

Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorptionsanlage zur Kälteerzeugung

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

Vorgelegt von

Hans-Peter Klein

aus Stuttgart

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

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2007

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart

2007

Für Ilona, Patrick und Henrik

Alles ist vielleicht nicht klar,
nichts vielleicht erklärlich
und somit, was ist, wird, war,
schlimmstenfalls entbehrlich.

Christian Morgenstern, Galgenlieder

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	viii
Liste der Abbildungen	xi
Liste der Tabellen	xiv
Kurzfassung	xv
Abstract	xv
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Hydridtechnologie	4
2.1 Metallhydride	4
2.2 Theorie der Metallhydridbildung	6
2.3 Thermochemisches Verhalten	9
2.3.1 Thermodynamik idealer Metall-Wasserstoff-Systeme	9
2.3.2 Thermodynamik realer Metall-Wasserstoff-Systeme	10
2.3.3 Zyklusstabilität	12
2.3.4 Oberflächeneigenschaften, verunreinigte Oberflächen und Aktivierung	12
2.4 Reaktionskinetik	13
2.4.1 Intrinsische Reaktionskinetik	14
2.4.2 Technische Reaktionskinetik	14
2.5 Anwendungen von Metallhydriden	15
2.5.1 Wasserstoffspeicherung	16
2.5.2 Thermochemische Energiespeicherung	16
2.5.3 Wasserstofftrennung, -reinigung und Isotopentrennung	16
2.5.4 Batterien	17
3 Wärmepumpen zur Kälteerzeugung	18
3.1 Wärmepumpen - Systematik und Prinzip	18
3.2 Sorptionswärmepumpen	20
3.2.1 Grundlagen	21
3.2.2 Funktionsprinzip	22
3.2.3 Mehrstufige Anlagen	24
3.3 Metallhydrid-Sorptionsanlagen zur Kälteerzeugung	25
3.3.1 Einfache Anlagentypen	25
3.3.2 Kombinierte Anlagentypen	32
3.3.3 Allgemeine Aspekte der Metallhydrid-Sorptionsanlagen	34
3.4 Kaskadensysteme	37

4	Ziel der Arbeit	40
4.1	Einführung	40
4.2	Theoretische Betrachtungen	41
4.2.1	Metallhydridanlagen als Bottoming Cycle	42
4.2.2	Metallhydridanlagen als Topping Cycle	42
4.2.3	Folgerungen	42
5	Die zweistufige Versuchsanlage	44
5.1	Konzeptentwicklung	44
5.1.1	Auswahl der Hydride	46
5.1.2	Auslegung und Berechnung	47
5.2	Aufbau	48
5.2.1	Reaktionsbetten	48
5.2.2	Gaskreislauf	51
5.2.3	Wärmeträgerkreisläufe	52
5.2.4	Messtechnik	55
6	Experimentelle Untersuchungen	56
6.1	Allgemeine Bemerkungen	56
6.2	Anfahrverhalten	58
6.2.1	Anfahren unter Nennbedingungen (Vortemperierung)	58
6.2.2	Anfahren aus dem kalten Zustand	63
6.2.3	Vergleich der beiden Strategien	70
6.3	Die Phase zwischen den Halbzyklen	70
6.3.1	Interne Wärmerückgewinnung	70
6.3.2	Wärmerückgewinnung für die Niedertemperaturhydride	71
6.3.3	Wärmerückgewinnung für das Hochtemperaturhydrid	75
6.3.4	Strategien der internen Wärmerückgewinnung	77
6.3.5	Wärmerückgewinnung bei zwei Reaktionsbetten pro Reaktor	80
6.3.6	Interne Massenrückgewinnung	83
6.4	Betrachtung eines Gesamtzykluses unter Nennbedingungen	86
6.4.1	Druck- und Temperaturverlauf der Metallhydride	86
6.4.2	Wärmeträgertemperaturen	94
6.4.3	Leistungscharakteristik der Anlage im Gesamtzyklus	99
6.5	Vergleich Experiment und Auslegung	102
7	Zusammenfassung und Ausblick	105
7.1	Zusammenfassung	105
7.2	Ausblick	107

Anhang	108
A.1 Periodensystem der Elementhydride	108
A.2 Einfache Metallhydridanlagen	109
A.3 Metallhydridanlagen als Bottoming Cycle in Kaskadensystemen	110
A.4 Metallhydridanlagen als Topping Cycle in Kaskadensystemen	111
A.5 Konzentrations-Druck-Isothermen und van't-Hoff-Diagramm der verwendeten Metallhydride	112
A.6 Auslegung eines Metallhydrid-Reaktionsbettes	115
A.6.1 Allgemeine Berechnung	115
A.6.2 Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten	115
A.6.3 Berechnung des konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten	116
A.6.4 Berechnung des Reaktionsbettes als Wärmetauscher	117
A.7 Auslegungsdaten der zweistufigen Versuchsanlage	118
A.8 Spezifikationen der verwendeten Bauteile und Geräte	119
A.9 Messstellenplan	123
A.10 Die Schaltzustände der Anlage	124
A.11 Versuchsübersicht	125
A.12 Versuchsbedingungen des ausgewählten Gesamtzykluses	126
Literaturverzeichnis	127

Nomenklatur

Formelzeichen

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Dimension</u>
A	Fläche	m ²
a'	Löslichkeitsgrenze Absorption	H M ⁻¹ *)
a''	Löslichkeitsgrenze Desorption	H M ⁻¹ *)
c _p	Spezifische Wärmekapazität	J kg ⁻¹ K ⁻¹
d	Durchmesser	m
d _h	Hydraulischer Durchmesser	m
E	Energie	J
ΔE	Elektrochemisches Standardpotenzial	V
F	Faraday-Konstante	A s mol ⁻¹
f _g	Wärmeübergangsfaktor	-
f _{HYS}	Hysteresefaktor	J mol _{H2} ⁻¹
f _{PL}	Plateauanstiegungsfaktor	-
ΔG	Molare freie Enthalpie	J mol _{H2} ⁻¹
ΔH	Molare Enthalpie	J mol _{H2} ⁻¹
ΔH _f	Molare Hydridbildungs- bzw. Reaktionsenthalpie	J mol _{H2} ⁻¹
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W m ⁻² K ⁻¹
l	Länge	m
m	Masse	kg
m	Massenstrom	kg s ⁻¹
n	Stoffmenge	mol
P	Leistung	W
p	Druck	MPa, bar
Q	Wärme	J
Q	Wärmestrom	W
ΔQ	Reaktionswärme	J
Rp _{0,2%}	0,2-% Dehngrenze	N mm ⁻²
r	Radius	m
R	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	Sicherheitsfaktor	-
s	Wandstärke	m
ΔS _f	Molare Hydridbildungs- bzw. Reaktionsentropie	J mol _{H2} ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatur	K, °C
ΔT	Temperaturdifferenz	K

*) Atome Wasserstoff pro Atome Metall

V	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
W	Arbeit	J
t	Zeit	s
x	Wasserstoffkonzentration, bezogen aufs Metall	Gew.-%, H M^{-1} *)
Δx	Reversible Wasserstoffspeicherkapazität	Gew.-%, H M^{-1} *)
y	Stöchiometrischer Koeffizient	H M^{-1} *)
z	Anzahl der übertragenen Elektronen	-
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α	Lösungsphase von Wasserstoff im Metall	-
β	Hydridphase	-
ϕ	Rückwärmezahl	%
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
v	Reaktionsgeschwindigkeit	s^{-1}
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ	Halbzykluszeit	s
ξ	Umwandlungsgrad	-

Mehrfach verwendete Indizes

'	Ein
''	Aus
0 (tief)	Umgebung
0 (hoch)	Beim Standarddruck 1 atm = 0,101325 MPa
A, abs	Absorption
a (tief)	Außen
a (hoch)	Aktivierung
C	Kälte
ch	Chemisorption
D, des	Desorption
D	Antriebswärme
diff	Diffusion
eff	Effektiv
eq	Gleichgewicht
ges	Gesamt
H	Nutzwärme
i	Innen

*) Atome Wasserstoff pro Atome Metall

K	Kondensator
lös	Lösung
M	Abwärme
m	Mittlere
max	Maximum
min	Minimum
PM	Plateaumitte
ph	Physisorption
RB	Reaktionsbett
stöch	Stöchiometrisch
V	Verdampfer
ver	Verlust
W	Wand
WT	Wärmeträger
WÜ	Wärmeübertragung
Z	Zersetzung

Abkürzungen

BC	Bottoming Cycle
COA	Coefficient of Heat Amplification - Wärmeleistungszahl
COP	Coefficient of Performance - Kälteleistungszahl
FI	Durchflussmesser
HZ	Halbzyklus
IMR	Interne Massenrückgewinnung
IWR	Interne Wärmerückgewinnung
KDI	Konzentrations-Druck-Isotherme
Me	Metall
MeH	Metallhydrid
NTU	Number of Transfer Units
PA	Absolutdruckaufnehmer
ppm	Parts per Million
TC	Topping Cycle
TE	Thermoelement
TST	Thermostat

Liste der Abbildungen

Abbildung 1:	Reaktionsmechanismus der Metallhydridbildung/-zersetzung	6
Abbildung 2:	Potenzialkurven der Adsorption von Wasserstoff auf Metalloberflächen . . .	7
Abbildung 3:	Ideale Metall-Wasserstoff-Systeme: a) Konzentrations-Druck-Isothermen, b) Van't-Hoff-Diagramm	10
Abbildung 4:	Reale Metall-Wasserstoff-Systeme: a) Konzentrations-Druck-Isothermen, b) Van't-Hoff-Diagramm	11
Abbildung 5:	Systematik der Wärmepumpen [113].	19
Abbildung 6:	Umgebungstemperatur bestimmt den Betriebszustand.	19
Abbildung 7:	Einstufige Kompressionswärmepumpe	20
Abbildung 8:	Kreisprozess einer einstufigen Sorptionsanlage (a.L. = arme Lösung, r.L. = reiche Lösung)	23
Abbildung 9:	Kreisprozess einer einstufigen Resorptionsanlage (a.L. = arme Lösung, r.L. = reiche Lösung)	24
Abbildung 10:	Anlagenschema und van't-Hoff-Diagramm der SS/SE I-Anlage.	26
Abbildung 11:	Anlagenschema und van't-Hoff-Diagramm verschiedener Anlagentypen: a) SS/DE, b) DS/DE, c) DE/DS	29
Abbildung 12:	Multi-Hydrid-Thermal-Wave Anlage: a) Anlagenschema, b) Van't-Hoff-Diagramm	31
Abbildung 13:	Verschiedene kombinierte Metallhydrid-Anlagentypen: a) TS/TE, b) TS/ TE, c) DS/TE, d) DS/TE, e) SS/TE, f) DS/QE.	33
Abbildung 14:	Einflüsse auf die Wärmequellen-/senkentemperatur: a) Ideal, b) Nur Hysterese, c) Nur Plateauanstieg, d) Hysterese und Plateauanstieg.	35
Abbildung 15:	Varianten von Kaskadensystemen: a) Einfache Wärmeabgabe mit Kälteerzeugung des TC, b) Zweifache Wärmeabgabe ohne Kälteerzeugung des TC, c) Zweifache Wärmeabgabe mit Kälteerzeugung des TC.	38
Abbildung 16:	Schaltschema der zweistufigen Anlage: a) 1.HZ, b) 2.HZ.	45
Abbildung 17:	Van't-Hoff-Diagramm der zweistufigen Anlage für den 1.HZ	45
Abbildung 18:	Querschnitt eines verwendeten Reaktionsbettes (Abmessungen in mm) . . .	48
Abbildung 19:	Aufbau des Gaskreislaufs für die beiden Halbzyklen: a) 1.HZ, b) 2.HZ . . .	52
Abbildung 20:	Darstellung der Wärmeträgerströme der Hochtemperaturfluidkreise: a) 1.HZ, b) 2.HZ, c) IWR	54
Abbildung 21:	Metallhydridtemperatur bei Vortemperierung (HT: rechte Ordinate)	60
Abbildung 22:	Druckverlauf bei Vortemperierung.	60
Abbildung 23:	Druck-Temperatur-Verlauf bei geöffneten Ventilen bei Vortemperierung .	61
Abbildung 24:	Leistungsverläufe bei Vortemperierung	62
Abbildung 25:	Verlauf der Leistungszahlen bei Vortemperierung.	62
Abbildung 26:	Metallhydridtemperatur bei Anfahren aus dem kaltem Zustand (HT: rechte Ordinate)	66
Abbildung 27:	Druckverlauf bei Anfahren aus dem kaltem Zustand	66
Abbildung 28:	Druck-Temperatur-Verlauf bei Anfahren aus dem kaltem Zustand	67

Abbildung 29:	Leistungsverläufe bei Anfahren aus dem kaltem Zustand	68
Abbildung 30:	Verlauf der Leistungszahlen bei Anfahren aus dem kalten Zustand	68
Abbildung 31:	Temperaturen des Reaktors A2 nach Öffnen der Ventile.	69
Abbildung 32:	Volumenströme der Hochtemperaturseite	69
Abbildung 33:	Kreis B: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	72
Abbildung 34:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise B1 und B2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus	72
Abbildung 35:	Kreis C: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	73
Abbildung 36:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise C1 und C2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus	73
Abbildung 37:	Kreis A: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	75
Abbildung 38:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus	76
Abbildung 39:	Wärmeträgertemperaturen der Strategie 2 während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	78
Abbildung 40:	Wärmeträgertemperaturen der Strategie 3 während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	78
Abbildung 41:	Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen	81
Abbildung 42:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A2 und A1 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus	81
Abbildung 43:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 während der IMR und des Umpumpens.	85
Abbildung 44:	Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus	85
Abbildung 45:	Druckverlauf über den Gesamtzyklus.	87
Abbildung 46:	Temperaturverlauf der Niedertemperaturhydride.	87
Abbildung 47:	Temperaturverlauf des Hochtemperaturhydrids.	88
Abbildung 48:	Druck-Temperatur-Verlauf der Reaktoren A1 und A2 für: a) Desorption, b) Absorption	90
Abbildung 49:	Druck-Temperatur-Verlauf für: a) Reaktor B1, b) Reaktor B2	91
Abbildung 50:	Druck-Temperatur-Verlauf für: a) Reaktor C1, b) Reaktor C2	92
Abbildung 51:	Wärmeträgertemperaturen im Reaktor A1	95
Abbildung 52:	Wärmeträgertemperaturen im ReaktorA2	95
Abbildung 53:	Wärmeträgertemperaturen während der ersten 5 min der 1.IWR.	96
Abbildung 54:	Wärmeträgertemperaturen im Reaktor B2	98
Abbildung 55:	Wärmeträgertemperaturen im Reaktor C2	98
Abbildung 56:	Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträgerein- und -austritt (nur für die beiden Halbzyklen).	99

Abbildung 57: Leistungsverläufe während des Gesamtzykluses	100
Abbildung 58: Verlauf der Leistungszahlen während des Gesamtzykluses	100
Abbildung A.1: Periodensystem der Elementhydride [176].	108
Abbildung A.2: KDI für Hydrid A bei unterschiedlichen Temperaturen	112
Abbildung A.3: KDI für Hydrid B (links) und Hydrid C (rechts)	113
Abbildung A.4: Van't-Hoff-Diagramm der drei verwendeten Hydride und Kreisprozess der Auslegung	114
Abbildung A.5: Messstellenplan.	123

Liste der Tabellen

Tabelle 1:	Typische Kälteleistungszahlen verschiedener Sorptionsanlagen	25
Tabelle 2:	Eignung verschiedener Metallhydridanlagen	34
Tabelle 3:	Vergleich der Rahmenbedingungen verschiedener Metallhydridanlagen.	34
Tabelle 4:	Metallhydridanlagen in Kaskadensystemen	43
Tabelle 5:	Daten der verwendeten Hydride	47
Tabelle 6:	Leistungen und Leistungszahlen für einen HZ mit IWR.	48
Tabelle 7:	Daten der einzelnen Reaktionsbetten	50
Tabelle 8:	Übersicht über das Anfahren unter Nennbedingungen	63
Tabelle 9:	Übersicht über das Anfahren aus dem kalten Zustand	65
Tabelle 10:	Ausgetauschte Wärme bei der internen Wärmerückgewinnung der Niedertemperaturhydride.	74
Tabelle 11:	Ausgetauschte Wärme bei der internen Wärmerückgewinnung der Hochtemperaturhydride.	76
Tabelle 12:	Vergleich der IWR-Strategien für vier Reaktionsbetten pro Reaktor	79
Tabelle 13:	Vergleich der IWR-Strategien für zwei Reaktionsbetten pro Reaktor	82
Tabelle 14:	Übersicht über die Massen- und Wärmerückgewinnung nach Strategie 2	86
Tabelle 15:	Leistung [kW] und Wärme [kJ] während des Gesamtzykluses.	101
Tabelle 16:	Gegenüberstellung der Leistungszahlen aus Experiment und Auslegung.	103
Tabelle 17:	Gegenüberstellung der mittleren Wärme [kJ]	103
Tabelle A.1:	Übliche Temperaturen und Leistungszahlen einfacher Metallhydridanlagen	109
Tabelle A.2:	Temperaturen und Leistungszahlen von ausgewählten Metallhydridanlagen als BC	110
Tabelle A.3:	Temperaturen und Leistungszahlen von ausgewählten Metallhydridanlagen als TC.	111
Tabelle A.4:	Korrigierte Auslegungsdaten der zweistufigen Versuchsanlage	118
Tabelle A.5:	Die Schaltzustände während der vier Phasen eines Gesamtzykluses	124
Tabelle A.6:	Übersicht über die Experimente	125
Tabelle A.7:	Versuchsbedingungen des Gesamtzykluses (Versuch Nr. 50, Tabelle A.6).	126

Kurzfassung

Diese Arbeit umfasst die Untersuchung verschiedener Anlagenschemata von thermisch angetriebenen Gas-Feststoff-Sorptionsmaschinen mit dem Arbeitspaar Metall-Wasserstoff im Hinblick auf ihre Einsetzbarkeit in Kaskadensystemen zur Gebäudeklimatisierung. Aus der Vielzahl der möglichen Schaltungsvarianten wurde eine zweistufige (double-stage/double-effect) Anlage ausgewählt, entwickelt und experimentell untersucht.

Die Anlage konnte gegenüber der Auslegung aufgrund von Problemen mit den Hochtemperaturthermostaten nur mit reduzierten Leistungen und verminderten Leistungszahlen betrieben werden. Hierbei musste der die Antriebswärme bereitstellende Thermostat mit einer gegenüber der Auslegung um 20 K verminderten Temperatur betrieben werden, wodurch das zugehörige gekoppelte Hydrid seine Absorptionswärme bei einer für praktische Anwendungen unrealistischen Temperatur von 0 °C an die Umgebung abgeben musste.

Die Anlage erreicht eine mittlere Kälteleistung von 970 W. Die zum Antrieb einer nachgeschalteten Sorptionsanlage abgegebene Wärmeleistung beträgt 1,63 kW. Unter den Bedingungen einer Kältetemperatur von 2 ... 16 °C, einer Wärmesenktemperatur von 23 °C, einer Temperatur der an die nachgeschaltete Sorptionsanlage abgegebenen Wärme von 100 °C und einer Betriebstemperatur des Antriebthermostaten von 330 °C wurde eine Kälteleistungszahl von COP = 0,51 und eine Wärmeleistungszahl von COA = 0,86 erreicht. Würde dieser Anlage eine einstufige (single-effect) Lithiumbromid-Wasser-Anlage mit einem COP von 0,75 nachgeschaltet, so ließe sich in diesem Kaskadensystem eine Gesamtkälteleistungszahl von 1,16 erreichen.

Abstract

Different schemes of thermally driven solid sorption systems based on the working pair metal-hydrogen were investigated for their applicability in cascading sorption systems for air-conditioning in buildings. A double-stage/double-effect system was selected, developed and experimentally investigated.

Due to problems with the high temperature thermostats, the system powers and coefficients of performance were reduced compared to the design. Here, the thermostat providing the driving heat had to be operated at a temperature 20 K lower than planned, causing the associated hydride to reject its absorption heat to the environment at a temperature of 0 °C, which is unrealistic for practical applications.

The system has an average cooling power of 970 W. The heating power for driving the bottoming cycle of the cascade is 1,63 kW. With cooling temperatures of 2 ... 16 °C, a heat sink temperature of 23 °C, a temperature of the heat transferred to the bottoming cycle of 100 °C and a temperature of the thermostat providing the driving heat of 330 °C, coefficients of performance for cooling of COP = 0,51 and for heat amplification of COA = 0,86 were obtained. If this device would be coupled with a single-effect lithium bromide-water system, an overall COP for cold generation of the cascade of 1,16 could be obtained.

1 Einleitung

Die fortschreitende Entwicklung der Menschheit führte frühzeitig dazu, dass die dem Menschen zur Verrichtung von Arbeit zur Verfügung stehende eigene Muskelkraft nicht mehr ausreichte, um seine immer weiter anwachsenden Ansprüche komfortabel und zeitnah zu befriedigen. Sie begann, sich andere Formen der Energie nutzbar zu machen. Bis vor 200 Jahren waren ausschließlich Biomasse, Wind- und Wasserkraft, also regenerative Energien, die Basis dieser Energiebereitstellung. Durch die Industrialisierung im 18. und 19. Jahrhundert und den dadurch sprunghaft ansteigenden Energiebedarf begann die Nutzung fossiler, chemisch gebundener Energien. Das 19. Jahrhundert war das Jahrhundert der Kohle, gegen sein Ende und dann im 20. Jahrhundert ergänzt durch Mineralöl, Erdgas und und später Kernspaltungsenergie. Nie wurde nur eine einzige Energieform genutzt, nie hat eine Neue ihre Vorgängerinnen ganz verdrängt. Der Energiemix aber veränderte sich ständig. Kohle ließ die erneuerbaren Energien auf Reste schrumpfen, die nur mehr in den Entwicklungsländern genutzt werden; Öl ersetzte Kohle auf Lokomotiven und Schiffen sowie in den Hausheizungen und stand am Beginn der Automobilsierung der Welt; derzeit ist Erdgas dabei, Öl aus den Hausheizungen und andere Primärenergien aus der Stromproduktion zu verdrängen. Die Menschheit verbraucht diese aus Biomasse in Jahrmillionen aufgebauten Energiespeicher mit einer immer schneller werdenden Geschwindigkeit. Mit der Kernenergienutzung, beginnend Mitte des 20. Jahrhunderts, glaubte man, eine Energiequelle gefunden zu haben, die die Geschwindigkeit dieses Ressourcenabbaus verlangsamt [1,2].

Durch die Ölkrise 1973/74 und 1978/79 und die aufkommende Diskussion über die "Grenzen des Wachstums" [3,4] rückten Energiesparen, rationelle Energieverwendung und Nutzung regenerativer Energien zeitweise in den Mittelpunkt energiepolitischer Überlegungen. Der sich abzeichnende anthropogen verursachte Treibhauseffekt und seine Auswirkungen (regionale und globale Änderungen der Temperaturen, Wetterextreme, Aridisierung, verstärktes/vermindertes Pflanzenwachstum, Abschmelzen von Gletschern, Änderungen der Meeresströmungen, Anstieg des Meeresspiegels, etc.), der Nachweis der Zerstörung der Ozonschicht, sowie die durch Energienutzung hervorgerufene Umweltverschmutzung führten in den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts zu regionalen und nationalen Maßnahmen, schließlich zu internationalen Klimarahmenkonventionen, in denen über den Abbau klimarelevanter Emissionen diskutiert und Vereinbarungen zur Emissionsminderung (z.B. das am 16.02.2005 in Kraft getretene Kyoto-Protokoll) erarbeitet wurden. Um die vereinbarten Ziele zu erreichen und um den in einigen Ländern herrschenden politischen Überzeugungen Genüge zu tun, hat die Politik auf nationaler und auch europäischer Ebene durch Absichtserklärungen, Vereinbarungen, Förderprogramme und gesetzliche Regelungen (z.B. EEG, EnEV) ihren Willen zur nachhaltigen Energieverwendung bekundet. Auch Industrie und Energiewirtschaft leisten vielfach durch Verbändevereinbarungen, eigene Förderprogramme und Projekte zur Steigerung ihrer Energieeffizienz ihren Beitrag [5-15].

Der Schutz von Klima und Umwelt für künftige Generationen ist eine anspruchsvolle Aufgabe für Gesellschaft, Wissenschaft und Politik [16-18]. Die stärkere Nutzung erneuerbarer Energien, aber vor allem auch die Effizienzsteigerung bei der Nutzung fossiler Energieträger nützt nicht nur dem Klima und der Umwelt, sondern auch den endlichen Ressourcen [1]. Nicht zuletzt die Ölpreissteigerungen im Herbst 2004 haben noch einmal sehr nachdrücklich in unser Bewusstsein gerückt, wie elementar eine sichere Versorgung mit Energie für hoch entwickelte Industrieländer ist. Mobilität, Produktion, Konsum, Wärme und Komfort benötigen ein äußerst

leistungsfähiges und gegen externe Störungen resistentes Energieversorgungssystem.

Wasserstoff und Wasserstoff reiche Fraktionen werden bei der zukünftigen Energieversorgung eine zentrale Rolle spielen. Wasserstoff ist für die Verwendung von Brennstoffzellen unerlässlich, die nach allen Prognosen in Zukunft bei der Versorgung mit Wärme und Strom sowie als Antriebsaggregate für Fahrzeuge und als Ersatz für Batterien vielfältig eingesetzt werden. Und Wasserstoff ist - zum Teil effizienter als Strom - als Energieträger transport- und speicherfähig. Mit Hilfe erneuerbarer Energien oder Nuklearenergie erzeugt oder aus fossilen Energien gewonnen (evtl. mit Sequestrierung des dabei freigesetzten Kohlendioxids) kann Wasserstoff eine Basis für ein nachhaltiges, schadstofffreies Energieversorgungssystem sein.

Wasserstoff ist für alle Anwendungen geeignet, bei denen heute auch fossile Energieträger eingesetzt werden, mit der einzigen Ausnahme, wo Kohlenstoff direkt gebraucht wird. Wasserstoff kann als Brennstoff für Öfen dienen, für Verbrennungsmotoren, Turbinen und Strahlantriebe, und ist dabei effizienter als fossile Energieträger. Automobile, Busse, Züge, Schiffe, U-Boote, Flugzeuge und Raketen können und werden z.T. bereits mit Wasserstoff betrieben. Wasserstoff kann mittels Brennstoffzellen auch direkt in Strom umgewandelt werden, mit einer Vielzahl möglicher Anwendungen im Verkehrssektor und in der stationären Kraft- oder kombinierten Wärme-Kraft-Erzeugung. Bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff entsteht reiner Wasserdampf, der in industriellen Prozessen und der Raumheizung vielfältige Anwendung findet. Ferner ist Wasserstoff ein wichtiges Industriegas und Rohmaterial für die Computerindustrie, für die metallurgische, chemische und petrochemische, pharmazeutische Industrie und für die Düng- und Lebensmittelindustrie [19-24].

Wasserstoff ist kein Primärenergieträger. Wasserstoff ist, wie Elektrizität, Sekundärenergieträger; zu ihrer Herstellung ist Energie aufzuwenden. Bei allen Unterschieden, es gibt bemerkenswerte Gemeinsamkeiten zwischen Elektrizität und Wasserstoff: Nahezu jede Primärenergieform kann zu beider Herstellung herangezogen werden; einmal hergestellt, sind sie über ihre gesamte, dann folgende Energiewandlungskette umwelt- und klimaökologisch sauber; beide helfen, mehr technische Arbeitsfähigkeit (Exergie) aus Energie zu machen. Elektrizität und gasförmiger Wasserstoff sind leitungsgebunden und rücken den Schwerpunkt in der nationalen Energiewandlungskette gegen ihr Ende, dorthin, wo Sekundärenergie in Endenergie, diese in Nutzenergie und schließlich in Energiedienstleistungen umgewandelt werden.

Die Metallhydridtechnologie stellt in Verbindung mit dem Energieträger Wasserstoff einen vielversprechenden Ansatz zur Lösung der Frage der Wasserstoffspeicherung in fester und damit in sicherheitstechnisch geeigneter Form dar [25-27]. Beispielsweise sei hier die Wasserstoffspeicherung für den Einsatz im Bereich Verkehr (für H_2 -Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen) erwähnt, die zumindest eine erhebliche lokale Reduktion der Schadstoffemissionen ermöglicht. Durch die bei der Reaktion von Metall und Wasserstoff auftretende Wärmetönung kann dieses Arbeitspaar aber auch in periodisch arbeitenden Sorptionswärmepumpen zur Wärmetransformation, Wärme- und/oder Kälteerzeugung eingesetzt werden [28-34]. Der Vorteil dieser Anlagen ist, dass sie thermisch angetrieben sind und die hierfür benötigte Wärme Abwärme oder Solarwärme sein kann. Mit solchen Anlagen lassen sich folglich die exergetische Aufwertung minderwertiger Wärme, Primärenergieeinsparungen in den Bereichen Heizung, Klimatisierung und Kälteerzeugung, hier insbesondere unter Verwendung FCKW-freier Arbeitspaare, sowie Effizienzsteigerungen durch die Verwendung bisher nicht genutzter Abwärme realisieren.

Die Haupttriebfeder für die Entwicklung der Metallhydridtechnologie in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts war zunächst die Speicherung von Wasserstoff. Interessanterweise ist diese Thematik heute wieder sehr aktuell, da fast alle Automobilhersteller auf der Suche nach idealen Wasserstoffspeichern sind. Die Vielzahl der weiteren, zum Teil vielversprechenden Anwendungen führte zu einem breiten Interesse verschiedener Disziplinen an dieser Technologie. Die Abteilung Energiewandlung und Wärmetechnik des Instituts für Kernenergie und Energiesysteme (IKE) der Universität Stuttgart befasste sich seit 1978 mit der Metallhydridtechnik für den Einsatz in thermisch angetriebenen, periodisch arbeitenden Sorptionsmaschinen zur Wärme-/Kälteerzeugung und Wärmetransformation [35]. Für diese Thematik galt es, die physikochemischen Eigenschaften Hydrid bildender Materialien im Sinne ihrer Anwendung zu charakterisieren und die Wärme- und Stofftransportvorgänge innerhalb eines Reaktionsbettes und zwischen den gekoppelten Reaktionsbetten einer Sorptionsmaschine experimentell zu untersuchen und theoretisch zu modellieren. Für die experimentellen Untersuchungen stehen am IKE zwei Anlagen zur Messung der Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) und Reaktionskinetik, drei Anlagen zur Bestimmung der Zyklusstabilität und eine Anlage zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik zur Verfügung. Die Charakterisierung der Hydridbildner wird abgerundet durch zusätzliche physikalische Untersuchung an den Max-Planck-Instituten für Metallforschung und für Festkörperphysik in Stuttgart. Für die numerische Simulation stehen komplexe Rechenprogramme zur Verfügung. Seit langem werden am IKE auch Hydridsorptionsanlagen entwickelt und ihr Betriebsverhalten untersucht.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des von der Europäischen Kommission im Non-Nuclear Energy Programme, Joule III, EU-Contract JOE3-CT98-0055 geförderten Projekts „New Sorption Systems for Air-Conditioning in Buildings (NESSY)“. Ziel war die Steigerung des Primärenergiewirkungsgrades neuer Sorptionssysteme im Vergleich zu herkömmlichen Sorptionssystemen sowie die Verbesserung der Marktposition gegenüber Kompressionskälteanlagen. Da nur Kaskadensysteme in der Lage sind in Konkurrenz zu Kompressionsanlagen zu treten, wurde hierfür eine Metallhydridanlage als 'topping cycle' entwickelt und in Betrieb genommen, die sowohl Kälte auf einem für die Klimatisierung üblichen Temperaturniveau bereitstellt, als auch Nutzwärme auf hohem Temperaturniveau zum Betrieb eines 'bottoming cycle' liefert.

2 Grundlagen der Hydridtechnologie

Hydride sind Verbindungen des Wasserstoffs. Ganz allgemein werden sie nach der Art der Wasserstoffbindung in folgende Kategorien unterteilt [36-40]:

Salzartige oder ionische Hydride: Sie enthalten das Wasserstoffanion H^- und besitzen eine stark elektronegative Bindung. Sie werden aus den Alkali- und Erdalkalimetallen gebildet (z.B. Kalziumhydrid CaH_2), sind kristallin und besitzen eine hohe Bildungsenthalpie, haben hohe Schmelzpunkte, sind gute elektrische Leiter und reagieren heftig mit Wasser.

Metallartige Hydride: Das Elektron des H-Atoms nimmt am Elektronengas des Metalls teil. Sie werden aus den Übergangsmetallen einschließlich der Lanthanoide und Actinoide gebildet (z.B. LaH_2), und besitzen Eigenschaften ähnlich der der Metalle wie hohe Härte, metallischen Glanz und hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, sind aber im Gegensatz dazu spröde, und ihre Kristallstruktur unterscheidet sich von der der Ausgangsmetalle.

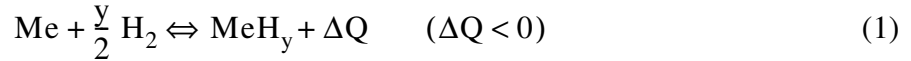
Kovalente Hydride: Hierzu gehören die Metallhydride der Gruppen 11 bis 14 des Periodensystems der Elemente sowie die flüchtigen Hydride. Die Hydride von Beryllium und Magnesium werden häufig ebenfalls als kovalente Hydride klassifiziert. Kovalente Hydride haben meist einen geringen Schmelz- und Siedepunkt, sie sind i.A. thermisch instabil und z.T. hochgiftig (z.B. AlH_3 , BH_3). Komplex kovalente Hydride enthalten das Wasserstoffanion H^- als Ligand, z.B. Natriumalanat $Na[AlH_4]$ und Natriumborolat $Na[BH_4]$. Flüchtige kovalente Hydride enthalten den Wasserstoff in Atombindung. Hierzu gehören die Nichtmetall-Hydride (z.B. CH_4 , H_2O , NH_3).

Aufgrund der unterschiedlichen Art der Hydridbildung, die wiederum gänzlich von der chemischen Natur der Ausgangsstoffe abhängt, unterscheiden sich die Hydride in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, ihrer Kristallstruktur, der Wasserstoffaufnahme und -speicherfähigkeit [38]. Die obige Einteilung ist allerdings nicht immer ausreichend, da z.B. das salzartige Lithiumhydrid einige Eigenschaften von kovalenten Hydriden aufweist und die als metallartig klassifizierten Verbindungen der Seltenen-Erden-Hydride manche Eigenschaften von salzartigen Hydriden wie z.B. eine hohe Bildungsenthalpie aufweisen.

2.1 Metallhydride

Metallhydride (MeH) entstehen, unabhängig von der Art der Wasserstoffbindung, durch die chemische Reaktion von Metallen mit Wasserstoff. Bei den Metallen kann es sich dabei um reine Elemente (nahezu alle elementaren Metalle sind Hydridbildner [37,41]), intermetallische Verbindungen oder Metalllegierungen (Substitutions- oder Interkalationslegierungen) handeln. Unter intermetallischen Verbindungen versteht man dabei Legierungen, bei denen die Elemente A und B ein von den Elementargittern unterschiedliches Gitter bilden, wobei die Elemente A und B auf bestimmten Plätzen sitzen. Bei Substitutionslegierungen sind A-Atome im Elementargitter des Elements A durch B-Atome ersetzt. Bei Interkalationslegierungen sind im Elementargitter des Elements A B-Atome auf Zwischengitterplätzen eingelagert [42,43].

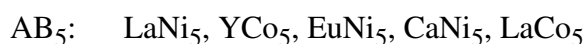
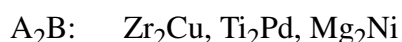
Bei der Metallhydridbildung wird in die Kristallgitter des Metalls ionisierter atomarer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Das Wasserstoffatom gibt dabei sein Elektron an das Leitungsband des Metalls ab, und das positiv geladene Proton wird durch eine Ladungswolke abgeschirmt. Die Metallhydridbildung wird beschrieben durch:



Die Reaktion ist reversibel und mit einer Wärmetönung verbunden. Dabei wird üblicherweise bei der Einlagerung von Wasserstoff (Hydridbildung, Hydrierung bzw. Absorption) Wärme freigesetzt, während zur Austreibung von Wasserstoff (Hydridzersetzung, Dehydrierung bzw. Desorption) Wärme zugeführt werden muss. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier wird das Reaktionsgleichgewicht in Gleichung (1) durch eine Temperaturerhöhung nach links und durch eine Druckerhöhung nach rechts verschoben [44]. Metall-Wasserstoff-Systeme, bei denen die Hydridbildung unter Wärmefreisetzung, also exotherm verläuft, sind die Systeme der Alkali- und Erdalkali-Metalle und die der Übergangsmetalle der Gruppen 3 bis 5. Die anderen Metalle mit Ausnahme von Palladium, Nickel und Mangan gehören zu den endothermen Systemen [45], bei denen Wärme während der Hydridbildung zugeführt werden muss. In Anhang A.1 ist das Periodensystem der Elementhydride dargestellt.

Eine reversible Hydrierung wurde zuerst 1866 von Graham mit Palladium durchgeführt [46]. Libowitz et al. [47] entdeckten im Jahr 1958 die Möglichkeit der Herstellung ternärer Metallhydride. Die breite Nutzbarmachung der Metallhydride für verschiedene Anwendungen gelang 1970 bei Phillips und später am Brookhaven National Laboratory, als nachgewiesen wurde, dass durch Zugabe eines selbst kein Hydrid bildenden Metalls eine Metalllegierung gebildet werden kann, die in ihrem Reaktionsverhalten wesentlich von dem des Ausgangsmaterials abweicht [48-50].

Für technische Anwendungen sind die Hydride reiner Metalle (mit Ausnahme von Mg und Ti) eher von geringem Interesse. Wenig elektronegative Elemente (z.B. Li, Na, K, Mg, Ca, Ti und Zr) bilden sehr stabile Hydride, die nur bei hohen Temperaturen und/oder niedrigen Drücken zersetzt werden können. Die erreichbare Wasserstoffspeicherkapazität ist bei den meisten dieser Metalle mit 1 ... 2 Gew.-% recht niedrig. Eine Ausnahme bildet hierbei wiederum das Leichtmetall Mg mit bis zu 7,6 Gew.-%. Um die Eigenschaften eines Metalls bzgl. der Wasserstoffaufnahme positiv zu beeinflussen, besteht die Möglichkeit, die elementaren Hydridbildner (die sog. A-Metalle) mit elektronegativeren Metallen (den sog. B-Metallen) zu intermetallischen Verbindungen zu legieren [51]. Die B-Metalle (z.B. Cu, Ni, Fe, Mn, Cr und Mo) bilden selbst keine, oder nur bei für technische Anwendungen uninteressanten Temperaturen und Drücken Hydride aus. Durch die geeignete Kombination von A- mit B-Metallen zu binären Verbindungen können Stoffe synthetisiert werden, die bei Raumtemperatur und moderaten Drücken Hydride reversibel ausbilden. In Abhängigkeit der Stöchiometrie lassen sich die binären Verbindungen in Gruppen einteilen:



Durch die teilweise Substitution des A- und/oder des B-Metalls bestehen des Weiteren beliebig viele Möglichkeiten, um Hydrid bildende Materialien mit bestimmten, vom Anwender gewünschten Eigenschaften herstellen zu können (z.B. $\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$ als AB_2 -Hydrid, aus TiMn_2 entstanden [52], oder $\text{LaNi}_{4,1}\text{Al}_{0,32}\text{Mn}_{0,58}$ aus LaNi_5).

Für technische Anwendungen kann eine Einteilung der Metallhydride auch nach der für einen Desorptionsdruck von 1 bar erforderlichen Temperatur erfolgen. Hydride, die bei diesem Druck eine Gleichgewichtstemperatur kleiner $50\text{ }^\circ\text{C}$ besitzen, werden als Niedertemperaturhydride bezeichnet. Mitteltemperaturhydride sind all die Hydride, deren Gleichgewichtstemperatur zwischen $50 \dots 200\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, und Hochtemperaturhydride besitzen eine Temperatur größer $200\text{ }^\circ\text{C}$. Die wesentlichen Merkmale von Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturhydriden sind in [26] dargestellt. Eine detailliertere Einführung in die Thematik der Hydride wird in [37,38,43,53-56] gegeben.

2.2 Theorie der Metallhydridbildung

Im Gegensatz zu homogenen Systemen wird bei heterogenen Gas-Feststoff-Reaktionen der Gesamtreaktionsmechanismus wie in Abbildung 1 in mehrere Schritte unterteilt [43,45,57].

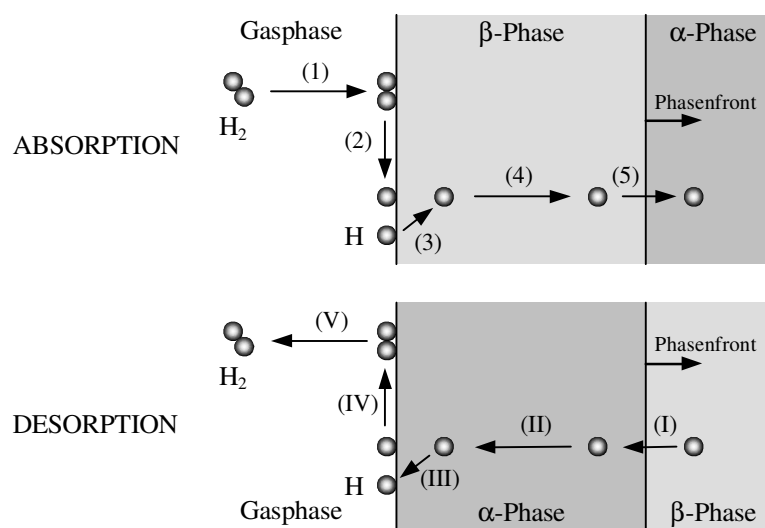


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus der Metallhydridbildung/-zersetzung

Bringt man ein festes Metall und Wasserstoffgas in Kontakt, so werden Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche des Metalls adsorbiert bzw. physisorbiert (1). Die Wasserstoffmoleküle dissoziieren und chemisorbieren in an das Metall gebundene Wasserstoffatome (2). Die chemisorbierten Wasserstoffatome durchdringen die Oberfläche (3), diffundieren in das Metall und werden bei geringer Konzentration im Metallgitter interstitiell gelöst. In diesem Zustand gibt es eine starke Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen und dem Metallgitter und nur eine vernachlässigbare schwache Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen. Das Metall mit gelöstem Wasserstoff wird als feste Lösung, Lösungs- oder α -Phase bezeichnet. Mit steigender Wasserstoffkonzentration beginnen die Wasserstoffatome zu wechselwirken. Es kommt zur Nukleation bzw. Bildung der sogenannten Hydrid- oder β -Phase (4),

wobei alle Phasen eines Metall-Wasserstoff-Systems, welche eine nicht zufällige Verteilung der Wasserstoffatome in einer Lösungsphase aufweisen, als Hydrid bezeichnet werden. Die Hydridphase ist dadurch charakterisiert, dass das Wasserstoff/Metall-Verhältnis einen festen Wert annimmt. Nachströmender Wasserstoff muss nun zuerst durch die Hydridphase zur Phasengrenzfläche diffundieren und in die α -Phase übertreten (5). Ein Teil des Wasserstoffs diffundiert weiter durch die α -Phase, während der restliche Wasserstoff die Hydridschicht erweitert, die mit steigender Wasserstoffkonzentration durch das Metallgitter wächst. Nach vollständiger Ausbildung der Hydridphase kann zusätzlicher Wasserstoff in der Hydridphase gelöst werden.

Bei der Desorption des Wasserstoffs bilden sich zunächst Keime der α -Phase an der Oberfläche. Diese wachsen ebenfalls an, bis sie eine geschlossene Schicht bilden. In diesem Stadium kann man die Gesamtreaktion mit folgenden Teilschritten beschreiben: Der Phasenumwandlung (I) zur α -Phase an der Phasengrenzfläche folgt die Feststoffdiffusion der Wasserstoffatome durch die α -Phase (II). Der Übergang zur Oberfläche stellt den dritten Teilschritt (III) dar. Diesem folgt die Rekombination (IV) von Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff, der dann in die Gasphase (V) übertritt.

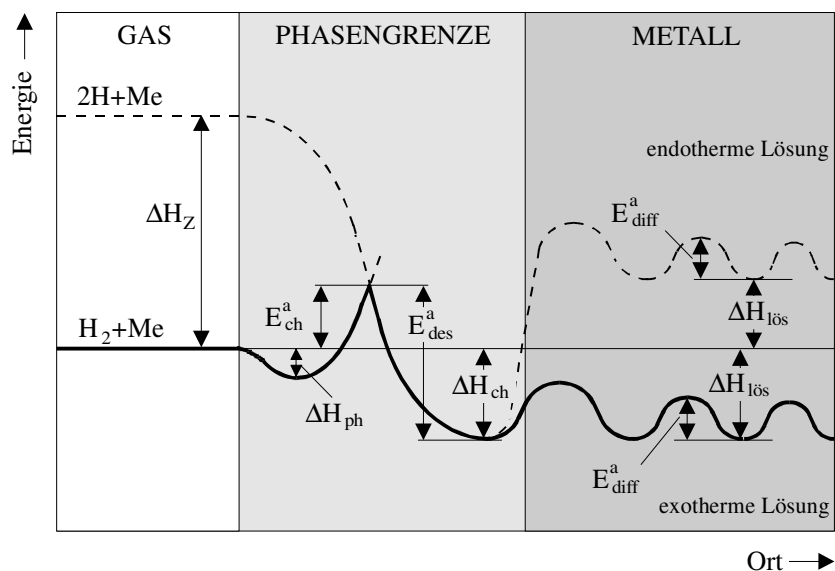


Abbildung 2: Potenzialkurven der Adsorption von Wasserstoff auf Metalloberflächen

Anhand der in Abbildung 2 dargestellten klassischen Potenzialkurven [45], die für die aktivierte Wasserstoffadsorption an einer sauberen Metalloberfläche und die Lösung des Wasserstoffs im Volumen gelten, lassen sich die einzelnen Reaktionsmechanismen auch wie folgt beschreiben [43,58-60].

Physisorption

Weit voneinander entfernt findet man das Wasserstoffgas H_2 und das Metall im Grundzustand vor. Atomarer Wasserstoff hat eine um die Zersetzungsenthalpie des Moleküls ($\Delta H_Z = 436 \text{ kJ mol}_{H_2}^{-1}$) höhere potenzielle Energie als molekularer Wasserstoff. Wird molekularer Wasserstoff an die saubere Metalloberfläche angenähert, so treten attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen auf und der physisorbierte Zustand wird gebildet (Physisorptionsenthalpie $\Delta H_{ph} \sim 20 \text{ kJ mol}_{H_2}^{-1}$).

Chemisorption

Bei weiterer Annäherung steigt die Energie des Wasserstoffmoleküls um die Aktivierungsenergie für die Chemisorption E_{ch}^{a} an. Die Energiekurven der Moleküle und des atomaren Wasserstoffs schneiden sich und verlaufen gemeinsam zu einem mit dem Metall gebundenen, chemisorbierten Zustand (Chemisorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{ch}} \sim 100 \text{ kJ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$). Bei der Chemisorption treten spezifische chemische Bindungskräfte zwischen Adsorbatmolekülen und der Feststoffoberfläche auf, die im Wesentlichen darauf zurückzuführen sind, dass die Valenzen der Oberflächenatome nicht voll abgesättigt sind. Man kann also von einer chemischen Reaktion zwischen Wasserstoffmolekülen und Metalloberflächenatomen sprechen, die zu einer Dissoziation der Wasserstoffmoleküle führt und durch eine große Adsorptionswärme gekennzeichnet ist. Die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie E_{ch}^{a} für die Chemisorption und der Aktivierungsenergie für die Desorption $E_{\text{des}}^{\text{a}}$ ist gleich der Chemisorptionsenthalpie ΔH_{ch} .

Grenzflächendurchtritt

Bei der Durchtrittsreaktion handelt es sich um einen Übergang von Wasserstoffatomen aus dem chemisorbierten in den interstitiell gelösten Zustand.

Festkörperlösung

Betrachtet man ein Metall-Wasserstoff-System bei geringer Wasserstoffkonzentration im Metall (ideale Lösung, keine Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen), so gilt bei konstanter Temperatur das Sieverts'sche Gesetz (aus dem unmittelbar gefolgert werden kann, dass der Wasserstoff atomar in Lösung gehen muss):

$$x \propto \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

Genau betrachtet steht der gelöste Wasserstoff (α -Phase) mit dem adsorbierten Wasserstoff im Gleichgewicht. Da aber letzterer wiederum mit dem Wasserstoffgas im Gleichgewicht steht gilt: Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale des Wasserstoffs in der Gasphase und im Metall gleich. Die Lösung kann sowohl endotherm (Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{lös}} > 0$) als auch exotherm ($\Delta H_{\text{lös}} < 0$) erfolgen. Die gelösten Wasserstoffatome verursachen eine lokale Volumendehnung im Gitter, welche über das elastische Spannungsfeld des Metalls mit den anderen Wasserstoffatomen langreichweitig wechselwirkt. Die relative Volumendehnung ist in der Lösungsphase (kleine Wasserstoffkonzentrationen) proportional zur Menge des gelösten Wasserstoffs. Durch die Volumendehnung wird die Absorption von weiteren Wasserstoffatomen erleichtert.

Diffusion

Zwei Fälle der Diffusion von Wasserstoff in Metallen lassen sich unterscheiden. Die chemische Diffusion, welche den Fluss der gelösten Wasserstoffatome im Konzentrationsgradienten beschreibt, d.h. die kollektive Bewegung nicht unterscheidbarer Teilchen im Ungleichgewicht, sowie die intrinsische Diffusion, welche die zufällige Bewegung der Wasserstoffatome ohne Konzentrationsgradient beschreibt, d.h. die zufällige Bewegung eines wohl unterscheidbaren Teilchens im Gleichgewicht [43]. Bei endlicher Temperatur ist ein gelöstes Wasserstoffatom durch die sich laufend ändernden Kräfte ständig in Bewegung und springt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Vorgang. Die Potenzialbarriere zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen wird charakterisiert durch die Aktivierungsenergie $E_{\text{diff}}^{\text{a}}$.

Nukleation und Wachstum der Hydridphase

Bei Sättigung der Lösungsphase beginnt sich die Hydridphase unter Freisetzung der Hydridbildungsenthalpie ΔH_f zu bilden und wächst anschließend durch das Metallgitter. Während die Volumendehnung des Metallgitters durch die Wasserstoffaufnahme in der α -Phase nur einige Prozent beträgt, ist sie in der β -Phase deutlich größer (10 ... 30 %). Die Dehnung des Gitters ist oft anisotrop, d.h. sie ist nicht in alle Kristallrichtungen gleich groß. Ein teilweise mit Wasserstoff beladenes Metall besteht aus einem Gemisch von voll beladenen Metallhydrid-Körnern und Körnern mit Wasserstoff in der Lösungsphase. An der Phasengrenze zwischen der α - und β -Phase entstehen große Gitterspannungen. Spröde Metalle, wie z.B. viele der intermetallischen Verbindungen, können nicht im gleichen Stück die ausgedehnte Metallhydridphase und das ungedehnte Pulver aufweisen; sie zerbrechen beim ersten Beladen in ein Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von typischerweise 5 ... 10 μm . Die Rissbildung und das Zerfallen in ein Pulver sind extreme Folgen der Versprödung von Metallen durch die Beladung mit Wasserstoff. Nach mehreren Absorptions-/Desorptionszyklen wird meistens eine stabile Partikelgröße von ca. 1 ... 5 μm mit einer spezifischen Oberfläche von 0,1 ... 1 m^2g^{-1} erreicht.

2.3 Thermochemisches Verhalten

2.3.1 Thermodynamik idealer Metall-Wasserstoff-Systeme

Der Vorgang der oben beschriebenen Hydridbildung/-zersetzung lässt sich am anschaulichsten anhand einer Konzentrations-Druck-Isotherme (KDI) darstellen. Hierbei wird der Wasserstoffgleichgewichtsdruck p_{H_2} logarithmisch als Funktion der Wasserstoffkonzentration x im Metall für eine konstante Temperatur T aufgetragen (in der vorliegenden Arbeit wird die dimensionslose Größe x als prozentuales Massenverhältnis von Wasserstoffatomen zu Metallatomen in Gew.-% verwendet). KDI können experimentell ermittelt werden [61-63] und geben über die für technische Anwendungen wichtigsten Materialcharakteristika Auskunft. Man unterscheidet hierbei zwischen statisch und dynamisch ermittelten KDI. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden nur noch dynamische KDI verwendet, da sie den bei thermodynamischen Maschinen auftretenden Bedingungen sehr gut entsprechen [64].

Im Idealfall (Abbildung 3a) ist der Vorgang der Hydridbildung thermodynamisch reversibel, d.h. es werden bei der Desorption die gleichen Drücke wie bei der Absorption erreicht. Des Weiteren findet die Phasenumwandlung von α - nach β -Phase nicht nur isotherm sondern auch isobar statt. Mit steigender Temperatur werden dabei die Plateaulängen (der Konzentrationsbereich, in dem die Phasenumwandlung bei konstantem Gleichgewichtsdruck stattfindet) immer kürzer, bis sie schließlich bei der kritischen Temperatur ganz verschwinden.

Aus den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen im Phasenumwandlungsgebiet und mit weiteren idealisierenden Annahmen [37,58] lässt sich die sog. van't-Hoff-Gleichung ermitteln:

$$\ln(p_{\text{eq}}/p^0) = \frac{\Delta S_f^0}{\mathcal{R}} - \frac{\Delta H_f^0}{\mathcal{R}T_{\text{eq}}} \quad (3)$$

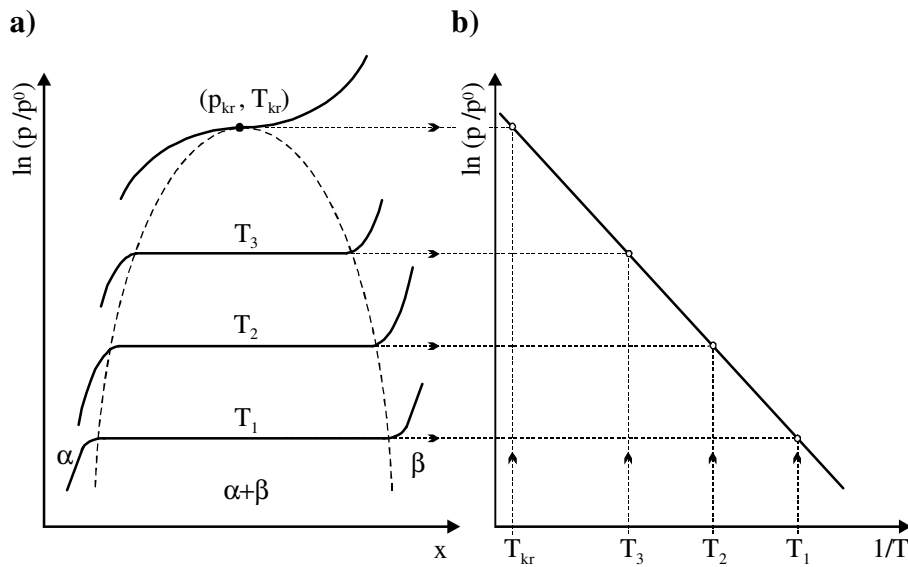
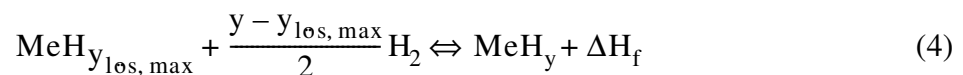


Abbildung 3: Ideale Metall-Wasserstoff-Systeme: a) Konzentrations-Druck-Isothermen, b) Van't-Hoff-Diagramm

Gleichung (3) wird häufig zur experimentellen Ermittlung der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 bzw. -entropie ΔS_f^0 herangezogen. Wird aus den bei verschiedenen Temperaturen eines Materials ermittelten KDI der jeweilige Plateaudruck logarithmisch über der reziproken Temperatur dargestellt, so erhält man, da ΔH_f^0 und ΔS_f^0 in guter Näherung über einen großen Temperaturbereich konstant sind, die sog. van't-Hoff-Gerade, deren Neigung proportional zu ΔH_f^0 und deren Ordinatenabschnitt proportional zu ΔS_f^0 ist (Abbildung 3b). Aufgrund der zur Herleitung getroffenen Annahmen kann aus Gleichung (3) streng genommen nicht die Bildungsenthalpie und -entropie des Hydrids aus seinen Komponenten ermittelt werden, sondern nur die Reaktionsenthalpie und -entropie des Phasenübergangs von der gesättigten α -Phase zur vollständig ausgebildeten β -Phase folgender Reaktion:



KDI können nicht nur über den Wasserstoffgasdruck bestimmt werden, sondern auch elektrochemisch. Anstatt den Gasdruck zu verändern, wird das elektrochemische Potenzial ΔE einer Elektrode in einem Elektrolyt, in dem der Wasserstoff ionisch vorliegt, verändert:

$$\mathfrak{R} \cdot T \cdot \ln(p_{\text{eq}}/p^0) = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (5)$$

2.3.2 Thermodynamik realer Metall-Wasserstoff-Systeme

Bei den meisten Metallhydriden weicht das tatsächliche Verhalten von dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen idealen Verhalten ab (Ausnahme z.B. Mg-MgH₂). Die für den Einsatz in thermodynamischen Maschinen wesentlichsten Abweichungen sind die Hysterese (insbesondere die Druckhysterese) und die Plateausteigung. Abbildung 4 zeigt beispielhaft den Verlauf realer KDI und die sich ergebenden van't-Hoff-Geraden.

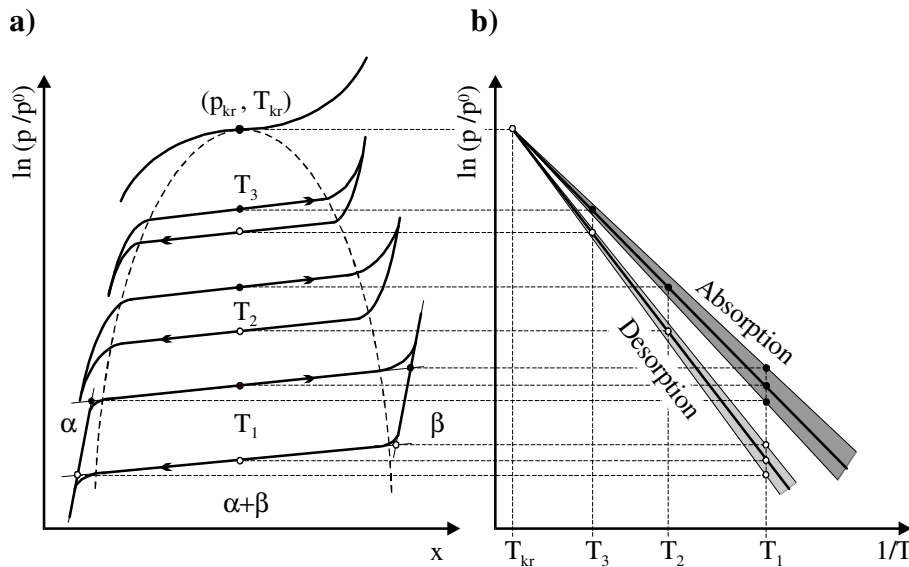


Abbildung 4: Reale Metall-Wasserstoff-Systeme: a) Konzentrations-Druck-Isothermen, b) Van't-Hoff-Diagramm

Die Hysterese bezeichnet den Unterschied zwischen Absorption und Desorption und deutet auf einen Nichtgleichgewichtszustand hin. Absorptions-KDI besitzen bei isothermen Bedingungen stets einen höheren Plateaudruck als Desorptions-KDI (Druckhysterese). Des Weiteren sind die Löslichkeitsgrenzen bei der Absorption gegenüber der Desorption verschoben (Lösungshysterese). Ferner liegt für einen konstanten Druck die Temperatur der zugehörigen Absorptions-KDI unter der Temperatur der entsprechenden Desorptions-KDI (Temperaturhysterese). Alle drei Aspekte der Hysterese lassen sich in Relation zu dem Verlust an freier Enthalpie der Gasphase ΔG_{ver} während eines Absorptions-Desorptions-Zyklus setzen [65]. Der Hysteresefaktor ist definiert als:

$$f_{\text{HYS}} = \Delta G_{\text{ver}} = \mathfrak{R} \cdot T_{\text{eq}} \cdot \ln \left\{ \frac{p_{\text{abs}}}{p_{\text{des}}} \right\} = \mathfrak{R} \cdot T_{\text{eq}} \cdot \ln \left\{ \frac{a'}{a''} \right\} = \frac{\Delta T}{T_{\text{eq}}} \Delta H_{\text{eq}} \quad (6)$$

Das Phänomen der Hysterese wird durch Gitterdehnungsenergien erklärt. Während der Absorption besetzen die Wasserstoffatome kleine Zwischengitterplätze, die Gitterdehnungsbarriere muss überwunden werden, was zu einem höheren Absorptionsdruck führt. Die Desorption erfolgt dagegen aus dem gedehnten Gitter ohne Dehnungsbarriere und somit bei tieferem Druck. Durch die Einlagerung von Wasserstoff in Zwischengitterplätze erfährt das Kristallgitter teilweise eine Volumenzunahme, die zu Spannungen, Verzerrungen und Kristalldefekten führt. Das Verhältnis des Absorptions- zum Desorptionsdruck wird bei höheren Temperaturen kleiner, was den Zusammenhang mit den größer werdenden Zwischengitterplätzen und dem kleineren Schermodul erklärt. Weitere irreversible oder inelastische Vorgänge, welche zur Hysterese beitragen, sind z.B. der Einbau von Gitterfehlstellen und nicht stöchiometrische Zusammensetzungen der Hydride.

