Massenstromverhältnisses muss zur Kompensation des Wärmeverlustes gemäß **Gl. A.5** im Anhang der Massenstrom erhöht werden.

Absorbierendes HT-Reaktionsbett: Es wird mehr Wasserstoff absorbiert, als es die über den Wärmeträger abgeführte Wärmemenge vermuten lässt, da ein Teil der Absorptionswärme sofort wieder an die Umgebung "weitergeleitet" wird; für eine verlustfreie Absorption könnte der Massenstrom also kleiner sein.

Absorbierendes NT-Reaktionsbett: Je nach Temperaturniveau gilt ebenso, dass ein Teil der Absorptionswärme direkt weitergeleitet wird. Allerdings ist dies bei einem Temperaturniveau von ca. 20 bis 55°C und einer guten Isolation nur eine geringe Wärmemenge.

Desorbierendes NT-Reaktionsbett: Es wird mehr H_2 desorbiert als es den Anschein hat, da zusätzlich Wärme in das kalte Reaktionsbett eingebracht wird. Bei Temperaturniveaus von 0 bis 20 °C ist die von aussen eindringende Wärmemenge allerdings gering.

Entsprechend der Oberflächentemperatur der Isolierung können die Wärmeaustauschvorgänge mit der Umgebung näherungsweise ermittelt werden.

4.4.6.2 Wärmekapazität des Gases

Die Betrachtung des Einflusses der Gastemperatur erscheint auf den ersten Blick abwegig, ist jedoch aufgrund der teilweise erheblichen möglichen Temperaturdifferenzen in Verbindung mit der sehr hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasserstoff von ca. 14.06 J/(gK) notwendig. Für die Wärmebilanz der desorbierenden Reaktionsbetten spielt dies keine Rolle, da ohnehin die Gastemperatur des desorbierten Gases gleich der Hydridtemperatur ist. Ebenso wird die sensible Wärme des Wasserstoffes, der von dem gekoppelten desorbierenden Reaktionsbett kommt, üblicherweise vernachlässigt. Wegen der sehr hohen Wärmekapazität von Wasserstoff ist dies jedoch bei Temperaturdifferenzen von max. 100K nicht mehr zulässig. 1 mol H_2 hat in diesem Fall eine Wärmekapazität von 2800J; dies entspricht 7 bis 10 % der molaren Reaktionsenthalpie eines Hydrids. Im allgemeinen sind in Labormodellen von Metallhydridsorptionsmaschinen die über die sensible Wärme des Gases transportierten Wärmemengen im Verhältnis mit den thermischen Massen der Leitungen und Ventile so gering, daß wegen der schnellen Temperatur-

angleichung von Wasserstoff und Komponenten nur ein kleiner Anteil der Wärmekapazität des Wasserstoffs im Reaktionsbett wirksam wird. In der Literatur gibt es keine Hinweise auf den Einfluss von einströmendem Wasserstoff, der wegen einer grossen Temperaturdifferenz zum Hydrid entweder abkühlend oder aufheizend wirken kann.

4.4.6.3 Volumen des Gasraumes

Ein weiterer, üblicherweise nicht hoch gewichteter Verlustfaktor ist das Volumen des Gasraums im System (gesamtes Gasvolumen der gekoppelten HT- und NT-Betten und der Leitungen). Der hieraus entstehende Verlust kommt auf der HT-Seite zum Tragen, wenn bei Umschaltung von einer Absorption bei 5 bar auf eine Desorption bei 20 bar der Druck im Gasvolumen der beteiligten Komponenten um 15 bar erhöht werden muss. Bei dieser Druckerhöhung reicht ein Gasvolumen von 1.5 Litern (entsprechend ca. 8 Reaktionsbetten der verwendeten Bauart) bereits aus, um etwa 1 mol H₂ unter Einsatz von Energie desorbieren zu müssen, ohne einen Nutzeffekt zu erreichen. Je nach desorbierter Gesamtmenge kann dies den Wirkungsgrad um bis zu 8 % verschlechtern. Es ist daher wichtig, daß das Wasserstoffvolumen so klein wie möglich gehalten wird. Dies muss durch eine dichte Hydridpackung und durch möglichst kurze Wasserstoffleitungen erreicht werden.

4.4.6.4 Unterschiedliche Enthalpien der Hydride

Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Hydride im Reaktionsbett ist es nicht möglich, exakt zu bestimmen, welche Wasserstoffmenge durch den Wärmestrom desorbiert wird. So ist beispielsweise gegen Ende eines Zyklusses nicht sicher, ob noch alle Hydride an der Reaktion teilnehmen. Vielmehr ist es möglich, dass wegen einer bereits vollständig stattgefundenen Reaktion in einem Hydrid (z.B. $\Delta H=31.5\text{kJ/molH}_2$) nichts passiert, entsprechend keine Wärmeübertragung zwischen Wärmeträger und Reaktionsbett stattfindet und statt dessen im nachfolgenden Hydrid (z.B. $\Delta H=30\text{kJ/molH}_2$) wegen der sehr grossen Temperaturdifferenz eine sehr heftige Reaktion stattfindet. Die Austrittstemperatur des Wärmeträgers und damit die übertragene Wärme ist möglicherweise unverändert, die Menge an umgesetztem Wasserstoff weicht jedoch entsprechend des Enthalpieverhältnisses der beteiligten Hydride, d.h. um ca. 5%, vom Auslegungsfall ab.

Dasselbe gilt für die aus den Plateausteigungen folgenden Bandbreiten von Enthalpien eines einzelnen Hydrides. Wenn die Reaktionsentropie für die gesamte Beladung gleich gross ist, ergeben sich für höhere Konzentrationen entsprechend der Van't Hoff-Gleichung niedrigere

Enthalpien. Die über einen Halbzyklus anzusetzende durchschnittliche Enthalpie entspricht der bei der Vermessung der Hydride ermittelten Enthalpie, bei instationären Vorgängen kann man wegen der Unkenntnis der tatsächlich wirkenden genauen Enthalpie jedoch bei der Beurteilung der ausgetauschten Wasserstoffmenge aufgrund der umgesetzten Wärme keine genaue Aussage treffen.

Eine weitere Unsicherheit entspringt der Tatsache, daß die Enthalpien nicht anhand einer kalorischen Messung ermittelt werden. Vielmehr werden die KDI gemessen, die Isosteren geometrisch ermittelt und über die Van't Hoff-Gleichung werden Reaktionswärme ΔH und Entropie ΔS auf Basis der geometrisch ermittelten Zusammenhänge berechnet.

5 Die Versuchsanlage

5.1 Überblick über den Versuchsaufbau

Das nach dem in **Abb.9** und **Abb.10** gezeigten Schaltschema aufgebaute Labormodell einer Metallhydrid-Heiz/Kühlanlage (**Abb.19** und **20**) wurde für eine Kälteleistung von 500 W konzipiert. Hierfür werden 4 desorbierende NT-Reaktionsbetten benötigt. Für eine quasi kontinuierliche Leistungsabgabe sind daher insgesamt 8 NT-Reaktionsbetten und somit auch 8 HT-Reaktionsbetten nötig. Jeweils 4 Reaktionsbetten sind zu einem Modul zusammengefasst.

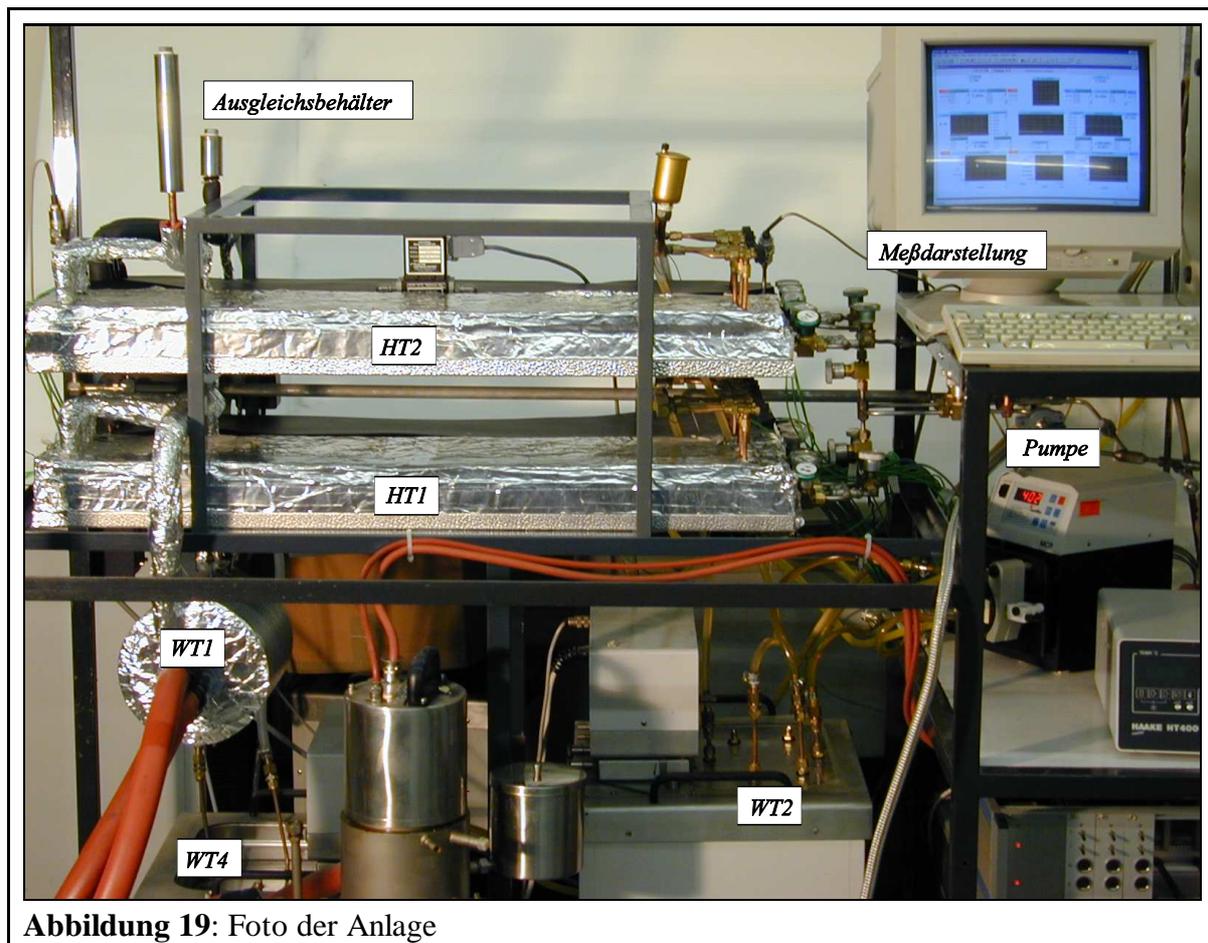


Abbildung 19: Foto der Anlage

Die Wasserstoffleitungen jedes Moduls werden in einem Sammler zusammengefasst, der über eine Leitung mit dem Sammler des gekoppelten Moduls verbunden ist. Im regulären Betrieb werden die Wasserstoffventile nicht betätigt. Jedes Reaktionsbett kann jedoch durch ein Ventil von dem restlichen Kreislauf abgekoppelt und separat untersucht werden. Hierdurch sind detaillierte Untersuchungen an jedem einzelnen Reaktionsbett möglich. **Abb.20** zeigt ein Foto der Stirnseite der Reaktionsbetten. Die drucklosen Wärmeträgerkreisläufe der einzelnen Reaktionsbetten können analog zur Wasserstoffseite über Ventile einzeln abgekoppelt werden. Aus

einem Fluidverteiler bzw. -sammler fließt der Wärmeträger zu den Reaktionsbetten. Nach Umströmen der Reaktionsbetten in axialer Richtung wird das Fluid wieder in einem Sammler zusammengeführt. Über die kleinen Handventile im Wärmeträgerkreislauf ist es möglich, den Fluidkreislauf jedes Reaktionsbettes zu unterbrechen und so einzelne Reaktionsbettpaare auch auf der Wärmeträgerseite zu untersuchen. Außerdem ist es möglich, den Massenstrom wie mit einer Blende einzustellen.

Die Temperaturniveaus von Antriebswärmequelle, Wärmenutzern und Kältenutzer werden über 4 Thermostate *WT1-WT4* dargestellt. Die HT-Wärmeeingabe wird über einen Haake-HT-Thermostaten durchgeführt, der bei Temperaturen bis 400°C betrieben werden kann. Im Wärmetauscher *WT1* wird das Thermoöl des Kreislaufes als Sekundärwärmeträger durch eine Kupferwendel geleitet, die von dem Primärwärmeträger, dem Öl des HT-Thermostaten, umströmt wird. Beide Kreisläufe sind geschlossen, so daß keine Ausdampfung stattfinden kann und damit keine Geruchsbelästigung auftritt.

Zur Darstellung der Umgebungstemperatur für die Wärmetauscher *WT2* und *WT3* werden zwei Haake-Thermostaten benutzt, die bei einer Temperatur von etwa 30°C bis 35°C betrieben werden. Durch Eintauchen von Kupferwendeln in das Arbeitsfluid des Thermostaten werden die Wärmeträger in beiden Kreisläufen abgekühlt. Je nach Eintauchtiefe der Wendeln, die 10 bzw. 12 Windungen mit 15cm Durchmesser haben, findet eine mehr oder weniger starke Abkühlung statt. Bei vollständiger Eintauchtiefe stellt die Austrittstemperatur annähernd die Thermostattemperatur dar.

Jeder Kreislauf hat einen Ausgleichsbehälter, der luftdicht verschließbar ist (**Abb.19**). Die Größe der Behälter orientiert sich an den Ausdehnungskoeffizienten und der Temperaturspreizung der Fluide. Daher muss der Behälter für den Hochtemperaturwärmeträger deutlich größer als der für das Wasser/Glykol-Gemisch sein.

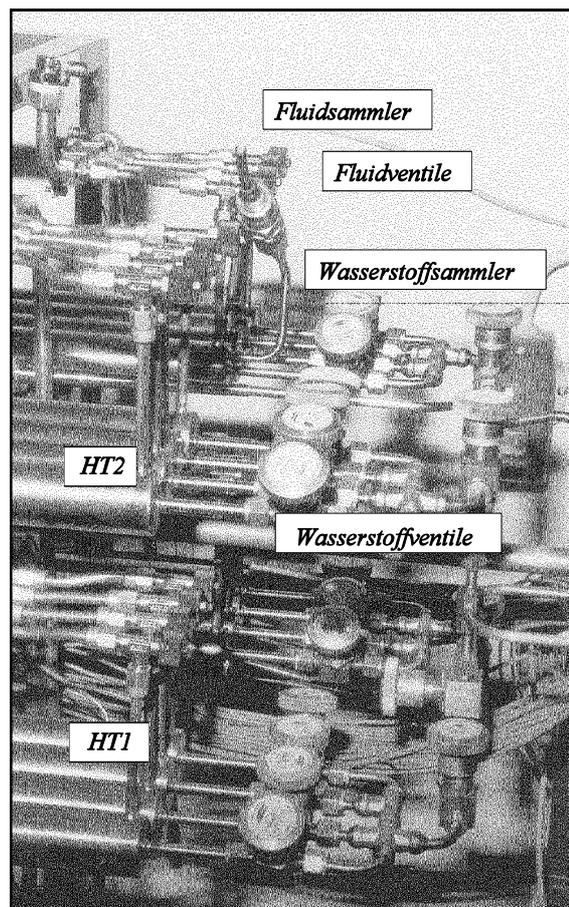


Abbildung 20: Foto der Stirnseite: Fluidsammler und Wasserstoffsammler, nicht isolierter Zustand

Als Pumpe wurde eine reversibel betreibbare 2-Kanal-Schlauchdosierpumpe gewählt. Mit einer Zwei-Kanalpumpe ist es möglich, zwei verschiedene Medien gleichzeitig zu fördern, da jedes Medium in einem eigenen Schlauch gefördert wird. Bei Versuchsläufen wurde mit einer Präzisionswaage für den gesamten Arbeitsbereich eine reproduzierbare Fördergenauigkeit von $<0.5\%$ gemessen. Die maximale Förderleistung für einen Kanal liegt bei 1200ml/min. Die Pumpe bietet viele verschiedene Möglichkeiten der Steuerung, Dosierung, Datenerfassung und Datenübertragung. Die Ansteuerung erfolgt mit dem Steuerrechner über eine RS232-Schnittstelle. Die verwendeten Schläuche haben im Bereich der Pumprollen eine Lebensdauer von 1400h. Durch leichtes Verschieben des Schlauches nach angemessener Zeit kann die Lebensdauer um ein Vielfaches verlängert werden.

5.2 Auswahl der Hydride

Nach einer ersten Definition der gewünschten Temperaturbereiche wurden die Daten bekannter und vermessener Metallhydride ausgewertet. Hierbei stellte sich heraus, daß hauptsächlich AB_5 -Hydride die gestellten Anforderungen am besten erfüllten.

Die allgemeinen Anforderungen an die Metallhydride sind

- passende Position im Van't Hoff-Diagramm, d.h. passende Reaktionsentropien und -enthalpien
- gute Reaktionskinetik
- geringe Plateauabsteigung und Hysterese
- hohe Wasserstoffspeicherfähigkeit

Die Metallhydride wurden von den Firmen Japan Metals and Chemicals (JMC, Tokio, Japan) sowie Gesellschaft für Elektrometallurgie (GfE, Nürnberg) soweit wie möglich nach den gestellten Anforderungen, bei denen die gewünschten Gleichgewichtstemperaturen bei Drücken von 5 bar und 20 bar vorgegeben waren, maßgeschneidert. Die für diese Maschine besonders angefertigten Hydride wurden mit Hinblick auf zwei Aspekte vermessen. Die KDI bilden die Grundlage für die Auslegung der Maschine und der Reaktionsbetten. Die Hydride wurden bei den Temperaturen vermessen, die der Anwendung etwa entsprechen. Zusätzlich wurde eine Messung bei einer dazwischenliegenden Temperatur durchgeführt, um die Van't Hoff-Geraden anhand dreier Punkte ausreichend genau konstruieren zu können.

5.2.1 Die Hochtemperaturhydride

Als HT-Hydride wurden Hydride vom Typ AB_5 mit dem Basismaterial $LaNi_5$ ausgewählt. Zur

korrekten Anpassung an die benötigten Temperaturen wurde für die Multi-Hydride-Thermal-Wave-Anlage ein Teil des Nickel durch die Legierungsbestandteile Aluminium (Al), Mangan (Mn), bzw. Zinn (Sn) ersetzt. Je kleiner der Anteil an Nickel ist, desto höher sind bei gegebenem Druck die Gleichgewichtstemperaturen. Je höher das Atomgewicht des zugemischten Metalles ist, desto höher werden die Gleichgewichtstemperaturen. In **Tabelle 4** sind die Gleichgewichtstemperaturen der in die Reaktionsbetten eingefüllten Hydride bei den Auslegungsdrücken 5 bar und 20 bar dargestellt. An der Temperaturdifferenz der Isosteren von Absorption und Desorption kann die Größe der Hysterese abgelesen werden. Die jeweilige Temperaturdifferenz liegt zwischen 8 und 10 K. Die Plateauausgang der verschiedenen Materialien ist sehr unterschiedlich, wobei mit steigender Reinheit die Plateauausgang i.a. schwächer wird. Im **Anhang A.7** sind in den **Abb. A1** bis **A7** die gemessenen KDI der verwendeten Hydride aufgeführt. Im Rahmen der Entwicklung der Anlage wurden noch einige weitere Metallhydride vermessen, die aber eine sehr starke Plateauausgang mit geringer Hysterese (Sn mit Konzentrationen >0.3) oder eine Hysterese bis zu 20K mit fast waagrechttem Plateau ($MmNi_5$, $MmNi_{5-x}Al_x$), bezogen auf einen Druck von 5 bar, aufweisen.

Die letztendlich ausgewählten Hydride haben definitiv keine idealen Eigenschaften, da gemäß der in **Kap. 4.4.1** erläuterten Gründe schon wegen der Hysterese deutlich geringere Leistungszahlen zu erwarten sind.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten HT-Metallhydride

Hydrid	Nr.	Typ	Gleichgewichtstemperatur				Enthalpie ΔH		Entropie ΔS	
			bei 20 bar		bei 5 bar		[kJ/molH ₂]		[J/mol K]	
			[°C]							
			Abs.	Des.	Abs.	Des.	Abs.	Des.	Abs.	Des.
LaNi _{4,3} Al _{0,4} Mn _{0,3}	1	AB ₅	212	222	152	161	-35.94	42.36	98.58	-110.69
LaNi _{4,4} Al _{0,34} Mn _{0,26}	2	AB ₅	196	205	139	147	-36.13	40.78	102.17	-110.71
LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21}	3	AB ₅	172	181	125	134	-33.65	39.39	99.53	-111.23
LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	4	AB ₅	154	163	107	115	-34.93	36.45	105.51	-108.85
LaNi _{4,75} Al _{0,25}	5	AB ₅	126	136	81	90	-32.21	34.66	104.67	-108.96
LaNi _{4,85} Al _{0,15}	6	AB ₅	113	122	66	75	-31.19	32.93	105.47	-108.05
LaNi ₅	7	AB ₅	95	105	47	55	-31.81	31.64	112.66	-109.49

5.2.2 Die Niedertemperaturhydride

Als NT-Hydride wurden ein AB₅-Material (**Abb.A8**) und ein AB₂-Material (**Abb.A9**) ausgewählt. Bei der Messung der KDI des AB₅-Hydrids *H8* konnte man ein interessantes Phänomen beobachten. Bei der Absorption wird ein sehr flaches Plateau mit einer sehr günstigen Charakteristik erreicht. Bei der Desorption hingegen treten 2 verschiedene Plateaus hintereinander auf, von denen jedes einzelne sehr flach ist, sie sind jedoch bei einem Basisdruck von etwa 5 bar ca. 1 bar voneinander entfernt. Diese Charakteristik ist für die technische Anwendung ungünstig, da die Gleichgewichtstemperatur in der isobaren Desorption mit Erreichen einer Konzentration von 60% der maximal möglichen Konzentration um einige K ansteigt. Laut Auskunft des Herstellers JMC ist eine mögliche Erklärung, dass 2 unterschiedliche Hydride gebildet werden, deren Absorptionsplateaus im Gegensatz zu den Desorptionsplateaus auf gleichem Druckniveau liegen.

Tabelle 5: Eigenschaften der verwendeten NT-Hydride

Hydrid	Nr.	Typ	Gleichgewichtstemperatur				Enthalpie ΔH		Entropie ΔS	
			bei 20 bar		bei 5 bar		[kJ/mol]		[J/mol K]	
			[°C]				Abs.	Des.	Abs.	Des.
			Abs.	Des.	Abs.	Des.				
La _{0.555} Co _{0.03} Pr _{0.12} Nd _{0.295} Ni ₅	8	AB ₅	60	66	18	25	-27.3	31.1	106.72	-116.73
Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	9	AB ₂	35	44	-3	4	-21.7	26.9	94.97	-110.55

Das letzte Hydrid (*H9*) in der Reihe diente als Wasserstoffspeichermaterial im Rahmen eines Flottenversuchs für Wasserstofffahrzeuge bei der damaligen Daimler-Benz AG [85]. Die Plateau- neigung des Materials ist eigentlich schlecht geeignet für die Anwendung in einer Kältemaschine, da die Austrittstemperatur des Wärmeträgers bei einer durch hohe Strömungsgeschwindigkeit bedingten langgestreckten Reaktionszone relativ schnell ansteigt und damit eine ungünstige Leistungsentwicklung bewirkt. Als Alternative wurden noch einige andere Legierungen vermessen, die allerdings eine sehr starke Hysterese von ca. 20K bei 5 bar Wasserstoffdruck aufwiesen. Diese negativen Aspekte würden deutlich schwerer wiegen als die relativ starke Plateau- neigung von *H9*, die über eine Thermal Wave mit einem kurzen Reaktionsbereich vergleichsweise gut beherrscht werden kann. Bei einem langsamen Wärmeträgerstrom wandert eine klar definierte Temperatur- und Reaktionsfront durch *H9*. Dies bewirkt wegen der dadurch sich nur geringfügig ändernden Konzentrationsänderung am Austritt eine geringe, aber relativ

konstante Leistungsabgabe. Dennoch kann man unter normalen Betriebsbedingungen davon ausgehen, daß deutlich weniger Wasserstoffgas ausgetauscht werden kann, als es bei einem Hydrid mit flachem Plateau der Fall wäre. Hierdurch ergeben sich Einbußen in COP und Leistung.

5.2.3 Darstellung im Van't Hoff-Diagramm

Mit den verwendeten 9 Hydriden, die im folgenden mit *H1* bis *H7* (HT-Hydride) bzw. *H8* und *H9* (NT-Hydride) bezeichnet werden, ergeben sich die in **Abb. 21** dargestellten Van't Hoff-Diagramme, wo beide Halbzyklen in den jeweils gültigen Van't Hoff-Linien von Desorption und Absorption der gekoppelten Reaktionsbetten dargestellt sind. Oberhalb von 10 bar sind für die HT-Hydride die Desorptionskurven und für die NT-Hydride die Absorptionskurven dargestellt, unterhalb von 10 bar hingegen umgekehrt. Durch den dick umrandeten Balken sind jeweils die zu erwartenden Temperaturbereiche gekennzeichnet, die der Wärmeträger in einem Reaktionsbett durchläuft. Mit den grauen Balken sind die für jedes einzelne Hydrid gültigen konzentrationsabhängigen Temperaturbereiche dargestellt. Unter diesen Balken ist die jeweilige zum Plateaubereich zuzurechnende Wasserstoffaustauschmenge angegeben, ausgedrückt als Bruchteil des maximal austauschbaren Wasserstoffs.

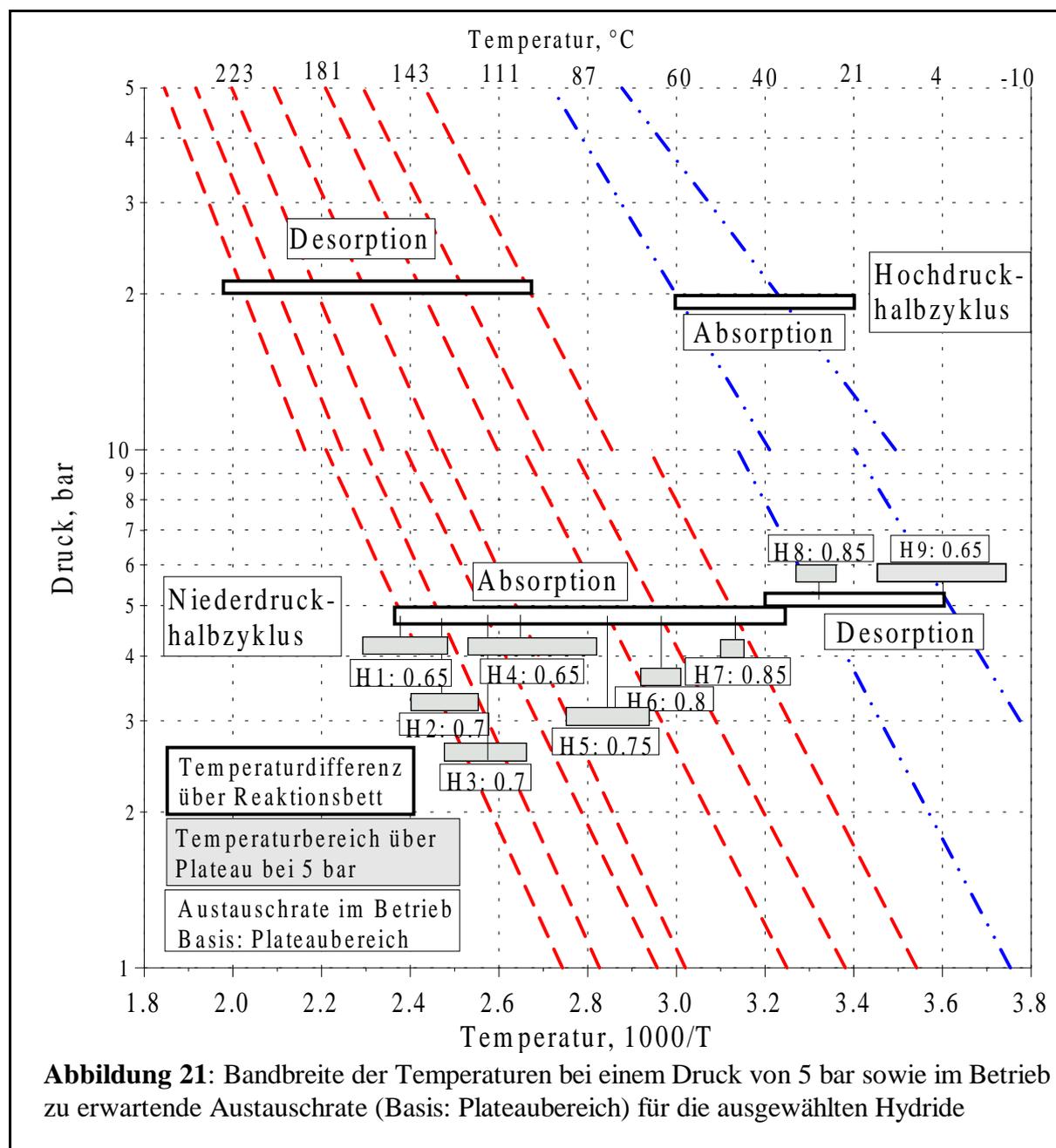
Hochdruckhalbzyklus

Um den HD-Halbzyklus der Anlage im Auslegungspunkt bei ca. 20 bar betreiben zu können, sind Eintrittstemperaturen des Wärmeträgers von ca. 220 bis 230°C in das desorbierende HT-Reaktionsbett nötig. Nach dem Umströmen der 7 Hydride beträgt die Austrittstemperatur etwa 100°C. Das gekoppelte NT-Reaktionsbett nimmt gleichzeitig den desorbierten Wasserstoff auf, wobei der Wärmeträger bei einer Eintrittstemperatur von etwa 20°C durch die Absorptionswärme auf etwa 60°C erwärmt wird. Es ist zu erkennen, daß es auf der NT-Seite eine relativ große Eintrittstemperaturdifferenz gibt, wie in **Kap. 4.4.3** bei der Diskussion des Einflusses der Anzahl der Hydride erläutert wurde. Die beiden Wärmeträgerströme in beiden Kreisläufen werden dann etwa auf Umgebungstemperatur (z.B. 35°C) abgekühlt, je nach Anwendung wird die Wärme genutzt oder an die Umgebung abgegeben.

Niederdruckhalbzyklus

Die Rückreaktion, bei der der Wärmeträger durch eine ND-Desorption im NT-Hydrid auf ein für Kühlzwecke ausreichendes Temperaturniveau abgekühlt wird, findet bei ca. 5 bar statt. Im Auslegungspunkt beträgt die Wärmeträgereintrittstemperatur etwa 35 bis 40°C in beide Reaktionsbetten. Der Wärmeträger wird durch die Desorption im NT-Bett auf eine Temperatur von

etwa 5°C abgekühlt, während im gekoppelten absorbierenden Reaktionsbett unter optimalen Bedingungen eine Austrittstemperatur von etwa 150°C erreicht werden kann.

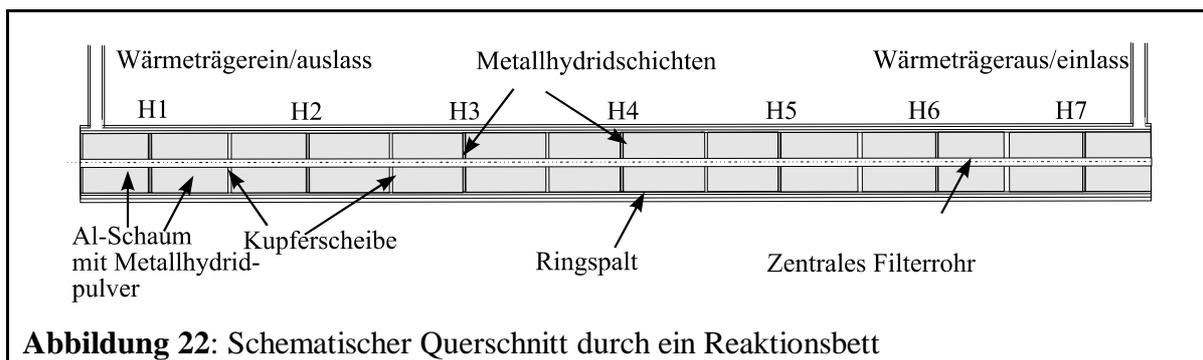


Aufgrund der Charakteristik der Hydride ist eine Einschränkung der praktischen Betriebs-tauglichkeit zu erkennen. Die Eintrittstemperaturdifferenz zwischen dem Wärmeträger und der mittleren Isosteren von *H7* auf HT-Seite und *H8* auf NT-Seite ist wegen der Hysterese der beteiligten Hydride zu gering, um bei gleicher Eintrittstemperatur in beiden Hydriden eine optimale Reaktion zu erreichen. Um die Reaktionsfähigkeit des Materials komplett auszunutzen, ist es daher nötig, in das desorbierende NT-Bett mit höherer Temperatur (ca. 5K, aus Versuchen

ermittelt) einzutreten als in das absorbierende HT-Bett. Dies entspricht nicht dem realen Betrieb, der in der Praxis zu erwarten ist. Für einen Nachweis des Funktionsprinzips im Rahmen eines Labormodells ist es jedoch akzeptabel.