Reale KDI zeigen weiterhin meist keine horizontalen Plateaus mit konstantem Gleichgewichtsdruck je Temperatur, sondern eine Steigung des Plateaus. In der Praxis wird der Plateaudruck daher als der Druck definiert, der in der Mitte des Plateaus auftritt. Obwohl die Plateauneigung

nicht unbedingt konstant sein muss, können KDI meistens für technische Zwecke durch zusätzliche Angabe eines Plateausteigungsfaktors f_{PL} zufriedenstellend beschrieben werden:

$$f_{PL} = \left[\frac{d \ln(p_{eq}/p^0)}{dx} \right]_{PM} \quad (7)$$

Da die Plateauneigung bei elementaren Metallen und sorgfältig hergestellten, binären intermetallischen Verbindungen meist sehr gering ist oder gar nicht auftritt, bei mehrkomponentigen intermetallischen Verbindungen dagegen sehr ausgeprägt sein kann, ist ihr Auftreten offenbar mit der Homogenität des Materials verknüpft.

2.3.3 Zyklusstabilität

Unter der Zyklusstabilität bzw. -beständigkeit versteht man das Langzeitverhalten von Hydriden, die durch anwendungsspezifische Temperatur- und/oder Druckänderungen wiederholt hydriert/dehydriert werden. Dieses Zyklieren kann zu einer mitunter drastischen Abnahme der nutzbaren Speicherkapazität des Materials (Degradation) und somit der Leistung der Anwendung führen. Es existieren allerdings Maßnahmen, mit deren Hilfe die Degradation wieder rückgängig gemacht werden kann [44].

Zur Untersuchung ihrer Zyklusstabilität werden Metallhydrid-Systeme üblicherweise entweder annähernd isotherm in offenen Systemen Druckänderungen ausgesetzt oder thermisch in geschlossenen, isochoren Systemen zyklert. Bei der ersten Methode wird der Wasserstoffdruck so variiert, dass er während der Absorptionsphase eines jeden Zyklus über dem der Proben-temperatur zugehörigen Plateaudruck liegt. Die Dehydrierung der Probe wird anschließend durch Absenken des Wasserstoffdrucks bis zu einem unter dem Plateaubereich liegenden Niveau erzielt. Bei der thermischen Zyklierung wird ein abwechselndes Hydrieren/Dehydrieren dadurch erzielt, dass die Probe auf eine ausreichend tiefe bzw. hohe Temperatur abgekühlt bzw. erhitzt wird, damit die entsprechenden Ab-/Desorptionsplateaudrucke unterhalb bzw. oberhalb des vorhandenen Systemdrucks liegen. Die bei beiden Methoden dabei jedesmal ab- und desorbierte Wasserstoffmenge gibt die chemisch reversible Speicherkapazität der Probe bei den vorliegenden Zyklierbedingungen an. Ihr Verlauf über der Zahl der Zyklen gibt Auskunft über die Zyklusbeständigkeit des Materials [44,58,66-69].

2.3.4 Oberflächeneigenschaften, verunreinigte Oberflächen und Aktivierung

Als Oberflächeneigenschaften von Metallhydriden versteht man solche, die durch das Verhalten der ersten Atomlagen an der Feststoff-Gas-Phasengrenzfläche gegeben sind (siehe Reaktionsschritte (1) bis (3) bzw. (III) bis (V) in Abbildung 1) und sich somit auf die Reaktionskinetik auswirken. Diese Eigenschaften sind nicht nur bei sauberen, aktiven Oberflächen relevant, sondern interessieren besonders bei verunreinigten Oberflächen. Die Wechselwirkung einer Oberfläche mit H_2 -Molekülen und H-Atomen wird hauptsächlich durch folgende Eigenschaften bestimmt: Struktur, elektronische und magnetische Eigenschaften, chemische Zusammensetzung und dynamisches Verhalten. Die Wasserstoffadsorption an sauberen Metalloberflächen kann, wie in Abbildung 2 dargestellt, durch vereinfachte eindimensionale Potenzialkurven für ein H_2 -Molekül und zwei H-Atome beschrieben werden [51,59,60].

Die Anlagerung von Fremdgasen (z.B. Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid) an der Oberfläche kann zur Bildung von einer mehr oder weniger dicken, kompakten Schicht führen. Diese gasförmigen Verunreinigungen ändern den Verlauf der Potenzialkurven und können die

Reaktivität der Oberfläche wesentlich, meist negativ, beeinflussen. Die Auswirkungen lassen sich wie folgt unterteilen [27]:

Vergiftend: Schnelle Verringerung der Wasserstoffspeicherkapazität. Heterogene Auswirkungen aufs Hydrid, wobei nicht vergiftete Regionen weiterhin eine gute Reaktionskinetik besitzen (z.B. H_2S , CO bei niedrigen Temperaturen).

Verzögernd: Verschlechterung der Reaktionskinetik ohne deutliche Verringerung der Wasserstoffspeicherkapazität (z.B. NH_3 , CO_2 , CO bei höheren Temperaturen).

Reagierend: Korrosion des Hydrids, die zu einem irreversiblen Verlust der Speicherkapazität führt. Nicht betroffene Regionen des Hydrids besitzen oft eine gute Reaktionskinetik (z.B. O_2).

Unschädlich: Keine Auswirkungen (z.B. N_2 , CH_4).

Einige Oberflächenbehandlungen können die Reaktion dagegen auch gezielt katalysieren und die Potenzialkurven positiv im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung ändern [40,58,70-73].

Eine Anlagerung von Fremdgasen an Hydridoberflächen erfolgt üblicherweise durch Luftkontakt bei deren Herstellung, Lagerung und vor ihrem endgültigen Einsatz, sowie durch die Verwendung von unreinem Wasserstoffgas während des Betriebs ihrer Anwendung. Verunreinigte Oberflächen können teilweise durch eine, je nach Material mehr oder weniger aufwändige, Aktivierungsprozedur reaktiviert werden. Dabei wird das Material unter höheren Temperaturen einem Vakuum und/oder einer reduzierenden H_2 -Atmosphäre ausgesetzt [74]. Hierbei muss zwischen zwei verschiedenen Aktivierungsphasen unterschieden werden [75]. Zum einen muss die passivierende Schicht Wasserstoff durchlässig gemacht werden, so dass zumindest an einzelnen Stellen Wasserstoff absorbiert werden kann und Hydridkeime wachsen können. Zum anderen entstehen aufgrund der Sprödigkeit der meisten Hydridbildner und der mit der Hydrierung verbundenen Gitterdehnung Risse im Volumen, die zu einem Partikelzerfall führen, der die Entstehung neuer sauberer und aktiver Oberflächen zur Folge hat. Dieser Partikelzerfall ist nach ungefähr zehn bis hundert Zyklen weitgehend abgeschlossen [76] und die Partikel haben eine Größe erreicht, bei der die Oberflächenspannung die infolge der Hydrierung auftretenden Spannungen kompensiert.

2.4 Reaktionskinetik

Ein weiterer für die Anwendung von Metallhydriden sehr wichtiger Aspekt ist die Absorptions-/Desorptionskinetik. Sie wird charakterisiert durch die Reaktionsgeschwindigkeit v :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (8)$$

mit den Umwandlungsgraden ξ für Ab- und Desorption und x_{stoch} als dem der erwarteten Stöchiometrie entsprechenden Wasserstoffgehalt:

$$\xi_{\text{abs}} = \frac{x}{x_{\text{stoch}}}, \quad \xi_{\text{des}} = 1 - \frac{x}{x_{\text{stoch}}} \quad (9)$$

Da sich das Metall-Wasserstoff-System bei der Hydrierung/Dehydrierung nicht im Gleichgewichtszustand befindet, lassen sich über die auftretenden Geschwindigkeiten keine Aussagen mittels der Thermodynamik gewinnen, da sich diese nur mit Gleichgewichtszuständen befasst. Für die Analyse der Reaktionskinetik müssen daher andere Methoden angewandt werden [59]. Weiterhin muss zwischen der intrinsischen oder mikroskopischen Reaktionskinetik eines einzelnen Hydridkorns bzw. einer sehr kleinen Hydridpulverprobe [57,59,77-80] und der technischen oder makroskopischen Reaktionskinetik der Hydridschüttung mitsamt des Reaktionsbehältnisses (Reaktoren bzw. Reaktionsbetten) [81-91] unterschieden werden.

2.4.1 Intrinsische Reaktionskinetik

Die meisten Veröffentlichungen, die sich mit der heterogenen Kinetik von Gas-Feststoff-Reaktionen befassen, weisen auf die Komplexität des Prozesses der Umwandlung von Wasserstoffmolekülen in im Gitter gebundene Wasserstoffatome hin [58]. Die intrinsische Reaktionskinetik beschäftigt sich mit den physikalischen Vorgängen der chemischen Metall-Wasserstoff-Reaktion und beinhaltet im Wesentlichen die in Kapitel 2.2 aufgeführten Mechanismen. Diese Teilung ist jedoch nicht universell gültig, so dass je nach Material einzelne Reaktionsschritte entfallen bzw. weitere hinzukommen können.

Die intrinsische Reaktionskinetik ist ein Charakteristikum des Materials in der vorliegenden Morphologie und wird von der Reaktionstemperatur, dem Wasserstoffdruck und der Wasserstoffkonzentration beeinflusst, aber auch von Faktoren wie Partikelgröße, Oberflächenbeschaffenheit, etc. Hauptziel ihrer Untersuchung ist die Identifikation des langsamsten und somit geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes und seine Modellierung. Für die Modellierung wird üblicherweise ein einzelnes Korn betrachtet, Wärme- und Stofftransport werden als ideal angenommen und eine vollkommen reine, reaktionsfähige Oberfläche des Korns vorausgesetzt. Mangelnde Isothermie und Oberflächenvergiftungen, aber auch Materialeigenschaften der Metallhydride wie eine relativ hohe Bildungsenthalpie, eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und die bei aktivierten Hydriden meistens sehr gute intrinsische Reaktionskinetik (Absorptions-/Desorptionszeiten im Sekundenbereich sind typisch) machen es allerdings sehr schwer, den limitierende Reaktionsschritt experimentell zu bestimmen.

2.4.2 Technische Reaktionskinetik

Vom Standpunkt der Anwendung aus ist die intrinsische Reaktionskinetik i.d.R. von untergeordneter Bedeutung, da sie meist um Größenordnungen schneller ist als die technische Reaktionskinetik (eine Ausnahme ist z.B. Mg). Die technische Reaktionskinetik ist systemabhängig und berücksichtigt neben der intrinsischen Reaktionskinetik makroskopische Parameter wie den gleichzeitig stattfindenden Wärme- und Stoffaustausch bei zeitlich und örtlich wechselnden Materialeigenschaften. Besonders die stetige Zustandsänderung der pulverförmigen Schüttung (veränderliche Stoffgrößen und Änderung der Schüttungsparameter) durch die Hydrierung bzw. Dehydrierung ist dabei zu beachten [92].

Für die Entwicklung kompakter, kostengünstiger Sorptionsanlagen ist es u.a. wichtig, dass ihr doch recht teures Metallhydridinventar so klein wie möglich gehalten wird. Um gleichzeitig akzeptable gewichtsspezifische Leistungen zu erhalten, müssen daher geringe Zykluszeiten, d.h. schnelle Absorptions-/Desorptionsgeschwindigkeiten und somit ein guter Wärme- und Stofftransport erzielt werden. Aufgrund des Zerfalls der meisten für Sorptionsanlagen relevanten Metallhydride zu sehr kleinen Korngrößen, der damit verbundenen sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit der Pulverschüttung von $< 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und des großen Kontaktwider-

standes zwischen Schüttung und dem sie umgebenden Reaktionsbett wird der Wärmetransport häufig zum begrenzenden Faktor.

Um die Wärmeleitfähigkeit von Metallpulverschüttungen zu erhöhen, stehen neben konstruktiven Maßnahmen (z.B. Minimierung der Wärmeübertragungsdistanzen, Maximierung der Wärmeübertragungsflächen, [93]) weitere Methoden zur Verfügung. Der Einsatz von metallischen Wärmeleitstrukturen (z.B. Rippenrohre, Gitternetze, poröse Schäume) mit hoher Wärmeleitfähigkeit, in die das Hydridpulver eingefüllt wird, kann zu einer Erhöhung der effektiven Wärmeleitfähigkeit auf bis zu $14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ führen [94]. Ein anderer Ansatz ist die Herstellung von porösen metallischen Compacts (PMC), bei der das Metallhydrid zusammen mit einem inaktiven, gut Wärme leitenden Metall (z.B. Al, Cu) verpresst wird [95]. Hierdurch konnte die Wärmeleitfähigkeit auf bis zu $32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhöht werden. Auch durch Kaltverpressen und Sintern können solche PMC hergestellt werden [27]; die erreichte Wärmeleitfähigkeit liegt bei etwa $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ein weiterer Ansatz ist das Mischen von expandiertem Grafit mit Metallhydridpulver und anschließendes Verpressen. Je nach Metall-zu-Grafit Verhältnis und Stärke des Pressens (und damit der Porosität) können sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten erreicht werden [96]. Ein Vergleich verschiedener Techniken zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit findet sich in [77] und [97].

Bezüglich des Kontaktwiderstandes stellt die Verwendung von Compacts oder Schäumen eine sehr gute Lösung dar, da deren Außendurchmesser etwas größer als der Innendurchmesser des Reaktionsbettes gemacht werden kann. Somit werden beim Einfügen in das Reaktionsbett die Außenfläche der Compacts/Schäume und die Innenfläche des Bettes aneinander gepresst, wodurch sich der Kontaktwiderstand deutlich senken lässt.

Ebenfalls von Bedeutung ist der Stofftransport, d.h. die Schüttung muss eine genügend hohe effektive Permeabilität für Wasserstoff haben. Hier hat sich gezeigt, dass Wasserstoffarterien wie z.B. in die Reaktionsbett-Innenwand eingefräste Kanäle, gerollte Wasserstoff durchlässige Folien oder poröse Sintermetall-Filterrohre ausreichen, um die Reaktionskinetik nicht zu beeinflussen.

2.5 Anwendungen von Metallhydriden

Die mit einer Wärmetönung verbundene Reaktion von Metallen mit Wasserstoff kann für unterschiedliche Anwendungen genutzt werden:

Nutzung der Wasserstoffaufnahme: Wasserstoffspeicherung, -reinigung, -trennung, Isotopentrennung, thermische Vakuumerzeugung, Gasgettering.

Nutzung der Wärmetönung: Thermochemische Energiespeicher, thermodynamische Maschinen (Wärmetransformatoren, Wärme-/Kältepumpen, kombinierte Wärme-/Kälteerzeugung).

Andere Anwendungen: Elektroden für wiederaufladbare Batterien, thermische Wärmekraftmaschinen (vergleichbar dem Brayton-Kreisprozess), thermische Wasserstoffverflüssigung, Wasserstoffkompression, thermische Regelsysteme, Neutronenmoderatoren, Permanentmagnete, Metallurgie.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über einige der interessantesten Anwendungen gegeben werden. Auf die Anwendung von Metallhydriden in thermodynamischen Maschinen wird im nächsten Kapitel ausführlicher eingegangen.

2.5.1 Wasserstoffspeicherung

Die Anwendung der Metallhydride zur Wasserstoffspeicherung nutzt die große Dichte des Wasserstoffs im Metall aus. Für mobile und kleintechnische stationäre Anwendungen besitzt die Speicherung in Hydriden gegenüber flüssigem Wasserstoff oder Druckwasserstoff einige Vorteile. So kann eine höhere volumetrische Speicherdichte sowie eine inhärent sichere Speicherung erreicht werden. Der aus einem Hydridspeicher freigesetzte Wasserstoff weist eine extrem hohe Reinheit auf. Zur Beladung des Speichers kann auf eine energieintensive Verflüssigung oder Kompression verzichtet werden. Die technische Anwendung von Metallhydriden als Speichermedien erfordert neben dem Druckbehältnis einen Wärmetauscher. Die bei der Wasserstoffabsorption freiwerdende Wärme muss an die Umgebung abgeführt und umgekehrt für die Desorption dem Tank wieder zugeführt werden. Der hohe Entwicklungsstand Kraftfahrzeug tauglicher Hydridspeicher wurde in einer jahrelangen Flottenerprobung von insgesamt zehn Fahrzeugen demonstriert [98]. Die Sicherheit von Hydridspeicher-Fahrzeugen ist hoch. Wegen des niedrigen Plateaudrucks und der stark endothermen Desorption wird der Wasserstoff ungewollt nur langsam freigesetzt. Großtechnische stationäre Speicherung und Transport von Wasserstoff in Hydriden ist dagegen problematischer, da die Hydridspeichermaterialien im Vergleich zu dem Wert des gespeicherten Wasserstoffs eher teuer sind und aufgrund ihrer geringen massenspezifischen Speicherfähigkeit mit Flüssigwasserstoff nicht konkurrieren können [26,99,100].

2.5.2 Thermochemische Energiespeicherung

Die relativ hohen Reaktionsenthalpien bei der Wasserstoffabsorption/-desorption können zur Wärmespeicherung verwendet werden. Dabei wird in einem Behälter ein Hydrid durch Wärmezufuhr desorbiert und der freigewordene Wasserstoff in einem zweiten Behälter entweder in der Gasphase oder einem anderen Hydrid (mit niedrigerer Gleichgewichtstemperatur) gespeichert. Später wird durch Öffnen eines Ventils in der Verbindungsleitung zwischen den beiden Behältern und, im Falle der Gasspeicherung in einem Niedertemperaturhydrid, durch Austreiben des Wasserstoffs aus dem Niedertemperaturhydrid der Wasserstoff wieder freigesetzt und vom ersten Hydrid unter Wärmefreisetzung bei hoher Temperatur absorbiert [101-105].

2.5.3 Wasserstofftrennung, -reinigung und Isotopentrennung

Aufgrund ihrer Eigenschaft, praktisch nur Wasserstoff zu speichern, können Metallhydride zur Wasserstoffabscheidung aus Gasgemischen verwendet werden. Dies wurde bereits praktisch demonstriert [106]. Metallhydride, insbesondere intermetallische Verbindungen, werden ferner zur Wasserstoffreinigung verwendet, da im Wasserstoff vorhandene gasförmige Verunreinigungen (O_2 , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , H_2O) irreversibel im Metallhydrid chemisorbiert werden. Der Wasserstoff weist eine extrem hohe Reinheit auf (99,9999 %, die Konzentration der Fremdgase liegt im Bereich von ppm) [107,108]. Die Absorptions-/Desorptionsreaktion der Metallhydride kann ebenso zur Trennung der drei Wasserstoffisotope Protium (H), Deuterium (D) und Tritium (T) voneinander verwendet werden. Obwohl alle Hydrid bildenden Metalle mit den drei Isotopen reagieren, unterscheiden sich die dabei auftretenden Gleichgewichtsdrücke, Diffusionsraten und Oberflächenreaktionen leicht voneinander. Des Weiteren sind die Bildungsenthalpien der Metalldeuteride und -tritide etwas geringer (geringer negativ). All diese unterschiedlichen Faktoren werden zur Isotopentrennung genutzt [99,109,110].

2.5.4 Batterien

Metallhydride können nicht nur aus der Gasphase, sondern auch elektrochemisch in einem i.A. alkalischen Elektrolyten mit Wasserstoff beladen werden [111]. Die an die Oberfläche des Hydrids diffundierten und absorbiert vorliegenden Wasserstoffatome reagieren dabei während der Entladung der Elektrode mit Hydroxidionen aus dem alkalischen Elektrolyten zu Wasser. Die an der Oberfläche verbrauchten Wasserstoffatome werden während der Entladung durch Nachdiffusion des Wasserstoffs aus dem Inneren der Hydridelektrode ersetzt. Beim Entladen findet somit ein Wasserstofftransport aus dem Hydrid in den Elektrolyten statt. Umgekehrt wird beim Laden Wasserstoff vom Elektrolyten atomar an die Oberfläche der Elektrode geliefert und dadurch die Bildung einer Hydridphase ermöglicht. Kombiniert man die negative Hydridelektrode mit einer positiven Gegenelektrode, so erhält man einen Akkumulator [26].

3 Wärmepumpen zur Kälteerzeugung

Als Beginn der modernen Kältetechnik kann wohl das Jahr 1755 angesehen werden, als William Cohen die Verdunstung von Äther durch Abpumpen beschleunigte und dadurch größere Leistungen und tiefere Temperaturen als bis dahin möglich erzielte. Die Entwicklung der Kälteerzeugung nach dem Absorptionsprinzip wurde 1777 von Gerald Nairne eingeleitet, der die starke Absorptionsfähigkeit von konzentrierter Schwefelsäure für Wasser entdeckte. Die erste Anregung, den Carnotschen Kreisprozess gegen den Uhrzeigersinn laufen zu lassen und zwar so, dass eine mechanische Arbeitsleistung zur Hebung der Temperatur herangezogen werden kann, wurde 1852 von William Thomson, dem späteren Lord Kelvin gegeben. 1850 wurde von Edmond Carre eine diskontinuierliche Absorptionskälteanlage mit dem Stoffpaar Schwefelsäure-Wasser hergestellt und vertrieben. Ebenfalls Carre erfand 1859 eine mit Ammoniak-Wasser betriebene Absorptionskältemaschine, die 1862 auf der Weltausstellung in London vorgestellt wurde. 1860 entwickelte Carl von Linde die erste Kompressionsmaschine zur Kälteerzeugung. In den folgenden Jahren wurde parallel zur weiteren Verbesserung der Kompressionskältemaschine die Kompressionswärmepumpe entwickelt. Durch die Überlegenheit der Kompressionsanlagen verlor die Absorptionsmaschine an Bedeutung und wurde erst um 1930 wieder in größerem Umfang zur industriellen Kälteerzeugung eingesetzt. Zur Transportkühlung wurde dagegen schon 1927 eine Adsorptionskälteanlage mit Silikagel und schwefeliger Säure eingesetzt. Mit der Entwicklung der Lithiumbromid-Wasser-Absorptionsmaschine um 1940 fand das Absorptionsprinzip auch seine Anwendung in der Klimatechnik [112,113].

Die Kältemaschinen erlangten sehr schnell wirtschaftliche Bedeutung, da es für kontinuierliche Kühlung kein konkurrierendes Verfahren gibt. Die Wärmepumpen dagegen müssen mit allen üblichen Heizverfahren in wirtschaftlichen Wettbewerb treten [114]. Aufgrund des ständig steigenden Bedarfs an und Preises für Primärenergie wurde seit dem Beginn der 1980er Jahre verstärkt die Entwicklung der Wärmepumpen für die Gebäudeklimatisierung aber auch für industrielle Anwendungen forciert. Vorteile hierbei sind die energetische Aufwertung industrieller Abwärmeströme, die bei Sorptionsanlagen auch als Antriebsenergie verwendet werden können. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, dass der Bedarf an Niedertemperaturwärme durch gleichzeitige Primärenergieeinsparung gedeckt werden kann [115].

3.1 Wärmepumpen - Systematik und Prinzip

Nach DIN 8900 Teil 1 ist eine Wärmepumpe definiert als Einrichtung, die einen Wärmestrom bei niedriger Temperatur aufnimmt und mittels Energiezufuhr bei höherer Temperatur wieder abgibt. Es gibt eine große Zahl thermodynamischer, aber auch thermoelektrischer Verfahren, mit denen dieses Prinzip (Abbildung 5) verwirklicht werden kann [113]. Zur thermodynamischen Beschreibung dieser Verfahren werden hauptsächlich die Vergleichskreisprozesse von Carnot, Joule, Stirling, Ericson und Lorenz verwendet [116].

Bei fast allen heute verwendeten Wärmepumpen erfolgt die Energiezufuhr entweder mechanisch (Kompressionswärmepumpen) oder thermisch (Sorptionswärmepumpen). Je nach Lage des Umgebungstemperaturniveaus lassen sich Wärmepumpen zur Wärmeerzeugung, zur Kälteerzeugung (man spricht dann von Kältemaschinen) oder zur kombinierten Wärme-/Kälteerzeugung verwenden (Abbildung 6).

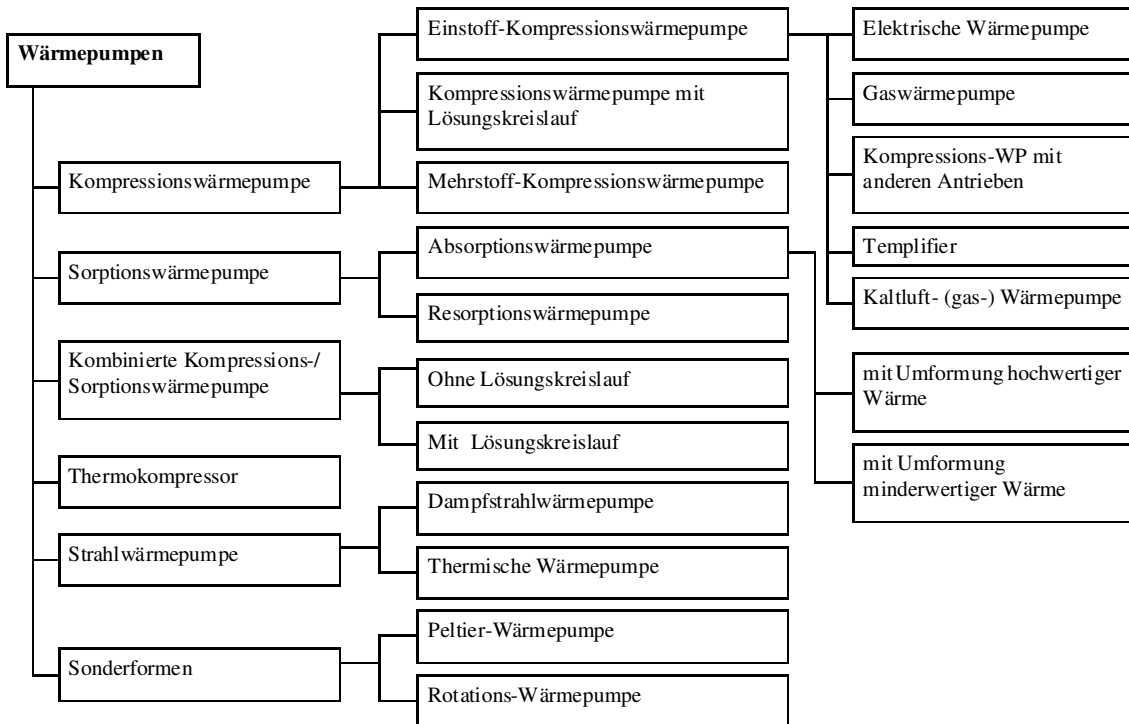


Abbildung 5: Systematik der Wärmepumpen [113]

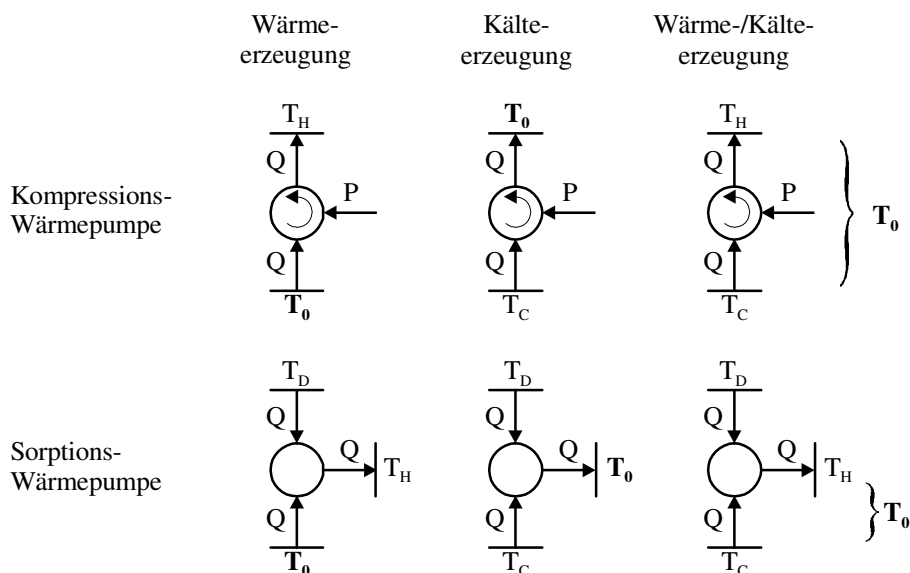


Abbildung 6: Umgebungstemperatur bestimmt den Betriebszustand

Mechanische Wärmepumpen stellen hierbei einen einfachen linksläufigen thermodynamischen Kreisprozess dar, während thermische Wärmepumpen eine Kombination aus links- und rechtsläufigen Prozessen sind. Ein Sonderfall der thermisch angetriebenen Wärmepumpen ist der Wärmetransformator. Bei ihm wird Wärme auf mittlerem Temperaturniveau zu einem geringen

Anteil auf hohem Temperaturniveau transformiert, die restliche Wärme wird bei niedrigerer Temperatur abgegeben [117,118].

Am Beispiel der Kompressionswärmepumpe soll das Funktionsprinzip von Wärmepumpen erläutert werden. Kompressionswärmepumpen sind geschlossene Systeme, die nach dem Kalt-dampfprinzip arbeiten. Sie bestehen grundsätzlich aus Kondensator, Drosselventil, Verdampfer und mechanischem Verdichter, die durch den Kältemittelkreislauf verbunden sind. Zum Antrieb des Verdichters werden hauptsächlich Elektro- und Verbrennungsmotoren verwendet. Flüssiges Kältemittel wird im Verdampfer bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur verdampft, wobei es die zur Verdampfung notwendige Energie der Wärmequelle entzieht und diese abkühlt. Der Kältemitteldampf wird vom Verdichter angesaugt und auf höheren Druck und höhere Temperatur gebracht. Der verdichtete Kältemitteldampf enthält dann neben der im Verdampfer aufgenommenen Energie zusätzlich die abgegebene mechanische Energie des Motors. Im Kondensator kondensiert der Dampf und gibt dabei seine Energie an eine Wärmesenke ab, die sich dadurch erwärmt. Nach der Verflüssigung wird das Kältemittel durch ein Drosselventil isenthalp auf Verdampferdruck entspannt. In Abbildung 7 sind das Anlagenschema und der thermodynamischen Kreisprozess im $(\ln p, -1/T)$ -Diagramm dargestellt. Eine detailliertere Beschreibung der Grundlagen, Systematik und Anwendungsbereiche von Wärmepumpen findet sich in [113,114,116,119,120].

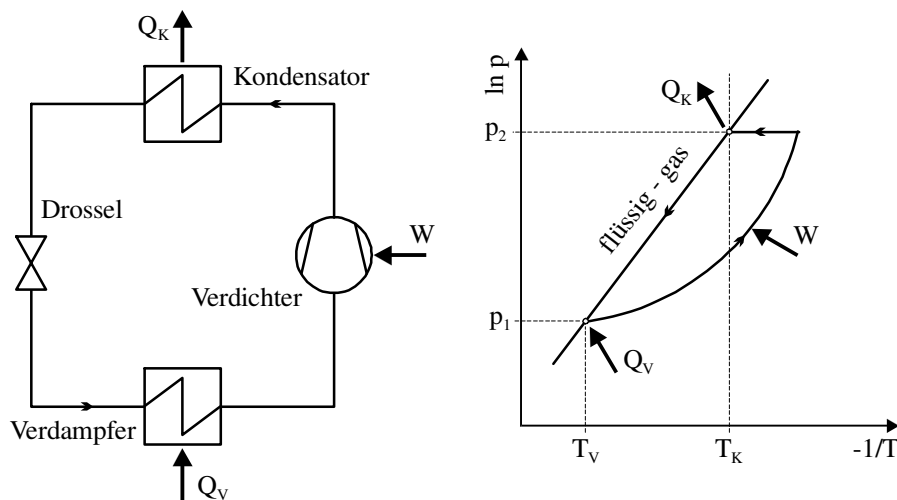


Abbildung 7: Einstufige Kompressionswärmepumpe

3.2 Sorptionswärmepumpen

Sorptionswärmepumpen werden durch Zufuhr von Wärme betrieben und sind, wie die Kompressionswärmepumpen, geschlossene Systeme. Die in Sorptionswärmepumpen üblicherweise genutzten Arbeitspaare sind i.A. nicht Ozon schädigend und die Anlagen liefern nur einen sehr geringen Beitrag zum Treibhauseffekt. Prinzipiell können Sorptionswärmepumpen mittels Abwärme oder Solarenergie betrieben werden. Meistens werden zum Antrieb jedoch Prozessdampf oder Gasbrenner verwendet. In den letzten Jahren konnten sich schon mehrere verschiedene Sorptionsanlagen durchsetzen. Besonders Lithiumbromid-Wasser- und Wasser-

Ammoniak-Anlagen haben sich bei den Absorptionsanlagen kommerziell durchgesetzt, während bei den Adsorptionsanlagen nur Silikagel-Wasser-Anlagen in kleinen Serien hergestellt werden. Um einen größeren Anteil des Wärme- und Kältemarktes abdecken zu können, sollten die bisher relativ geringen Leistungszahlen thermischer Wärmepumpen im Bereich der Leistungszahlen von Kompressionswärmepumpen liegen. Dies ist mit neuartigen mehrstufigen Systemen möglich, wenn die Wirkungsgrade der Erzeugung der jeweiligen Antriebsenergie, also die Primärenergie- oder Brennstoffwirkungsgrade berücksichtigt werden. Die gegenwärtig kommerziell gefertigten Sorptionssysteme sind bestenfalls dreistufige Anlagen mit einer Kälteleistungszahl von rund 1,5. Zweistufige Anlagen erreichen immerhin noch eine Kälteleistungszahl von 1,25, einstufige Anlagen ca. 0,75 [121-126].

3.2.1 Grundlagen

Der Begriff der Sorption bezeichnet ganz allgemein die Aufnahme einer Phase (gasförmig oder flüssig - Sorbat) durch eine andere Phase (flüssig oder fest - Sorbent). Die Art der Aufnahme bzw. der Bindung kann physikalischer oder chemischer Natur sein. In Sorptionsanlagen bilden beide Phasen zusammen das sog. Arbeitsstoffpaar. In deren Bezeichnung wird das Sorbent an erster, das Sorbat an zweiter Stelle genannt. Die Benennung der verschiedenen Sorptionswärmepumpen erfolgt in dieser Arbeit nach der im Folgenden beschriebenen Art der Aufnahme des Sorbats [127-131].

Der Begriff der Absorption bezeichnet die Fähigkeit von Flüssigkeiten oder Lösungen gasförmige Teilchen aufzunehmen. Die Gasphase unterliegt dabei einem Phasenwechsel, durchdringt das Absorbent und geht mit ihm in Lösung. Die Gasphase wird als Absorbat oder Kältemittel, die aufnehmende Phase als Absorbent oder Lösungsmittel bezeichnet. Bei den meisten Arbeitsstoffpaaren ist der Abstand der Siedepunkte von Kälte- und Lösungsmittel nicht groß genug, um ein Mitverdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden, so dass Rektifiziereinrichtungen erforderlich werden. Ferner besteht bei vielen Lösungsmitteln die Gefahr der Kristallisation bei für die Kältetechnik relevanten Temperaturen, oder es treten erhebliche Korrosionsprobleme bei höheren Temperaturen auf. Ein vorrangiges Ziel der Entwicklung ist daher die Suche nach geeigneten Arbeitsstoffpaaren, die eine Ausweitung des Temperaturbereichs ermöglichen sollen [132,133]. Die heute wichtigsten Arbeitsstoffpaare in Absorptionswärmepumpen sind [134,135]:

Lithiumbromid-Wasser oder -Methanol ($\text{LiBr-H}_2\text{O}$ oder $-\text{CH}_3\text{OH}$)

Wasser-Ammoniak oder -Methylamin ($\text{H}_2\text{O-NH}_3$ oder $-\text{CH}_3\text{NH}_2$)

Hydroxid-Wasser (z.B. $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$)

Nitrat-Wasser oder -Ammoniak (z.B. $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ oder $\text{LiNO}_3\text{-NH}_3$)

Sorptionssysteme, die nach dem Prinzip der Absorption arbeiten, werden im deutschen Sprachraum häufig auch als 'nasse Systeme' bezeichnet. International haben sich die Bezeichnungen 'liquid-gas' oder 'liquid sorption systems' eingebürgert.

Im Gegensatz dazu werden Sorptionssysteme mit Reaktionen zwischen Feststoffen und Gasen als 'trockene Systeme' bzw. als 'solid-gas' oder 'solid sorption systems' bezeichnet. Diese lassen sich weiter unterteilen in Adsorptionssysteme ('solid adsorption systems') und chemische Sorptionssysteme ('chemical bzw. thermochemical sorption systems') [129,130,136].

Bei der Adsorption gehen Teilchen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase auf die Oberfläche einer festen Phase über. Die feste Phase wird als Adsorbent, die übergehende Phase als Adsorbat bezeichnet. Adsorption wird hauptsächlich durch van-der-Waals und elektrostatische Kräfte, also durch Physisorption hervorgerufen. Die Adsorbate werden dabei nur durch die Oberfläche der festen Phase festgehalten, sie können nicht in das Kristallgitter eindringen, keine Änderung der Struktur des Feststoffs hervorrufen und verbleiben gewöhnlich nur in der Grenzschicht zwischen den beiden Phasen. Übliche Arbeitsstoffpaare bei Adsorptionswärmepumpen sind [129,137-139]:

Silikagel-Wasser

Zeolith-Wasser oder -Methanol

Aktivkohle-Methanol, -Ethanol, -Aceton oder -Ammoniak

Unter chemischer Sorption werden Reaktionen verstanden, bei denen chemische Änderungen des Feststoffes stattfinden, bzw. die sowohl Physisorptions- als auch Chemisorptionsvorgänge beinhalten (siehe Kapitel 2.2). Diese Reaktionen besitzen z.T. hohe Reaktionswärmen und Reaktionsgeschwindigkeiten, so dass große Energiemengen auf kleinstem Raum in kurzer Zeit umgesetzt werden können. Hierdurch sind kleine Zykluszeiten und somit der Bau sehr kompakter Geräte möglich. Einige mögliche Arbeitsstoffpaare für chemische Sorptionswärmepumpen sind [140-145]:

Metall-Wasserstoff

Salz-Ammoniak oder -Wasser (z.B. $\text{MnCl}_2 \cdot 6/2 \text{NH}_3$ oder $\text{NiCl}_2 \cdot 0/2 \text{H}_2\text{O}$)

Metalloxid-Wasser oder -Kohlendioxid (z.B. $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2$)

Der Begriff der Desorption bezeichnet für alle Sorptionsarten die Freisetzung des Sorbats aus dem Sorbent. Andere gebräuchliche Bezeichnungen sind Austreibung, Dissoziation oder Heterogen-Verdampfung.

Der wichtigste Unterschied zwischen den drei Sorptionsarten ist, dass Absorptions- und Adsorptionsprozesse bivariant sind und keine Volumenänderung des Sorbents bewirken. Die chemische Sorption dagegen ist monovariant und bewirkt eine Volumenänderungen des Feststoffs. Feststoff-Gas-Systeme besitzen z.T. noch bei sehr hohen Temperaturen einen vernachlässigbaren Dampfdruck, so dass ein Mitverdampfen des Sorbents ausgeschlossen ist. Auch sind Kristallisations- und Korrosionseffekte meistens auszuschließen. Der Wärme- und Stofftransport in Festbetten kann das Verhalten solcher Systeme jedoch negativ beeinflussen.

3.2.2 Funktionsprinzip

In Sorptionswärmepumpen wird die mechanische Verdichtung des Kältemittels durch eine sogenannte 'thermische Verdichtung' ersetzt. Dabei reagiert das Sorbent oder Lösungsmittel mit dem Sorbat oder Kältemittel. Abbildung 8 zeigt das Anlagenschema und den thermodynamischen Kreisprozess einer einstufigen Sorptionswärmepumpe. Die 'thermische Verdichtung' mit anschließender Entspannung wird durch folgende vier Schritte realisiert:

- Absorption des Kältemitteldampfes bei der Temperatur T_A und dem Druck p_1 durch das flüssige oder feste Sorbent. Diese Reaktion ist stark exotherm, wobei in Abhängigkeit des verwendeten Prozesses die Bindungs- oder Reaktionswärme freigesetzt wird.
- Erwärmung des an Kältemittel reichen Sorbents von der Temperatur T_A auf die Temperatur T_D und Erhöhung des Drucks von p_1 auf p_2 .
- Desorption des Kältemitteldampfes bei T_D und p_2 . Diese Stufe ist stark endotherm.
- Abkühlung des an Kältemittel armen Sorbents von T_D auf T_A und Minderung des Drucks von p_2 auf p_1 .

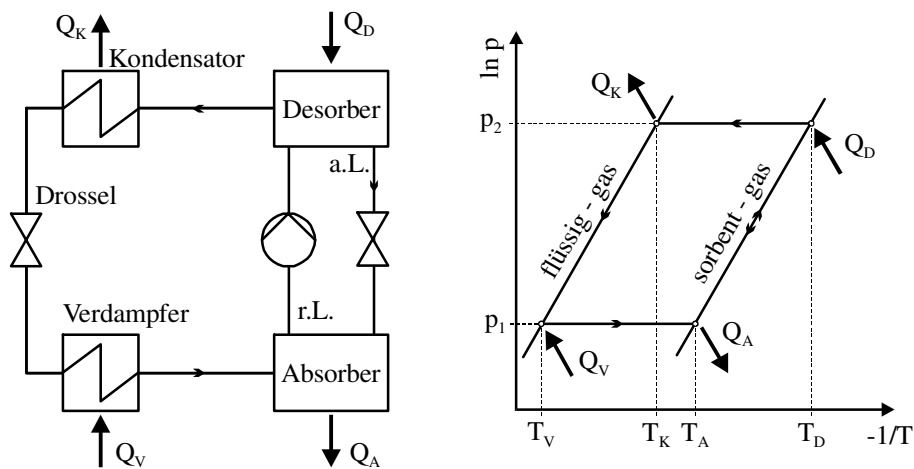


Abbildung 8: Kreisprozess einer einstufigen Sorptionsanlage (a.L. = arme Lösung, r.L. = reiche Lösung)

Bei Absorptionsanlagen wird die Druckerhöhung des Sorbents von p_1 nach p_2 üblicherweise mit einer Flüssigkeitspumpe, die Druckminderung von p_2 nach p_1 mittels eines Drosselventils realisiert. Bei Adsorptions- und chemischen Sorptionsanlagen kann das Sorbent in den meisten Fällen nicht umgepumpt werden. Deshalb muss für die Dauer der Druckerhöhung von p_1 nach p_2 (bzw. der Druckminderung von p_2 nach p_1) der bisher adsorbierende (bzw. desorbierende) Reaktor vom Kältemittelkreislauf abgekoppelt werden. Solche Anlagen liefern dann für die Zeit der Druckerhöhung (bzw. Druckminderung) keine Kälteleistung, was sich negativ auf die spezifischen Leistungen und die Leistungszahlen auswirkt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von periodisch arbeitenden Wärmepumpen, im Gegensatz zum kontinuierlichen Betrieb der Absorptionsanlagen. Zwar gibt es einige Entwicklungen für den kontinuierlichen Betrieb von Feststoff-Gas-Systemen (z.B. mit rotierende Festbettreaktoren [146,147]), der konstruktive und damit finanzielle Aufwand hierfür ist aber in fast allen Fällen zu hoch. Die Verdampfung/Kondensation des Kältemittels erfolgt in beiden Fällen wie bei den Kompressionswärmepumpen.

Obige Funktionsweise einer Sorptionswärmepumpe kann abgeändert werden, indem der Phasenwechsel des Kältemittels bei Kondensation (T_K , p_2) bzw. Verdampfung (T_V , p_1) und

damit die Abgabe bzw. Aufnahme der latenten Verdampfungswärme ersetzt wird durch einen zweiten Sorptionsprozess bei gleichen Temperaturen und Drücken unter Aufnahme bzw. Abgabe der Sorptionswärme (Bindungs- oder Reaktionswärme). Es handelt sich dann um sogenannte Resorptionsanlagen (Abbildung 9). Diese werden hauptsächlich bei chemischen Wärmepumpen eingesetzt, da zum einen eine Kondensation/Verdampfung des Kältemittels (z.B. Wasserstoff) nur bei für die Kälteerzeugung erheblich zu niedrigen Temperaturen stattfindet und zum anderen bei vielen Ab- und Adsorbentien das Lösungsfeld bei den Kältetemperaturen ungünstige Eigenschaften aufweist (Lösungsfeld bezüglich der Temperaturbreite begrenzt, Korrosions- oder Kristallisationseffekte, niedrige Sorptionswärme). Resorptionsanlagen bieten den Vorteil, dass die Sorptionsenthalpien meistens höher sind als die Verdampfungsenthalpien des Kältemittels.

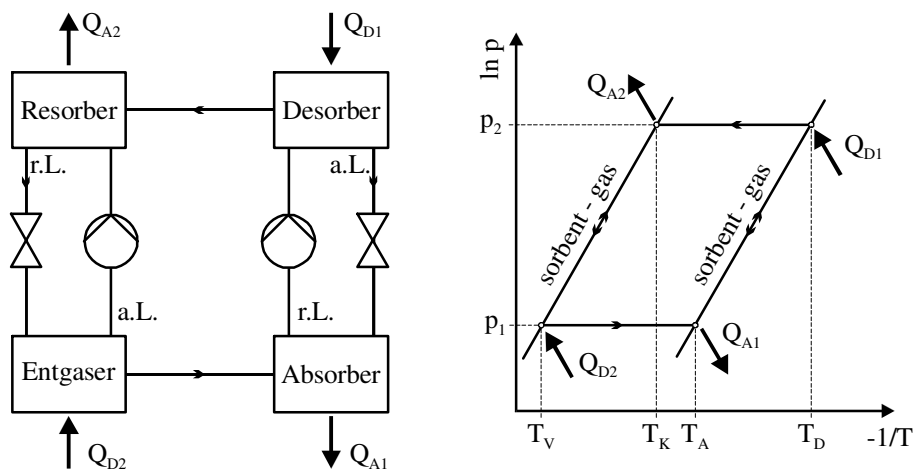


Abbildung 9: Kreisprozess einer einstufigen Resorptionsanlage (a.L. = arme Lösung, r.L. = reiche Lösung)

3.2.3 Mehrstufige Anlagen

Sowohl Sorptions- als auch Resorptionswärmepumpen können als einstufige oder mehrstufige Kälteanlagen ausgeführt werden. Um dem Sprachgebrauch in der englischen Literatur zu folgen, werden die Stufen der Anlagen im Folgenden als 'effect' und 'stage' bezeichnet. 'Effect' steht dabei für die (im Idealfall) mögliche Kälteerzeugung. Wird bei einer single-effect-Anlage also eine Einheit Antriebswärme zugeführt, so kann eine Einheit Nutzkälte erzeugt werden. Bei double-effect-Anlagen werden folglich mit einer Einheit Antriebswärme zwei Einheiten Nutzkälte erzeugt, bei triple-effect drei, bei quadruple-effect vier, usw. Die Bezeichnung 'n-stage' steht für die n+1te Anzahl der (idealisierten) Druckniveaus. Eine single-stage-Anlage arbeitet auf zwei, eine double-stage-Anlage auf drei Druckniveaus, etc. Bei einer single-effect-Anlage handelt es sich immer auch um eine single-stage-Anlage, während z.B. double-effect-Anlagen sowohl single-stage- als auch double-stage-Anlagen sein können. Die prinzipiellen Möglichkeiten der Gestaltung mehrstufiger Anlagen sind mannigfaltig [133]. Da sie bei zunehmender Komplexität aber immer mehr interne Wärmeübertragungen benötigen, wird schließlich die

wärmeübertragende Fläche bzw. werden deren Kosten zum limitierenden Faktor. Auf die verschiedenen Sorptionsanlagen-Schalterschemata wird bei der Betrachtung der Metallhydridanlagen im nächsten Kapitel näher eingegangen. In Tabelle 1 sind die Kälteleistungszahlen (COP, siehe Gleichung (15)) einiger Sorptionsanlagen aufgelistet [34,113,133,135,148-150].

Tabelle 1: Typische Kälteleistungszahlen verschiedener Sorptionsanlagen

Sorptionsanlage	Schalterschema	COP
Absorptionsanlagen		
LiBr-Wasser	single-effect	0,75
Wasser-NH ₃	single-effect	0,55
LiBr-Wasser	double-effect	1,25
Wasser-NH ₃	double-effect	1,0
Adsorptionsanlagen		
Silikagel-Wasser	single-effect	0,7
Zeolith-Wasser	single-effect	0,6
Aktivkohle-Methanol	single-effect	0,5
Chemische Sorptionsanlagen		
Salz-Ammoniak	single-effect	0,3
Salz-Ammoniak	single-effect (resorption)	0,5
Salz-Ammoniak	double-effect	0,9
Metall-Wasserstoff	single-effect (resorption)	0,6
Metall-Wasserstoff	double-effect (resorption)	1,2

3.3 Metallhydrid-Sorptionsanlagen zur Kälteerzeugung

Im Folgenden werden verschiedene Metallhydrid-Schalterschemata vorgestellt [151-162]. Anhand der single-stage/single-effect-Anlage wird allgemein die Arbeitsweise von Metallhydridanlagen und auch die, aufgrund ihrer periodischen Arbeitsweise zur Erhöhung der spezifischen Nutzleistung notwendige, zwischen den zwei Halbzyklen (HZ) durchgeführte interne Wärmerückgewinnung (IWR) ausführlich dargestellt. Den anderen Schalterschemata liegen die gleichen Grundmechanismen zugrunde.

3.3.1 Einfache Anlagentypen

Die folgende Beschreibung konzentriert sich auf die Anwendung von Metallhydrid-Systemen in Kaskadensystemen zur Kälteerzeugung. Bei allen Systemen wird dabei die Antriebswärme Q_D bei der Temperatur T_D zugeführt. Die Nutzwärme Q_H wird bei der Temperatur T_H , die Abwärme Q_M bei der Temperatur T_M abgeführt. Dies entspricht einem Einsatz der Systeme als 'topping cycle' (TC), bei dem die Wärme Q_H zum Antrieb des 'bottoming cycle' (BC) verwendet wird (siehe Kapitel 3.4). Werden die Metallhydrid-Systeme dagegen als BC eingesetzt, ist es sinnvoller, beide abgegebene Wärmemengen auf dem Temperaturniveau T_M an die Umge-

bung abzuführen. Die Nutzkälte Q_C wird bei der Temperatur T_C aufgenommen. Werden mehrere Wärmemengen bei derselben Temperatur zu-/abgeführt, ist dies durch Nummerierung dargestellt (z.B. Q_{M1} , Q_{M2}).

Werden solche Systeme dagegen als Wärmepumpen zur Wärmeerzeugung verwendet, werden beide freiwerdenden Wärmemengen genutzt, d.h. die Abwärme Q_M wird ebenfalls auf dem Nutztemperaturniveau T_H abgeführt. Im Folgenden werden Systeme, bei denen die Temperaturen T_M und T_H verschieden sind, als SS/SE I bezeichnet, bei $T_M = T_H$ als SS/SE II.

Die single-stage/single-effect-Anlage (SS/SE)

Dieses Schaltschema besteht aus zwei Reaktorpaaren mit unterschiedlichen Metallhydriden A und B, wobei jedes Paar wasserstoffseitig verbunden ist (Abbildung 10). Zu Anfang befindet sich ein Reaktorpaar auf höherem Druck p_2 (A1, B1), das andere auf niedrigerem Druck p_1 (A2, B2). Das System beinhaltet ferner eine Antriebswärmequelle, zwei Wärmesenken und eine Niedertemperaturwärmequelle. Im 1.HZ wird der Reaktor A1 durch Zufuhr von Q_D desorbiert, der freigesetzte Wasserstoff wird von Reaktor B1 unter Freisetzung von Q_M absorbiert. Gleichzeitig wird Reaktor B2 durch Aufnahme der Nutzkälte Q_C desorbiert, der Wasserstoff wird von Reaktor A2 absorbiert und die Nutzwärme Q_H freigesetzt.

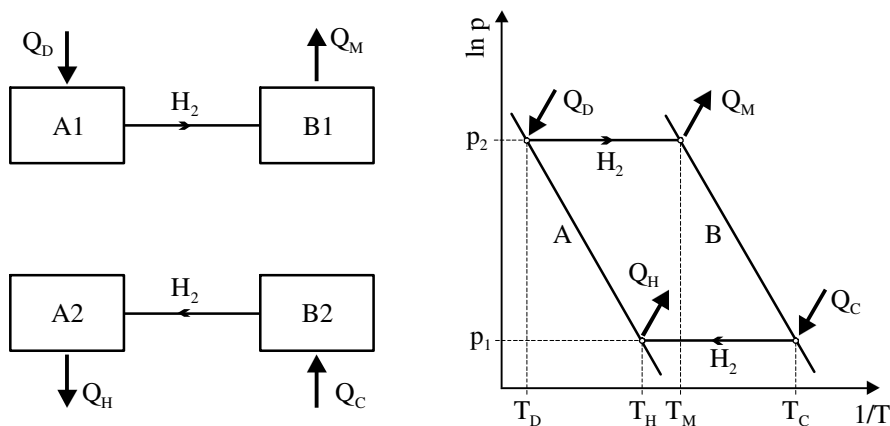


Abbildung 10: Anlagenschema und van't-Hoff-Diagramm der SS/SE I-Anlage

Im 2.HZ wird die Antriebswärme Q_D dem Reaktor A2 zugeführt und dieser desorbiert bei höherem Druck p_2 . Der freigesetzte Wasserstoff wird von Reaktor B2 unter Abgabe von Q_M absorbiert. Gleichzeitig wird der sich auf niedrigem Druck p_1 befindende Reaktor B1 durch Q_C desorbiert, der freigesetzte Wasserstoff wird von Reaktor A2 unter Abgabe von Q_H absorbiert.

Zwischen den beiden Halbzyklen muss Reaktor A1 von der Temperatur T_D auf die Temperatur T_H gekühlt und Reaktor A2 von T_H auf T_D erwärmt werden. Analog muss Reaktor B1 von T_M auf T_C gekühlt und Reaktor B2 von T_C auf T_M erwärmt werden. Während dieser Zeit liefert die Anlage keine Kälteleistung. Um die zur Abkühlung/Erwärmung nötige Energie zu begrenzen, lässt sich eine interne Wärmerückgewinnung durchführen. Der jeweilige Wärmeträger, der

während der Halbzyklen die Wärmequellen/-senken mit den Metallhydriden verbindet, durchströmt dabei nacheinander die beiden Reaktoren desselben Metallhydrids (Phase des Umpumpens). So lässt sich ohne zusätzliche Wärmezufuhr bzw. -abfuhr die Temperatur des sich auf niedriger Temperatur befindenden Reaktors erhöhen, bzw. die Temperatur des sich auf hoher Temperatur befindenden Reaktors erniedrigen. Mit der Temperaturänderung ändert sich auch der Gleichgewichtsdruck des Metallhydrids. Die im nachfolgenden Halbzyklus stattfindende Absorptions- bzw. Desorptionsreaktion wird besser vorbereitet. Zur Beschreibung der Wärmerückgewinnung wird die Rückwärmezahl ϕ nach Gleichung (10) verwendet. Ihre Herleitung ist in [155] ausführlich dargestellt.

$$\phi = \frac{\text{Rückgewonnene Wärme}}{\text{Rückgewinnbare Wärme}} \quad (10)$$

Bei bestimmten Bauformen und unter bestimmten Umständen sind interne Rückwärmezahlen von $\phi = 100\%$ theoretisch möglich. Dies lässt sich z.B. mit unendlich langsamen Wärmeträgerströmen, bzw. mit unendlich hohen Wärmeübertragungskoeffizienten erreichen. Um die Dauer der IWR aber in einem anlagentechnisch vernünftigen Rahmen zu halten, hat sich gezeigt, dass Faktoren von $\phi = 40 \dots 50\%$ realisierbar sind. Eine Rückwärmezahl von 50% entspricht hierbei der Mischtemperatur beider Reaktoren. Wenn keine 100% ige interne Rückwärmezahl erreicht wird muss anschließend noch Wärme zu- bzw. abgeführt werden, um die Temperatur des zu erwärmenden Reaktors auf die Starttemperatur des nächsten Halbzyklus weiter anzuheben bzw. des abzukühlenden Reaktors weiter abzusenken (Phase des Aufheizens/Abkühlens). Der Gesamtzyklus aller Metallhydridanlagen lässt sich somit unterteilen in 1.HZ, 1.IWR, 2.HZ und 2.IWR.

Im Idealfall wird bei der vorgestellten SS/SE-Anlage bei Einsatz einer Einheit Antriebswärme eine Einheit Nutzwärme und eine Einheit Nutzkälte erzeugt (SS/SE I), ggfs. auch zwei Einheiten Nutzwärme falls $T_H = T_M$ gilt (SS/SE II). Theoretisch lassen sich mit diesem Anlagentyp Kältetemperaturen zwischen $-50 \dots 10\text{ °C}$ erzielen. Die Antriebstemperatur muss dabei nicht besonders hoch sein (etwa $90 \dots 130\text{ °C}$). Der apparative Aufwand solcher Anlagen ist eher hoch. Wärmeträgerseitig sind mindestens 16 Ventile notwendig, für die IWR werden nochmals 8 Ventile benötigt. Die Wasserstoffkopplung der Reaktoren benötigt dagegen nur zwei Ventile. Für die Verbindung der Wärmequellen/-senken mit den Reaktoren sind bei Verwendung flüssiger Wärmeträger vier Pumpen sowie vier Wärmetauscher notwendig. Die Gesamtzyklusdauer liegt üblicherweise zwischen 1200 und 1800 s.

Wird ein SS/SE I-System (Abbildung 10) betrachtet, bei dem das Hydrid A in Reaktor A1 bei der Temperatur T_D und das Hydrid B in Reaktor B2 bei der Temperatur T_C beladen, das Hydrid A in Reaktor A2 bei der Temperatur T_H und das Hydrid in Reaktor B1 bei der Temperatur T_M entladen sind, so lassen sich für einen Halbzyklus mit anschließender IWR die von den Reaktoren aufgenommenen bzw. freigesetzten Wärmemengen, ohne Berücksichtigung der Wärmekapazität des Wasserstoffs, wie folgt berechnen:

$$Q_D = n_{H_2} \cdot \Delta H_{A, des} + (1 - \phi) \cdot c_{p, RB, A} \cdot m_{RB, A} \cdot (T_D - T_H) \quad (11)$$

$$Q_H = n_{H_2} \cdot \Delta H_{A, abs} + (1 - \phi) \cdot c_{p, RB, A} \cdot m_{RB, A} \cdot (T_D - T_H) \quad (12)$$

$$Q_M = n_{H_2} \cdot \Delta H_{B, abs} - (1 - \phi) \cdot c_{p, RB, B} \cdot m_{RB, B} \cdot (T_M - T_C) \quad (13)$$

$$Q_C = n_{H_2} \cdot \Delta H_{B, des} - (1 - \phi) \cdot c_{p, RB, B} \cdot m_{RB, B} \cdot (T_M - T_C) \quad (14)$$

Wird für die Berechnung der Leistungszahlen angenommen, dass die von Hydrid B bei der Temperatur T_M abgegebene Wärme nicht genutzt werden kann, sondern an die Umgebung abgegeben wird, ergeben sich die Kälte- und Wärmeleistungszahlen COP ('coefficient of performance - cooling') und COA ('coefficient of heat amplification') zu:

$$COP = \frac{Q_C}{Q_D} \quad (15)$$

$$COA = \frac{Q_H}{Q_D} \quad (16)$$

Kann die von Hydrid B bei der Temperatur T_M abgegebene Wärme ebenfalls genutzt werden, d.h. gilt $T_M = T_H$, wird die Kälteleistungszahl COP weiterhin wie in Gleichung (15) dargestellt berechnet, die Wärmeleistungszahl COA ergibt sich dagegen zu:

$$COA = \frac{Q_H + Q_M}{Q_D} \quad (17)$$

Single-stage/double-effect-Anlagen (SS/DE)

Für dieses Schaltschema (Abbildung 11a) werden drei verschiedene Metallhydride A, B und C in acht Reaktoren benötigt (A1, A2, B1, B2, C1, C2, C3, C4). Die in der Anlage bei der Temperatur T_H freigesetzte Nutzwärme wird dabei zur Desorption des Hydrids B1, also intern benötigt. Sie steht damit nicht oder nur zu einem kleinen Teil für den Antrieb einer weiteren Sorptionsanlage zur Verfügung, d.h. dieses Schaltschema kann in Kaskadensystemen nur als BC verwendet werden. Der apparative Aufwand ist sehr hoch, es werden acht Wasserstoffventile, 32 Wärmeträger-Ventile, mindestens drei Wärmetauscher und vier Pumpen benötigt.

Im Idealfall lassen sich mit einer Einheit Antriebswärme zwei Einheiten Nutzkälte erzielen. Dieses Schaltschema ist vor allem für die kombinierte Wärme-/Kälteerzeugung geeignet. Liegt z.B. die Temperatur T_M auf einem Niveau, welches ihren Einsatz zu Heizungszwecken (Raumheizung, Brauchwassererwärmung) erlaubt, dann ließen sich im Idealfall aus einer Einheit Antriebswärme zwei Einheiten Nutzkälte und drei Einheiten Nutzwärme gewinnen.

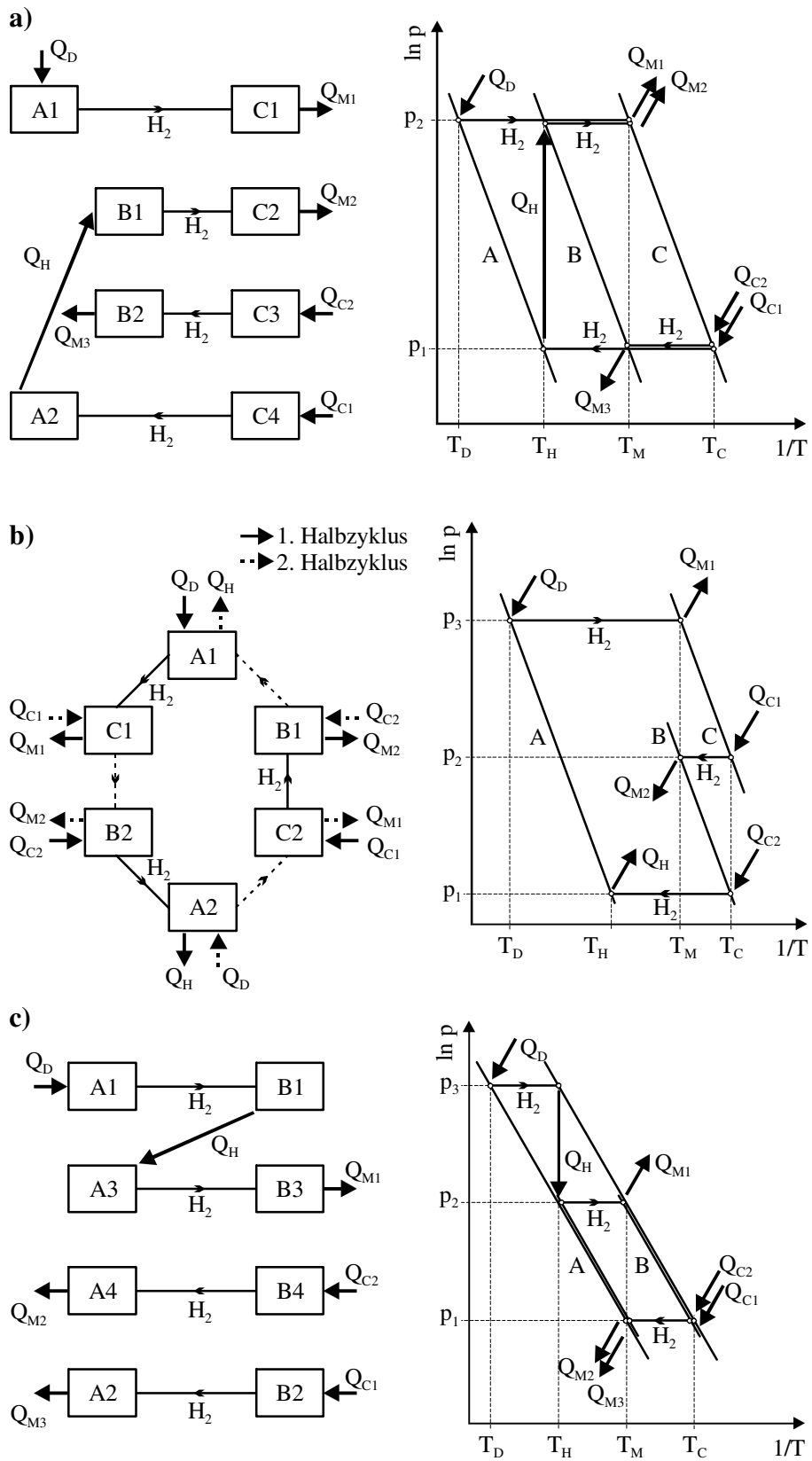


Abbildung 11: Anlagenschema und van't-Hoff-Diagramm verschiedener Anlagentypen:
a) SS/DE, b) DS/DE, c) DE/DS

Double-stage/double-effect-Anlagen (DS/DE)

Dieses Schaltschema (Abbildung 11b) verwendet drei verschiedene Metallhydride A, B und C in sechs Reaktoren (A1, A2, B1, B2, C1, C2). Jeder Reaktor ist wasserstoffseitig mit zwei anderen Reaktoren gekoppelt. Dies erlaubt bei relativ niedrigen Antriebstemperaturen ($\sim 150\text{ °C}$) sehr tiefe Kältetemperaturen von z.B. -50 °C . Die Zykluszeiten liegen im gleichen Rahmen wie bei single-stage/single-effect-Systemen. Anlagentechnisch ist es eher aufwändig, es werden sechs Wasserstoffventile, 24 Wärmeträgerventile, mindestens vier Pumpen und mindestens vier Wärmetauscher benötigt. Für die interne Wärmerückgewinnung werden mindestens neun zusätzliche Fluidventile benötigt.

Aufgrund der großen Temperaturdifferenz zwischen T_D und T_C ist es sehr schwierig, einen Wärmeträger zu finden, der im gesamten Temperaturbereich anwendbar ist. Häufig wird deshalb für die Nieder- und Mitteltemperaturreaktoren Wasser oder Wasser-Glykol verwendet, während für die Hochtemperaturreaktoren Öle zum Einsatz kommen. Im Idealfall lassen sich mit einer Einheit Antriebswärme zwei Einheiten Nutzkälte und eine Einheit Nutzwärme erzielen. Wird die bei der Temperatur T_M abgegebene Wärme ebenfalls genutzt, so ergeben sich drei Einheiten Nutzwärme.

Double-effect/double-stage-Anlagen (DE/DS)

Für dieses Schaltschema (Abbildung 11c) werden zwei Hydride A und B in acht Reaktoren benötigt (A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3, B4). Wie bei der SS/DE-Anlage findet hier eine interne Wärmeübertragung zwischen den Hydriden A und B bei der Temperatur T_H statt. Die Wärme Q_H steht damit nicht oder nur zu einem kleinen Teil für den Antrieb einer weiteren Sorptionsanlage zur Verfügung, d.h. diese System ist ebenfalls eher für den Einsatz als BC geeignet. Im Idealfall lassen sich durch Einsatz einer Einheit Antriebswärme ebenfalls zwei Einheiten Kälte und drei Einheiten Nutzwärme erzeugen. Der apparative Aufwand solcher Anlagen ist vergleichbar dem der SS/DE- und DS/DE-Anlagen.

Multi-Hydrid-Thermal-Wave-Anlagen (MHTW)

Diese Anlage stellt eine Kombination von Multi-Sorbent- und Thermal-Wave-Anlage dar [163-166], also von Systemen, die einen internen 'Multieffekt' nutzen. Sie besteht aus zwei Wärmeträgerkreisläufen I und II (Abbildung 12).

Jeder Kreislauf besitzt zwei Reaktionsbetten und zwei Wärmetauscher (HT1, HT2 und HE1, HE2 bzw. NT1, NT2 und HE3, HE4), sowie zwei reversible Pumpen. Die beiden Reaktionsbetten jedes Kreislaufs sind mit mehreren verschiedenen, pro Kreislauf aber identischen Hydriden gefüllt (H1 bis H5 bzw. H6 und H7). Da in jedem einzelnen Reaktionsbett ein konstanter Wasserstoffdruck herrscht, wird durch geeignete Auswahl der Hydride in jedem Reaktionsbett ein Temperaturunterschied von einem zum nächsten Hydrid von ungefähr $15 \dots 25\text{ K}$ erreicht.

Die Grundidee dieser Anlage ist, dass eine scharfe Reaktionsfront im Bett und eine thermische Front des das Bett längs umströmenden Wärmeträgers erzielt wird. Die Reaktionsbetten HT1 und NT1 sind wasserstoffseitig bei hohem Druck p_2 miteinander verbunden, die Reaktionsbetten HT2 und NT2 bei niedrigem Druck p_1 . Die Temperaturänderung des durch ein Reaktionsbett fließenden Wärmeträgers ist groß, verglichen mit seiner Temperaturänderung in den Wärmetauschern. Die IWR zwischen den einzelnen Halbzyklen wird durch Schließen der Wasserstoffverbindungen und Umkehr der Strömungsrichtung des Wärmeträgers erreicht.

Der 'Multieffekt' solcher Anlagen wird erreicht, solange im Kreislauf I die Wärmeträgertemperatur am Austritt des absorbierenden Bettes ($T_{D,\min}$) höher ist als die Austrittstemperatur am desorbierenden Bett des gleichen Kreislaufs ($T_{H,\max}$). Dies bedeutet, dass ein Teil der durch Absorption freigesetzten Wärme (in HT2) zur Wasserstoffdesorption des desorbierenden Bettes des gleichen Kreises (HT1) verwendet werden kann, und somit die nötige Temperaturdifferenz zum Erwärmen des Wärmeträgers in HE1 reduziert wird. Im Kreislauf II gibt es dagegen keinen 'Multieffekt'. Die Leistung wird verringert, solange die Eintrittstemperatur des Wärmeträgers ($T_{M,\min}$) ins desorbierende Bett (NT2) höher ist als die Eintrittstemperatur ($T_{C,\max}$) ins absorbierende Bett (NT1). Hierdurch wird die Temperaturdifferenz der Kälteerzeugung im Wärmetauscher HE4 sowie die der Wärmeabgabe in HE3 verringert. Mit dieser Anlage lassen sich sehr niedrige Kältetemperaturen erzielen, ohne notwendigerweise hohe Antriebstemperaturen bereitstellen zu müssen. Ferner sind Rückwärmehzahlen von $\phi > 50\%$ möglich. Der apparative Aufwand ist sehr gering, es werden zwei Wasserstoffventile, zwei reversible Pumpen mit durch die niedrigen Wärmeträgermassenströme geringem elektrischem Leistungsbedarf, vier Wärmetauscher aber keine Wärmeträgerventile benötigt [152-154,167-170].

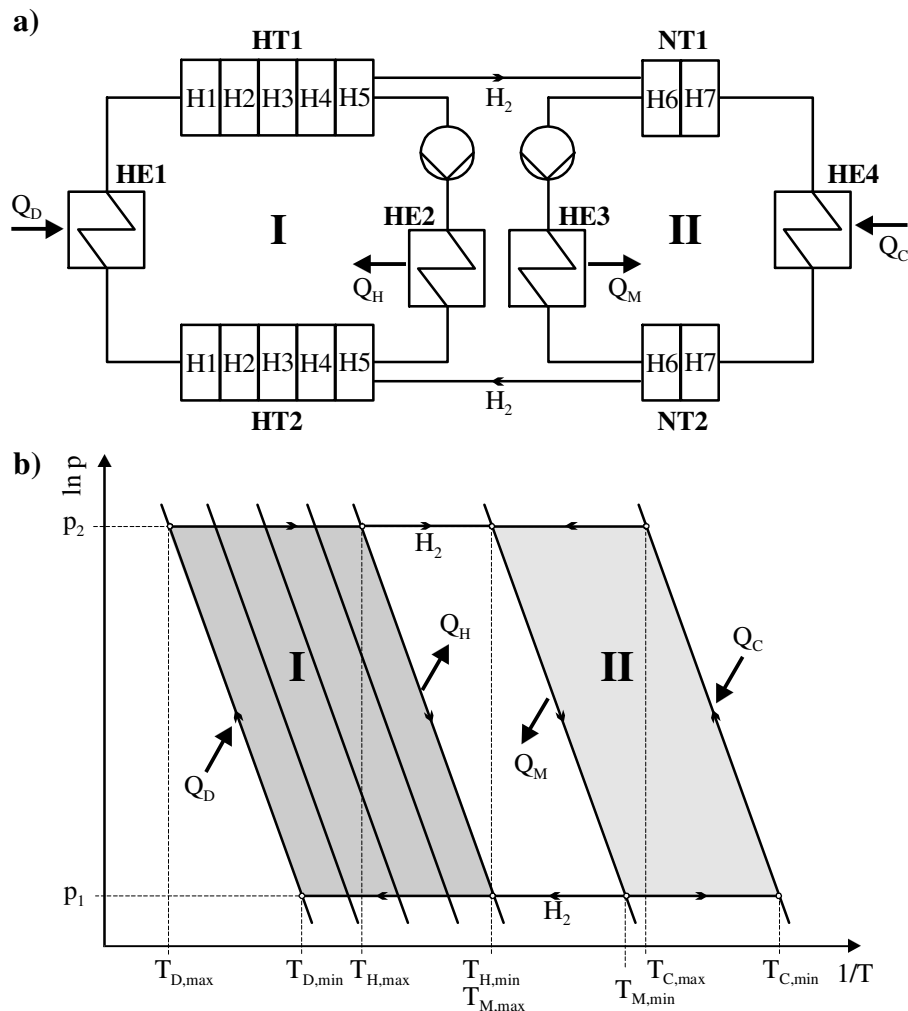


Abbildung 12: Multi-Hybrid-Thermal-Wave Anlage: a) Anlagenschema, b) Van't-Hoff-Diagramm

Multi-Hydrid-Single-Anlagen (MHS)

Diese Anlagen stellen einen Spezialfall der MHTW-Anlagen dar. Dabei wird der Niedertemperaturkreislauf II durch zwei einzelne, mit einem einzigen Hydrid gefüllte Reaktionsbetten ersetzt. Jedes dieser Betten besitzt seinen eigenen Wärmeträgerkreis. Der Hochtemperaturkreis I bleibt unverändert. Im Vergleich mit dem MHTW-System lässt sich hier der 'negative Multieffekt' verhindern, wodurch die Leistungszahlen erhöht werden. Ferner lassen sich die Temperaturniveaus in Kreis II besser regulieren, die Temperaturdifferenzen betragen wie bei SS-, DE- und DS-Systemen nur um die 10 K. Der apparative Aufwand des MHS-Systems erhöht sich gegenüber dem MHTW-System auf vier Wärmetauscher, drei Pumpen (eine davon reversibel), zwei Wasserstoffventile und acht Wärmeträgerventile plus zwei für die IWR.

In Anhang A.2 sind verschiedene der oben aufgeführten Anlagen mit ihren Temperaturniveaus und den zu erzielenden Leistungszahlen aufgelistet. Der Berechnung der Leistungszahlen liegt dabei eine Rückwärmezahl von $\phi = 40 \%$ zugrunde. Für die Massen m_{RB} und die spezifischen Wärmekapazitäten $c_{p,RB}$ aus Gleichungen (11)-(14) wurden dabei nur die Hydride, nicht aber die sie umgebenden Reaktionsbetten (Behälter, Wärmeleitstruktur, Wärmetauscher, Fluide) berücksichtigt.

3.3.2 Kombinierte Anlagentypen

Metallhydridanlagen gleicher und unterschiedlicher Schaltschemata lassen sich untereinander kombinieren. Streng genommen handelt es sich schon bei SS/DE- und DE/DS-Anlagen um kombinierte Anlagen (aus jeweils zwei SS/SE-Anlagen), da bei ihnen eine interne Wärmeübertragung stattfindet. D.h. die durch Absorption freigesetzte Wärme eines Reaktionsbettes wird zur Desorption eines anderen Reaktionsbettes verwendet.

Es soll hier auf eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise von kombinierten Anlagen verzichtet werden. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 13 die van't-Hoff-Diagramme einiger Kombinationen dargestellt. Es handelt sich dabei um die Kombinationen von a) einer SS/SE- mit einer DE/DS- zu einer TS/TE-Anlage, b) einer SS/SE- mit zwei SS/SE- zu einer TS/TE-Anlage, c) einer SS/SE- mit einer DS/DE- zu einer DS/TE-Anlage, d) einer SS/SE- mit einer DS/DE- zu einer DS/TE-Anlage, e) einer SS/SE- mit einer SS/DE- zu einer SS/TE-Anlage und f) einer DS/DE- mit zwei SS/SE- zu einer DS/QE-Anlage.

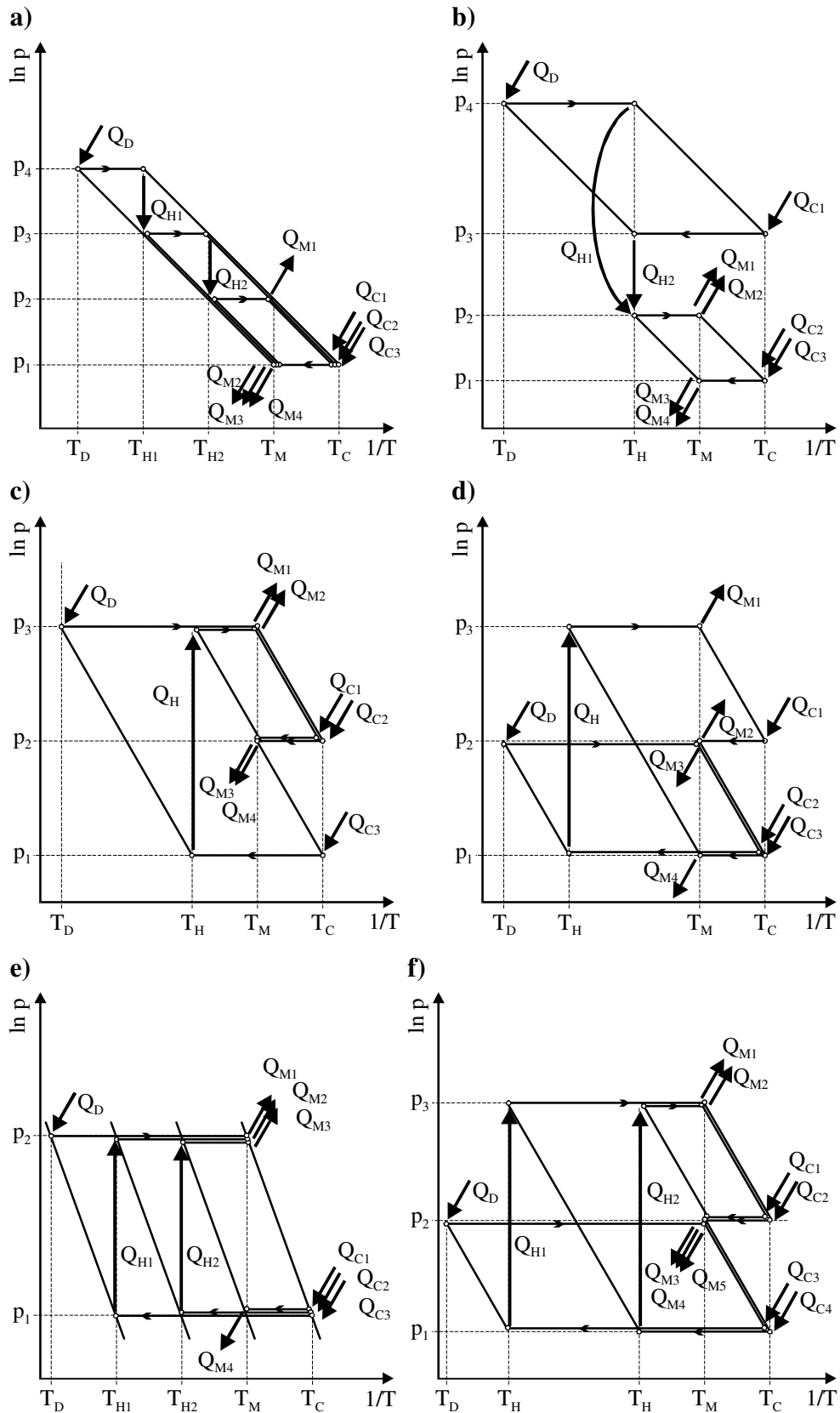


Abbildung 13: Verschiedene kombinierte Metallhydrid-Anlagentypen: a) TS/TE, b) TS/TE, c) DS/TE, d) DS/TE, e) SS/TE, f) DS/QE

3.3.3 Allgemeine Aspekte der Metallhydrid-Sorptionsanlagen

Je nach Anwendungsfall eignen sich bestimmte Anlagentypen besser als andere. In Tabelle 2 ist die Eignung der Metallhydrid-Anlagentypen für verschiedene Anwendungen und entsprechende Nutztemperaturniveaus angegeben (Umgebungstemperaturen jeweils 20 ... 25 °C). Tabelle 3 gibt einen qualitativen Vergleich der Rahmenbedingungen verschiedener Metallhydridanlagen zur Klimatisierung wieder.

Tabelle 2: Eignung verschiedener Metallhydridanlagen

Anwendung	Beispiel	T [°C]	SS	DS	DE	MHTW	MHS
Wasserkühlung	Dez. Klimatisierung	12 - 5	+	+	+	o	+
Luftkühlung	Zent. Klimatisierung	25 - 5	o	o	o	+	o
Lufterwärmung	Zent. Klimatisierung	20 - 40	o	o	o	+	+
Wassererwärmung	Brauchwasser	20 - 40	o	o	o	+	+
Wassererwärmung	Raumheizung	20 - 80	o*	o*	o*	+	+

+ gut geeignet, o bedingt geeignet, * hohe Antriebstemperatur nötig

Tabelle 3: Vergleich der Rahmenbedingungen verschiedener Metallhydridanlagen

Anlagentyp	COP	T _D	Spezifische Kälteleistung ¹⁾	Apparativer Aufwand	Zusätzlicher Energiebedarf
SS I	-	hoch	+	hoch	-
SS II	o	niedrig ²⁾	+	mittel	-
DS	++	mittel	+	hoch	-
DE	+	hoch	+	hoch	-
MHTW	+	hoch	-	gering	++
MHS	+	hoch	o	mittel	+

¹⁾ Kälteleistung bezogen auf die gesamte Masse der Reaktionsbetten

++ sehr gut, + gut, o durchschnittlich, - schlecht

²⁾ Niedrige Antriebstemperaturen um 100 °C möglich

Zwischen Wärmeträgereintritt und -austritt an den Reaktionsbetten von SS-, DS-, DE- und TE-Systemen herrscht eine kleine Temperaturdifferenz und somit auch an den externen Wärmetauschern. Multi-Hydrid-Systeme dagegen besitzen eine große Temperaturdifferenz in den Reaktionsbetten. Hier lassen sich durch den Einsatz von externen Gegenstrom- oder Kreuzstromwärmetauschern große Differenzen der Nutztemperaturen erzielen.

Im Teillastbetrieb lassen sich Multi-Hydrid-Systeme durch Variation der Wärmeträgermassenströme durch die Reaktionsbetten an die nötigen Lastprofile anpassen. Im Teillastbetrieb steigt dabei die Leistungszahl an. Auch die anderen Systeme lassen sich durch Änderung der Massenströme steuern, aber nur in einem engeren Rahmen. Die Leistungszahlen bleiben hierbei

annähernd konstant, nur die Zykluszeiten erhöhen sich unter Teillast. Alle Systeme reagieren dabei eher sensitiv auf variierende Antriebs- oder Kältetemperaturen, meist mit einer Abnahme der Leistungszahlen [168].

Wie schon in Kapitel 2.3.2 dargestellt, weisen reale Metall-Wasserstoff-Systeme einige für thermodynamische Maschinen ungünstige Eigenschaften auf. In Abbildung 14 sind die Auswirkungen von Hysterese und Plateausteigung dem idealen System (Abbildung 14a) gegenüber gestellt.

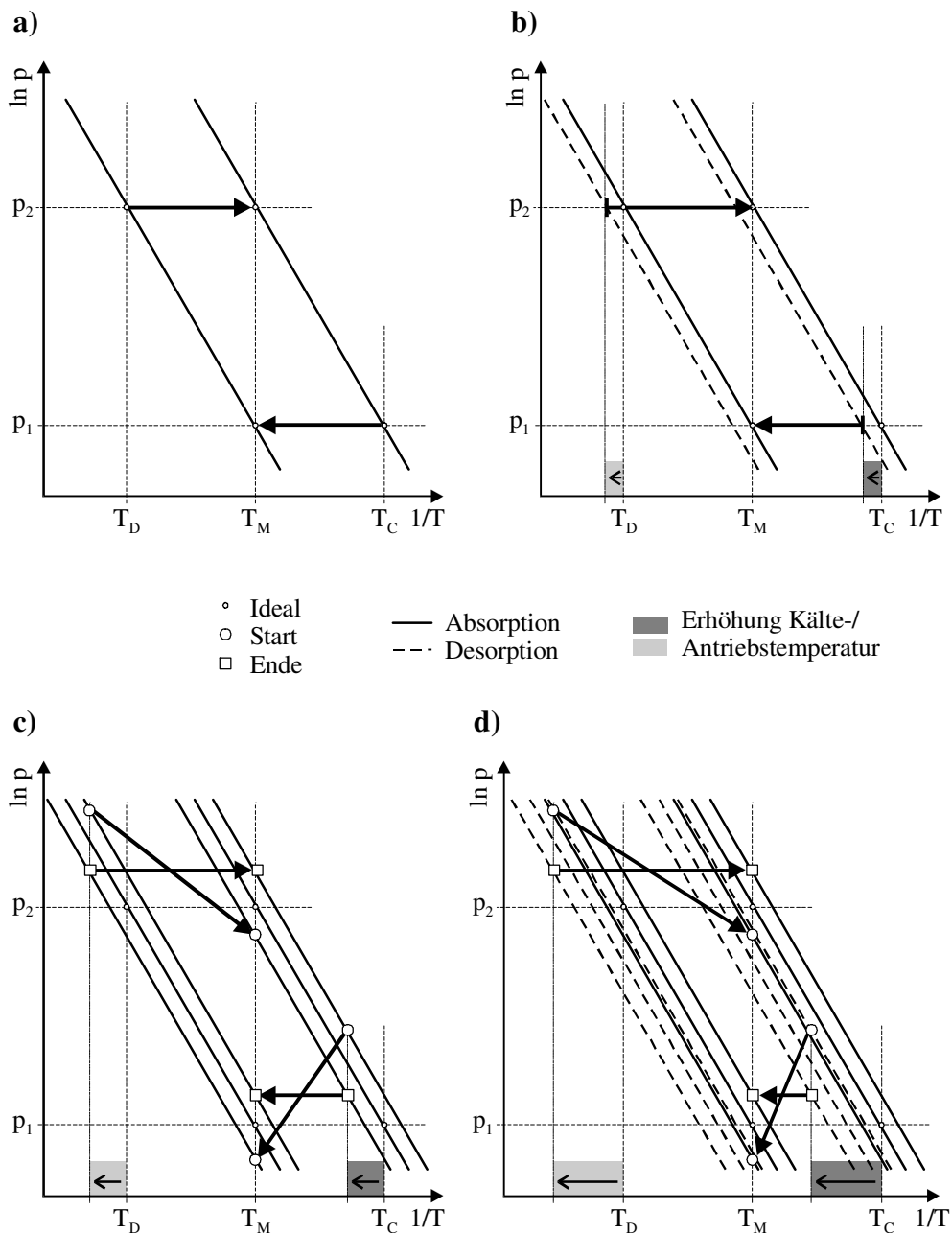


Abbildung 14: Einflüsse auf die Wärmequellen-/senkentemperatur: a) Ideal, b) Nur Hysterese, c) Nur Plateausteigung, d) Hysterese und Plateausteigung

Die Hysterese (Abbildung 14b) zwischen Absorption und Desorption bewirkt bei konstanten Druckniveaus und bei konstanter Wärmesenktemperatur T_M einen Anstieg der Wärmequellentemperaturen T_D und T_C . Bei konstanten Wärmequellen-/senktemperatur würde sie einen sich gegenüber dem idealen System ändernden Mitteldruck der jeweiligen zwei gekoppelten Reaktionsbetten bewirken, was zu schwankenden Reaktionsstärken und somit einer inhomogenen Leistungsabgabe führen würde. Die Hysterese wirkt sich jedoch vor allem in der Phase zwischen den Halbzyklen negativ aus. Hier soll das bisher desorbierende Bett auf eine Temperatur angehoben/gekühlt werden, bei dem es absorbieren kann. Analog soll das bisher absorbierende Bett auf eine Temperatur gekühlt/angehoben werden, bei dem es desorbieren kann. Im Auslegungszustand kann der Druckunterschied zwischen Absorption und Desorption (p_1 und p_2 , siehe Abbildung 10) bei Faktoren um 10 ... 20 liegen. Die Hysterese kann in ungünstigen Fällen zu einer Erhöhung dieses Faktors um bis zu 50 % führen.

Die Plateauabsteigung (Abbildung 14c) ist in besonderem Maße verantwortlich für ein inhomogenes Verhalten der Metallhydride. Dies zeigt sich in Metallhydridanlagen hauptsächlich durch eine inhomogene Leistungsabgabe. Die Plateauabsteigung ist ferner dafür verantwortlich, dass die Konzentrationsänderung bei konstantem Druck nicht bei konstanter Temperatur, sondern über ein Temperaturband stattfindet. Wenn in Kältemaschinen die Wärmesenktemperatur T_M als konstant betrachtet wird, so bedeutet dies z.B., dass die Gleichgewichtstemperatur der Desorption mit fortschreitender Reaktion ansteigt und sich dadurch die treibende Temperaturdifferenz, also die Differenz zwischen Wärmeträgereintrittstemperatur und Reaktionsbetttemperatur, verringert. Dies kann wiederum einerseits zu einer notwendigen Erhöhung der Wärmequellentemperatur oder andererseits zu einer Veränderung der Druckniveaus führen. Würden die Wärmequellentemperaturen konstant gehalten, so führt die Plateauabsteigung zu einem sich ändernden Mitteldruck in zwei gekoppelten Reaktionsbetten und somit zu schwankenden Reaktionsstärken und einer inhomogenen Leistungsabgabe.

In realen Metall-Wasserstoff-Systemen treten beide Effekte gemeinsam auf und überlagern sich (Abbildung 14d). Bei konstanter Wärmesenktemperatur T_M führt dies zu einer deutlichen Erhöhung der Wärmequellentemperaturen T_D und T_C und einer, wie oben beschriebenen, inhomogenen Leistungsabgabe. Ferner wird die zwischen zwei Halbzyklen zu überbrückende Druckdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionsreaktion erhöht.

Bei Kopplung von Reaktionsbetten, die eine sehr große Temperaturdifferenz aufweisen, muss der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Gases berücksichtigt werden. Bei desorbierenden Reaktionsbetten spielt diese zwar keine Rolle, da die Temperatur des freiwerdenden Gases gleich der Hydridtemperatur ist, wohl aber bei absorbierenden Reaktionsbetten. Die hohe spezifische Wärmekapazität des Wasserstoffs kann bei einer Temperaturdifferenz von z.B. 100 K dazu führen, dass 1 mol H_2 eine Wärmemenge von 2800 J enthält, was im Bereich von 7 ... 10 % der Reaktionsenthalpie eines Hydrids pro mol H_2 liegt. Detaillierte experimentelle Untersuchungen liegen hierzu zwar noch nicht vor, theoretische Betrachtungen haben jedoch einen negativen Einfluss von ca. 2 % auf die Leistungszahlen von Metallhydridanlagen ergeben [171].

Ein weiterer, üblicherweise nicht berücksichtigter Faktor ist das Volumen der die Reaktionsbetten verbindenden Leitungen. Dies kommt besonders bei Zusammenschaltung von Reaktionsbetten mit großen Druckdifferenzen zum Tragen. Beim Umschalten z.B. einer Absorption bei 5 bar auf eine Desorption bei 20 bar werden allein 15 bar zur Druckerhöhung im Gasraum benötigt. Für ein Gasvolumen von $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ muss hierbei also etwa 1 mol H_2

desorbiert werden, ohne jeglichen Nutzeffekt erzielen zu können. Es ist folglich wichtig, das Gasvolumen so klein wie möglich zu halten [168]. Da die Geometrie der Reaktionsbetten durch optimierte Wärme- und Stoffübertragung vorgegeben ist, sollte auf möglichst kurze Wasserstoffleitungen mit geringen Durchmessern geachtet werden.

3.4 Kaskadensysteme

Die Kälteleistungszahl von Sorptionsanlagen mit einem bestimmten Arbeitspaar steigt, je mehr 'Effekte' erzielt werden können. Dies führt allerdings auch entweder zu sehr hohen Drücken bei festgelegten Temperaturen (z.B. Metall-Wasserstoff-Systeme), zu sehr hohen Temperaturen bei festgelegten Drücken (alle Sorptionssysteme), so dass keine herkömmlichen Wärmeträger mehr verwendet werden können, oder dazu, dass das Lösungsfeld ungünstige Eigenschaften aufweist (Kristallisation, Mitverdampfen des Sorbents, etc.). Wird den jeweiligen Anlagen (BC) eine zusätzliche Wärmepumpe als TC vorgeschaltet, deren Abwärme auf einem ausreichend hohen Temperaturniveau liegt um den BC anzutreiben, so kann die Effizienz deutlich gesteigert werden. Die Kälteleistungszahlen solcher Kaskadensysteme können größer sein als die von Kompressionswärmepumpen. Wie erwähnt ist es meist nicht möglich, dasselbe Arbeitspaar sowohl für den TC als auch für den BC zu verwenden, da z.B. bei Absorptionsanlagen das Lösungsfeld bezüglich der Temperaturbreite begrenzt ist, bzw. Korrosions- oder Kristallisationseffekte auftreten können. Daraus folgt, dass ein Kaskadensystem aus zwei Sorptionsanlagen mit unterschiedlichen Arbeitspaaren bestehen sollte.

Es ist dabei in erster Linie nicht von Bedeutung, ob der TC als reine Wärmepumpe, d.h. keine eigene Kälteerzeugung, oder als Kältemaschine mit Hochtemperaturwärmeabgabe betrieben wird. Geeignete Stoffe, bei denen der TC neben Wärme auch noch Kälte erzeugen kann, sind z.B. Ammoniaksalze oder Metallhydride. Soll der TC nur Wärme erzeugen, kommen auch z.B. Nitrate in Frage. All diese Arbeitsstoffpaare können im Betrieb weite Temperatur- und Druckbereiche abdecken.

Prinzipielle Varianten von Kaskadensystemen sind in Abbildung 15 dargestellt. Dabei gibt ein wie auch immer gestalteter TC Wärme ab, die zum Antrieb eines wie auch immer gestalteten BC verwendet wird (beide Systeme unabhängig von Arbeitspaar und Schaltschema). In Variante a) gibt der TC dabei die Wärme Q_H auf einem Temperaturniveau T_H an den BC ab und erzeugt selbst noch die Kälte Q_{C1} . In Variante b) liefert der TC die Wärmemengen Q_{H1} und Q_{H2} bei der Temperatur T_H an den BC. Hierbei erzeugt der TC selbst keine Kälte, sondern nimmt zusätzlich die Wärme Q_M auf (z.B. aus der Umgebung). In Variante c) liefert der TC die Wärmemengen Q_{H1} und Q_{H2} bei der Temperatur T_H an den BC und erzeugt zusätzlich die Kälte Q_{C1} .

Die Gesamtkälteleistungszahl COP^{ges} des Kaskadensystems ergibt sich aus den COPs des TC und des BC sowie dem COA des TC zu:

$$COP^{ges} = COP^{TC} + COA^{TC} \times COP^{BC} \quad (18)$$

Die Kopplungsmöglichkeit verschiedener Sorptionsanlagen miteinander zu Kaskadensystemen ist sehr groß [133,150,152]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass für den TC hauptsächlich Metall-Wasserstoff-, Zeolith-Wasser- und Nitrat-Wasser-Systeme geeignet sind (ein- und mehrstufig),

während für den BC vor allem ein- oder zweistufige Lithiumbromid-Wasser-Systeme und einstufige Silikagel-Wasser-Systeme in Frage kommen. Die Kopplungsmöglichkeit von Salz-Ammoniak- mit Lithiumbromid-Wasser-Systemen ist ausführlich in [150] dargestellt.

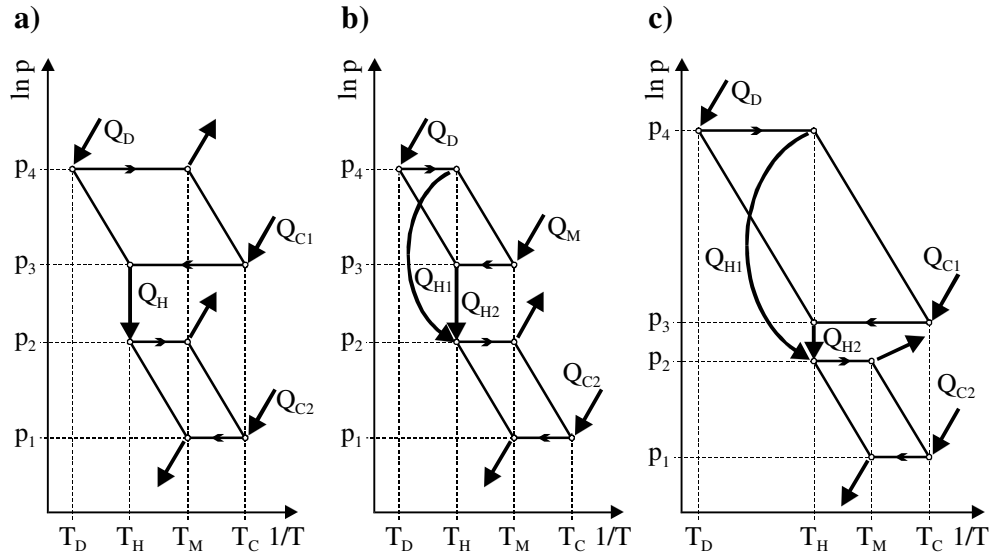


Abbildung 15: Varianten von Kaskadensystemen: a) Einfache Wärmeabgabe mit Kälteerzeugung des TC, b) Zweifache Wärmeabgabe ohne Kälteerzeugung des TC, c) Zweifache Wärmeabgabe mit Kälteerzeugung des TC

Ein wichtiges Problem bei Kaskadensystemen ist die Art der Kopplung der zwei Anlagenteile, insbesondere wenn der eine periodisch, der andere kontinuierlich betrieben wird. Es können zwei Kopplungsstrategien unterschieden werden, die indirekte und die direkte Kopplung. Bei der indirekten Kopplung kommt ein Wärmespeicher zum Einsatz. Dies führt zu einem einfacheren Management der Kaskade, da beide Anlagen betrieben werden können, als wären sie nicht gekoppelt. Allerdings wird hierfür eine deutlich größere Temperaturdifferenz der Abgabe- und Aufnahmetemperaturen benötigt. Ferner werden das Volumen der Gesamtanlage und die Wärmeverluste an die Umgebung vergrößert. Bei der direkten Kopplung dagegen wird die vom TC abgegebene Wärme direkt vom BC genutzt. Ein größerer Temperaturunterschied zwischen Quelle und Senke wird vermieden, was vom thermodynamischen Standpunkt aus wünschenswert ist. Dagegen wird nun das Rückkopplungsverhalten von entscheidender Bedeutung. Eine direkte Kopplung lässt sich durch den Einsatz eines Wärmetauschers einfach realisieren. Wärmerohre sind hierfür ebenfalls geeignet, da sie nur, wenn überhaupt, eine kleine Temperaturdifferenz aufweisen. Sie stellen aber wiederum neue Herausforderungen an die Kopplung, insbesondere wenn eine der Anlagen periodisch arbeitet, da das Wärmerohr umschaltbar sein muss. Eine Kopplung, in der der Wärmeträger des absorbierenden Reaktors des TC direkt durch den desorbierenden Reaktor des BC fließt, also beide Anlagen mit dem gleichen Wärmeträger betrieben werden, ist ebenfalls möglich. Dieser Ansatz scheidet jedoch aus, wenn in beiden Systemen unterschiedliche Wärmeträger (z.B. Dampf, Mineralöle, synthetische Öle) eingesetzt werden müssen.

Wie erwähnt führt die direkte Kopplung zweier Anlagen, von denen eine periodisch betrieben ist, zu einem dynamischen Rückkopplungsverhalten. Dies bedeutet z.B., dass die Reaktionskinetik des TC von der des BC beeinflusst wird, und der BC dann wiederum ein instationäres Betriebsverhalten, verursacht durch den TC, aufweist. An der Schnittstelle zwischen TC und BC findet ein Wärmeaustausch statt (es kann mehrere Schnittstellen geben, siehe Abbildung 15). Dieser kann durch den zeitlichen Temperaturverlauf der Wärmequelle, des Wärmeträgers und der Wärmesenke sowie des übertragenen Wärmestroms beschrieben werden. Da diese Größen voneinander abhängen, ändern sich die zeitlichen Verläufe der Temperaturen und des Wärmestroms aufgrund der dynamischen Rückkopplung [172]. Die einzelnen Anlagen befinden sich somit nicht in einem stationären Zustand, und eine Voraussage oder Simulation ihres Verhaltens ist äußerst kompliziert.

4 Ziel der Arbeit

4.1 Einführung

Im Rahmen eines von der Kommission der Europäischen Union im 5. Rahmenprogramm geförderten Forschungsprojekts sollten neue thermische Sorptionswärmepumpen für die Gebäudeklimatisierung entwickelt werden, die eine zu mechanisch angetriebenen Kälteanlagen vergleichbare Leistungszahl besitzen, deren Temperaturniveau der Kälteerzeugung zwischen 2 °C und 16 °C liegt, mit denen ein besseres Energiemanagement der Gebäude möglich ist und die die an die Umwelt abgegebene Abwärmemenge verringern. Aus den in Kapitel 3.4 angeführten Gründen kam hierfür nur die Kopplung von Sorptionsmaschinen mit unterschiedlichen Arbeitsstoffpaaren zu einem Kaskadensystem in Frage.

Die zur Lösung der Aufgabe wichtigen zu untersuchenden Teilaspekte waren die grundlegende thermodynamische Betrachtung von Kaskadensystemen, die Evaluierung von unterschiedlichen Schaltschemata eines Arbeitsstoffpaares, die theoretische Untersuchung der Kopplungsmöglichkeiten von mit unterschiedlichen Arbeitspaaren betriebenen Anlagen, Auswahl, Entwicklung, Aufbau und Erprobung der vielversprechendsten Einzelanlagen sowie die Untersuchung der Realisierbarkeit einer Kopplung und des Kopplungsverhaltens der Einzelanlagen.

Die wichtigsten Partner in dem Forschungsvorhaben waren das Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Science et de Génie des Matériaux et des Procédés, Perpignan (CNRS-IMP, Prof. B. Spinner), das Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire du Froid, Paris (CNAM, Prof. F. Meunier), das Bayerische Zentrum für Angewandte Energieforschung, Abteilung für Energieumwandlung und -speicherung, Garching (ZAE Bayern, Dr. F. Ziegler) und das Institut für Kernenergetik und Energiesysteme, Abteilung Energiewandlung und Wärmetechnik, Stuttgart (IKE, Prof. M. Groll).

Die Vielzahl der möglichen einsetzbaren Sorptionsanlagen (unterschiedliche Arbeitsstoffpaare, verschiedene Schaltschemata) wurde in einem ersten Schritt durch die Erfahrungen der Partner auf wenige Arbeitsstoffpaare (Metallhydride, Ammoniaksalze, Silikagel, Zeolith, Lithiumbromid, Hydrate und Nitrate) beschränkt. Auch die technische Realisierbarkeit bzw. Komplexität von mehrstufigen bzw. kombinierten Anlagentypen führte zu einer Konzentration auf ein- oder maximal zweistufige Schaltschemata.

Aus den für die Arbeitsstoffpaare bekannten Reaktionsenthalpien lassen sich, unter Berücksichtigung der erwünschten Kälteleistung, der Nutztemperaturniveaus, der thermischen Massen sowie der für die interne Wärmerückgewinnung benötigten Energien, die erzielbaren Leistungszahlen abschätzen. Es wurde weiterhin schnell deutlich, dass nur bestimmte Arbeitsstoffpaare und Schaltschemata die geforderten Funktionen eines Kaskadensystems erfüllen können. Zum Beispiel schien keine Metallhydridanlage als BC geeignet. Eine Realisierung als BC ist durchaus möglich, bringt aber keine Vorteile gegenüber den anderen Arbeitsstoffpaaren.

Es wurde entschieden, eine ein- oder zweistufige Lithiumbromid-Wasser-Anlage als BC zu verwenden. Diese eignet sich hervorragend aufgrund ihrer kontinuierlichen Kälteabgabe, der Möglichkeit des kurzzeitigen Betriebs (~ 5 min) ohne Antriebsenergie mit nur sehr geringem Abfall von Kälteleistung und Leistungszahl (durch Verwendung eines internen Lösungs-

speichers, was sehr wichtig beim Einsatz periodisch arbeitender TC ist) und den relativ niedrigen Antriebstemperaturen von $\sim 100\text{ °C}$ (einstufig, Desorbtemperatur 85 °C) bzw. $\sim 140\text{ °C}$ (zweistufig, Desorbtemperatur 125 °C). Den Partnern kam die Aufgabe zu, einen TC zu entwickeln, der mit einer solchen Anlage gekoppelt werden kann. Als TC wurden folgende vier Systeme vorgeschlagen und von den jeweiligen Partnern realisiert: Zeolith-Wasser (CNAM), Metall-Wasserstoff (IKE), Hydrat-Wasser (IMP) und Nitrat-Wasser (ZAE).

Eine reale Kopplung zweier Anlagen hätte den finanziellen und zeitlichen Rahmen des Forschungsprojektes gesprengt. Um dennoch vielversprechende Kopplungen detaillierter untersuchen zu können, wurde von den Partnern eine Strategie zur virtuellen Kopplung entwickelt. Dazu wird die Schnittstelle zwischen den Anlagen durch eine regelbare Wärmequelle für den geheizten Wärmetauscher (BC) und eine regelbare Wärmesenke für den gekühlten Wärmetauscher (TC) ersetzt. Die virtuelle Kopplung wird durch einen iterativen Prozess erreicht, bei dem die zeitlichen Verläufe der Wärmeträgertemperaturen aller externen Wärmequellen/-senken sowie des übertragenen Wärmestroms der Schnittstelle in Übereinstimmung gebracht werden. Falls die Temperatur- und Wärmestromverläufe beider Anlagen, also auf beiden Seiten der Schnittstelle, gleich sind, kann gefolgert werden, dass die Anlagen sich so verhalten, als ob sie wirklich gekoppelt wären. Dies allein durch iteratives Experimentieren zu erreichen, ist sehr aufwändig. Dynamische Simulationen können hingegen Teile der Experimente ersetzen, insbesondere wenn hierfür sogenannte 'frequency response functions' verwendet werden. Dies wurde am ZAE auch erfolgreich durchgeführt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung verschiedener möglicher Metallhydridanlagen für obige Zwecke, die Auswahl eines geeigneten TC und schließlich dessen Realisierung und experimentelle Untersuchung.

4.2 Theoretische Betrachtungen

Viele verschiedene Metallhydrid-Schaltschemata wurden auf ihre Anwendbarkeit als BC oder TC untersucht. Zu deren Betrachtung wurden in einem ersten Schritt die van't-Hoff-Geraden für Absorption und Desorption bei einer mittleren Konzentration herangezogen. Mit den Temperaturniveaus der Kälteerzeugung sowie der Abwärme (Umgebung, 25 °C), einem angenommenen Druckgefälle zwischen gekoppelten Hydridpaaren von $\sim 2\text{ bar}$ und einer treibenden Differenz zwischen Wärmeträgertemperatur und Hydridgleichgewichtstemperatur von $\sim 6\text{ K}$ konnten die Hydride für das jeweilige Schaltschema ausgewählt werden. Mit den Erfahrungswerten für die Reaktionskinetik, die thermischen Massen der Hydride und Reaktionsbetten und die Reaktionsenthalpien ließen sich die Leistungszahlen für die Kälteerzeugung (COP) bzw. für die Wärmeerzeugung (COA) bestimmen. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens bei der Auslegung von Metallhydrid-Sorptionsanlagen findet sich in [156].

Zusätzlich zur Beachtung der theoretischen Funktionsfähigkeit wurde der maximal zulässige Wasserstoffdruck auf 100 bar beschränkt. Die Maximaltemperatur der Antriebswärmequelle wurde auf 350 °C festgesetzt. Diese Temperatur lässt sich mit Thermoölen gerade noch realisieren, obwohl diese, im Vergleich zu Wasser, zu Einbußen bei der Wärmeübertragung führen. Auf die Verwendung von Wärmeträgerkreisen unter Druck wurde verzichtet, da diese z.B. für Wasser als Wärmeträger die Anlage deutlich verteuert hätten. Außer den Leistungszahlen wurde noch der apparative Aufwand zur Realisierung des Schaltschemas in Betracht gezogen. Es wurde auch darauf geachtet, ob ein Schaltschema interne Wärmeübertragungen

benötigt. D.h. ob die bei der Absorption eines Hydrids bei der Temperatur T_H freiwerdende Wärme direkt zur Desorption eines anderen Hydrids, also zum Antrieb intern nachgeschalteter Stufen, benötigt wird (siehe z.B. Abbildung 11a). Dies stellt schon eine Kopplung zweier Anlagen dar und führt zu den in Kapitel 3.4 beschriebenen Schwierigkeiten.

4.2.1 Metallhydridanlagen als Bottoming Cycle

Aus der Beschreibung der verschiedenen Anlagentypen in Kapitel 3.3 wird deutlich, dass nicht alle Metallhydrid-Schaltschemata als BC in Kaskadensystemen Einsatz finden können. DS/DE-, SS/DE- und DE/DS-Anlagen brauchen mindestens eine Antriebstemperatur von 165 °C. Triple-effect- und Multi-Hydrid-Anlagen brauchen mindestens 250 °C. Es gibt zwar Sorptions-systeme, die diese hohen Temperaturen zur Verfügung stellen können, deren Wärme- und Kälteleistungszahlen sind aber zu niedrig. Bei den Metallhydriden eignen sich für den Einsatz als BC deshalb nur SS/SE-Anlagen. Sie lassen sich mit Antriebstemperaturen von 90 ... 130 °C betreiben. Je nach verwendeten Metallhydriden lassen sich mit diesen Anlagen Kälteleistungszahlen von maximal 0,5 bis 0,7 erreichen. In Anhang A.3 sind einige Beispiele berechneter Metallhydridanlagen als BC dargestellt.

4.2.2 Metallhydridanlagen als Topping Cycle

Als TC sind Metallhydridanlagen gut geeignet. Die grundlegenden Anforderungen einer hohen Temperatur der abgegebenen Wärme, ein entweder guter COP oder guter COA, oder eine ausreichend gute Kombination von COP und COA lassen sich prinzipiell mit jedem Schaltschema erreichen. Für SS/SE-Anlagen gibt es jedoch keine Metallhydride, die bei den thermischen Randbedingungen sowohl hohe Leistungszahlen erreichen, als sich auch bei Drücken unter 100 bar betreiben lassen. Multi-Hydrid-Anlagen haben ebenfalls bestimmte Nachteile. So erfolgt die Abgabe der Nutzwärme nicht bei konstanter Temperatur bzw. in einem kleinen Temperaturintervall. Ferner lässt sich ein ausreichend guter COA erst bei Antriebstemperaturen zwischen 400 ... 500 °C erreichen. Solche Temperaturen lassen sich mit herkömmlichen flüssigen Wärmeträgern nicht oder nur sehr aufwändig realisieren. Mit den anderen erwähnten einfachen Anlagentypen lassen sich die Anforderungen eines TC jedoch gut erfüllen. In Anhang A.4 sind einige Beispiele berechneter Metallhydridanlagen als TC dargestellt.

4.2.3 Folgerungen

Für Kaskadensysteme sind kombinierte Metallhydrid-Anlagentypen nicht geeignet (Kapitel 3.3.2). Zum einen sind ihre Antriebstemperaturen üblicherweise sehr hoch, wodurch ein Einsatz als BC des Kaskadensystems fast immer ausscheidet. Zum anderen sind sie als TC meist nicht verwendbar, da die bei der Temperatur T_H freigesetzte Absorptionswärme für interne Wärmeübertragungen, also zum Antrieb intern nachgeschalteter Stufen, benötigt wird. Somit steht meist ein nur kleiner Teil dieser Wärmemengen für den BC des Kaskadensystems zur Verfügung. Es eignen sich daher nur einfache Metallhydrid-Anlagentypen (Kapitel 3.3.1) für den Einsatz in Kaskadensystemen.

Wenn einfache Metallhydridanlagen als BC eines Kaskadensystems verwendet werden, eignen sich als TC hauptsächlich Zeolith-Wasser-, Salz-Ammoniak-, Hydrat- und Nitrat-Wasser-Anlagen. Betrachtet man jedoch die benötigten Antriebstemperaturen und erreichbaren Kälteleistungszahlen der Metallhydridanlagen, so wird schnell deutlich, dass sowohl einstufige als auch zweistufige Lithiumbromid-Wasser-Anlagen bessere Kälteleistungszahlen aufweisen. Mit einer einstufigen Lithiumbromid-Wasser-Anlage lässt sich bei einer Antriebstemperatur von ca. 100 °C schon ein COP von 0,75 erreichen. Mit einer zweistufigen Anlage kann bei

Antriebstemperaturen von ca. 130 ... 140 °C ein (experimentell ermittelter) COP von 1,25 erreicht werden. Unter den gegebenen Bedingungen lassen sich diese Werte mit keinem anderen heute bekannten Arbeitsstoffpaar erreichen.

Werden Metallhydridanlagen als TC eines Kaskadensystems verwendet, kann im Prinzip jede andere Sorptionsanlage als BC eingesetzt werden. Es treten jedoch bei den meisten BC-Anlagentypen ähnliche Probleme wie bei den Metallhydriden auf. Letztendlich erwiesen sich nur Silikagel-Wasser- und Lithiumbromid-Wasser-Anlagen für den Einsatz als BC geeignet. Einstufige Silikagel-Wasser-Systeme weisen bei Antriebstemperaturen von 80 ... 100 °C Kälteleistungszahlen zwischen 0,5 und 0,7 auf. Wie bereits erwähnt schneiden die Lithiumbromid-Wasser-Systeme hier ebenfalls besser ab.

Es galt demnach, eine geeignete Metallhydridanlage zu finden, die sich zum Antrieb einer bei ca. 100 °C betriebenen einstufigen, oder einer bei ca. 140 °C betriebenen zweistufigen Lithiumbromid-Wasser-Anlage eignet. Die sieben vielversprechendsten Anlagen sind in Tabelle 4 unter Angabe der individuellen und sich in Kaskadensystemen ergebenden Leistungszahlen dargestellt.

Tabelle 4: Metallhydridanlagen in Kaskadensystemen

Metallhydridanlagen als TC						BC ¹⁾	Kaskade
Nr.	Anlagentyp ²⁾	T _D	T _H	COP	COA	COP	COP ^{ges}
1	SS/SE I ⁽¹⁰⁾	245	150	0,55	0,84	1,25	1,60
2	SS/SE II ⁽¹⁰⁾	245	85	0,45	1,31	0,75	1,43
3	SS/DE ^(11a)	380	140	0,81	0,73	1,25	1,72
4	DS/DE ^(11b)	275	100	0,96	0,85	0,75	1,60
5	DS/DE ^(11b)	330	140	0,86	0,80	1,25	1,85
6	DS/TE ^(13d)	355	100	1,29	0,84	0,75	1,92
7	TS/TE ^(13b)	404	150	0,77	0,80	1,25	1,77

¹⁾ COP einer Lithiumbromid-Wasser-Anlage: einstufig 0,75, zweistufig 1,25

²⁾ Werte in hochgestellten Klammern verweisen auf die Abbildung des jeweiligen Anlagentyps

Die Wahl fiel schließlich auf die double-stage/double-effect- bzw. zweistufige Anlage Nr. 5 [173]. Im Vergleich zu allen anderen Anlagen außer Anlage Nr. 6 weist sie eine höhere Gesamtkälteleistungszahl der Kaskade auf. Anlage Nr. 6 benötigt aber zwei interne Wärmeübertragungen (zum Antrieb intern nachgeschalteter Stufen), während Anlage Nr. 5 dagegen keine interne Wärmeübertragung benötigt. Dies führt zu einer vereinfachten Steuerung (vgl. Kapitel 3.4) und einem reduzierten anlagentechnischen Aufwand. Ferner kommen nur drei Metallhydride anstatt vier zum Einsatz, was den anlagentechnischen Aufwand ebenfalls verringert.

5 Die zweistufige Versuchsanlage

5.1 Konzeptentwicklung

Ausgewählt wurde eine DS/DE-Anlage gemäß Abbildung 11b. Abbildung 16 zeigt das Schalt-schema für die beiden Halbzyklen. Die Anlage enthält drei Hydride in jeweils zwei Reaktoren. Insgesamt werden sechs Wärmeträgerkreise, vier für Niedertemperatur, zwei für Hochtemperatur benötigt. Jeder Kreis beinhaltet eine Pumpe, einen Thermostaten/Kryostaten, Ventile und einen Metallhydridreaktor. Um eine nominelle Kälteleistung von $\sim 1,4$ kW zu erzielen, wurden vier Reaktionsbetten pro Reaktor (Abmessungen siehe Abbildung 18) verwendet. Die Thermostaten/Kryostaten dienen als Wärmesenke/-quelle und stellen die Kopplung der Anlage zum Verbraucher dar. Wasserstoffseitig sind die sechs Reaktoren der drei Metallhydride nach dem sogenannten 'star-scheme' miteinander verschaltet [159], wobei jedes Hydrid mit den anderen beiden Hydriden verbunden ist. Alle Reaktoren sind während eines HZ im Einsatz, wobei jeweils nur eine Wasserstoffverbindung über Ventile geöffnet, die andere geschlossen ist. Im 1.HZ sind Reaktor A1 mit Reaktor C1, C2 mit B1 und B2 mit A2 gekoppelt, im 2.HZ ist die Kopplung A2-C2, C1-B2 und B1-A1. Das 'star-scheme' erlaubt somit eine kontinuierliche Kälte- und Wärmeerzeugung während der beiden Halbzyklen. Nur während der IWR kann keine Nutzwärme/-kälte erzeugt werden.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch das van't-Hoff-Diagramm der Hydride für den 1.HZ. Es sind die jeweiligen Temperaturen des Wärmeträgers am Eintritt der Reaktoren dargestellt. Diese sind für die Desorption (A1, C2, B2) höher als die Gleichgewichtstemperaturen der jeweiligen Hydride, für die Absorption (A2, C1, B1) niedriger, da eine ausreichende treibende Temperaturdifferenz für die Reaktion benötigt wird. Im ersten Halbzyklus wird dem Reaktor A1 die Antriebswärme Q_D zugeführt. Der desorbierte Wasserstoff strömt zum Reaktor C1, wird dort absorbiert und setzt die Abwärme Q_{M1} frei. Die Reaktoren C2 und B2 werden durch die Kältemengen Q_{C1} bzw. Q_{C2} desorbiert, die jeweiligen gekoppelten Reaktoren B1 und A2 setzen die Abwärme Q_{M2} bzw. die Nutzwärme Q_H frei. Nach der 1.IWR von A1 und A2, B1 und B2 sowie C1 und C2 schließt sich der 2.HZ an. Dabei wird nun A2 durch Q_D desorbiert. A2 ist gekoppelt mit C2, das die Abwärme Q_{M1} freisetzt. C1 wird durch Q_{C1} desorbiert, der gekoppelte Reaktor B2 setzt Q_{M2} frei. B1 wird durch Q_{C2} desorbiert, der gekoppelte Reaktor A1 setzt Q_H frei. In Abbildung 17 werden die Drücke der jeweiligen gekoppelten Reaktoren als konstant betrachtet. Bei der Auslegung ist jedoch aus den in Kapitel 3.3.3 und Abbildung 14 dargestellten Gründen auf eine ausreichend große Druckdifferenz zwischen den jeweils gekoppelten Reaktoren zu achten.