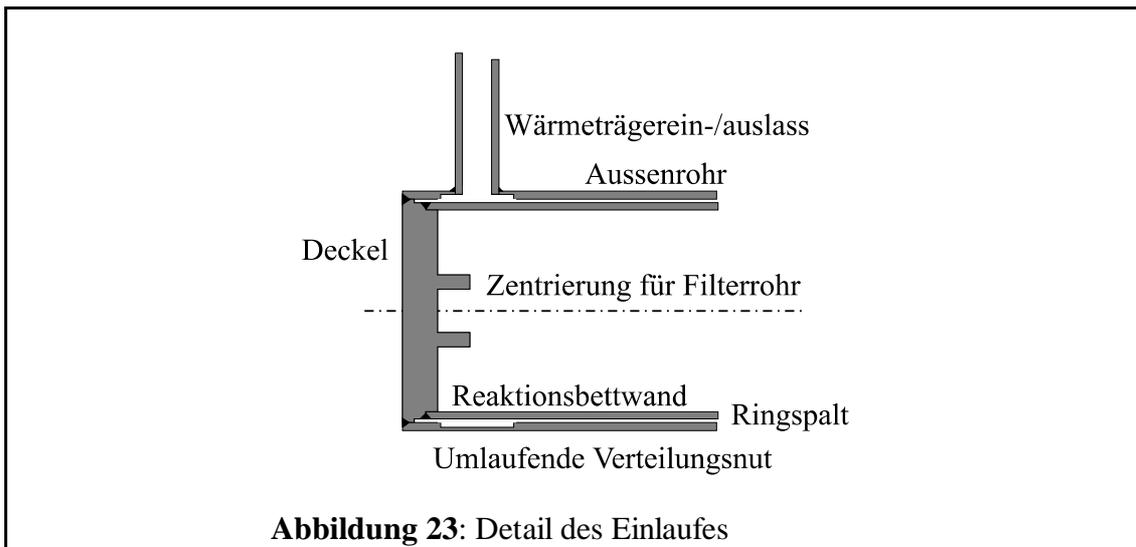
5.3 Die Reaktionsbetten

An die Reaktionsbetten von Metallhydridanlagen werden hohe Anforderungen gestellt [61, 66, 86-88]. Hierbei ist insbesondere auf guten Wärme- und Stofftransport in das und aus dem Reaktionsbett zu achten. Gleichzeitig müssen die thermischen Massen und das Gasvolumen so klein wie möglich bleiben. Die zylindrischen Reaktionsbetten aus Edelstahl 1.4301 haben eine Länge von 870mm und einen Aussendurchmesser von 30mm bei einer Wanddicke von 1mm. Über ein zentrales, längs verlaufendes Sintermetallfilterrohr mit einer Porengröße von 1µm wird der Wasserstoff in dem Reaktionsbett verteilt. Der Aussendurchmesser des Filterrohres beträgt 6mm und der Innendurchmesser 3mm. Durch die kurzen Diffusionswege in dem Filter kann der Wasserstoffdruckverlust insbesondere bei hohen Betriebsdrücken sehr klein gehalten werden.

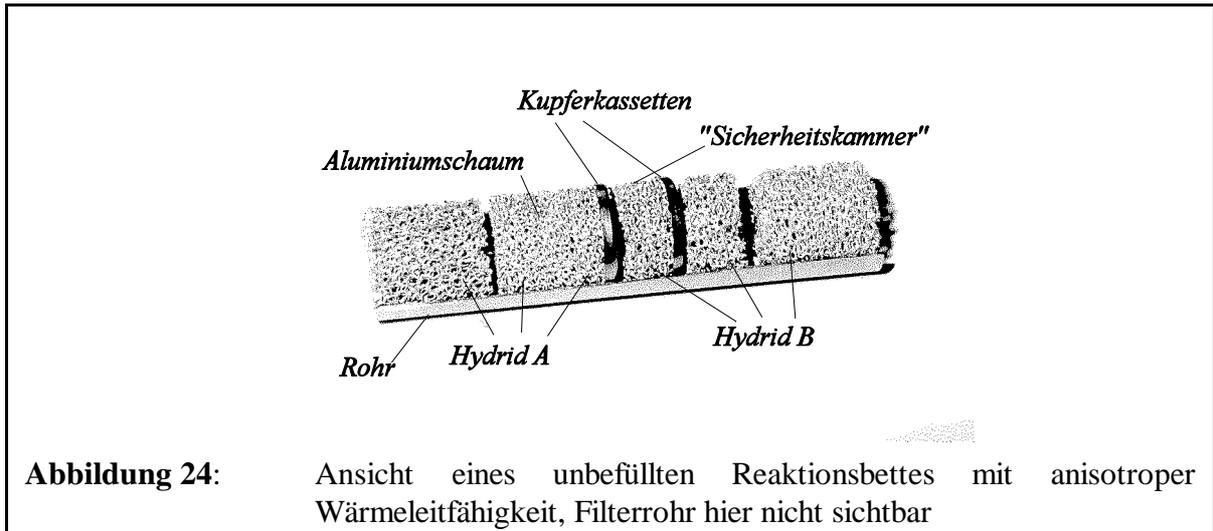


Mit dem Aussenrohr, das einen Innendurchmesser von 31mm und eine Wandstärke von 1.5mm hat, wird ein 0.5mm starker Ringspalt um das Reaktionsbett als Strömungsraum für den Wärmeträger gebildet (**Abb.22**).

Da das Wärmeträgersystem nur unter geringem Druck steht, könnte das Aussenrohr zur Verringerung der thermischen Massen eine deutlich geringere Wandstärke haben. Darauf wurde verzichtet. Das verwendete Präzisionsstandardrohr wurde nicht auf geringere Wandstärke reduziert. 5mm von beiden Enden entfernt befindet sich jeweils ein eingelötetes Kupferrohr, durch das der Wärmeträger aus- und eingeleitet wird. Auf Höhe des Kupferrohres ist auf eine Länge von 10 mm eine 0.75mm tiefe Innennut in das Aussenrohr gedreht (**Abb.23**). Hierdurch wird die radiale Verteilung des Wärmeträgers verbessert.



Von einem wendelförmig auf das Innenrohr aufgebracht Draht [66], durch den jeder Bereich des Reaktionsbettes gleichmäßig gut mit Wärmeträger umströmt wird, wurde abgesehen, da bei einem so dünnen Ringspalt der Druckverlust über einen derart verlängerten Strömungsweg eine Größenordnung erreicht, die durch die Schlauchpumpe nicht abgedeckt werden kann. Um einen gleichmäßigen Ringspalt zu gewährleisten, wurden jeweils 3 um 120° versetzte Abstandhalter aus Edelstahldraht in einem Abstand von 300mm durch Punktschweißen auf das Reaktionsbett aufgebracht. Im Reaktionsbettinnern wird Aluminiumschaum mit einer Porosität von 92% als Wärmeleitstruktur verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt etwa 7 bis 8W/mK [66]. Andere Möglichkeiten, eine Wärmeleitstruktur in ein Reaktionsbett einzubinden wie z.B. ein Kupferwellband oder eine Kassettenstruktur oder aber Composites von Metallhydrid mit expandiertem Grafit oder mit Grafitfasern [89-91] oder mit Metallpulvern [92, 93] können Probleme infolge mangelnder mechanischer Dauerfestigkeit oder einer durch die starke Verdichtung eingeschränkten Reaktionskinetik verursachen, so dass von diesen Möglichkeiten Abstand genommen wurde. Das Metallhydrid füllt die bis zu 1 mm großen Poren des Aluminiumschaums mit einer Volumenerfüllung von bis zu 55% aus. Da für eine effektive thermische Welle in dem Reaktionsbett eine anisotrope Wärmeleitfähigkeit erforderlich ist, wird der Al-Schaum in 25 und 10 mm lange Zylinder zersägt. Letztere dienen zur Anpassung an die jeweils im **Anhang A.4** berechnete Länge der Hydridabschnitte. Zwischen jedem Zylinder in dem Reaktionsbett befindet sich eine dünne reine Metallhydridschicht. Die Wärmeleitfähigkeit des Metallhydrids beträgt etwa 0.5 bis 1 W/mK [66, 94]. Dadurch liegt die axiale Wärmeleitfähigkeit für Strecken, die länger sind als 25mm, bei etwa 1W/mK. Die radiale Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Reaktionsbettes liegt bei 7 bis 8 W/mK, entsprechend der Leitfähigkeit des Aluminiumschaums.



Zwischen benachbarten Hydriden wird eine Abtrennung aus zwei Kupferscheiben eingesetzt (**Abb. 22** und **24**). Dadurch wird einer möglicherweise durch eine defekte Kupferscheibe verursachten Vermischung von benachbarten Hydriden vorgebeugt. Die Kupferscheiben weisen in der Mitte eine Öffnung auf, die es erlaubt, die Scheiben über das Filterrohr in das Reaktionsbett zu schieben. Durch eine Spannzange wird der Innenfalz der Scheibe dicht an das Filterrohr gepreßt und bildet so eine Kammer, die von dem nächsten Hydridbereich getrennt ist. Nach dieser Kassette wird ein hydridbefüllter Aluminiumschaumzylinder von etwa 10mm Dicke und eine weitere Kupferkassette eingesetzt. So kann jeweils mindestens eine Kassette defekt sein und undicht werden, ohne daß dies nennenswerte Auswirkungen auf die Funktion der Anlage hat. **Abb. 24** zeigt ein aufgeschnittenes Rohr mit Aluminiumschaum und Kupferkassetten. Das Filterrohr liegt in einem axialen Kanal in der Mitte der Zylinder.

Die spezifische Wärmekapazität eines Reaktionsbettes errechnet sich auf Basis der jeweiligen Massenanteile und Wärmekapazitäten zu einem Wert von ca. 2000J/K, ein Modul von 4 Reaktionsbetten hat demnach eine Wärmekapazität von ca. 8000J/K. Die einzelnen Bestandteile sind in **Tabelle 7** dargestellt. Es wird deutlich, dass ein Anteil über 25% der gesamten Wärmekapazität allein durch das Aussenrohr bedingt ist. Es war leider nicht möglich, ein Standardrohr mit dem gleichen Innendurchmesser und einer geringeren Wandstärke zu finden, bzw. es herzustellen. Die auftretenden Drücke würden es erlauben, ein Rohr von 0.5 mm Dicke zu verwenden. Hierdurch würde die Kapazität um ca. 360J sinken, was bei einer Erwärmung um ca. 70K eine einzubringende Wärmemenge von etwa 25kJ bedeutet. Bei 4 parallelen Reaktionsbetten ergeben sich so 100kJ in jedem Zyklus, die als Verbesserungspotenzial zur Verfügung stehen würden. Auf Seiten der NT-Betten kann man von einem Temperaturunterschied von 20K ausgehen, was eine Wärmemenge von 30kJ erfordert. Die Einflüsse dieses Verbesserungspotenzials werden in

der Auswertung der experimentellen Ergebnisse diskutiert.

Tabelle 7: Einzelaufstellung der Wärmekapazitäten eines Reaktionsbettes

Komponente	Gewicht [g]		Spez. Wärmekapazität [J/kgK]		Kapazität [J/K]	
	NT	HT	NT	HT	NT	HT
Filterrohr	81		500		40.7	
Aluminiumschaum	92		900		83.5	
Kupferkassetten	15		390		5.8	
Metallhydrid	1840	2030	500	387	920	790
Reaktionsbetrohr	640		500		320	
Wärmeträger Öl	40		2000		-	80
Wasser/Glykol	42		4000		168	-
Aussenrohr	1070		500		539	
Gesamtes Reaktionsbett	3590	4060	550	465	2072	1859

5.4 Die Wärmeträger

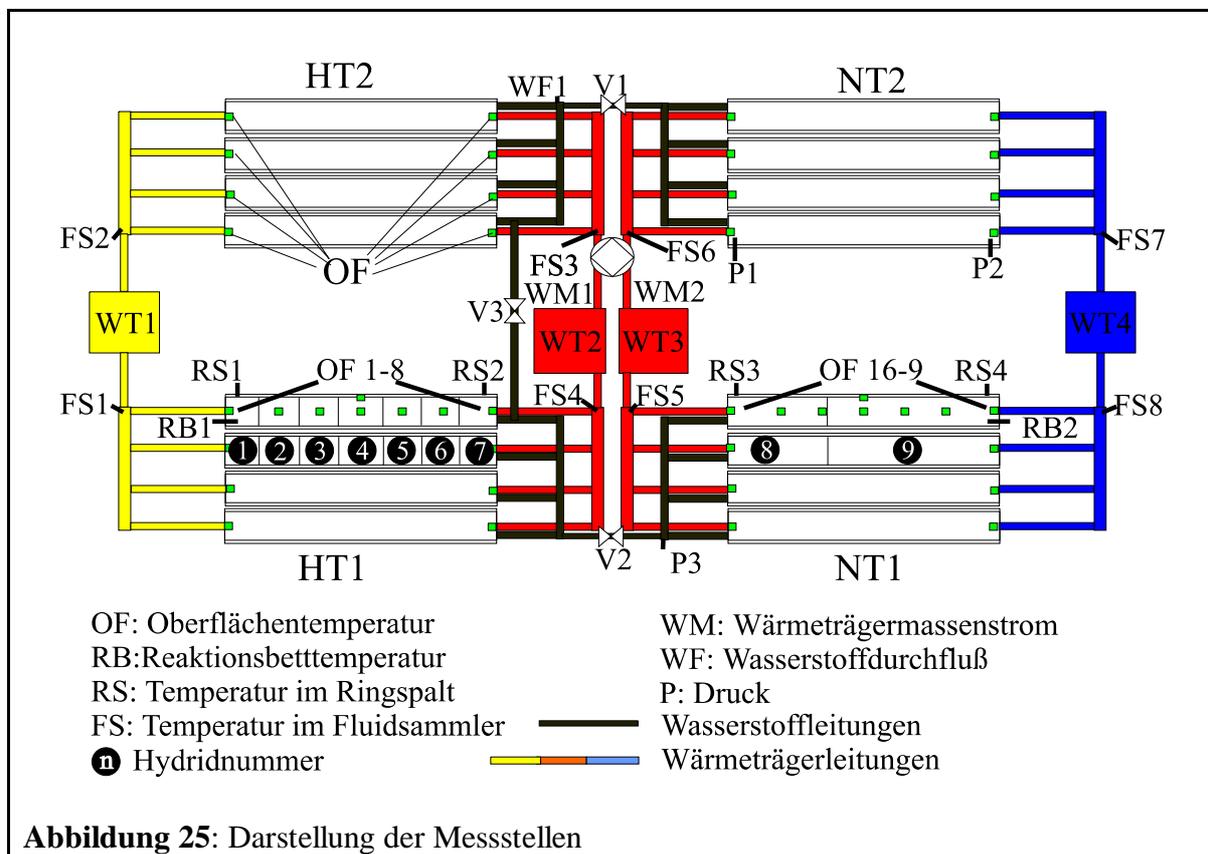
Als Wärmeträger werden im NT-Kreislauf ein Wasser-Glykol-Gemisch im Verhältnis 90:10 und im HT-Kreislauf das Thermoöl Therminol ADX 10 des Herstellers Solutia verwendet. ADX10 ist ein synthetischer Wärmeträger, der bei Temperaturen zwischen -45°C bis 250°C in geschlossenen Systemen betrieben werden kann und demnach auch als Einzelfluid für kombinierte Heiz/Kühlkreisläufe [95] geeignet ist. Der Stockpunkt liegt bei -80°C , und die maximale Filmtemperatur beträgt 280°C . Die Wärmeleitfähigkeit liegt in dem für Thermoöle üblichen Bereich von 0.12W/mK . Dieses Thermoöl ist ein niedrigviskoses Öl, das wegen seiner ausgezeichneten Viskositätswerte einen akzeptabel geringen Druckabfall innerhalb des Kreislaufes, insbesondere auch in dem Austrittswärmetauscher, gewährleistet. Ferner werden durch die niedrige Viskosität hohe Reynoldszahlen und damit noch ausreichend hohe Wärmeübergänge erreicht. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die thermische Stabilität des Thermoöls. Die Veränderungen äussern sich in einer leichten Färbung des Öls, da es im Thermostat, der die Antriebswärme bereitstellt, Temperaturen von bis zu 270°C ausgesetzt ist. Im Rahmen dieser Temperaturen ist nach Auskunft des Herstellers noch nicht mit thermisch bedingten Änderungen der Materialeigenschaften zu rechnen.

Auf der NT-Seite wird ein gewöhnliches Wasser/Glykolgemisch verwendet, das bei den Aus-

legungstemperaturen nicht gefrieren kann. Die Wärmeübertragungseigenschaften von Wasser/Glykol sind zwar schlechter als diejenigen von reinem Wasser, es ist jedoch möglich, daß in manchen Betriebszuständen eine Temperatur von unter 0°C erreicht wird. Mit einer Mischung 90%/10% ist das Gemisch bis etwa -5°C verwendbar.

5.5 Messtechnik und Steuerung

Um die Charakteristik der Anlage genau erfassen zu können, wurde eine Vielzahl von Messdaten erfasst und gespeichert. Das Datenerfassungssystem ist eine HP3852 Data Acquisition Unit, die mit Steckkarten für die Messung von Temperaturen, Drücken und Durchflüssen ausgestattet ist. Der Steuerungsrechner ist ein 486 PC mit 66MHz Taktfrequenz. **Abb.25** zeigt eine Übersicht aller installierten Messstellen, dargestellt in dem Maschinenschema.



5.5.1 Erfassung der Temperaturen

In der Anlage wird eine Vielzahl von Temperaturen gemessen. **Abb. 25** bietet eine Übersicht der Stellen, an denen Thermoelemente installiert sind. Jedes Reaktionsbett ist an Einlass- und Auslassrohr des Wärmeträgers mit einem Oberflächenthermoelement (OF) bestückt. Diese Informationen erlauben eine differenziertere Beurteilung der Temperaturen, die in den Fluidsammlern gemessen werden. Bei einer inhomogenen Durchströmung der parallel geschalteten

Reaktionsbetten differieren die Temperaturen so stark, daß der Durchfluss durch den betreffenden Kanal durch Justage am Ventil individuell geändert werden muss, da ansonsten in den unterschiedlichen Reaktionsbetten eine dauerhaft inhomogene Reaktion stattfindet.

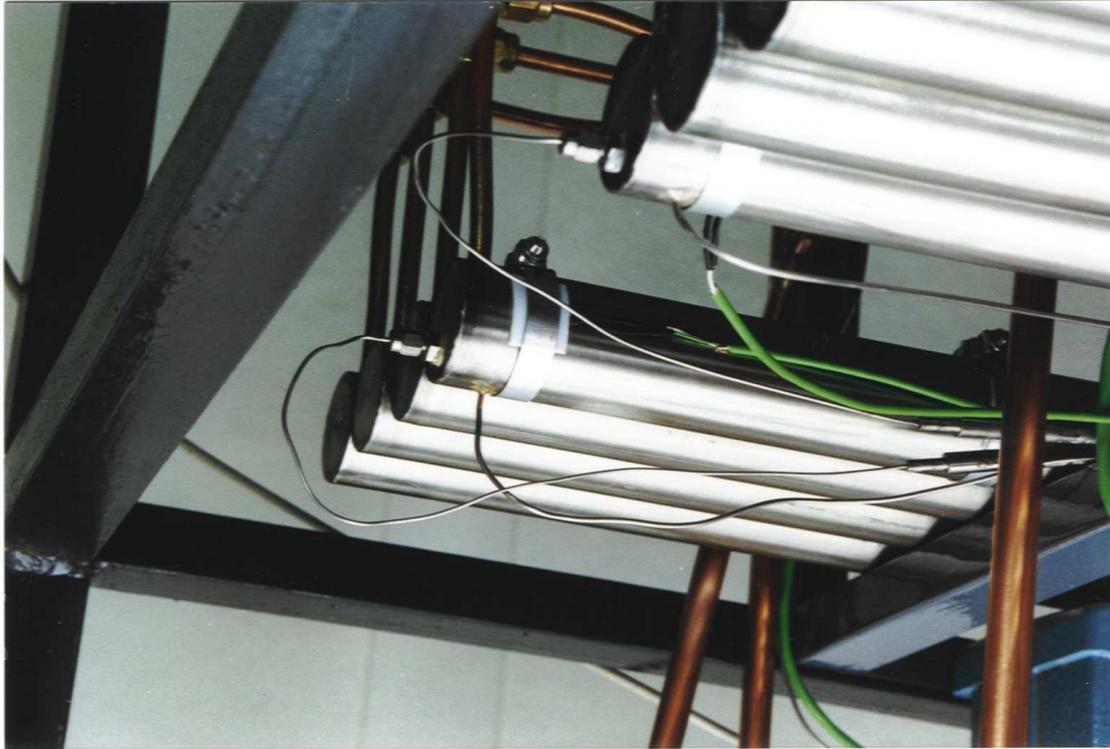


Abbildung 26: Foto der Thermoelemente am Reaktionsbettende im Modul HT1/NT1, nicht isolierter Zustand

Ferner werden auf jeweils einem Reaktionsbett der Reaktionsmodule *HT1* und *NT1* in beiden Kreisläufen die Oberflächentemperaturen über die gesamte Länge gemessen. Hierzu werden 7 Philips-Oberflächenthermoelemente in gleichmäßigem Abstand auf der Aussenwand angeklebt, abisoliert und zusätzlich mit einer Schlauchschelle angepresst. Zusätzlich wird auf Höhe des 4. Thermoelementes ein weiteres Thermoelement um 90° versetzt angebracht, um etwaige radiale Temperaturunterschiede der Strömung zu erfassen. Wegen der geringen Höhe des Ringspalt von 0.5mm wurden keine Thermoelemente in den Ringspalt eingebaut, um die Strömung nicht unnötig zu beeinflussen. Lediglich in die eingefräste Nut an Einlauf und Auslauf, die zur radialen Verteilung des Wärmeträgers dient, wurden 2 Thermoelemente (RS) eingelötet, die die Temperatur direkt im Fluid messen. Wie bereits aus **Abb.25** hervorgeht, ist lediglich je ein Reaktionsbett in HT1 bzw. NT1 so aufwändig instrumentiert.

Um den gesamten Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen der Flächenschwerpunktlinie im Hydrid und der Aussenhaut bestimmen zu können, ist zusätzlich auf Höhe des Einlaufs ein

Thermoelement (RB) axial in den Hydridbereich eingebaut (**Abb.26**).

5.5.2 Erfassung der Drücke

Zwischen beiden Reaktionsmodulpaaren werden die Drücke bis max. 30 bar gemessen. In einem Reaktionsbettpaar werden zwei Keller-Druckaufnehmer *P1* und *P2* an jedem Ende eines NT-Reaktionsbettes von *NT2* installiert, um die Abweichungen des Druckes zwischen beiden Enden während hochgradig instationärer Vorgänge erfassen zu können. Der Druck im anderen Reaktionsbettpaar *HTI/NTI* wird über einen weiteren Druckaufnehmer *P3* an der Verbindungsleitung zwischen beiden Reaktionsmodulen aufgezeichnet.

5.5.3 Erfassung der Durchflüsse

Wasserstoff:

Der Wasserstoffstrom wird zwischen den oben angeordneten Reaktionsmodulen durch einen Hastings-Gasdurchflussmesser erfasst, mit dem Gasströme mit einer Genauigkeit von 1% gemessen werden können. Da dieser Durchflussmesser eine maximale Arbeitstemperatur von 60°C hat, wird das von dem HT-Reaktionsmodul kommende Gas durch ein wassergekühltes Rohr von 1.2 m Länge geleitet, wo es ausreichend abgekühlt wird. Diese Maßnahme verschlechtert den COA in dem oberen Reaktionsmodulpaar leicht, da die sensible Wärme des Gases eigentlich durch den Wärmeträger Wasser/Glykol in *NT2* aufgenommen und im Wärmetauscher *WT3* abgeführt werden sollte. Weiterhin entsteht durch das gekühlte Rohr ein Zusatzvolumen des Gasraums von ca. 200 cm³.

Wasser/Glykol:

Der Wärmeträgerstrom wird auf zweierlei Arten erfasst. Im Wasser-Glykolkreislauf sind zwei gegenläufig angeordnete magnetisch induktive Durchflussmesser eingebaut. Somit ist es möglich, den Wärmeträgermassenstrom in jeder Richtung mit einer Genauigkeit von 2% [96] zu bestimmen. Vor Inbetriebnahme wurden von beiden hintereinandergeschalteten Durchflussmessern Kalibrierkurven aufgenommen, die den in beiden Durchflussmessern gleichzeitig gemessenen Durchfluss als Funktion der Fördermenge zeigen. Gleichzeitig wurde die geförderte Menge an Wärmeträger auf einer Präzisionswaage gewogen. Somit kann man die im Betrieb gemessene Fördermenge sehr genau bestimmen. Die ebenfalls kalibrierbare Dosierpumpe wird auf diesen gemessenen Massenstrom eingestellt.

Thermoöl:

Der Förderstrom des Öls wird über einen Pelton-turbinendurchflussmesser [97] gemessen. Dieser Durchflussmesser kann in beide Richtungen messen. Da es eine Vorzugsrichtung gibt, wurden

für beide Durchflussrichtungen genaue Kalibrierkurven aufgenommen, um die experimentellen Daten zuverlässig analysieren zu können. Die während der Aufnahme der Kurven gemessenen Durchflüsse werden mit den gewogenen Mengen an Thermoöl abgeglichen. Die Versuche haben gezeigt, daß ab einem Druckverlust von ca. 0.75 bar die an der Pumpe eingestellte Pumpfördermenge nicht mehr eingehalten werden kann. Diese Auswirkungen haben aber keine messtechnische Relevanz, da die Durchflussmesser nach wie vor den richtigen Durchfluss messen.

5.5.4 Steuerung der Anlage

Für die Steuerung und Messdatenerfassung wurde ein Programm unter der Software VEE von Hewlett-Packard erstellt. Durch das Programm lassen sich alle relevanten Daten wie die oben erläuterten Temperaturen in den Fluidsammlern, Oberflächentemperaturen, die eingebrachten und abgegebenen Leistungen sowie die Drücke auf dem Bildschirm übersichtlich darstellen [98]

Die Steuerung ist prinzipiell sehr einfach und findet über das einzige direkt regelbare Element, die Pumpe, statt. Wenn ein Halbzyklus beendet ist, was über die Temperaturen in den Fluidsammlern und durch den Verlauf des Wasserstoffstroms angezeigt wird, wird die Förderrichtung der Pumpe umgeschaltet. Während der internen Wärmerückgewinnung wird die Förderleistung erhöht und nach der internen Wärmerückgewinnung wieder heruntergeregelt. Zur Durchführung von Variationen in der Steuerungsstrategie wurde die automatische Pumpensteuerung abgekoppelt, und die Einstellungen wurden manuell durchgeführt. Da die Gasventile nur manuell zu betätigen sind, muss eine interne Massenrückgewinnung von Hand durchgeführt werden.

Um den Bediener beim Betrieb der Anlage zu unterstützen, wurden in das Steuerungsprogramm akustische Warnfunktionen implementiert, die ab einem Druck von 25 bar in einem Reaktionsbett beziehungsweise für Grenztemperaturen von 120°C in einem der beiden Fluidsammler am Austritt des HT-Bettes bei gleichzeitiger Umschaltung der Förderrichtung der Pumpe zugeschaltet werden. Durch die Umschaltung der Förderrichtung wird der Druck automatisch absinken, so daß keine kritischen Situationen auftreten können. Der vollautomatische Betrieb lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse, hauptsächlich, da die Kanäle nicht nach Bedarf zu- oder abgeschaltet werden konnten. Ebenfalls konnte das Massenstromverhältnis nicht über die Schnittstelle der Pumpe, sondern nur über den manuell verstellbaren Schlauchanpressdruck eingestellt werden.

Dieses Problem könnte man mit zwei getrennt ansteuerbaren Pumpen einfach und präzise lösen.

6 Experimentelle Ergebnisse

Die durchgeführten Experimente untergliedern sich in Experimente mit einzelnen Reaktionsbetten und in Experimente des Gesamtsystems. Die Gesamtanlage wurde dabei unter vielen verschiedenen Bedingungen betrieben. Hierbei wurden sowohl die äußeren Randbedingungen wie Wärmesenktemperaturen, Leistungseingabe, Leistungsabgabe, Kältetemperaturen als auch das Wasserstoffinventar variiert. Weiterhin wurden verschiedene Möglichkeiten der internen Wärmerückgewinnung und Massenrückgewinnung untersucht. Für die Auswertung werden bevorzugt die komplett mit Oberflächenthermoelementen ausgestatteten Reaktionsbetten aus den Reaktionsmodulen *NTI* und *HTI* betrachtet, da hier die meisten Daten vorliegen.

6.1 Aktivierung der Reaktionsbetten

Die bei der Vermessung der KDI der Metallhydride gemachten Erfahrungen zeigten, daß die AB_5 -Hydride relativ einfach zu aktivieren sind. Durch Evakuieren auf ca. 10^{-4} Torr, Spülen mit Wasserstoff und nochmaliges Evakuieren auf ca. 10^{-4} Torr bei höherer Temperatur von ca. 100°C und darauffolgendes nochmaliges Spülen mit Wasserstoff können die Hydride in kurzer Zeit aktiviert werden. Daher wurde die Aktivierung bei Inbetriebnahme und nach dem Einbau der Reaktionsbetten vorgenommen.

Die Aktivierung der NT-Hydride, insbesondere des AB_2 -Hydrids *H9* erfordert einen größeren Aufwand. Die Aktivierung wurde mit Einzelreaktionsbetten in der Anlage für KDI-Messungen durchgeführt. Dadurch war es möglich, 200°C heißes Thermoöl durch die Wärmeträgerkanäle der Reaktionsbetten zu pumpen. Gleichzeitig wurde das Reaktionsbett auf ca. 10^{-4} Torr evakuiert, um Fremdgase aus dem Metall zu entfernen. Nach einer Spülung mit Argon mit folgender Evakuierung wird eine Wasserstoffspülung bei ca. 30bar durchgeführt. Nach einer weiteren Evakuierung auf ca. 10^{-4} Torr wird das Reaktionsbett auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasserstoff befüllt. Nach wenigen Stunden beginnt die Absorption, die dann relativ schnell abgeschlossen ist. Nach der Aktivierung wurde das Thermoöl mit einem Lösungsmittel aus dem engen Ringspalt der Reaktionsbetten herausgelöst, da für die NT-Reaktionsbetten Wasser/Glykol als Wärmeträger verwendet wird.

6.2 Einzelne Reaktionsbetten

6.2.1 Beladung der Reaktionsbetten

Nach der Inbetriebnahme ergaben sich bei voller Wasserstoffbeladung anfangs Probleme mit

einigen zu voll mit Metallhydrid gefüllten HT-Reaktionsbetten, da durch die Volumendehnung des Metallhydrids Schweissnähte am Reaktionsbett undicht wurden. Interessant hierbei war, daß die Undichtigkeiten lediglich dann auftraten, wenn die Anlage ausser Betrieb war und so die HT-Hydride bei Raumtemperatur voll beladen waren. Als Konsequenz davon wurden insgesamt 3 defekte Reaktionsbetten ausgetauscht.

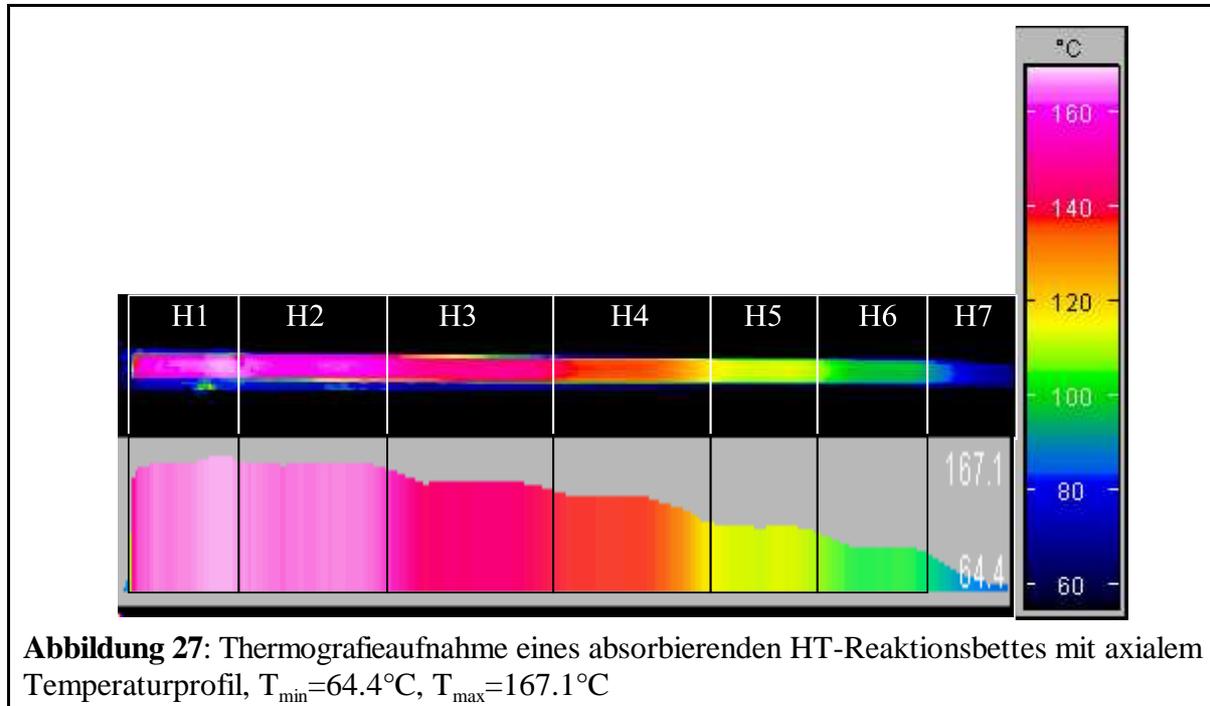
Die Reaktionsbetten wurden entsprechend nicht von Anfang an mit voller Wasserstoffbeladung betrieben, vielmehr wurde der Betrieb mit Wasserstoffbeladungen durchgeführt, die sukzessive in Schritten von ca. 10% der Gesamtkapazität gesteigert wurden. Der Grad der Beladung wurde neben der Nutzung von Referenzvolumina anhand des Wasserstoffdruckes im System ermittelt, nachdem durch einen Temperatúrausgleich die Gasverschiebungen abgeschlossen waren. Aus dem Van't Hoff-Diagramm in **Abb.21** geht hervor, daß man bei einem Systemruhedruck von ca. 2.5 bis 3 bar und einer Umgebungstemperatur von 20°C eine 100%-ige Beladung der HT-Betten erreicht hat. Dies ist insbesondere wegen des sehr flachen Plateaus von $H7$ (LaNi_5) zuverlässig feststellbar.