Die große Differenz zwischen der höchsten und niedrigsten Temperatur macht es schwierig, einen einheitlichen Wärmeträger mit guten thermophysikalischen Eigenschaften über den gesamten Temperaturbereich für alle Hydride zu verwenden. Für die Niedertemperaturhydride B und C wurde deshalb eine Wasser/Glykol-Mischung verwendet, für das Hochtemperaturhydrid A wurde ein Thermoöl verwendet.

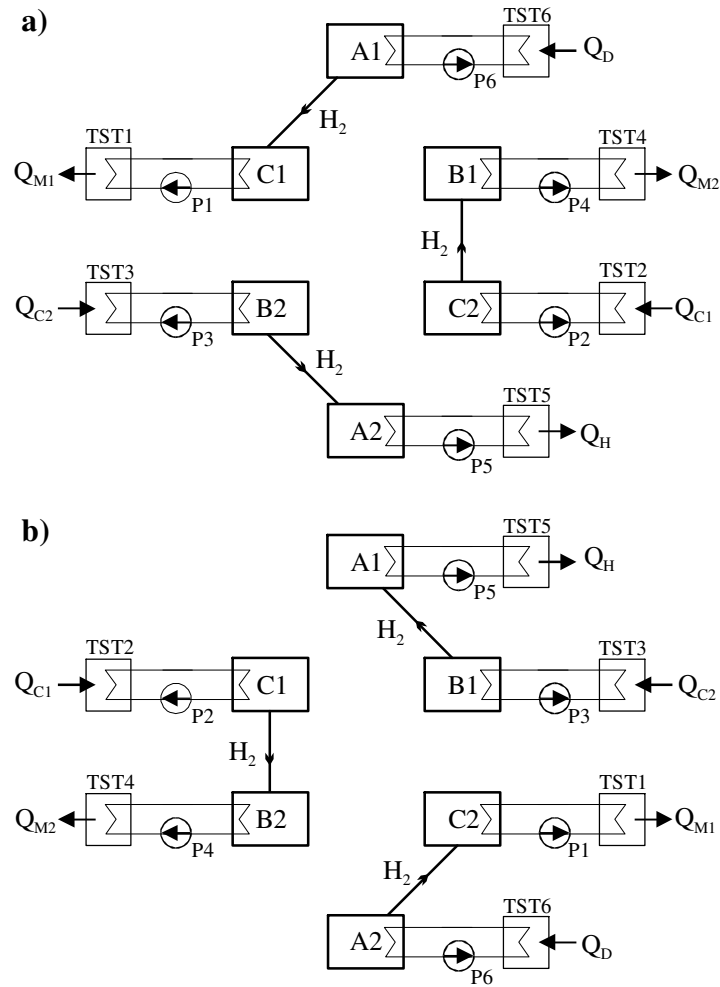


Abbildung 16: Schaltschema der zweistufigen Anlage: a) 1.HZ, b) 2.HZ

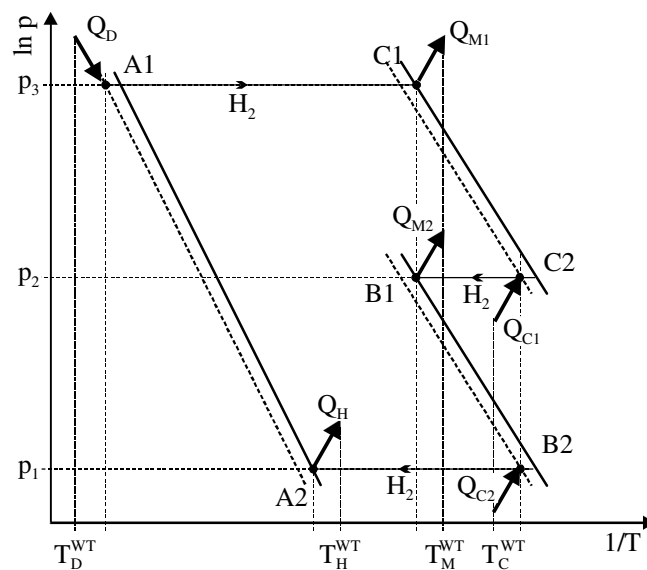


Abbildung 17: Van't-Hoff-Diagramm der zweistufigen Anlage für den 1.HZ

Die Steuerung der Anlage wird über die Pumpen vorgenommen. Durch Änderung der Massenströme der Wärmeträger lassen sich die den Reaktoren zu- bzw. abgeführten Wärmemengen und somit die Reaktionsraten (ab- bzw. desorbierte Menge an Wasserstoff pro Zeit) variieren. Nach Ende eines Halbzykluses werden die wasserstoffseitig gekoppelten Reaktoren durch Schließen von Ventilen getrennt. Für die interne Wärmerückgewinnung werden die zwei Reaktoren desselben Hydrids wärmeträgerseitig miteinander gekoppelt. Dabei werden die Thermostaten/Kryostaten der beiden Wärmeträgerkreise sowie eine der beiden Pumpen überbrückt. Der Wärmeträger fließt bei erhöhter Förderleistung der anderen Pumpe hintereinander durch die beiden Reaktoren und kühlt den einen bei gleichzeitiger Erwärmung des anderen. Beim Erreichen der jeweiligen Zieldrücke der Hydride beginnt der zweite Halbzyklus.

5.1.1 Auswahl der Hydride

Nach Festlegung der gewünschten Temperaturen der Wärmesenken/-quellen, des maximalen Wasserstoffdrucks und der gewünschte Kälteleistung (siehe Kapitel 4) wurden die Daten der in der IKE-Datenbank vorhandenen Metallhydride sowie die über Internet verfügbaren Informationen des „Hydride Information Center“ [174] ausgewertet. Es zeigte sich, dass für Hydrid C der Niedertemperaturseite hauptsächlich nur Hydride des Typs AB_2 , die sogenannten CX-Hydride (CX steht für $Ti_{1-y}Zr_yV_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ mit $y=X/100$, $X=1,2,5,10,20$), in Frage kommen. Für Hydrid B der Niedertemperaturseite standen mehrere AB_5 -Hydride zur Verfügung, hauptsächlich basierend auf Derivaten der $LaNi_{5-y}X_y$ Familie (mit $X=Al, Sn, Mn, etc.$). In enger Zusammenarbeit mit dem Materialhersteller Gesellschaft für Elektrometallurgie (GfE), Nürnberg, wurden mehrere Metallhydride getestet, und wenn nötig deren Zusammensetzungen geringfügig verändert. Letztlich wurden $Ti_{0,99}Zr_{0,01}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ (C1) als Hydrid C und $LmNi_{4,91}Sn_{0,15}$ als Hydrid B ausgewählt. Bei Letzterem ist das La durch ein La-reiches Mischmetall (Lm) ersetzt. Ein Problem war die Auswahl des Hydrids A. Verschiedene AB_5 -Hydride der Zusammensetzungen $LaNi_{3,8}Al_{0,7}Mn_{0,5}$ bis $LaNi_{4,3}Al_{0,4}Mn_{0,3}$ mit Variationen der Substitutionsbestandteile wurden untersucht. Keines dieser Hydride besitzt jedoch für den Einsatz in Kältemaschinen besonders gute Eigenschaften. Letztlich wurde das Hydrid $LaNi_{4,1}Al_{0,52}Mn_{0,38}$ ausgewählt. Es besitzt von den untersuchten Hydriden die besten Eigenschaften bzgl. Plateauanstieg, Hysterese und Wasserstoffspeicherfähigkeit.

In Anhang A.5 sind die KDIs und das van't-Hoff-Diagramm der drei verwendeten Metallhydride aufgeführt. Die KDIs von $LaNi_{4,1}Al_{0,52}Mn_{0,38}$ sind der Übersichtlichkeit halber in einen Hoch- und einen Mitteltemperaturbereich unterteilt. Das van't-Hoff-Diagramm zeigt für Konzentrationen von 10 % und 90 % der maximalen Wasserstoffspeicherfähigkeit die Absorptions- und Desorptions-Gleichgewichtsgeraden der Hydride. In Tabelle 5 sind die Reaktionsenthalpie und -entropie sowie die maximale und reversible Wasserstoffspeicherfähigkeit x_{max} bzw. Δx der drei Hydride dargestellt.

Von den ausgewählten Metallhydriden besitzt nur Hydrid B annähernd ideale Eigenschaften für den Einsatz in Sorptionsanlagen. Hydrid C weist dagegen eine große Hysterese und unterschiedliche Plateauanstiege für Absorption und Desorption auf. Hydrid A besitzt eine deutlich geringere reversible Wasserstoffspeicherkapazität als die beiden anderen Hydride. Bei mittleren Temperaturen beträgt sie ~ 0,9 Gew.-%, verringert sich aber ab Temperaturen über 150 °C weiter auf ~ 0,8 Gew.-%. Aufgrund dieser geringeren Wasserstoffspeicherkapazität können in der Anlage nur 7,8 mol H_2 im Kreislauf ausgetauscht werden. Die Masse pro Reaktor der Hydride B und C läßt sich hierdurch zwar verringern und beide Hydride B und C können im idealen Plateaubereich absorbiert/desorbiert werden. Ihre genutzte Wasserstoffspeicher-

fähigkeit wird jedoch trotz veringertes Massen auf 0,85 bzw. 0,87 Gew.-% reduziert. Dies wirkt sich negativ auf die Kälteleistung der Anlage aus, die bei 2,6 kW läge, wenn z.B. die reversible Wasserstoffspeicherkapazität von Hydrid B genutzt werden könnte.

Tabelle 5: Daten der verwendeten Hydride

Metallhydrid		Enthalpie ΔH [kJ mol _{H₂} ⁻¹]		Entropie ΔS [J mol _{H₂} ⁻¹ K ⁻¹]		Speicherfähigkeit [Gew.-%]	
Nr.	Name	Abs	Des	Abs	Des	x_{\max}	Δx
A	LaNi _{4,1} Al _{0,52} Mn _{0,38}	46,11	48,64	114,6	118,1	1,20	0,80
B	LmNi _{4,91} Sn _{0,15}	28,00	30,12	105,4	110,6	1,45	1,15
C	C1	20,12	25,98	97,4	112,6	1,65	1,30

5.1.2 Auslegung und Berechnung

Die Auslegung der Versuchsanlage erfolgte für 4 Reaktionsbetten pro Reaktor, um eine nominelle Kälteleistung von ~ 1,4 kW zu erreichen. Nach Auswahl der zu verwendenden Hydride wurden nach der in Anhang A.6 dargestellten Vorgehensweise die einzelnen Reaktionsbetten hinsichtlich der benötigten Wärmeträgermassenströme, Wärmeträgereintritts- und -austrittstemperaturen berechnet. Für die durchzuführende interne Wärmerückgewinnung wurde eine Rückwärmezahl von $\phi = 40\%$ und eine Dauer der IWR von 5 min angenommen. Abbildung A.4 zeigt den sich hieraus ergebenden thermodynamischen Kreisprozess, in Tabelle A.4 sind die Auslegungsdaten der zweistufigen Versuchsanlage dargestellt. Beide Darstellungen berücksichtigen dabei schon die in Kapitel 6.1 erwähnten Aussagen zur Betriebbarkeit der Anlage.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die zu erzielenden Leistungen und Leistungszahlen, berechnet nach Gleichungen (11) bis (16), wobei die Unterschiede der Reaktionsenthalpien für Absorption und Desorption (Tabelle 5) berücksichtigt wurden. In Spalte 1 sind die idealisierten Ergebnisse dargestellt, die sich bei einer reinen Betrachtung der Reaktionsenthalpien der Metallhydride für einen Halbzyklus ergeben. In den Spalten 2 bis 4 sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der thermischen Massen der Reaktionsbetten (inkl. Metallhydride, Behälter, Wärmeleitstrukturen, Fluide) bei verschiedenen Wärmerückgewinnungszahlen ϕ der IWR und der für Halbzyklus und IWR benötigten Zeit dargestellt. Spalte 2 beschreibt den Fall, dass zwischen zwei Halbzyklen keine IWR ($\phi = 0\%$) durchgeführt wird. Nach Ende eines Halbzykluses wird sogleich der zweite Halbzyklus gestartet, wobei angenommen wurde, dass sich die für einen Halbzyklus benötigte Zeit von 15 min nicht ändert. Der obige Auslegungsfall mit einer Rückwärmezahl von $\phi = 40\%$ und einer zusätzlichen Dauer der IWR von 5 min ist in Spalte 3 dargestellt, Spalte 4 beschreibt eine 100 %ige IWR in zusätzlichen 5 min. Es wird deutlich, dass die in Spalte 1 dargestellte Berechnung deutlich zu hohe Leistungszahlen ergibt. Bei Durchführung einer 100 %igen IWR können zwar die gleichen Leistungszahlen erreicht werden, die für die IWR benötigte Zeit muss jedoch berücksichtigt werden und vermindert die Leistungen (die Wärmemengen bleiben dabei gleich). Ohne Durchführung einer IWR ($\phi = 0\%$) lassen sich zwar höhere Kälte- und Nutzwärmeleistungen als bei einer 100 %igen IWR erzielen, da keine zusätzliche Zeit für eine IWR benötigt wird, die benötigte Antriebswärmeleistung ist jedoch deutlich höher und die sich ergebende Kälteleistungszahl demzufolge geringer.

Tabelle 6: Leistungen und Leistungszahlen für einen HZ mit IWR

		Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
		nur Reaktionsenthalpien	mit thermischen Massen		
		nur HZ	$\phi = 0$	$\phi = 40$	$\phi = 100$
		15 min	15 min	15+5 min	15+5 min
P_C	kW	1,94	1,79	1,39	1,46
P_M	kW	1,67	1,51	1,18	1,25
P_H	kW	1,59	3,02	1,84	1,20
P_D	kW	1,68	3,11	1,90	1,26
COP		1,15	0,58	0,73	1,15
COA		0,95	0,97	0,97	0,95

5.2 Aufbau

Die Spezifikationen der für den Aufbau der zweistufigen Versuchsanlage verwendeten Bauteile und Geräte sind in Anhang A.8 detailliert aufgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Anlagenbestandteile beschrieben.

5.2.1 Reaktionsbetten

Das Herzstück jeder Metallhydrid-Anwendung ist das Reaktionsbett (Abbildung 18). Anforderungen an Reaktionsbetten sind ein guter Wärme- und Stoffaustausch. Ferner sollten die thermischen Massen und das Gasvolumen so klein wie möglich gehalten werden [168].

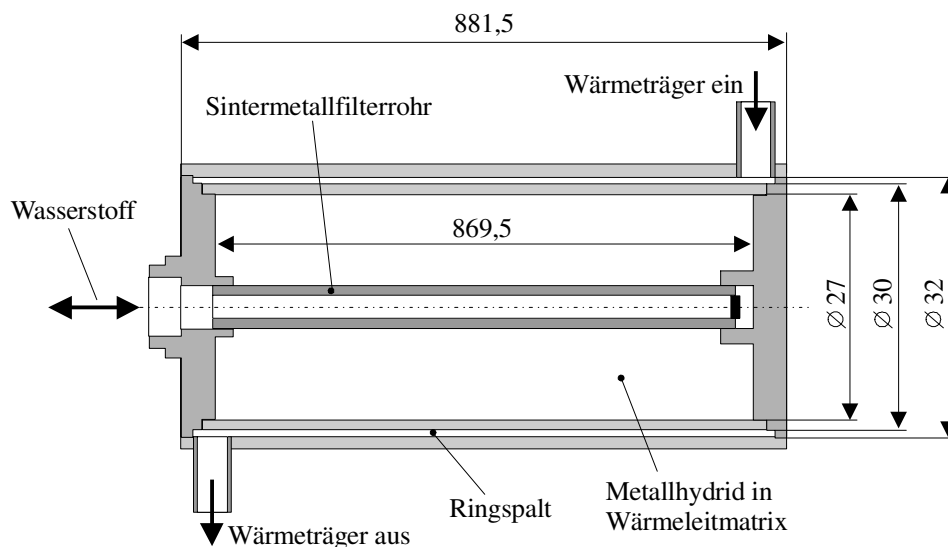


Abbildung 18: Querschnitt eines verwendeten Reaktionsbettes (Abmessungen in mm)

Die Wasserstoffzu-/abfuhr zum/vom Reaktionsbett erfolgt über eine angeschweißte Rohrleitung. Im Reaktionsbett wird der Wasserstoff über ein mittig liegendes, über die gesamte Länge des Reaktionsbettes verlaufendes Sintermetall-Filterrohr verteilt. Dessen Filterfeinheit von $1\ \mu\text{m}$ bewirkt zum einen keinen nennenswerten Druckabfall der Wasserstoffströmung in axialer Betrichtung und verhindert zum anderen einen Austrag von Metallhydridpartikeln in die Gasleitungen und Ventile. Durch kurze Diffusionswege in radialer Richtung zwischen Filter und Metallhydrid kann ferner der Wasserstoffdruckverlust klein gehalten werden. Es ist daher auf einen geringen Innendurchmesser des inneren Rohres zu achten.

Das innere Rohr dient zur Aufnahme des Metallhydridpulvers und als Druckbehälter. Da sich Metallhydride während der Wasserstoffabsorption ausdehnen und mechanische Spannungen im Rohr verursachen können, wurde auf verschweißte Rohre verzichtet. Statt dessen wurden nahtlos kaltgezogene Rohre aus Edelstahl 1.4571-h der Toleranzklasse D3/T3 mit einem Außendurchmesser von 30 mm verwendet. Die Festigkeitsberechnung wurde nach AD-Merkblatt B1: „Zylinder- und Kugelschalen unter innerem Überdruck“ [175] durchgeführt. Der Sicherheitsfaktor wurde zu $S = 2$ gewählt (für Streck-, Dehn- und Zeitstandfestigkeit). Der der Berechnung zugrundeliegende Festigkeitsfaktor wurde für $350\ \text{°C}$ zu $R_{p0,2\%} = 140\ \text{N mm}^{-2}$ gewählt (DIN 17456 bzw. 17458). Für einen Maximaldruck von 60 bar bei einem gewünschten Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser von 30/28 ergab sich eine minimal zulässige Wandstärke von $s = 1,23\ \text{mm}$. Die Wandstärke der inneren Rohre ergab sich folglich aus der von den Herstellern angebotenen nächst höheren Stufe zu 1,5 mm. Eine Berechnung der Wechselbeanspruchung nach AD-Merkblatt S1: „Vereinfachte Berechnung auf Wechselbeanspruchung“ [175] ergab einen zulässigen Beanspruchungswechsel von 2,3 Millionen für Belastungen zwischen 60 bar und Vakuum. Der große Unterschied in der Wandstärke von 0,27 mm (erforderlich 1,23 mm, gewählt 1,5 mm), verursacht allein durch die Abstufung der Hersteller, führt zu einer Zunahme des Gewichts des inneren Rohres um 47 %. Die Druckfestigkeit der Reaktionsbetten wird hierdurch allerdings auch von 60 bar auf 73 bar erhöht.

Für das äußere Rohr wurden besonders gerade, nahtlos kaltgezogene Rohre aus Edelstahl 1.4404 mit $d_a = 35\ \text{mm}$, $s = 1,5\ \text{mm}$ der Toleranzklasse D4/T3 gewählt. Hierbei wäre es wünschenswert, dass für die gewählte Wandstärke Rohre einer höheren Toleranzklasse beziehbar wären, da der Ringspalt über die gesamte Länge des Reaktionsbettes konstant sein sollte. Betrachtet man die Toleranz des Außendurchmessers des inneren Rohres und die Toleranz des Innendurchmessers des äußeren Rohres (ergebend aus der Toleranz des Außendurchmessers und der Wandstärke), so kann die nominelle Höhe des Ringspalts von 1,0 mm um $\pm 0,43\ \text{mm}$ variieren!

Zur Erhöhung des Wärmeübergangs zwischen im Ringspalt fließendem Wärmeträger und Innenrohr-Außenwand wurde auf dieser ein Draht aus Edelstahl 1.4301 mit 5,5 Windungen durch Punktschweißen aufgebracht ($d_{\text{Draht}} = 0,8\ \text{mm}$). Dies soll gleichzeitig eine gleichmäßige Umströmung des Innenrohres mit dem Wärmeträger bewirken, sowie die Bildung von nicht umströmten Stellen, die durch nicht gegebene Geradheit bzw. Durchhängen der Rohre vorkommen können, verhindern. Inneres und äußeres Rohr sind über die beiden Endkappen aus Edelstahl 1.4571 miteinander verbunden. Die Verbindungen des inneren Rohres wurden Elektronenstrahl verschweißt, die des äußeren Rohres sowie die Wärmeträgerein- und -auslassstutzen wurden WIG geschweißt.

Die Wandstärke des äußeren Rohres ist mit 1,5 mm sicherlich überdimensioniert, da die Wärmeträgerkreise nur unter geringem Druck stehen. In der vorliegenden Konfiguration wurde

jedoch auf Einfachheit der Arbeitsschritte geachtet. Prinzipiell lassen sich sowohl geringere Wandstärken des äußeren Rohres realisieren, als auch andere leichtere Materialien verwenden, wodurch sich die thermischen Massen verringern ließen. Bei Letzterem könnte die Verbindung zwischen innerem und äußerem Rohr durch Hartlöten oder sogar durch Schraub- bzw. Klemmverbindung hergestellt werden.

Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Metallhydridpulverschüttung wurde diese in Aluminiumschaumzylinder eingebracht. Hierdurch kann die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit von $< 1 \text{ W/m K}$ auf $7 \dots 8 \text{ W/m K}$ erhöht werden. Die Aluminiumschaumzylinder besitzen eine Porosität von 92 % und eine mittlere Porengröße von $\sim 2,54 \text{ mm}$ (10 PPI – pores per inch). Der äußere Durchmesser der Schäume ist mit $27,5 \text{ mm}$ etwas größer als der Innendurchmesser des inneren Rohres - die Schäume müssen also in das Rohr hineingepresst werden. Hierdurch lässt sich der Kontaktwiderstand zwischen Schaum und Rohrwand herabsetzen und der Wärmeübergang verbessern.

Das Volumen des Innenrohres beträgt $497 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$. Abzüglich der beiden Endkappen und des Filterrohres steht ein freies Volumen von $473 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$ pro Reaktionsbett zur Verfügung. Mit der gegebenen Porosität der Aluminiumschäume bleibt für das jeweilige Metallhydrid ein Volumen von $435 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$. In Tabelle 7 sind die Daten der für die drei Hydride verwendeten einzelnen Reaktionsbetten aufgeführt. Ferner ist der Druckverlust des Wärmeträgers (Hydrid A: Öl, Hydrid B+C: Wasser/Glykol) im Ringspalt mit 5,5 Wendeln angegeben. Dem in Kapitel 5.1.1 dargestellten Problem der geringen Wasserstoffspeicherkapazität des Hydrids A wurde durch Einfüllen einer größeren Metallhydridmasse versucht entgegenzutreten.

Tabelle 7: Daten der einzelnen Reaktionsbetten

	Einheit	Hydrid A	Hydrid B	Hydrid C
Gewicht Reaktionsbett				
Innenrohr+Filter+Endkappe	g	1147	1095	1093
obere Endkappe	g	35	35	35
Al-Schaum	g	95	95	95
Metallhydrid	g	1960	1850	1800
Gesamt	g	3237	3075	3023
Kennzahlen				
Schüttdichte Hydrid	g ml^{-1}	4,5	4,2	4,1
Volumenfüllung Reaktionsbett	%	60,1	56,7	55,1
Hydridmasse pro Länge	g mm^{-1}	2,25	2,13	2,07
Druckverlust im Ringspalt mit 5,5 Wendeln				
150°C (A) bzw. 0°C (B,C)	mbar	188	124	124
300°C (A) bzw. 50°C (B,C)	mbar	84	37	37

Vor dem Einbau in die Versuchsanlage wurden alle befüllten Reaktionsbetten (wie auch sämtliche Gasleitungsbauteile) auf Leckdichtheit bis 1×10^{-9} mbar $l s^{-1}$ geprüft. Die zum Verschließen der Reaktionsbetten während des Transports verwendeten Ventile waren vor Anbringen bereits einem Drucktest von 60 bar Argon gegen Vakuum unterzogen worden. Ein unbefülltes Reaktionsbett derselben Konfiguration wurde mittels einer Druckpumpe bei 70 bar abgedrückt. Durch Temperaturerhöhung wurde der Druck auf 101 bar erhöht. Anschließende Schweißbilder ließen keine Veränderung der Schweißnähte erkennen.

Die Aktivierung der einzelnen Metallhydrid-Reaktionsbetten erfolgte vor dem Einbau in die Versuchsanlage an den beiden KDI-Messständen des Instituts. Das Vorgehen war bei jedem Hydrid unterschiedlich. Hydrid A wurde bei über 200 °C zwei Stunden lang evakuiert. Anschließend wurden ca. 30 bar Wasserstoff angelegt, das Bett über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt, und dann nochmals bei über 100 °C evakuiert. Bei Hydrid B konnte auf ein Heizen während des Evakuierens verzichtet werden. Wasserstoff mit einem Druck von ca. 40 bar reichte zum Aktivieren aus. Beim abschließenden Evakuieren konnte eine gleichmäßige Eisbildung entlang des Reaktionsbettes beobachtet werden. Die Aktivierung des Hydrids C war am aufwändigsten. Es musste zuerst bei 150 °C ca. fünf Stunden lang evakuiert werden, und anschließend bei einer Temperatur von 5 °C über Nacht einem Wasserstoffdruck von über 40 bar ausgesetzt werden, bevor die Aktivierung vollständig war.

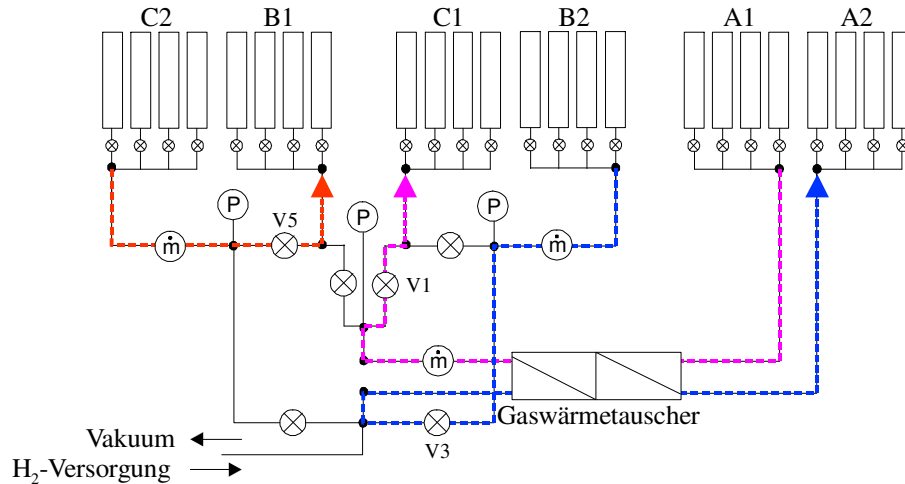
5.2.2 Gaskreislauf

Die sechs Reaktoren der drei Metallhydride, bestehend aus jeweils vier Reaktionsbetten, wurden nach dem sogenannten 'star-scheme' miteinander verschaltet [159]. Dieses eignet sich für den Regelbetrieb einer Anlage hervorragend, da es mit vergleichsweise wenig apparativem Aufwand auskommt. Für den Betrieb einer Labor-/Testanlage ist es dagegen nicht ganz geeignet. Hier wäre eine komplexere, damit aber auch teurere Verschaltung angebracht, die auch die Einstellung anderer Kopplungszustände als der im Regelbetrieb erlaubt. Abbildung 19 zeigt den Aufbau des Gaskreislaufs. Die Strömungsrichtung des Wasserstoffs zwischen den gekoppelten Betten ist für die beiden Halbzyklen getrennt dargestellt.

Zwischen dem Wasserstoffstrom aus dem desorbierenden Reaktor des Hydrids A zum absorbierenden Reaktor des Hydrids C und dem Wasserstoffstrom aus dem desorbierenden Reaktor des Hydrids B zum absorbierenden Reaktor des Hydrids A (1.HZ: A1-C1 und B2-A2, 2.HZ: A2-C2 und B1-A1) wurde ein Gaswärmetauscher eingebaut. Der in Hydrid A desorbierte Wasserstoff weist die Temperatur der Antriebswärme auf und würde über seine sensible Wärme die abzugebende Wärmemenge des absorbierenden Hydrids C erhöhen. Dieser Sachverhalt hätte jedoch keinen großen Einfluss auf das Verhalten der Anlage. Der desorbierte Wasserstoff des Hydrids B befindet sich jedoch auf Niedertemperatur und würde die bei der Absorption von Hydrid A freiwerdende Nutzwärmeemenge bzw. das Abgabetemperaturniveau T_H verringern und somit einen negativen Einfluss auf die Anlage haben.

Für den Gaskreislauf wurden nahtlos kaltgezogene Rohre aus Edelstahl 1.4404-m, Toleranzklasse D4/T3, mit $d_a = 12,7$ mm und $s = 1,22$ mm verwendet. Bei den verwendeten Ventilen handelt es sich um pneumatisch gesteuerte Ventile der Firma B.E.S.T. Ventil+Fitting GmbH, Stuttgart. Aus Sicherheitsgründen wurden Ventile ausgewählt, die im stromlosen Zustand offen sind. Bei einem Leck, welches zum Auslösen des Alarms im Labor und somit zu einer kompletten Stromabschaltung führen würde bzw. bei Betätigung des Not-Aus an der Anlage wird der in der Anlage vorhandene Wasserstoff an die Umgebung abgegeben.

a) 1. Halbzyklus



b) 2. Halbzyklus

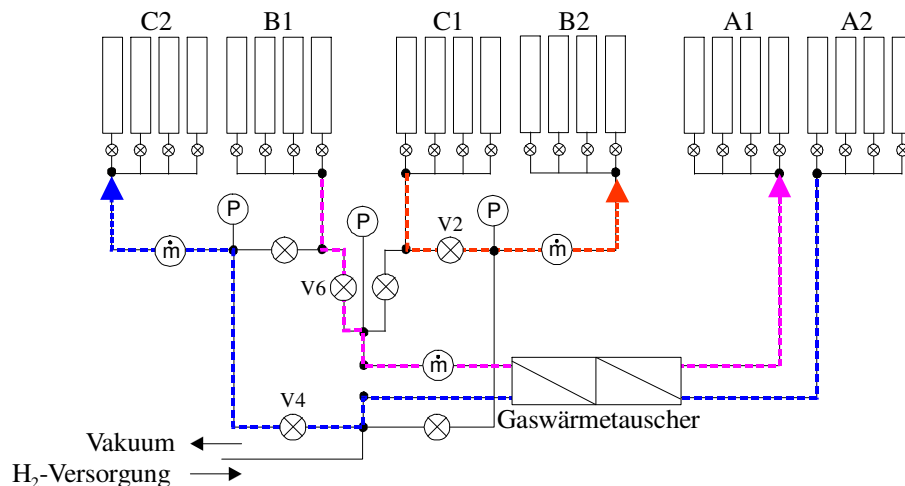


Abbildung 19: Aufbau des Gaskreislaufs für die beiden Halbzyklen: a) 1.HZ, b) 2.HZ

5.2.3 Wärmeträgerkreisläufe

Für jeden der sechs Reaktoren mit jeweils vier Reaktionsbetten wurde ein eigener Wärmeträgerkreislauf vorgesehen. Dessen Aufgabe ist die Versorgung mit bzw. Abfuhr der Reaktionswärme des Metallhydrids auf dem jeweiligen Temperaturniveau. Jeder Kreis enthält neben dem jeweiligen Metallhydridreaktor noch eine Pumpe, einen über Wärmetauscher angeschlossenen Thermostaten bzw. Kryostaten als externe Wärmequelle/-senke und einen Durchflussmesser (siehe auch Abbildung A.5). Für die Wärmeträgerkreisläufe der Niedertemperaturhydride B und C wurden die vier Plattenwärmetauscher WT1 bis WT4 verwendet. Primärseitig sind die Wärmeträgerkreise der Anlage angeschlossen, auf der Sekundärseite die Thermostaten TST1 bis TST4. Zusätzlich sind die vier Wärmetauscher in die Badgefäße der jeweiligen Thermostaten eingetaucht, um zusätzliche Verluste an die Umgebung zu vermeiden. Die Volumenströme der Wärmeträger werden über die vier Exzentrerschneckenpumpen P1 bis P4 eingestellt. Die Leitungen der Niedertemperaturkreise sind aus Kupfer ($d_a = 10 \text{ mm}$, $s = 1 \text{ mm}$), bzw. bestehen aus Schläuchen ($d_a = 13 \text{ mm}$, $s = 2,5 \text{ mm}$). Für Hydrid A bei Wärme-

abgabetemperatur T_H wird der Plattenwärmetauscher WT5 verwendet. Dieser ist an der Sekundärseite mit dem Hochtemperaturthermostat TST5 verbunden. Hydrid A bei Antriebstemperatur T_D ist über den am Institut gefertigten Doppelrohr-Wärmetauscher WT6 an den Hochtemperaturthermostaten TST6 angeschlossen. Die Volumenströme werden über die Zahnradpumpen P5 (Hydrid A bei Abgabetemperatur) und P6 (Hydrid A bei Antriebstemperatur) gesteuert. Die Rohrleitungen der beiden Hochtemperaturkreise bestehen aus Edelstahl mit $d_a = 10$ mm.

Die Aufgabe der beiden Wärmeträgerkreise eines Hydrids, in einem Halbzyklus einen Reaktor zu erwärmen und den anderen zu kühlen, während im zweiten Halbzyklus die Anforderung genau umgekehrt ist, wurde durch die Verschaltung von vier 2/2-Wege-Ventilen zu einem Block gelöst. Der jeweilige Thermostat bleibt auf konstanter Temperatur und die zugehörige Pumpe fördert mit entsprechender Drehzahl den Wärmeträger vom Thermostat zu den Reaktionsbetten. Bei Halbzykluswechsel werden nur die jeweiligen Ventilblöcke für Zu- und Abfuhr geschaltet und die Drehzahlen der Pumpe geändert. Der Einfachheit halber sind jeweils zwei Ventile eines Viererblocks über ein elektropneumatisches 4/2-Wege-Ventil geschaltet. D.h. beim Öffnen eines Ventils wird automatisch das dazugehörige andere Ventil geschlossen, und umgekehrt.

In Tabelle A.5 sind die Schaltzustände der Anlage für die vier Phasen eines Gesamtzykluses dargestellt. Abbildung 20 (siehe auch Abbildung A.5) zeigt exemplarisch für die beiden Hochtemperaturkreise den Aufbau der Fluidkreise und die Verschaltung der Wärmeträgerströme. Im 1.HZ fördert die Pumpe P6 den Wärmeträger durch TST6 und versorgt den Reaktor A1 mit Antriebswärme der Temperatur T_D . Im 2.HZ werden die entsprechenden Ventile umgeschaltet, so dass Pumpe P6 weiterhin den Wärmeträger durch TST6 fördert, dieser aber nun den Reaktor A2 mit Antriebswärme der Temperatur T_D versorgt.

Bei der internen Wärmerückgewinnung werden die beiden Thermostaten durch Bypässe überbrückt. Pumpe P6 fördert nun den heißen Wärmeträger durch Reaktor A2. Dieser wird erwärmt, während der Wärmeträger sich abkühlt. Der kühle Wärmeträger wird anschließend über die Pumpe P5 durch Reaktor A1 gefördert, kühlt diesen ab und erwärmt sich dabei. Mit der vorliegenden Schaltung ist es prinzipiell möglich, den aus Reaktor A2 ausströmenden Wärmeträger über TST5 fließen zu lassen. Hierdurch kann während der IWR Restwärme zum BC abgegeben werden.

Eine überschlägige Berechnung des Druckabfalls in den Rohrleitungen und über die parallel geschalteten Reaktionsbetten bei gegebenen Wärmeträgerströmen der sechs Kreise ergab keinen nennenswerten Druckabfall (Größenordnung 500 mbar).

Ein Problem ist die Versorgung der einzelnen Reaktionsbetten eines Reaktors mit einem gleichmäßigen Wärmeträgerstrom, um eine homogene Wärmezufuhr/-abfuhr und somit gleiche Halbzykluszeiten der einzelnen Reaktionsbetten zu gewährleisten. Dies wurde durch einen zylindrischen Fluidsammelbehälter gelöst. Die Länge der Rohre vom Sammler zu den Reaktionsbetten ist nur geringfügig unterschiedlich. Ferner ist durch den erhöht angebrachten Zufluss eine konstante Drucksäule über den vier Auslassrohren gegeben. Verwirbelungen, die zu unterschiedlichen Strömen führen, werden vermieden. Die Fluidsammler sorgen ferner dafür, dass sich evtl. im Wärmeträger enthaltene Luft aus diesem lösen kann und in den Gasraum abgegeben wird.

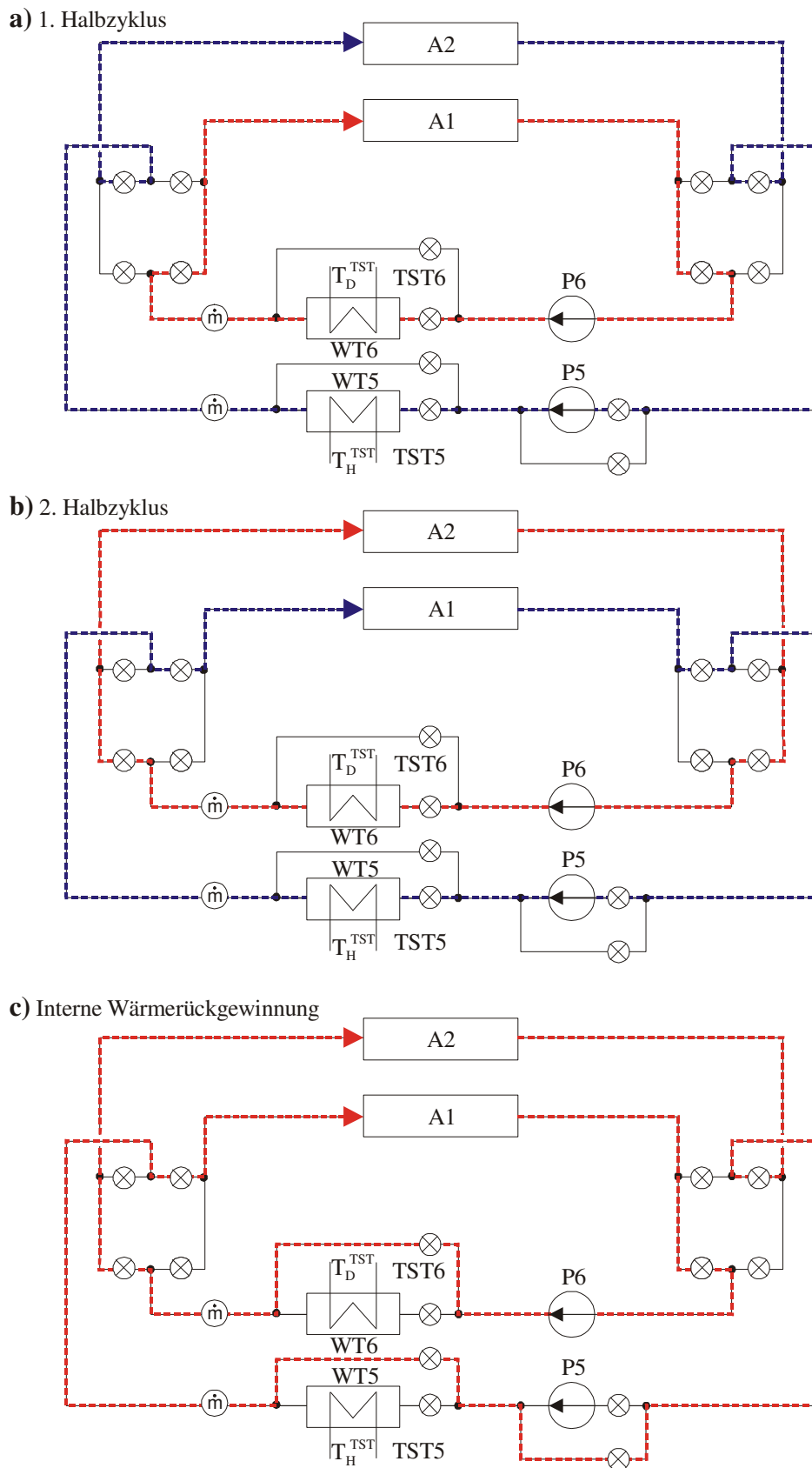


Abbildung 20: Darstellung der Wärmeträgerströme der Hochtemperaturfluidkreise:
a) 1.HZ, b) 2.HZ, c) IWR

Als Wärmeträger für die vier Niedertemperaturkreisläufe wurde Wasser/Glykol in einem Mischungsverhältnis von 80:20 gewählt, um ein eventuelles Einfrieren im Ringspalt oder im Plattenwärmetauscher, und somit ein Blockieren des Volumenstroms, zu verhindern. Die sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften von Wasser werden durch einen 20 %igen Zusatz Glykol nicht wesentlich beeinflusst. Für die zwei Hochtemperaturkreise wurde der Wärmeträger Marlotherm SH der Firma Condea Chemie GmbH, Marl verwendet.

5.2.4 Messtechnik

In Abbildung A.5 ist der Messtellenplan der Anlage dargestellt. Für die Erfassung des Betriebsverhaltens der Anlage wurde eine Vielzahl von Messdaten aufgenommen und gespeichert. Als Datenerfassungssystem wurde eine HP 3852 Data Acquisition Unit verwendet, die die Messung der Temperaturen, Drücke und Durchflüsse erlaubt. Als Messrechner kam ein 486 PC mit 133 MHz Taktfrequenz zur Anwendung. Alle Messdaten werden mittels eines eigens erstellten Programms unter der Software HP-VEE weiterverarbeitet, gespeichert und visuell dargestellt.

Die Temperaturen wurden mit Mantel-Thermoelementen Typ K erfasst. In jedem Reaktor wurde ein Reaktionsbett mit vier Thermoelementen bestückt, die die Temperatur des Wärmeträgers im Ringspalt messen (TE0...3,7...10,14...17,21...24,28...31,35...38). Die Temperatur des Metallhydrids wird mit einem Thermoelement, das mittels einer Tauchhülse ca. 20 cm in die Betten hineinragt, gemessen (TE4,11,18,25,32,39). In Abbildung A.5 sind diese Thermoelemente grau unterlegt. In den Wärmeträgerkreisläufen werden die Temperaturen des Wärmeträgers in den Fluidsammlern an Einlass (TE5,12,19,26,33,40) und Auslass (TE6,13,20,27,34,41) der Reaktoren, vor den Niedertemperaturpumpen (TE42,45,48,51), und vor und nach den Thermostaten/Kryostaten (TE43,44,46,47,49,50,52,53,54,55,56,58) gemessen. Zur Überwachung werden im Gaskreislauf an vier Stellen die Temperaturen gemessen (TE60...63), am Gaswärmetauscher an vier Stellen die Oberflächentemperaturen (TE64...67), und an zwei Stellen die Umgebungstemperatur (TE59, TE68).

Die Gasdrücke werden mit piezoresistiven Absolutdruckaufnehmern der Firma Keller AG, Winterthur, Schweiz an drei Stellen des 'star-scheme' gemessen (PA2...4). Die Messstellen sind hierbei so angebracht, dass immer der Druck zwischen zwei gekoppelten Reaktoren erfasst wird. Am Befüllstutzen der Anlage ist ein weiterer piezoresistiver Absolutdruckaufnehmer angebracht (PA1), der während der Experimente zusätzlich zur Erfassung des Druckes in Reaktor A2 benutzt wurde. Zur Überwachung werden in jedem Wärmeträgerkreis die Fluiddrücke erfasst, in den NT-Kreisen direkt hinter der Pumpe (PA5...8), im HT-Kreis an den Reaktionsbetten (PA9..10).

Der Wasserstoffmassenstrom wird an drei Stellen (FI7...9), ebenfalls zwischen jeweils gekoppelten Reaktoren erfasst. Zum Einsatz kommen hier zwei Geräte der Firma Teledyne Hastings Instruments, Hampton, USA sowie ein Gerät der Firma Brooks Instruments B.V., Niederlande, die alle mit einem thermischen Massensstromsensor arbeiten.

In jedem Wärmeträgerkreis wird der Volumenstrom des Fluids erfasst. Auf der NT-Seite kommen magnetisch-induktive Messwertaufnehmer (FI1...4), die ihr Signal zur Verarbeitung und Weiterleitung an seitlich an der Anlage angebrachte Messwertumformer geben, zum Einsatz. In den beiden HT-Kreisen mussten wegen der hohen Temperaturen und des verwendeten Wärmeträgers Schwebekörper-Durchflussmesser (FI5,6) eingesetzt werden.

6 Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden wird anhand exemplarisch ausgewählter Versuche das Anfahrverhalten, die interne Wärme- bzw. Massenerückgewinnung sowie das Betriebsverhalten während eines 11 Zyklen umfassenden Experiments unter Nennbedingungen diskutiert. Eine Übersicht aller durchgeführten Experimente gibt Anhang A.11.

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Bei allen hier vorgestellten Versuchen wurden die Messdaten in einem Intervall von $\Delta\tau = 15$ s erfasst. Die Halbzyklen wurden dabei unmittelbar vor Aufnahme eines Messpunktes durch Öffnen der Gasventile gestartet und unmittelbar nach Aufnahme eines Messpunktes beendet. Ein Halbzyklus zwischen z.B. $t = 110$ s und $t = 185$ s dauert somit 75 s. Die Phase zwischen den Halbzyklen beginnt dagegen mit dem Messintervall unmittelbar nach Aufnahme des letzten Messpunktes der Halbzyklen. Eine Messung zwischen den Zeitpunkten $t = 200$ s und $t = 275$ s dauert somit 90 s!

Bei der Darstellung der umgesetzten Wärme bzw. Leistung der Anlage ist zu beachten, dass abgeführte Wärme negativ, zugeführte Wärme positiv betrachtet werden. Genauer gesagt handelt es sich hierbei um thermische Energie bzw. Leistung. Sie wird als Wärme/-leistung bezeichnet, wenn ihre Temperatur über der Umgebungstemperatur liegt bzw. als Kälte/-leistung, wenn ihre Temperatur unter der Umgebungstemperatur liegt.

Bei der Berechnung der Leistungszahlen werden abgeführte Nutzwärme/-leistung (Q_H bzw. P_H) sowie zugeführte Antriebswärme/-leistung (Q_D bzw. P_D) und zugeführte Nutzkälte/-leistung (Q_C bzw. P_C) positiv betrachtet. Zuzuführende Wärme/Leistung, die z.B. zum Aufheizen während des Anfahrens dient und keinen Nutzen darstellt, wird hierbei negativ betrachtet. Die während eines Messintervalls $\Delta\tau$ umgesetzte Wärme wird wie folgt berechnet:

$$Q_{\Delta\tau} = \rho \cdot c_p \cdot \dot{V} \cdot \Delta T_{\Delta\tau} \cdot \Delta\tau \quad (19)$$

Für die Darstellung der Reaktionen im van't-Hoff-Diagramm wird der Gasdruck über der Metallhydridtemperatur aufgetragen. Die Metallhydridtemperatur wird mit den Thermoelementen TE4, TE11, TE18, TE25, TE32 und TE39 bestimmt (Kapitel 5.2.4). Über die Halbzyklusdauer geben diese Thermoelemente jedoch nicht die tatsächliche Metallhydridtemperatur wieder, da sie direkt an der Seite der Reaktionsbetten angebracht sind, an der der Wärmeträger einströmt. Insbesondere gegen Ende eines Halbzykluses liegt die tatsächliche Metallhydridtemperatur eher auf dem mit den Thermoelementen am anderen Ende des Reaktionsbettes (z.B. TE21) gemessenen Temperaturniveau (siehe z.B. Abbildung 54). Da diese jedoch im Ringspalt und nicht im Innenrohr angebracht sind, besteht auch hier eine Differenz zwischen der gemessenen Temperatur und der tatsächlichen Metallhydridtemperatur.

Nach der Überprüfung der Dichtheit der gesamten Anlage und dem Befüllen der Kreisläufe mit Wärmeträger wurden die aktivierten aber evakuierten Metallhydridreaktoren mit Wasserstoff beladen. Der Grad der Beladung wurde unter Nutzung von Referenzvolumina und anhand des Wasserstoffdruckes bestimmt. Zuerst wurden beide Reaktoren des Materials C auf die aus den KDI ermittelte Konzentration absorbiert. Anschließend wurden beide Reaktoren C so desor-

biert, dass die festgelegte auszutauschende Wasserstoffmenge von jeweils einem gekoppelten Reaktor B absorbiert wurde. Diese desorbierten dann wiederum die festgelegte Wasserstoffmenge zu den Reaktoren A. Aus einem Reaktor A wurde der Wasserstoff schließlich in einen Reaktor C desorbiert. Abschließend wurde ein Reaktor C wieder auf die Nennkonzentration befüllt und mit einem Reaktor B zwecks Wasserstoffaustausch gekoppelt. Somit lag jeweils ein Reaktor der drei Hydride auf Nennkonzentration absorbiert, der andere auf Nennkonzentration desorbiert vor.

Um die Funktion aller Bestandteile zu überprüfen und um das Verhalten der Anlage kennen zu lernen, wurden Vorversuche mit variierenden Thermostattemperaturen und Volumenströmen durchgeführt. Aus diesen ergaben sich für den weiteren Betrieb der Anlage wichtige Konsequenzen. So konnte der Hochtemperaturthermostat TST6 nur bei einer Temperatur von $T_D^{TST} = 330 \text{ °C}$ (statt 350 °C) störungsfrei betrieben werden. Aufgrund der treibenden Temperaturdifferenz von 30 K im Wärmetauscher WT6 sowie Wärmeverlusten lag die maximale Eintrittstemperatur des Wärmeträgers in den zu desorbierenden Reaktor A somit nur bei $\sim 290 \text{ °C}$ (anstatt 320 °C). Da auch hier eine treibende Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträger und Metallhydrid für die Wärmeübertragung während der Desorption benötigt wird, ergibt sich für Hydrid A eine Temperatur T_D von $\sim 275 \text{ °C}$ für eine vollständige Desorption. Aus den van't-Hoff-Geraden folgt hiermit ein Druck von ca. 27 bar . Bei diesem Druck weist das gekoppelte Material C jedoch eine Gleichgewichtstemperatur T_M von nur $\sim 6 \text{ °C}$ auf! Mit einer ebenfalls nötigen treibenden Temperaturdifferenz von $\sim 6 \text{ K}$ für das Abführen der Absorptionswärme musste der Wärmetauscher WT1 (Wärmesenke) somit bei $T_M^{TST} = 0 \text{ °C}$ (statt 22 °C) betrieben werden. Für einen praxisgerechten Betrieb der Anlage müsste ein Hochtemperaturthermostat verwendet werden, der die benötigte Temperatur von 350 °C zur Verfügung stellt, damit Material C bei Umgebungstemperatur Wasserstoff absorbieren könnte.

Ein weiteres Problem war die Leistung der beiden Hochtemperaturthermostate TST5 und TST6. Beide können zwar während eines Halbzykluses die erforderliche Wärme Q_D und Q_H zu- bzw. abführen. Während der internen Wärmerückgewinnung reicht die Leistung jedoch nicht aus, um alle vier Reaktionsbetten eines Reaktors in der vorgegebenen Zeit auf die vorgegebene Temperatur zu kühlen/aufzuheizen. Im Falle von TST5 führt dies zu einem Ansteigen der vorgegebenen Thermostattemperatur T_H^{TST} während der internen Wärmerückgewinnung von z.B. 80 °C auf ca. 93 °C . Um für den nachfolgenden Halbzyklus die vorgegebenen Starttemperaturen zu erreichen, musste deshalb die Zeit der Wärmerückgewinnung deutlich verlängert werden (von 5 min auf $\sim 13 \text{ min}$). Dies wirkt sich allerdings negativ auf die Leistungszahlen eines Gesamtzykluses aus. Um nachzuweisen, dass die Anlage in den vorgegebenen Zeiten betrieben werden kann, wurden Versuche mit jeweils nur zwei Reaktionsbetten pro Reaktor durchgeführt (siehe Kapitel 6.3.5).

Eine weitere Eigenschaft der Anlage, die sich allerdings nicht negativ auswirkt ist, dass während der internen Wärmerückgewinnung beim Aufheizen des beladenen Hydrids A von T_H nach T_D der Gasdruck auf über 65 bar steigt. Dies liegt daran, dass das Hydrid durch das Aufheizen anfängt Wasserstoff zu desorbieren. Bei einem Gasvolumen der vier Reaktionsbetten von überschlägig zwei Litern reicht hierzu eine Wasserstoffmasse von $\sim 5,7 \text{ g}$, was einer Konzentrationsänderung des Hydrids A von $0,072 \text{ Gew.-%}$ entspricht. Aus Sicherheitsgründen und da die Druckaufnehmer nur bis 65 bar ein Signal abgeben, wurde bei Erreichen dieses Druckes das Ventil zwischen Hydrid A und dem unbeladenen Hydrid C kurz geöffnet und sofort wieder geschlossen. Diese kurze Zeit ($< 1 \text{ s}$) reichte, um den gewünschten Druckabfall zu erzielen und während des weiteren Aufheizens einen erneuten Druckanstieg auf über 65 bar zu verhindern.

Die hierbei ausgetauschte Wasserstoffmenge und die durch die Absorptions-/Desorptionsreaktion umgesetzte Wärme wurde bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt.

6.2 Anfahrverhalten

Im Gegensatz zu einstufigen Metallhydridanlagen, die prinzipiell auch ohne Wasserstoffventile betrieben werden können, erfordert die vorgestellte zweistufige Anlage zwingend den Einsatz von Wasserstoffventilen, da jedes Hydrid alternierend in den Halbzyklen mit einem der beiden anderen Hydride gekoppelt wird. Somit kann aber auch eine Verschiebung des Wasserstoffinventars der einzelnen Reaktoren nach Abschalten der Anlage und Abkühlen aller Reaktoren auf Raumtemperatur durch Schließen dieser Ventile verhindert werden. Für das Anfahren bedeutet dies, dass prinzipiell eine sofortige Kälte- und Nutzwärmeerzeugung möglich ist. Die Zeit bis die Anlage zur Kälte- und Nutzwärmeerzeugung eingesetzt werden kann, wird allein dadurch bestimmt, wie schnell sich der zu desorbierende Reaktor des Hochtemperaturkreises auf Nenntemperatur bringen lässt. Hierbei muss allerdings auch das Aufheizen des Wärmeträgers, der Wärmetauscher und der Rohrleitungen des Hochtemperaturkreises mitberücksichtigt werden. Für das Anfahren der Anlage wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen untersucht, die im Folgenden vorgestellt werden.

6.2.1 Anfahren unter Nennbedingungen (Vortemperierung)

Vor Versuchsstart wurden die Thermostate eingeschaltet und der Wärmeträger so lange umgepumpt, bis alle Reaktoren auf Nenntemperatur waren. Bei $t = 3285$ s wurden die Gasventile für einen 1.HZ geöffnet, d.h. die Reaktoren A1-C1, C2-B1 und B2-A2 waren miteinander gekoppelt. Nach 21,5 min ($t = 4560$ s) wurde der Halbzyklus beendet (Tabelle 8).

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Metallhydridtemperatur. Zu beachten ist hierbei, dass die beiden Hochtemperaturthermostate erst später zugeschaltet wurden (A1 bei $t = 990$ s, A2 bei $t = 630$ s). Abbildung 22 zeigt den Druckverlauf während des Anfahrens und des anschließenden Halbzyklus. Es wird deutlich, dass in Reaktor A1 schon bei einer Metallhydridtemperatur von ca. 240 °C ein Druck von über 65 bar herrscht, und dass der Druckaufnehmer PA3 ab diesem Druck kein korrektes Signal mehr liefert.

In Abbildung 23 ist der zeitliche Verlauf der Drücke aller Reaktoren über den Metallhydridtemperaturen im van't-Hoff-Diagramm abgebildet. Die van't-Hoff-Geraden der drei Metallhydride für (a) 90 % Absorption, (b) 10 % Absorption, (c) 90 % Desorption und (d) 10 % Desorption sind grau dargestellt (siehe auch Abbildung A.4). Hierbei bezieht sich die angegebene Prozentzahl auf den Anteil von x_{\max} aus den KDIs und nicht auf den Anteil der absorbierbaren bzw. desorbierbaren Wasserstoffmenge. Bei der Absorption bzw. Aufnahme verändert sich die Wasserstoffkonzentration also von z.B. $0,1 * x_{\max}$ (10 %) auf $0,9 * x_{\max}$ (90 %). Bei der Desorption bzw. Abgabe verändert sich die Wasserstoffkonzentration dagegen von $0,9 * x_{\max}$ (90 %) auf $0,1 * x_{\max}$ (10 %).

Die Zustände der direkt mit Druckaufnehmern ausgestatteten Reaktoren A1, B2 und C2 vor Öffnen der Gasventile (Startpunkt t_0) sind markiert (X). Vier weitere Zeitpunkte t_1 bis t_4 sind ebenfalls markiert. Nach Öffnen der Ventile ($t_1 = 3285$ s) stellt sich bei konstanter Temperatur der Reaktoren sofort ein Gleichgewichtsdruck zwischen den jeweils gekoppelten Reaktoren ein. Bereits nach dem nächsten Messintervall von 15 s kann eine sehr deutliche Temperaturänderung der Metallhydride aufgrund der Absorptions- bzw. Desorptionsreaktion erkannt werden.

Zum Zeitpunkt ($t_2 = 3315$ s) liegt Hydrid A1 auf der 90 %-Desorptionsgerade und desorbiert, das gekoppelte Hydrid C1 liegt unterhalb der 10 %-Absorptionsgeraden und absorbiert. Der Druck sinkt zu Anfang der Reaktion. Dies deutet darauf hin, dass die Wasserstoffaufnahme (Senkenstärke) von C1 größer ist als die Wasserstofffreisetzung (Quellstärke) von A1. Zur Mitte des Halbzyklus ($t_3 = 3930$ s) steigt der Druck PA3 jedoch wieder stark an. Dies liegt daran, dass nun der gesamte Reaktor A1 auf einer Temperatur ist, bei der der Gleichgewichtsdruck über dem Gasdruck liegt. Zum Ende der Reaktion ($t_4 = 4560$ s) sinkt der Gasdruck wieder, da Hydrid C1 eine größere Speicherfähigkeit als Hydrid A1 hat.

Die gekoppelten Hydride C2-B1 reagieren bei nahezu konstantem Druck, d.h. Quell- und Senkenstärke sind gleich. Hydrid C2 liegt zum Zeitpunkt ($t_2 = 3315$ s) zwischen der 10 %- und der 90 %-Desorptionsgerade und desorbiert, das gekoppelte Hydrid B1 liegt oberhalb der 10 %-Absorptionsgeraden und absorbiert.

Bei den gekoppelten Hydriden B2-A2 setzt nach dem Druckausgleich zum Zeitpunkt t_1 eine starke Absorptionsreaktion von A2 ein, die eine Temperaturänderung im Hydrid A2 von ~ 50 K bis zum Zeitpunkt t_2 hervorruft. Zum Zeitpunkt t_2 liegt Hydrid A2 schon weit oberhalb der 10 %-Absorptionsgeraden, B2 deutlich unterhalb der 90 %-Desorptionsgeraden. Vom Zeitpunkt t_2 an verläuft die Reaktion zwischen den Hydriden B2 und A2 bei ständig ansteigendem Druck: bis zum Zeitpunkt t_3 mit einem moderaten Druckanstieg, von t_3 bis t_4 mit einem stärkeren Druckanstieg, d.h. die Quellstärke von B2 ist größer als die Senkenstärke von A2.

Es fällt auf, dass mit Ausnahme von Hydrid A1 zu Anfang der Reaktion sich die Hydride nicht zwischen den 10 %- bzw. 90 %-Gleichgewichtsgeraden für Absorption und Desorption bewegen. Dieser zunächst überraschende Umstand wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass zum einen der dargestellte Druck nicht der Gleichgewichtsdruck der Metallhydride sondern der Gasdruck zwischen den gekoppelten Reaktoren ist (siehe Kapitel 6.1). Die Gleichgewichtsgeraden bzw. van't-Hoff-Geraden ergeben sich jedoch aus den quasistationären Zuständen der dynamischen KDI. Zum anderen spiegelt die dargestellte Temperatur nicht die tatsächliche Temperatur des gesamten Metallhydrids, insbesondere gegen Ende der Reaktion, wieder.