Selbstverständlich ist die Leistungsfähigkeit der Anlage umso schlechter, je weniger Wasserstoff sich in dem System befindet, da die thermischen Massen entsprechend an Einfluss gewinnen. Es gibt daher einen Beladungspunkt, an dem der Systeminhalt an Wasserstoff lediglich zum Abkühlen und Aufheizen der Reaktionsbetten ausreicht, jedoch die Desorption im NT-Reaktionsbett zum Erliegen kommt, bevor Kälte erzeugt werden kann. Diese Grenzbeladung liegt bei ca. 20 %. Wirklich sinnvoll betreiben kann man die Anlage nur in nahezu voll beladenem Zustand, da dann die Einflüsse der thermischen Massen am kleinsten sind.

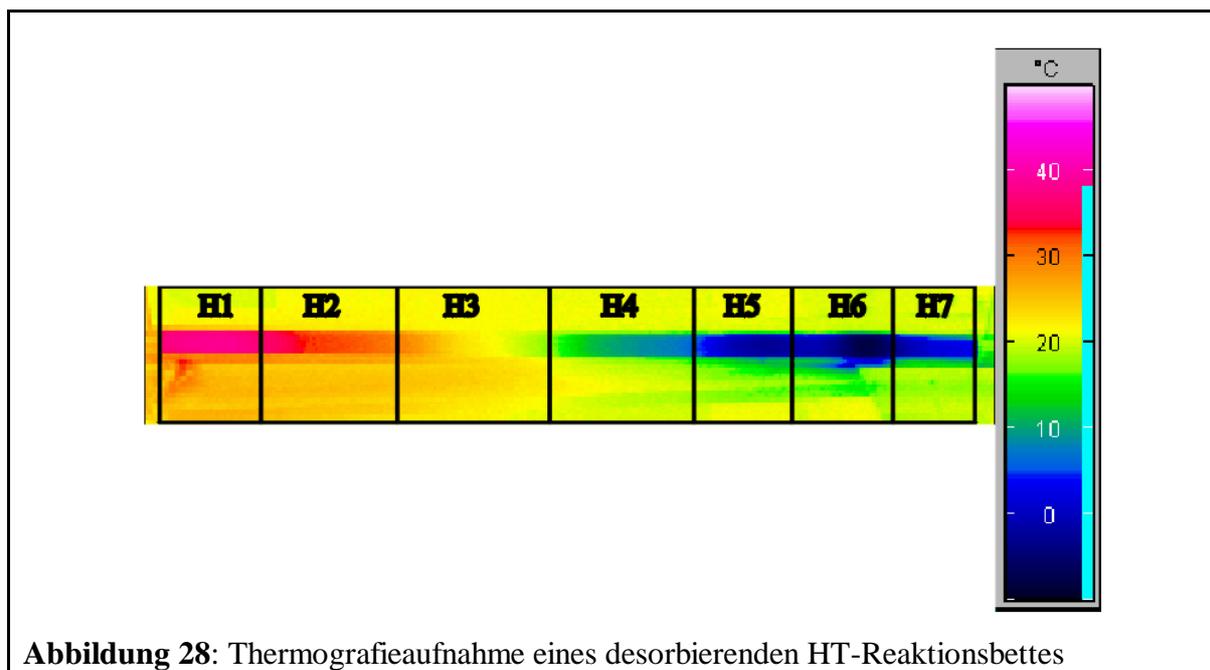
6.2.2 Thermografische Darstellung eines Hochtemperaturreaktionsbettes

Um die Wirksamkeit der axialen Unterteilung eines Reaktionsbettes zu zeigen, wurde eine Serie von Thermografieaufnahmen an einem HT-Reaktionsbett, das an einem separaten Versuchsstand aufgebaut war, durchgeführt. In **Abb.27** ist das Reaktionsbett mit den Grenztemperaturen 167.1°C in $H1$ auf der linken Seite und 64.4°C in $H7$ auf der rechten Seite gezeigt. Es ist gut zu erkennen, wie sich zwischen den benachbarten Hydridzonen $H7$ bis $H4$ ein relativ steiler Temperaturgradient ausbildet, zwischen $H4$ und $H1$ ist der Gradient weniger stark ausgeprägt, wie in der Gradientendarstellung unterhalb der Aufnahme gezeigt wird. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass nicht die Reaktionsbettwand gezeigt wird, sondern die Aussenwand, zu der die thermische Verbindung über ein relativ schlecht wärmeleitendes Thermoöl hergestellt wird, wird die Effektivität der räumlichen Trennung der Hydride mittels der Kupferkassetten noch deutli-

cher. Am linken Rand des Bildes wird eine leichte Abkühlung an *H1* sichtbar. Diese Abkühlung wird dadurch bedingt, dass das Ende des Reaktionsbettes durch einen Abluftstrom der in der Nähe befindlichen Vakuumpumpe beeinflusst wurde und zusätzlich durch die Kupferleitung für den Wärmeträger ein Wärmeabfluss begünstigt wird.



In **Abb.28** ist von dem gleichen Reaktionsbett die Desorption gezeigt, die durch Evakuierung mit einer Vakuumpumpe erreicht wird.



In diesem Fall sind die Temperaturgradienten zwischen den Hydridgrenzen erheblich weniger

deutlich ausgeprägt. Dies liegt vor allem an dem erheblich niedrigeren Temperaturunterschied zwischen H1 und H7, sowie an der Tatsache, daß die Bildung von Kondenswasser bzw. Reif im Bereich niedriger Temperaturen die Emissivität beeinflussen. Da die Thermografieaufnahmen nicht unter sorgfältig definierten Randbedingungen gemacht wurden, kann man keine Rückschlüsse auf den Beladungszustand ziehen. Die Temperaturen liegen zwischen -5°C bei H7 und 48°C bei H1. Der Druck muss also gemäß dem Van't Hoff-Diagramm sehr niedrig sein, ansonsten ist es nicht möglich, so tiefe Temperaturen zu erreichen.

6.3 Betrieb der Heiz-Kühlanlage

Um einige der theoretisch behandelten möglichen Betriebszustände in der Praxis nachzufahren, wurden u.a. die folgenden Messungen durchgeführt und analysiert:

- Startaufheizkurve: Messung der Anfahrcharakteristik aus kaltem Zustand
- Betrieb unter Nennbedingungen mit interner Wärme- und Massenrückgewinnung
- Betrieb in Teillast unter "erschwertem" Bedingungen mit interner Wärme- und Massenrückgewinnung

Um die Messungen zu verifizieren, wird eine Wärmebilanz erstellt. In dieser Bilanz sind alle wesentlichen Wärmeumsätze enthalten, sie werden mit den gemessenen Gasmassenströmen verglichen. Der Gasmassenstrom ist mit der in den Reaktionsbetten umgesetzten Wärme gekoppelt. Da der Gasmassenstrom nur zwischen dem Reaktionsmodulpaar HT2/NT2 gemessen wird, wird nur in diesen Reaktionsbetten eine komplette Wärmebilanz durchgeführt, für das andere Reaktionsmodulpaar HT1/NT1 wird die Bilanz nur auf Basis der gemessenen Temperaturen und Wärmeträgermassenströme erstellt. Die Wärmeeinbringung in die Reaktionsbetten kann relativ einfach und zuverlässig über die Temperaturdifferenzen und den Massenstrom errechnet werden. Über einen kompletten Zyklus gesehen, müssen die umgesetzten Wärmen bei gleichbleibendem Druck und ohne Verluste proportional zu den durchschnittlichen Enthalpien sein.

Für den Wärmeaustausch mit der Umgebung müssen Annahmen mit Hilfe von Thermografie-messungen getroffen werden, wegen der angebrachten Wärmedämmung gibt es jedoch nur geringe Verluste.

Zur Analyse der Messergebnisse des Maschinenbetriebs werden im Folgenden hauptsächlich das Reaktionsmodulpaar HT1/NT1 betrachtet, das die mit Thermoelementen vollinstrumentierten Reaktionsbetten (**Abb. 25, 26**) enthält. Für das andere Reaktionsmodulpaar liegen hauptsächlich die Ein- und Austrittstemperaturen der Wärmeträger vor, die keine näheren Informationen über die axiale Temperaturverteilung der einzelnen Reaktionsbetten geben können.

6.3.1 Startaufheizung: Messung der Anfahrscheinlichkeit aus kaltem Zustand

6.3.1.1 Bemerkungen zum Startverhalten

Auch für eine Metallhydridsorptionmaschine gilt das Prinzip des kleinsten Zwanges. Wenn die Maschine ausser Betrieb ist und sich alle Komponenten der Raumtemperatur angleichen, finden in den Reaktionsbetten nach wie vor Sorptionsreaktionen statt, bis ein chemisches Gleichgewicht unter diesen Bedingungen erreicht ist. Dies bedeutet, dass nach Abschaltung der Anlage die HT-Hydride absorbieren und die NT-Hydride desorbieren, bis die jeweilige Temperatur und der zugehörige Druck den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen. Wenn diese Vorgänge nach dem Abschalten beim Abkühlen der Maschine weitergehen, dauert es ca. 24 Stunden, bis das zur Raumtemperatur gehörige Gleichgewicht erreicht wird. Bei der Absorption des Wasserstoffs durch die HT-Hydride wird Wärme frei, die dann über Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung langsam an die Umgebung abgegeben wird. Ebenso wird von den NT-Hydriden bei der Desorption des Wasserstoffs die hierfür benötigte Wärme von der Umgebung aufgenommen. Eine sofortige Kälteerzeugung ist dadurch beim Anfahren nicht möglich, da in den NT-Hydriden mangels Wasserstoff keine Desorption stattfinden kann. Durch Schliessen der Ventile zwischen gekoppelten Reaktionsbetten werden diese Ausgleichsvorgänge stark eingeschränkt. Innerhalb eines einzelnen Reaktionsbettes finden mehr oder weniger starke Ausgleichsreaktionen statt, insbesondere wenn es sich um Reaktionsbetten mit mehreren Sorbentien handelt. Hierbei absorbieren Hydride mit niedrigerer Gleichgewichtstemperatur den von den Hydriden mit höherer Gleichgewichtstemperatur desorbierten Wasserstoff. Für Anlagen, die schnell Kälte bereitstellen können müssen, ist daher das Schließen der Wasserstoffventile zwischen den Reaktionsbetten zusätzlich zu einer bestimmten Abschaltlogik zwingend notwendig.

Im Falle der gekoppelten Reaktionsbetten mit offenen Gasventilen verschiebt sich bei der gegebenen Beladung der Wasserstoff weitestgehend zu den HT-Hydriden.

Diesem Sachverhalt der Wasserstoffverschiebung zu den HT-Hydriden im Stillstand muss beim Anfahren der Anlage Rechnung getragen werden.

6.3.1.2 Schnellstart mit geschlossenen H₂-Ventilen

Am günstigsten für ein schnelles Anfahren ist es, unmittelbar vor Ausschalten der Anlage die HT-Reaktionsmodule eine vollständige Desorption durchlaufen zu lassen und danach die Gasventile V1 und V2 zu verschliessen. Hierzu muss nach dem letzten Nutzzzyklus, in dem Kälte genutzt wird, das Ventil des HD-Reaktionsmodulpaars verschlossen werden, bevor ein abschließender Halbzyklus zur Desorption des zuvor absorbierten HT-Moduls durchfahren wird. Nach Abschluß

dieses Halbzyklusses wird auch das andere Ventil verschlossen. Da somit beide Niedertemperaturmodule "aufgeladen" sind, kann man beim Wiederanfahren der Maschine durch Öffnen des Gasventiles eine sofortige Kälteerzeugung durch Desorption der NT-Hydride auch ohne Eingabe von Antriebswärme erreichen. Während der Kälteerzeugung im ND-Reaktionsmodulpaar wird gleichzeitig der HT-Reaktionsmodul des anderen Reaktionsmodulpaares auf Betriebstemperatur gebracht, bis der Gleichgewichtsdruck etwa dem Druck im NT-Reaktionsmodul entspricht. Dann wird auch das andere Wasserstoffventil geöffnet.

6.3.1.3 Anfahren mit offenen H₂-Ventilen aus kaltem Zustand

a) Reaktionsmodulpaar HT1/NT1

Beim Anfahren eines Reaktionsbettes aus kaltem Zustand können diverse Phänomene beobachtet werden, die im Stationärbetrieb weniger deutlich sichtbar sind.

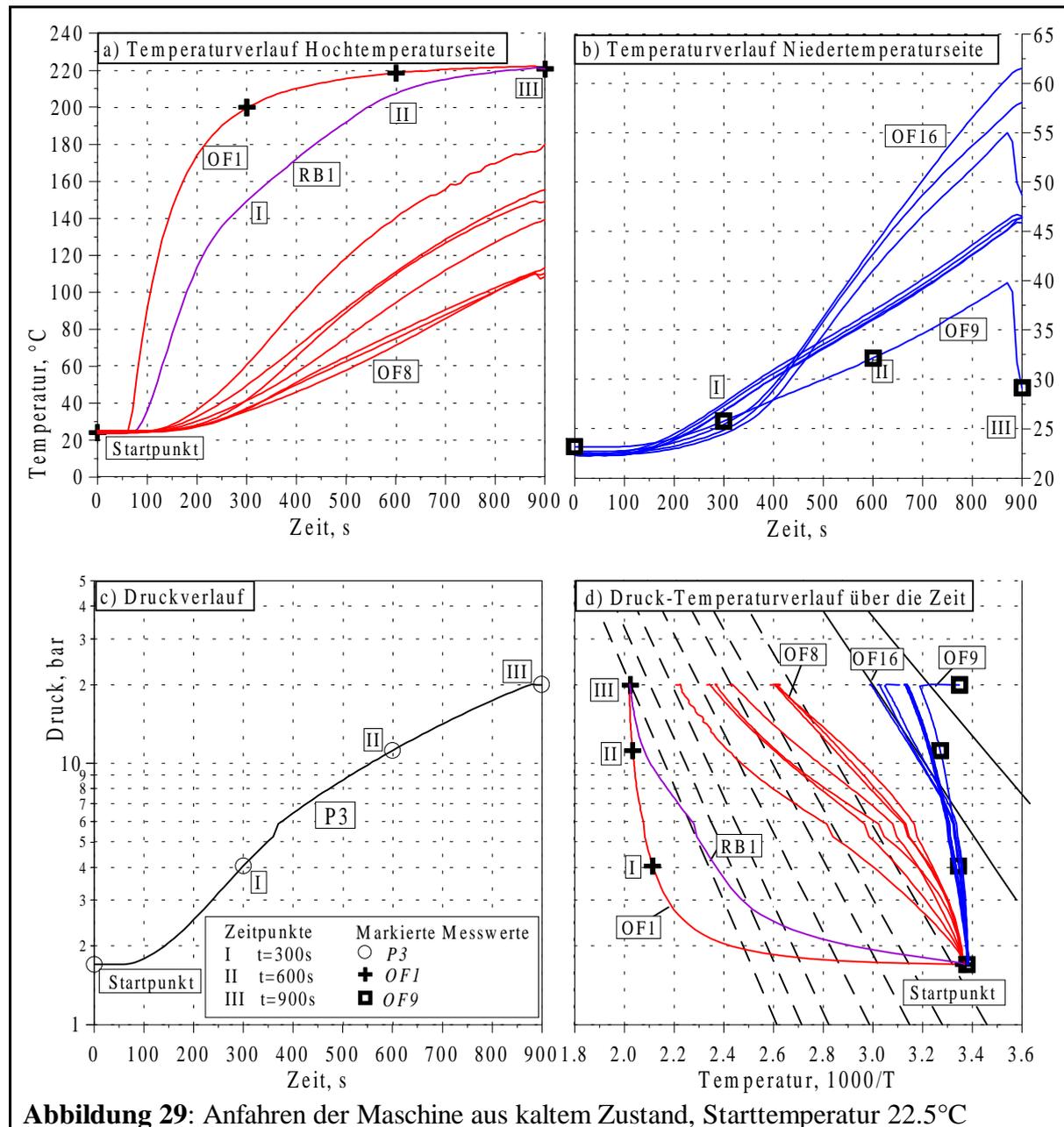
In **Abb.29** sind insgesamt 4 Diagramme gezeigt, die die Druck- und Temperaturentwicklung in den betrachteten Reaktionsbetten beschreiben. **Abb.29a** zeigt den Temperaturverlauf der Oberflächenthermoelemente *OF1* bis *OF8* auf dem HT-Reaktionsbett über ein Zeitintervall von 900 Sekunden. **Abb.29b** zeigt den Temperaturverlauf der Oberflächenthermoelemente *OF9* bis *OF16* auf dem NT-Reaktionsbett.

Abb.29c zeigt den Verlauf des gleichzeitig gemessenen Systemdruckes *P3*. Eine Verschmelzung der Darstellungen von **Abb.29a** bis **c** ist in **Abb.29d** gezeigt, wobei die Druck/Temperaturverläufe im Van't Hoff-Diagramm der beteiligten Metallhydride Hinweise auf Beladungszustände, nicht reagierende Hydride etc. geben können. Gezeigt sind die Isosteren einer Beladung $X=0.5$, in *HT1* für die Desorption, in *NT1* für die Absorption. Zu den Zeitpunkten 300s (I), 600s (II) und 900s (III) werden die Momentanmesswerte der Oberflächenthermoelemente *OF1* (Kreuz) und *OF9* (Quadrat) ebenso wie die entsprechenden Druckwerte (Kreis) gekennzeichnet. Diese Kennzeichnungsmethode wird auch für die folgenden Diagramme beibehalten, lediglich die Zeitintervalle sind verschieden.

Ausgangssituation:

Die gesamte Maschine hat im Startpunkt die Ausgangstemperatur $T=22.5^{\circ}\text{C}$. Die Drücke in beiden gekoppelten Reaktionsmodulpaaren liegen bei ca. 1.8 bar, da das Gasventil zwischen den beiden gekoppelten Reaktionsmodulpaaren in der Stillstandsphase geöffnet war. Alle Van't Hoff-Geraden der HT-Hydride liegen im Diagramm links des Startpunktes (**Abb.29d**). Dies bedeutet, daß das HT-Reaktionsmodul komplett absorbiert ist, wohingegen das NT-Modul nahezu komplett desorbiert ist. Lediglich *H9* hat wegen des sehr steilen Plateauverlaufes eine geringe

Menge Wasserstoff gebunden, die jedoch für den praktischen Betrieb vernachlässigbar ist, da sie nicht ausgetauscht wird, sondern im Hydrid verbleibt. Um die Anlage bereit zur Kälteerzeugung zu machen, muss das NT-Reaktionsmodul beladen werden. Um eine ausreichend gute Absorption beider NT-Hydride $H8$ und $H9$ zu erreichen, wird ein Systemdruck von ca. 20 bar benötigt. Hierzu wird mit eingeschalteter Antriebswärmequelle der HT-Wärmeträger umgepumpt und somit dem HT-Reaktionsmodul Wärme zugeführt.



Der NT-Kreis wird im Gegensatz zum HT-Kreis in dieser Phase nicht von Wärmeträger durchströmt. Die Hydride im NT-Reaktionsmodul nehmen lediglich den im gekoppelten HT-Re-

aktionsmodul desorbierten Wasserstoff auf und werden durch die hierdurch freiwerdende Absorptionswärme erwärmt.

HT-Kreis:

Zur Analyse der Vorgänge in einem Reaktionsbett beim Anfahren der Anlage betrachten wir zunächst die in **Abb.29a** gezeigten Temperaturverläufe der Oberflächenthermoelemente auf dem HT-Reaktionsbett im Modul *HT1*. Die markierte Temperatur des Oberflächenthermoelementes *OF1* steigt wegen der Positionierung am Wärmeträgereintrittsrohr, wo die Temperatur des vom Antriebswärmetauscher kommenden heißen Wärmeträgers gemessen wird, sehr schnell an.

Die Temperatur *RB1* im Reaktionsbett, die auf Höhe der geometrischen Schwerelinie gemessen wird, ist deutlich niedriger als die Oberflächentemperatur. Diese bei $t=200\text{s}$ bis zu 60 K betragende treibende Temperaturdifferenz zeigt, dass eine heftige Desorption stattfindet, für die ein Großteil der im Wärmeträger enthaltenen Enthalpie verbraucht wird, so daß durch die starke Abkühlung *H2* nicht desorbiert werden kann. Dies bedeutet, dass in den anderen Hydridbereichen keine oder nur eine schwache Reaktion stattfinden kann.

Eine Absorption kann nicht stattfinden, da die Hydride bereits vollständig mit Wasserstoff beladen sind. Eine geringe zusätzliche Lösung von Wasserstoff in diesen Hydriden bei steigendem Druck wäre denkbar, ist jedoch nicht mit einer deutlichen Wärmeentwicklung verbunden.

An dem zweiten Thermoelement auf Höhe von *H2* kann man erkennen, daß die Temperatur von *OF2* lange niedrig bleibt, der Druck jedoch schon deutlich ansteigt. Weiterhin zeigt der Temperaturverlauf, daß das Ziel der Anwendung des Thermal-Wave-Prinzips, nämlich eine räumlich eng begrenzte, fortschreitende Temperaturfront durch das Reaktionsbett, zufriedenstellend funktioniert. Das einzige Hydrid, für das die Temperatur über der Gleichgewichtstemperatur für den jeweils herrschenden Wasserstoffdruck liegt und das dadurch desorbieren kann, ist über eine weite Strecke der Aufheizphase *H1*. Bei $t=500\text{s}$ liegt die Temperaturdifferenz zwischen *H1* und *H2* immer noch bei 90K.

Um eine Desorption stattfinden zu lassen, muss der Gleichgewichtsdruck im Hydrid über dem Wasserstoffdruck im Reaktionsbett liegen. Dies ist auch unter Berücksichtigung der Plateauneigungen für kein Hydrid bis auf *H1* der Fall (**Abb.29d**). Ab einem Wasserstoffdruck von ca. 10 bar nähert sich die Temperatur von *OF2* etwa an die für *H2* für diesen Wasserstoffdruck gültige Gleichgewichtstemperatur an. Bei einem Druck unterhalb von 10 bar ist die Aufheizgeschwindigkeit deutlich höher, was darauf hindeutet, dass lediglich die thermischen Massen erwärmt werden, jedoch keine Phasenwechselenthalpie zugeführt werden muss. Etwa nach Erreichen der

Isostere einer sehr hohen Beladung geht der Kurvenverlauf in eine Asymptote parallel zur dargestellten Isostere einer 50%-igen Beladung über. Trotzdem liegt bei Erreichen eines Druckes von 20 bar die Temperatur von *OF2* erst bei 180°C, was der Gleichgewichtstemperatur einer Desorption des *H2* mit ca. 80%-iger Beladung entspricht. Ab einem Druck von ca. 10 bar kann man eine für alle Hydride relativ gleichmässig erfolgende Erwärmung beobachten.

NT-Kreis:

Im gekoppelten Reaktionsbett *NT1* kann man sehr gut die KDI der NT-Hydride beobachten: zunächst erwärmt sich *H9* schneller als *H8* (**Abb.29b**), obgleich die Isostere einer 50%-igen Beladung eindeutig besagt, daß *H8* eine um 15K höhere Gleichgewichtstemperatur hat. Hier zeigt sich, dass die Plateauanstiegung von *H9* groß ist, die von *H8* hingegen klein.

Es sind verschiedene Gradienten zu erkennen, die hauptsächlich auf 2 Faktoren zurückgeführt werden können. Die 3 Oberflächenthermoelemente *OF14/15/16* im Bereich von *H8* weisen etwa Temperaturdifferenzen von ca. 4°C auf, ebenso ist eine Differenz von *OF9* zu *OF10* zu erkennen, während die anderen Thermoelemente im Bereich von *H9* (*OF11/12/13*) gleich schnell erwärmt werden. Die Temperaturdifferenz von *OF9* zu *OF10* wird über eine sehr geringe Wärmeträgerströmung erzeugt, die trotz der Abkopplung des NT-Kreislaufes über den Antrieb der Schlauchpumpe erzeugt wird. Diese Strömung ist minimal, trägt aber wegen der Nähe von *OF9* zum Einlauf bzw. wegen der Nähe von *OF14* zum Übergang von *H8* zu *H9* (**Abb.25**) zu den deutlich sichtbaren Temperaturgradienten bei. Die hier nicht gezeigte Temperatur in dem Fluidsammelr am Austritt steigt leicht von 22°C auf ca. 27°C an, was ein weiteres Indiz für die sehr geringe Strömung ist. Dieser Anstieg wird natürlich auch durch Wärmeleitung durch die Kupferrohre unterstützt.

Zum Zeitpunkt $t=860s$ wird an der Pumpe der NT-Kreis zugeschaltet, was sich am Temperaturverlauf der NT-Hydride äußert, insbesondere *OF9* und *OF14* werden mit Wärmeträger niedrigerer Temperatur beaufschlagt, während man zu dieser Zeit bei den anderen Meßstellen noch keine Veränderung sehen kann. *OF9* misst die Temperatur des eintretenden Wärmeträgers und *OF14* misst an der Schnittstelle zwischen den Hydriden *H8* und *H9* die Temperatur des von *H9* kommenden Wärmeträgers.

b) Reaktionsmodulpaar HT2/NT2

Das Reaktionsmodulpaar *HT2/NT2* hat die gleichen Ausgangsbedingungen. Da jedoch eine Absorption im bereits absorbierten HT-Reaktionsmodul und eine Desorption im bereits desorbierten NT-Reaktionsmodul stattfinden soll, durchlaufen die Wärmeträger in den Reaktionsbetten

keine deutliche Temperaturveränderung und führen entsprechend nur wenig Wärme zu oder ab. Weiterhin sind *HT2* und *NT2* nicht so umfassend mit Messtechnik ausgestattet, so daß der axiale Temperaturverlauf nicht erfasst wird.

6.3.2 Betrachtung eines Vollzyklusses unter Nennbedingungen mit interner Wärme- und Massenrückgewinnung

6.3.2.1 Die 4 Phasen des Vollzyklusses

Zur Demonstration der Flexibilität der Anlage, unter verschiedenen Randbedingungen die gewünschten Leistungskennwerte liefern zu können, wurden während einer 7-stündigen Experimentsequenz (s.**Anhang A.6:** Experiment 59) aufgenommene Messwerte bei Aufprägung unterschiedlicher Randbedingungen ausführlich analysiert. Um den quasistationären Betrieb unter Auslegungsbedingungen auszuwerten, wird ein kompletter Vollzyklus betrachtet, bestehend aus 4 Phasen mit beiden Halbzyklen und den zugehörigen internen Masse- und Wärmerückgewinnungen. Die Umschaltstrategie von einem Halbzyklus auf den nächsten hat hierbei das hauptsächliche Ziel, bei einer Einschalttemperatur für den nächsten Halbzyklus schnellstmöglich wieder Kälte von etwa 10°C zu erzeugen, um möglichst eine zeitlich konstante Kälteerzeugung durch die Maschine zu erreichen.

In **Abb. 30** sind Druckverlauf und Wärmeträgermassenströme des Vollzyklusses gezeigt, wobei 4 verschiedene Phasen markiert sind, in **Tabelle 8** sind die entsprechenden Massenströme aufgelistet.

Die Phasen gliedern sich wie folgt:

- Phase 1:** interne Massen- mit nachfolgender Wärmerückgewinnung, Dauer 180 s.
- Phase 2:** Nutzzzyklus: Betrieb unter Nennbedingungen mit Antriebstemperaturen von 220°C bis 230°C, Nutzkälte von 5°C bis 20°C, Wärmesenkentemperatur von ca. 30 bis 35°C, Dauer 1040 s, Massenstromverhältnis wird nach Erreichen der Druckgrenze nach ca. 400s ($t \approx 600s$) angepasst (II).
- Phase 3:** interne Massen- mit nachfolgender Wärmerückgewinnung, Dauer 190 s.
- Phase 4:** wie Phase 2, jedoch 180° phasenverschoben, Dauer 870 s, Massenstromverhältnis wird nach Erreichen der Druckgrenze nach ca. 400s ($t \approx 1900s$) angepasst (II).

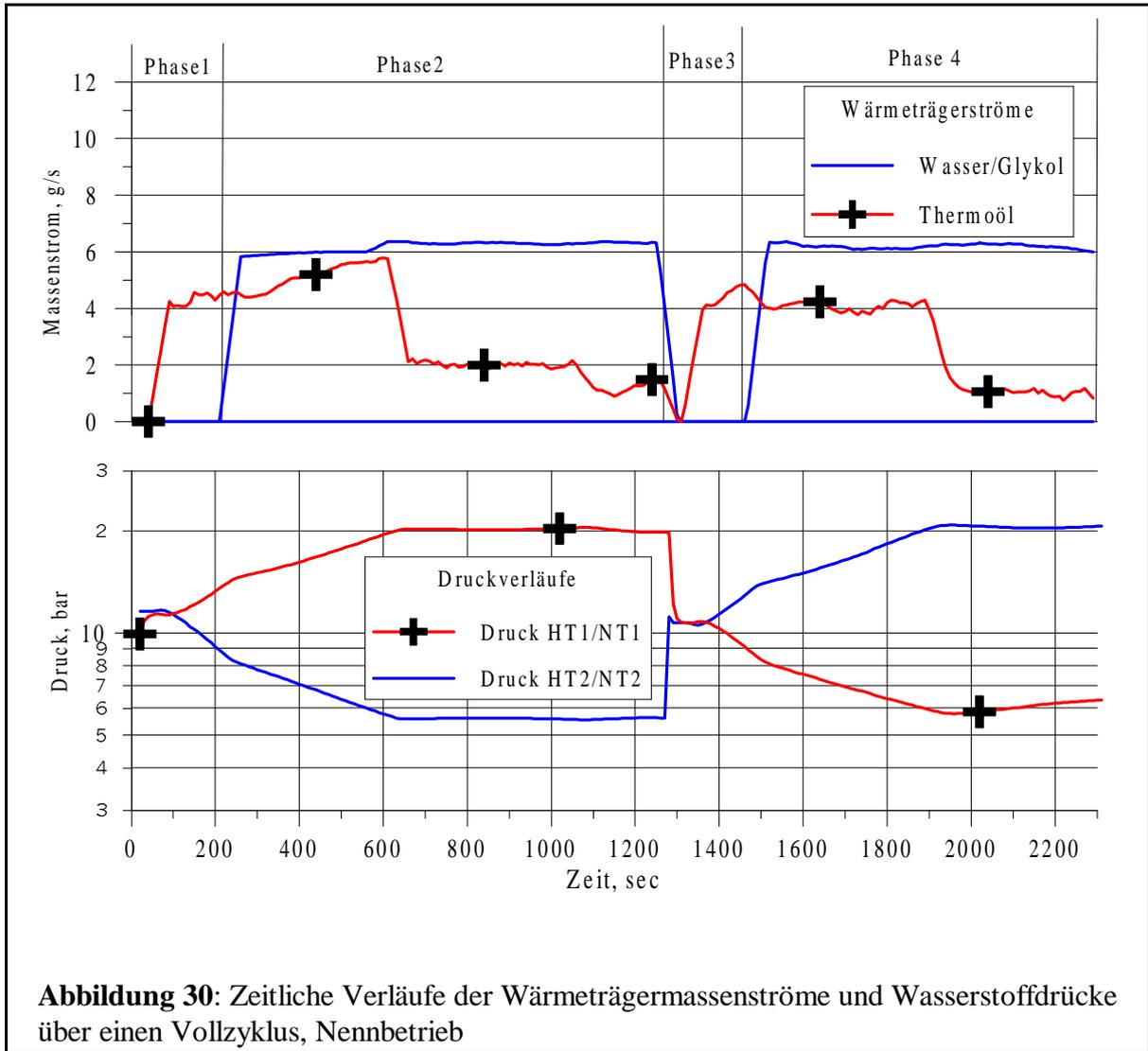


Tabelle 8: Wärmeträgerströme in beiden Kreisen

	Ölmassenstrom, g/s	Wasser-Glykolmassenstrom, g/s
Phase 1	4	0
Phase 2, I	4.5	6
Phase 2, II	1.9	6.5
Phase 3	4	0
Phase 4, I	4	6
Phase 4, II	1.1	6

Zwischen 2 Halbzyklen wird zur Verbesserung der Leistungszahl eine interne Massen- und Wärmerückgewinnung durchgeführt. Wegen der hohen zu durchlaufenden Temperaturdifferenzen von über 60K in den HT-Reaktionsbetten ist hier eine interne Wärmerückgewinnung am

effektivsten. Dementsprechend wird nur der HT-Kreis durchpumpt, der NT-Kreis ist nicht in Betrieb, wodurch die gekoppelten NT-Betten lediglich als Wasserstoffquelle bzw. -senke ohne aktive Wärmezufuhr oder -abfuhr fungieren.

Beim Umschalten zur internen Wärmerückgewinnung nach einem Nutzyklus ergeben sich verglichen mit dem Anfahren aus kaltem Zustand aufgrund der unterschiedlichen Vorgeschichte grosse Unterschiede in Konzentration und Temperatur, was entsprechende Unterschiede bei den Interaktionen zwischen den Hydriden im HT-Modul bewirkt.

☐ Unterschiede in der Temperatur:

Sowohl das HT-Modul als auch das NT-Modul starten mit den Schlusstemperaturen aus dem vorhergegangenen Halbzyklus. Dies bedeutet insbesondere für die HT-Reaktionsbetten, dass ein grosser Anteil der sensiblen Wärmen des Reaktionsbettes nicht mehr aufgebracht werden muss.

☐ Unterschiede in der Konzentration:

Beim Start der Maschine aus kaltem Zustand sind die HT-Hydride vollkommen absorbiert, sie haben also 100% der bei dem herrschenden Druck möglichen Wasserstoffmenge aufgenommen. Beim Start der internen Wärmerückgewinnung ist dies vollkommen anders, da die Hydride in der praktischen Anwendung zwar weitgehend, aber nie vollkommen ausreagieren.

Wenn eine vollständige Reaktion in allen beteiligten Reaktionsbetten erreicht werden soll, ist die Leistungcharakteristik der Sorptionsmaschine in der Endphase des Zyklusses wegen des ungünstigen Konzentrationsverhältnisses sehr schlecht. Deshalb vermeidet man möglichst den Betrieb in diesem theoretisch möglichen, jedoch nicht sinnvollen Bereich.

Die Startpunkte hinsichtlich Druck und Temperatur ergeben sich aus der Darstellung in **Abb. 31**, in der das $\ln P/(1/T)$ -Diagramm für die teilnehmenden Hydride in der gleichen Art, wie in **Abb.29** gezeigt ist. Allerdings sind in diesem wie in allen folgenden derart strukturierten Diagrammen unterschiedliche Isosteren gezeigt: Unterhalb eines Druckes von 10 bar werden die Isosteren einer 50% Konzentration für die Absorption im HT-Bereich und die Desorption im NT-Bereich, oberhalb eines Druckes von 10 bar für die Desorption im HT-Bereich und die Absorption im NT-Bereich dargestellt.

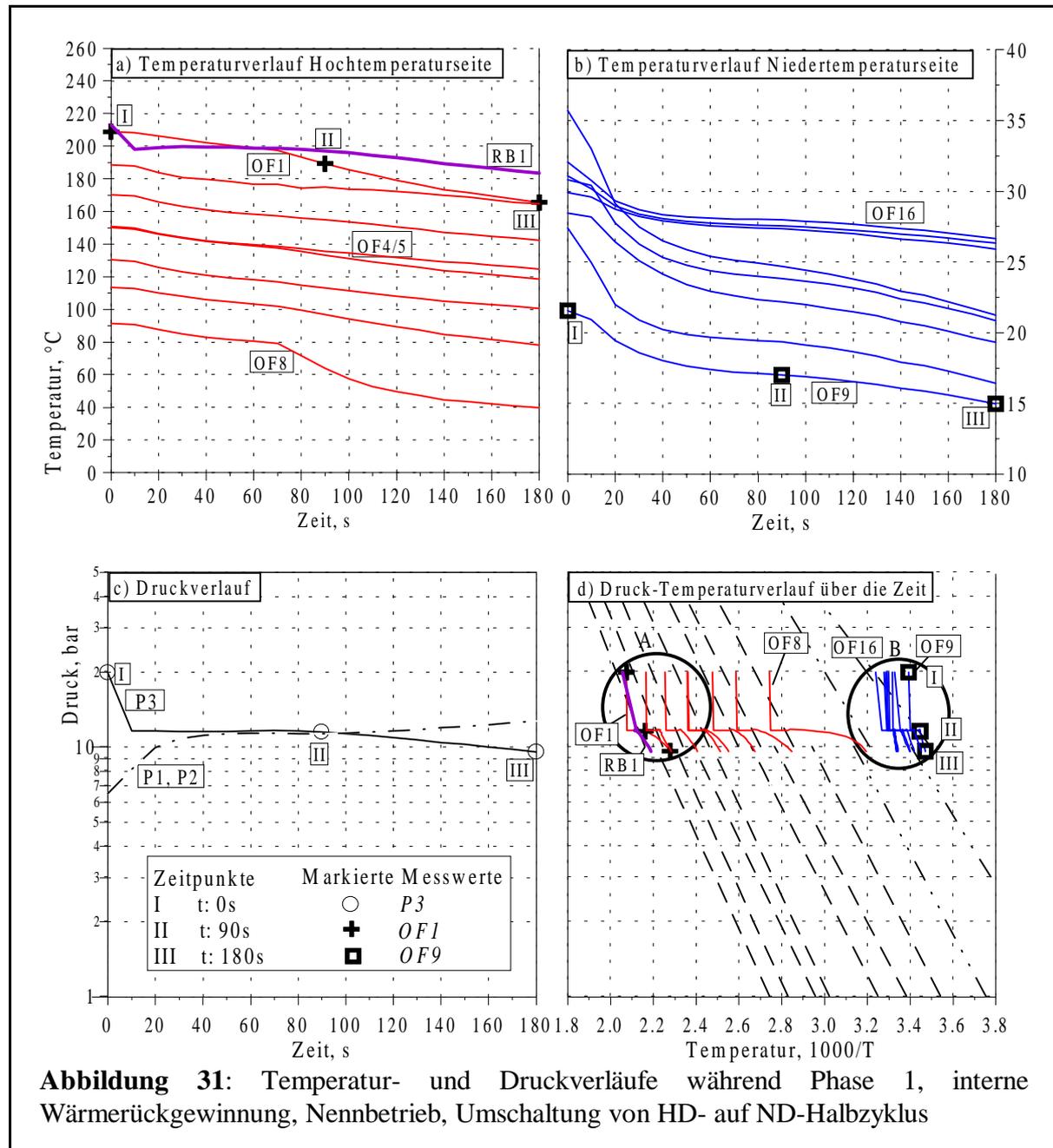
Phase1:

Diese Phase der internen Massen- mit nachfolgender Wärmerückgewinnung über einen Zeitraum von 180 Sekunden beinhaltet zunächst einen Druckausgleich zwischen allen 4 Reaktionsmodulen. Der NT-Kreis wird nicht durchpumpt, in dem HT-Kreis beträgt der nach ca. 50 Sekunden

zugeschaltete Massenstrom ca. 4 bis 4.5g/s.

HT-Kreis:

Im Zuge der internen Massenrückgewinnung mittels eines Druckausgleichs kühlen sich die Hydride in *HTI*, die zuvor den HD-Halbzyklus durchlaufen haben, schnell ab. In **Abb 31a**) ist die an *RB1* gemessene Temperaturabsenkung um ca.15K von *HI* deutlich zu sehen (t=10s).

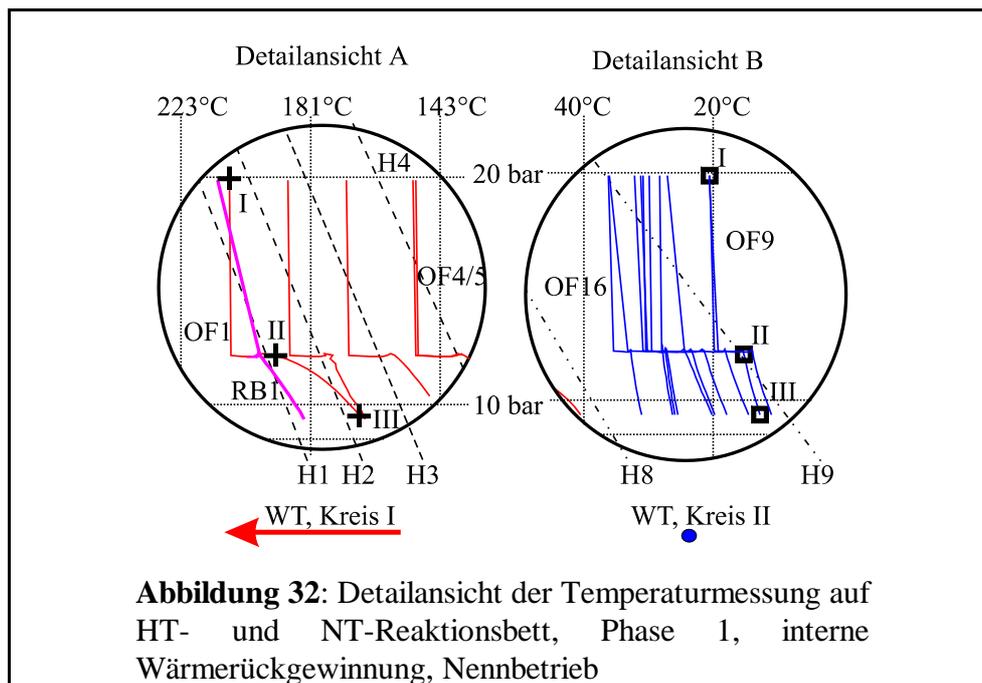


Direkt nach dem Druckausgleich wird nach ca. 50 s der HT-Wärmeträger wieder umgepumpt (**Abb.30, Phase1**). Hierbei wird das Reaktionsmodul *HTI* heruntergekühlt, wobei zunächst nur die sensible Wärme eine Rolle spielt, also keine starken Sorptionsreaktionen stattfinden. Der

Wasserstoffdruck bleibt zu Beginn dieses Zeitraums unverändert, da es die Hysterese von einigen K zwischen Desorption und Absorption der beteiligten Hydride gibt. Bis die Temperaturgrenze zur Absorption unterschritten wird, können keine Druckveränderungen und damit Sorptionsreaktionen beobachtet werden. Dies wird in **Abb. 32** dargestellt, in der die beiden in **Abb.31d** hervorgehobenen Ausschnitte **A** und **B** in vergrößerter Form gezeigt und beschrieben sind. Hierbei ist zu beachten, daß die waagerechten Stufen, die in dieser Darstellung der Oberflächentemperaturen und des Druckes P_3 zwischen den Reaktionsmodulen zu erkennen sind, ausschließlich aufgrund der Trägheit der Wärmeübertragung zwischen Hydrid und Aussenwand zustandekommen. Die Länge der Stufe kann als Maß für die Hysterese betrachtet werden. Dies wird beim Vergleich der Temperaturen *OF1* und *RB1* in **Abb.32A** deutlich. *OF1* durchläuft etwa die gleiche Temperaturdifferenz wie *RB1*, ist jedoch viel träger. Erst nach 80 Sekunden beginnt der Druck wieder zu fallen.

NT-Kreis:

Die hohe Geschwindigkeit der Massenrückgewinnung wird auch im NT-Modul **Abb.31b** durch den starken Temperaturabfall in den ersten 50 sec. deutlich. *H8* hat offensichtlich sehr homogen absorbiert, weswegen die Temperaturen (*OF14,15,16*) um lediglich 2 K variieren. *H9* hat hingegen nicht vollständig absorbiert, die gemessenen Oberflächentemperaturen sinken in Längsrichtung von *OF13* zu *OF9* kontinuierlich um ca. 1 bis 3 K zwischen den Thermoelementen. Die zugehörige Darstellung in **Abb.32B** zeigt die den Temperaturabweichungen entsprechenden Konzentrationsunterschiede.



Die beiden in **Abb.31c** dargestellten Druckverläufe sind unterschiedlich hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Druckausgleich. Wie in **Kap. 5.1.5.2** beschrieben, wird der Druck $P3$ zwischen den vollständig mit Oberflächenthermoelementen bestückten Reaktionsmodulen $HT1/NT1$ in der Leitung gemessen, in dem anderen Reaktionsmodulpaar hingegen an beiden Enden eines NT-Bettes. In letzterem Fall findet eine weniger schnelle Angleichung an die Leitungsdrücke statt. Dies bedeutet, daß das Sintermetallfilterrohr für sehr große Wasserstoffströmungen, wie sie bei einem Druckausgleich auftreten, einen nicht zu vernachlässigenden Druckverlust verursacht, der den Druckausgleich verlangsamt und daß die in der Leitung aufgenommene Druckverlaufskurve ($P3$) schneller den Mitteldruck darstellt als die in dem anderen Reaktionsbettpaar gemessenen Druckverlaufskurven ($P1, P2$), von denen in den folgenden Darstellungen wegen annähernder Gleichheit jeweils nur $P1$ dargestellt ist.

Phase2:

Die Phase des regulären Betriebs dauert 1040 s, d.h. ca. 17.5 min. Die Antriebswärme hat eine Temperatur von ca. 220°C, die Wärmesenkentemperaturen liegen für beide Kreisläufe bei etwa 35°C, und im Nutzkältewärmetauscher wird die Kälte bis auf eine Temperatur von max.

21°C genutzt. Für die Klimatisierung von Luft aus einem Büro kann dieser Wert durch die Verwendung von Gegenstromwärmetauschern erreicht werden. In **Abb.33** sind die gemessenen Temperatur- und Druckverläufe gezeigt, wobei für diverse Verläufe Markierungen mit römischen Ziffern den zeitlichen Verlauf auch im Van't Hoff-Diagramm darstellen.

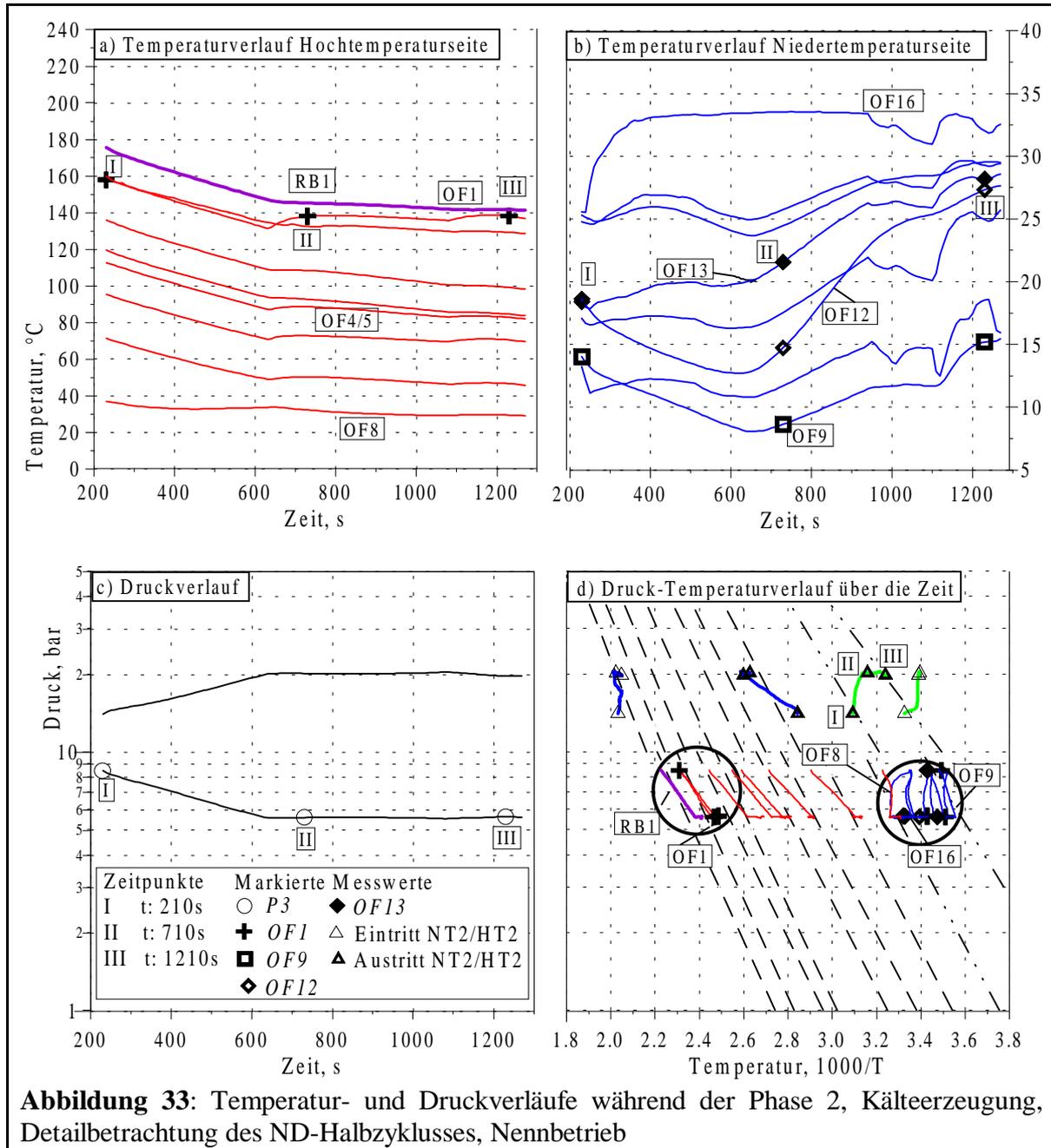
HT-Kreis:

Im absorbierenden HT-Bett $HT2$ zeigen die gemessenen Temperaturen eine sehr homogene Strömung an. Die Temperatur am Austritt ($OF1$: Kreuzmarkierung) fällt innerhalb der ersten 400 sec. von 160°C auf ca.135°C ($t=600s$) ab. Zu diesem Zeitpunkt wird das Massenstromverhältnis durch Verringerung des Ölmassenstroms zugunsten des kalten Kreislaufs erhöht und die Quellstärke im HD-Halbzyklus bzw. die Senkenstärke im ND-Halbzyklus werden verringert. Mit dem so eingestellten Massenstromverhältnis bleiben dann die Drücke konstant bei 5.5 bzw. 20 bar (**Abb.33c**).

Die Temperaturabweichung zwischen den beiden versetzten Thermoelementen $OF4/5$ liegt anfangs bei 7 K, wird nach $t=630$ s bei langsamerer Strömung jedoch deutlich geringer. Es ist ebenfalls deutlich, daß HI über den gesamten Zyklus hinweg absorbiert, da die Reaktionsbetttemperatur RBI über der Fluidtemperatur $OF1$ liegt und damit an das Fluid Absorptionswärme abgeführt wird.

Die Temperaturverläufe in **Abb. 33d** und den zugehörigen Detailansichten in **Abb.34** zeigen im

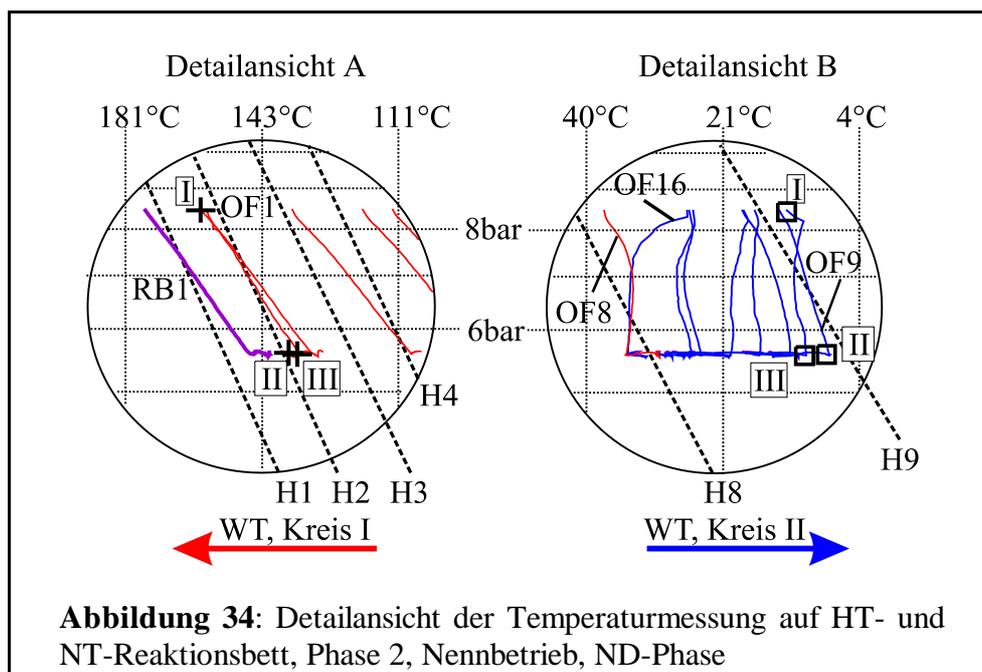
ND-Bereich während der Reaktion deutlich eine Verschiebung zu höheren Konzentrationen im HT-Reaktionsmodul *HT1* und zu niedrigeren Konzentrationen im NT-Reaktionsmodul *NT1*, während im HD-Bereich die Konzentrationsverschiebungen umgekehrt sind.



NT-Kreis:

Im NT-Bett kann man eine relativ inhomogene Strömung beobachten, die davon herrührt, daß über die Handventile im Kreislauf Eingriffe in das hydraulische System vorgenommen wurden. Die Austrittstemperatur *OF9* aus dem desorbierenden NT-Modul variiert zwischen 7 und 14°C. Dabei sinkt die Temperatur bis auf 7°C ab, bis das Massenstromverhältnis zum Zeitpunkt $t=630s$

verändert wird, um die Systemdrücke konstant zu halten. Die in **Abb.33b** dargestellten Meßwerte der um $\pi/2$ versetzt angebrachten, durch Rauten markierten Oberflächenthermoelemente *OF12/13* zeigen, daß das Reaktionsbett nicht über den gesamten Umfang umströmt wird. Bei nur geringem Massenstrom läuft die Strömung langsam an dem an der Oberseite des Reaktionsbettes positionierten Thermoelement *OF13* vorbei, während der Wärmeträger im Bereich von *OF12* vermutlich nahezu stillsteht. Dadurch ergeben sich an dieser axialen Position Temperaturabweichungen von bis zu 7.5K über den Umfang. Nach der leichten Erhöhung des Wärmeträgermassenstromes wird dieser Effekt teilweise ausgeglichen, der höhere Massenstrom sorgt also für eine homogenere Umströmung. In **Abb.34B** sieht man, daß die Eintrittstemperaturen *OF8* und *OF16* in beiden Reaktionsmodulen fast gleich sind. Wegen des gleichbleibenden Druckes von 5.5bar überlagern sich bis auf eine kurze Anfangsphase einige Temperaturverläufe aufgrund der Darstellungsart, in **Abb.33b** sind die jeweiligen Temperaturniveaus jedoch deutlich zu sehen.

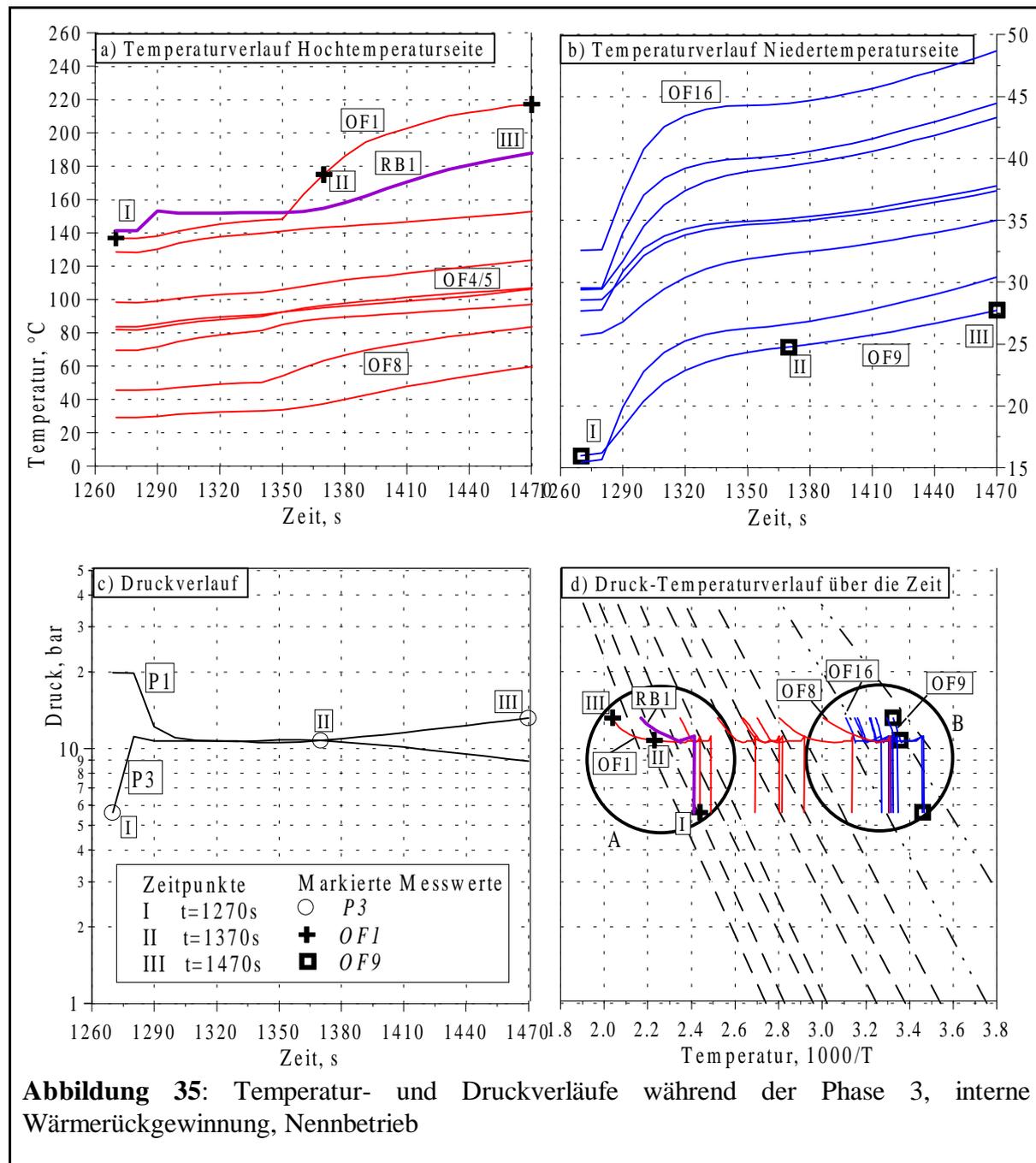


Phase 3:

Die Phase 3 mit einer Dauer von 200s beginnt mit einer internen Massenrückgewinnung, an die sich mit dem Einschalten des HT-Kanals durch die Pumpe nach etwa 80 Sekunden eine interne Wärmerückgewinnung mit einem Ölmassenstrom von 4 bis 5 g/s anschließt. Der NT-Kreis ruht in dieser Phase.

HT-Kreis: Wie in Phase 1 wird durch den Vergleich der Temperaturverläufe von *RB1* und *OF1* deutlich, daß der Massenaustausch sehr schnell, der Wärmeaustausch hingegen deutlich lang-

samer vorstatten geht. Zwischen $t=1290\text{s}$ und $t=1350\text{s}$ findet kaum eine Reaktion statt, nach Einschalten der Pumpe läßt die Temperaturdifferenz von max. 35K zwischen Fluid und Reaktionsbett ($OF1 \leftrightarrow RB1$) auf eine heftige Desorption schließen. Auf die Darstellung des anderen Reaktionsmodulpaars $HT2$ und $NT2$ wurde in **Abb.35d** aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Auffallend ist, daß die beiden um 90° versetzten Thermoelemente $OF4/5$ extrem nah beisammen liegende Messwerte anzeigen, die Strömung also viel homogener ist als in Phase 2.

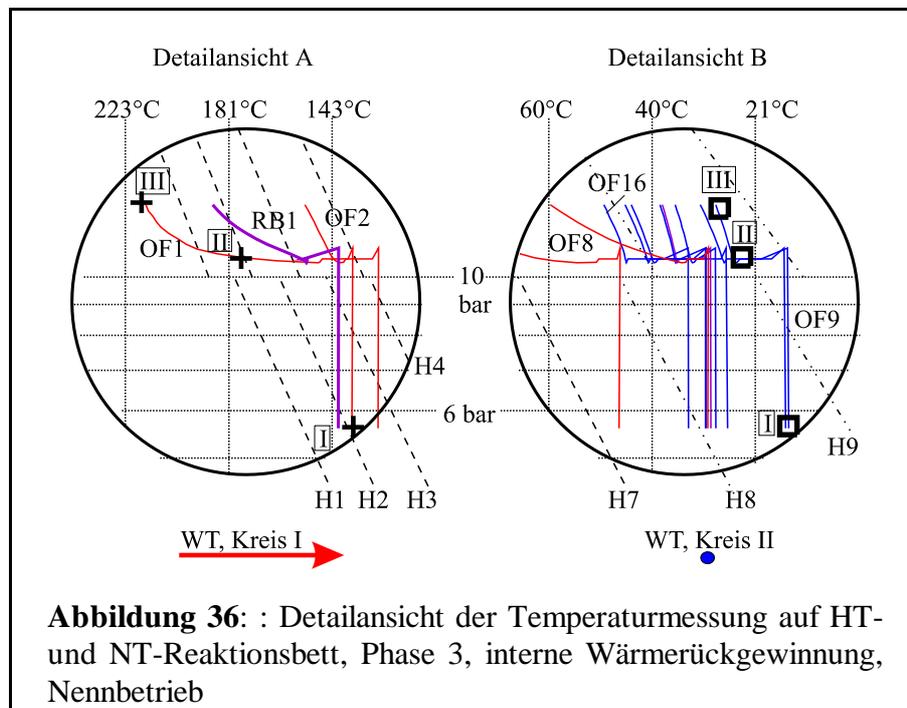


Die Austrittstemperatur $OF8$ aus $HT1$ bleibt auf einem Niveau von ca. 30°C , bis eine Druck-

änderung erreicht wird, also die Hysterese überwunden ist. Dies ist nach etwa 100 Sekunden der Fall. Innerhalb der folgenden 100 Sekunden steigt die Austrittstemperatur bis auf ca. 60°C an.

NT-Kreis:

Die gemessenen Temperaturen in beiden Hydriden sind nicht gleich, sondern es wird eine Temperaturabstufung der aufeinanderfolgenden Thermoelemente beobachtet, es gab im vorigen Zyklus also keine komplette Desorption. Dies gilt insbesondere für *H9* mit der starken Plateau-steigung, wo in axialer Richtung konzentrationsbedingte Temperaturdifferenzen zwischen 3 und 5 K auftreten. Lediglich die versetzt angeordneten Thermoelemente *OF12/13* zeigen gleiche Werte. In der in **Abb.36B** dargestellten Detailansicht ist die durch die Absorption bewirkte Konzentrationserhöhung der NT-Hydride anhand der Annäherung an die Van't Hoff-Geraden (z.B. von *OF9* an die Isostere von *H9* zwischen den Zeitpunkten II und III) gut zu erkennen.



Phase 4:

Der Vollzyklus wird durch den zweiten Halbzyklus mit einer Dauer von 870 Sekunden abgeschlossen (**Abb.37**). Die Antriebstemperaturen liegen bei bis zu 230°C, und die maximale Nutztemperatur *OF9* im *WTI* beträgt 21°C. In den ersten 450 Sekunden ist der Massenstrom im HT-Kreis bei 4g/s und im NT-Kreis bei 6g/s (**Abb.30**). Nach Erreichen eines Druckes von 20 bar wird der Massenstrom des Thermoöls auf 1 bis 1.5 g/s reduziert.

HT-Kreis:

Bei Betrachtung des Temperaturverlaufes auf der HT-Seite (**Abb.37a**) wird deutlich, daß es bis zum Erreichen des Zieldruckes von 20 bar eine hohe treibende Temperaturdifferenz von max. 30K zwischen dem durch *OF1* gemessenen Wärmeträgereintritt und dem durch *RB1* gemessenen Reaktionsbett gibt. An dieser Stelle findet eine kräftige Desorption statt. Dies ist insbesondere wichtig, da die Antriebstemperatur nicht hoch genug für eine gute Desorption von *HI* ist. Durch die große Temperaturdifferenz gibt es in Phase 3 und 4 während des Druckanstieges jedoch eine heftige Desorption dieses Hydrides (s. Verlauf I bis III von *RB1* in **Abb.38a**).

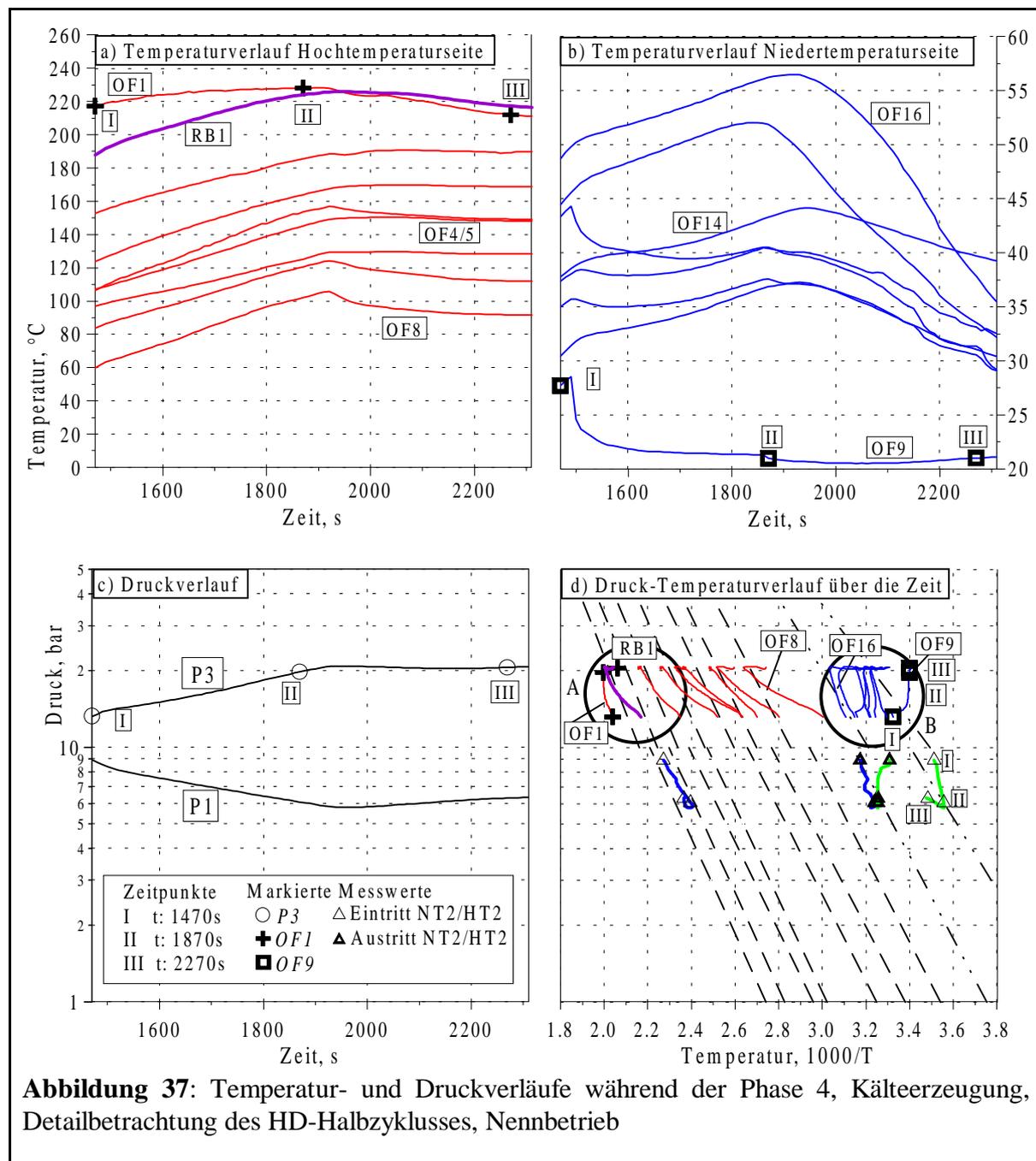
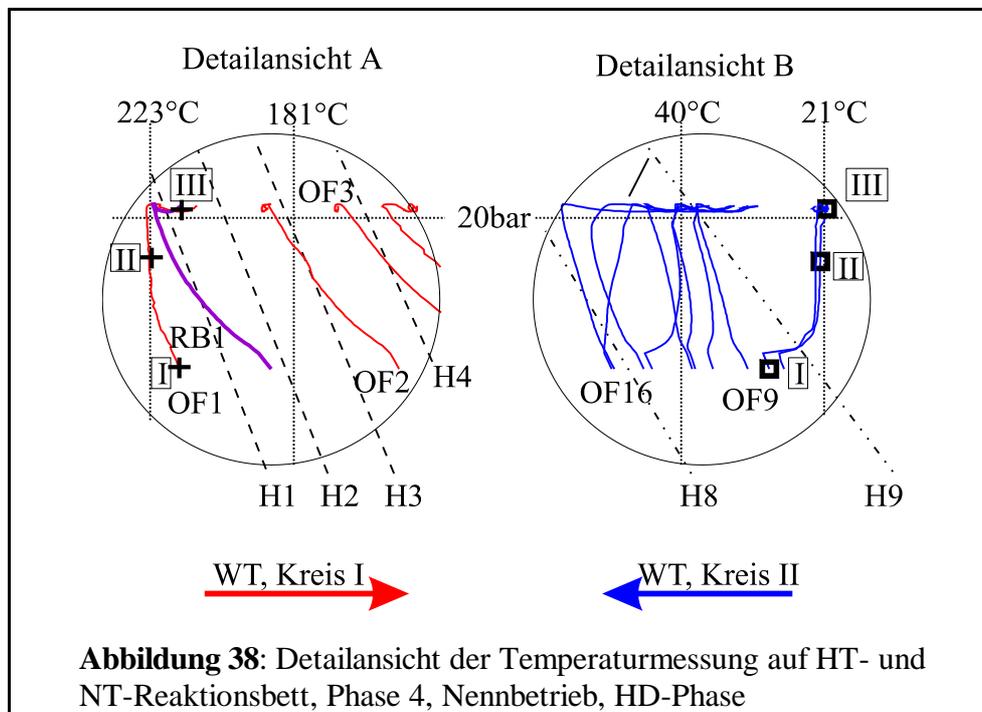


Abbildung 37: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 4, Kälteerzeugung, Detailbetrachtung des HD-Halbzyklusses, Nennbetrieb

Nach Anpassung der Massenströme bleiben die gemessenen Temperaturen für alle Oberflächenmesspunkte auf den HT-Betten relativ konstant. Ähnlich wie in Phase 2 wird die Ölströmung mit fallendem Massenstrom homogener, durch den verlangsamten Massenstrom wird die Wärmeübertragung besser und die Austrittstemperatur *OF8* fällt wieder leicht von 110°C auf 90°C ab.