Abbildung 24 zeigt den Leistungsverlauf (positiv = zugeführt, negativ = abgeführt) bei Vorwärmung, Abbildung 25 die Leistungszahlen. Zu beachten ist, dass während des Anfahrens, also der Zeit, in der keine Nutzwärme oder -kälte erzeugt wird, keine momentanen Leistungszahlen berechnet werden. Hierbei ausgetauschte Leistung wird bei der Berechnung der Gesamtleistungszahlen jedoch berücksichtigt, da z.B. Hydrid A2, das während des Halbzyklus Wärme abgeben soll, während des Anfahrens aufgeheizt werden muss. Die sich für den ersten Messpunkt unmittelbar nach Öffnen der Ventile ergebenden negativen momentanen Leistungszahlen beruhen auf der Trägheit des Systems.

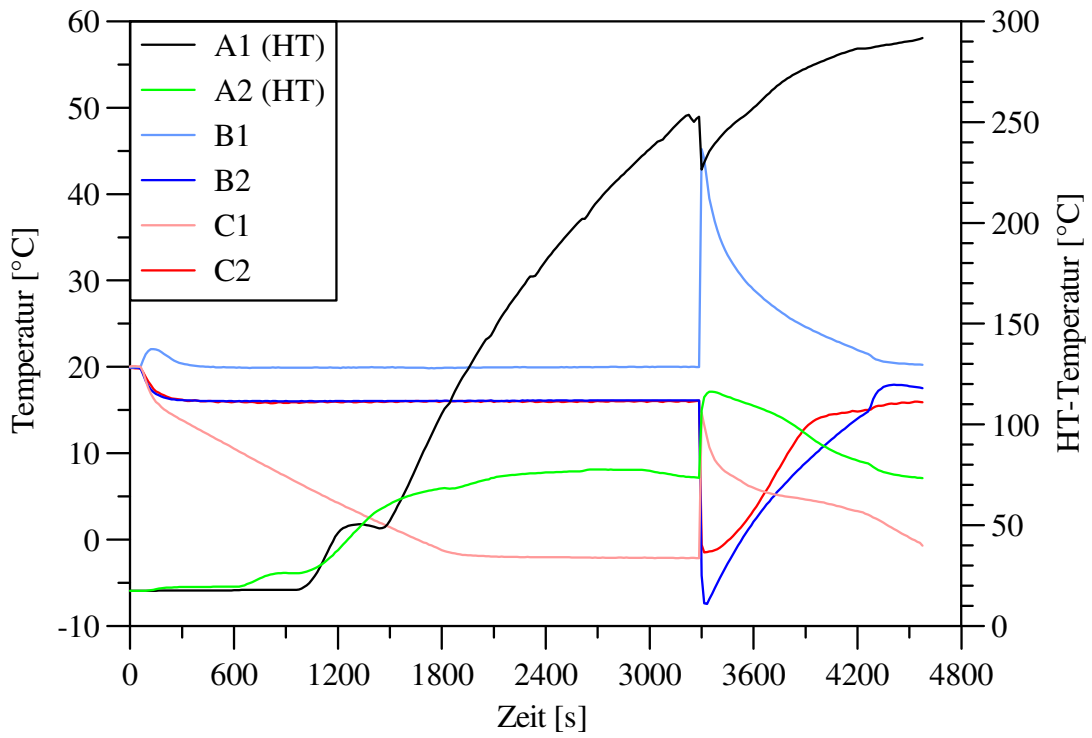


Abbildung 21: Metallhydridtemperatur bei Vortemperierung (HT: rechte Ordinate)

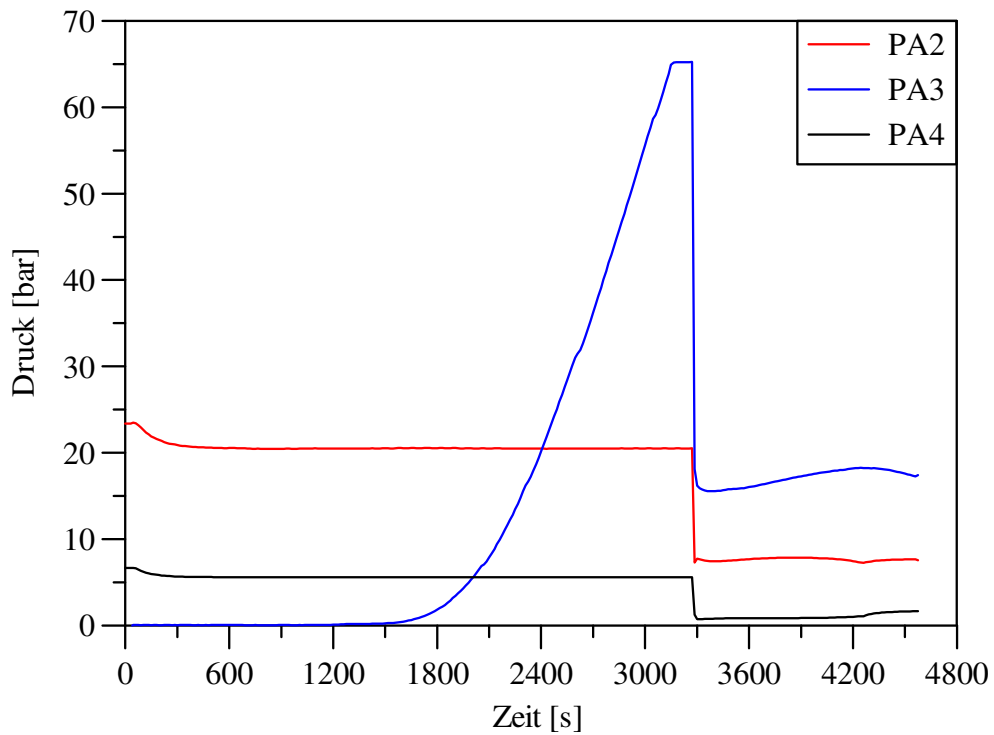


Abbildung 22: Druckverlauf bei Vortemperierung

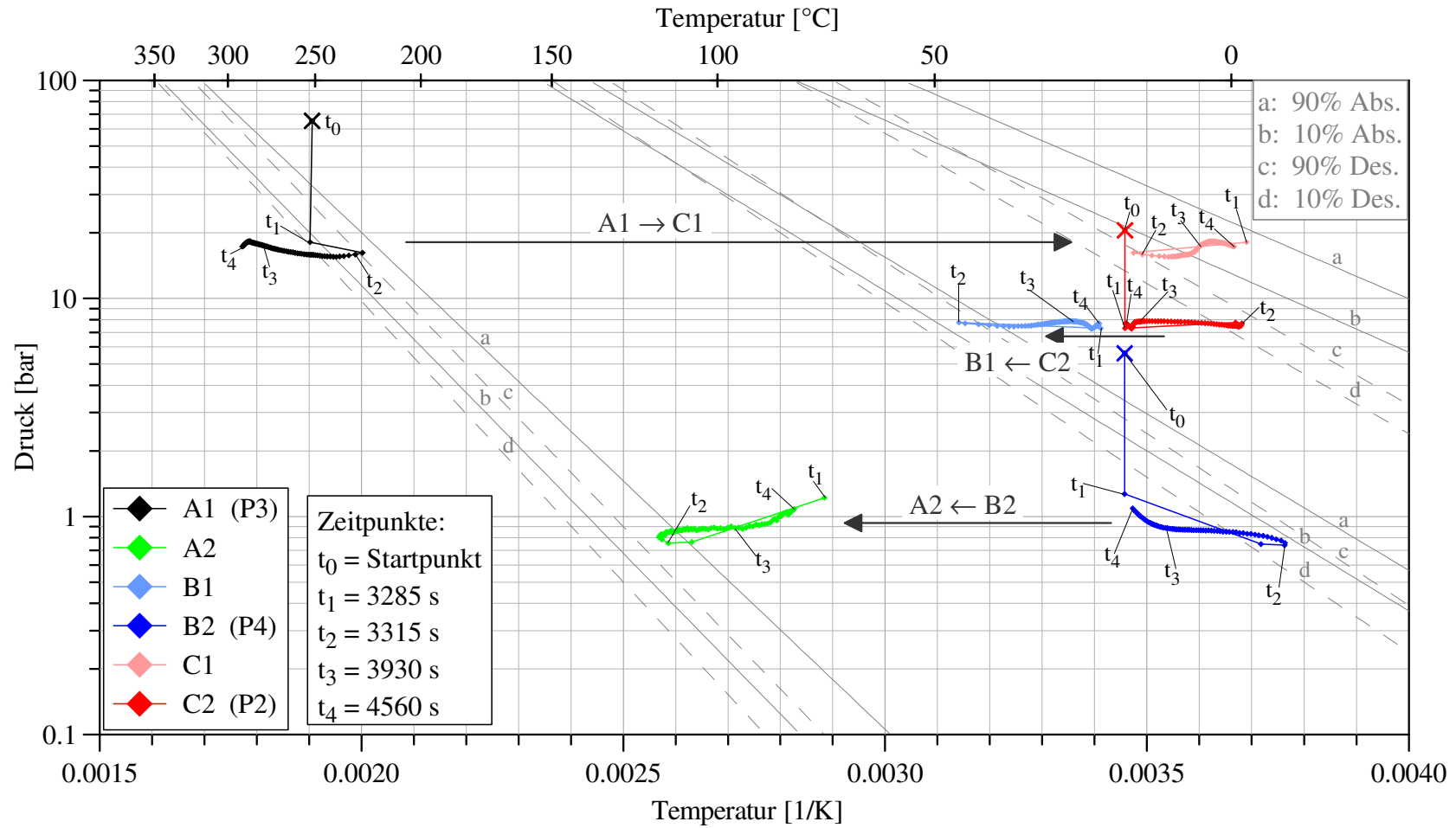


Abbildung 23: Druck-Temperatur-Verlauf bei geöffneten Ventilen bei Vortemperierung

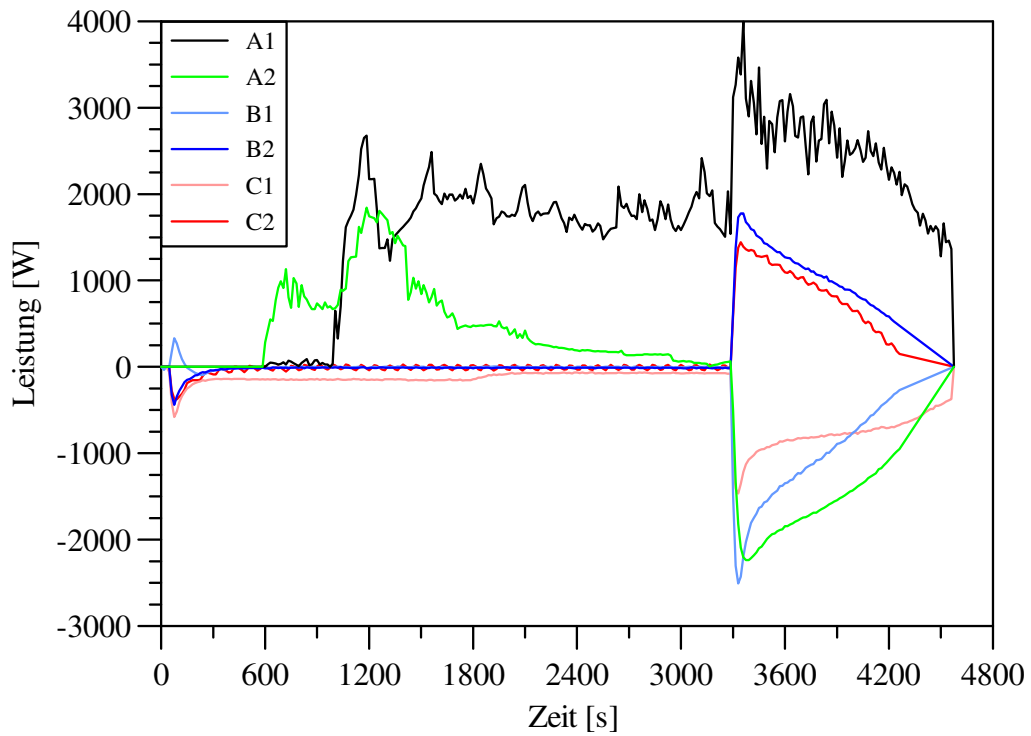


Abbildung 24: Leistungsverläufe bei Vortemperierung

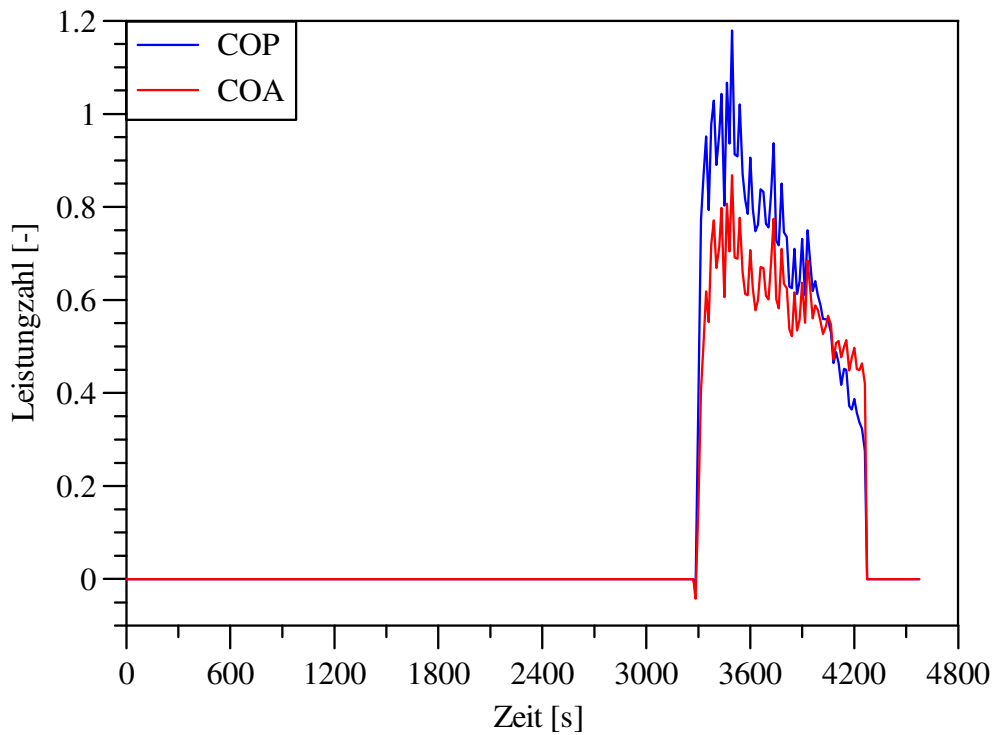


Abbildung 25: Verlauf der Leistungszahlen bei Vortemperierung

In Tabelle 8 sind die Versuchsbedingungen und die umgesetzte Wärme sowohl des Anfahrens als auch des anschließenden Halbzykluses sowie die mittlere Leistung des gesamten Anfahrvorgangs inklusive Halbzykluses aufgeführt. Zu berücksichtigen ist, dass der Startwert des Druckaufnehmers PA3 nicht der wahre Druck ist (siehe oben). Die unter 'Zeit Temperieren' und 'Wärme Temperieren' aufgeführten Werte beziehen sich auf die tatsächliche Zeit und Wärme, die benötigt wurde, um die einzelnen Reaktoren auf Starttemperatur zu bringen, nicht auf die Versuchszeit. Betrachtet man nur den Halbzyklus, also die Zeit der Nutzkälte- und -wärmeerzeugung, so ergibt sich ein COP von 0,6 und ein COA von 0,49.

Tabelle 8: Übersicht über das Anfahren unter Nennbedingungen

Reaktor	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Reaktion	Des	Abs	Abs	Des	Abs	Des
Thermostat	TST6	TST5	TST4	TST3	TST1	TST2
TST-Temperatur [°C]	330	75	20	16,1	-2	16,4
Gekoppelt mit	C1	B2	C2	A2	A1	B1
Volumenstrom [l/min]	2,50	3,75	2,35	2,42	2,35	1,84
Druckaufnehmer	PA3			PA4		PA2
Startdruck [bar]	65,2			5,6		20,5
Enddruck [bar]	17,3	1,7	7,6	1,7	17,3	7,6
Versuchszeit [s]	Temperieren: 3285, Halbzyklus: 1290, Gesamt: 4575					
Zeit Temperieren [s]	2295	1755	90	435	2085	540
Wärme Temperieren [kJ]	4146,8	1374,8	16,1	-44,9	-317,6	-58,1
Temperatur vor HZ [°C]	251,7	75,7	20,0	16,1	-2,1	16,1
Temperatur nach HZ [°C]	291,2	75,5	20,3	17,6	-0,4	15,9
Wärme im HZ [kJ]	3186,1	-1571,2	-1095,4	1049,7	-992,7	847,3
Wärme gesamt [kJ]	7332,9	-196,4	-1079,3	1004,8	-1310,3	789,2
Mittlere Leistung [W]	2045	-65	-782	583	-388	431

6.2.2 Anfahren aus dem kalten Zustand

Gestartet wurde mit einem 1.HZ, d.h. die Reaktoren A1-C1, C2-B1 und B2-A2 wurden miteinander gekoppelt. Zu Anfang befindet sich die gesamte Anlage auf Raumtemperatur (~ 22 °C). Die Thermostate werden auf Nenntemperatur eingestellt und angeschaltet. Sobald sich diese bei $t = 1260$ s auf Nenntemperatur befinden, werden gleichzeitig die Gasventile geöffnet, d.h. die Absorptions-/Desorptionsreaktionen gestartet, und die Pumpen zugeschaltet, wodurch die Reaktoren mit Wärmeträger auf Nenntemperatur durchströmt werden. Nach ca. 20 min ($t = 2430$ s) werden die Gasventile zwischen C2-B1 und B2-A2 geschlossen, da der Wasserstoffaustausch zwischen diesen Reaktoren beendet ist. Erst zum Zeitpunkt $t = 3735$ s, also nach weiteren 22 min, kann das Ventil zwischen A1-C1 geschlossen werden.

Abbildung 26 zeigt den Verlauf der Metallhydridtemperatur, Abbildung 27 den Druckverlauf während Anfahren und anschließendem Halbzyklus. Abbildung 28 zeigt den zeitlichen Druck-Temperatur-Verlauf aller Hydride bei Anfahren aus dem kalten Zustand. Die Zustände der mit Druckaufnehmern ausgestatteten Reaktoren A1, B2 und C2 unmittelbar vor Öffnen der Gasventile (Startpunkt t_0) sind markiert (X). Vier weitere Zeitpunkte t_1 bis t_4 sind ebenfalls markiert.

Mit dem Öffnen der Ventile ($t_1 = 1260$ s) stellt sich sofort ein Gleichgewichtsdruck zwischen den jeweils gekoppelten Reaktoren ein. Mit Ausnahme von Hydrid A1, das eine Temperatur von ~ 28 °C besitzt, befinden sich die anderen Hydride hierbei noch auf Raumtemperatur. Die Reaktion zwischen den gekoppelten Hydriden A1 und C1 verläuft zuerst nur langsam, da sich der Wasserstoffgasdruck für A1 über bzw. für C1 unter dem Gleichgewichtsdruck bei den jeweiligen Temperaturen befindet. Der Druckanstieg wird hauptsächlich durch das Aufheizen von A1 hervorgerufen. Der Beginn der vollen Reaktionsstärke kann bei Hydrid A1 durch ein Abflachen der ansteigenden Kurve bei einer Temperatur von ca. 162 °C ($1/T \sim 0,0023$) und einem Druck von ca. 12 bar (siehe auch Druckverlauf PA3 in Abbildung 27) ausgemacht werden. Der freigesetzte Wasserstoff wird vom gekoppelten Hydrid C1 absorbiert. Die hierdurch freiwerdende Absorptionsenthalpie bewirkt einen Temperaturanstieg von Hydrid C1 (Richtungsumkehr des Temperaturverlaufs). Erst zum Zeitpunkt $t_4 = 3735$ s kann das Ventil zwischen A1 und C1 geschlossen werden.

Die gekoppelten Hydride C2-B1 reagieren bei nahezu konstantem Druck, d.h. Quell- und Senkenstärke sind gleich. Beide Hydride erreichen bereits zum Zeitpunkt $t_2 = 1290$ s annähernd ihre minimale (C2) bzw. maximale (B1) Metallhydridtemperatur. Zum Zeitpunkt $t_3 = 2430$ s wird das Ventil zwischen C2 und B1 geschlossen.

Die Metallhydridtemperatur von Hydrid B2 sinkt zum Zeitpunkt $t_2 = 1290$ s auf ca. -10 °C ab. Das gekoppelte Hydrid A2 erreicht zu diesem Zeitpunkt gerade eine Temperatur von ~ 77 °C. Erst mit ansteigendem Druck PA4 kommt es zu einer verstärkten Absorption in Hydrid A2, die sich in einer Temperaturerhöhung bis auf ca. 100 °C (bei PA4 $\sim 0,7$ bar) bemerkbar macht. Der folgende Druckanstieg beruht auf einer höheren Quellstärke von Hydrid B2. Zum Zeitpunkt $t_3 = 2430$ s wird das Ventil zwischen B2-A2 geschlossen.

Die Leistungsverläufe bei Anfahren aus dem kaltem Zustand sind in Abbildung 29 dargestellt, Abbildung 30 zeigt die Leistungszahlen. Unmittelbar nach Öffnen der Gasventile und dem Zuschalten der Pumpen erreicht P_D einen Maximalwert von $16,9$ kW, hervorgerufen dadurch, dass heißer Wärmeträger in den Reaktor A1 einströmt, während sich seine Wärmeträgeraustrittstemperatur noch auf Umgebungstemperatur befindet. Anschließend sinkt die Leistung in Reaktor A1 auf $\sim 1,9$ kW. Das Einsetzen der Desorptionsreaktion in Reaktor A1 zum Zeitpunkt $t = 1905$ s erkennt man am leichten Ansteigen der Leistung auf ein Maximum von $\sim 2,1$ kW im späteren Verlauf. Gleiches gilt für das Einsetzen der Absorptionsreaktion im gekoppelten Reaktor C1, wobei die Leistung in Reaktor C1 zum selben Zeitpunkt von ~ -310 W im späteren Verlauf auf ein Maximum von ~ -730 W ansteigt.

Dem Reaktor A2 muss in den ersten sechs Messintervallen ($t = 1260 \dots 1350$ s) nach Öffnen der Ventile zuerst noch Wärme zugeführt werden, bevor die Absorptionsreaktion das Aufheizen unterstützt (Abbildung 29). Dies wird in Abbildung 31 deutlicher, die die Metallhydridtemperatur sowie die Wärmeträgereintritts- und -austrittstemperatur von Hydrid A2 zeigt. In den ersten 90 s nach Öffnen der Ventile ($t = 1260$ s) ist die Eintrittstemperatur größer als die Austrittstemperatur, d.h. dem Reaktor wird Wärme zugeführt, obwohl die Metallhydridtemperatur

aufgrund der Absorptionsreaktion schon nach 60 s auf 85 °C angestiegen ist. Erst ab $t = 1350$ s liegt die Austrittstemperatur über der Eintrittstemperatur und Reaktor A2 liefert Nutzwärme. Hierdurch ergibt sich in Abbildung 30 für $t = 1260 \dots 1350$ s eine rechnerisch negative momentane Leistungszahl COA, da die zum Aufheizen zugeführte Wärme negativ betrachtet wird.

Das Absinken des COP im Zeitintervall $t = 1890 \dots 1980$ s ist auf ein kurzzeitiges Ausschalten der Pumpe P1 zurückzuführen. Die während des Anfahrens aus dem kalten Zustand maximal erzielte momentane Kälteleistungszahl beträgt $\text{COP} = 1,1$, die maximale Wärmeleistungszahl beträgt $\text{COA} = 0,91$. Über das gesamte Anfahren aus dem kalten Zustand, das den 1.HZ beinhaltet, ließ sich ein COP von 0,33 und ein COA von 0,2 erzielen.

In Tabelle 9 sind die Versuchsbedingungen, die umgesetzte Wärme sowie die mittlere Leistung dargestellt. Aufgrund der sich in Abhängigkeit von der Temperatur sehr stark ändernden Viskosität des Wärmeträgers Marlotherm SH in den Reaktoren A1 und A2 ergibt sich hier kein konstanter Volumenstrom (siehe Abbildung 32).

Tabelle 9: Übersicht über das Anfahren aus dem kalten Zustand

Reaktor	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Reaktion	Des	Abs	Abs	Des	Abs	Des
Thermostat	TST6	TST5	TST4	TST3	TST1	TST2
TST-Temperatur [°C]	330	75	23	16,2	0	16,5
Gekoppelt mit	C1	B2	C2	A2	A1	B1
Volumenstrom [l/min]			1,98	1,84	2,89	1,84
Druckaufnehmer	PA3			PA4		PA2
Startdruck [bar]	0,2			7,2		29,3
Enddruck [bar]	18,8	1,5	7,3	1,5	18,8	7,3
Zeit [s]	2490	1185	1185	1185	2490	1185
Starttemperatur [°C]	22,0					
Endtemperatur [°C]	292,3	74,0	22,5	16,0	1,6	16,3
Wärme gesamt [kJ]	5765,6	-1180,5	-1143,0	1090,0	-1206,8	834,2
Mittlere Leistung [W]	2316	-996	-965	920	-485	704

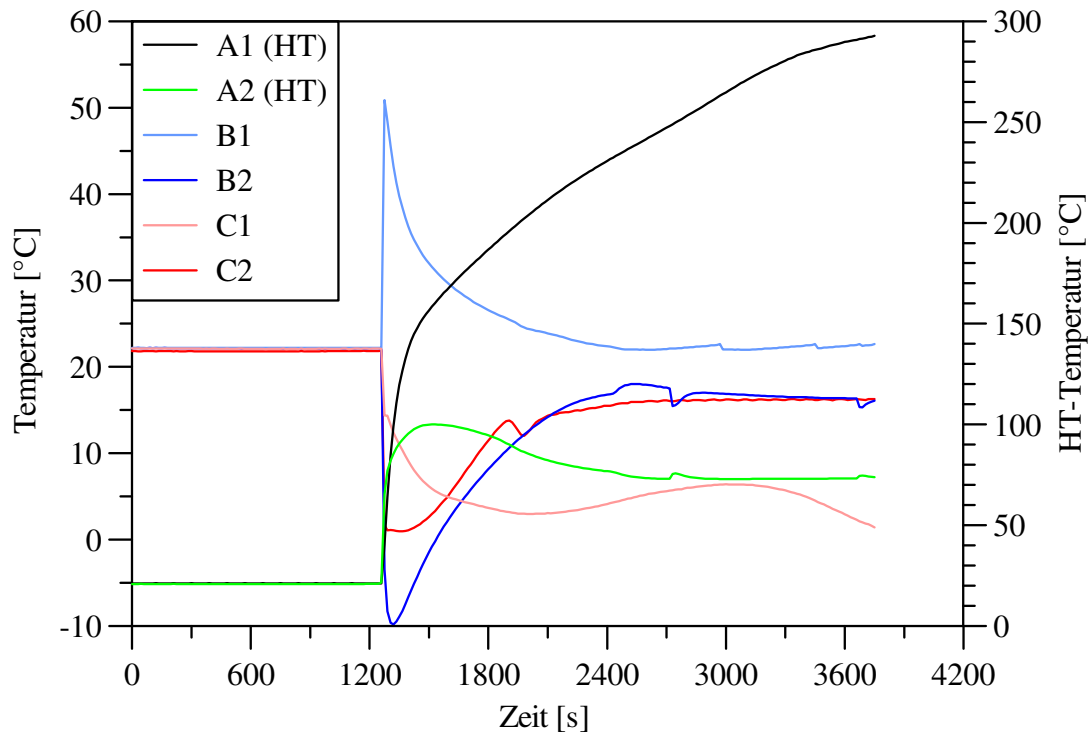


Abbildung 26: Metallhydridtemperatur bei Anfahren aus dem kaltem Zustand (HT: rechte Ordinate)

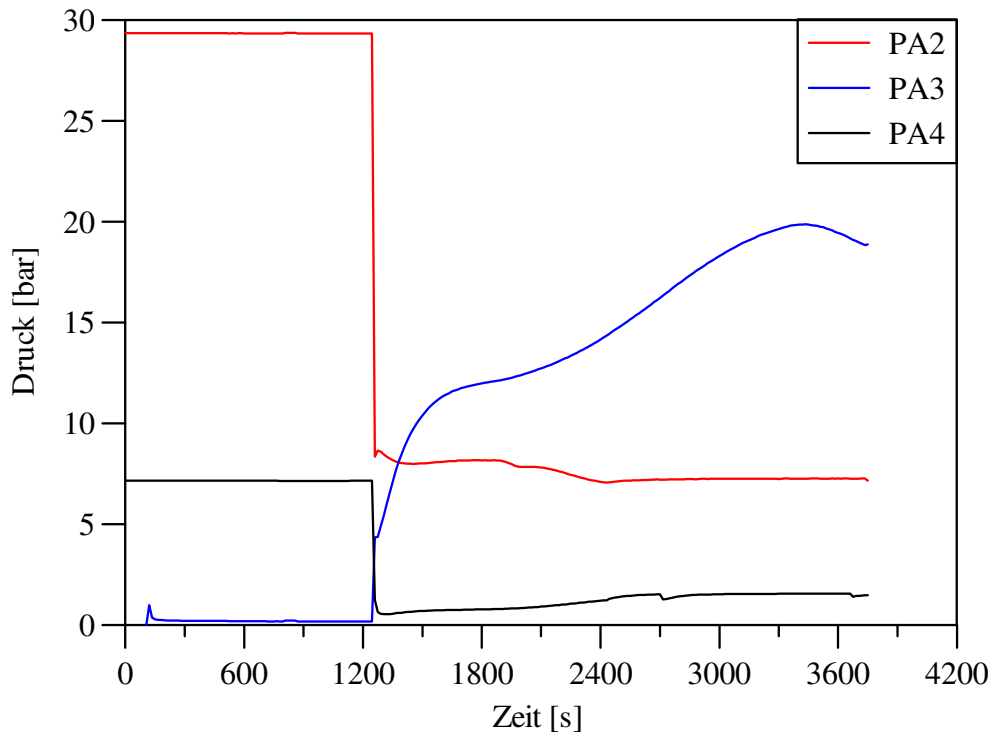


Abbildung 27: Druckverlauf bei Anfahren aus dem kaltem Zustand

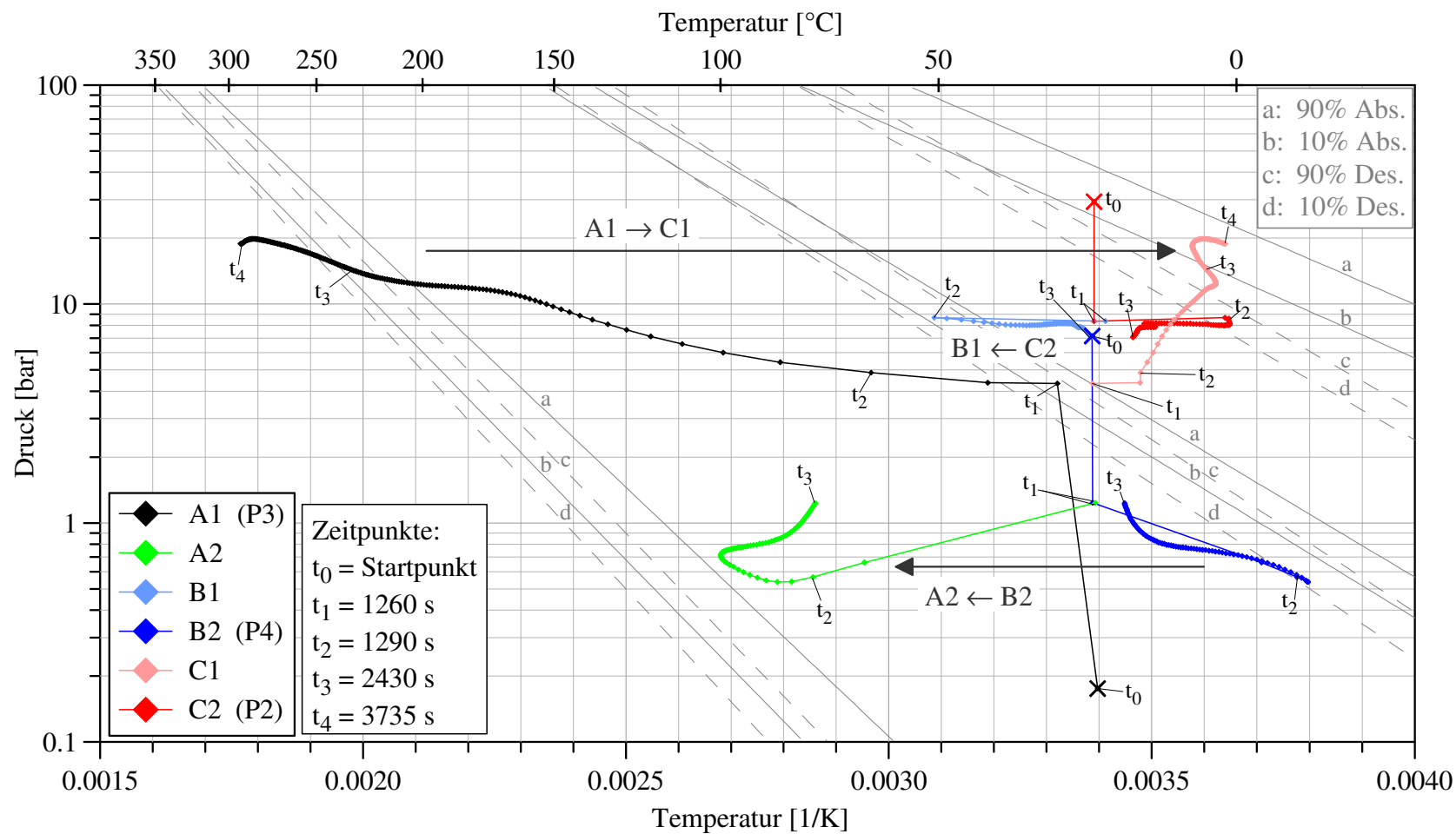


Abbildung 28: Druck-Temperatur-Verlauf bei Anfahren aus dem kalten Zustand

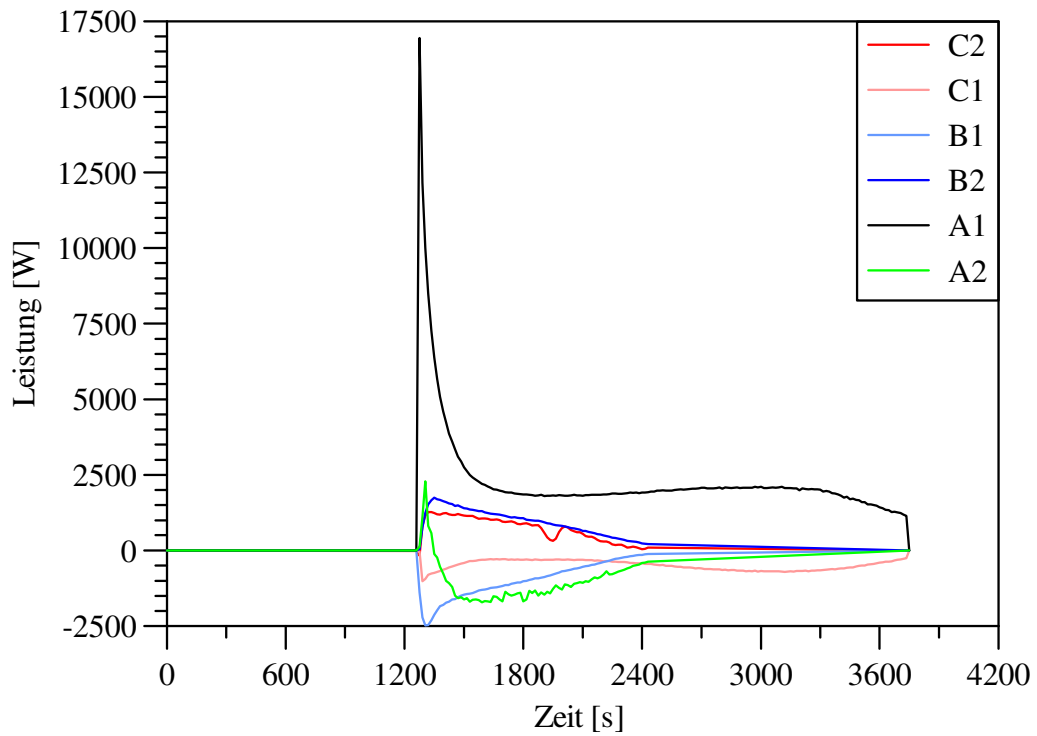


Abbildung 29: Leistungsverläufe bei Anfahren aus dem kaltem Zustand

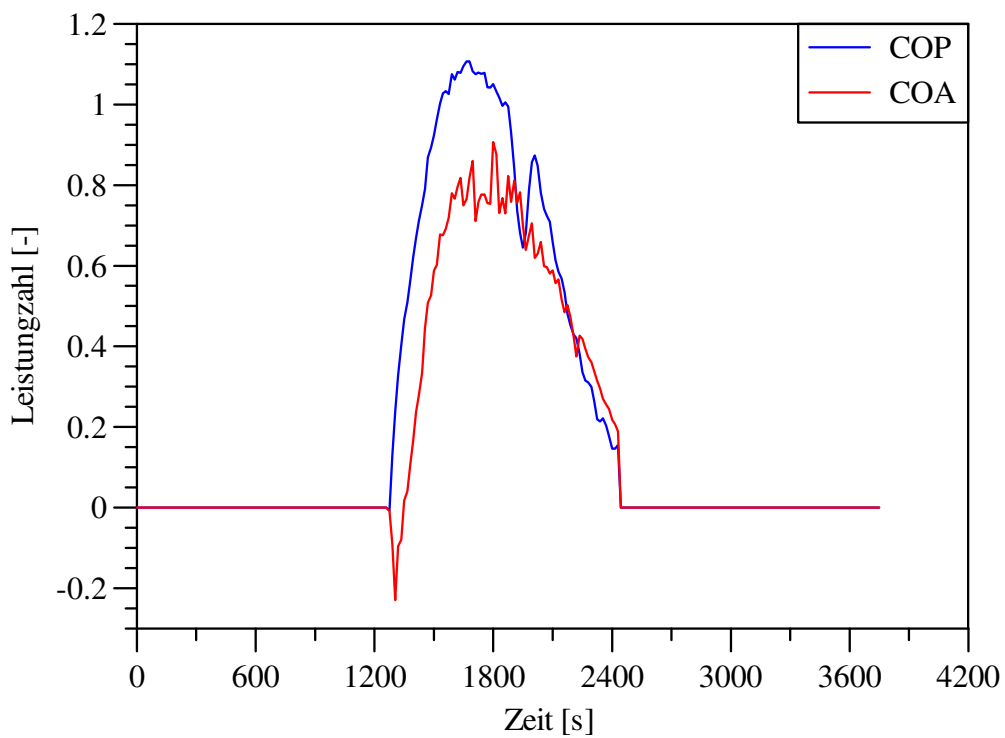


Abbildung 30: Verlauf der Leistungszahlen bei Anfahren aus dem kaltem Zustand

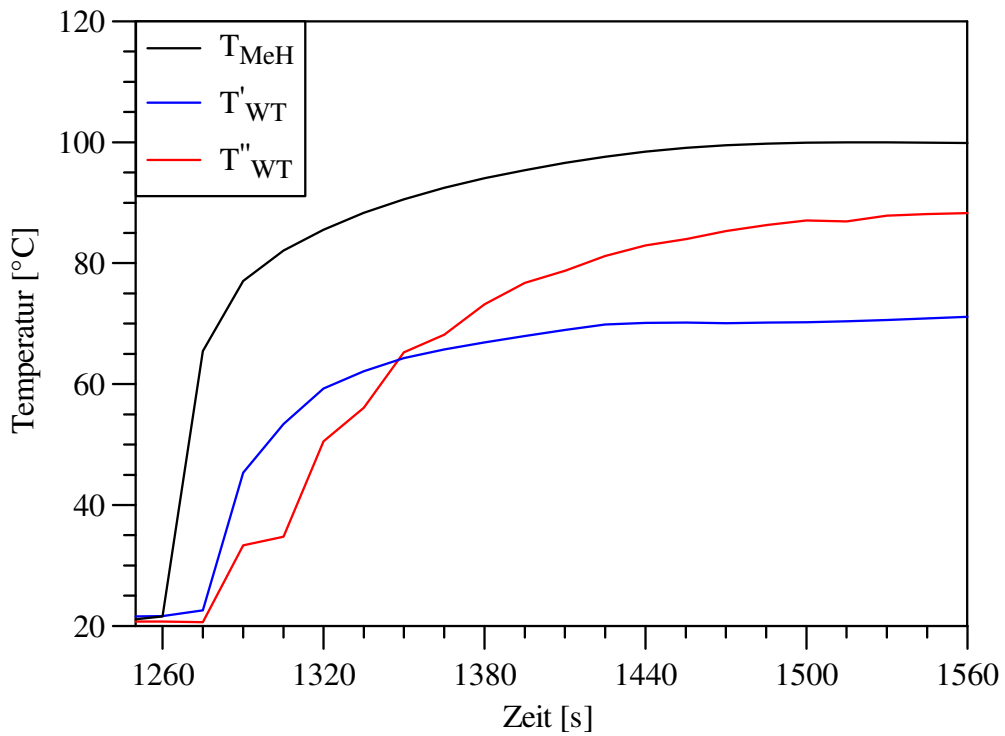


Abbildung 31: Temperaturen des Reaktors A2 nach Öffnen der Ventile

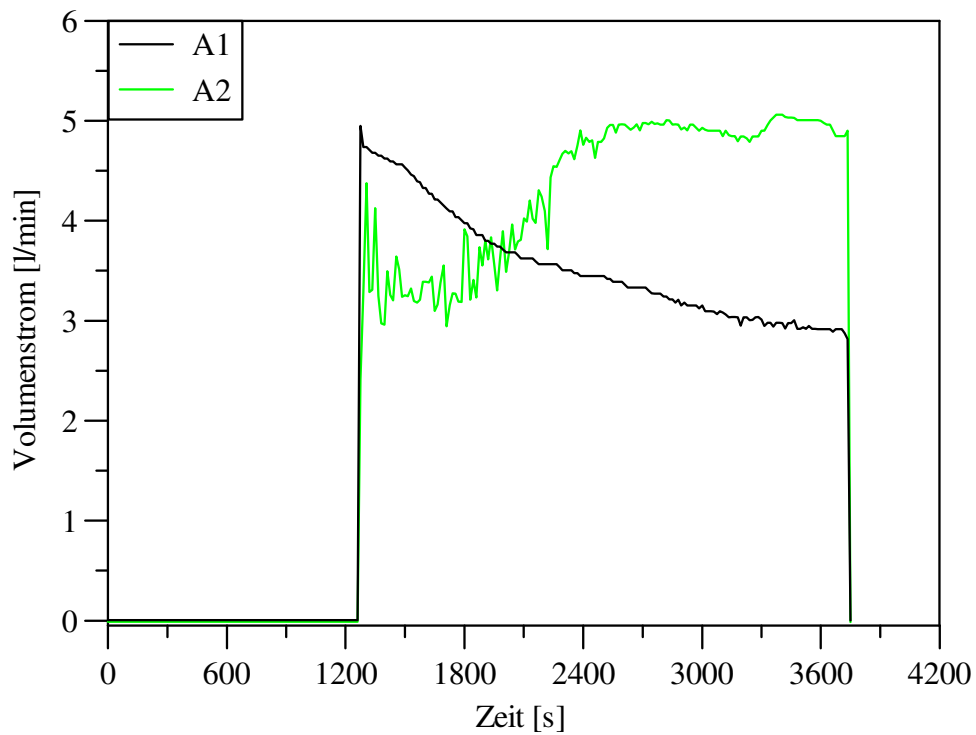


Abbildung 32: Volumenströme der Hochtemperaturseite

6.2.3 Vergleich der beiden Strategien

Bei beiden Anfahrvorgängen wurden keine negativen Auswirkungen auf die folgenden Halbzyklen beobachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Dauer, die die sechs Thermostate zum Aufheizen brauchen, da beim Vortemperieren TST5 und TST6 später zugeschaltet wurden als die anderen Thermostate und da auch die Dauer der Halbzyklen unterschiedlich ist, lassen sich die Zeiten zum Anfahren der Anlage nicht miteinander vergleichen.

Die umgesetzten Wärmen während des Anfahrens und Halbzykluses geben jedoch über die Eignung der Anfahrstrategie Auskunft. So werden beim Anfahren aus dem kalten Zustand bei Einsatz von 5766 kJ Antriebswärme 1924 kJ Kälte und 1181 kJ Nutzwärme erzeugt, während beim Vortemperieren 7333 kJ Antriebswärme zur Erzeugung von 1794 kJ Kälte benötigt werden. Aufgrund des hohen Wärmebedarfs zum Aufheizen des Reaktors A2 werden bei Letzterem nur 196 kJ Nutzwärme erzeugt. Hieraus ergeben sich für das Anfahren und den nachfolgenden Halbzyklus bei Anfahren aus dem kalten Zustand Leistungszahlen von COP = 0,33 und COA = 0,2. Bei Vortemperierung werden ein COP = 0,24 und ein COA = 0,03 erreicht.

Für den Dauerbetrieb ist jedoch nur die Anzahl der Gesamtzyklen relevant, ab der der Einfluss des Anfahrens auf die Gesamtleistungszahlen vernachlässigbar wird. Um Gesamtleistungszahlen (inklusive Anfahren) von 99 % der Leistungszahlen eines Gesamtzykluses ohne Anfahren zu erzielen, werden bei Anfahren aus dem kalten Zustand 49 Gesamtzyklen für den COP bzw. 68 Gesamtzyklen für den COA benötigt. Bei Vortemperierung sind es dagegen 75 (COP) bzw. 109 (COA) Gesamtzyklen. Es wird deutlich, dass bei Anfahren aus dem kalten Zustand der Einfluss des Anfahrens auf die Gesamtleistungszahlen der Anlage deutlich geringer ist.

6.3 Die Phase zwischen den Halbzyklen

Nach Abschluss eines Halbzykluses müssen die beiden Reaktoren eines Hydrids auf die jeweilige Temperatur des anderen Reaktors gebracht werden. Hierzu können die jeweiligen Wärmequellen/-senken verwendet werden. Dies führt für die Kälte erzeugenden Reaktoren allerdings dazu, dass ein nicht unerheblicher Anteil der insgesamt erzeugten* Kälte dem Verbraucher nicht zur Verfügung steht. Die aufzubringende Antriebswärme erhöht sich ebenfalls deutlich, allerdings wird auch die bei T_H abzugebende Nutzwärme erhöht. Zur Verbesserung der Leistungszahlen einer Anlage wird deshalb üblicherweise zwischen zwei Halbzyklen eine interne Wärmerückgewinnung und/oder Massenrückgewinnung durchgeführt.

6.3.1 Interne Wärmerückgewinnung

Das Prinzip der internen Wärmerückgewinnung wurde bereits in Kapitel 5.2.3 exemplarisch für die beiden Hochtemperaturkreise beschrieben. Der Wärmeträger wird dabei so lange zwischen den beiden Reaktoren eines Hydrids umgepumpt, bis seine Austrittstemperatur aus dem zu kühlenden Reaktor auf das Temperaturniveau der Austrittstemperatur des zu erwärmenden Reaktors (die ansteigt) abgesunken ist. Anschließend werden beide Wärmeträgerkreise durch Schalten der Ventile wieder voneinander getrennt und die zweite Pumpe zugeschaltet. Beide Reaktoren befinden sich jetzt auf einem mehr oder minder gleichen Temperaturniveau.

An die Phase des Umpumpens muss sich jedoch noch eine Phase des Aufheizens bzw. Abkühlens anschließen, bevor der nächste Halbzyklus gestartet werden kann. Hierbei wird der Wärmeträger durch die entsprechenden wärmezu- bzw. -abführenden Wärmetauscher gepumpt, um die Reaktoren wieder auf Nenntemperatur zu bringen. Es ist prinzipiell möglich, schon wäh-

rend dieser Phase die Gasventile zu öffnen und somit den nächsten Halbzyklus zu beginnen [155,156,168], allerdings befinden sich die Reaktoren dabei nicht auf Nenntemperatur. Das bedeutet zum einen, dass das Temperaturprofil der Wärmeeingabe/-abgabe während des Halbzykluses stark variiert bzw. vom gewünschten Temperaturprofil abweicht (im Fall der Kälteerzeugung z.B. zu hohen Temperaturen führt). Zum anderen ändert sich die Reaktionsstärke der gekoppelten Reaktoren. Wird ein Hydrid bei höherer Temperatur desorbiert als sein gekoppeltes Hydrid absorbiert (z.B. A1-C1, Einbringung der Antriebswärme), so führt dies i.A. zu einer Verminderung der Reaktionsstärke (siehe z.B. Kapitel 6.2.2). Wird ein Hydrid dagegen bei niedrigerer Temperatur desorbiert als sein gekoppeltes Hydrid absorbiert (z.B. B2-A2, Kälteerzeugung), so führt dies zu einer Erhöhung der Reaktionsstärke. Eine erhöhte Reaktionsstärke kann dazu führen, dass zwei gekoppelte Reaktoren die Nennwasserstoffmenge schon vor Ende der Halbzykluszeit ausgetauscht haben und somit während eines gewissen Zeitintervalls zu Ende des Halbzykluses keine Nutzwärme/-kälte mehr bereitgestellt wird. Bei verringerter Reaktionsstärke verlängert sich die Halbzykluszeit für diese Kopplung.

Die in den Kapiteln 6.3.2 bis 6.3.4 beschriebenen internen Wärmerückgewinnungen wurden in Versuch Nr. 50 durchgeführt. Es handelt sich hierbei ebenfalls um das in Kapitel 6.4 beschriebene Experiment.

6.3.2 Wärmerückgewinnung für die Niedertemperaturhydride

Im Folgenden wird die interne Wärmerückgewinnung nach obigem Prinzip für die beiden Hydride B und C beschrieben. Die Lage der einzelnen Thermoelemente ist in Abbildung A.5 dargestellt.

Abbildung 33 zeigt den Kreislauf des Wärmeträgers durch Reaktor B1 (TE12,10...7,13), vorbei an Wärmetauscher WT4 (TE52,53), durch Reaktor B2 (TE26,24...21,27) und vorbei an Wärmetauscher WT3 (TE49,50) für fünf ausgewählte Zeitpunkte während des Umpumpens. Auffällig ist, dass die Temperatur des Fluidsammlers von Reaktor B1 (TE13) deutlich niedriger ist als die letzte im Ringspalt gemessene Temperatur (TE7). Dies deutet darauf hin, dass die vier Reaktionsbetten dieses Reaktors hinsichtlich ihres Temperaturverlaufs nicht gleich sind. Im Reaktor B2 liegt TE22 zu hoch. Exemplarisch soll hier der Vorgang des Umpumpens beschrieben werden. Zum Start ($t = 37110$ s) strömt aufgrund der Trägheit des Systems noch Wärmeträger auf Temperatur des vorherigen Halbzykluses (24 °C) in Reaktor B1 ein und erwärmt sich weiter. Die ersten Segmente von Reaktor B2 befinden sich auf annähernd Nenntemperatur (15 °C), die letzten Segmente kühlen den Wärmeträger aufgrund der vorherigen Desorptionsreaktion noch ab. Nach 30 s ($t = 37140$ s) ist die Eintrittstemperatur in Reaktor B1 schon annähernd auf die neue Nenntemperatur des nächsten Halbzykluses gesunken. Der Wärmeträger erwärmt sich jedoch weiter. Er umströmt WT4 fast ohne Temperaturänderung und wird in Reaktor B2 abgekühlt. Während des Umpumpens (Dauer 90 s) sinkt die mittlere Reaktortemperatur von B1 von 26 °C auf 18 °C, Reaktor B2 erwärmt sich von 13 °C auf 22 °C.

Abbildung 34 zeigt den Kreislauf des Wärmeträgers, getrennt für beide Kreise B1 und B2, für fünf Zeitpunkte zwischen Ende des Umpumpens und Start des nächsten Halbzykluses. Es wird deutlich, dass die Reaktoren B1 und B2 sich bereits nach weiteren 180 s ($t = 37365$ s) auf dem Nenntemperaturniveau für den nächsten Halbzyklus ($B1 = 16$ °C, $B2 = 23$ °C) befinden. Die restliche Zeit der internen Wärmerückgewinnung von 8 min, bedingt durch die beiden Hochtemperaturkreise A1 und A2 (siehe Kapitel 6.3.3), wäre für diese Reaktoren nicht mehr nötig.

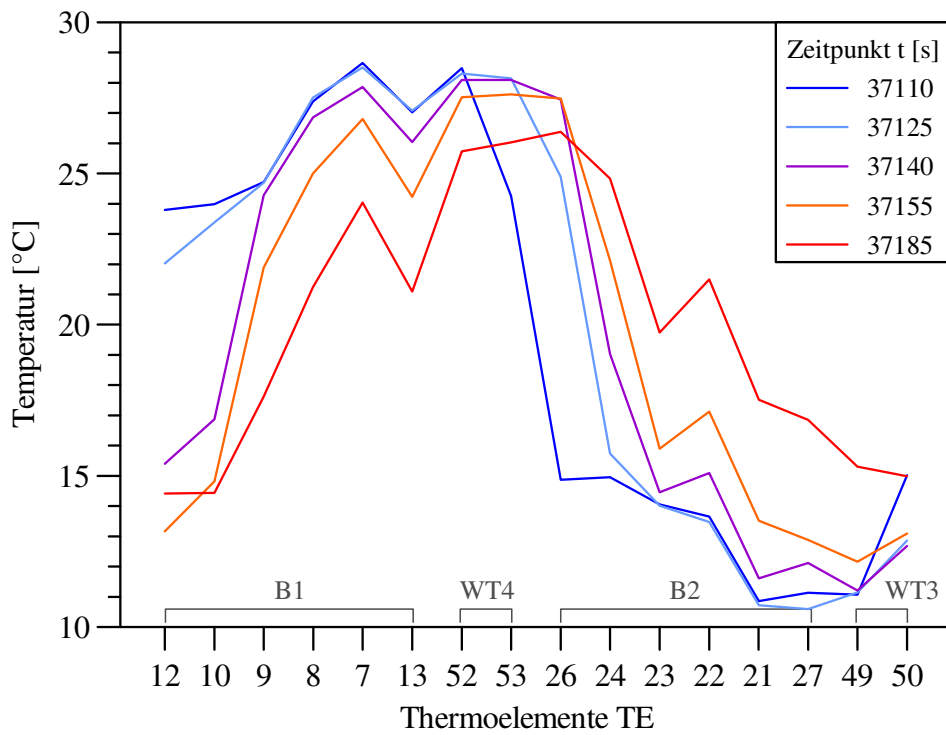


Abbildung 33: Kreis B: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

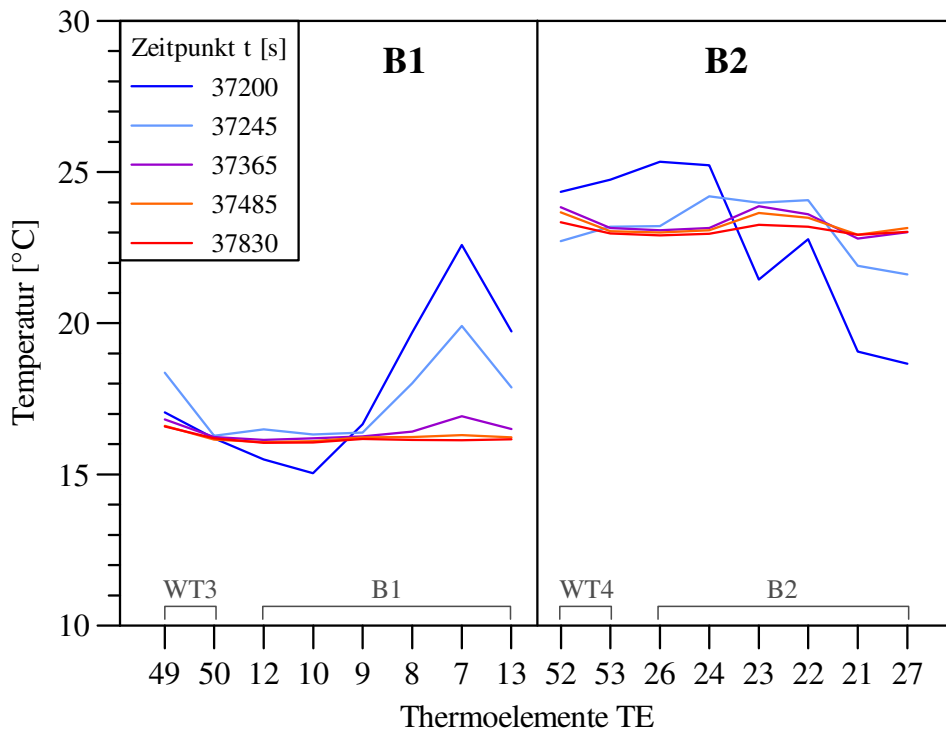


Abbildung 34: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise B1 und B2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbzyklus

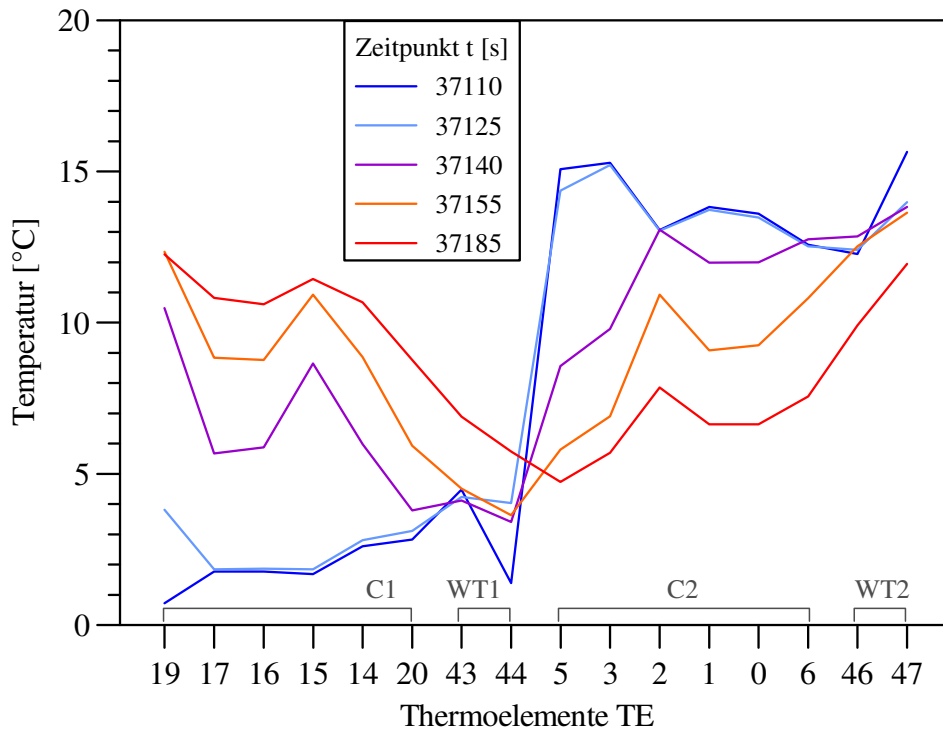


Abbildung 35: Kreis C: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

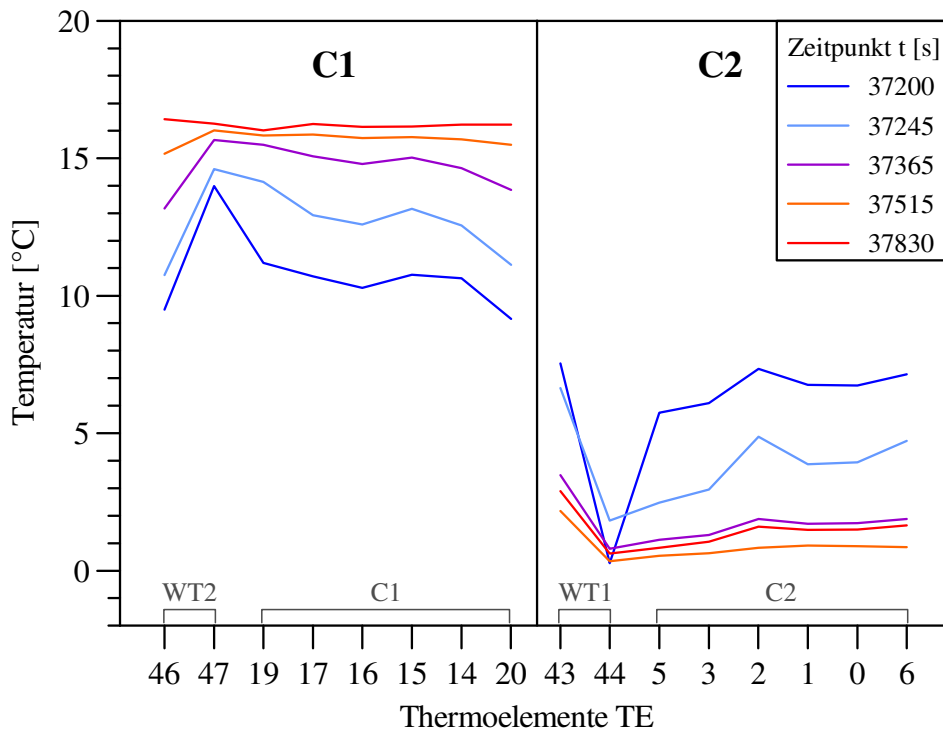


Abbildung 36: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise C1 und C2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbzyklus

Abbildung 35 zeigt den Kreislauf des Wärmeträgers durch Reaktor C1 (TE19,17...14,20), vorbei an Wärmetauscher WT1 (TE43,44), durch Reaktor C2 (TE5,3...0,6) und vorbei an Wärmetauscher WT2 (TE46,47) für dieselben fünf ausgewählten Zeitpunkte während des Umpumpens. Der Temperaturverlauf des Wärmeträgers im Ringspalt der Reaktoren ist homogen, nur TE2 und TE15 (für die letzten drei Zeitpunkte) zeigen höhere Temperaturen an. Für beide Reaktoren ist zu erkennen, wie mit fortschreitender Zeit die Temperatur angehoben bzw. abgesenkt wird. Die thermische Trägheit wird deutlich, da sich die Temperaturen der Thermoelemente, die näher am Wärmeträgereintritt liegen, schneller ändern, als die weiter von ihm entfernten. Während der Dauer des Umpumpens von 90 s steigt die mittlere Temperatur von Reaktor C1 von 2 °C auf ca. 11 °C, Reaktor C2 kühlt sich im Mittel von 14 °C auf 6 °C.