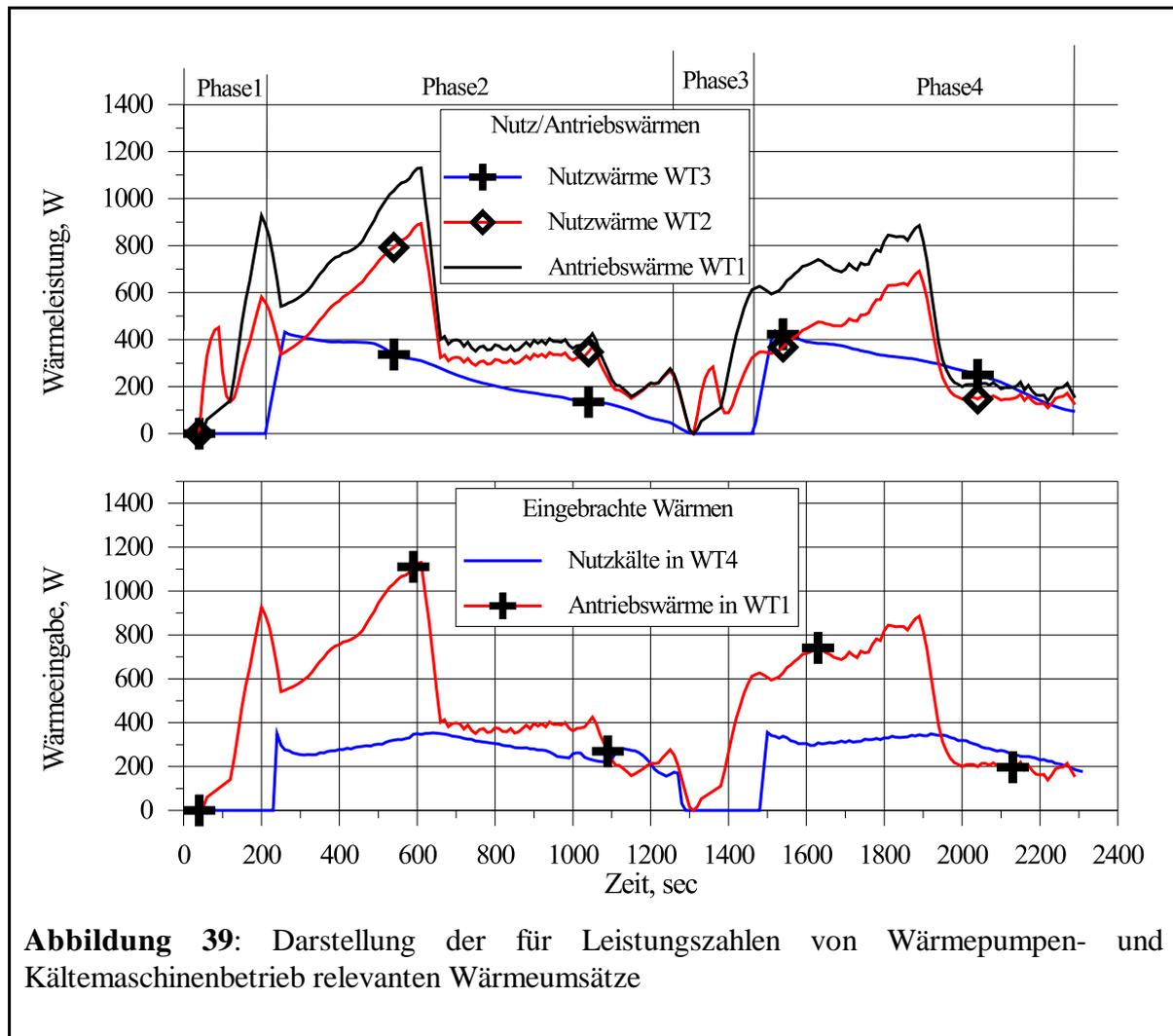
NT-Kreis:

Auf der NT-Seite (**Abb.37b**) tritt eine sehr inhomogene Strömung auf, die für die Leistungszahlen der Anlage schlecht ist. Der Temperaturverlauf ist ebenfalls stark beeinflusst vom Massenstromverhältnis. Während des durch *P3* erfassten Druckanstieges steigen auch die Temperaturen an. Lediglich die Temperatur von *OF14* sinkt sofort ab, da *OF14* am Übergang von *H8* zu *H9* liegt daher von Anfang an mit dem von *H9* kommenden kälteren Wärmeträger beaufschlagt wird. Sobald das Massenstromverhältnis bei $t=1920s$ auf isobaren Betrieb angepasst wird, fallen die Temperaturen entsprechend den jeweiligen Reaktionsfortschritten ab. Dies bedeutet einen sehr schnellen Temperaturabfall in *H8* (*OF16/15/14*), ausgelöst durch die komplette Sättigung des Hydrids und einen allmählichen Temperaturabfall in *H9* (*OF13* bis 9) wegen der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im jeweiligen Bereich.



6.3.2.2 Charakteristik der Kälte- und Wärmeabgabe

Zur Bestimmung der Leistungszahl für Kälteerzeugung wurden die in den Wärmetauschern *WT1* und *WT4* eingebrachten Wärmeströme und -mengen ermittelt. Für die Wärmepumpenleistungszahl wurde dasselbe Vorgehen gewählt, nur werden hierfür gemäß **GLA.3** die in den Wärmetauschern *WT2* und *WT3* abgegebenen Wärmen ins Verhältnis zur eingebrachten Antriebswärme gesetzt.



In **Abb.39a** werden die in beiden Wärmetauschern abgegebenen Nutzwärmeströme sowie der gleichzeitig eingegebene Antriebswärmestrom gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, daß die Verläufe der umgesetzten Wärmeströme im HT-Kreis im Antriebswärmetauscher und im Nutzwärmetauscher parallel verlaufen, wobei der Antriebswärmestrom einen etwa um 20 bis 30% höheren Wert aufweist. Dies liegt hauptsächlich an der Charakteristik der Wärmekapazitäten des Thermoöls. Bei einer Temperatur von 200°C liegt die spezifische Wärmekapazität lt. [92] bei einem Wert von 2.3 kJ/kgK, bei einer Temperatur von 50°C hingegen bei einem Wert von 2kJ/kgK.

Der durch Kreuze markierte, in *WT3* des NT-Kreises übertragene Nutzwärmestrom nimmt im Laufe eines Halbzyklusses hingegen konstant ab, parallel zu den relativ schnell abfallenden Temperaturen, die durch die schnelle vollständige Absorption des Austrittshydrids *H8* bewirkt werden. Zu Beginn der Zuschaltung des NT-Kreislaufes liegt der Wert bei nahezu 450 W, gegen Ende geht die Leistung gegen 0W. Dies ist das Abbruchkriterium für den Halbzyklus und ein Signal zum Einleiten der internen Wärmerückgewinnung durch Umschalten der Pumpenförderrichtung.

Auf Seite der Kälteerzeugung ist die Leistungsabgabe homogener. Dennoch schwankt die Kälteleistung zwischen 375 Watt bei Erreichen der Ölmassestromreduktion und 200 Watt gegen Ende des Zyklusses, was angesichts des konstanten Wasser/Glykolmassestroms ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß zum einen das Austrittshydrid *H9* noch nicht komplett desorbiert ist und zum anderen die Thermal Wave unter den gegebenen Bedingungen nicht stark ausgeprägt ist. Dies wird auch durch die in den **Abb.33b** und **37b** gezeigte ungünstige Strömungscharakteristik in den NT-Betten verursacht.

Die durchschnittliche Kälteleistung liegt bei etwa 300W, die Nutzkältetemperaturen bewegen sich hierbei in einem Bereich zwischen 6 und 14°C.

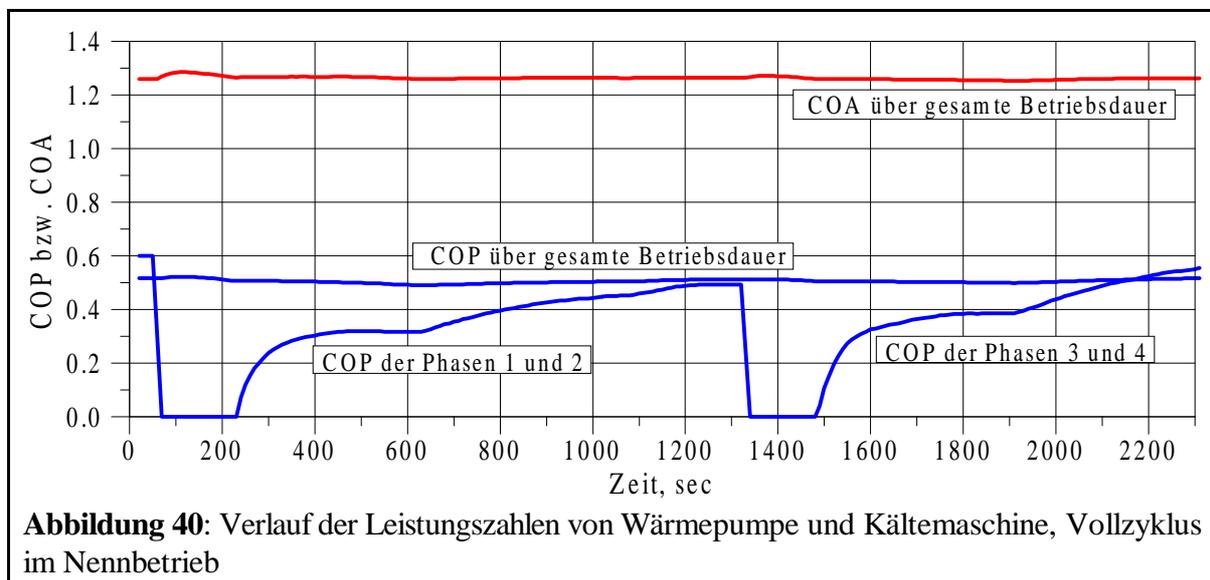


Abbildung 40: Verlauf der Leistungszahlen von Wärmepumpe und Kältemaschine, Vollzyklus im Nennbetrieb

Wenn der Druck in der Anlage nicht auf Werte um 20 bar begrenzt wird, kann die Austrittstemperatur aus dem desorbierenden NT-Modul durch Aufrechterhalten eines größeren Massestroms im HT-Kreislauf noch weiter absinken oder konstant gehalten werden, da im absorbierenden HT-Modul eine starke Wasserstoffsenske gegeben wäre. Hierdurch würde die Kälteleistung ab dem Zeitpunkt $t=610s$ bzw. $t=1900s$ ansteigen bzw. konstant bleiben. Allerdings würde auch

die Antriebswärmeleistung entsprechend ansteigen, einerseits wegen des großen Massenstroms im Kreislauf I, andererseits wegen der steigenden Temperaturdifferenz, die im Antriebswärmetauscher *WT1* aufgebracht werden müßte.

Die Leistungszahlen für Kälteerzeugung und Wärmepumpenbetrieb sind in **Abb.40** dargestellt. Hierbei ist die Leistungszahl für quasikontinuierlichen Wärmepumpenbetrieb 1.28, wobei die Wärme allerdings auf sehr unterschiedlichen Temperaturniveaus freigesetzt wird. Die Wärme aus Wärmetauscher *WT2* hat bei einer mittleren Leistung von etwa 500W ein durchschnittliches Temperaturniveau von 90°C, die aus Wärmetauscher *WT3* hat ein durchschnittliches Temperaturniveau von 44°C bei einer durchschnittlichen Leistung von 200W. Durch Vermischen beider Ströme würde bei entsprechender Gewichtung der Wärmemengen theoretisch eine Mitteltemperatur von ca. 64°C zustandekommen. Ist es jedoch möglich, beide Temperaturniveaus zu nutzen, sollte man dies unvermischt tun, z.B. zur gleichzeitigen Erwärmung von Luft auf 40°C und Wasser auf 85°C.

Die mittlere Leistungszahl für Kälteerzeugung (COP) liegt bei ca. 0.52, die durchschnittliche Kälteleistung liegt bei ca. 300W bei einer durchschnittlichen Kühltemperatur von etwa 11°C. Die Leistungszahl wird durch Aufsummieren der eingebrachten Wärmemengen berechnet. In den einzelnen Halbzyklen ist der COP im Vergleich mit konventionellen Hydridkälteanlagen relativ homogen. Zunächst liegt die Leistungszahl in einem Bereich von 0.3, bis der Ölmassenstrom verringert wird. Dann steigt der COP für diesen Halbzyklus bis auf etwa 0.5 (Phasen 1 und 2) bis 0.54 (Phasen 3 und 4) an. Auch diese Werte wurden über die ausschließlich während einer internen Wärmerückgewinnung und der darauffolgenden Nutzphase umgesetzten aufsummierten Wärmemengen ermittelt. Der dargestellte COP über die gesamte Betriebsdauer ist auf Basis der bei Experiment 59 von Beginn der Kälteerzeugung an aufsummierten beteiligten Wärmemengen ermittelt.

6.3.3 Betrachtung eines Vollzyklusses unter Teillast mit interner Wärme- und Massenerückgewinnung

6.3.3.1 Die 4 Phasen des Vollzyklusses

Um die zwischen den Reaktionsbetten stattfindenden Vorgänge einer Multi-Hydridanlage unter Teillastbedingungen zu analysieren, wird ebenfalls ein in 4 Phasen aufgeteilter Vollzyklus betrachtet. In diesem Zyklus wird durch Verschieben des Massenstromverhältnisses zugunsten des HT-Kreises ermöglicht, daß bei Antriebstemperaturen von 180°C eine Kälteerzeugung von bis zu -5°C stattfindet. Da die Druckgrenze von 20 bar nicht erreicht wird, ist keine Anpassung des Massenstromverhältnisses notwendig

Der Betrieb in der Teillast ermöglicht bzw. erfordert eine langsamere Strömung, die sich wegen des ohnehin schon sehr kleinen Ringspalts nicht in einem signifikant schlechteren Wärmeübergang auswirkt, da sich die Nusselt-Zahl bei einer langsamen Strömung kaum ändert, wie in **Gl.A.17** im Anhang dargestellt ist. Dadurch ist es möglich, dass die zeitliche Änderung der Austrittstemperatur aufgrund der hohen NTU-Zahl geringer wird, als es bei der Ausnutzung der Nennleistung der Fall wäre. Dies führt auch zu einer höheren Austauschrate des Wasserstoffinventars.

Das Experiment dient zum Nachweis der Tatsache, dass allein durch Steuerung der Massenstromverhältnisse der Wärmeträger mit einer unter der Nenntemperatur liegenden Antriebstemperatur eine ebenfalls unter der Nenntemperatur liegende Nutzkälteerzeugung erzielt werden kann. Vor den hier betrachteten Phasen ist bereits ein Halbzyklus unter den gleichen Randbedingungen gefahren worden. Die Betriebsweise zielte vor allen Dingen auf die Erzeugung von Kälte einer Temperatur unter 0°C, weniger auf die schnelle Erzeugung von Kälte. Da diese niedrige Temperatur mit einem deutlich niedrigeren Druck verbunden ist, dauert die Vorbereitung der Reaktionsbetten auf einen neuen Halbzyklus viel länger. Ein quasistationärer Betrieb ist mit dieser Konfiguration nicht möglich, was sich in der Dauer der Wärmerückgewinnungsphasen äußert:

- Phase 1:** interne Massen- mit nachfolgender Wärmerückgewinnung, Dauer 900s.
- Phase 2:** Nutzzzyklus: Teillastbetrieb unter erschwerten Bedingungen mit Antriebstemperaturen von 180°C, Nutzkälte von -5 bis +10°C und Wärmesenktemperatur von ca. 30 bis 35°C, Dauer 2300s.
- Phase 3:** interne Massen- mit nachfolgender Wärmerückgewinnung, Dauer 890s.
- Phase 4:** wie Phase 2, jedoch um 180° phasenverschoben, Dauer 2800s.

In **Abb.41** sind die zeitlichen Verläufe der Massenströme und Drücke mit der jeweiligen Phasen-

aufteilung gezeigt, in **Tabelle 9** sind die zugehörigen Massenströme gezeigt.

Im Vergleich mit den in **Abb.30** dargestellten Massenströmen und Drücken für den regulären Betrieb fällt auf, daß die Massenströme insgesamt deutlich kleiner sind. Im Verhältnis zu dem Wasser-Glykol-Strom ist der Ölmassenstrom in dieser Betriebsart jedoch größer.

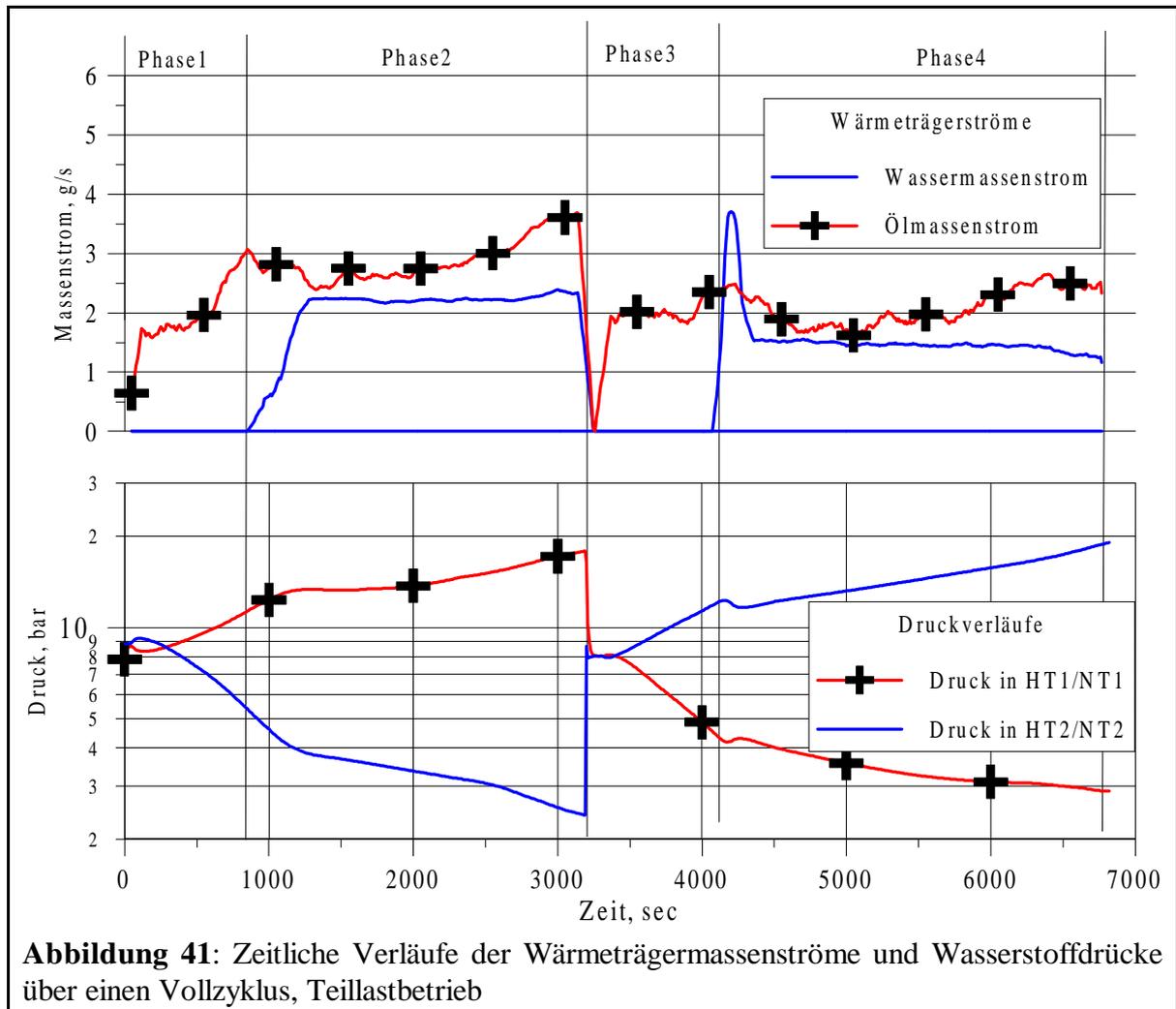


Tabelle 9: Wärmeträgerströme in beiden Kreisen, Teillastbetrieb

	Ölmassenstrom, g/s	Wasser-Glykolmassenstrom, g/s
Phase 1	2.1	0
Phase 2	2.8	2.1
Phase 3	2.1	0
Phase 4	2.2	1.6

Phase1:

Die interne Massen- und Wärmerückgewinnung für Kälteerzeugung von niedrigen Temperaturen über eine Dauer von 900s ist in **Abb.42** dargestellt. Auch in diesem Betriebsmodus ist hinsichtlich der Geschwindigkeit der Massenrückgewinnung qualitativ dasselbe Verhalten zu beobachten, wie bereits am vorigen Beispiel unter Auslegungsbedingungen erläutert.

Wegen der gewünschten tieferen Starttemperaturen auf der NT-Seite muss jedoch eine erheblich längere Zeitdauer zur Temperaturabsenkung in Kauf genommen werden. Zusätzlich zu den deutlich unter den Auslegungstemperaturen liegenden Nutzttemperaturen tragen noch 2 weitere Faktoren zu einer langen Dauer der Wärmerückgewinnung bei.

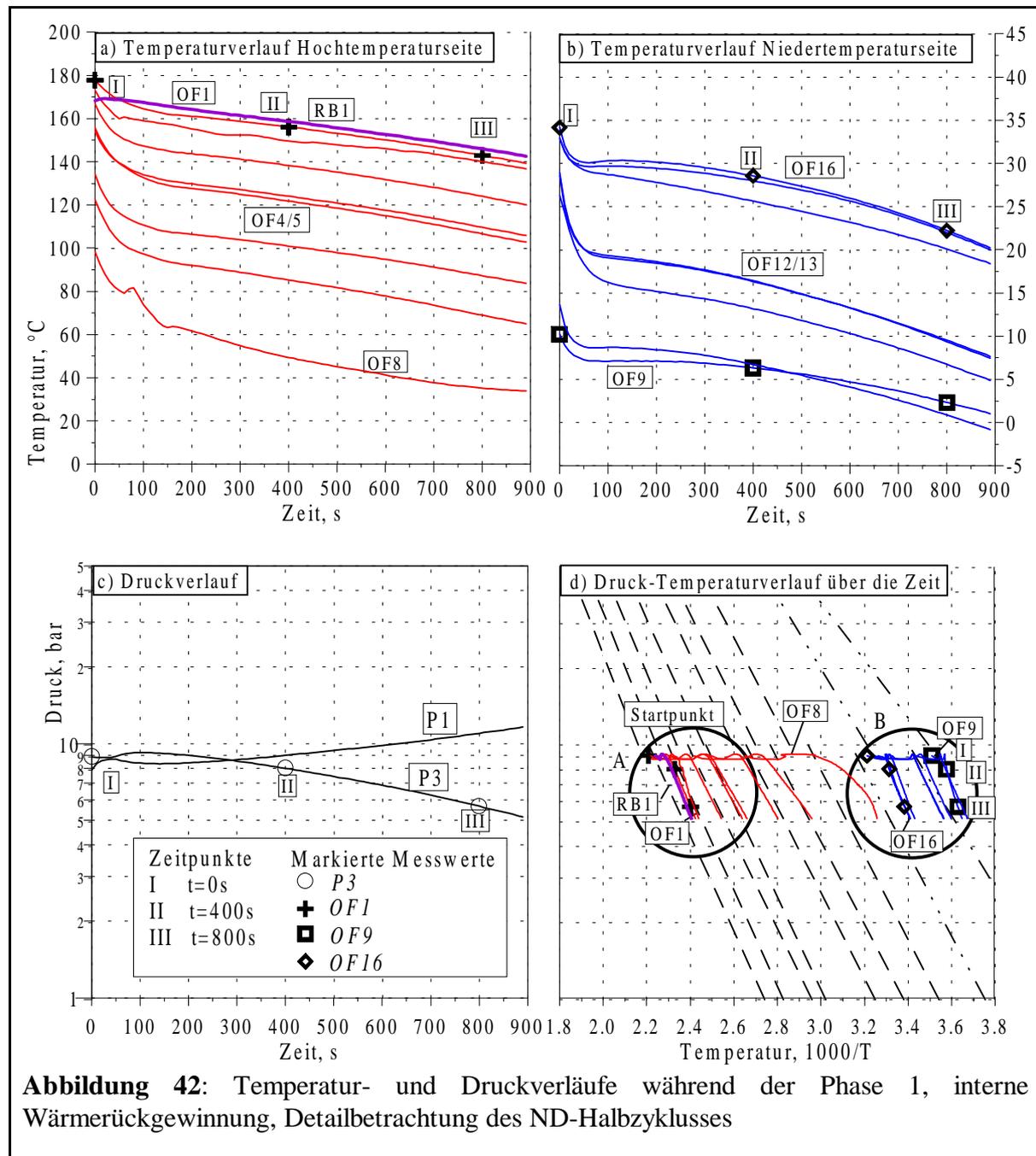
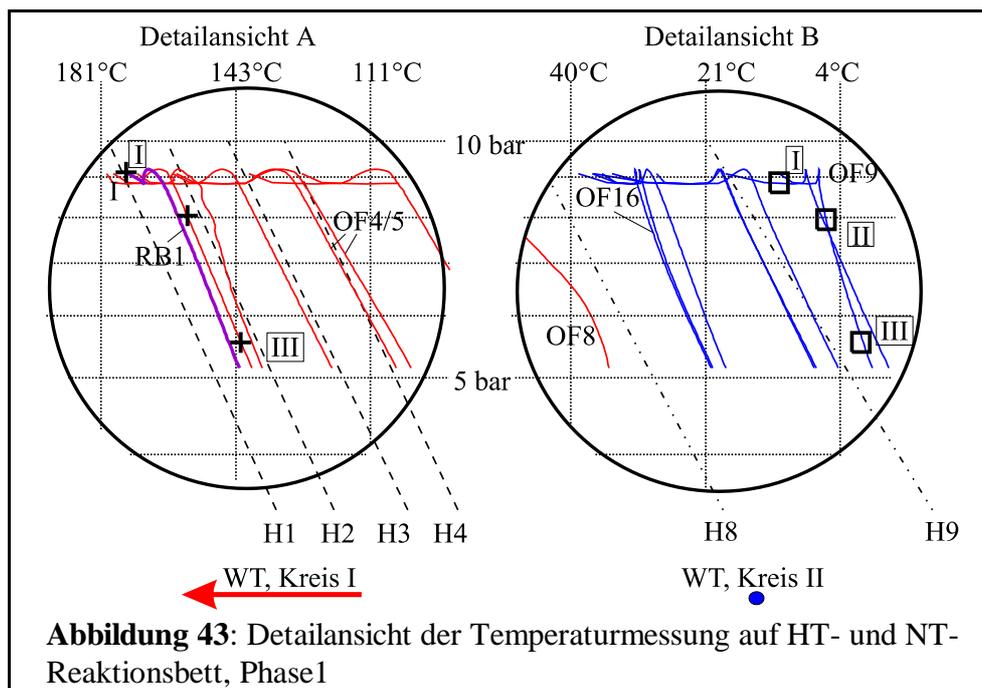


Abbildung 42: Temperatur- und Druckverläufe während der Phase 1, interne Wärmerückgewinnung, Detailbetrachtung des ND-Halbzyklusses

Der erste - systembedingte - Faktor ist, daß die von der Schlauchpumpe bereitstellbare maximale Durchflussmenge an Thermoöl durch den Wärmeträgerkreislauf wegen des erhöhten temperaturbedingten Druckverlustes geringer ist (d.h. 2 bis 3 g/s) als unter Auslegungsbedingungen. Da die maximale Temperatur im System bei 180°C anstelle von 220 bis 230°C ist, erhöht sich insbesondere in dem Antriebswärmetauscher der Druckverlust. Der zweite - prinzipbedingte - Grund liegt darin, daß nicht mehr das gesamte absorbierende HT-Reaktionsbett zur Verfügung steht, sondern lediglich etwa 5 von 7 HT-Hydriden. Die Quell- und Senkenstärke ist also ca. 40% kleiner als unter Auslegungsbedingungen und müßte über einen größeren Massenstrom des Thermoöls ausgeglichen werden, den die Pumpe jedoch nicht fördern kann. Unter diesen Randbedingungen wird nach ca. 900 s (15 min) eine Temperatur von ca. -2°C erreicht, bei der der Nutzyklus beginnt. Die Temperaturverläufe sind prinzipiell analog zu dem bereits in **Kap.6.3.2** diskutierten Fall.

HT-Seite:

Auf der HT-Seite findet eine sehr homogene Strömung (**Abb.42a** und **43A**) statt. Der gemessene Temperaturverlauf in axialer Richtung zwischen den benachbarten Oberflächenthermoelementen entspricht relativ genau den Temperaturdifferenzen zwischen den zugehörigen Hydriden. Lediglich bei *H1* kann man beobachten, daß es kaum absorbieren kann. Dies rührt von den niedrigeren Antriebstemperaturen von 180°C im vorhergegangenen Halbzyklus her, durch die *H1* überhaupt nicht und *H2* nicht vollständig desorbiert werden konnte.



NT-Seite:

Die Starttemperaturen deuten auf eine recht vollständige vorhergegangene Reaktion hin. Die 3 zu *H8* gehörenden Oberflächenthermoelemente messen die gleiche Starttemperatur, wobei im Laufe der ersten 400 Sekunden an *OF14* wegen der Nähe zu dem Bereich mit *H9* ein Wärmeabfluss beobachtet werden kann. Die durch *OF9* und *OF10* abgedeckten Bereiche sind fast gleichstark absorbiert, was sich in einer nur geringen Temperaturdifferenz von weniger als 2 K äußert. Über den Zeitraum von 900 Sekunden schneiden sich beide Temperaturverläufe, was durch einen leichten Wärmezustrom über das wärmeleitende Kupferrohr in den Endbereich der Reaktionsbetten bewirkt wird.

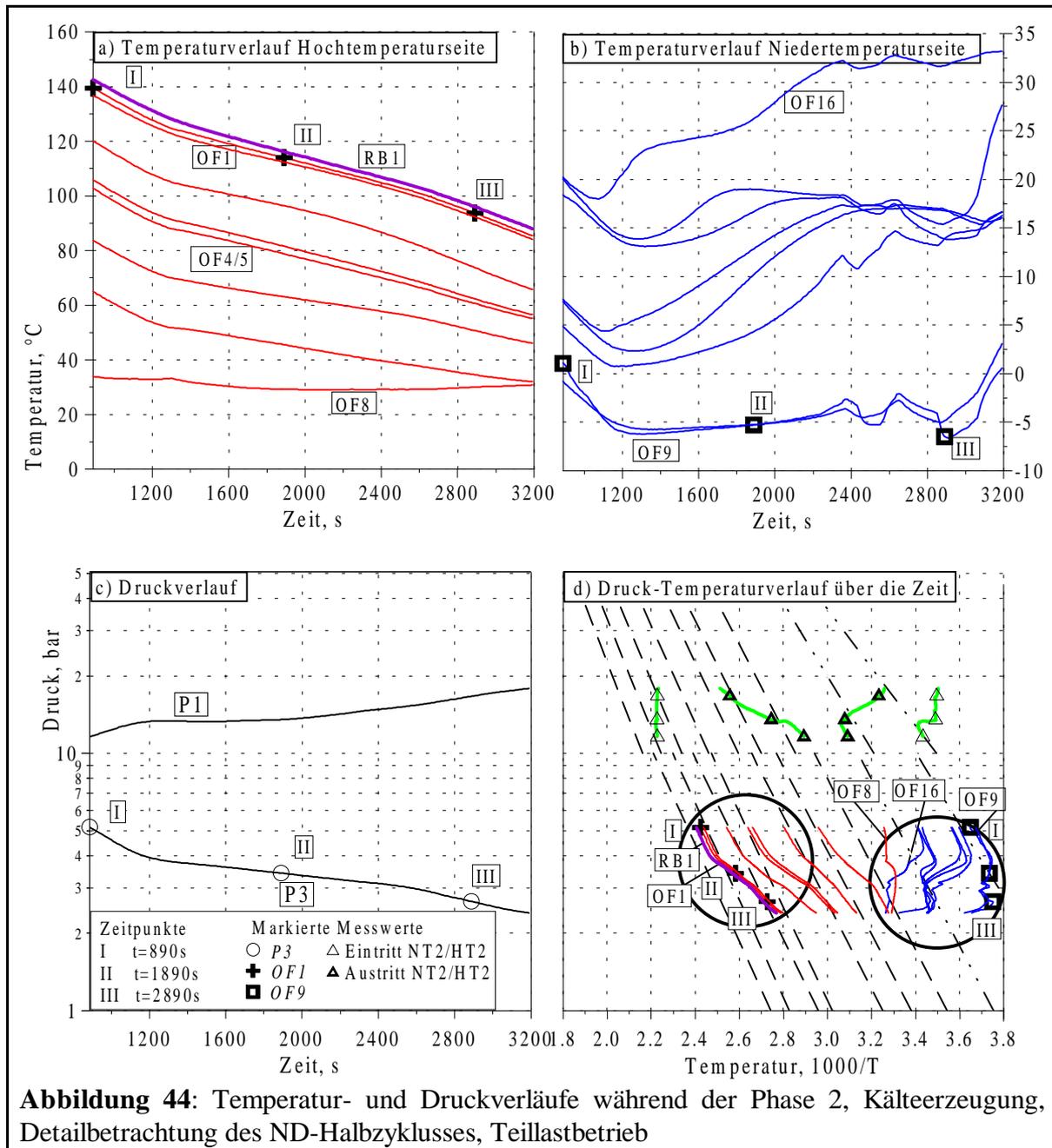
Phase 2:

Der Nutzyklus mit Antriebstemperaturen von 180°C und einer Nutzkälte von -5°C, die bis zu einer Temperatur von +10°C genutzt wird, dauert wegen der relativ geringen Massenströme und der sich daraus ergebenden gut definierten Temperaturfronten ca. 2300s (**Abb.44**). Da man im Betrieb nicht an die Grenze von 20 bar kommt, über die hinaus die Reaktionsbetten nicht belastet werden sollen, ist es möglich, die Kältetemperatur immer auf einem ähnlichen Niveau zu halten, indem die eigentlich temperatursteigernden Konzentrationsabsenkungen im Hydrid durch Druckabsenkungen kompensiert werden. Dadurch gelingt es nahezu über die gesamte Halbzykluszeit, die Austrittstemperatur unterhalb von 0°C zu halten. Der ND-Halbzyklus ist als Detailansicht in der **Abb.45** dargestellt.

HT-Kreis:

Vom Startdruck von ca. 5 bar aus ist zu erkennen, daß die Druck-Temperaturverläufe anfangs parallel zu den Van't Hoff-Geraden verlaufen. Zwischen *H1* und *H2* nimmt der Wärmeträger kaum Wärme auf, da *H1* wegen der vorhergegangenen unzureichenden Desorption kaum Wasserstoff absorbieren kann, *H2* hingegen absorbiert normal. Nach etwa 1000s ist eine deutliche Verschiebung der Kurvenverläufe zu hohen Konzentrationen zu beobachten. Allerdings trägt auch die Erhöhung des Wärmeträgermassenstroms von 2.8g/s auf 3.6 g/s zu einer geringeren NTU-Zahl, d.h. zu einer geringfügig schlechteren Wärmeübertragung bei. Gegen Ende des Zyklusses kann man in **Abb.45B** sehr gut erkennen, daß die von *OF8* gemessene Eintrittstemperatur über der Gleichgewichtstemperatur von *H7* liegt. Entsprechend ist keine Wärmeabfuhr möglich und es findet keine Absorption mehr statt. Dadurch ist es denkbar, daß in *H7* sogar wieder eine leichte Desorption stattfindet. Dies ist wahrscheinlich insbesondere aufgrund der Tatsache, daß *H7* während der internen Wärmerückgewinnung vermutlich bereits sehr gut

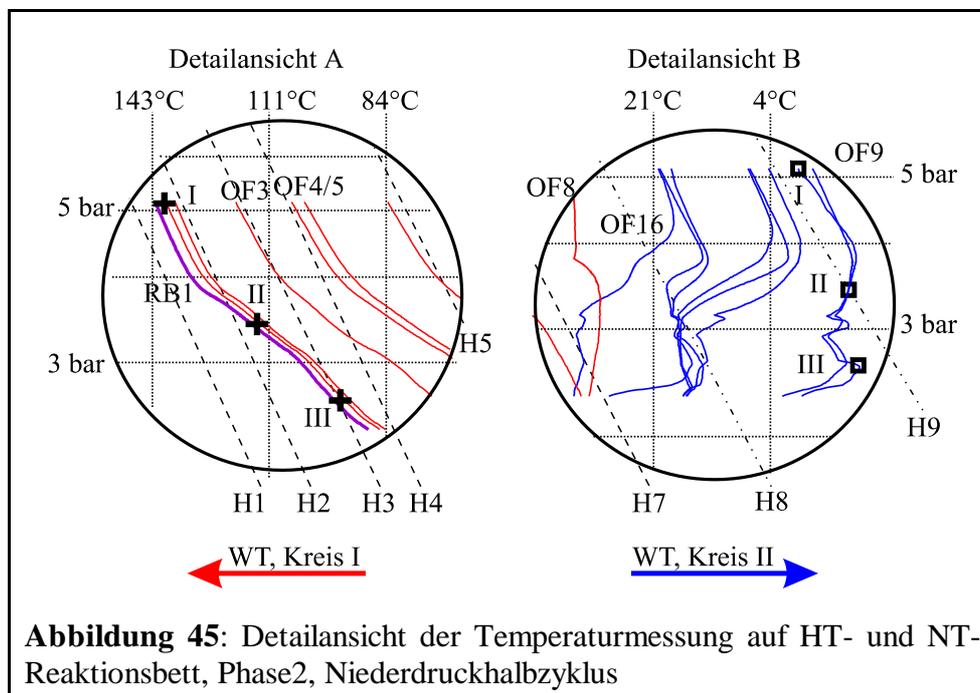
absorbiert wurde. Dieser freiwerdende Wasserstoff wird von den anderen HT-Hydriden absorbiert. Da die Enthalpien kaum unterschiedlich sind, ist die Abkühlung und folgende Aufheizung des Fluids für De- und Absorption etwa gleich groß. Dieser Effekt ist gut messbar, aber nicht dominant, da die treibende Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmeträger und *H7* gering ist.



NT-Kreis:

Die Temperatur der Nutzkälte bleibt bei konstantem Wärmeträgermassenstrom nahezu über die gesamte Dauer des Halbzyklusses unter $0^{\circ}C$, erst gegen Ende steigt die Temperatur auf $0^{\circ}C$ an.

Der bis auf ca. 2.3 bar abfallende Druck ist im Zusammenhang mit einer relativ gleichbleibenden Austrittstemperatur ein klares Indiz für abnehmende Konzentrationen (**Abb.45**).



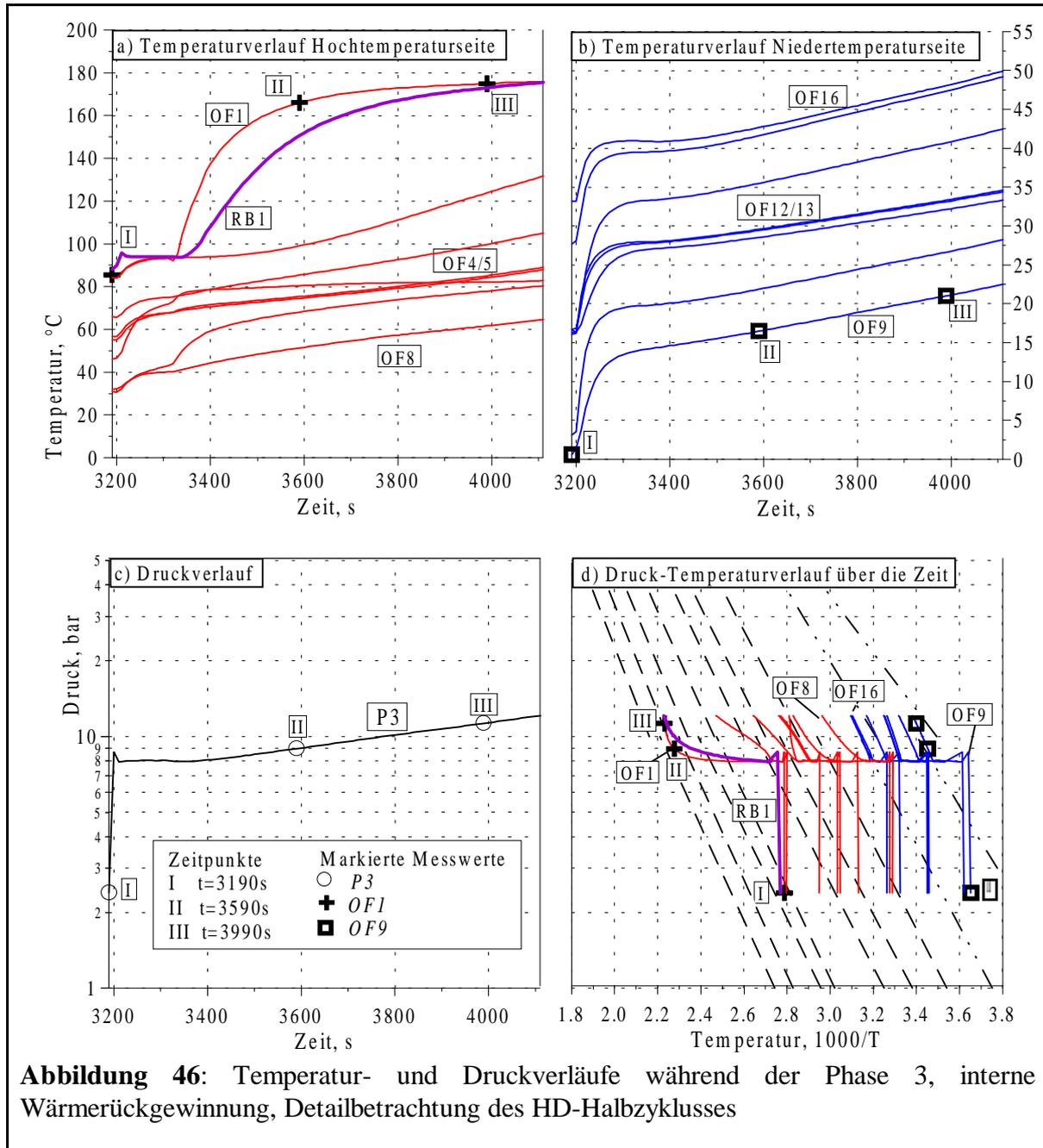
Phase 3:

In **Abb.46** wird die während der Phase 3 stattfindende interne Massen- und Wärmerückgewinnung über eine Dauer von 900s gezeigt. Zunächst werden alle Reaktionsmodule wasserstoffseitig miteinander gekoppelt, was zu der in **Abb.46c** dargestellten sofortigen Angleichung der Drücke führt, die dann bis zum Ende dieser Phase 12 bar zwischen *HT1* und *NT1* bzw. 4 bar zwischen *HT2* und *NT2* erreichen. Nach ca. 100 Sekunden ($t=3330s$) wird das Thermoöl wieder mit einem Massenstrom von ca. 2g/s umgepumpt, während im NT-Kreis der Wärmeträger stillsteht. In **Abb.46d** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit wiederum auf die Verläufe von Druck und Ein- bzw. Austrittstemperaturen im anderen Reaktionsmodulpaar verzichtet worden.

HT-Kreis:

Von der Starttemperatur von ca. 95°C aus wird in **Abb.46a** der durch den Pumpenanlauf bewirkte schnelle Anstieg der Temperatur von *OF1* gezeigt. Anhand der kurzzeitig auftretenden Temperaturdifferenz zwischen *OF1* und *RB1* kann ersehen werden, daß in *H1* in dem Zeitraum zwischen $t=3400s$ und $t=4000s$ eine gewisse Desorption stattfindet. In **Abb.46d** wird gezeigt, daß diese Desorption allenfalls in dem Bereich sehr hoher Konzentration stattfindet, der bereits in dem Plateaubereich von *H2* liegt. Der Verlauf der um 90° versetzten Oberflächentemperaturen

OF4 und *OF5* ist identisch. Dies deutet ebenso wie in Phase 1 auf eine sehr homogene Strömung hin.

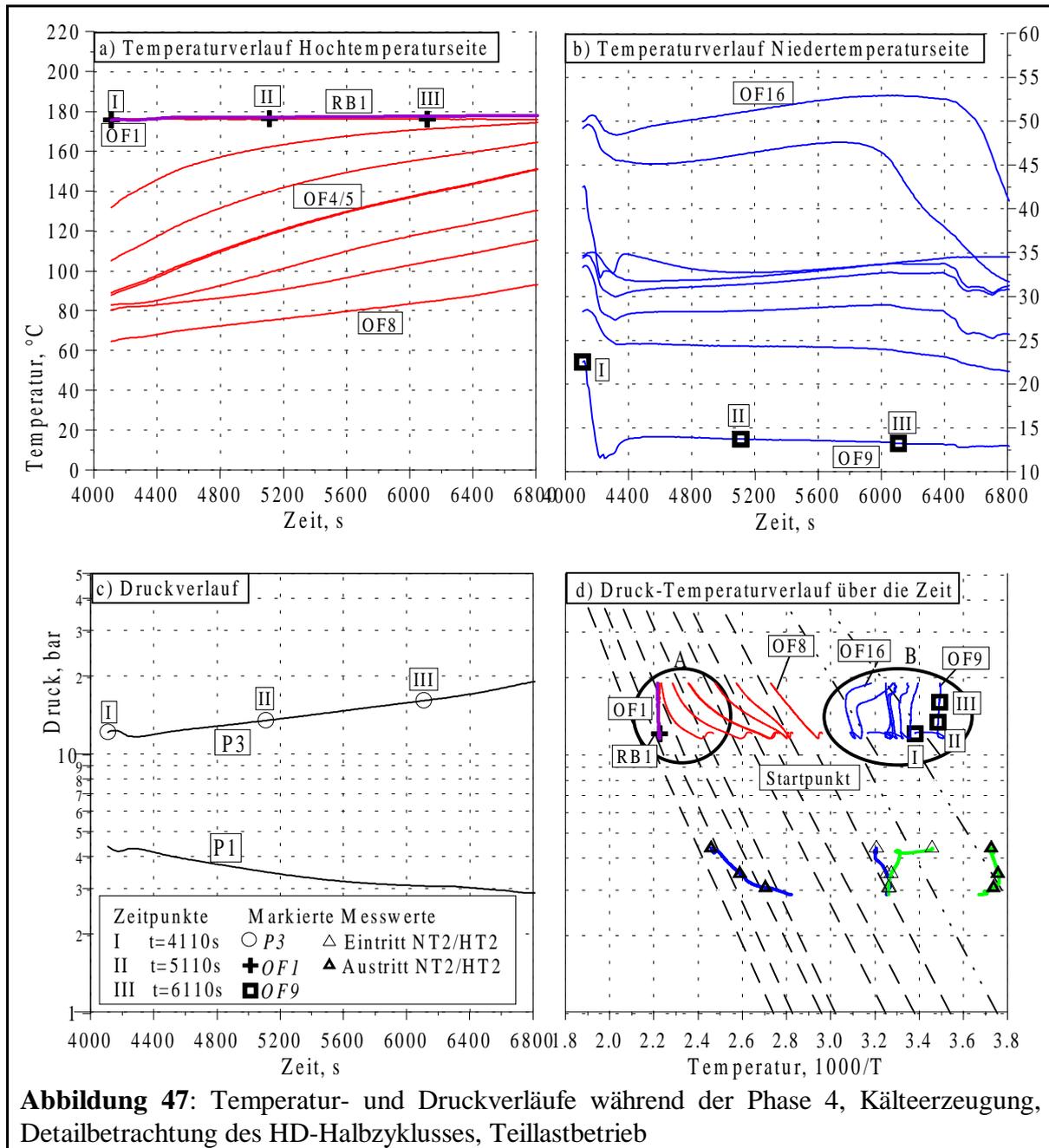


Zu Beginn der Reaktion zeigen die Messwerte von *OF8* und *OF7* entsprechend dem Endzustand von Phase 2 die gleiche Temperatur an. Direkt nach Anlauf der Pumpe stellt sich die Temperaturdifferenz von ca. 20 K zwischen beiden Thermoelementen ein. Dies bedeutet, daß beide Hydride im vorhergegangenen Halbzyklus absorbiert haben. Somit kann die Desorption an dieser Stelle entsprechend der Auslegung stattfinden.

NT-Kreis:

Im gekoppelten, nicht durchströmten Reaktionsbett steigen die Temperaturen während der Massenerückgewinnung schneller an als in der unmittelbar folgenden internen Wärmerückgewinnung (**Abb.46b**). Hierbei bilden die am Ende der Phase2 erreichten Konzentrationen die Startkonzentrationen. Aufgrund der bereits diskutierten Plateaucharakteristik von *H9* steigen die gemessenen Temperaturen der benachbarten Thermoelemente *OF9* bis *OF13* in Richtung von *H8* allmählich an.

Phase 4:



In **Abb. 47** und **48** wird der HD-Zyklus der Phase 4 zwischen *HT1* und *NT1* mit einer Antriebs-

temperatur von ca. 180°C über eine Dauer von 2800 sec gezeigt. Die Eintrittstemperatur *OF9* und damit die tiefste nutzbare Kältetemperatur in das gekoppelte NT-Bett liegt bei ca. 12°C. Der Druck im HD-Zyklus erreicht den Wert von 20 bar bis zum Ende nicht, der Niederdruck kann deshalb weiter abgesenkt werden bis auf knapp unter 3 bar. Hierdurch kann die Austrittstemperatur aus *NT2* über den kompletten Halbzyklus unter 0°C gehalten werden. Der in **Abb.41** dargestellte Ölmassenstrom steigt bis gegen Halbzyklusende von 1.5 bis auf 2.5g/s an, während der Wasser/Glykolstrom konstant bei ca. 1.5g/s beharrt.

HT-Kreis:

Auf der HD-Seite beträgt die konstante Antriebstemperatur etwa 180°C (**Abb.47a**). Sowohl die Reaktionsbetttemperatur als auch die Oberflächentemperatur von *H1* liegen genau auf der Höhe der Eintrittstemperatur, es kann also keine Reaktion stattfinden. Mit ansteigendem Druck nähert sich auch die Temperatur von *OF2* asymptotisch der Eintrittstemperatur an. Bei dieser Messung findet eine ungewöhnlich homogene Durchströmung des Reaktionsbettes statt. Dies wird an den identischen Temperaturverläufen von *OF4/5* deutlich, die auch in der Detailansicht in **Abb.48** nur anhand der Dicke der Temperaturverlaufslinie identifiziert werden können.

Der in **Abb.47a/d** dargestellte Temperaturverlauf von *OF8* deutet darauf hin, daß das Reaktionsbett in dieser Phase weniger durchströmt wurde als die anderen 3 parallel geschalteten Reaktionsbetten. Hierdurch kann sich der Wärmeträger in diesem Bett besonders gut abkühlen.

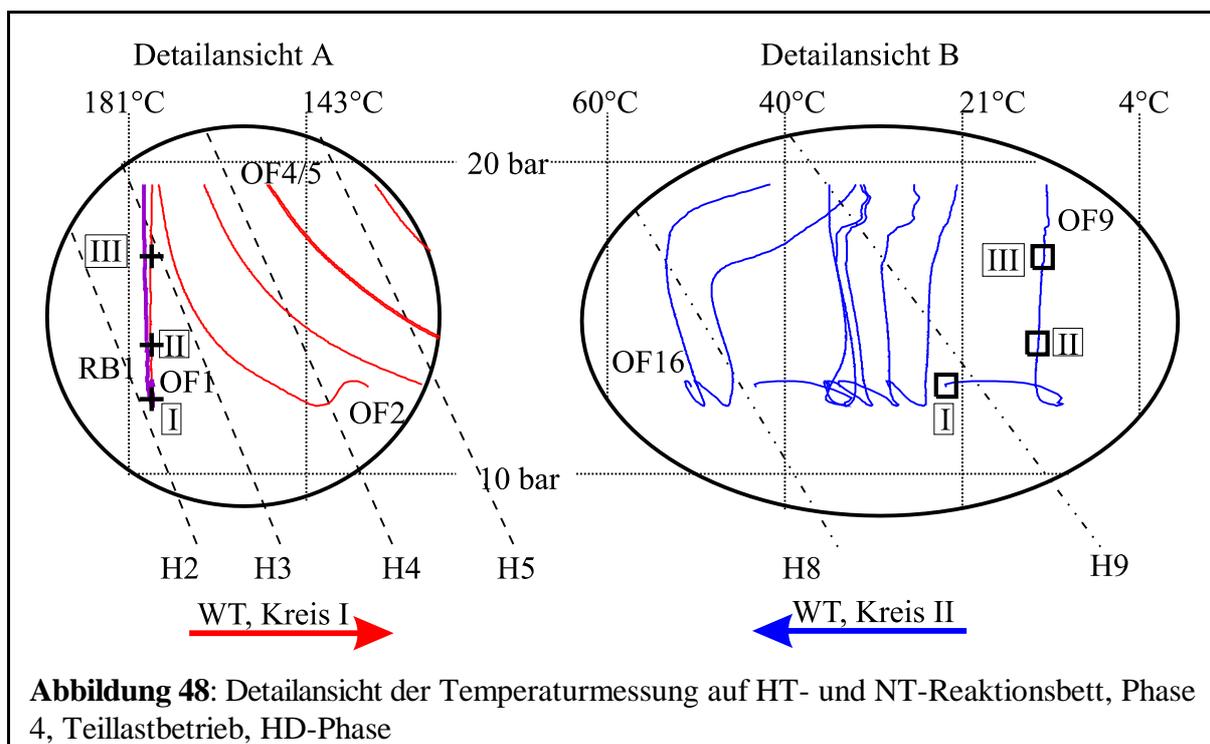


Abbildung 48: Detailansicht der Temperaturmessung auf HT- und NT-Reaktionsbett, Phase 4, Teillastbetrieb, HD-Phase

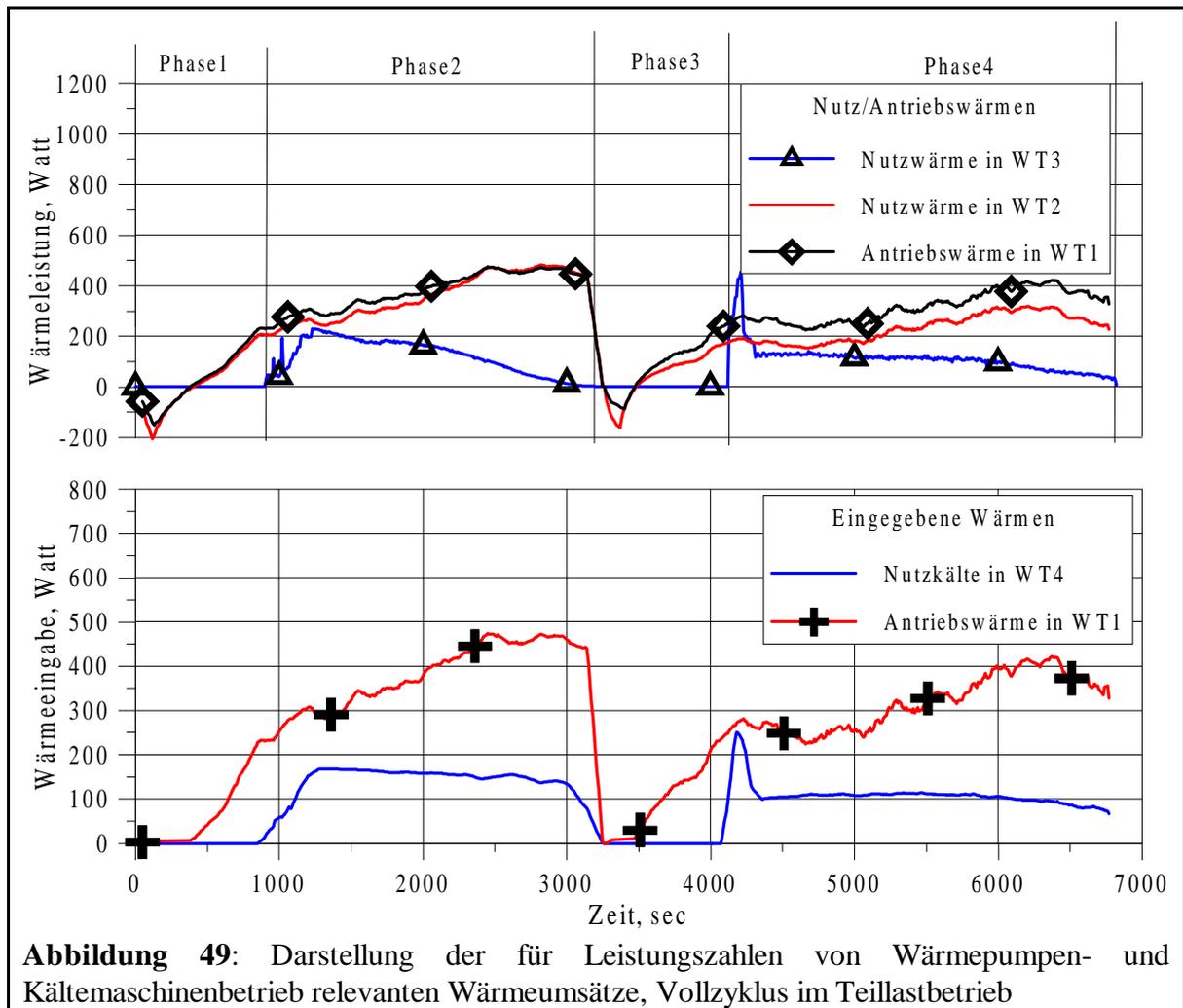
NT-Kreis:

Die Temperaturverläufe im gekoppelten NT-Bett sind in **Abb.47b** und **48B** gezeigt. Die sehr verschiedenen Plateaucharakteristiken von *H8* und *H9* können durch den Vergleich der Temperaturverläufe in beiden Hydridbereichen sehr gut demonstriert werden. Während in *H8* mit flachem Plateau die Drücke ansteigen, steigen die Temperaturen *OF15* und *OF 16* anfangs bis zum Zeitpunkt III noch an. Das Van't Hoff-Diagramm (**Abb.47d/48B**) zeigt bereits eine Konzentrationsverschiebung an. Sobald die Absorption komplett abgeschlossen ist, erreicht man den Bereich der β -Phase, und die Temperatur von *OF15/16* fällt entsprechend schnell ab. Die durchlaufende Thermal Front ist am schnellen Abfall der Temperatur an den benachbarten Thermoelementen *OF15* und *OF16*, der in einem zeitlichen Abstand von 600 s auftrat, zu erkennen. Dieser Temperaturabfall zeigt den Abschluss der Absorption und den Übergang in die β -Phase an, da der Systemdruck weiterhin ansteigt. Auf Seite von *H9* bewirkt die starke Plateauanstieg, daß die Temperaturen der Oberflächenthermoelemente bei sich kontinuierlich ändernden Konzentrationen durch den Druckanstieg von 12 auf 19 bar über die gesamte Zeit relativ konstant bleiben.

6.3.4 Charakteristik der Kälte- und Wärmeabgabe

Die Abgabe der Kälteleistung ist wegen der langsamen Strömung relativ konstant, da sowohl der Massenstrom des Wasser/Glykol-Gemisches als auch die Austrittstemperatur sehr gute Konstanz aufweisen (**Abb.49**).

Wie bereits oben erläutert, spielen für diese Leistungscharakteristik 2 Faktoren eine dominierende Rolle. Ein Faktor ist die durch die langsame Strömung bewirkte gute Temperatur- bzw. Reaktionsfront, und der andere die Tatsache, daß es hinsichtlich des Druckverlaufes keine Einschränkungen gibt, wie sie durch Erreichen der oberen Druckgrenze im Nennbetrieb auftraten. Somit sinkt die Kälteleistung in *WT4* in Phase 2 innerhalb von 1800s von 175W auf etwa 150W ab, während die Nutzwärmeleistung von 200W bis auf ca. 500W ansteigt. In Phase 4 bleibt die Kälteerzeugung über einen Zeitraum von 2500s auf einem nahezu konstanten Niveau von 100W bei gleichzeitigem Anstieg der Nutzwärmeleistung in *WT2* von ca. 200 auf 300W, in beiden Fällen bei annähernd gleicher Kühltemperatur von unter 0°C. Die Nutzwärmemenge nimmt zu, da die Eintrittstemperaturen in die Wärmetauscher ebenfalls zunehmen. Lediglich auf Seite der NT-Betten fällt die Austrittstemperatur relativ stark ab, nicht zuletzt deshalb, weil *H8* nach etwa 2400s komplett absorbiert ist, insbesondere in Phase 4. Da unter den gegebenen Teillastbedingungen nach einer gewissen Zeit die Austrittstemperatur aus dem desorbierenden



HT-Reaktionsbett höher ist als die Austrittstemperatur aus dem absorbierenden HT-Reaktionsbett bedeutet dies, daß der interne Multi-Effekt nicht mehr gegeben ist. Es ist in diesem Fall für eine praktisch betriebene Anlage einfach möglich, die Wärmeträgerströme so umzuleiten, daß der Strom mit der höheren Austrittstemperatur aus beiden Reaktionsbetten in den Antriebswärmetauscher eingeleitet wird. Im Maschinenschema sind für diese Maßnahme zwei ventilgesteuerte Umlenkungen auf der HT-Seite nötig (s. **Abb.50**). Für häufigen Teillastbetrieb ist diese Umlenkung notwendig, um die Anlage in einem sinnvollen Betriebspunkt zu betreiben.

Für einen Vollzyklus unter diesen Randbedingungen liegt die in **Abb.51** dargestellte, mit der Wärmeträgerumlenkung rechnerisch ermittelte, mittlere Leistungszahl COP bei etwa 0.33 für den Kältemaschinenbetrieb. Der in Halbzyklen unterteilte mittlere COP ergibt sich zu etwa 0.35 für die Phasen 1 und 2 (1. Halbzyklus) und zu 0.32 für die Phasen 3 und 4 (2. Halbzyklus). Hierdurch verringert sich der COP, der für die gesamte Meßsequenz inklusive des vorhergehenden Normalbetriebs dargestellt ist, von etwa 0.5 auf 0.42. Der für die Phasen 1 bis 4 nicht dar-

gestellte COA liegt bei etwa 1.25. Der für die Gesamtsequenz des Experimentes 59 in **Abb.51** dargestellte COA verringert sich daher von ca. 1.32 auf 1.30.