Abbildung 36 zeigt den Wärmeträgerkreislauf, getrennt für die Kreise C1 und C2, für die restliche Zeit der internen Wärmerückgewinnung. Hier dauert es weitere 330 s ($t = 37515$ s), bis sich die Reaktoren auf dem Temperaturniveau des nächsten Halbzykluses befinden ($C1 = 16$ °C, $C2 = 0,5$ °C). Zum Zeitpunkt $t = 37830$ s liegen die Temperaturen in C2 über denen von Zeitpunkt $t = 37515$ s, da während der internen Wärmerückgewinnung das Gasventil zwischen A2-C2 aufgrund eines Druckes größer 65 bar geöffnet werden musste.

In Tabelle 10 sind die während des Umpumpens ($t = 37110 \dots 37185$ s) und die von da an bis zum Erreichen der Nenntemperatur umgesetzten Wärmemengen für die interne Wärmerückgewinnung dargestellt. Zusätzlich sind noch gemittelte Werte aus Experimenten aufgeführt, bei denen für die Niedertemperaturhydride keine interne Wärmerückgewinnung durchgeführt, sondern zwischen zwei Halbzyklen nur die Ventile umgeschaltet wurden. Während des Umpumpens wird der Wärmeträger nicht durch die Wärmetauscher geleitet. Die angegebenen Werte beziehen sich daher nur auf die von den Reaktoren an den Wärmeträger abgegebene bzw. von ihm aufgenommene Wärme und stellen keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung dar. Die unter 'bis Erreichen der Nenntemperatur' aufgeführte Wärme wird dagegen mit der Umgebung ausgetauscht und ist für die energetische Bilanzierung einer Anlage zu berücksichtigen. Der Vorteil einer internen Wärmerückgewinnung für die Niedertemperaturhydride wird deutlich. Inklusiv Umpumpen werden nur ca. 80 % der Zeit eines Halbzykluswechsels ohne interne Wärmerückgewinnung benötigt. Die mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen reduzieren sich dabei auf ca. 20 % für Hydrid B bzw. 50 % für Hydrid C.

Tabelle 10: Ausgetauschte Wärme bei der internen Wärmerückgewinnung der Niedertemperaturhydride

Reaktor		B1	B2	C1	C2
Interne Wärmerückgewinnung					
Umpumpen	Dauer [s]	90			
	Wärme [kJ]	-84,1	121,1	63,0	-40,2
Bis Erreichen der Nenntemperatur	Dauer [s]	180		330	
	Wärme [kJ]	-27,6	28,9	70,4	-63,9
Keine interne Wärmerückgewinnung					
Bis Erreichen der Nenntemperatur	Dauer [s]	360		510	
	Wärme [kJ]	-139	117	150	-120

6.3.3 Wärmerückgewinnung für das Hochtemperaturhydrid

Für das Hochtemperaturhydrid A ist wegen der hohen zu überbrückenden Temperaturdifferenz von über 200 K eine Wärmerückgewinnung äußerst zweckmäßig. Abbildung 37 zeigt den Kreislauf des Wärmeträgers durch Reaktor A1 (TE33,31...28,34), vorbei an Wärmetauscher WT6 (TE56,58), durch Reaktor A2 (TE40,38...35,41) und vorbei an Wärmetauscher WT5 (TE54,55) für fünf ausgewählte Zeitpunkte während des Umpumpens. Der Temperaturverlauf des Wärmeträgers ist sehr homogen. Nur bei Reaktor A2 liegt die vor Austritt des Wärmeträgers im Ringspalt gemessene Temperatur (TE35) deutlich unter der Temperatur des Fluidsammlers (TE41). Dies deutet wiederum darauf hin, dass die Temperaturen in den vier Reaktionsbetten voneinander abweichen (siehe auch Abbildung 52). Die thermische Masse des sich im Fluidsammler befindenden Wärmeträgers kann hier keinen Einfluss haben, da dieser erwärmt wird. Während des Umpumpens (Dauer 120 s) sinkt die mittlere Temperatur von A1 von 288 °C auf 156 °C, Reaktor A2 erwärmt sich im Mittel von 84 °C auf 183 °C.

Abbildung 38 zeigt die getrennten Wärmeträgerkreisläufe für die restliche Zeit der internen Wärmerückgewinnung von 615 s (bis $t = 37830$ s). Diese wird benötigt, um die Reaktoren in etwa auf das Temperaturniveau des nächsten Halbzyklus zu bringen (A1 = 83 °C, A2 = 275 °C). In Reaktor A2 weist der Wärmeträger bis zum Ende der internen Wärmerückgewinnung immer noch eine Temperaturdifferenz von mindestens 25 K auf. Die Dauer der internen Wärmerückgewinnung wird auf der Hochtemperaturseite jedoch durch Kreis A1 bestimmt. Dieser hat zwar schon bei $t = 37425$ s eine annähernd konstante Temperatur des Wärmeträgers, allerdings auf einem zu hohen Temperaturniveau. Durch die bereits erwähnte zu niedrige Leistung des Thermostaten TST5 bei diesen Temperaturen braucht es sehr lange, um den Wärmeträger auf Nenntemperatur zu bringen.

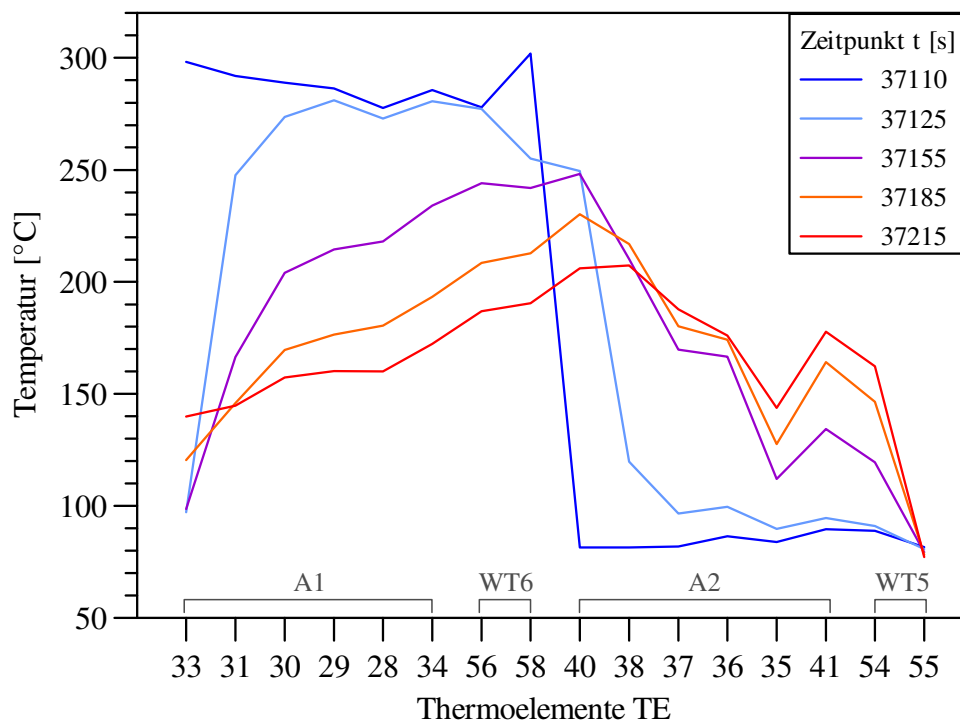


Abbildung 37: Kreis A: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

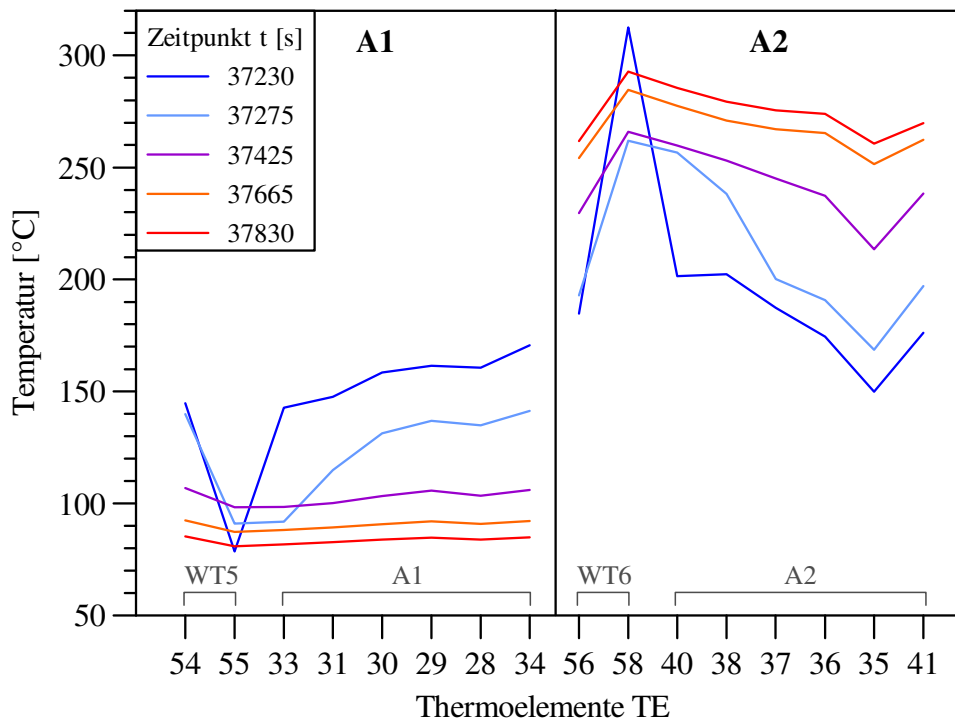


Abbildung 38: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus

In Tabelle 11 ist die während des Umpumpens und die von da an bis zum Ende der internen Wärmerückgewinnung umgesetzte Wärme dargestellt. Werte aus Experimenten, bei denen keine internen Wärmerückgewinnung durchgeführt, sondern zwischen zwei Halbyklen nur die Ventile umgeschaltet wurden, liegen nicht vor, da Pumpe 5 bei Wärmeträgertemperaturen von über 200 °C nicht betreibbar war.

Tabelle 11: Ausgetauschte Wärme bei der internen Wärmerückgewinnung der Hochtemperaturhydride

Reaktor		A1	A2
Interne Wärmerückgewinnung			
Umpumpen	Dauer [s]	120	
	Wärme [kJ]	-1655,0	1075,1
Bis Erreichen der Nenntemperatur	Dauer [s]	615	
	Wärme [kJ]	-913,6	1334,6

Da während des Umpumpens der Wärmeträger nicht durch die Wärmetauscher geleitet wird, beziehen sich die hier angegebenen Werte auf die von den Reaktoren an den Wärmeträger abgegebene bzw. von diesem aufgenommene Wärme. Die unter 'bis Erreichen der Nenntemperatur' angegebene Wärme wird dagegen mit der Umgebung ausgetauscht.

In den 120 s des Umpumpens werden 1655 kJ aus Reaktor A1 abgeführt, dieser kühlt sich im Mittel von 288 °C auf 156 °C ab. Dem Reaktor A2 werden gleichzeitig 1075 kJ zugeführt, seine Temperatur erhöht sich im Mittel von 84 °C auf 183 °C. Um Reaktor A1 bis zum Erreichen der Nenntemperatur (83 °C) abzukühlen, müssen weitere 914 kJ abgeführt werden, wofür 615 s benötigt werden. Dies entspricht einer Kühlleistung von 1,5 kW und korrespondiert mit den Leistungswerten des Thermostaten TST5 in diesem Temperaturbereich (Anhang A.8). Dem Reaktor A2 werden in dieser Zeit 1335 kJ zugeführt, um ihn im Mittel auf 275 °C aufzuheizen und bei dieser Temperatur zu halten.

6.3.4 Strategien der internen Wärmerückgewinnung

Eine Aufgabe der beschriebenen Anlage ist es, Nutzwärme auf hohem Temperaturniveau abzuführen. Hierzu wird die Absorptionsreaktion des Hydrids A verwendet. Da während der internen Wärmerückgewinnung dieses Hydrid von der Antriebstemperatur T_D auf die Nutzwärmetemperatur T_H gekühlt werden muss, liegt es nahe, diese Phase ebenfalls zur Wärmeabgabe zu nutzen. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass nach dem Umpumpen bis zum Start des nächsten Halbzykluses eine nicht unerhebliche Wärmemenge des zu kühlenden Reaktors an die Umgebung abgeführt werden muss. Dies kann aber auch schon während des Umpumpens erfolgen. Es wurden deshalb für den Hochtemperaturkreis auch noch andere IWR-Abläufe untersucht:

Strategie 1: Umpumpen des Wärmeträgers durch die Reaktoren A1 und A2 mit Bypass um die Wärmetauscher WT5 und WT6 (siehe Kapitel 6.3.3)

Strategie 2: Umpumpen des Wärmeträgers durch die Reaktoren A1, A2 und durch Wärmetauscher WT5, mit Bypass um WT6

Strategie 3: Umpumpen des Wärmeträgers durch die Reaktoren A1, A2 sowie durch Wärmetauscher WT5 und WT6

Da sich bei Strategie 2 aufgrund der Wärmeabfuhr über WT5 die Starttemperatur des zu heizenden Reaktors für den nächsten Halbzyklus verringert, wird bei Strategie 3 der WT6 zugeschaltet. Im Gegensatz zu der internen Wärmerückgewinnung nach Strategie 1, die nach einem 1.HZ durchgeführt wurde, sind die hier vorgestellten internen Wärmerückgewinnungen der Strategien 2 und 3 nach einem 2.HZ durchgeführt worden.

Abbildung 39 zeigt für Strategie 2 den Kreislauf des Wärmeträgers durch Reaktor A2 (TE40,38...35,41), vorbei an Wärmetauscher WT6 (TE56,58), durch Reaktor A1 (TE33,31...28,134) und durch Wärmetauscher WT5 (TE54,55) für fünf ausgewählte Zeitpunkte während des Umpumpens ($t = 27570 \dots 27675$ s). Auffällig ist, dass nun die letzten zwei im Ringspalt von A1 gemessenen Temperaturen TE29 und TE28 unter der Temperatur des Fluidsammlers TE34 liegen.

Abbildung 40 zeigt eine interne Wärmerückgewinnung nach Strategie 3 ($t = 7980 \dots 8070$ s). Wiederum liegen die Temperaturen von TE29 und TE28 unter der Fluidsammlertemperatur TE34. Die Strategie 1 ist bereits in Abbildung 37 und Abbildung 38 dargestellt worden.

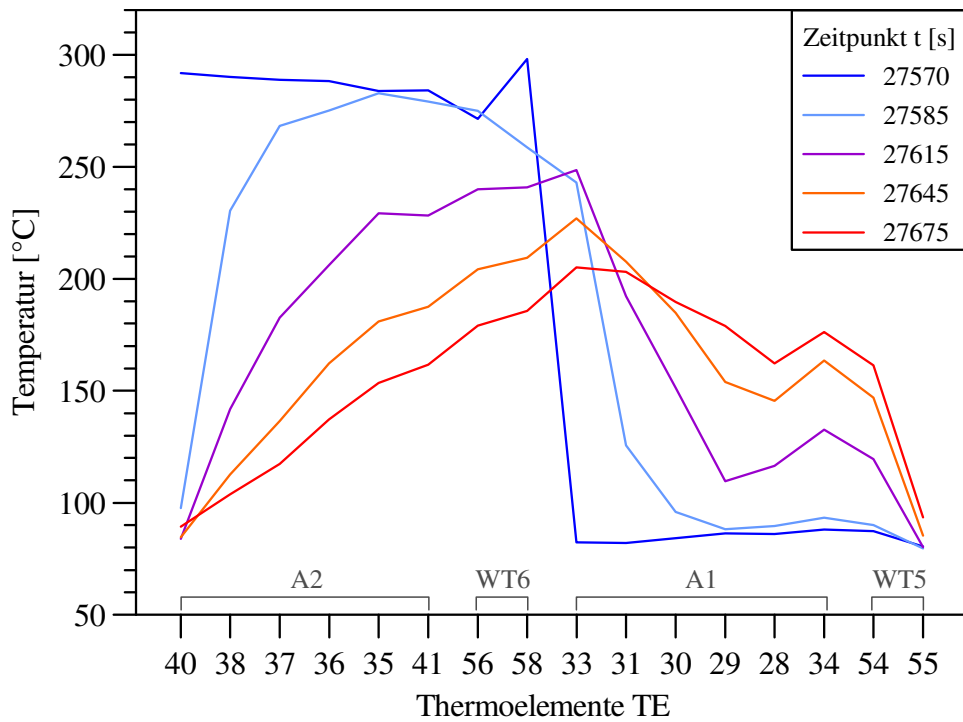


Abbildung 39: Wärmeträgertemperaturen der Strategie 2 während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

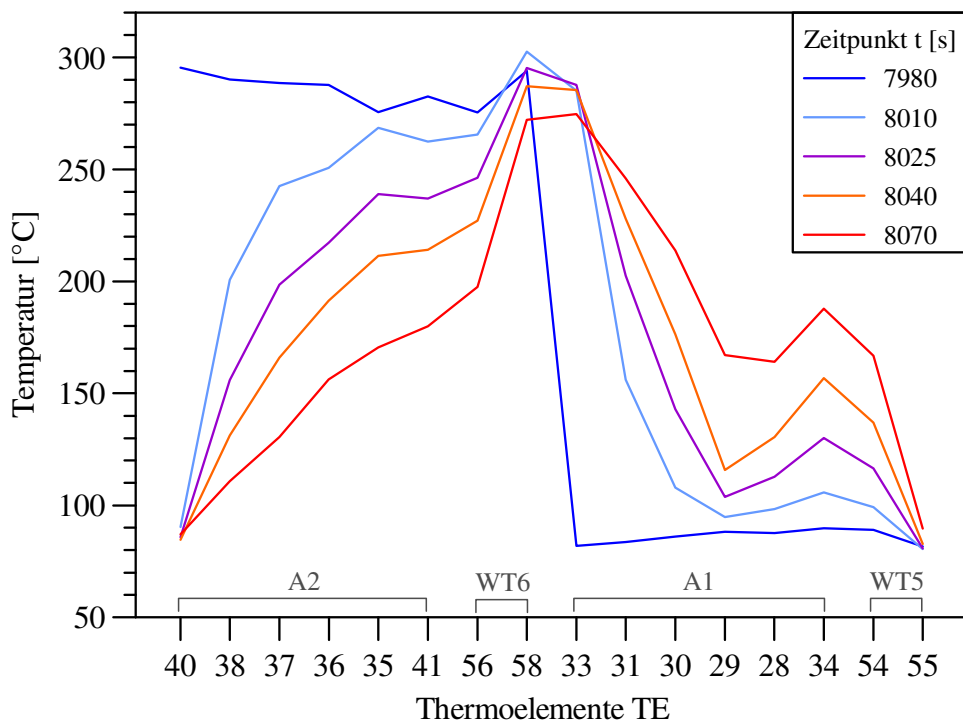


Abbildung 40: Wärmeträgertemperaturen der Strategie 3 während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die Temperaturänderungen und die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme der drei Strategien. Die zu vergleichenden Temperaturen sind farblich hervorgehoben, es handelt sich dabei um über die Reaktoren gemittelte Werte. Aufgrund der zu geringen Kühlleistung von TST5 wurde dessen Regeltemperatur für alle drei Strategien auf 75 °C eingestellt, um eine Wärmeträgertemperatur von ~ 84 °C zu erreichen.

Tabelle 12: Vergleich der IWR-Strategien für vier Reaktionsbetten pro Reaktor

	Strategie 1	Strategie 2	Strategie 3
Umpumpen	ohne WT5/WT6	mit WT5/ohne WT6	mit WT5/WT6
IWR nach	1.HZ	2.HZ	2.HZ
T_{A1} start [°C]	288	85	86
T_{A2} start [°C]	84	288	287
Umpumpen			
Dauer [s]	120	120	105
T_{A1} ende [°C]	156	186	209
T_{A2} ende [°C]	183	127	139
Q_H [kJ]	0	-734,7	-637,9
Q_D [kJ]	0	0	651,7
Bis Ende IWR			
Dauer [s]	615	615	690
T_{A1} ende [°C]	83	275	283
T_{A2} ende [°C]	275	84	83
Q_H [kJ]	-913,6	-667,0	-819,4
Q_D [kJ]	1334,6	1344,2	1251,6
Insgesamt			
Dauer [s]	735	735	795
Q_H [kJ]	-913,6	-1401,7	-1457,3
Q_D [kJ]	1334,6	1344,2	1903,3

Bei Strategie 1 und Strategie 2 wurde für 120 s, bei Strategie 3 für 105 s umgepumpt. Dabei war bei Strategie 1 die Temperaturabnahme des zu kühlenden Reaktors (rot) am geringsten, da keine Wärme an die Umgebung abgegeben wurde. Die Temperaturzunahme des aufzuheizenden Reaktors (blau) war bei Strategie 3 am höchsten. Die Trägheit des Systems wird beim Vergleich der Strategien 1 und 2 deutlich. Die Temperatur des zu kühlenden Reaktors sinkt bei Einsatz von WT5 deutlich stärker ab als ohne Einsatz von WT5, die Temperatur des aufzuheizenden Reaktors ist jedoch annähernd gleich.

Der Einsatz von WT6 beim Umpumpen bei Strategie 3 wird im Vergleich zu Strategie 2 an der erhöhten Temperatur des zu erwärmenden Reaktors (A1) deutlich. Der Temperaturverlauf des zu kühlenden Reaktors A2 verläuft ähnlich, da bei beiden Strategien WT5 zugeschaltet ist. Am Ende der internen Wärmerückgewinnung liegen bei Strategie 1 und 2 die Temperaturen auf gleichem Niveau. Bei Strategie 3 dauert es länger, bis der zu kühlende Reaktor auf annähernd Nenntemperatur (83 °C) ist, da hier während der internen Wärmerückgewinnung bereits Antriebswärme über WT6 eingebracht wird. Allerdings kann hierdurch die Starttemperatur für den nächsten Halbzyklus auf 283 °C erhöht werden.

Die während der gesamten internen Wärmerückgewinnung (inklusive Aufheizen/Abkühlen) zugeführte Antriebswärme Q_D war bei Strategie 1 mit 1335 kJ am geringsten, bei Strategie 2 lag sie mit 1344 kJ nur leicht höher. Bei Strategie 3 war die zugeführte Antriebswärme Q_D mit 1903 kJ deutlich am höchsten. Hierbei wurden allerdings schon 652 kJ während des Umpumpens eingebracht, wodurch die Temperatur des aufzuheizenden Reaktors (A1) nach dem Umpumpen um ca. 25 K höher lag als bei den anderen beiden Strategien. Bei Strategie 1 konnte mit 914 kJ nur die geringste Nutzwärme Q_H abgeführt werden. Bei Strategie 2 und 3, bei denen während des Umpumpens schon Wärmeträger über die Wärmetauscher fließt, ließ sich eine Nutzwärme Q_H von 1402 kJ bzw. 1457 kJ an die Umgebung abgeben.

Insgesamt stellt Strategie 2 die beste Alternative dar, da zwar eine etwas höhere Antriebswärme als bei Strategie 1 jedoch deutlich weniger als bei Strategie 3 zugeführt werden muss, gleichzeitig allerdings deutlich mehr Nutzwärme als bei Strategie 1 und nur geringfügig weniger als bei Strategie 3 abgegeben werden kann.

6.3.5 Wärmerückgewinnung bei zwei Reaktionsbetten pro Reaktor

Ein Problem der für den Hochtemperaturkreis dargestellten Wärmerückgewinnungen war die benötigte Zeit, um die Reaktoren auf annähernd Nenntemperatur des nachfolgenden Halbzyklus zu bringen. Da hauptsächlich die zu niedrige Leistung von Thermostat TST5 hierfür verantwortlich war, wurden Versuche mit nur zwei anstatt vier Reaktionsbetten pro Reaktor durchgeführt.

Zwar verstärken sich während der Halbzyklen hierbei aufgrund der geringeren in den Reaktoren umgesetzten Wärmemengen die durch die Wärmeträgerkreisläufe (ohne Reaktoren) verursachten negativen Einflüsse (Wärmeverluste, thermische Masse des Wärmeträgers), da diese auf vier Reaktoren ausgelegt sind. Es soll jedoch demonstriert werden, dass mit der Anlage bei entsprechender Auslegung der Hochtemperaturthermostate in vernünftig kurzer Zeit interne Wärmerückgewinnungen durchgeführt werden können. Da in Kapitel 6.3.2 schon beschrieben wurde, dass dies für beide Niedertemperaturkreise selbst bei vier Reaktionsbetten möglich ist, wird in diesem Kapitel nur der Hochtemperaturkreis betrachtet.

Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Wärmeträgertemperaturen des Kreises A für die Dauer des Umpumpens ($t = 8550 \dots 8625$ s) bzw. bis zum Beginn des Halbzyklus ($t = 8640 \dots 8865$ s). Die Wärmerückgewinnung wurde nach einem 2.HZ gemäß Strategie 1 durchgeführt. Die letzten beiden im Ringspalt von A1 gemessenen Temperaturen TE29 und TE28 liegen wiederum unter der Temperatur des Fluidsammlers TE34. Im Ringspalt von A2 zeigt TE35 eine geringfügig zu hohe Temperatur.

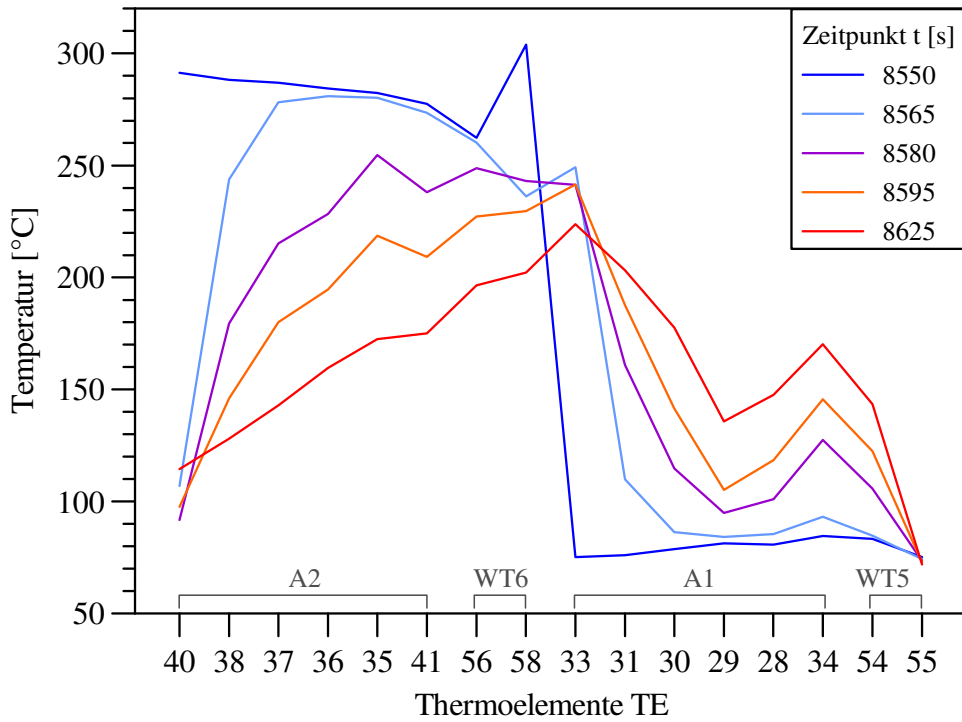


Abbildung 41: Wärmeträgertemperaturen während des Umpumpens zwischen zwei Halbzyklen

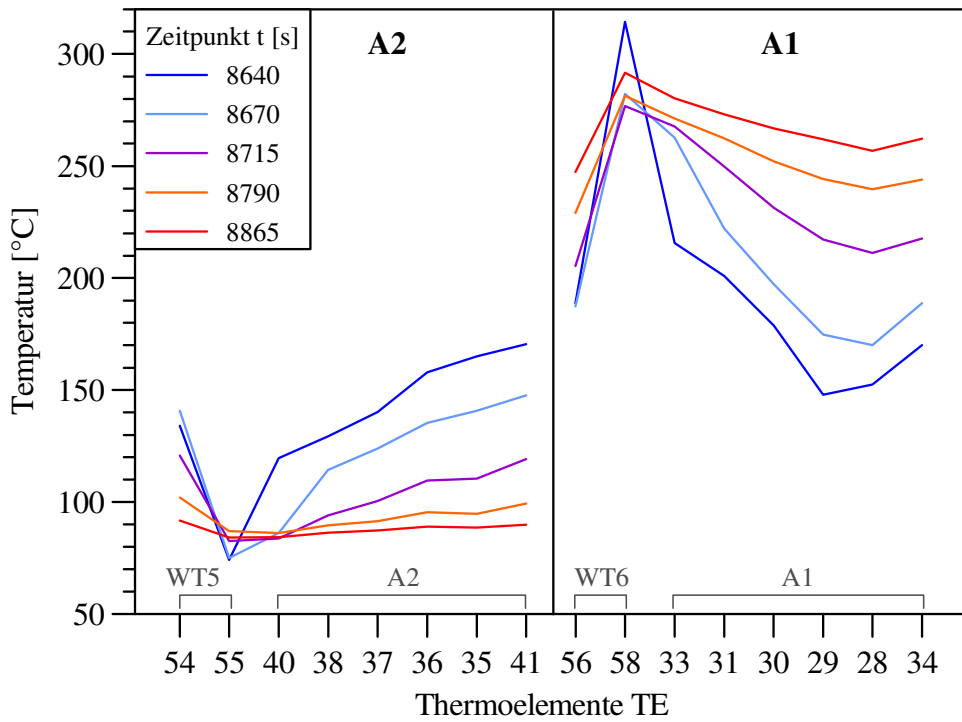


Abbildung 42: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A2 und A1 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbzyklus

Auf eine graphische Darstellung der IWR-Strategien 2 und 3 bei Experimenten mit zwei Reaktionsbetten pro Reaktor soll hier verzichtet werden, da sich die Temperaturverläufe nicht wesentlich von den in Abbildung 41 und 42 dargestellten unterscheiden.

In Tabelle 13 ist ein Vergleich der drei Strategien für Versuche mit zwei Reaktionsbetten pro Reaktor dargestellt. Zu beachten ist, dass bei diesen Versuchen TST5 auf eine Regeltemperatur von 80 °C eingestellt wurde, da dies ausreichte, um zum Ende eines Halbzykluses eine Temperatur im absorbierenden Reaktor A von 80 °C zu erreichen. Bei den dargestellten Versuchen mit vier Reaktionsbetten pro Reaktor betrug die Thermostattemperatur TST5 dagegen 75 °C, die Temperatur im absorbierenden Reaktor A zu Ende eines Halbzykluses jedoch ~ 85 °C (siehe Tabelle 12). Die Differenz zwischen der Regeltemperatur von TST5 und der Temperatur im absorbierenden Reaktor A zu Ende der internen Wärmerückgewinnung beträgt dagegen sowohl für Versuche mit vier als auch für Versuche mit zwei Reaktionsbetten etwa 9 K.

Tabelle 13: Vergleich der IWR-Strategien für zwei Reaktionsbetten pro Reaktor

	Strategie 1	Strategie 2	Strategie 3
Umpumpen	ohne WT5/WT6	mit WT5/ohne WT6	mit WT5/WT6
IWR nach	2.HZ	2.HZ	2.HZ
T_{A1} start [°C]	80	80	80
T_{A2} start [°C]	286	284	288
Umpumpen			
Dauer [s]	90	90	105
T_{A1} ende [°C]	176	180	194
T_{A2} ende [°C]	149	130	135
Q_H [kJ]	0	-319,5	-316,6
Q_D [kJ]	0	0	680,0
Bis Ende IWR			
Dauer [s]	240	240	225
T_{A1} ende [°C]	264	264	268
T_{A2} ende [°C]	89	89	89
Q_H [kJ]	-580,6	-482,2	-492,4
Q_D [kJ]	863,1	874,6	709,5
Insgesamt			
Dauer [s]	330	330	330
Q_H [kJ]	-580,6	-801,7	-809,0
Q_D [kJ]	863,1	874,6	1389,5

Das Aufwärm-/Abkühlverhalten entspricht dem in Tabelle 12 dargestellten Verhalten für vier Reaktionsbetten pro Reaktor. Nur die Temperaturerhöhung zum Ende der internen Wärmerückgewinnung fällt bei Strategie 3 weniger deutlich aus. Die während der gesamten Wärmerückgewinnung inklusive Aufheizen/Abkühlen zuzuführende Antriebswärme Q_D war bei Strategie 1 wiederum am geringsten. Allerdings konnte hierbei auch die geringste Nutzwärme Q_H abgeführt werden.

Bei Strategie 2 konnte durch Zufuhr einer etwas höheren Antriebswärme, verglichen mit Strategie 1, annähernd so viel Nutzwärme abgegeben werden wie bei Strategie 3. Strategie 3 erforderte allerdings eine erheblich höhere Antriebswärme. Mit allen drei Strategien konnte die Dauer der internen Wärmerückgewinnung gegenüber den Versuchen mit vier Reaktionsbetten pro Reaktor auf 5,5 min reduziert werden. Zu berücksichtigen bleibt noch, dass für ein manuelles Umschalten der Ventile und Anpassen der Wärmeträgerströme etwa 1 bis 2 Messintervalle benötigt wurden.

Ein Vergleich der mit zwei Reaktionsbetten pro Reaktor durchgeführten Versuche mit denen mit vier Reaktionsbetten pro Reaktor zeigt, dass die Dauer der internen Wärmerückgewinnung auf ~ 45 % reduziert werden konnte. Die dabei in der Anlage umgesetzte Antriebswärme reduzierte sich dagegen nur auf zirka 68 %, die Nutzwärme auf etwa 60 %. Die geringere Reduktion der Antriebswärme im Vergleich zur Nutzwärme zeigt den Einfluss der Wärmeverluste bei hohen Temperaturen durch Konvektion und Wärmestrahlung. Die während der internen Wärmerückgewinnung überbrückte Temperaturdifferenz zwischen T_D und T_H bzw. T_H und T_D verringerte sich um ca. 7 K: zwischen T_D und T_H von ~ 204 K (288 °C auf 84 °C) für vier Reaktionsbetten pro Reaktor auf ~ 197 K (286 °C auf 89 °C) für zwei Reaktionsbetten pro Reaktor bzw. zwischen T_H und T_D von ~ 191 K (84 °C auf 275 °C) für vier Reaktionsbetten pro Reaktor auf ~ 184 K (80 °C auf 264 °C) für zwei Reaktionsbetten pro Reaktor. Hierbei sind jedoch 5 K auf die unterschiedlichen Regeltemperaturen von TST5 (75 °C für Experimente mit vier bzw. 80 °C für Experimente mit zwei Reaktionsbetten pro Reaktor) zurückzuführen.

6.3.6 Interne Massenrückgewinnung

Eine interne Massenrückgewinnung (IMR) ist die gasseitige Kopplung zweier das gleiche Hydrid enthaltender Reaktoren, von denen eines im vorherigen Halbzyklus desorbiert, dass andere absorbiert hat.

Aufgrund der Konstruktion konnte mit der Anlage eine IMR nur zwischen den beiden Hochtemperaturreaktoren A1 und A2 durchgeführt werden. Vor einer IMR werden alle Gasventile geschlossen sowie die Wärmeträgerpumpen ausgeschaltet. Da der Druckunterschied zwischen den beiden Hochtemperaturreaktoren am Ende eines Halbzykluses sehr groß ist (20 bar zu 1 bar), findet durch Öffnen des Gasventils V60 ein schlagartiger Druckausgleich statt. Der sich einstellende mittlere Gasdruck liegt unter dem Gleichgewichtsdruck des im vorherigen Halbzyklus desorbierenden Hydrids A. Da dieses normalerweise nicht vollständig desorbiert ist und somit noch Wasserstoff gebunden hat, ist es in der Lage diesen Wasserstoff abzugeben. Da die hierfür benötigte Reaktionsenthalpie nicht durch den Wärmeträger eingebracht wird, kühlt sich dieses Hydrid A ab. Gleichzeitig nimmt das im vorherigen Halbzyklus absorbierende Hydrid A aufgrund des über seinem Gleichgewichtsdruck liegenden mittleren Gasdrucks weiter Wasserstoff auf. Da wiederum die bei der Absorption freiwerdende Reaktionsenthalpie nicht über den Wärmeträger abgeführt wird, kommt es zu einer Erwärmung dieses Hydrids A.

Einer internen Massentrückgewinnung muss jeweils noch eine interne Wärmerückgewinnung mit Umpumpen des Wärmeträgers und anschließendem Aufheizen/Abkühlen der Reaktoren folgen. Das umgekehrte Vorgehen, zuerst eine interne Wärmerückgewinnung und anschließend eine Massentrückgewinnung durchzuführen, ist prinzipiell möglich. Hat jedoch nach einem Halbzyklus z.B. Hydrid A1 bei einer Temperatur von ~ 288 °C desorbiert und Hydrid A2 bei ~ 84 °C absorbiert, so beträgt bei einer Rückwärmezahl von 40 % die Temperatur nach der Wärmerückgewinnung von Hydrid A1 206,4 °C, von Hydrid A2 165,6 °C. Aus dem van't-Hoff-Diagramm (Abbildung A.4) ergibt sich hierfür ein Gleichgewichtsdruck für A1 von $\sim 5,3$ bar, für A2 von $\sim 4,8$ bar, da die Differenz zwischen der 90 %-Absorptions- und der 10 %-Desorptionsgeraden beachtet werden muss. Die aufgrund der Druckdifferenz auszutauschende Wasserstoffmenge ist folglich marginal. Dieses Vorgehen auf der Hochtemperaturseite der Anlage kann möglicherweise sogar kontraproduktiv sein, da es u.U. zu einer Desorption von Hydrid A2 bzw. Absorption von Hydrid A1 kommen könnte, wobei sich A2 durch eine Desorption aber abkühlen würde anstatt wie gewünscht aufgeheizt zu werden, und umgekehrt.

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden bei einem Experiment mit zwei Reaktionsbetten pro Reaktor gewonnen, da nur hier praxisnahe Auskünfte über die Dauer der internen Wärmerückgewinnungen zu erzielen sind. Nach der internen Massentrückgewinnung wurde eine interne Wärmerückgewinnung der Strategie 2 durchgeführt, da sich diese als energetisch am besten erwiesen hat.

Abbildung 43 zeigt die nach einem 2.HZ durchgeführte interne Massentrückgewinnung ($t = 14910 \dots 14985$ s) sowie die Zeit des Umpumpens des Wärmeträgers durch beide Reaktoren ($t = 15000 \dots 15060$ s). Da während der Massentrückgewinnung kein Wärmeträger durch die Reaktoren strömt, lässt sich anhand der Wärmeträgertemperaturen im Ringspalt keine sichere Aussagen darüber treffen, ob die Temperaturabnahme von A1 auf dem Abkühlen des Reaktors aufgrund von Wärmeverlusten beruht oder durch eine Desorptionsreaktion hervorgerufen wird. Werden allerdings die Temperaturen der Fluidsammler (TE33, TE34) betrachtet, so lässt sich feststellen, dass diese in gleichem Maße sinken wie die Temperatur im Ringspalt (im Mittel von 287 °C auf 261 °C). Die hier nicht dargestellte Metallhydridtemperatur TE32 sinkt dagegen nur auf 280 °C ab. Es ist also zu vermuten, dass die Abnahme der Wärmeträgertemperaturen auf Wärmeverlusten beruht. Bei Reaktor A2 lässt sich dagegen für die Ringspaltemperaturen TE35...37 eine geringe Temperaturzunahme von ca. 79 °C auf 83 °C, hervorgerufen durch die Absorption, feststellen. Die ebenfalls nicht dargestellte Metallhydridtemperatur TE39 steigt von 80 °C auf 87 °C an. Abbildung 44 zeigt die Temperaturen der Wärmeträgerkreisläufe nach Ende des Umpumpens bis zum nächsten Halbzyklus.

In Tabelle 14 sind die Dauer der verschiedenen Phasen, die zu ihrem Ende erreichten mittleren Temperaturen der beiden Reaktoren sowie die in den Phasen umgesetzten Wärmemengen dargestellt. Während der internen Massentrückgewinnung wurden 8,4 g Wasserstoff ausgetauscht. Dies entspricht einer Konzentrationsänderung von 0,11 Gew.-%. Verglichen mit einer reinen Wärmerückgewinnung nach Strategie 2 (Tabelle 13), verlängert sich die Dauer der gesamten Rückgewinnung um 1,5 min. Bei fast gleichen Start- und Endtemperaturen ändert sich die umgesetzte Wärme dagegen nur marginal, die Nutzwärme ist etwas geringer, die Antriebswärme etwas größer. Es konnte also kein wesentlicher positiver Effekt einer Massentrückgewinnung für das Hochtemperaturhydrid A festgestellt werden. Ein Einfluss der Wasserstoffverschiebung auf die nachfolgenden Halbzyklen konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

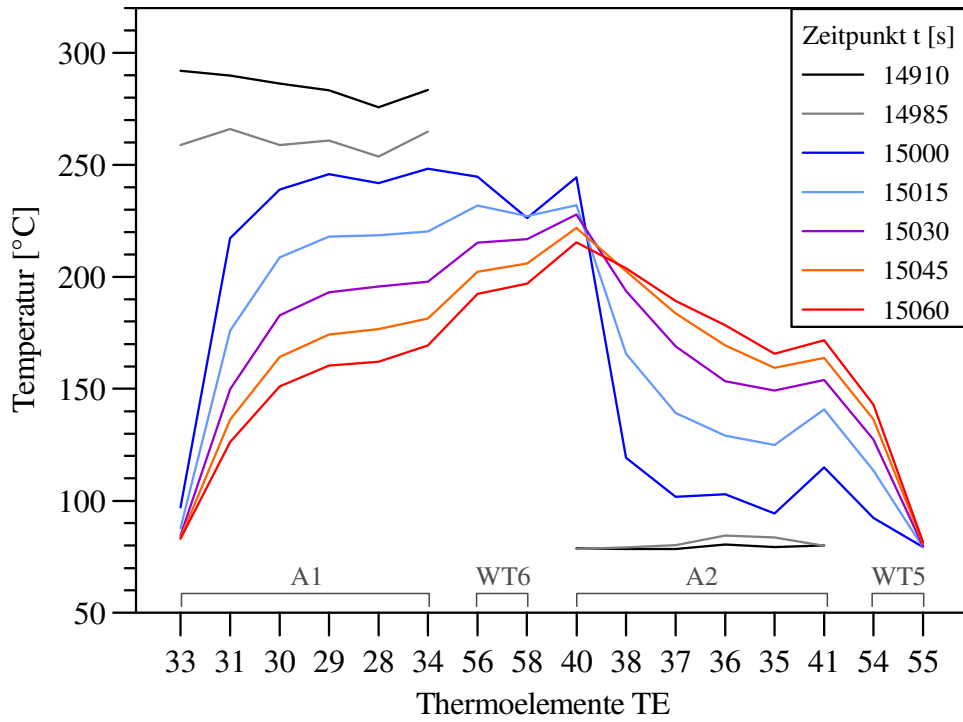


Abbildung 43: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 während der IMR und des Umpumpens

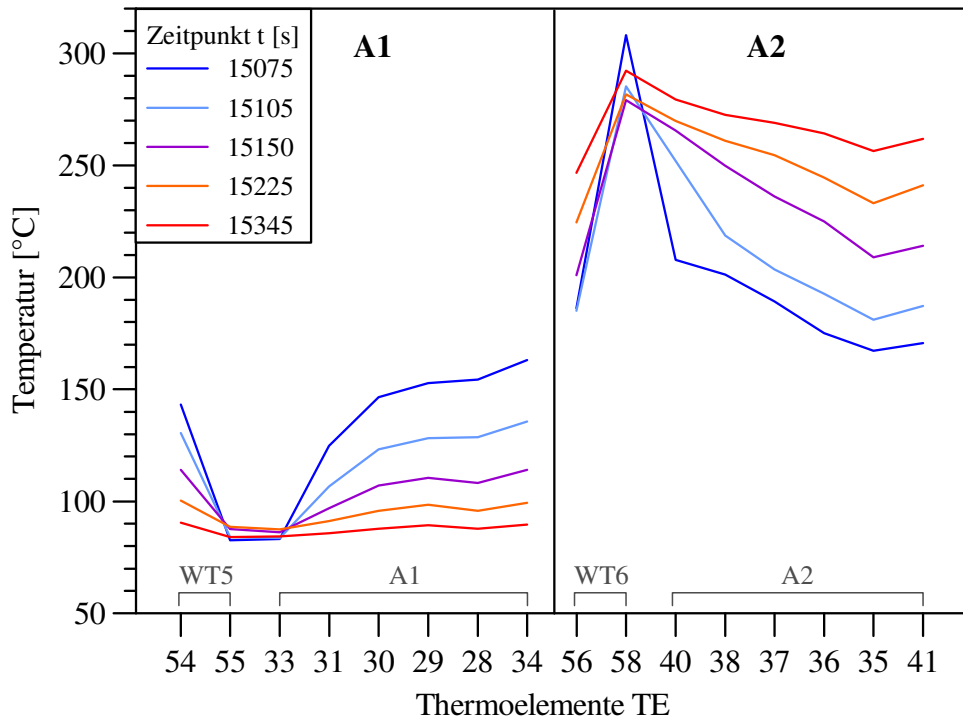


Abbildung 44: Wärmeträgertemperaturen für die Kreise A1 und A2 zwischen Ende des Umpumpens und nächstem Halbyklus

Tabelle 14: Übersicht über die Massen- und Wärmerückgewinnung nach Strategie 2

Phase	HZ	IMR	Umpumpen	Bis Ende IWR	Insgesamt
Dauer [s]		90	75	255	420
T _{A1} ende	287	261	142	89	
T _{A2} ende	80	83	187	264	
Q _H		0	-249,8	-544,5	-794,3
Q _D		0	0	898,2	898,2

6.4 Betrachtung eines Gesamtzykluses unter Nennbedingungen

Zur Demonstration des Betriebsverhaltens der Anlage wurde aus den durchgeführten Versuchen ein knapp 12-stündiges Experiment ausgewählt (Versuch Nr. 50, Tabelle A.6). Dabei wurden 21 Halbzyklen und 20 interne Wärmerückgewinnungen untersucht. Im Folgenden wird ein ausgewählter Gesamtzyklus, bestehend aus zwei Halbzyklen und den dazugehörigen internen Wärmerückgewinnungen betrachtet. Die zwischen den Halbzyklen durchgeführten internen Wärmerückgewinnungen dieses ausgewählten Gesamtzykluses wurden gemäß Strategie 1 gestaltet. In Anhang A.12, Tabelle A.7 sind die Versuchsbedingungen dargestellt.

6.4.1 Druck- und Temperaturverlauf der Metallhydride

In Abbildung 45 ist der Druckverlauf des Gesamtzykluses dargestellt. Im 1.HZ sinkt der Druck PA3 (Kopplung A1-C1) schnell auf ~ 22 bar ab, bevor er zum Ende des HZ leicht ansteigt. Dies ist vor allem auf die ansteigende Metallhydridtemperatur von A1 zurückzuführen. Die Drücke PA1 und PA4 (Kopplung B2-A2) verlaufen konstant. Der Druckverlauf von PA2 (Kopplung C2-B1) ist durch ein starkes Absinken direkt nach Öffnen der Ventile mit anschließendem deutlichem Anstieg zum Ende des Halbzykluses gekennzeichnet. In der 1.IWR steigt der Druck PA1, hervorgerufen durch Aufheizen von A2 auf T_D stark an. Deutlich zu erkennen ist der Druckabfall von PA1 bzw. Druckanstieg von PA2, da Ventil V4 (Kopplung A2-C2) aufgrund eines Drucks von PA1 > 65 bar kurzzeitig geöffnet werden musste. Anschließend steigt PA1 wieder auf ca. 50 bar an.

Im 2.HZ fällt PA1 bzw. steigt PA2 (Kopplung A2-C2) anfangs auf einen Druck von ~ 20 bar. Zum Ende des HZ hin steigen beide wieder leicht an. PA4 (Kopplung C1-B2) zeigt im 2.HZ das gleiche Verhalten wie PA2 (Kopplung C2-B1) im 1.HZ. In der 2.IWR ist durch einen Druckabfall von PA3 wiederum der Zeitpunkt deutlich zu erkennen, bei dem aufgrund eines Drucks von PA3 > 65 bar das Ventil V1 (Kopplung A1-C1) kurzzeitig geöffnet werden musste.

Abbildung 46 zeigt die Metallhydridtemperatur der vier Niedertemperaturreaktoren, Abbildung 47 die der zwei Hochtemperaturreaktoren. Die Hydride B2 und C2 kühlen sich unmittelbar nach Start des 1.HZ auf -7 °C bzw. 0 °C ab. Zum Ende des 1.HZ liegen sie allerdings nur bei 14 bzw. 15 °C. Bei allen Hydriden lässt sich deutlich die große Reaktionsstärke am Anfang der Halbzyklen anhand der starken Änderung der Metallhydridtemperaturen erkennen, die zum Ende hin deutlich absinkt.

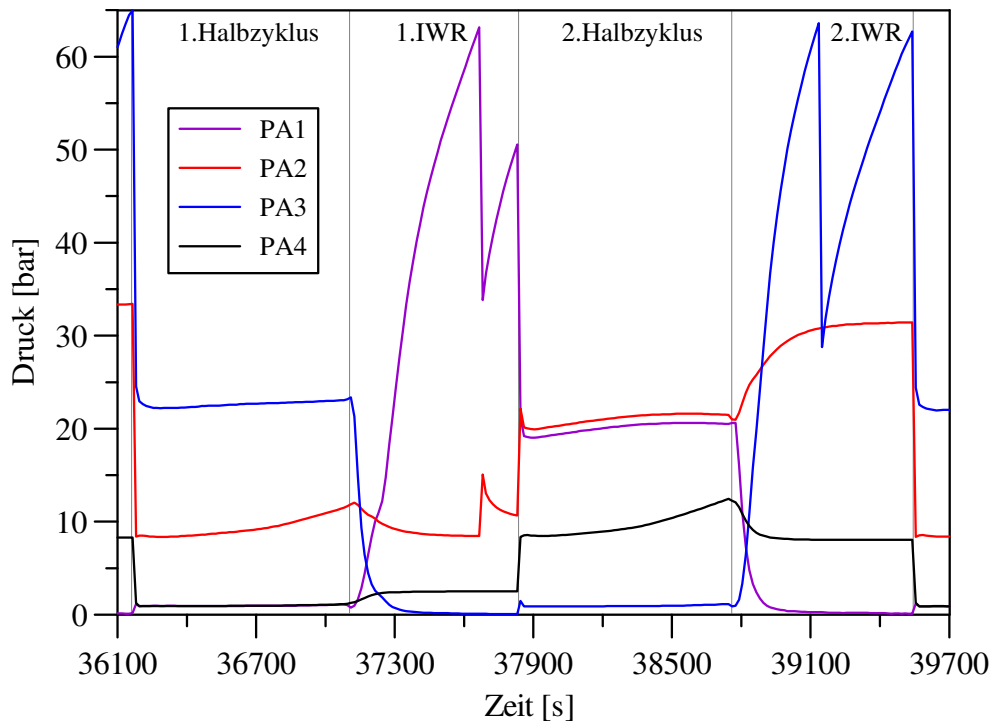


Abbildung 45: Druckverlauf über den Gesamtzyklus

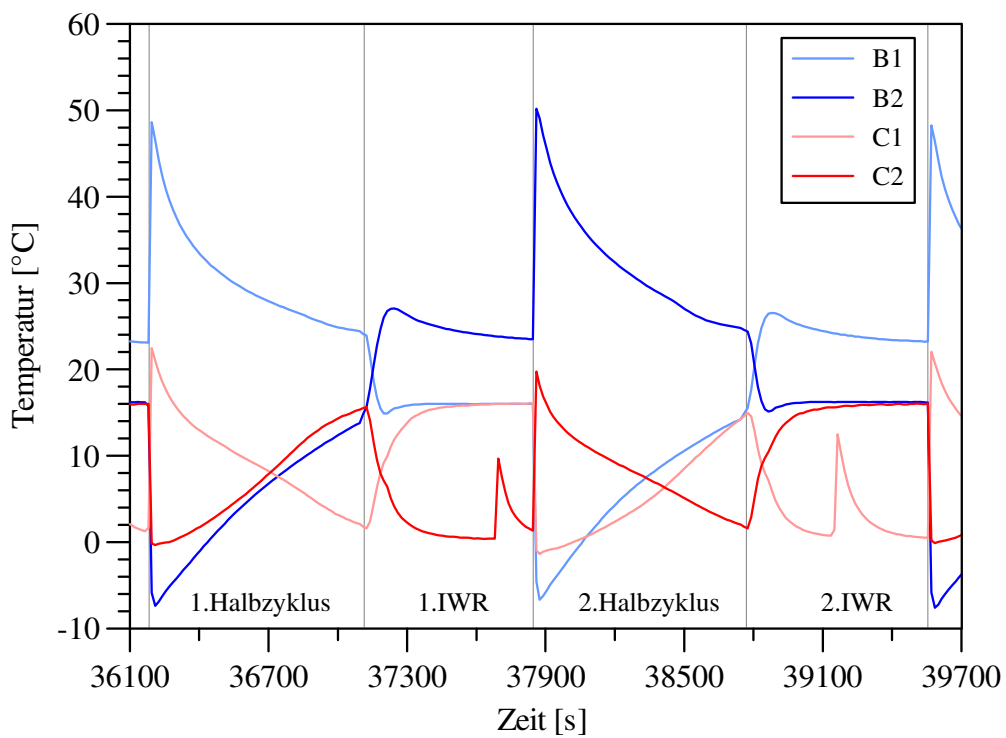


Abbildung 46: Temperaturverlauf der Niedertemperaturhydride

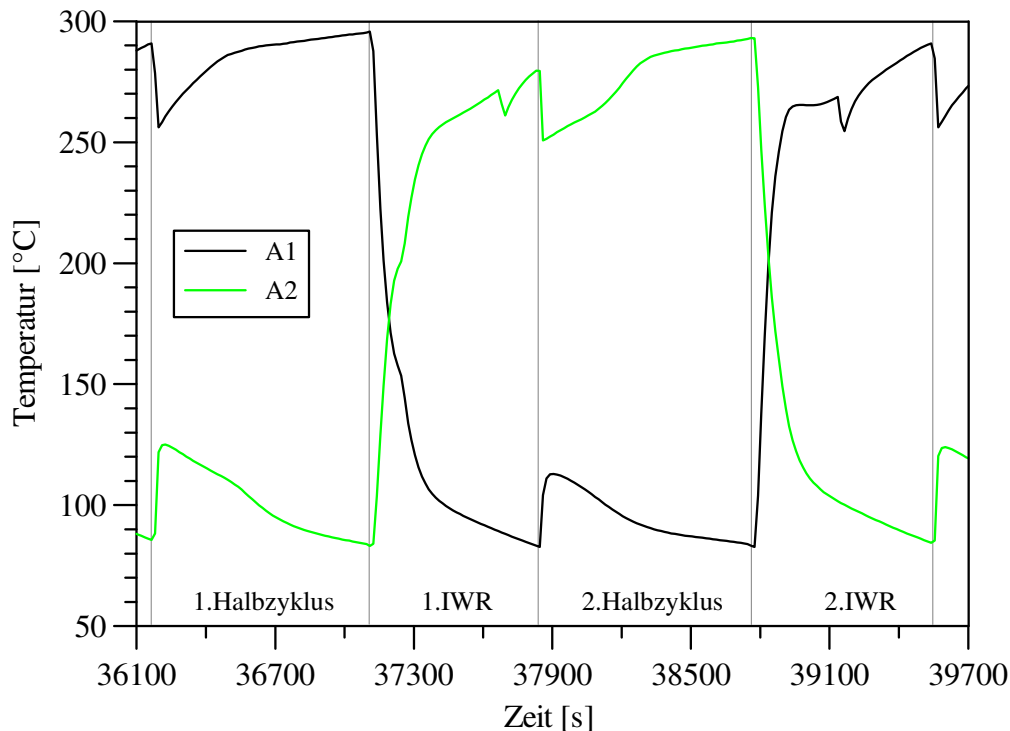


Abbildung 47: Temperaturverlauf des Hochtemperaturhydrids

Für Hydrid A1 ist ferner noch das Aufheizen durch die steigende Temperatur von Thermostat TST6 zu erkennen. Bei beiden internen Wärmerückgewinnungen sieht man deutlich den Zeitpunkt, an dem das Ventil des aufzuheizenden Hochtemperaturreaktors geöffnet werden musste, da der Druck auf über 65 bar anstieg, und die hierdurch hervorgerufene Temperaturerhöhung von C2 bzw. -absenkung von A2 in der 1. IWR bzw. die Temperaturerhöhung von C1 bzw. -absenkung von A1 in der 2. IWR. Im 2.HZ werden zu Beginn Kältetemperaturen von $-6,7\text{ °C}$ für Hydrid B1 bzw. $-1,2\text{ °C}$ für Hydrid C1 erreicht, am Ende liegen sie für beide Hydride bei $14,2\text{ °C}$. Die Temperatur für A1 liegt vor dem 1.HZ bei 291 °C , sinkt am Start des 1.HZ auf 256 °C und liegt am Ende des 1.HZ bei 295 °C . Nach der 1.IWR, also zum Start des 2.HZ liegt sie bei 83 °C , erreicht ihr Maximum im 2.HZ bei 113 °C und liegt zum Ende des 2.HZ bei 84 °C . In der 2.IWR wird sie wieder auf 291 °C erhöht. Die Temperatur für A2 liegt vor dem 1.HZ bei 88 °C , steigt auf ein Maximum von 125 °C und sinkt zum Ende des 1.HZ auf 84 °C . Nach der 1.IWR, also zum Start des 2.HZ, liegt sie bei 280 °C , sinkt auf ein Minimum von 251 °C und liegt zum Ende des 2.HZ bei 293 °C . In der 2.IWR wird sie auf 84 °C abgesenkt.

Die Druck-Temperatur-Verläufe aller sechs Reaktoren zeigen die Abbildungen 48 ... 50: Abbildung 48a die Desorption bei Antriebstemperatur des Reaktors A1 im 1.HZ und des Reaktors A2 im 2.HZ, Abbildung 48b die Absorption bei Nutzwärmetemperatur des Reaktors A1 im 2.HZ und des Reaktors A2 im 1.HZ, Abbildung 49a den Gesamtzyklus für Reaktor B1, Abbildung 49b den Gesamtzyklus für Reaktor B2, Abbildung 50a den Gesamtzyklus für Reaktor C1 und Abbildung 50b den Gesamtzyklus für Reaktor C2. Die Messpunkte unmittelbar vor Start des 1.HZ (I), unmittelbar nach Start des 1.HZ (II), zu Beginn (IIIa) und am Ende (IIIb) der 1.IWR, unmittelbar nach Start des 2.HZ (IV) und zu Beginn (Va) und am Ende (Vb) der 2.IWR sind jeweils markiert. Auf die Abweichung zwischen den Druck-Temperatur-Verläufen und

den Gleichgewichtsgeraden wurde schon eingegangen (siehe Kapitel 6.2.1). Es ist anzumerken, dass die während der IWR auftretenden Reaktionen (1.IWR: A2-C2, 2.IWR: A1-C1), hervorgerufen durch das kurzzeitige Öffnen der Gasventile aufgrund eines Druckanstieges auf > 65 bar, der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind.

Da das Verhalten der Reaktoren A1 und A2 ähnlich und nur um 180° phasenverschoben ist, wird im Folgenden nur A1 beschrieben. Vor dem Start des 1.HZ (Abbildung 48a) herrscht in Reaktor A1 bei einer Temperatur von 291 °C ein Druck von 65 bar (I). Unmittelbar nach dem Start des 1.HZ (Kopplung A1-C1) sinkt der Druck bei nahezu gleicher Temperatur auf 24,6 bar ab (II). Anschließend kann zuerst eine deutliche Abnahme der Temperatur auf 256 °C, hervorgerufen durch das Einsetzen der Desorptionsreaktion, beobachtet werden. Im Verlauf des 1.HZ (II-IIIa) sinkt der Druck in Reaktor A1 zuerst weiter ab und steigt anschließend zum Ende hin (IIIa) auf 23,2 bar an. Die Temperatur von Reaktor A1 steigt bis zum Ende des 1.HZ auf 295 °C. Insgesamt verläuft die Desorptionsreaktion sehr homogen bei annähernd konstantem Druck. In der 1.IWR (IIIa-IIIb) wird A1 von 295 °C auf 83 °C gekühlt, wobei der Druck bis auf 0,06 bar fällt. Die Druck-Temperatur-Kurve verläuft hierbei nicht parallel zur 10 %-Desorptionsgeraden, vielmehr weist sie eine geringere Neigung auf als diese, bei sinkenden Temperaturen zu höheren Drücken. Da durch das Abkühlen der Gleichgewichtsdruck in Hydrid A1 unter den herrschenden Gasdruck fällt, kommt es zur Reabsorption von Wasserstoff. Folglich gelten nun die Gleichgewichtsgeraden für Absorption für Hydrid A1. Die geringere Neigung ergibt sich demnach durch die Hysterese zwischen Desorption und Absorption und der Druck-Temperatur-Verlauf nähert sich der 10 %-Absorptionsgeraden an. Insgesamt werden während der 1.IWR aufgrund der großen Temperaturdifferenz beim Abkühlen schon knapp 2 g oder 0,025 Gew.-% Wasserstoff absorbiert.

Beim Start des 2.HZ (Abbildung 48b) erhöht sich bei konstanter Temperatur der Druck in Reaktor A1 durch Öffnen der Gasventile (Kopplung B1-A1) schlagartig von 0,06 bar auf 1,5 bar (IIIb-IV). Unmittelbar danach fällt der Druck auf 0,9 bar ab, während die Temperatur durch die Absorptionsreaktion von 83 °C auf 113 °C ansteigt. Der weitere Verlauf des 2.HZ (IV-Va) ist durch eine homogene Absorption mit erst zum Ende hin ansteigendem Druck und einem Temperaturabfall von 113 °C auf 84 °C gekennzeichnet.

In der 2.IWR (Va-Vb) wird Reaktor A1 von 84 °C auf 291 °C aufgeheizt, der Druck steigt von 0,9 auf ~ 63 bar. Der Druck-Temperatur-Verlauf ist hierbei nicht parallel zur 90 %-Absorptionsgeraden, vielmehr weist er wiederum eine geringere Neigung auf als diese, bei steigenden Temperaturen zu niedrigeren Drücken. Da durch das Aufheizen der Gleichgewichtsdruck in Hydrid A1 nun über den herrschenden Gasdruck steigt, kommt es zur Desorption von Wasserstoff und es gelten die Gleichgewichtsgeraden für Desorption für Hydrid A1. Die geringere Neigung ergibt sich wiederum durch die Hysterese zwischen Absorption und Desorption und der Druck-Temperatur-Verlauf nähert sich der 90 %-Desorptionsgeraden an. Insgesamt werden während der 2.IWR 5,5 g oder 0,07 Gew.-% Wasserstoff von Hydrid A1 desorbiert.

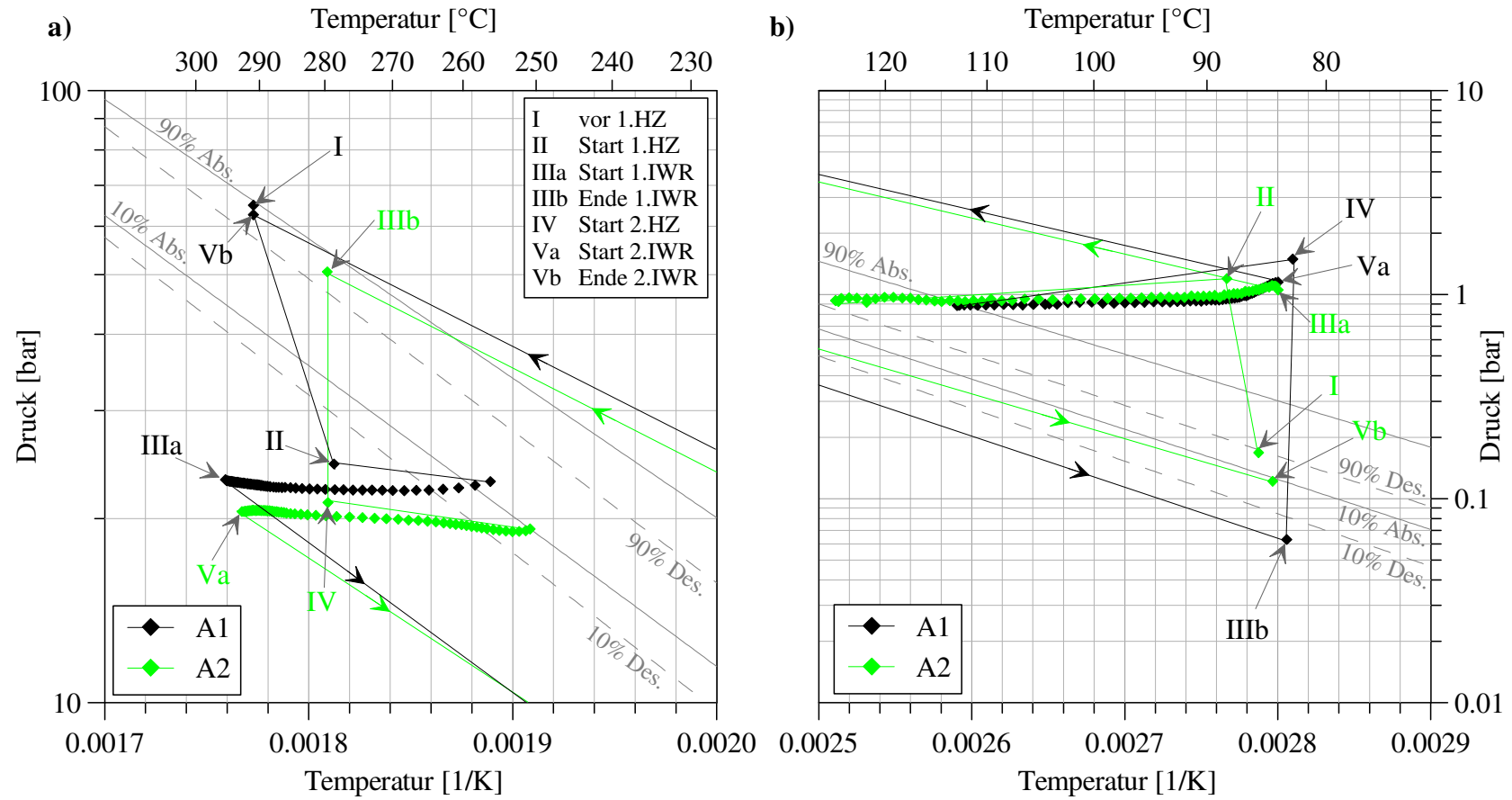


Abbildung 48: Druck-Temperatur-Verlauf der Reaktoren A1 und A2 für: a) Desorption, b) Absorption

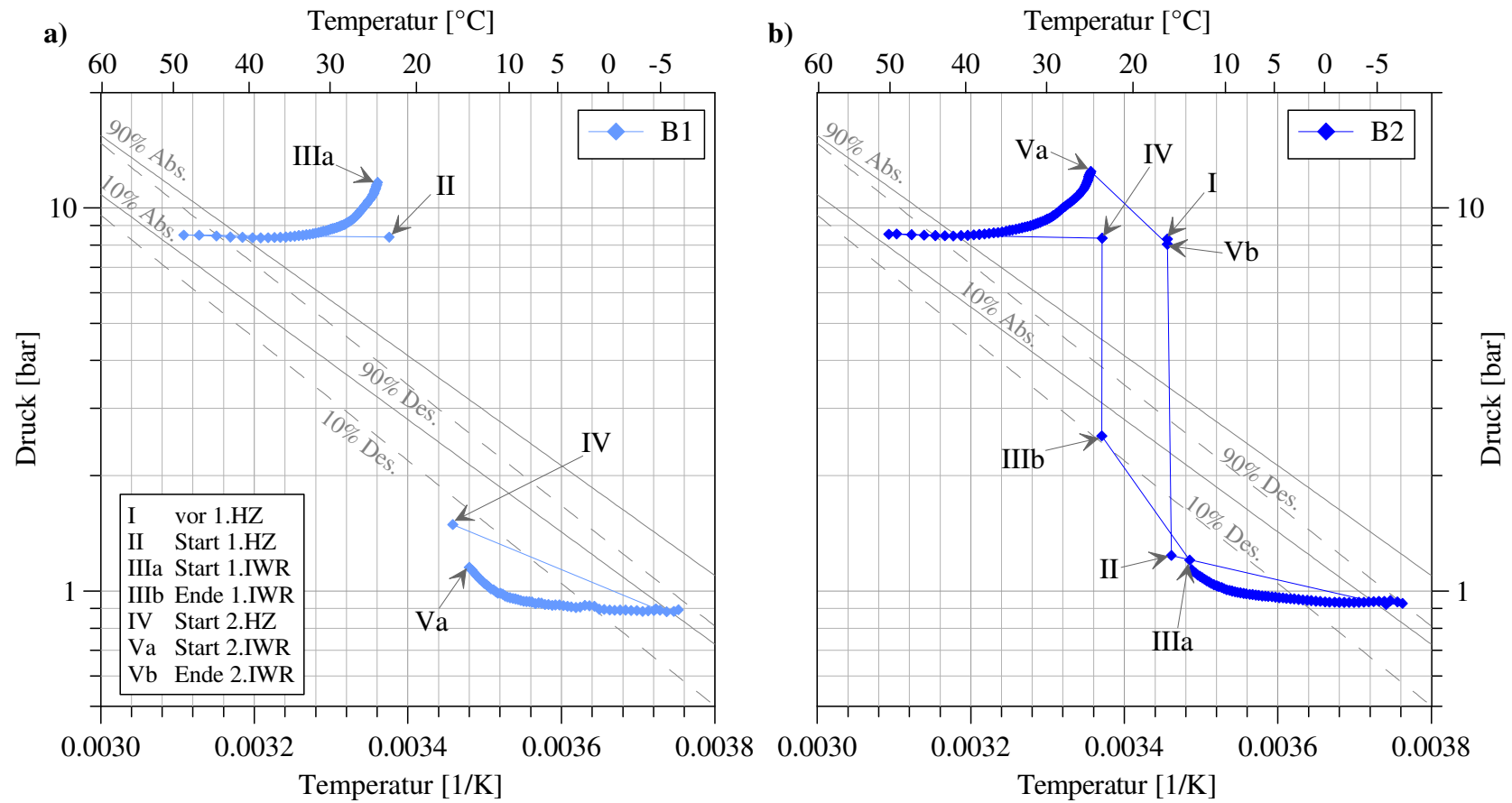


Abbildung 49: Druck-Temperatur-Verlauf für: a) Reaktor B1, b) Reaktor B2

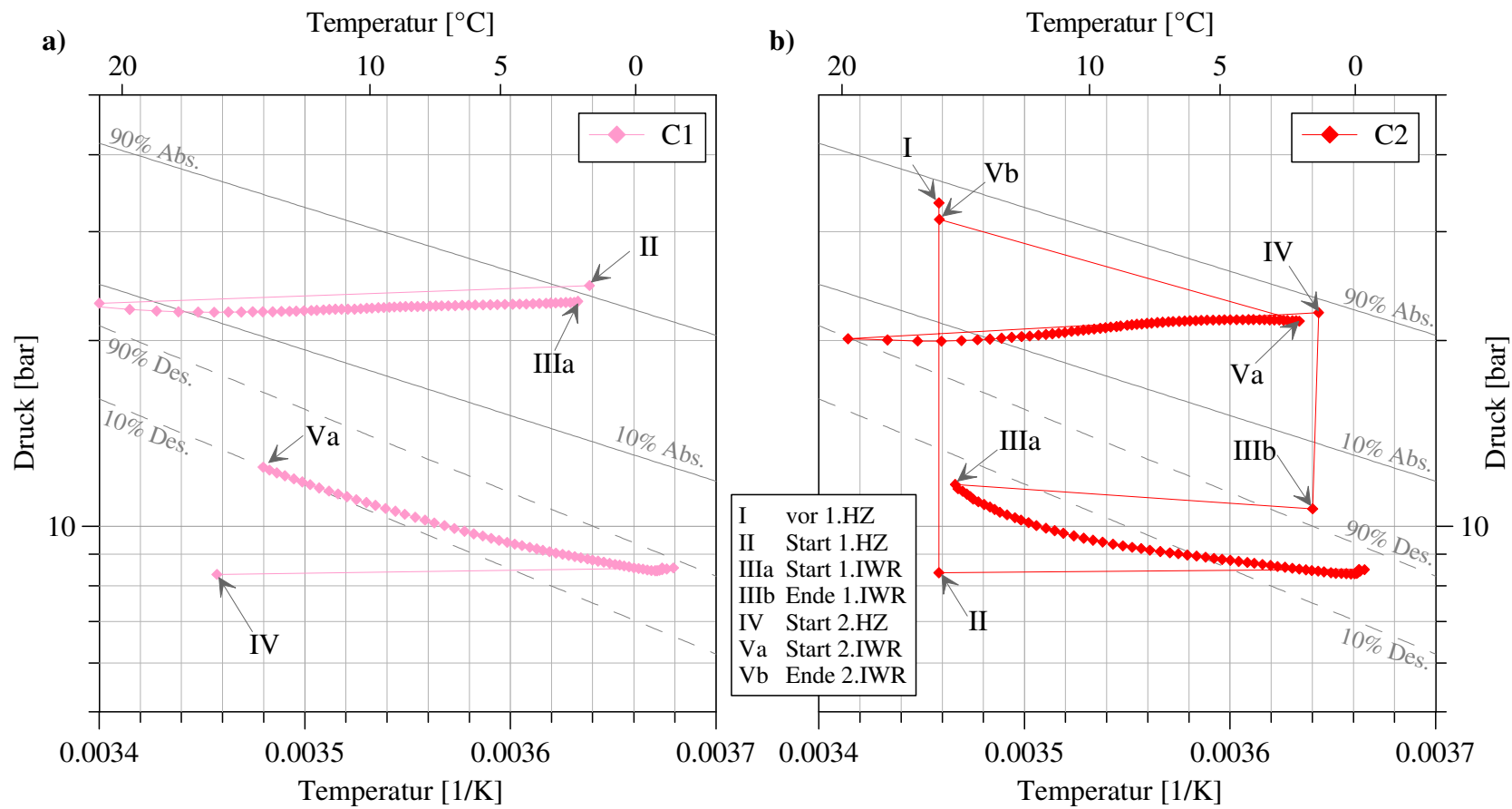


Abbildung 50: Druck-Temperatur-Verlauf für: a) Reaktor C1, b) Reaktor C2

Abbildung 49b zeigt den Druck-Temperatur-Verlauf von Reaktor B2. Sein Verhalten ist im 1.HZ (II-IIIa) und 2.HZ (IV-Va) dadurch gekennzeichnet, dass die Desorptions- und Absorptionsreaktionen anfangs homogen verlaufen, im letzten Drittel der Druck jedoch ansteigt: bei der Desorption im 1.HZ (Kopplung (B2-A2) von 1,0 bar auf 1,4 bar, bei der Absorption im 2.HZ (Kopplung C1-B2) von 9,6 bar auf 12,5 bar. Bei der Desorption ist die Ursache hierfür die, dass Hydrid B aufgrund seines größeren Plateaubereichs mehr Wasserstoff an Hydrid A abgeben kann, als dieses in seinem Plateaubereich aufnehmen kann. Dies führt zur Überladung von Hydrid A und hierdurch zu einem Druckanstieg. Bei der Absorption liegt dies an der nun von Hydrid C abgegebenen größeren Wasserstoffmenge (Kapitel 5.1.1). Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt daran, dass bei Hydrid A die Desorption (Abbildung 48a, II-IIIa bzw. IV-Va) bzw. bei Hydrid C die Absorption (Abbildung 50a, II-IIIa bzw. Abbildung 50b, IV-Va) ohne nennenswerten Druckanstieg verläuft. D.h. die zusätzliche Wasserstoffmenge, die das überladene Hydrid A desorbiert, kann vom absorbierenden Hydrid C im Plateaubereich aufgenommen werden, da es im vorherigen Halbzyklus mehr Wasserstoff desorbiert hat.

Betrachtet man die Temperaturdifferenzen von B2 sowohl in der 1.IWR beim Aufheizen (IIIa-IIIb) als auch in der 2.IWR beim Abkühlen (Va-Vb), so entsprechen die hierdurch hervorgerufenen Druckänderungen genau der Druckdifferenz zwischen den 10 %-Geraden (1.IWR) bzw. den 90 %-Geraden (2.IWR) für Absorption und Desorption bei diesen Temperaturdifferenzen. Der dargestellte Verlauf des gemessenen Wasserstoffgasdrucks liegt in der 1.IWR jedoch unterhalb, in der 2.IWR deutlich oberhalb der Gleichgewichtsgeraden. Durch Aufheizen von 14 °C auf 23 °C werden während der 1.IWR für ein Anheben des Druckes im Reaktor von 1,2 bar auf 2,5 bar überschlägig ca. 0,2 g Wasserstoff benötigt. Dies entspricht einer Konzentrationsänderung im Hydrid B2 durch weitere Desorption von nur ~ 0,003 Gew.-%. Durch Abkühlen von 23 °C auf 16 °C sinkt der Druck während der 2.IWR von 12,5 bar auf 8 bar. Dies entspricht 0,7 g Wasserstoff bzw. einer Konzentrationsänderung von ~ 0,009 Gew.-% durch Absorption.

Abbildung 49a zeigt den Druck-Temperatur-Verlauf von Reaktor B1. Da dieser nicht mit einem eigenen Druckaufnehmer ausgestattet ist, liegen nur Messpunkte für die Halbzyklen vor. Beim Start des 1.HZ (II) herrscht in Reaktor B1 ein Druck von 8,4 bar bei einer Temperatur von 23 °C. Diese steigt unmittelbar nach Beginn des 1.HZ (Kopplung C2-B1) bei konstantem Druck auf 48,6 °C an. Bis zur Hälfte des 1.HZ verläuft die Absorptionsreaktion bei konstantem Druck, die Temperatur sinkt auf 29 °C. Zum Ende hin fällt die Temperatur weiter auf 24 °C ab, während der Druck auf 11,7 bar ansteigt. Bis zum Beginn des 2.HZ (IV) ist Reaktor B1 auf eine Temperatur von 16 °C abgekühlt worden, der Druck beträgt 1,5 bar. Unmittelbar nach Start des 2.HZ (Kopplung B1-A1) fällt die Temperatur auf -6,7 °C, der Druck auf 0,9 bar. Der 2.HZ verläuft bei stetig steigendem Druck und steigender Temperatur. Zum Ende des 2.HZ betragen Druck und Temperatur 1,2 bar bzw. 14,2 °C.

Abbildung 50b zeigt den Druck-Temperatur-Verlauf von Reaktor C2. Beim Start des 1.HZ (II-IIIa) fällt seine Temperatur bei einem Druck von 8,4 bar sehr schnell von 16 °C auf 0 °C ab. Im weiteren Verlauf der Desorptionsreaktion steigt der Druck stetig auf 11,7 bar an, wobei die Temperatur ebenfalls auf ~ 15 °C steigt. Im 2.HZ (IV-Va) verläuft die Absorptionsreaktion bei leicht von ~ 20 bar auf ~ 21,5 bar ansteigendem Druck. Die Temperatur steigt bei Start des 2.HZ sehr schnell von 1,5 °C auf 20 °C. Im weiteren Verlauf sinkt sie wieder auf 2 °C. Während der 1.IWR (IIIa-IIIb) bewirkt die Temperaturabsenkung von 15 °C auf 1,5 °C einen Druckabfall von 11,7 bar auf 10,7 bar. Dies entspricht einer Änderung der Wasserstoffmasse von 0,08 g bzw. einer Konzentrationsänderung im Hydrid C2 von nur 0,001 Gew.-%. Es kommt beim Kühlen von C2 folglich nicht bzw. nur vernachlässigbar gering zu einer Reabsorption von Was-

serstoff, da C2 stark desorbiert ist und da der Gasdruck weit unterhalb der 10 %-Absorptionsgeraden liegt. Das Hydrid versucht vielmehr bei annähernd konstantem Gleichgewichtsdruck den durch die Hysterese bedingten Temperaturunterschied zu überbrücken (siehe hierzu die KDI von Hydrid C für Desorption bei 20 °C sowie Absorption bei 2 °C für eine Konzentration von 0,3 Gew.-% in Abbildung A.3).

Bei der 2.IWR (Va-Vb) verläuft der Druck annähernd parallel zur Gleichgewichtsgeraden. Durch die Temperaturerhöhung von 2 °C (bei 21,5 bar entspricht dies einer Konzentration von ca. 1,3 Gew.-%) auf 16 °C werden ca. 1,5 g bzw. 0,02 Gew.-% desorbiert und hierdurch der Druck von 21,5 auf 31,4 bar erhöht. Die Konzentrationsänderung kann bei einer genauen Betrachtung des Abstands der 90 %-Absorptionsgerade zur Linie der Messpunkte (Va-Vb) erkannt werden, der sich mit steigenden Temperaturen etwas vergrößert. Zwar geht aus den in Abbildung A.3 dargestellten KDI des Hydrids C hervor, dass bei 20 °C der Gleichgewichtsdruck der Desorption bei einer Konzentration von 1,3 Gew.-% unter 20 bar liegt, also bei diesen Bedingungen keine Desorption stattfinden sollte. Durch die Wärmezufuhr zur Temperaturerhöhung und eine inhomogene Temperaturverteilung entlang der Reaktionsbetten wird jedoch lokal Wasserstoff freigesetzt.

Abbildung 50a zeigt den Druck-Temperatur-Verlauf von Reaktor C1. Da dieser nicht mit einem eigenen Druckaufnehmer ausgestattet ist, liegen nur Messpunkte für die Halbzyklen vor. Beim Start des 1.HZ (II) herrscht in Reaktor C1 ein Druck von 24,6 bar bei einer Temperatur von 1,7 °C. Diese steigt unmittelbar nach Beginn des 1.HZ (Kopplung A1-C1) auf 22,5 °C an, wobei der Druck auf 23 bar fällt. Während des 1.HZ beträgt der kleinste Druck in Reaktor C1 22,1 bar. Zum Ende des 1.HZ (IIIa) liegt er bei 23,2 bar, die Temperatur fällt kontinuierlich auf 2 °C ab. Bis zum Beginn des 2.HZ (IV) ist Reaktor C1 auf eine Temperatur von 16 °C erwärmt worden, der Druck beträgt 8,4 bar. Unmittelbar nach Start des 2.HZ (Kopplung C1-B2) fällt die Temperatur auf -1,2 °C, der Druck steigt leicht auf 8,6 bar. Der 2.HZ verläuft anschließend bei stetig steigendem Druck und steigender Temperatur. Zum Ende des 2.HZ (Va) herrscht bei einer Temperatur von 14,2 °C ein Druck von 12,5 bar.

Für die Reaktoren A1, A2, B2 und C2 liegen die Punkte I und Vb jeweils sehr nahe beieinander, es kommt also nicht zu einer wesentlichen Verschiebung der Nennkonzentrationen während des gesamten Zykluses. Dies ist für ein homogenes Betreiben der Anlage über mehrere Zyklen von entscheidender Bedeutung.

6.4.2 Wärmeträgertemperaturen

Im Folgenden (Abbildungen 51 ... 55) werden die Wärmeträgertemperaturen für den Gesamtzyklus diskutiert. Zur besseren Übersicht werden zusätzlich die Metallhydridtemperaturen dargestellt (schwarze Linien).

Abbildung 51 zeigt den Temperaturverlauf für Reaktor A1, Abbildung 52 für Reaktor A2. Der zeitliche Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträgereintritt und -austritt aller Reaktoren ist zusätzlich in Abbildung 56 dargestellt. Da das Verhalten beider Reaktoren um 180° verschoben aber vom Prinzip her gleich ist, wird im Folgenden nur Reaktor A1 diskutiert. Analoges gilt für die Reaktoren B und C. Auch dort werden nur die Reaktoren B2 und C2 diskutiert.

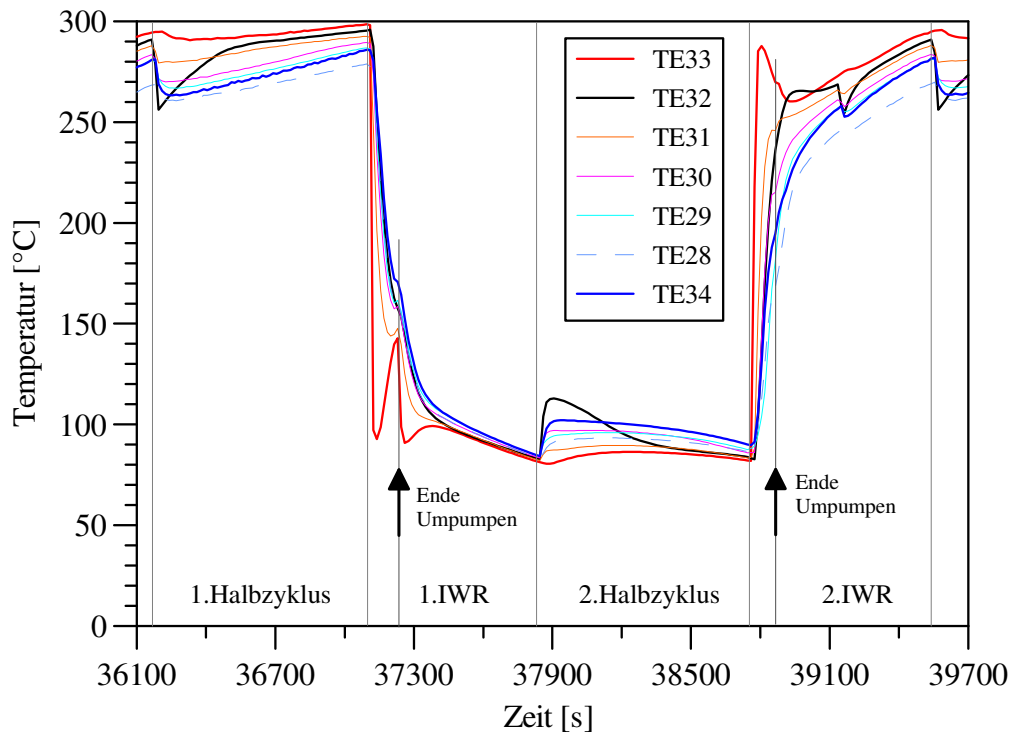


Abbildung 51: Wärmeträgertemperaturen im Reaktor A1

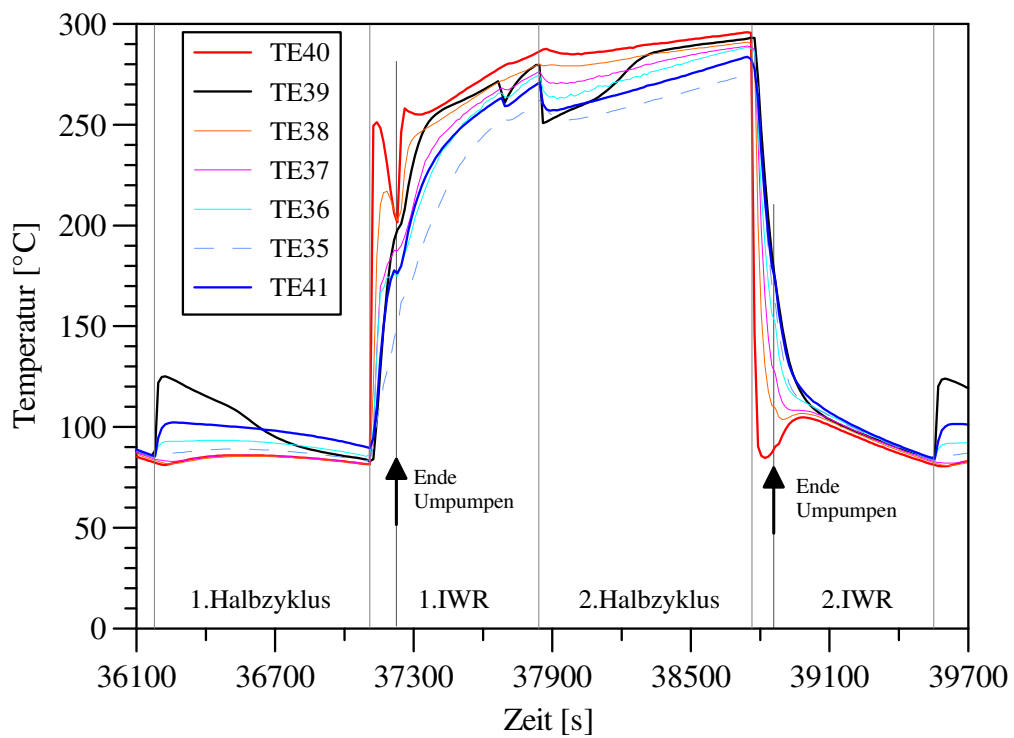


Abbildung 52: Wärmeträgertemperaturen im ReaktorA2

Das starke Absinken der Metallhydridtemperatur (TE32) bei Start des 1.HZ ($t = 36180$ s) bewirkt mit sehr kleiner Verzögerung einen Abfall der Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE34), resultierend in einer Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt von 30 K. Dies wirkt sich auch auf die Wärmeträgereintrittstemperatur (TE33) aus, die um ca. 4 K absinkt. Zum Ende des 1.HZ ($t = 37095$ s) beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt noch ca. 13 K.

Während der 1.IWR ($t = 37110 \dots 37830$ s) sinkt die Eintrittstemperatur erst sehr stark, da kalter Wärmeträger aus dem Reaktor A2 nach A1 strömt. Sie wird innerhalb weniger Sekunden jedoch durch den sich aufwärmenden Reaktor A2 angehoben. Nach 120 s ($t = 37230$ s) wird das Umpumpen des Wärmeträgers durch beide Reaktoren A1 und A2 beendet und die Thermostate werden zugeschaltet. TE33 sinkt auf 90 °C ab. Wie bereits erwähnt, reicht die Leistung von Thermostat TST5 nicht aus, um bei konstanter Temperatur die Restwärme des Reaktors abzuführen. Dies bewirkt einen neuerlichen Temperaturanstieg von TE33 auf 99 °C bei $t = 37380$ s. In den restlichen 8 min bis zum Start des nächsten Halbzyklus ($t = 37845$ s) wird der Reaktor A1 langsam abgekühlt.

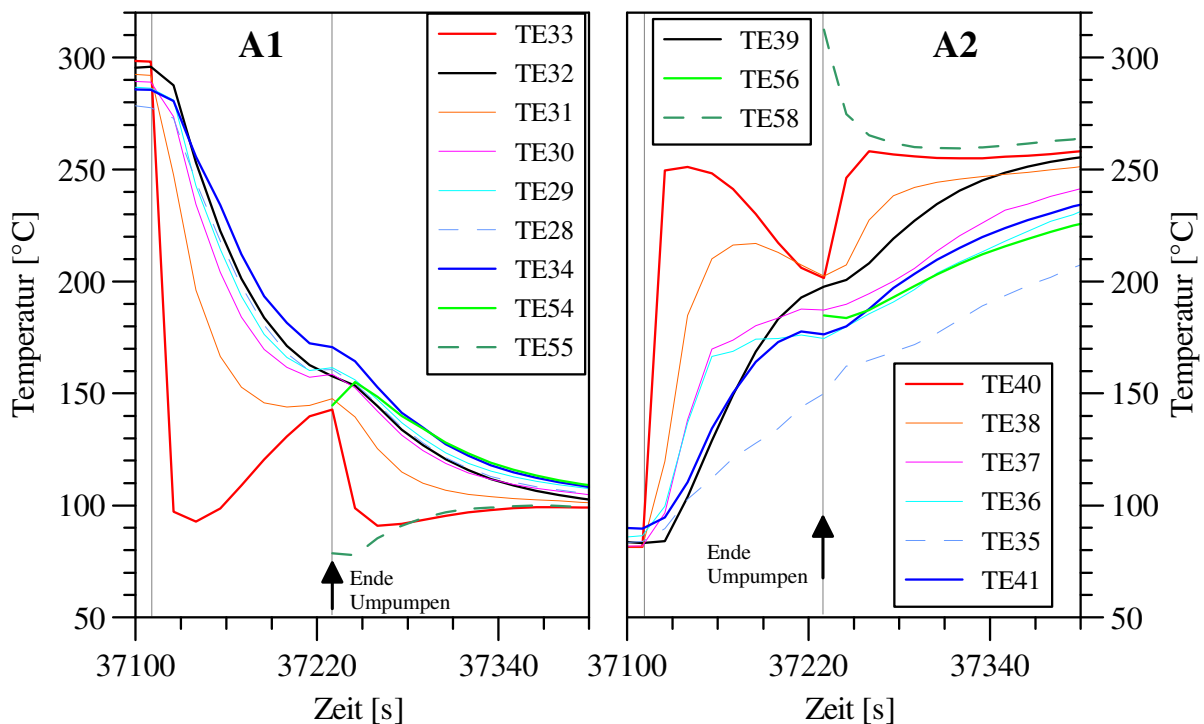


Abbildung 53: Wärmeträgertemperaturen während der ersten 5 min der 1.IWR

In Abbildung 53 sind die ersten 5 min dieser 1.IWR nochmals detailliert für beide Reaktoren dargestellt. Hierbei sind auch die Ein- und Austrittstemperaturen des entsprechenden Wärmetauschers aufgeführt. Für A1 ist dies WT5 mit TE54 (ein) und TE55 (aus), für A2 ist dies WT6 mit TE56 (ein) und TE58 (aus). Man erkennt deutlich den Anstieg von TE55 für A1 bzw. den Abfall von TE58 für A2. Zum Ende des Umpumpens des Wärmeträgers durch beide Reaktoren hatte sich Reaktor A1 auf eine mittlere Temperatur von 156 °C abgekühlt, Reaktor A2 wurde auf eine mittlere Temperatur von 183 °C erwärmt. Hier wird der Einfluss der Wärmekapazität des Wärmeträgers deutlich, da eigentlich die Temperatur des zu kühlenden Reaktors nicht unterhalb der

Temperatur des zu erwärmenden Reaktors liegen sollte. Wird das Umpumpen über einen längeren Zeitraum durchgeführt, lässt sich tatsächlich auch ein Anstieg der Temperatur des zu kühlenden Reaktors bzw. ein Abfall der Temperatur des zu erwärmenden Reaktors auf das gleiche Temperaturniveau feststellen.

Im 2. Halbzyklus kann nach Beginn der Absorptionsreaktion und des damit verbundenen starken Temperaturanstiegs im Metallhydrid (TE32) erneut ein Anstieg der Eintrittstemperatur (TE33) um ca. 6 K beobachtet werden. Zu Beginn des 2.HZ steigt die Austrittstemperatur (TE34) auf 102 °C und fällt zum Ende hin ab auf 91 °C. Für die 2.IWR werden 13,25 min benötigt ($t = 38760 \dots 39555$ s). Die Wärmeträgereintrittstemperatur steigt zunächst steil auf 288 °C, da heißer Wärmeträger aus Reaktor A2 nach A1 strömt. Bei $t = 38865$ s wird das Umpumpen des Wärmeträgers durch beide Reaktoren beendet und die Thermostate werden zugeschaltet. Die restlichen 11,5 min werden zum Aufheizen von A1 auf eine Temperatur von 295 °C (TE33) bzw. 291 °C (TE32) benötigt.

Abbildung 54 zeigt die Wärmeträgertemperaturen des Reaktors B2 über den Gesamtzyklus. Im 1.HZ desorbiert B2, im 2.HZ absorbiert es. Nach Beginn der Desorptionsreaktion ($t = 36180$ s) fällt die Metallhydridtemperatur (TE25) sehr schnell um ca. 23 K auf -7 °C ab. Die Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE27) sinkt ebenfalls schnell auf ~ 3,5 °C. Dies bewirkt einen leichten Temperaturabfall der Wärmeträgereintrittstemperatur (TE26) von 16 °C auf ~ 14 °C. Über die restliche Dauer des 1.HZ bleibt TE26 dann annähernd konstant auf diesem Niveau. Die Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE27) erhöht sich bis zum Ende des 1.HZ langsam auf ~ 10 °C. Die 1.IWR wird bei $t = 37110$ s gestartet. Nach einer sehr kurzen Phase von 120 s wird das Umpumpen beendet und der Thermostat TST4 zugeschaltet. Nach insgesamt 4,5 min der 1.IWR ($t = 37365$ s) befinden sich die Wärmeträgertemperaturen schließlich auf gleichem Temperaturniveau. Aufgrund des Verhaltens der Hochtemperaturreaktoren A1 und A2 während der IWR und der dadurch notwendigen längeren Dauer für die 1.IWR muss jedoch mit dem Start des 2.HZ gewartet werden.

Der 2.HZ wird somit erst bei $t = 37845$ s gestartet. Der durch die Absorptionsreaktion verursachte Temperaturanstieg der Metallhydridtemperatur TE25 beträgt ~ 27 K. Bis zum Ende des 2.HZ sinkt die Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE27) von ~ 42 °C auf ~ 28 °C. Während der 2.IWR (Start bei $t = 38760$ s) beträgt die Dauer des Umpumpens ebenfalls 120 s. Anschließend wird TST3 zugeschaltet. Bereits 5 min ($t = 39060$ s) nach Start der IWR befinden sich die Wärmeträgertemperaturen auf gleichem Temperaturniveau und Reaktor B2 wäre bereit für den nächsten Halbzyklus.

Die Temperaturen des Reaktors C2 über den Gesamtzyklus sind in Abbildung 55 dargestellt. Im 1.HZ desorbiert C2, im 2.HZ absorbiert es. Der gezackte Verlauf der Wärmeträgereintrittstemperatur (TE5) im 1.HZ und in der 2.IWR spiegelt das Regelverhalten des Thermostaten TST2 wieder. Die Metallhydridtemperatur TE4 sinkt im 1.HZ nach Beginn der Desorptionsreaktion ($t = 36180$ s) schnell um ~ 16 K auf 0 °C. Die Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE6) sinkt ebenfalls schnell auf ~ 2,5 °C. Dies bewirkt wiederum einen leichten Temperaturabfall der Wärmeträgereintrittstemperatur (TE5) von 16 °C auf ~ 14 °C. Bis zum Ende des 1.HZ steigt TE5 langsam auf ~ 15 °C an, TE6 erhöht sich auf ~ 12,5 °C. Die 1.IWR wird bei $t = 37110$ s gestartet. Nach einer sehr kurzen Phase von 90 s wird das Umpumpen beendet und der Thermostat TST1 zugeschaltet. Die Änderung der Wärmeträgertemperaturen verläuft sehr homogen. Bei $t = 37680$ s erkennt man das Einsetzen der Absorptionsreaktion, hervorgerufen durch das frühzeitige Öffnen des Gasventils zwischen A2 und C2.

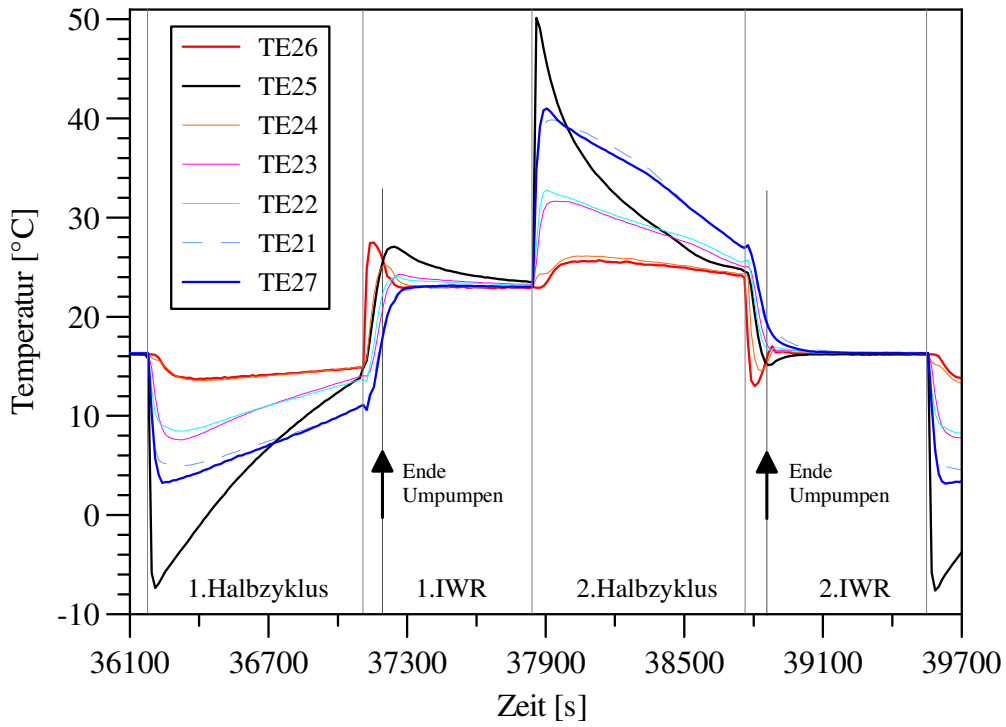


Abbildung 54: Wärmeträgertemperaturen im Reaktor B2

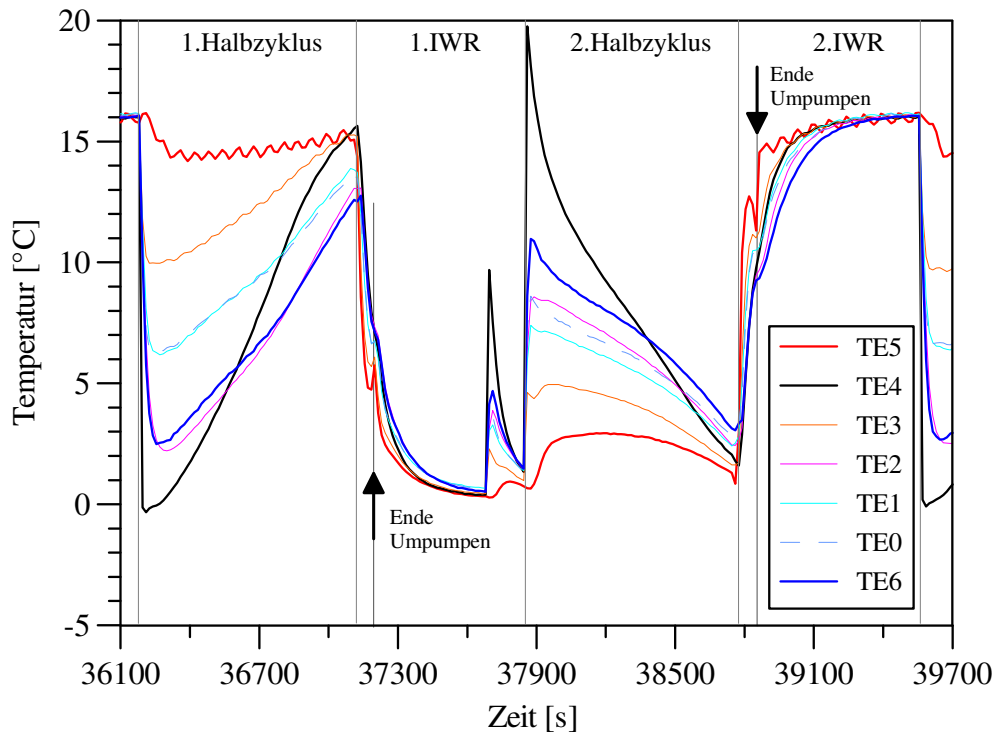


Abbildung 55: Wärmeträgertemperaturen im Reaktor C2

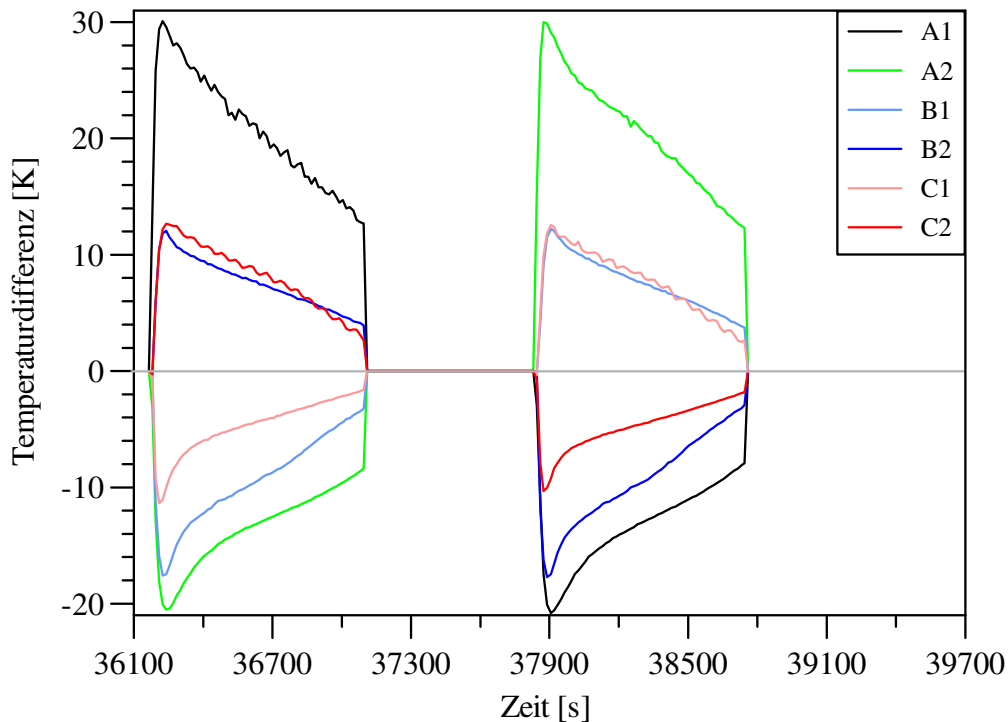


Abbildung 56: Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträgerein- und -austritt (nur für die beiden Halbzyklen)

Der 2.HZ wird bei $t = 37845$ s gestartet. Der durch die Absorptionsreaktion verursachte Anstieg der Metallhydridtemperatur TE4 beträgt ~ 20 K. Bis zum Ende des 2.HZ sinkt die Wärmeträgeraustrittstemperatur (TE6) von ~ 11 °C auf ~ 3 °C. Während der 2.IWR (Start bei $t = 38760$ s) beträgt die Dauer des Umpumpens ebenfalls 90 s. Anschließend wird TST2 zugeschaltet. Erst ca. 7 min ($t = 39165$ s) nach Start der IWR befinden sich die Wärmeträgertemperaturen auf gleichem Temperaturniveau.

6.4.3 Leistungscharakteristik der Anlage im Gesamtzyklus

Abbildung 57 zeigt den Leistungsverlauf der Reaktoren B und C sowie der Antriebsleistung P_D (Desorption von Hydrid A), der Nutzwärmeleistung P_H (Absorption von Hydrid A) und der Nutzkälteleistung P_C (Desorption der Hydride B und C), Abbildung 58 den Verlauf der Leistungszahlen des aus Experiment Nr. 50 ausgewählten Gesamtzykluses.

Der Leistungsverlauf in den Halbzyklen zeigt das für Metallhydridanlagen typische Verhalten. Nach dem Öffnen der Ventile (Reaktionsstart) wird aufgrund der Gasdruckänderung und der hierdurch hervorgerufenen starken Änderung der Metallhydridtemperatur sehr schnell das Leistungsmaximum erreicht. Durch die fortschreitenden Absorptions-/Desorptionsreaktionen und die hierdurch erfolgende Anpassung der Metallhydridtemperaturen an die Wärmeträgereintrittstemperatur sinkt die Leistung zum Ende der Halbzyklen hin mehr oder minder steil ab. Während der internen Wärmerückgewinnungen ist der Zeitpunkt des Zuschaltens der Thermostate nach Ende des Umpumpens durch einen sehr starken Anstieg von P_D bzw. Abfall von P_H deutlich zu erkennen. Ebenso ist das frühzeitige Koppeln des Reaktors A aufgrund eines Druckes von über 65 bar mit dem korrespondierenden Reaktor C (1.IWR: A2-C2, 2.IWR: A1-C1) zu erkennen.

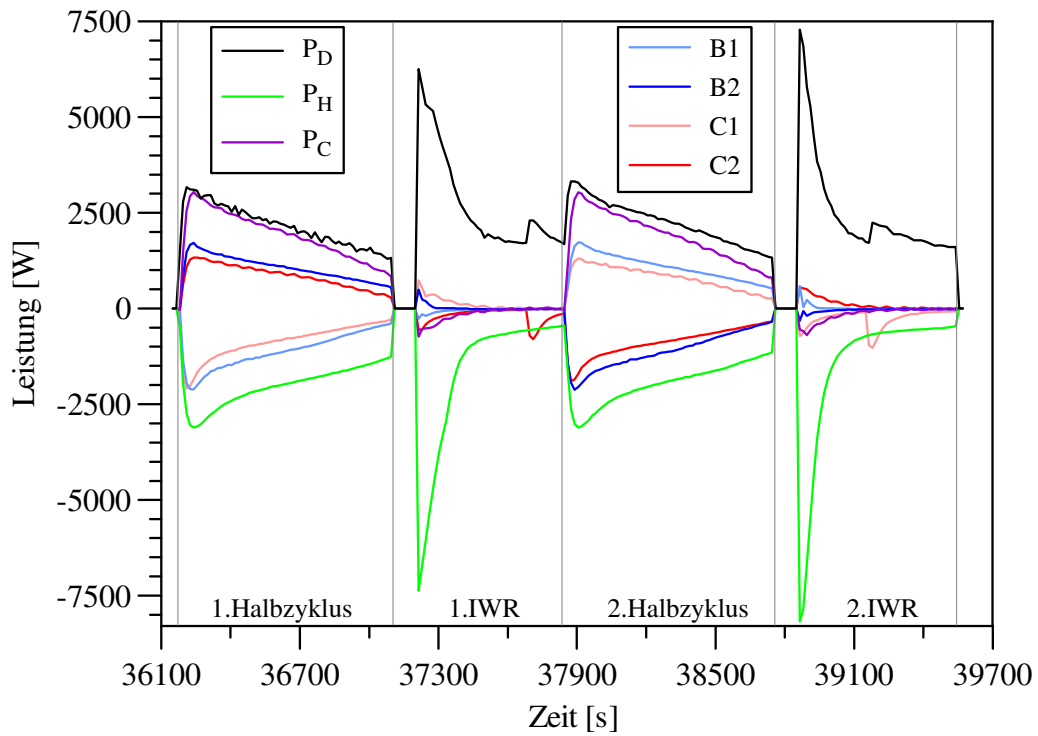


Abbildung 57: Leistungsverläufe während des Gesamtzykluses

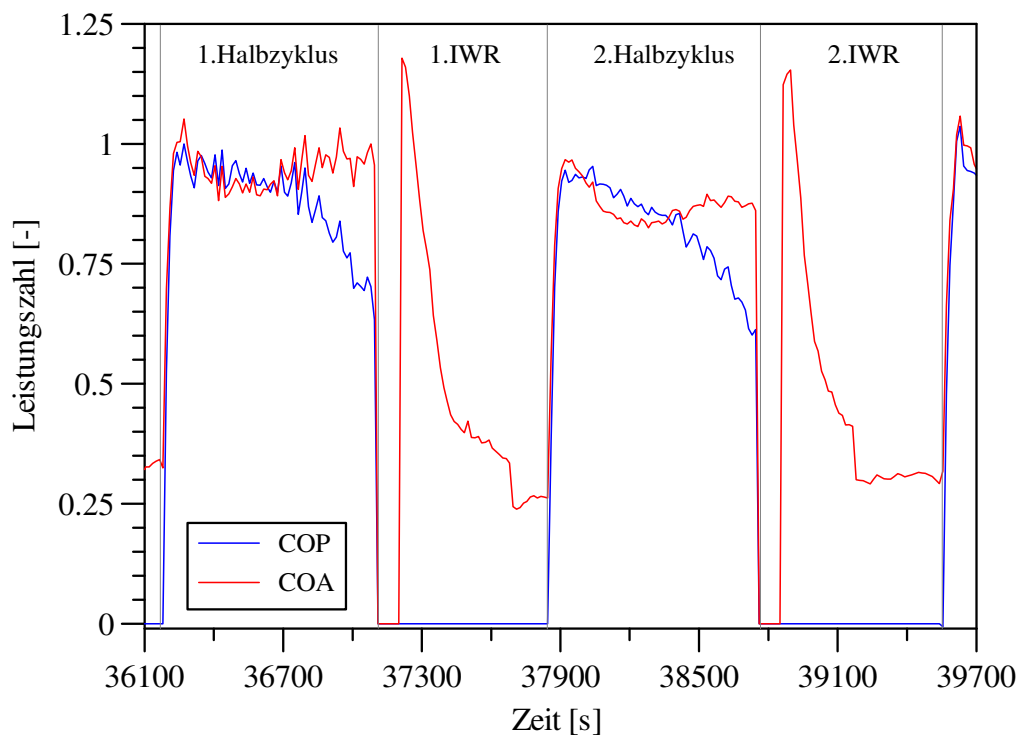


Abbildung 58: Verlauf der Leistungszahlen während des Gesamtzykluses

Der Leistungsanstieg nach Zuschalten der Thermostate, insbesondere für A1 und A2, resultiert aus der großen Temperaturdifferenz zwischen dem den Reaktoren zugeführten Wärmeträger aus dem Wärmetauscher und dem Reaktionsbett. Die Antriebs-/Nutzwärmeleistung sinkt im Folgenden schnell ab. Es muss allerdings zum Aufheizen/Abkühlen weiterhin Wärmeleistung zu-/abgeführt werden. Für den Fall des aufzuheizenden Reaktors ist diese größer als die am Ende der Halbzyklen zugeführte Wärmeleistung. Da der im vorherigen Halbzyklus desorbierende Reaktor gekühlt werden muss, kann dessen abzuführende Wärmeleistung als Nutzwärmeleistung abgegeben werden. Der resultierende COA steigt dabei auf Werte größer als in den Halbzyklen erreichbar (siehe Abbildung 58). Während der Halbzyklen liegt die Leistung von Hydrid C aufgrund der geringeren Reaktionsenthalpien unter der von Hydrid B. Da sowohl Antriebs- als auch Nutzwärmeleistung in Verbindung mit Hydrid A umgesetzt werden, sind deren Werte während der Halbzyklen sehr ähnlich.

In Tabelle 15 sind sowohl für die jeweiligen vier Phasen als auch für den Gesamtzyklus die umgesetzten Wärmen und mittleren Leistungen der Antriebswärme, Nutzwärme, Nutzkälte und der Reaktoren B1, B2, C1, C2 sowie die Leistungszahlen aufgeführt. Während der beiden Phasen der IWR wird keine Nutzkälte erzielt, weshalb hier auch kein COP angegeben werden kann.

Tabelle 15: Leistung [kW] und Wärme [kJ] während des Gesamtzykluses

Phase	1.HZ	1.IWR	2.HZ	2.IWR	Gesamtzyklus
Dauer [s]	930	735	915	795	3375
Q_D	2000	1335	2053	1377	6765
Q_H	-1865	-914	-1768	-930	-5477
Q_C	1757	-89	1695	-99	3264
Q_{B1}	-1023	-122	969	130	-46
Q_{B2}	975	143	-998	-139	-19
Q_{C1}	-789	132	726	-236	-176
Q_{C2}	782	-174	-800	140	-52
P_D	2,15	1,82	2,24	1,73	2,00
P_H	-2,01	-1,24	-1,93	-1,17	-1,62
P_C	1,89	-0,12	1,85	-0,12	0,97
P_{B1}	-1,10	-0,17	1,06	0,16	-0,01
P_{B2}	1,05	0,19	-1,09	-0,17	-0,01
P_{C1}	-0,86	0,18	0,79	-0,3	-0,05
P_{C2}	0,84	-0,24	-0,87	0,18	-0,02
COP	0,88	---	0,83	---	0,48
COA	0,93	0,68	0,86	0,68	0,81

Insgesamt konnten in dem dargestellten Gesamtzyklus ein Kälteleistung von 0,97 kW mit einer Kälteleistungszahl von $COP = 0,48$ und eine Nutzwärmeleistung von 1,62 kW mit einer Wärmeleistungszahl von $COA = 0,81$ erzielt werden. Als TC für eine einstufige Lithiumbromid-Wasser-Anlage mit einem COP von 0,75 eingesetzt, ließe sich somit eine Kälteleistungszahl der Kaskade von $COP^{ges} = 1,09$ erzielen.

6.5 Vergleich Experiment und Auslegung

Über das ausgewählte knapp 12-stündige Experiment (Versuch Nr. 50, Tabelle A.6), bestehend aus 21 Halbzyklen und 20 internen Wärmerückgewinnungen, wurde insgesamt ein COP von 0,51 und ein COA von 0,86 erzielt, also Werte die höher sind als die des in Kapitel 6.4 ausgewählten und diskutierten einzelnen Zyklus. Dies liegt zum einen an der Streuung der Ergebnisse der einzelnen Zyklen. Zum anderen liegt es daran, dass im vorgestellten Zyklus die internen Wärmerückgewinnungen nach Strategie 1 (Kapitel 6.3.4) durchgeführt wurden, wie es bei solchen Anlagen üblich ist. Während des Experiments Nr. 50 wurden dagegen ca. 35 % aller IWR nach Strategie 2 durchgeführt, was zu einer Verbesserung insb. der Wärmeleistungszahl führt. Als TC für eine einstufige Lithiumbromid-Wasser-Anlage mit einem COP von 0,75 eingesetzt, ließe sich somit eine Kälteleistungszahl des Kaskadensystems von $COP^{ges} = 1,16$ erzielen.

Die Auslegung der Versuchsanlage ergab erheblich höhere Wert für die Leistungszahlen (siehe Spalte Nr. 3 in Tabelle 6 sowie Tabelle 16). Der Grund für die gegenüber der Auslegung niedrigeren Leistungszahlen liegt allerdings nicht wie zuerst zu vermuten wäre allein an den in Kapitel 6.3 beschriebenen ungünstigen Bedingungen der internen Wärmerückgewinnung.

In Tabelle 16 sind die Leistungszahlen COP und COA aus dem Experiment Nr. 50 den Leistungszahlen der Auslegung gegenübergestellt. Hierbei wird jeweils nochmals unterschieden zwischen der Phase eines Halbzyklus alleine (HZ) und der Phase eines Halbzyklus inklusive anschließender interner Wärmerückgewinnung (HZ + IWR). Ersteres berücksichtigt nur die während der Halbzyklen aufgrund des Austausches von Wasserstoff durch die Ab- und Desorptionsreaktionen umgesetzte Wärme einschließlich parasitärer Massen, also die tatsächlich an den Wärmetauschern zur Verfügung stehende Wärme. Letzteres berücksichtigt zusätzlich die während der Phase der IWR, also der Zeit des Umpumpens und anschließenden Aufheizens/Abkühlens der Reaktoren, an den Wärmetauschern zuzuführenden bzw. abzuführende Wärmemengen. Für die Auslegung wurde hierbei eine Rückwärmehzahl von $\phi = 40 \%$ und eine Dauer der IWR von 5 min angenommen. Bei den Experimenten verlängerte sich dagegen aufgrund der in Kapitel 6.3 dargelegten Gründe die für die einzelnen IWR benötigte Zeit auf ca. 13 min.