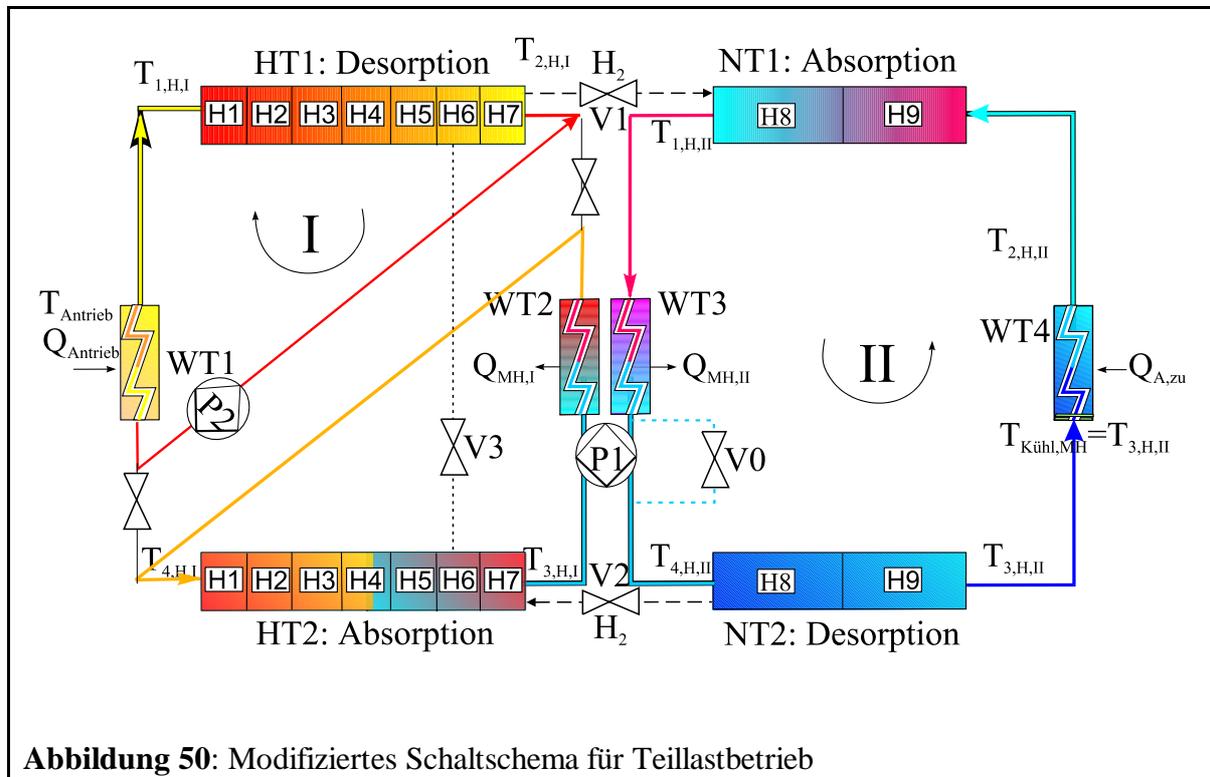


Abbildung 50: Modifiziertes Schaltschema für Teillastbetrieb

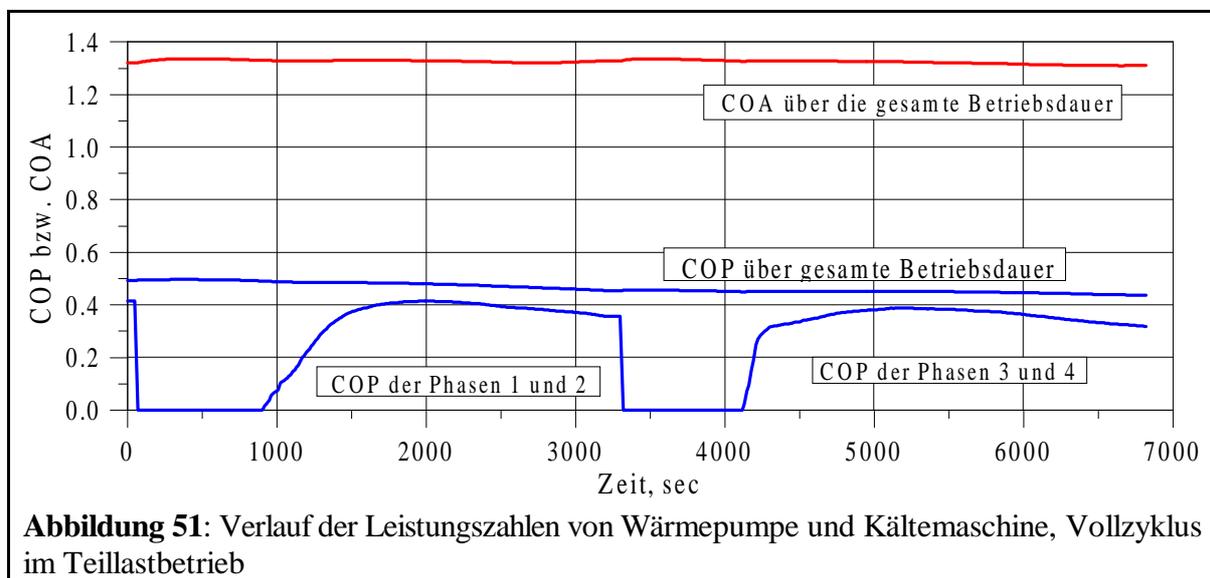


Abbildung 51: Verlauf der Leistungszahlen von Wärmepumpe und Kältemaschine, Vollzyklus im Teillastbetrieb

Ohne die (rechnerisch vorgenommene) Umlenkung des Wärmeträgerstroms würde ein COP von etwa 0.2 erreicht werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neuartige, thermisch angetriebene Sorptionsmaschine entwickelt, gebaut und experimentell untersucht. Das Ziel, Heizung und Kühlung zur gleichzeitigen Erzeugung von Heißwasser bzw. Kaltluft wurde erreicht.

Die Maschinenkonfiguration beruht auf der Kombination einer Thermal-Wave-Anlage und einer Multi-Sorbent-Anlage, um so die positiven Eigenschaften beider Prinzipien zu nutzen.

Durch das Vorhandensein großer Temperaturbandbreiten in allen Reaktionsbetten ist es möglich, äußerst variable Temperaturhübe zu erreichen, was die Anwendbarkeit unter sehr unterschiedlichen Randbedingungen erlaubt. So können mit ein und derselben Maschine bei Umgebungstemperaturen von 35°C sowohl Kälte von ca 4°C als auch - mit einem anderen Massenstromverhältnis - Temperaturen von -5 bis -20°C erreicht werden, allerdings mit einer deutlich verringerten Leistungszahl.

Die Variabilität gilt gleichermaßen auch für reduzierte Antriebstemperaturen, die für das Labormodell im Auslegungspunkt bei ca. 230°C liegen. Jedoch auch bei 180°C können durch Variation der Massenströme der Wärmeträger die gleichen Nutzwärmen erzeugt werden, allerdings bei einer Verschlechterung der gesamten Leistungszahl.

Die gemessenen Leistungszahlen der Anlage für Kälteerzeugung von max. 400W auf dem Temperaturniveau von ca. 7°C bei einer Umgebungstemperatur von ca. 35°C und gleichzeitiger Erzeugung von Heißwasser auf zwei verschiedenen Temperaturniveaus, nämlich 45°C (30% der Nutzwärme) und 95°C (70% der Nutzwärme), liegen bei 0.5 für die Kälteerzeugung und bei 1.3 für die Erzeugung von Nutzwärme.

Bei einer Erhöhung des Wärmeträgervolumenstroms in allen Reaktionsbetten zur Leistungssteigerung, nimmt die Effizienz der Anlage mit steigender Leistung relativ stark ab. Durch die Erhöhung der Wärmeträgermassenströme wird die NTU-Zahl kleiner, d.h. die Temperatur des Wärmeträgers nähert sich weniger stark an die Temperatur des jeweiligen Hydrids am Austritt des Reaktionsbettes an, was ein weniger genau definiertes Reaktionsgebiet bedeutet. Hierdurch machen sich die nichtidealen Eigenschaften der Hydride hinsichtlich der Plateauabstufung während der Hydridbildungsphase besonders stark bemerkbar, die die Wärmeträgertemperatur am Auslass entweder erhöhen (bei der Desorption) oder verringern (bei der Absorption). Aus dieser Charakteristik ergibt sich, daß bei einer guten Leistungsziffer mit den untersuchten Reaktionsbetten allenfalls eine spezifische Kälteleistung von 20W/kg Hydrid erreicht werden kann, was für eine kommerziell zu nutzende Anlage zu wenig ist. Durch verbesserte Wärmeleitstrukturen in den Reaktionsbetten und Strömungsleitstrukturen in den Wärmeübertragern ist aufgrund erheblich

verkürzter Zykluszeiten eine erhebliche Leistungsverbesserung zu erreichen. Es wurden Werte im Bereich von 150 bis 200W/kg_{Hydrid} erreicht [89]. Aufgrund der Wärmedurchgangswiderstände lohnen sich jedoch erst nach einer deutlichen Verbesserung des äußeren Wärmeübergangs vom Wärmeträger auf das Reaktionsbett, beispielsweise durch eine deutliche Vergrößerung der äußeren Wärmeübertragungsfläche, konstruktive Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit im Reaktionsbett.

Systemseitige Verbesserungen:

Die Tatsache, daß in der Anlage nur eine Pumpe - wenn auch mit 2 Kanälen - zur Verfügung stand, war ungünstig für einen vollautomatischen Betrieb der Anlage. Zwei unabhängig voneinander wirkende und angesteuerte Pumpen können die Aufgabe des Durchpumpens durch die Reaktionsbetten und Wärmetauscher besser erfüllen, da man zur Variation des Massenstromverhältnisses nicht auf ein Verstellen des Anpressdruckes der Schlauchpumpenrollen angewiesen ist. Die Pumpenkennlinie muss so sein, daß durchaus ein gewisser Gegendruck gegeben sein kann, ohne daß der Förderstrom zusammenbricht. Somit kann man für eine homogene Umströmung von einzelnen Reaktionsbetten Umlenkungen einbringen, die gewährleisten, daß keine Totzonen auftreten und die gleichzeitig den Effekt haben, daß bei gleichbleibendem Massenstrom die Strömungsgeschwindigkeit ansteigt und somit den Wärmeübergang verbessert, die NTU-Zahl also höher wird. Weiterhin muss man für eine gleichmäßige Verteilung des Wärmeträgers in alle parallel geschalteten Reaktionsbetten sorgen, um so das Potential aller Reaktionsbetten vollständig auszunutzen.

Mit all diesen Maßnahmen kann man die Austauschrate des Wasserstoffs verbessern, so daß ein um ca. 10 % höherer COP erreicht wird.

Trotz einer guten Isolierung der Reaktionsbetten treten Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion auf. Insbesondere bei den HT-Reaktionsbetten ist dies zu erkennen, während die Verluste bei den NT-Betten wegen der geringen Temperaturdifferenzen zur Umgebung vernachlässigt werden können. Dieser Effekt ist nicht zu vermeiden, spielt bei Großanlagen im Gegensatz zu kleinen Maschinen jedoch keine Rolle.

Materialseitige Verbesserungen:

Ein signifikantes Verbesserungspotential den Eigenschaften der Metallhydride. Durch flachere Verläufe der Plateausteigungen kann eine bessere Temperatur- und Leistungskonstanz erreicht werden. Im Vergleich mit dem negativen Einfluss der Hysterese zwischen Absorption und

Desorption sind diese Effekte jedoch nahezu vernachlässigbar, da die Hysterese sowohl auf der HT-Seite für eine Vergrößerung der einzubringenden Antriebswärme als auch für eine Verminderung der nutzbaren Kälteleitung sorgt. Durch Vermeidung der Hysterese könnte eine Verbesserung der Leistungszahl von ca. 30 % erreicht werden.

Es besteht eine Korrelation zwischen Leistungszahl und Grad der Wasserstoffbeladung, da die spezifischen Wärmekapazitäten der Reaktionsbetten annähernd gleich bleiben, das Potential zur Erzeugung von Kälte jedoch ansteigt. Ab einer Beladung von ca. 30% der maximalen Wasserstoffbeladung ist eine Kälteerzeugung möglich, dies jedoch erst nach einer langen Anfahrphase und mit einer Leistungsziffer, die nur knapp über 0 liegt. Wirklich sinnvoll ist der Betrieb nur mit vollbeladenen Reaktionsbetten.

Schaltungsseitige Verbesserungen:

Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Leistungszahlen liegen in modifizierten Reaktionsbettschemata, beispielsweise in einer Konfiguration, bei der die NT-Seite mit lediglich einem Hydrid bestückt ist, woraus sich ein Schaltschema ergibt, daß mit dem einer Zeolith-Wasser-Thermal-Wave-Anlage oder einer Multi-Sorbent-Anlage vergleichbar ist, die mit Ammoniaksalzen betrieben wird. Bei einer solchen Schaltung kann nur eine geringere Nutzwärmetemperatur erzeugt werden, jedoch kann die komplette Desorptionenthalpie der NT-Hydride als Kälte bereitgestellt werden. Dies wäre auch realisierbar mit einem Wärmetauscher, der im Gegenstrom die Wärmeträgereintrittstemperaturen im NT-Kreislauf so einstellt, daß die Eintrittstemperatur in die HD-Absorption erhöht, und die Eintrittstemperatur in die ND-Desorption verringert wird.

8 Literatur

- [1] H. Buchner; *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer Verlag, Wien, 1982.
- [2] J. Töpler, H. Feucht; *Results of a fleet test with metal hydride motor cars*; Proc. Int. Workshop on Metal Hydrides for Hydrogen Storage, Purification and Thermodynamic Devices, Stuttgart, 1988.
- [3] N.N; *Bosch, Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, 23. Auflage, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1999.
- [4] M. Wierse, M. Groll; *Entwicklung, Bau und Erprobung eines thermochemischen Energiespeichers auf MgH_2 -Basis für solare und andere Energieversorgungssysteme*, KE-Bericht 5-FB-1429, KE.e.V. Stuttgart, 1995.
- [5] New Energy and Industrial Technology Development Organization, Japan; *Research and Development of Solar Thermal Energy Applications for Industrial Processes*, Information Brochure, 1995.
- [6] V. Güther; Gesellschaft für Elektrometallurgie, Persönliche Mitteilung, 1998.
- [7] O. Bernauer, C. Halene; *Properties of Metal Hydrides for Use in Industrial Applications*, J. Less-Common Metals, 131 (1987) 213-224.
- [8] P.S. Rudman, G.D.Sandrock, P.D. Goodell; *Hydrogen Separation from Gas Mixtures using $LaNi_5$ Pellets*; J. Less-Common Metals, 89 (1983), 437.
- [9] B. H. Kang, A. Yabe; *Performance Analysis of a Metal Hydride Heat Transformer for Waste Heat Recovery*, J. Applied Thermal Engineering, 16 (1996) N8/9, 677.
- [10] D. Steiner, M. Wierse, M. Groll; *Development of a solar cooking/cooling unit with a thermochemical energy store based on metal hydrides*, Proc. 11th World Hydrogen Energy Conf., Stuttgart, 1996.
- [11] H. J. Choi, A.F. Mills; *Metal hydride heat pumps for upgrading spacecraft waste heat*, J. Thermophysics and Heat Transfer, 5, 1991, 135-141.
- [12] A. Nonnenmacher, M. Groll; *Chemical Heat Pump/Heat Transformer based on Metal Hydrogen Reactions*, Proc. Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Florida, 1981.
- [13] H. J. Strumpf, C. W. Browning, K.P. Barr; *Periodic 10K metal hydride sorption cryocooler system*; Proc. 24th Int. Conf. on Environmental Systems and 5th European Symposium on Space-Environmental Control Systems, Friedrichshafen, 1994.
- [14] Y. Matsubara, Y. Komazaki, M. Nagel, T. Amaiwa, S. Suda; *Development of Metal Hydride Air Conditioner for Industrial Use*, Proc. 17th Fall Meeting of the Society of

- Chemical Engineers of Japan, 1983.
- [15] M. Ron; *A Hydrogen Heat Pump as a Bus Air Conditioner*, J. Less-Common Met., 104 (1984), 259.
 - [16] M. Ram Gopal, S. Srinivasa Murthy; *Design and performance of a metal hydride air-conditioner*; Int. J. Energy Research, 1/1997, 55-67.
 - [17] T. Imoto, T. Yonesaki, S. Fujitani, I. Yonezu, N. Hiro, K. Nasako, T. Saito; *Development of an F-Class Refrigeration System using Hydrogen Absorbing Alloys*, Int. J. Hydrogen Energy 21 (1996) N6, 451.
 - [18] Z. Dehouche, J. Goyette, T.K. Bose, S.G. Sankar; *Prototype à hydrure métallique pour la climatisation de l'air*, Institute de recherche sur l'hydrogene, Proc. 65e Congrès de l'Acfas, 1997.
 - [19] Römpf Chemie Lexikon, CD-Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1995.
 - [20] G. Alefeld et al.; *Untersuchung fortgeschrittener Absorptionswärmepumpen*, Forschungsbericht, BMFT Forschungsvorhaben No. 03 E-8552-A, 1992.
 - [21] K. Stephan; *Working substances for absorption heat pumps and transformers*, Heat Pump Fundamentals, M. Nijhoff Publ. The Hague-Boston-London, 1983, 374-387.
 - [22] K.E. Herold, R. Radermacher, S.A. Klein; *Absorption Chillers and Heat Pumps*, CRC Press, 1996.
 - [23] M. Flamensbeck, P. Riesch, F. Summerer, F. Ziegler, G. Alefeld; *A cost effective absorption chiller with plate heat exchangers using water and hydroxides*, J. Applied Thermal Engineering, 18 (1998) N6, 413.
 - [24] M. Schmitt; *Dynamisches Verhalten von Absorptionswärmesensoren am Beispiel einer mit NaOH-H₂O betriebenen Anlage*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1996.
 - [25] M. Groll; *Solid sorption machines for cfc-free generation of heat and cold (an overview)*, Proc. First ISHMT-ASME Heat & Mass Transfer Conf., Bombay, 1994.
 - [26] M. Groll, A. Isselhorst; *Solid Sorption Machines: A contribution to clean energy technology*, Proc. Int. Conf. on Energy and Environment, Shanghai, 1995.
 - [27] S.V. Shelton, W.J. Wepfer, D.J. Miles; *Ramp Wave Analysis of the Solid Vapor Heat Pump*, Int. J. Energy Research, 112, 69-78, 1990.
 - [28] S. Eichengrün, E. Winter; *Zeolith-Wasser-Adsorptionskälteaggregate*, Luft- und Kältetechnik, 3/1994.
 - [29] P. Maier-Laxhuber; *Sorptionswärmepumpen und Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar*

- Zeolith-Wasser*, Dissertation, Universität München, 1983.
- [30] G. Cacciola, G. Restuccia, G.H.W. van Benthem; *Influence of the adsorber heat exchanger design on the performance of the heat pump system*, J. Applied Thermal Engineering, 19 (1999), 255.
- [31] T. Zanifé, F. Meunier; *Experimental results of a zeolite water heat pump installed in a slaughter house*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 12 (1992) N2,131.
- [32] F. Meunier; *Theoretical performances of solid adsorbent cascading cycles using the zeolite -water and active carbon-methanol pairs, four case studies*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 6 (1986) N6, 491.
- [33] A. Michel; *Realisierbarkeit eines monovalenten Zeolith/Wasser-Wärmepumpen Speichergerätes*, HLH 9/1984, 227.
- [34] S. Zech; *Kühlschrank mit solarem Antrieb*, Luft- und Kältetechnik, 12/1995, 559-561.
- [35] S. Sami, P. Tuley; *Analysis of zeolite adsorption cycle using air-cooled heat exchangers*, Proc. Symp. Solid Sorption Refrigeration, Paris 1992.
- [36] H. Gentner, E.R.F. Winter, R. Höppler; *Zeolith/Wasser oder R134a für Pkw- Klimatisierung?*, Luft- und Kältetechnik 6/1994, 288-293.
- [37] R.E. Critoph; *Forced convection enhancement of adsorption cycles*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 14 (1994) N4, 343.
- [38] E. Passos, F. Meunier, J. C. Gianola; *Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 6 (1986) N3, 259.
- [39] R.E. Critoph; *Forced convection adsorption cycles*, J. Applied Thermal Engineering, 18, (1998) N9-10, 799.
- [40] R. E. Critoph; *Performance limitations of convective thermal wave adsorption cycles*, J. Applied Thermal Engineering, 16 (1996) N5, 429.
- [41] L.L. Vasiliev et al.; *New Solar Solid Sorption Refrigerator*; Proc. Symp. 3rd Int. Seminar on Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Minsk, 1997, 24.
- [42] C. Hindenburg, H.-M. Henning, Th. Erpenbeck; *Kühlen mit Luft - Solare sorptionsgestützte Klimatisierung mit Feststoffsorbentien*, Sonnenenergie 1, 1999, 39.
- [43] U. Busweiler; *Klimatisieren mit "Desiccant Cooling" im praktischen Einsatz*, Workshop "Solar unterstützte Klimatisierung von Gebäuden mit Niedertemperaturverfahren", Freiburg, 1995.
- [44] B. H. Kang, A. Kusnetsov; *Thermal modelling and analysis of a metal hydride chiller*

- for air-conditioning*; Int. J. Hydrogen Energy, 8/1995, 665.
- [45] M. Groll, A. Isselhorst, M. Wierse; *Metal hydride devices for environmentally clean energy technology*; Int. J. Hydrogen Energy, 6/1994, 507.
- [46] M. Groll, A. Isselhorst; *Metal hydride machines for generation of heat and cold*, Proc. Symp. Solid Sorption Refrigeration, Paris, 1992.
- [47] R. Werner, M. Groll; *Two-stage metal hydride heat transformer laboratory model; Results of reaction bed tests*; J. Less-Common Metals, 9/1991, 1122.
- [48] K.P. Tyagi; *Ammonia-salts vapour absorption refrigeration systems*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 3 (1984) N6, 427.
- [49] B. Spinner; *Les transformateurs thermochimiques à ammoniac*, Proc. Symp. Solid Sorption Refrigeration, Paris, 1992.
- [50] P. Neveu, N. Mazet, M. Lebrun, S. Mauran, B. Spinner; *Chemical heat pumps based on chloride salts and ammonia. Theoretical and practical performances in cold and/or heat production*, Proc. Int. Absorption Heat Pump Conference '91, Tokyo, 1991.
- [51] J. Trudel, S. Hosatte, M. Ternan; *Solid-gas equilibrium in chemical heat pumps: the NH₃-CoCl₂ system*, J. Applied Thermal Engineering, 19, (1999), 495.
- [52] V. Goetz, B. Spinner, E. Lepinasse; *A solid-gas thermochemical cooling system using BaCl₂ and NiCl₂*, J. Energy, 22, (1997), N1, 49.
- [53] L. Vasiliev, D. Nikanpour, A. Antuh, K. Snelson, L. Vasiliev jr., A. Lebru; *Multisalt-Carbon chemical Cooler for Space Applications*, Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf., München, 1999, pp578-583.
- [54] J.J. Reilly, J.R. Johnson; *Metal hydride slurries*, Proc. Int. Workshop on Metal Hydrides for Hydrogen Storage, Purification and Thermodynamic Devices, Stuttgart, 1988.
- [55] M. Furutera, T. Origane, T. Sawada, Y. Kunugi, T. Kashiwagi, T. Takei, M. Aizawa, H. Mori; *Advanced Absorption Heat Pump Cycles*; Proc. Ab-Sorption Heat Pump Conf. Montreal, 1996.
- [56] D.W. Sun; *Thermodynamic analysis of the operation of two stage metal hydride heat pumps*; J. Applied Energy, 5/1996, 29.
- [57] A. Isselhorst, M. Groll; *Two-stage metal hydride heat transformer laboratory model*, J. Alloys and Compounds, 12/1995, 888.
- [58] M. Groll, A. Isselhorst; *Entwicklung eines zweistufigen Metallhydrid-Wärmetransformators zur Abwärmenutzung und Entwicklung industrieller Verfahren zur kostengünstigen Herstellung der Metallhydride*. Forschungsbericht KE5-FB-1415, 1995.

- [59] D.W. Sun, M. Groll, R. Werner; *Selection of alloys and their influence on the operational characteristics of a two-stage metal hydride heat transformer*; J. Heat Recovery Systems & CHP, 12, (1992), 49.
- [60] R. Werner; *Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Metallhydridwärmeformators*, Dissertation, Univ. Stuttgart, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 19, Nr. 66, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- [61] M. Nagel; *Untersuchung des Betriebsverhaltens einer periodisch mit Metallhydriden arbeitenden Kältemaschine*, Dissertation, Univ. Stuttgart, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 19, Nr. 37, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989;
- [62] M. Ram Gopal; *Thermodynamic and Heat Transfer Studies on Metal Hydride Heat Pumps and Heat Transformers*, PhD Thesis, Indian Institute of Technology, Madras, 1996.
- [63] E. Fromm, E. Gebhard (eds.); *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [64] G. Friedlmeier; *Charakterisierung von Hochtemperaturmetallhydriden auf Magnesiumbasis*; Dissertation, Univ. Stuttgart, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Nr. 466, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [65] L. Schlapbach; *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [66] A. Isselhorst; *Dynamik gekoppelter Metallhydrid-Reaktionsbetten*, Dissertation, Univ. Stuttgart, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 306, VDI -Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [67] E. Willers; *Joule2-Projekt JOU2-CT445, 2. Zwischenbericht*, 1996.
- [68] E. Willers, M. Groll; *Evaluation of metal hydride machines for heat pumping and cooling applications*; Int. J. Refrigeration, 22, 1999 47-58.
- [69] S. Suda, Y Komazaki, H. Narasaki, M. Uchida; *Development of a double stage heat pump. Experimental and analytical surveys*; J. Less-Common Metals, 9/1991, 1092.
- [70] E. Willers, M. Groll; *The Two-Stage Metal Hydride Heat Transformer*; Int. J. Hydrogen Energy, 24, 1999, 269.
- [71] H. Klein, M. Groll; *New Sorption Systems for Air Conditioning in Buildings, Joule 3-Projekt, 2. Zwischenbericht JOE3-CT98-0055*, 2000.
- [72] G.G. Libowitz, K.T. Feldman, C. Stein; *Thermodynamic properties of metal hydrides for a novel heat pump configuration*, Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems- Fundamentals and Applications, Les Diablerets, 1996.
- [73] G.Lloyd, K.J. Kim, A. Razani, K.T. Feldman, Jr., T.R. Way; *Cooling power/efficiency*

- diagrams for a compressor-driven metal hydride heat pump*, ASHRAE Transactions V103, Pt.1, 1997.
- [74] K.J Kim, K.T. Feldman Jr., G. Lloyd, A. Razani; *Compressor driven metal hydride heat pumps*, J. Applied Thermal Engineering, 17, 1997, 6, 251-260.
- [75] P. Satzger, T. Berlitz, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner; *Improvement of Energy Efficiency of Cascading Sorption Machines*, Proc. Ab-Sorption Heat Pump Conf. Montreal, 1996.
- [76] P. Meyer; *Couplage de deux systèmes thermodynamiques: transformateur chimique et caloduc*, Dissertation, Université de Perpignan, 1994.
- [77] D. Stitou, N.Mazet, B.Spinner; *Experiments on a direct gas fired thermochemical Pilot: Continuous and Simultaneous Production of Cold and Heat at High Temperature Level*, Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf., München, 1999.
- [78] M. Pons, D. Laurent, F. Meunier; *Experimental temperature fronts for adsorptive heat pump applications*, J. Applied Thermal Engineering 16(1996) N5, 395.
- [79] N. Ben Amar, L. M. Sun, F. Meunier; *Numerical Analysis of adsorptive Temperature Wave regenerative Heat Pump*, J. Applied Thermal Engineering, 16 (1996) N5, 405.
- [80] U Rockenfeller, L Kirol; *Continuous constant pressure staging of solid vapour compound reactors*, Internationales Patent Nr. WO 91/07627, 1991.
- [81] K. Stephan, F. Mayinger; *Thermodynamik, Band1: Einstoffsysteme, 14. Auflage*, Springer, Berlin, 1992.
- [82] F. Meunier; *Joule2-Projekt JOU2-CT445, 2. Zwischenbericht*, 1996.
- [83] D. Tchernev, D. Emerson; *Closed Cycle Zeolite regenerative Heat Pump*, J. Solar Engineering, 1989, 347-351.
- [84] S. Lowatscheff; *Diplomarbeit, IKE, Univ. Stuttgart*, 1996.
- [85] Daimler-Benz AG; *Broschüre über die Wasserstofffahrzeugflotte von Daimler-Benz in Berlin*, 1982.
- [86] M. Ron, E. Bershadsky, Y. Josephy; *The Thermal Conductivity of Porous Metal Matrix Hydride Compacts*, J. Less-Common Metals, 172-174(1991) 1138.
- [87] M. Groll; *Reaction Beds for Dry Sorption Machines*, J. Heat Recovery Systems & CHP, 13 (1993) N4, 341.
- [88] A. Nonnenmacher, M. Groll; *Reaction Velocity and Mass Transfer Characteristics of Metal-Hydrogen Reactions in Simple Reaction Beds*; Proc. Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides, Toba, 1982.

- [89] D. Bieltz; *Zyklustests und Analyse von Sorptionsreaktoren mit Graphitmatrix-Metallhydridpellets*; Diplomarbeit, IKE, Univ. Stuttgart, 1999.
- [90] T. Delloero, Ph. Touzain; *A Chemical Heat Pump using Carbon Fibers as Additive. Part II: Study of Constraint Parameters*, J. Applied Thermal Engineering, 19 (1999), 1001.
- [91] T. Delloero, D. Sarneo, Ph. Touzain; *A Chemical Heat Pump using Carbon Fibers as Additive. Part I: Enhancement of Thermal Conduction.*, J. Applied Thermal Engineering, 19 (1999), 991.
- [92] E. Bershadsky, Y. Josephy, M. Ron; *Permeability and Thermal Conductivity of Porous Metallic Matrix Hydrides Compacts*, J. Less-Common Metals, 153 (1989) 65.
- [93] T. Saito, R. Suzuki, M. Abe; *Properties of FeTi Sintered Pellet Compacted with Copper Powder*; Proc. Int. Mtg. on Adv. Mats, Vol2. pp.143-148, 1989.
- [94] E. Hahne, J. Kallweit; *Thermal Conductivity of Metal Hydrid Materials for Storage of Hydrogen: Experimental Investigation*, Int. J. Hydrogen Energy, 23 (1998) N5, 107.
- [95] Fa. Solutia; *Produktinformation Thermoöl ADX10*, 1998.
- [96] Fa. Endress und Hauser; *Produktinformation Durchflussmesser*, 1991.
- [97] Fa. Kobold; *Produktinformation Peltonturbinendurchflussmesser*, 1995.
- [98] H. Klein, E. Willers; *Programmdokumentation des Steuerprogramms für die Multi-Hydrid Thermal-Wave Heiz-Kühlanlage*, IKE, Univ. Stuttgart, 1997.
- [99] E.H. Schlünder et al.; *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- [100] *VDI-Wärmeatlas*; 7.Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [101] *Dubbel, Taschenbuch des Maschinenbaus*, 18. Auflage, Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg/ New York, 1994.

A Anhang

A.1 Berechnung der Leistungszahl

Die Berechnung der Leistungszahl für Kälteerzeugung (Coefficient of Performance, *COP*) sowie der Leistungszahl für Wärmepumpenbetrieb (Coefficient of Amplification, *COA*) findet auf geringfügig andere Weise statt als bei konventionellen Systemen. Für alle Kältemaschinen bzw. Wärmepumpen ist der *COP* definiert durch

$$COP = \frac{\text{Nutzkälte}}{\text{Antriebswärme}} \quad (\text{A.1})$$

bzw. der COA durch

$$COA = \frac{\text{Nutzwärme}}{\text{Antriebswärme}} \quad (\text{A.2})$$

Prinzipbedingt werden diese Wärmen im Multi-Hybrid-Thermal-Wave Konzept nicht in den Reaktionsbetten umgesetzt, sondern in den Wärmetauschern. Dies ist besonders wichtig, da durch den internen Multi-Effekt die zur Desorption eines Reaktionsbettes notwendige zuzuführende Wärmemenge beträchtlich verringert wird, andererseits kann die durch Desorption der NT-Hydrate erzeugte Kälte nicht komplett genutzt werden, da nicht die gesamte im Reaktionsbett erreichte Temperaturspreizung des Wärmeträgers in dem Nutzwärmetauscher genutzt wird. Da ebenfalls prinzipbedingt der Massenstrom der Wärmeträger in den Kreisläufen exakt dosiert werden muss, um eine möglichst große Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt des Wärmeträgers in dem Reaktionsbett zu gewährleisten, ist damit die Wärmemenge, die im Wärmetauscher übertragen wird, definiert.

Die in den Wärmetauschern umgesetzte Wärme wird ausgedrückt durch

$$\dot{Q}_{WT} = \dot{m} c_p (T_{\text{Austritt}} - T_{\text{Eintritt}}) \quad (\text{A.3})$$

Für die Wärmetauscher *WT1* bis *WT4* gemäß **Abb.10** ergeben sich die die in der **Tabelle A1** gezeigten Werte.

Tabelle A1: Ein- und Austrittstemperaturen der Wärmetauscher

	Bezeichnung Eintrittstemperatur	Temperatur	Bezeichnung Austrittstemperatur	Temperatur
WT1	$T_{\text{Antrieb,I,min}}$	145°C	$T_{\text{Antrieb,I,max}}$	220°C
WT2	$T_{\text{Heiz,I,max}}$	95°C	$T_{\text{Heiz,I,min}}$	30°C
WT3	$T_{\text{Heiz,II,max}}$	60°C	$T_{\text{Heiz,II,min}}$	35°C
WT4	$T_{\text{Kühl,I,min}}$	5°C	$T_{\text{Kühl,I,max}}$	20°C

Für die Berechnung der Betriebsparameter unter Nennbedingungen ist daher zunächst der Massenstrom von Belang, der durch die Reaktionsbetten gepumpt werden muss. Zu einer ersten Abschätzung der Wärmeträgermenge, die während eines Halbzyklusses durch das desorbierende Reaktionsbett gepumpt werden muss, werden die thermischen Massen der Hydride sowie der Reaktionsbettstrukturen, ein Faktor für die interne Wärmerückgewinnung zwischen beiden Halbzyklen, die Reaktionsenthalpien pro Mol desorbierten Wasserstoffs sowie die Molmengen des zu desorbierenden Wasserstoffs mit einbezogen. Hieraus errechnen sich die insgesamt einzubringenden Wärmemengen zu

$$Q_{\text{Desorption}} = \sum_{i=1}^{\text{AnzahlHydride}} n_i \Delta H_i + (1 - \Phi) m_{\text{RB}} c_{p,\text{RB}} \Delta T \quad (\text{A.4})$$

Für die Absorption erfolgt die Berechnung für die abzuführende Wärme auf gleiche Art. Die Wärmeträgermasse, die während des Halbzyklusses in dem jeweiligen Kreislauf I oder II durch das desorbierende Reaktionsbett gepumpt werden muss, ergibt sich zu

$$m_{\text{Wärmeträger}} = \frac{Q_{\text{Desorption}}}{c_p (T_{\text{Eintritt}} - T_{\text{Austritt}})} \quad (\text{A.5})$$

Die zur Desorption notwendige Wärme wird durch die thermischen Massen verringert oder erhöht, abhängig vom Vorzeichen von ΔT . ΔT ist positiv, wenn die vorhergehende Absorption bei niedrigerer Temperatur stattfindet (d.h. im HT-Reaktionsbett) und negativ, wenn die Absorption bei höherer Temperatur stattfindet (d.h. im NT-Reaktionsbett).

Sowohl die Wärmemenge $Q_{\text{Desorption}}$ als auch die Wärmeträgermasse $m_{\text{Wärmeträger}}$ gelten für den gesamten Zyklus und können in 2 Teilmengen unterteilt werden, die erste Teilmenge beinhaltet die entsprechenden Werte der Wärmerückgewinnung und die zweite Teilmenge beinhaltet die

reine Desorption der Hydride. Entsprechend ergibt sich so auch ein von der jeweiligen Phase abhängiges Massenstromverhältnis des Wärmeträgers in beiden Kreisläufen.

Nach vollständigem Abschluss der internen Wärmerückgewinnung ergibt sich für die dann folgende Betriebsphase

$$Q_{Desorption} = \sum_{i=1}^{AnzahlHydride} n_i \Delta H_i \quad (\text{A.6})$$

sowie

$$m_{Wärmeträger} = \frac{Q_{Desorption}}{c_p (T_{Eintritt} - T_{Austritt})} \quad (\text{A.7})$$

Analoges gilt auch für das absorbierende Reaktionsbett.

Der gesamte COP kann in guter Näherung abgeschätzt werden, wenn die nach **Gl.A.4** und **A.5** ermittelten, während des gesamten Zyklusses umgesetzten Wärmeträgermassen mit den in den Wärmetauschern voraussichtlich erreichten Temperaturänderungen ins Verhältnis gesetzt werden.

$$COP = \frac{m_{Wärmeträger,II} c_{p,II} (T_{Kühl,II,max} - T_{Kühl,II,min})}{m_{Wärmeträger,I} c_{p,I} (T_{Antrieb,I,max} - T_{Antrieb,I,min})} \quad (\text{A.8})$$

Für Maschinenschemata mit einem Verdampfer und einem Kondensator steht im Zähler von **Gl. A.8** dann die direkt in dem Verdampfer umgesetzte Wärmemenge.

$$COP = \frac{n_{H_2} \Delta H}{m_{Wärmeträger,I} c_{p,I} (T_{Antrieb,I,max} - T_{Antrieb,I,min})} \quad (\text{A.9})$$

Die zwischen einem zylindrischen Reaktionsbett und dem Wärmeträger übertragene Wärme kann nach [99] errechnet werden als

$$\dot{Q} = \pi L k \Delta T \quad (\text{A.10})$$

Abhängig von der treibenden Temperaturdifferenz, die durchschnittlich zwischen dem Wärmeträger und der geometrischen Schwerelinie des Reaktionsbettes herrscht, kann die Zykluszeit bei einem gegebenen Wärmedurchgangskoeffizienten k mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden, über die in Verbindung mit den Gesamtmassen die Massenströme ermittelt werden können.

Hieraus ergeben sich die durchschnittlichen Wärmeträgermassenströme.

Dabei ist der Wärmedurchgangskoeffizient k wie folgt definiert:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i d_i} + \sum_j \frac{1}{2 \lambda_j} \ln \frac{D_j}{d_j} + \frac{1}{\alpha_a d_a}} \quad (\text{A.11})$$

Die mittlere treibende Temperaturdifferenz ΔT_{av} zwischen Wärmeträger und Reaktionsbett kann näherungsweise durch die NTU-Zahl abgeschätzt werden

$$\Delta T_{av} = \frac{T_{\text{Eintritt}} - T_{\text{Austritt}}}{NTU} \quad (\text{A.12})$$

mit

$$NTU = \frac{\alpha_{\text{gesamt}} A_{\text{gesamt}}}{\rho c_p \dot{V}} \quad (\text{A.13})$$

Nach **Gl.A.13** ist die NTU-Zahl bei einem sehr engen Ringspalt relativ hoch, da mit einem sehr geringen Volumenstrom ein guter Wärmeübergang erreicht werden kann.

Das Verwenden der Hydridtemperaturen an Eintritt und Austritt anstelle der Wärmeträgertemperaturen führt in guter Näherung zur mittleren treibenden Temperaturdifferenz.

Die Betrachtung der Wärmebilanz eines einzelnen Reaktionsbettes ist recht einfach. Unter Einbeziehung eines gekoppelten Reaktionsbettes, das ebenfalls von einem Wärmeträger umströmt wird, werden die Zusammenhänge komplexer. Die sich bei dieser Art der Auslegung ergebenden Ungenauigkeiten sind gering, da lediglich durch die temperaturabhängigen Größen Wärmeleitfähigkeit und Viskosität die Reynoldszahlen und damit der Wärmeübergang schwach verändert werden. Wird in beiden Kreisläufen derselbe Wärmeträger verwendet, ist die treibende Temperaturdifferenz vergleichbar, bei der Wahl von Öl bzw. Wasser in den Kreisläufen ergibt sich auf Seiten des Ölkreislauf eine größere treibende Temperaturdifferenz, da der äußere Wärmeübergang deutlich schlechter ist als der von Wasser bzw. Wasser/Glykol.

Eine Vergrößerung der treibenden Temperaturdifferenz trägt zu einer schlechteren Leistungszahl bei, da - zumindest im stationären Betrieb - diese größeren Temperaturdifferenzen in jedem der 4 beteiligten Reaktionsbetten und damit auch der Wärmetauscher wirksam werden.

A.2 Berechnung des Wärmeübergangs im Ringspalt

Bei dem Ringspalt in den Reaktionsbetten handelt es sich mit guter Näherung um einen konzentrischen Ringspalt, der hydraulische Durchmesser ist daher

$$d_h = d_a - d_i \quad (\text{A.14})$$

mit d_a als Innendurchmesser des Aussenrohres und d_i als Aussendurchmesser des Innerrohres. Die dimensionslosen Kenngrößen sind definiert als [100]

$$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda} \quad (\text{A.15})$$

sowie

$$Re = \frac{w d_h}{\nu} \quad (\text{A.16})$$

mit auf die mittlere Fluidtemperatur bezogenen Stoffwerten.

Unter idealisierten Bedingungen wird die Wärme an das im Ringspalt strömende Fluid vom Innenrohr übertragen, wobei das Aussenrohr wärmegeklämt ist. In erster Näherung ist diese Annahme zulässig. Für diese Konfiguration und die in **Gl. A.16** errechnete Reynoldszahl gilt die Näherungsgleichung für die Nusseltzahl

$$Nu_{1,i} = 3.66 + 1.2 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{0.8} \quad (\text{A.17})$$

Da beide Durchmesser fast gleich sind, ergibt sich so ein Wert von $Nu \approx 4.8$.

Mit den entsprechenden Stoffwerten des Thermoöls Solutia ADX10 und von Wasser bzw. Wasser-Glykol ergeben sich die in der **Tabelle A2** dargestellten Wärmeübergangskoeffizienten.

Tabelle A2: Berechnete Wärmeübergangskoeffizienten von Öl und Wasser/Glykol im Ringspalt

	Wasser	Wasser/Glykol 90/10	Öl
α [W/m ² K]	3070	ca.2800	576

A.3 Berechnung des Wärmeübergangs von der Schüttung an die Reaktionsbettwand

Der Wärmeübergangskoeffizient α_{WP} zwischen einer als eben angenommenen Wand und einem kugelförmigen Partikel berechnet sich nach [101] zu

$$\alpha_{WP} = \frac{4 * \lambda_g}{d_p} * \left[\left(1 + \frac{2 * (1 + \delta)}{d_p} \right) * \ln \left(1 + \frac{d_p}{2 * (1 + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.18})$$

mit der modifizierten freien Weglänge l

$$l = 2 * \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} \frac{\lambda_g}{p \left(2 c_{p,g} - \frac{R}{M} \right)} \quad (\text{A.19})$$

Der Akkomodationskoeffizient γ hat nach [101] für Wasserstoff bei einer Temperatur von 300K einen Wert von $\gamma=0.2$. Die Temperaturabhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten ist bei Metallhydriden in dem betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar. Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wand und Schüttung α_{WS} muss noch der Flächendeckungsgrad ϕ der Wandfläche berücksichtigt werden. Für regellose Schüttungen kann ein Wert von ungefähr $\phi=0.8$ angenommen werden [99]. Damit ergibt sich für α_{WS} :

$$\alpha_{WS} = \phi * \alpha_{WP} + (1 - \phi) \frac{\frac{2 * \lambda_g}{d_p}}{\sqrt{2} + \frac{2 * (1 + \delta)}{d_p}} + \alpha_{rad} \quad (\text{A.20})$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite von **Gl.A.20** berücksichtigt die Wärmeleitung von der Wand an die zweite Partikellage [99]. Von der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α_{rad} infolge Strahlung kann in diesem Fall abgesehen werden, da die Temperaturdifferenzen im Metallhydrid zu gering sind. Es besteht eine starke Druckabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_{WS} für glatte Partikel mit dem Durchmesser d . Der Wärmeübergang ist bei kleinen Partikeln sehr viel höher als bei großen Partikeln. Der α -Wert nimmt mit steigenden Druck zu und erreicht bei 4 bar wegen der sehr kleinen Partikelgrößen von 4 bis 8 μ m Werte zwischen 80 und 140 kW/m²K [89] für die verschiedenen Partikelgrößen, ist also auf keinen Fall ein die Reaktion begrenzender Faktor.

A.4 Unterteilung der Reaktionsbetten in Segmente

Die Einteilung der Reaktionsbetten, d.h. die Bestimmung der Länge jedes einzelnen Hydridbereiches, findet mit Hilfe des Van't Hoff-Diagramms, der daraus ermittelten Werte für Enthalpie und Entropie, der daraus abzuleitenden Temperaturen sowie der thermophysikalischen Eigen-

schaften der Wärmeträger statt. Zunächst wird anhand der in **Abb.21** gezeigten Plateaulängen die jeweils austauschbare prozentuale Wasserstoffmenge z für jedes Hydrid ermittelt. Im Zusammenhang mit der aus dem Van't Hoff-Diagramm entnommenen Temperaturdifferenz zum nächsten Hydrid sowie der durchschnittlichen molaren Reaktionsenthalpie dieses Hydrides $\Delta H_{Hyd,i+1}$, (s. **Tabelle 4**) läßt sich für eine bestimmte Wärmeträgermenge m die Sorption von n_i Mol Wasserstoff berechnen. Diese Wärmeträgermenge ist für das ganze Reaktionsbett dieselbe, da derselbe Wärmeträger an allen Hydriden vorbeiströmt. Für die Ermittlung der Wärmebilanzen gilt

$$n_{i,H_2} = \frac{m c_p \Delta T_{i,i+1}}{\Delta H_{Hyd,i+1}} \quad (\text{A.21})$$

Hierbei ist $c_{p,i-1}$ die temperaturabhängige Wärmekapazität des Wärmeträgers sowie $\Delta T_{i,j+1}$ die Temperaturdifferenz vom jeweiligen Ausgangspunkt zum nächsten Zielpunkt. Relevant sind hierbei die in **Tabelle 4** gezeigten Gleichgewichtstemperaturen zweier aufeinanderfolgender Hydride i und $i+1$ bei einer Beladung von 50%. Zusammen mit der maximalen prozentualen Austauschrate z , die der Länge des Plateaus in der jeweiligen KDI entspricht, sowie der maximalen Wasserstoffkonzentration im Hydrid x_{max} kann so die Molmenge h an Metallhydrid ermittelt werden, die benötigt wird, um die Referenzmasse m des Wärmeträgers aufzuheizen oder abzukühlen:

$$h_{Met,i} = \frac{2 n_{H_2,i}}{z x_{max}} \quad (\text{A.22})$$

Diese Rechnung wird für alle Hydride durchgeführt. Entsprechend der Schüttdichte ψ sowie der Dichte ρ und der Molmasse m_{met} der Hydridbildner wird nun eine Referenzlänge für jeden einzelnen Bereich errechnet:

$$l_i = \frac{h_{Met,i} m_{Met,i}}{\rho_i \Psi_i A} \quad (\text{A.23})$$

Zur Berechnung der Längensegmente der einzelnen Hydride werden alle Referenzabschnitte l_i aufaddiert und mit der Gesamtlänge L des zu befüllenden Reaktionsbettes ins Verhältnis gesetzt

$$\frac{\sum l_i}{L} = \epsilon \quad (\text{A.24})$$

Entsprechend diesem Verhältnis ϵ werden die errechneten Längen der Hydridsektoren entweder

gestaucht oder gestreckt. In gleichem Maße verändert sich die Referenzmasse des Wärmeträgers. Die sich ergebende Gesamtmasse ist die Wärmeträgermenge, die während eines Halbzyklusses durch das Reaktionsbett gepumpt werden muss.

Für die Auslegung der Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlage ergeben sich die in **Tab. A3** dargestellten Längen.

Tabelle A3: Berechnete Massen für die Hydride sowie Abschnittslängen in den Reaktionsbetten

	Länge, mm	Gewicht Hydrid, g
Hydrid 1	100	235
Hydrid 2	123	284
Hydrid 3	147	320
Hydrid 4	135	331
Hydrid 5	106	251
Hydrid 6	135	317
Hydrid 7	122	293
Hydrid 8	353	840
Hydrid 9	515	1000

Damit errechnet sich die Gesamtmasse an Hydrid zu 30.97 kg.

A.5 Experimentell bestimmte Wärmebilanzen

Die Erstellung einer kompletten Wärmebilanz ist komplex wegen der vielen quantitativ unbekanntem bzw. schwer messbaren Einflussparameter.

Dies sind insbesondere die Einflüsse

- des Verlustes an die Umgebung,
- der Vielzahl verschiedener Hydride in einem Bett und
- der unterschiedlichen Enthalpien von Absorption und Desorption
- der Veränderungen der Enthalpie als Funktion der Konzentration eines einzelnen Hydrides,
- der sensiblen Wärme des Wasserstoffs

A.5.1 Wärmebilanz unter Auslegungsbedingungen

Eine Wärmebilanz aufzustellen ist angesichts der unvollkommenen Temperaturmessungen, der Verluste an die Umgebung sowie der internen Massenrückgewinnung nicht einfach, da die Messtechnik die schnelle Reaktion bei einer Ventilöffnung nicht erfassen kann.

Daher werden zunächst in **Tabelle A4** die in den Reaktionsbetten und Wärmetauschern umgesetzten Wärmemengen dargestellt, ermittelt aus den gemessenen Massenströmen, Temperaturdifferenzen und den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Wärmeträger.

Tabelle A4: In den Wärmetauschern und Reaktionsbetten umgesetzte Wärmemengen, [kJ]

	<i>HT1</i>	<i>WT1</i>	<i>HT2</i>	<i>WT2</i>	<i>NT1</i>	<i>WT3</i>	<i>NT2</i>	<i>WT4</i>
Phase 1	-225,9	31,5	212,8	-18,3	-	-	-	-
Phase 2	-895,6	543,7	783,9	-432,0	548,5	-252,2	-586,4	290,2
Phase 3	178,1	38,9	-209,1	-7,8	-	-	-	-
Phase 4	542,2	404,0	-662,3	-283,9	-495,2	-236,7	486,3	245,6

In den Phasen (1 und 3) der internen Wärmerückgewinnung wird der NT-Kreis nicht durchpumpt, daher wird auch keine Wärme zu- oder abgeführt. Es gibt jedoch einen sehr schnellen Austausch von Wasserstoff. Die während der internen Massenrückgewinnung ausgetauschte Wasserstoffmenge kann wegen der schnellen Strömung durch das Messgerät nicht erfasst werden. Aufgrund der Erwärmung bzw. der Abkühlung der Reaktionsbetten um ca. 15K kann man davon ausgehen, daß etwa 4Mol Wasserstoff durch den Druckausgleich umgelagert werden. Weitere 63 Norm-l (Phase 1) bzw. 66 Norm-l (Phase3) werden während der normalen Wärmerückgewinnung ausgetauscht. Somit werden etwa 150 Norm-l oder 6.5Mol Wasserstoff während jeder internen Wärmerückgewinnung ausgetauscht.

Die ausgetauschte Wasserstoffmenge wird zwischen *HT1* und *NT1* gemessen. Hierbei wurden in Phase 2 ca. 17.7 Mol Wasserstoff, was etwa 395 Norm-l entspricht, ausgetauscht. In Phase 4 wurde mit 16 Mol weniger Wasserstoff ausgetauscht. Dies wird auch deutlich anhand der geringeren umgesetzten Wärmemengen und der kürzeren Zykluszeit. Die während eines Vollzyklusses ausgetauschte Wasserstoffmenge beträgt ca. 60 bis 65% der gesamten austauschbaren Wasserstoffmenge. Dies ist kein guter Wert, jedoch angesichts der steilen Plateauanstiegung von Hydrid 9 noch akzeptabel.

In allen Messungen zeigt sich ausnahmslos, daß das obenliegende HT-Reaktionsbett aufgrund der Anordnung in der Anlage deutlich höhere Wärmeverluste durch Konvektion als das untenlie-

gende, enger umbaute Reaktionsbett hat. Bei der Betrachtung der innerhalb eines Halbzyklusses umgesetzten Wärmemengen, also unter Ausschaltung von Massenstrommessfehlern, werden im oberen Reaktionsbett grundsätzlich um 3 bis 5% geringere Werte erreicht. Die auftretenden konvektiven Verluste liegen im Bereich von 50 bis 100kJ während eines Halbzyklusses von ca. 1000 bis 1300s. Dies entspricht Werten von ca. 40 bis 80W, was für ein Bündel Reaktionsbetten mit einer Gesamtoberfläche von über 0.4m² nicht viel ist. Die konvektiven Verluste auf der NT-Seite können vernachlässigt werden.

Der Einfluss der sensiblen Wärme des Gases kann auch beobachtet werden, wobei in den absorbierenden NT-Reaktionsbetten, die den Wasserstoff direkt von den gekoppelten HT-Reaktionsbetten bekommen, ohne dass er zusätzlich gekühlt wird, eine größere Absorptionswärme gemessen wird. Durch das Verschmieren mehrerer der in **Kap.4.4** angesprochenen Effekte ist es nicht möglich, eine genaue Zuordnung zu treffen, die mit heißem Wasserstoff umgesetzten Absorptionswärmen sind jedoch um ca. 5% größer als die mit gekühltem Wasserstoff umgesetzten Absorptionswärmen.

A.5.2 Wärmebilanz bei Betrieb unter Teillast

In **Tabelle A5** sind die aus den Messergebnissen berechneten Wärmeumsätze in den beiden Reaktionsbetten aufgelistet.

In dem Teillastbetrieb zeigen sich einige Unterschiede gegenüber dem Nennbetrieb, insbesondere wegen der länger dauernden internen Wärmerückgewinnung. Hierbei wird in den Phasen 1 und 3 annähernd die doppelte Wärmemenge umgesetzt wie unter Auslegungsbedingungen, ebenso wird annähernd die doppelte Wasserstoffmenge gemessen.

Tabelle A5: In den Wärmetauschern und Reaktionsbetten umgesetzte Wärmemengen, [kJ]

	<i>HT1</i>	<i>WT1</i>	<i>HT2</i>	<i>WT2</i>	<i>NT1</i>	<i>WT3</i>	<i>NT2</i>	<i>WT4</i>
Phase1	-400,2	29,9	387,8	-17,5	-	-	-	-
Phase2	-1159,9	977,7	1115,2	-933,0	601,2	-276,3	-695,5	370,7
Phase3	339,2	69,8	-367,1	-41,9	-	-	-	-
Phase4	843,5	948,9	-1071,4	-721,0	-624,5	-301,6	577,6	348,5

Im ersten Halbzyklus werden etwa 28 Mol Wasserstoff ausgetauscht, im zweiten wird mit ca. 31 Mol eine größere Wasserstoffmenge ausgetauscht. Die Diskrepanz zwischen den Wärmemengen

und der ausgetauschten Wasserstoffmenge kann zum Teil durch die im HT-Bett auftretenden internen Desorptionseffekte erklärt werden.

Durch die sehr langsamen Strömungsgeschwindigkeiten entwickelt sich ein relativ gut definierter Reaktionsbereich, der bewirkt, daß die Wärmeträgeraustrittstemperaturen aus den Reaktionsbetten sich nur wenig von den entsprechenden Hydridtemperaturen unterscheiden. Dies trägt zu einem höheren Wasserstoffaustauschgrad von beinahe 80% der maximalen Austauschmenge bei. Aufgrund der längeren Zykluszeiten sind die konvektiven Gesamtverluste ebenfalls höher, auch wenn die Reaktionsbettemperaturen etwas niedriger sind. Bei den Zyklen mit einer Dauer von über 2000s kann man mit bis zu 175kJ an Verlustwärme rechnen.

A.6 Übersicht über die Versuche

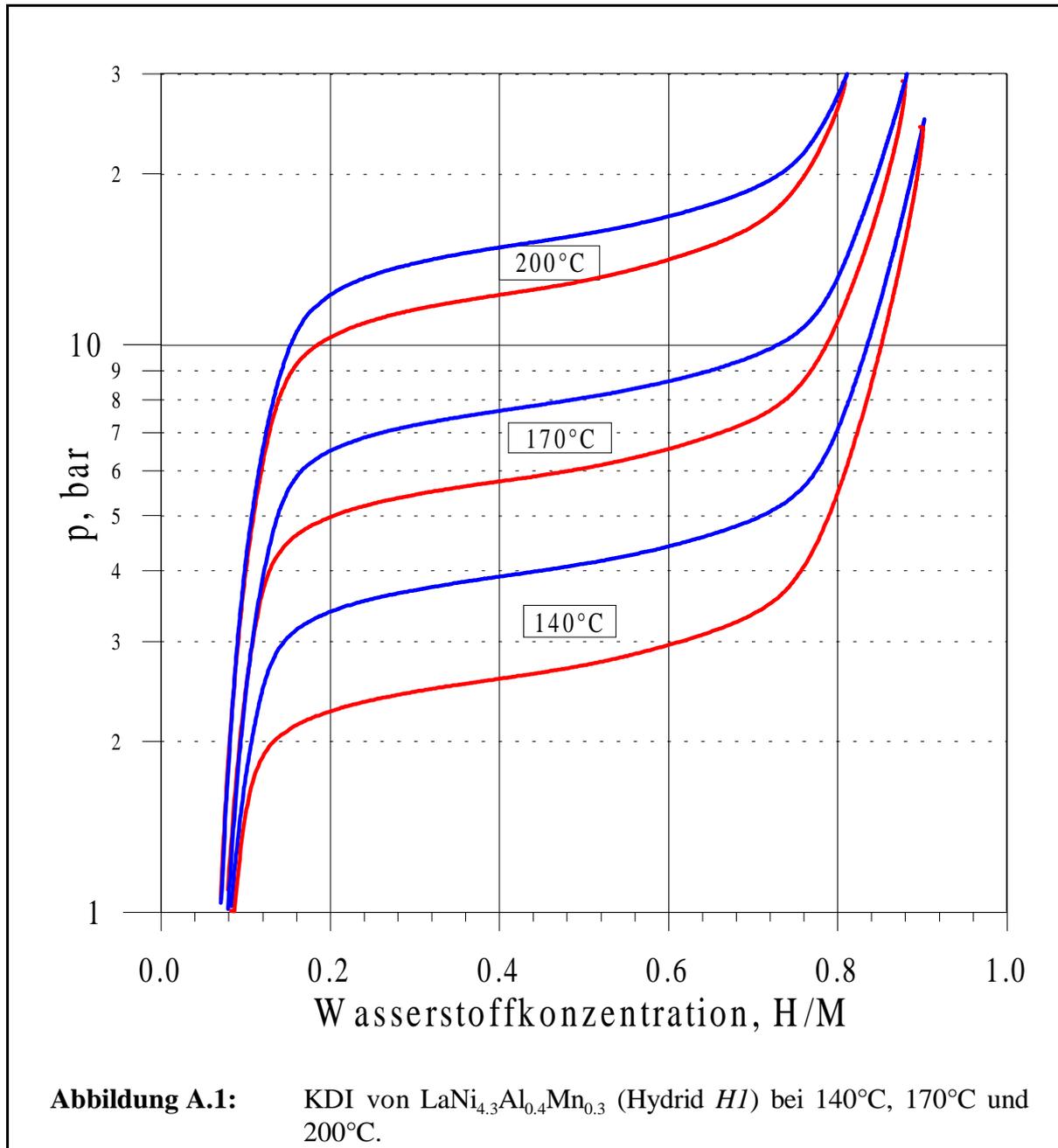
Nr.	Interne Wärmerückgewinnung	Interne Massenerückgewinnung	Maximaldruck, bar	Minimaldruck, bar	Nutztemperatur °C	Antriebstemperatur °C	Senktemperatur °C	Beladung
1	x		20	3.5	-10	230	20	100%
2	x		20	5	3	230	32	100%
3	x		20	3	-8	202	20	80%
4	x		19	2	-15	200	20	80%
Austausch eines HT-Reaktionsbettes								
Austausch Wärmeträgerflüssigkeit (Öl)								
5	x		8	1.5	0	215	30	40%
6	x		1	13	8	215	30	40%
7	x		13	1	1	230	30	40%
8			11	1	15	230	25/32	40%
9	x		12	1	2	230	25/32	40%
10	x		13	1.5	8	230	25/32	40%
11	x		14	2	0	230	25/32	50%
12	x		14	2	6	230	25/32	50%
13	x		8	2	14	230	30	50%
14			9	1	8	230	30	50%
15			10	2.5	12	230	30	50%
16			11	2.5	4	230	30	50%
17	x		10	2	14	230	27/30	50%

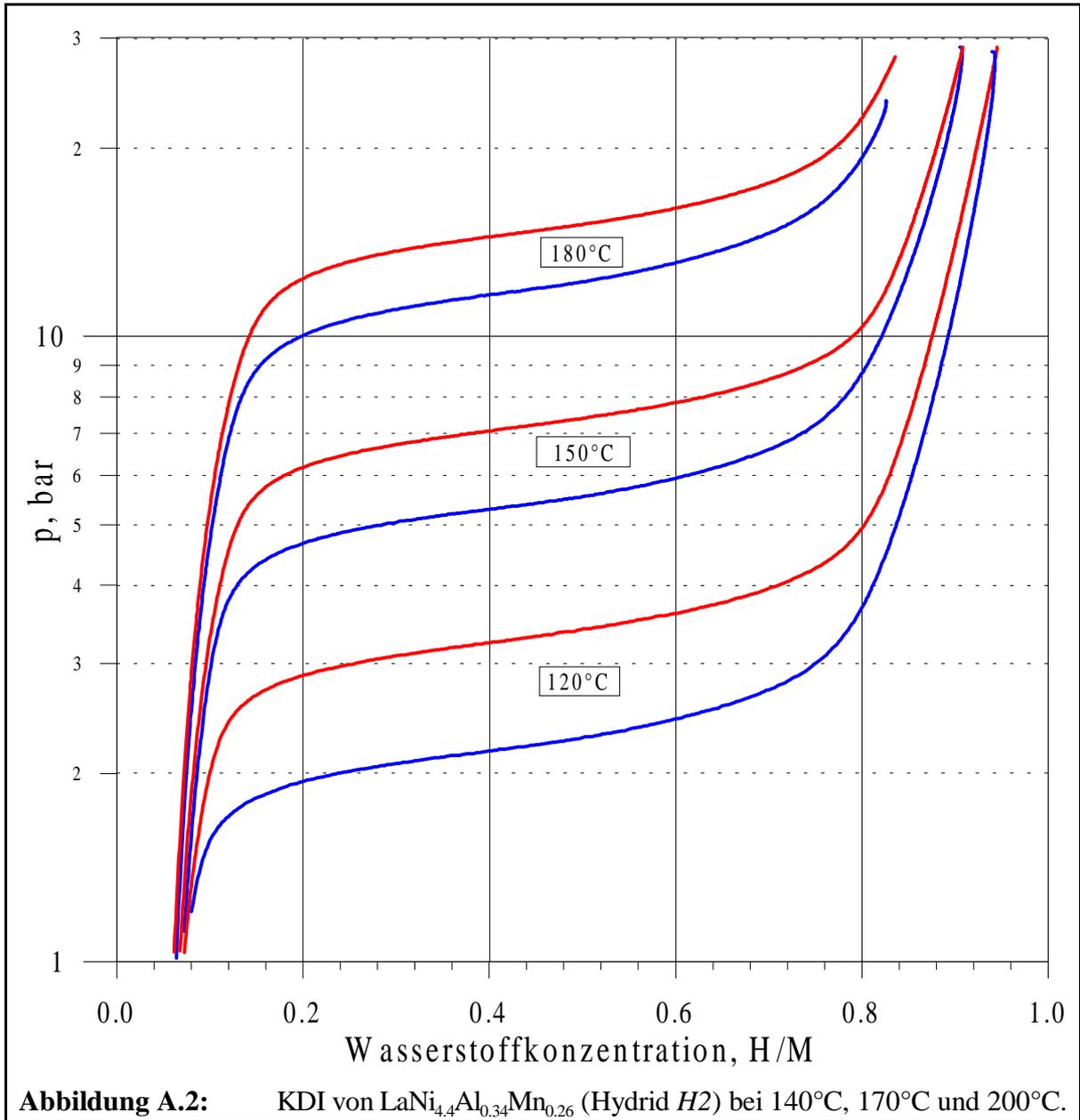
Austausch eines HT-Reaktionsbettes								
18	x		14	2	12.5	230	27/30	60%
19			15	3	10	230	27/30	60%
20	x		12	1.5	15	230	27/32	60%
21			16	2.5	12	230	27/32	60%
Austausch eines HT-Reaktionsbettes								
22	x		14	2	1	230	30/33	60%
23	x		16	3	-1	230	30/33	60%
24			15	3	12	230	30/33	60%
25	x		17	4	2	230	30/33	60%
26	x		17	3	5	225	30/33	70%
27	x		18	3.5	2	225	30/33	70%
28	x		21	4	-3	230	30	70%
29	x		18	3	3	230	30	70%
30	x		18	2.5	4	225	30/33	80%
31	x		18.5	4	2	225	30	80%
32	x		19	3	0	230	26/32	80%
33	x		20	4	-3	230	26/32	80%
34	x		20	3.5	1	220	36	90%
35	x		21	4	-2	220	35	90%
36	x		18.5	3.5	1	220	27/30	90%
37	x		20	4	-2	230	27	90%

38	x		20	3	-2	220	30	90%
39	x		20	3.5	-5	230	30	90%
40	x		20	4	-4	230	30/33	90%
41	x		20	4.5	-2	230	30/33	90%
42	x		20	4	0	230	27/30	90%
43	x		19	4	2	230	27/30	90%
44	x		20	4	-5	225	26/32	90%
45	x		18	4	0	225	26/32	90%
46	x		20	3	0	220	26/32	90%
47	x		20	3	-5	220	25/31	90%
48	x		20	5	-1	235	30	90%
49	x	x	20	5	-1	230	30	90%
50	x		20	5	-1	230	33	90%
51	x	x	20	5	-1	230	33	90%
52	x	x	21	4	0	240	32	100%
53	x	x	20	5	0	230	32	100%
54	x	x	20	5	0	230	32	100%
55	x	x	20	5	0	230	32	100%
56	x	x	20	6	6	220	33	100%
57	x	x	20	5	1	220	33	100%
58	x	x	17.5	2.5	-5	180	33	100%
59	x	x	18	2.8	-5	180	33	100%

A.7. KDI der verwendeten Hydride

Die nachfolgenden KDI wurden am IKE gemessen. Die Wasserstoffkonzentration wird häufig in H/M angegeben. Hierbei ist H die Anzahl der Wasserstoffatome, die absorbiert wurden und M die Anzahl der Metallatome (6 für AB₅-Hydride und 3 für AB₂-Hydride).





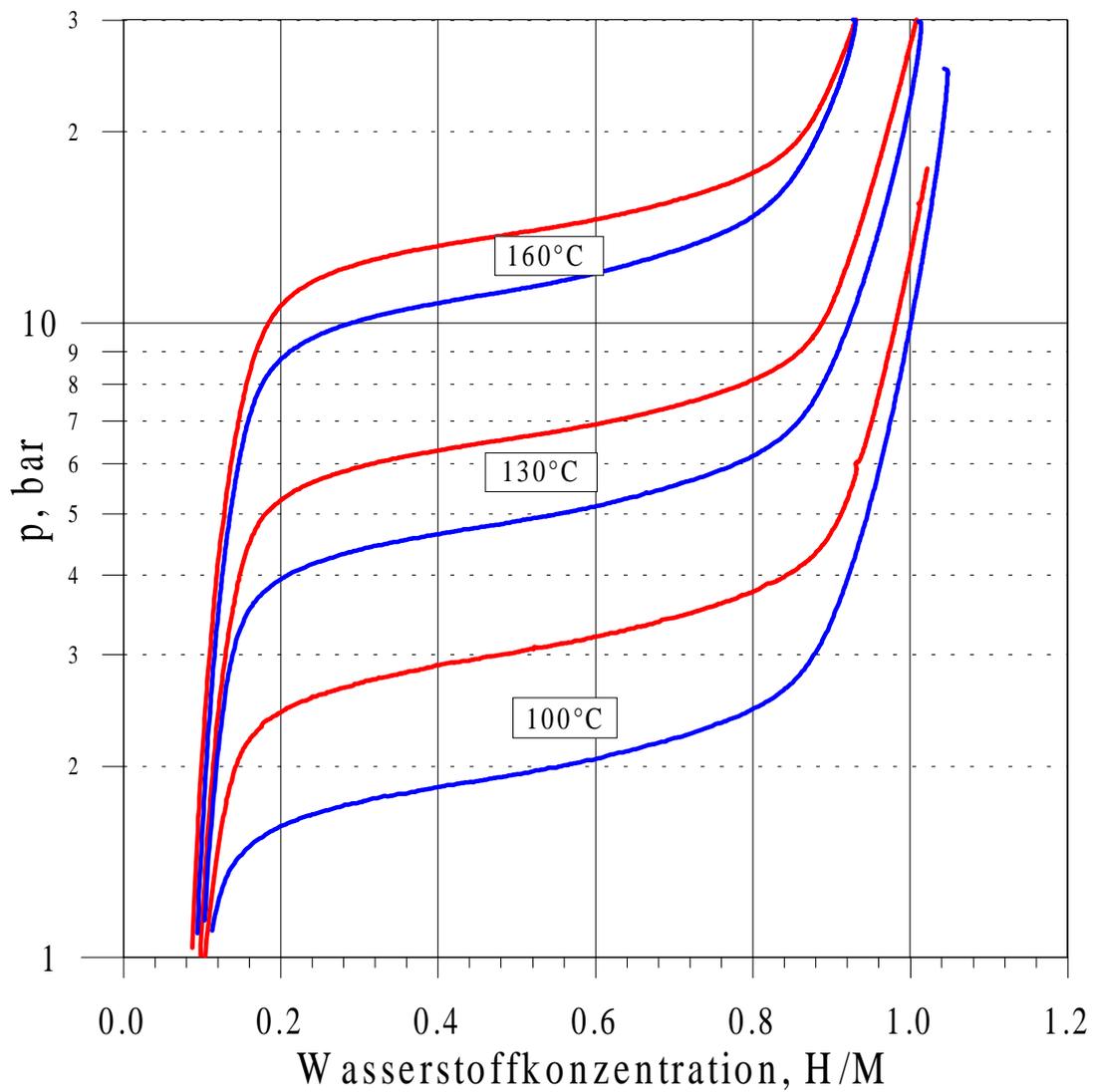


Abbildung A.3: KDI von LaNi_{4.5}Al_{0.29}Mn_{0.21} (Hydrid H₃) bei 100°C, 130°C und 160°C.