Das prozentuale Verhältnis der Leistungszahlen für einen Halbzyklus inklusive interner Wärmerückgewinnung und einen reinen Halbzyklus beträgt für das durchgeführte Experiment für den COP 61 %, für den COA 99 % und stimmt mit dem Verhältnis der Auslegung von 63 % für den COP bzw. 102 % für den COA annähernd überein. Der Grund für die Reduktion der gemessenen Leistungszahlen der Versuchsanlage im Vergleich zur Auslegung wird deutlich, wenn man die einzelnen Verhältnisse zwischen Experiment und Auslegung betrachtet. So beträgt der im Experiment erzielte COP nur ~ 72 % im Vergleich zur Auslegung, unabhängig ob mit oder ohne IWR. Beim COA beträgt diese Verhältnis ~ 91 %. Dies bedeutet, dass die Anlage bereits während der Halbzyklen schlechter ist.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Leistungszahlen aus Experiment und Auslegung

	COP			COA		
	HZ+IWR	HZ		HZ+IWR	HZ	
Experiment	0,51	0,84	61 %	0,86	0,87	99 %
Auslegung	0,73	1,15	63 %	0,97	0,95	102 %
Prozent	71 %	73 %		90 %	92 %	

In Tabelle 17 sind die über das gesamte Experiment gemittelten Wärmemengen Q_D , Q_H und Q_C mit derselben Unterteilung wie in Tabelle 16 dargestellt, d.h. jeweils für einen Halbzyklus bzw. einen Halbzyklus mit anschließender IWR. Die Wärmemengen der Auslegung sind der Tabelle A.4 entnommen. Aus den dargestellten Wärmemengen des Experiments, einer Halbzykluszeit von 15 min und einer Dauer der IWR von 13 min ergibt sich hierbei eine mittlere Kälteleistung der Anlage von 970 W, eine Nutzwärmeleistung von 1,63 kW und eine Antriebsleistung von 1,89 kW.

Da die bereitgestellte Kälte Q_C im Durchschnitt aller Halbzyklen des Experiments Nr. 50 mit ~ 1725 kJ in etwa mit der geplanten Kälteerzeugung (inkl. parasitärer Massen) von 1747 kJ übereinstimmt, liegt die Ursache für die deutlich höheren Leistungszahlen der Auslegung allein bei Hydrid A. So müssen bereits im Durchschnitt aller Halbzyklen mit ~ 2050 kJ etwa 135 % der geplanten Antriebswärme von ~ 1513 kJ (inkl. parasitärer Massen) zugeführt werden. Inklusive der internen Wärmerückgewinnung erhöht sich dieses Verhältnis auf ~ 139 % (~ 3180 kJ anstatt geplanter 2282 kJ).

Die deutlich höhere zuzuführende Antriebswärme Q_D wirkt sich nicht so stark auf die Wärmeleistungszahl COA aus, da die im Experiment abgeführte Nutzwärme Q_H ebenfalls über den Werten der Auslegung lag. So wurde allein in den Halbzyklen mit im Schnitt ~ 1790 kJ etwa 125% der Auslegungswärmemenge von 1435 kJ erreicht. Betrachtet man HZ + IWR, so bleibt dieses Verhältnis konstant (2750 zu 2204 kJ).

Tabelle 17: Gegenüberstellung der mittleren Wärme [kJ]

	Q_D		Q_H		Q_C	
	HZ+IWR	HZ	HZ+IWR	HZ	HZ+IWR	HZ
Experiment	3180	2050	2750	1790	1635	1725
Auslegung	2282	1513	2204	1435	1663	1747

Ursache für die deutlich höhere einzubringende Antriebswärme Q_D sind zum einen die Wärmeverluste aufgrund der hohen Temperatur, die bei der Auslegung nicht berücksichtigt wurden. Rohrleitungen, Fluidsammler, Ventile und Hochtemperaturreaktionsbetten wurden zwar zweifach mit Isoliermaterial ummantelt und zusätzlich beide Reaktoren A mit Aluminiumfolie umwickelt; Wärmeverluste konnten hierdurch jedoch nicht gänzlich vermieden werden. Zum anderen konnte bei Versuchen mit vier Reaktionsbetten die interne Wärmerückgewinnung nicht wie vorgesehen in 5 min durchgeführt werden, sondern verlängerte sich hauptsächlich aufgrund des Verhaltens des Nutzwärmermostats auf ~ 13 min. Hierbei musste zur Aufrechterhaltung des Temperaturniveaus im Hochtemperaturreaktor weiterhin Antriebswärme Q_D , auch zum Ausgleich von Wärmeverlusten, zugeführt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Durch den Einsatz von Kaskadensystemen zur Kälteerzeugung für die Klimatisierung lassen sich mit thermisch angetriebenen Sorptionsanlagen Leistungszahlen erreichen, die mit denen von herkömmlichen Kompressionskälteanlagen vergleichbar sind, wenn die Wirkungsgrade der Erzeugung der jeweiligen Antriebsenergie berücksichtigt werden. Betrachtet man z.B. eine elektrisch angetriebene Kompressionskälteanlage mit einer Leistungszahl von 3 und berücksichtigt den mittleren Kraftwerkswirkungsgrad der Stromerzeugung in Deutschland von ca. 40 %, so ergibt sich eine Gesamtkälteleistungszahl von 1,2. Diese Leistungszahlen lassen sich bereits mit einer zweistufigen Lithiumbromid-Wasser Kälteanlage mit einem COP von 1,25 und einem Wirkungsgrad der Antriebswärmebereitstellung von ~ 95 % erzielen. Durch Kopplungen verschiedener Sorptionsmaschinen mit unterschiedlichen Arbeitsstoffpaaren zu Kaskadensystemen können die Gesamtkälteleistungszahlen weiter erhöht werden. Metallhydridanlagen, obwohl periodisch betrieben, eignen sich hierbei für den Einsatz als 'topping cycle' sehr gut.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung verschiedener Anlagentypen für diesen Zweck diskutiert sowie das Betriebsverhalten einer daraus ausgewählten zweistufigen Metallhydridanlage untersucht. Diese ist in der Lage, gleichzeitig Kälte und Nutzwärme zu erzeugen. Die erzeugten Kältetemperaturen bewegen sich dabei bei einer Vorlauftemperatur von 16 °C im Bereich zwischen 4 °C zu Beginn und 13 °C zum Ende eines Halbzykluses. Die zum Antrieb eines nachgeschalteten 'bottoming cycle' abgegebene Nutzwärme lag auf einem Temperaturniveau zwischen 105 °C bzw. 97 °C bei Vorlauftemperaturen von 85 °C. Hiermit lässt sich z.B. eine einstufige Lithiumbromid-Wasser-Anlage betreiben, die bei einer Desorbtemperatur von 85 °C eine Antriebstemperatur von ~ 100 °C benötigt.

Das Ziel, Nutzwärme auf einem solchen Temperaturniveau bereitzustellen, dass damit eine zweistufige double-effect Lithiumbromid-Wasser-Anlage angetrieben werden kann, wurde nicht erreicht. Es war mit der Anlage nicht möglich, Nutzwärme bei 140 °C abzugeben ohne gleichzeitig die Vorlauftemperatur des gekoppelten, Kälte erzeugenden Reaktors bzw. dessen Kältetemperatur auf eine höhere Temperatur anzuheben.

Die zum Betrieb der Anlage gewählte Temperatur des Hochtemperaturthermostats von ~ 350 °C lag sehr hoch, sie ließ sich jedoch noch mit einem flüssigen Wärmeträger in einem drucklosen System realisieren. Da der für die Bereitstellung der Antriebswärme verwendete HT-Thermostat jedoch bei dieser Temperatur nicht störungsfrei betrieben werden konnte, musste seine Betriebstemperatur in den Experimenten um ca. 20 K abgesenkt werden. Da hierdurch die Reaktionstemperatur des zugehörigen gekoppelten Hydrids ebenfalls abgesenkt werden musste, kam es zu einer in der Praxis nicht zu realisierenden Wärmeabgabe bei 0 °C anstatt bei 20 °C (Kapitel 6.1).

Für die interne Wärmerückgewinnung wurden drei unterschiedliche Strategien untersucht. Mit einer dieser Strategien konnte die Anlage fast während der gesamten Dauer der internen Wärmerückgewinnung Nutzwärme abgeben, deren Temperaturniveau aufgrund der hohen Antriebstemperatur deutlich über dem der Halbzyklen lag. Für eine Kopplung mit einem kontinuierlich betriebenen 'bottoming cycle' ist dies von großem Vorteil, da somit ein zwischenschaltender Wärmespeicher von geringerer Größe sein muss oder sogar entfallen

kann. Die Durchführung einer internen Massenrückgewinnung mit anschließender Wärmerückgewinnung brachte im Vergleich zu einer reinen internen Wärmerückgewinnung keine Vorteile.

Die über die gesamte Dauer eines knapp 12-stündigen Experiments, bestehend aus 21 Halbzyklen und 20 Wärmerückgewinnungsphasen, ermittelten Leistungszahlen lagen bei 0,51 für die Kälteerzeugung und 0,86 für die Nutzwärmeerzeugung. Bei einer Halbzykluszeit von 15 min und einer Dauer der IWR von 13 min ergaben sich für die Anlage eine mittlere Kälteleistung von 970 W und eine Nutzwärmeleistung von 1,63 kW bei einer Antriebsleistung 1,89 kW. Als TC für eine einstufige Lithiumbromid-Wasser-Anlage mit einem COP von 0,75 eingesetzt, ließe sich somit eine Kälteleistungszahl des Kaskadensystems von $\text{COP}^{\text{ges}} = 1,16$ erzielen.

Der Grund für die geringen Nutzleistungen und Leistungszahlen liegt zum einen in einem erhöhten Antriebswärmebedarf während der Halbzyklen aufgrund von Wärmeverlusten. Zum anderen konnte bei Versuchen mit vier Reaktionsbetten die interne Wärmerückgewinnung nicht wie vorgesehen in 5 min durchgeführt werden, sondern verlängerte sich hauptsächlich aufgrund des Verhaltens des Nutzwärmethermostats auf ~ 13 min. Hierbei musste zur Aufrechterhaltung des Temperaturniveaus im Hochtemperaturreaktor weiterhin Antriebswärme, auch zum Ausgleich von Wärmeverlusten, zugeführt werden. Bei Versuchen mit zwei Reaktionsbetten konnte die interne Wärmerückgewinnung dagegen wie geplant in etwas mehr als 5 min realisiert werden.

Könnten durch verbesserte Wärmeisolation der Hochtemperaturseite die Wärmeverluste reduziert werden und wäre durch Verwendung geeigneter Hochtemperaturthermostate eine interne Wärmerückgewinnung in 5 min möglich, so würden sich (rechnerisch aus Versuch Nr. 50) Leistungszahlen von $\text{COP} = 0,73$ und $\text{COA} = 0,95$ ergeben. Diese Leistungszahlen entsprechen in etwa der Anlagenauslegung (siehe Tabelle 6). Mit einer so verbesserten Anlage ließe sich in Verbindung mit einer single-effect Lithiumbromid-Wasser-Anlage ($\text{COP} = 0,75$) eine Gesamtkälteleistungszahl eines Kaskadensystems von $\text{COP}^{\text{ges}} = 1,44$ erreichen, anstatt des COP^{ges} der beschriebenen Anlage von 1,16.

Könnte durch Auswahl von anderen Hydriden die Temperatur der Nutzwärmeabgabe auf $T_{\text{H}} = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ angehoben und somit eine double-effect Lithiumbromid-Wasser-Anlage mit einem COP von 1,25 als 'bottoming cycle' eingesetzt werden, ließe sich die Gesamtkälteleistungszahl weiter erhöhen auf $\text{COP}^{\text{ges}} = 1,92$. Somit sind ausgezeichnete Kälteleistungszahlen von Kaskadensystemen möglich, die jedoch den Einsatz komplexer Technik und einen hohen finanziellen Aufwand erfordern.

Die spezifische Kälteleistung der Anlage lag während des Experiments mit 4 Reaktionsbetten bei 21 W/kg Hydrid. Mit einer auf 5 min reduzierten Dauer der internen Wärmerückgewinnung und unter Vermeidung der Wärmeverluste wäre eine geringfügig höhere spezifische Kälteleistung von 22 W/kg Hydrid möglich. Optimierte Metallhydridreaktoren mit verbesserten Wärmetransportstrukturen weisen dagegen spezifische Kälteleistungen von bis zu 650 W/kg auf, Adsorptionsanlagen sogar von über 1 kW/kg [97]. Die im Experiment erreichte spezifische Kälteleistung stellt einen sehr niedrigen Wert dar, der für kommerziell genutzte Anlagen eine große Menge des teuren Metallhydrids erfordern würde.

7.2 Ausblick

Systemseitige Variations- und Verbesserungsmöglichkeiten:

Prinzipiell erlaubt der vorgestellte Anlagentyp vielfältige Variationsmöglichkeiten. So kann die Anlage durch einfache Ventilschaltung auch als einstufige Anlage betrieben werden. Hier lassen sich die zwei Kopplungen der Hydride A-B bzw. A-C realisieren. Erstere erlaubt bei gleichem Nutzwärme- und Kältetemperaturniveau eine deutlich reduzierte Antriebstemperatur. Letztere ermöglicht bei gleichem Antriebs- und Kältetemperaturniveau eine deutliche Anhebung der Nutzwärmetemperatur. Für beide Möglichkeiten reduziert sich jedoch die abgegebene Kälte um 50 %. Ein generelles Problem zweistufiger Metallhydridanlagen ist der Druckbereich, in dem alle drei Reaktorkopplungen realisiert werden. Wird die Druckdifferenz zwischen zwei gekoppelten Reaktoren groß genug gewählt, um eine ausreichende Reaktionsstärke bzw. Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Temperaturniveaus zu erhalten, so liegt der Druckbereich schnell über 100 bar. Dies wirkt sich in dem Sinne negativ auf die Anlage aus, dass die Wandstärken der Reaktionsbetten und Gasleitungen ansteigen und hierdurch die parasitären Massen vergrößert bzw. die Wärmeübertragung der Reaktionsbetten verschlechtert werden. Ist die Druckdifferenz zwischen zwei gekoppelten Reaktoren jedoch knapp gewählt, um den gesamten Druckbereich klein zu halten, kann dies zu nicht ausreichenden Reaktionsstärken und damit zu verlängerten Halbzykluszeiten führen. Dies konnte an der Anlage bei der Niederdruckkopplung zwischen den Hydriden B und A beobachtet werden. Variationen der Temperatur, bei der diese Kopplung abläuft, sind dabei nur schwer möglich, wenn z.B. die Temperatur von Hydrid A erhöht bzw. die Temperatur von Hydrid B abgesenkt werden soll.

Materialseitige Verbesserungsmöglichkeiten:

Für einen effizienteren Betrieb der Anlage werden Hydride mit verbesserten thermodynamischen Eigenschaften benötigt, insbesondere für Hydrid C, das eine starke Plateauanstiegung und eine große Hysterese besitzt. Bei flacherer Plateauanstiegung könnte während der Reaktion eine bessere Temperatur- und Leistungskonstanz erzielt werden. Hydrid A besitzt bei höheren Temperaturen ebenfalls eine große Hysterese. Dies führte besonders bei der internen Wärmerückgewinnung zu einer Erhöhung der einzubringenden Antriebswärme, da die Absorption bis weit über die 90 %-Absorptionsgerade stattfand, die Desorption jedoch auf der 90 %-Desorptionsgeraden begann.

Anlagentechnische Verbesserungsmöglichkeiten:

Die beschriebene Anlage wurde hinsichtlich ihrer Dimensionen groß ausgelegt. Dies erwies sich bei Aufbau und Reparaturen als sehr hilfreich. Für einen effizienten Betrieb der Anlage sollte sie jedoch so kompakt wie möglich dimensioniert sein, insbesondere die Gas- und Wärmeträgerleitungen. Das bei Reaktionsbetten dieser Konfiguration auftretende Problem der inhomogenen Umströmung des inneren Rohres mit Wärmeträger, das u.U. sogar zu Totzonen führen kann, resultierte in Abweichungen zwischen der Wärmeträgertemperatur im Ringspalt der einzelnen Reaktionsbetten und in den Fluidsammlern. Hierdurch wurde zum einen eine energetische Bilanzierung erschwert, zum anderen führte dies auch zu einem inhomogenen Temperatur- und Leistungsverhalten. Besonderer Wert muss auf die Isolierung der Hochtemperaturseite gelegt werden, da Wärmeverluste durch Konvektion und Strahlung die einzubringende Antriebswärme erhöhen und hierdurch die Leistungszahlen der Anlage deutlich verringert werden können.

Anhang

A.1 Periodensystem der Elementhydride

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
12.70% LiH -91 ca. 900°C Lithium	18.30% BeH₂ ca. 0 ab 220°C Beryllium											21.9% gasf. BH₃ 18 ab 100°C Bor	25.10% gasf. CH₄ -75 Kohlenstoff	17.80% NH₃ -46 Stickstoff	11.20% OH₂ -286 Sauerstoff	SP 19.50% FH₅ -300 Fluor
4.20% NaH -57 ca. 420°C Natrium	7.70% MgH₂ -74 ab 290°C Magnesium											10.10% AlH₃ -11 ca. 90°C Aluminium	12.60% gasf. SiH₄ 34 450°C Silicium	8.90% gasf. PH₃ -5 300°C Phosphor	5.90% gasf. SH₂ -21 Schwefel	2.80 %gasf. ClH -92 Chlor
2.50% KH -56 420°C Kalium	4.80% CaH₂ -184 ca. 1000°C Calcium	4.30% ScH₂ -135 > 800°C Scandium	4.00% TiH₂ -124 ca. 500°C Titan	3.80% VH_(1,2) > 600°C Vanadium	3.70% CrH_(1,2) Chrom	0.90% MnH_{0,5} -16 Mangan	Fe Eisen	Co Cobalt	1.70% NiH_{<1} -2 Nickel	1.60% CuH 21 < 20°C Kupfer	3.00% ZnH₂ > 0 25°C Zink	4.20% GaH₃ > 0 ca. 130 °C Gallium	5.30% gasf. GeH₄ 91 280°C Germanium	3.90% gasf. AsH₃ 66 300°C Arsen	2.50% gasf. SeH₂ 73 300°C Selen	1.25% gasf. BrH -36 Brom
1.20% RbH -55 364°C Rubidium	2.30% SrH₂ -177 675°C Strontium	3.30% YH_(2,3) -186 > 800°C Yttrium	2.20% ZrH₂ -163 Zirkonium	2.10% NbH_(1,2) Niob	Mo Molybdän	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	0.90% PdH_{<1} -10 Palladium	Ag Silber	1.80% CdH₂ > 0 -20°C Cadmium	2.60% InH₃ > 0 Indium	3.30% gasf. SnH₄ 163 -50°C Zinn	2.40% gasf. SbH₃ 145 150°C Antimon	1.55% gasf. TeH₂ 100 < 300°C Tellur	0.78% gasf. IH 26 300°C Iod
0.75% CsH -50 195°C Caesium	1.40% BaH₂ -172 ca. 1000°C Barium		1.10% HfH₂ -113 Hafnium	0.60% TaH Tantal	W Wolfram	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platin	Au Gold	1.00% HgH₂ > 0 -125°C Quecksilber	1.50% TlH₃ > 0 Thallium	1.90% PbH₄ > 278 Blei	1.4 % gasf. BiH₃ > 278 Bismut	PoH₂ < 278 Polonium	At Astat
		2.10% LaH_(2,3) -208 Lanthan	2.10% CeH_(2,3) -206 Cer	2.10% PrH_(2,3) -208 Praseodym	2.10% NdH_(2,3) -212 Neodymium	Pm Promethium	2.00% SmH_(2,3) -200 Samarium	1.31% EuH₂ Europium	1.90% GdH_(2,3) -196 Gadolinium	1.90% TbH_(2,3) -212 Terbium	1.80% DyH_(2,3) -220 Dysprosium	1.80% HoH_(2,3) -226 Holmium	1.19% ErH_(2,3) -224 Erbium	1.80% TmH_(2,3) -224 Thulium	1.15% YbH₂ -182 Ytterbium	1.70% LuH_(2,3) -208 Lutetium
		0.90% AcH_{<2} -148 Actinium	0.86% ThH₂ Thorium	1.30% PaH_{<3} Protactinium	1.30% UH_{<3} Uran	1.30% NpH_{<3} -146 Neptunium	1.30% PuH_{<3} -172 Plutonium	1.30% AmH_{<3} -190 Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lw Lawrencium

A	A: Wasserstoffgehalt [Gew.-%]
Symbol	B: Bildungsenthalpie [kJ/mol] bei 298 K
B	
C	C: Zersetzungstemperatur [°C] (bezogen auf 1 bar)
Name	

Salzartige Hydride
Metallartige Hydride 2 Indizes=2 Hydridphasen
Kovalente Hydride

Abbildung A.1: Periodensystem der Elementhydride [176]

A.2 Einfache Metallhydridanlagen
Tabelle A.1: Übliche Temperaturen und Leistungszahlen einfacher Metallhydridanlagen

Anlantentyp	T_C [°C]	T_M bzw. T_H [°C]	T_D [°C]	COP ¹⁾	COA ¹⁾
SS/SE II	10 ... 20	35 ... 45	150	~ 0,5	-
SS/SE II	5 ... 15	25 ... 35	110	0,7	-
SS/SE II	3	40	115	0,53	-
SS/SE II	-50	40	215	0,2	-
SS/SE I	5	40	150	0,57	1,4
SS/SE II	10	30	110	0,74	-
SS/SE I	5	70	220	0,44	1,4
SS/SE I	10	100	240	0,4	0,75
SS/DE	5 ... 10	35 ... 45 80 ... 100	240	~ 0,7	~ 0,7
SS/DE	5	70 / 215	370	0,74	1,7
DS/DE	7 ... 17	25 ... 35	135	~ 1,4	-
DS/DE	-10	40	220	0,56	-
DS/DE	10	30	160	1,2	-
DS/DE	10	40 ... 60	200	1,1	-
MHTW (7/2) ²⁾	5 ... 20	30 ... 60 35 ... 90	190 ... 250	0,81	1,6
MHTW (7/2)	0 ... 20	30 ... 60 70 ... 150	250 ... 350	0,45	0,7
MHTW (7/2)	-50	40	215	0,25	-
MHTW (10/5)	5 ... 20	35 ... 55 35 ... 75	195 ... 220	0,85	1,8
MHTW(10/5)	5	40	217	0,91	-
MHS (7/1)	5	30 70 ... 150	250 ... 350	0,65	0,6
MHS (7/1)	0 ... 15	30 ... 42 35 ... 90	190 ... 250	~ 1,0	1,5

¹⁾ Ohne Berücksichtigung der thermischen Massen/Wärmekapazitäten von Behälter, Wärmeleitstruktur, Wärmetauscher, Fluide. Rückwärmezahl $\phi = 40 \%$, auch für MH-Systeme.

²⁾ (7/2) Anzahl der Hydride in einem Reaktionsbett im HT-/NT-Kreislauf

A.3 Metallhydridanlagen als Bottoming Cycle in Kaskadensystemen

Tabelle A.2: Temperaturen und Leistungszahlen von ausgewählten Metallhydridanlagen als BC

Anlagentyp ¹⁾	Verwendete Metallhydride ²⁾	T _D [°C]	T _M [°C]	T _C [°C]	COP
SS/SE II ⁽¹⁰⁾	LaNi ₅ - C2	105	35	2	0,7
SS/SE II ⁽¹⁰⁾	LaNi _{4.85} Al _{0.15} - C5	115	35	2	0,65
SS/SE II ⁽¹⁰⁾	LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	95	35	2	0,68
SS/DE ^(11a)	LaNi _{4.7} Sn _{0.3} - C15 - C2	155	35	2	1,25
SS/DE ^(11a)	LaNi _{4.4} Al _{0.34} Mn _{0.26} - LaNi ₅ - C2	215	36	2	1,45
SS/DE ^(11a)	LaNi _{4.7} Sn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	185	35	2	1,2
DS/DE ^(11b)	LaNi _{4.75} Al _{0.25} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	165	36	2	1,1
DS/DE ^(11b)	C20 - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	195	36	2	1,2
2xSS/SE ^(13b)	LaNi _{4.3} Al _{0.4} Mn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	259	35	2	1,36
2xSS/SE ^(13b)	LaNi _{4.4} Al _{0.34} Mn _{0.26} - C15 - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	220	36	2	0,88
DS/TE ^(13c)	LaNi _{4.3} Al _{0.4} Mn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	250	35	2	1,6
DS/TE ^(13d)	Mg _{2.23} Ni - C20 - LaNi _{4.7} Sn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	420	36	2	1,26
SS/TE ^(13e)	LaNi _{3.9} Al _{0.65} Mn _{0.45} - LaNi _{4.3} Al _{0.4} Mn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C1	350	35	2	1,3
DS/QE ^(13f)	MgNi - LaNi _{4.3} Al _{0.4} Mn _{0.3} - LmNi _{4.85} Sn _{0.15} - C5 - C1	390	35	2	1,8

¹⁾ Werte in hochgestellten Klammern verweisen auf die Abbildung des jeweiligen Anlagentyps

²⁾ CX steht für Ti_{1-y}Zr_yV_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5} mit y=X/100

A.4 Metallhydridanlagen als Topping Cycle in Kaskadensystemen

Tabelle A.3: Temperaturen und Leistungszahlen von ausgewählten Metallhydridanlagen als TC

Anlagentyp ¹⁾	Verwendete Metallhydride ²⁾	T _D [°C]	T _H [°C]	T _M [°C]	T _C [°C]	COP	COA
SS/SE I ⁽¹⁰⁾	LaNi _{4,4} Al _{0,34} Mn _{0,26} - C2	205	127	35	2	0,64	0,9
SS/SE I ⁽¹⁰⁾	LaNi _{4,2} Al _{0,45} Mn _{0,35} - C2	245	150	36	2	0,55	0,84
SS/SE II ⁽¹⁰⁾	LaNi _{4,3} Al _{0,4} Mn _{0,3} - LmNi _{4,85} Sn _{0,15}	245	85	85	2	0,45	1,31
SS/DE ^(11a)	Mg _{2,23} Ni - LaNi _{4,7} Sn _{0,3} - C1	425	100	35	2	0,8	0,85
SS/DE ^(11a)	Mg _{2,23} Ni - LaNi _{4,1} Al _{0,52} Mn _{0,38} - C5	380	140	35	2	0,81	0,73
SS/DE ^(11a)	Mg(Ni) - LaNi _{4,1} Al _{0,52} Mn _{0,38} - LmNi _{4,85} Sn _{0,15}	355	100	35	2	0,89	0,8
DS/DE ^(11b)	LaNi _{4,2} Al _{0,46} Mn _{0,34} - LmNi _{4,85} Sn _{0,15} - C1	275	100	36	2	0,96	0,85
DS/DE ^(11b)	LaNi _{4,1} Al _{0,52} Mn _{0,38} - LmNi _{4,91} Sn _{0,15} - C1	330	140	36	2	0,86	0,80
TS/TE ^(13b)	Mg(Ni) - LaNi _{4,1} Al _{0,52} Mn _{0,38} - C5 - C2	404	150	40	2	0,77	0,8
TS/TE ^(13b)	Mg _{2,23} Ni - LaNi _{4,4} Al _{0,34} Mn _{0,26} - C15 - MmNi ₅	365	100	40	2	0,32	1,18
DS/TE ^(13d)	Mg(Ni) - LaNi _{4,2} Al _{0,46} Mn _{0,34} - LmNi _{4,85} Sn _{0,15} - C1	355	100	35	2	1,29	0,84
SS/TE ^(13e)	Mg(Ni)-LaNi _{4,2} Al _{0,45} Mn _{0,35} -LmNi _{4,48} Co _{0,1} Mn _{0,205} Al _{0,205} -C15-C10-C10	420	100/150 ³⁾	77	2	0,52	1,18
SS/TE ^(13e)	LaNi _{4,3} Al _{0,4} Mn _{0,3} - LaNi _{4,5} Al _{0,29} Mn _{0,21} - C15 - C2 - C2	382	100	36	2	0,46	1,07
SS/TE ^(13e)	Mg _{2,23} Ni - LaNi _{4,3} Al _{0,34} Mn _{0,26} - LaNi _{4,3} Al _{0,34} Mn _{0,26} - C15 - C5 - C5	380	100	35	2	0,57	0,96
SS/TE ^(13e)	LaNi _{3,9} Al _{0,65} Mn _{0,45} - LaNi _{4,3} Al _{0,4} Mn _{0,3} - LaNi _{4,7} Sn _{0,3} - C5 - C1 - C1	350	104/111 ³⁾	35	2	0,87	0,68

¹⁾ Werte in hochgestellten Klammern verweisen auf die Abbildung des jeweiligen Anlagentyps

²⁾ CX steht für Ti_{1-y}Zr_yV_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5} mit y=X/100

³⁾ Nutzwärmeabgabe auf zwei Temperaturniveaus

A.5 Konzentrations-Druck-Isothermen und van't-Hoff-Diagramm der verwendeten Metallhydride

112

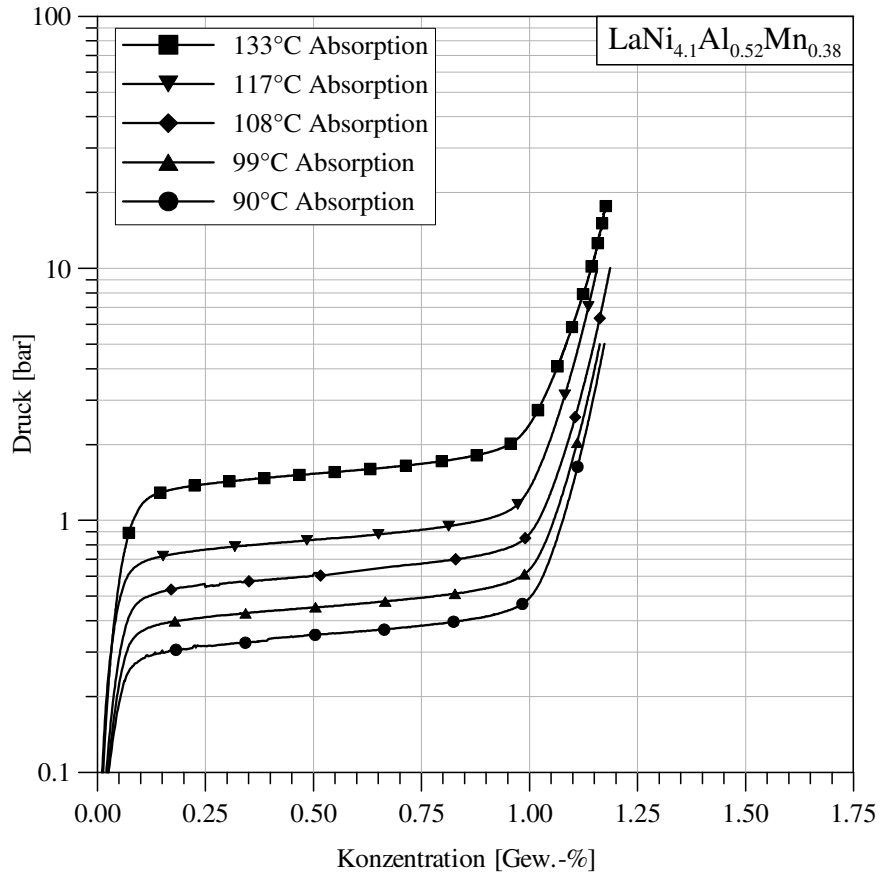
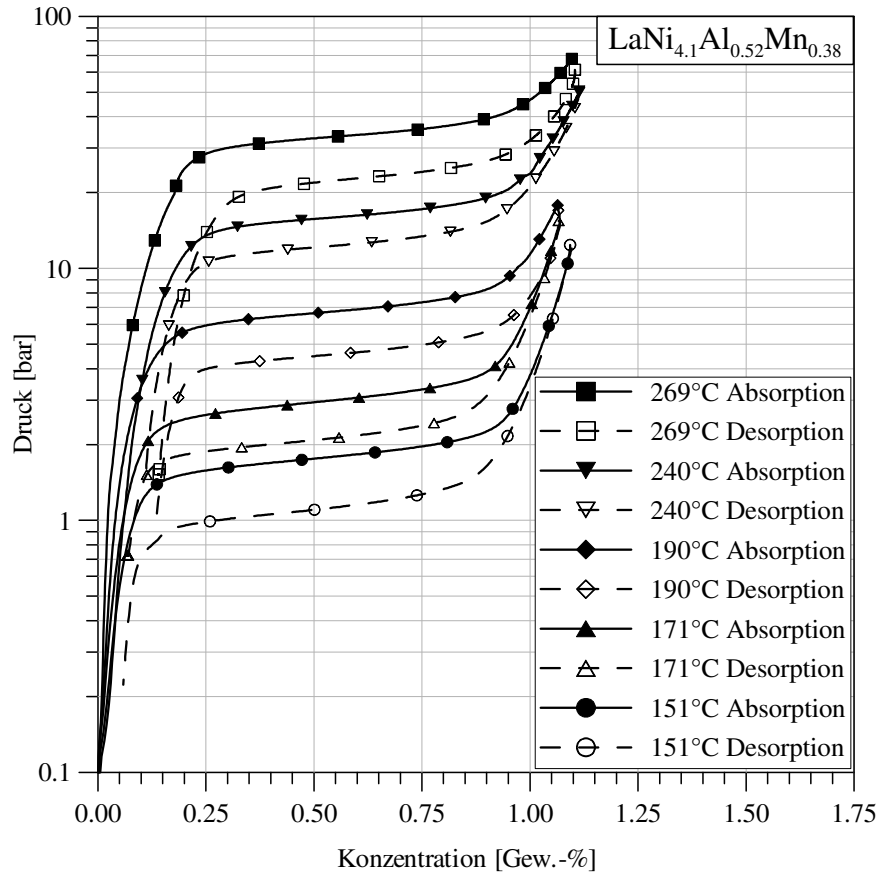


Abbildung A.2: KDI für Hydrid A bei unterschiedlichen Temperaturen

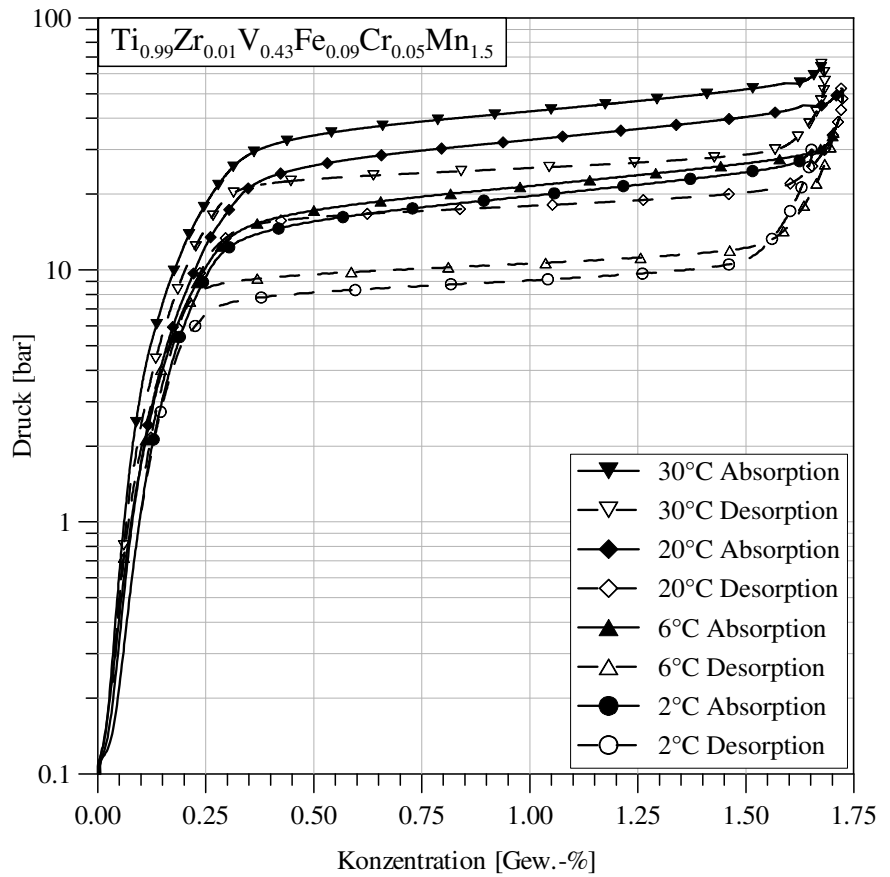
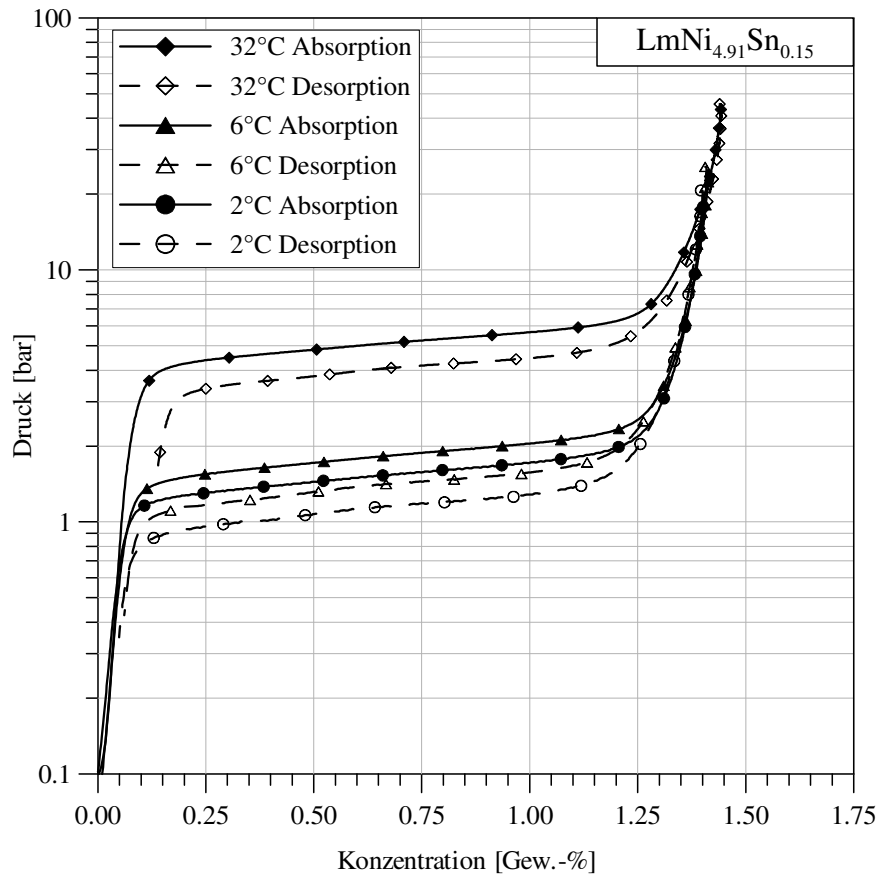


Abbildung A.3: KDI für Hydrid B (links) und Hydrid C (rechts)

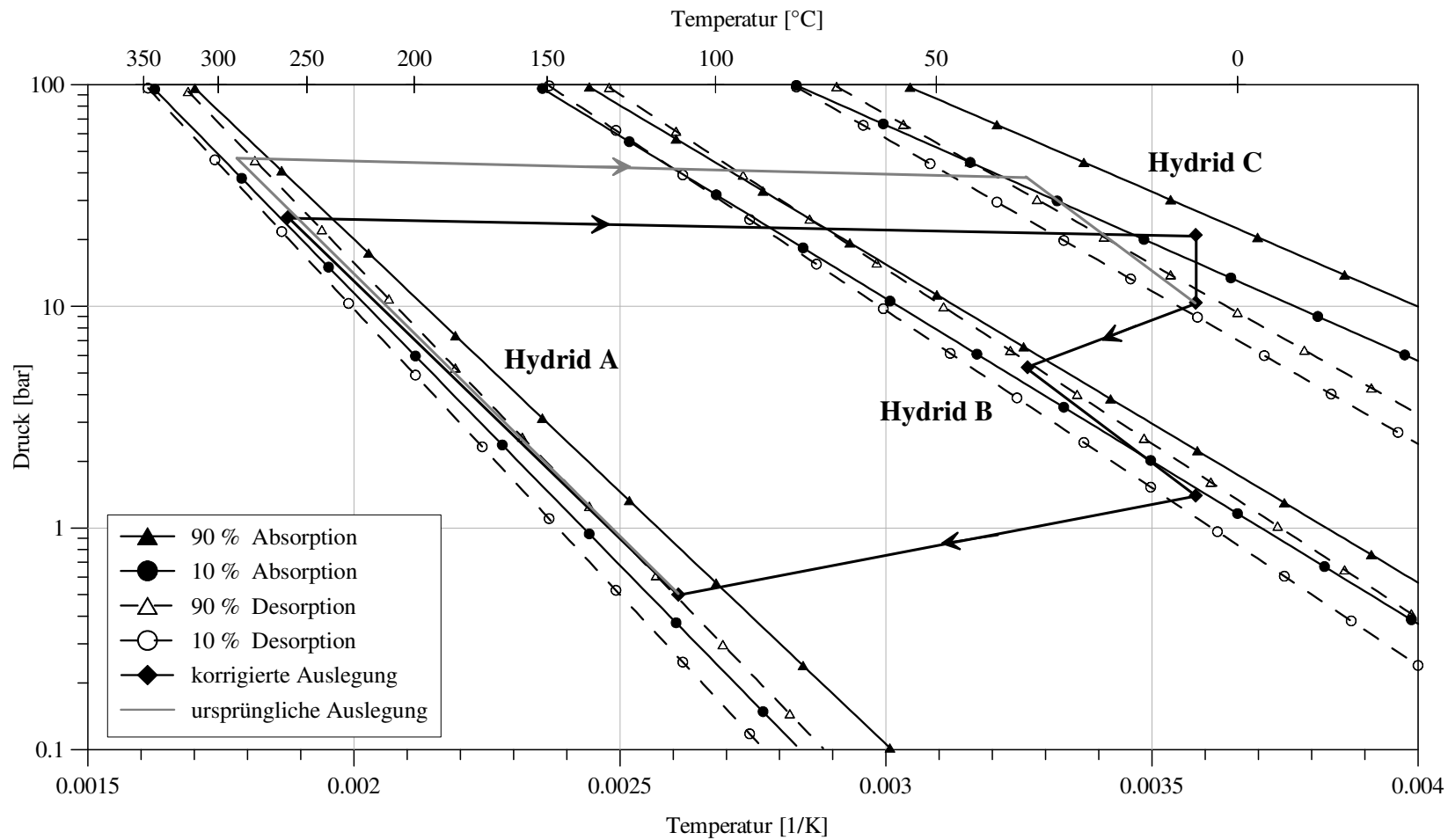


Abbildung A.4: Van't-Hoff-Diagramm der drei verwendeten Hydride und Kreisprozess der Auslegung

A.6 Auslegung eines Metallhydrid-Reaktionsbettes

A.6.1 Allgemeine Berechnung

Der von einem Metallhydrid bei der Absorption/Desorption von n Molekülen Wasserstoff in einem Halbzyklus abgegebene/aufgenommene Wärmestrom ergibt sich zu:

$$Q_{\text{MeH}} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot \Delta H}{\tau} \quad (\text{A.1})$$

Der vom Wärmeträger aufgenommene/abgegebene Wärmestrom lässt sich schreiben als:

$$Q_{\text{WT}} = m \cdot c_p \cdot \Delta T_{\text{WT}} \quad \text{mit} \quad \Delta T_{\text{WT}} = T'_{\text{WT}} - T''_{\text{WT}} \quad (\text{A.2})$$

Der im Reaktionsbett übertragene Wärmestrom ergibt sich aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten und der Wärme übertragenden Oberfläche zu:

$$Q_{\text{WU}} = k \cdot A \cdot \Delta T_{\text{WU}} \quad (\text{A.3})$$

Für die Forderung, dass der vom Metallhydrid absorbierte/desorbierte Wärmestrom vollständig vom/an den Wärmeträger übertragen wird, gilt:

$$Q_{\text{MeH}} = Q_{\text{WT}} = Q_{\text{WU}} \quad (\text{A.4})$$

Es gilt nun, in Abhängigkeit des durch Absorption/Desorption des Hydrids umgesetzten Wärmestroms und der gewünschten Wärmeträgertemperaturdifferenz im Reaktionsbett, den Massenstrom des Wärmeträgers und seine Ein- und Austrittstemperatur am Reaktionsbett zu bestimmen.

A.6.2 Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten

Für die Wärmeleitung lässt sich die mittlere wärmeübertragende Fläche A_m ganz allgemein schreiben als [177]:

$$\frac{1}{A_m} = \frac{1}{r_2 - r_1} \cdot \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{A(r)} dr \quad (\text{A.5})$$

Für einen Hohlzylinder ergibt sich die Fläche in Abhängigkeit des Radius zu:

$$A(r) = 2\pi lr \quad (\text{A.6})$$

und somit gilt:

$$A_m = \frac{A_2 - A_1}{\ln(A_2/A_1)} \quad (\text{A.7})$$

Nach [177] lässt sich der Wärmedurchgangskoeffizient k für die stationäre, eindimensionale Wärmeübertragung wie folgt berechnen:

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\alpha_a A_a} + \frac{s_W}{\lambda_W A_{m_W}} + \frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{s_{eff}}{\lambda_{eff} A_{m_{eff}}} \quad (A.8)$$

In Gleichung (A.8) ist A die Größe einer beliebigen Bezugsfläche. Wählt man die äußere Oberfläche des Innenrohres A_a als Bezug, so ergibt sich:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_a} + \frac{d_a \ln(d_a/d_i)}{2 \lambda_W} + \frac{d_a/d_i}{\alpha_i} + \frac{d_a \ln(d_i/d_{eff})}{2 \lambda_{eff}}} \quad (A.9)$$

mit dem effektiven Durchmesser d_{eff} (geometrische Schwerlinie zwischen Außendurchmesser des Sintermetall-Filterrohres und Innendurchmesser des Innenrohres). Zur Lösung von Gleichung (A.9) muss jetzt nur noch der sich bei gegebener Wärmeträgerströmung einstellende äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a bestimmt werden.

A.6.3 Berechnung des konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten

Für die Berechnung von Metallhydrid-Reaktionsbetten wird angenommen, dass die Wärmeübertragung vom Innenrohr an den Wärmeträger bei konstanter Wandtemperatur T_W und isoliertem Außenrohr stattfindet. Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient α für einen durchströmten Ringspalt lässt sich über die Nußelt-Zahl berechnen [178]. Die Stoffwerte sind dabei auf die mittlere Wärmeträgertemperatur $T_m = (T' + T'')/2$ zu beziehen.

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_h}{\lambda} \quad (A.10)$$

mit dem hydraulischen Durchmesser d_h eines Ringspalts:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U_{benetzt}} = d_a - d_i \quad (A.11)$$

Für thermisch und hydrodynamisch ausgebildete Laminarströmung ($Re < 2300$) im Ringspalt gilt für obige Annahmen folgende Näherungsgleichung [178]:

$$Nu_1 = 3,66 + 1,2 \cdot (d_i/d_a)^{-0,8} \quad (A.12)$$

Für thermischen Anlauf bei hydrodynamisch ausgebildeter Laminarströmung und für große Werte von $(Re Pr d_h / l)$ gilt [178]:

$$Nu_2 = f_g \cdot \sqrt[3]{Re \cdot Pr \cdot d_h / l} \quad (A.13)$$

mit dem Faktor f_g als:

$$f_g = 1,615 \left(1 + 0,14 \cdot (d_i/d_a)^{-0,8} \right) \quad (A.14)$$

Bei thermischem und hydrodynamischem Anlauf wird die Wärmeübertragung nach der Grenzschichttheorie berechnet. Für große Werte von $(\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot d_h / l)$ ergibt sich die Näherung zu:

$$\text{Nu}_3 = \left\{ \frac{2}{1 + 22 \cdot \text{Pr}} \right\}^{1/6} \cdot (\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot d_h / l)^{0,5} \quad (\text{A.15})$$

Die mittlere Nußelt-Zahl für eine ausgebildete Laminarströmung mit thermischem und hydrodynamischem Anlauf kann nun angegeben werden zu:

$$\text{Nu}_m = (\text{Nu}_1^3 + \text{Nu}_2^3 + \text{Nu}_3^3)^{1/3} \quad (\text{A.16})$$

In Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte gilt:

$$\text{Nu} = \text{Nu}_m \cdot \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_W} \right)^{0,11} \quad (\text{A.17})$$

A.6.4 Berechnung des Reaktionsbettes als Wärmetauscher

Zur Berechnung von Wärmeübertragern benutzt man häufig die mittlere bzw. logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_m , die man durch Integration der örtlichen Differenz der Wärmeträger-temperatur T_{WT} und der mittleren Reaktionsbetttemperatur T_{RB} über die gesamte Übertragungsfläche erhält [177].

$$\Delta T_m = \frac{T'_{WT} - T''_{WT}}{\ln \frac{T'_{WT} - T_{RB}}{T''_{WT} - T_{RB}}} \quad (\text{A.18})$$

Der im Reaktionsbett übertragene Wärmestrom lässt sich analog zu Gleichung (A.3) schreiben:

$$\dot{Q}_{WU} = k \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (\text{A.19})$$

Aus Gleichung (A.18) folgt mit der Definition für ΔT_{WT} aus Gleichung (A.2):

$$T'_{WT} = \frac{T_{RB} - (\Delta T_{WT} + T_{RB}) \cdot \exp(\Delta T_{WT} / \Delta T_m)}{1 - \exp(\Delta T_{WT} / \Delta T_m)} \quad (\text{A.20})$$

Für jedes iterativ angenommene ΔT_{WT} ergibt sich aus Gleichung (A.2) ein Wärmeträgermassenstrom. Aus diesem lässt sich die Reynolds-Zahl, und somit nach dem in Kapitel A.6.3 dargestellten Vorgehen der Wärmeübergangskoeffizient α_a bestimmen. Aus Gleichung (A.8) ergibt sich mit den anderen, experimentell ermittelten bzw. aus der Literatur übernommenen, Wärmeübertragungskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten ein kA -Wert; aus diesem lässt sich über Gleichung (A.19) die logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_m bestimmen. Mit Gleichung (A.20) lässt sich schließlich die Eintritts- und somit auch die Austrittstemperatur des Reaktionsbettes berechnen, so dass die Bedingung aus Gleichung (A.4) erfüllt ist.

A.7 Auslegungsdaten der zweistufigen Versuchsanlage
Tabelle A.4: Korrigierte Auslegungsdaten der zweistufigen Versuchsanlage

Hydride			A2 (Abs.)	A1 (Des.)	B1 (Abs.)	B2 (Des.)	C1 (Abs.)	C2 (Des.)
Masse Hydrid	kg	pro RB	1,960	1,960	1,850	1,850	1,800	1,800
Dichte Hydrid	kg/l	pro RB	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Volumenfüllung	%	RB	60,1	60,1	56,7	56,7	55,1	55,1
spez. Wärmekapazität	J/kgK	Hydrid	500	500	500	500	500	500
Reaktionsenthalpie	J/mol	Hydrid	46112	48638	28002	30124	20118	25982
Reaktionsentropie	J/K mol	Hydrid	114,6	118,1	105,4	110,6	97,4	112,6
Speicherfähigkeit	Gew.%	maximal	1,20	1,20	1,45	1,45	1,65	1,65
Speicherfähigkeit	Gew.%	technisch	0,90	0,80	1,15	1,15	1,30	1,30
Speicherfähigkeit	Gew.%	machbar	0,80	0,80	0,85	0,85	0,87	0,87
Masse H2	g	pro RB	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7
Molmenge H2	mol	pro RB	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Halbzykluszeit	min		15					
Q	kJ	pro RB	359	378	218	235	156	202
P	W	pro RB	399	420	243	261	174	224
Masse H2	g	gesamt	62,7	62,7	62,9	62,9	62,6	62,6
Q	kJ	gesamt	1435	1513	874	940	625	807
P	W	gesamt	1594	1681	971	1044	695	897
Reaktionsbetten								
Massenstrom WT	g/s	pro RB	12,9	14,3	9,1	11,1	14,4	8,0
Volumenstrom WT	l/min	pro RB	0,8	1,0	0,5	0,6	0,8	0,5
Massenstrom WT	g/s	gesamt	51,4	57,2	36,6	44,4	57,6	32,1
Volumenstrom WT	l/min	gesamt	3,1	3,9	2,1	2,6	3,3	1,9
Wärmeträger								
Dichte	kg/m ³	Wärmeträger	980	873	1030	1040	1036	1040
spez. Wärmekapazität	J/kgK	Wärmeträger	1884	2443	3887	3839	3866	3839
kinem. Viskosität	mm ² /s	Wärmeträger	3,10	0,48	1,35	3,96	1,97	3,96
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	Wärmeträger	0,12	0,10	0,53	0,51	0,52	0,51
Prandtl-Zahl		Wärmeträger	48,2	10,2	10,2	31,0	15,2	31,0
nach VDI 6. Auflage [178]								
Strömungsgeschw. WT	m/s	pro RB	0,135	0,168	0,091	0,110	0,143	0,079
Reynolds-Zahl			87	709	135	55	145	40
RePr dh / l			9,57	16,57	3,15	3,92	5,04	2,83
Nu1			4,92	4,92	4,92	4,92	4,92	4,92
fg			1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85
Nu2			3,92	4,71	2,71	2,92	3,17	2,62
Nu3			1,09	1,85	0,81	0,75	0,96	0,64
Nußelt-Zahl			5,66	6,13	5,19	5,25	5,34	5,16
α aussen	W/m ² K		336	303	1375	1338	1382	1316
α innen [86,169]	W/m ² K		2000					
λ w	W/mK		13					
λ eff	W/mK		8					
kA	W/K		19,2	17,9	40,8	40,4	40,9	40,1
k	W/m ² K		234,8	218,4	497,8	492,9	498,7	489,8
NTU			0,8	0,5	1,1	0,9	0,7	1,3
T' (Eintritt)	°C	Wärmeträger	80,0	290,0	23,0	16,0	0,0	16,0
T'' (Austritt)	°C	Wärmeträger	96,4	278,0	29,8	9,9	3,1	8,7
Interne Wärmerückgewinnung								
Masse (ohne Hydrid)	kg	RB	1,277	1,277	1,225	1,225	1,223	1,223
spez. Wärmekapazität ¹⁾	J/kgK	Rohr	500	500	500	500	500	500
Zeit IWR	min		5					
φ IWR			0,4					
Q IWR	kJ	pro RB	192	192	-6	-6	-15	-15
Q IWR	kJ	gesamt	769	769	-26	-26	-58	-58
Q Halbzyklus+IWR	kJ	gesamt	2204	2282	848	914	567	749
P Halbzyklus+IWR	W	pro RB	459	475	177	190	118	156
P Halbzyklus+IWR	W	gesamt	1836	1902	707	762	473	624

¹⁾ Übernommen aus [168]

A.8 Spezifikationen der verwendeten Bauteile und Geräte

Reaktionsbetten

Sintermetall-Filterrohre:

GKN Sinter Metals Filters GmbH, Radevormwald

Nahtlose Filterrohre, Qualität SIKA-R1/S aus CrNi-Stahl (1.4404), Filterfeinheit 1µm absolut, $d_a = 6\text{mm}$, $d_i = 3\text{mm}$

Äußeres Rohr:

Dockweiler GmbH, Oststeinbeck

Nahtlos kaltgezogenes Rohr VSR 80, gerade gerichtet, 1.4404-m (nach DIN 17548: blankgeglüht), Toleranzen D4/T3 (gem. DIN 2462), $d_a = 35 \times 1,5 \text{ mm}$

Inneres Rohr (Druckbehälter):

Dockweiler GmbH, Oststeinbeck

Nahtlos kaltgezogenes Rohr, 1.4571-h (nach DIN 17548: blankgebeizt), Toleranzen D3/T3 (gem. DIN 2462), $d_a = 30 \times 1,5 \text{ mm}$

Endkappen:

Am Institut gefertigt, warmgewalzter gebeizter Flachstahl 1.4571, 35 x 10 mm, DIN 1017 Blatt 2, Carl Später Vertriebsgesellschaft mbH, Stuttgart

Drahtwendeln:

F. Jakob, Edelstahl Spezialdraht GmbH, Plettenburg

Aus Stahl 1.4301, $d_a = 0,8 \text{ m}$

Aluminiumschäume:

ERG Materials and Aerospace Corporation, Oakland, USA

Duocel Al-Schaum aus 6101-F, 10 PPI (pores per inch), 8 % Volumenerfüllung, $d_a = 27,5\text{mm}$ +/- 0,5, $d_i = 8,5 \text{ mm}$ +/- 0,5, $l = 50 \text{ mm}$ +/- 1

Fluidleitungen

Gasleitung:

Dockweiler GmbH, Oststeinbeck

Nahtlos kaltgezogenes Rohr, gerade gerichtet, außen frei von Quer- und Längsrillen, 1.4404-m (nach DIN 17548: blankgeglüht), Toleranzen D4/T3 (gem. DIN 2462), $d_a = 12,7 \times 1,22 \text{ mm}$

Niedertemperatur-Wärmeträgerleitung:

Serto Jacob GmbH, Fuldabrück

Kupfer-weich, $d_a = 10 \times 1 \text{ mm}$ und $d_a = 6 \times 1 \text{ mm}$

Hochtemperatur-Wärmeträgerleitung:

Serto Jacob GmbH, Fuldabrück

1.4571 nahtlos, frei von Quer- und Längsriffen, $d_a = 10 \times 1 \text{ mm}$ und $d_a = 6 \times 1 \text{ mm}$

Armaturen

Niedertemperatur-Reaktionsbett-Fluidventile:

Serto Jacob GmbH, Fuldabrück

16x Messing Regulier-Eckventile SO 4.6121L-6-6

Hochtemperatur-Reaktionsbett-Fluidventile:

Otto Vögeli Industriearmaturen GmbH, Philippsburg

8x Edelstahl Nadelventile DN4, Anschlüsse G1/8“, PN100, T bis 350°C.

Niedertemperatur-Fluidventile:

Otto Vögeli Industriearmaturen GmbH, Philippsburg

28x Messing 2/2-Wege-Ventile Typ A 6359/1002/7003, $d_i = 10\text{mm}$, Anschlüsse G3/8“,
T = -10 ... 80 °C, p = 0 ... 16 bar

Hochtemperatur-Fluidventile:

Otto Vögeli Industriearmaturen GmbH, Philippsburg

14x Edelstahl 2/2-Wege-Ventile Typ 2/640-23-1000-7555-DT, $d_i = 12\text{ mm}$, Anschlüsse G 1/2“, T = -40 ... 350 °C, p = 0 ... 16 bar

Gasventile

B.E.S.T. Ventil+Fitting GmbH, Stuttgart

6x SS-8BG-VCR-3D, pneumatisches Faltenbalgventil, T = -21 ... 315 °C, $p_{\text{max}} = 68\text{ bar}$

16x SS-1RS8, Nadelventil, T = -54 ... 232 °C, $p_{\text{max}} = 345\text{ bar}$

8x SS-DSS4, Faltenbalgventil, T = -75 ... 120 °C, $p_{\text{max}} = 240\text{ bar}$

Elektropneumatische Ventile:

Festo AG & Co. KG, Esslingen

6x 3/2-Wege-Ventil, Serie D902, Typ 9982, Nennweite 4 mm

C. Bürkert GmbH und Co. KG, Ingelfingen

12x 4/2-Wege-Ventil, Typ 0470, Nennweite 4 mm

Pumpen

Niedertemperaturpumpen:

J.H. Bornemann GmbH, Obernkirchen

4x Exzentrerschneckenpumpe, Typ E2L 164 mit DS-Getriebe Motor Typ SK01-80 S/4 von Getriebebau Nord und Frequenzumrichter SK550/1 FCV von Nordac, T = -5 ... 40 °C, Fördermenge 2 ... 11 l/min, Drehzahl 75 ... 393 1/min, Förderleistung 0,1 ... 0,2 kW, Motorleistung 0,55 kW

Hochtemperaturpumpen:

Maag Pump Systems, Textron GmbH, Kassel

2x Zahnradpumpe, Typ 28/28, mit Motor Typ 1LA7 073-4AB16-ZA11 von Siemens und Frequenzumrichter 8211 von Lenze, T = 0 ... 150°C bzw. 0 ... 330 °C, Fördermenge 5 ... 20 l/min, Drehzahl 774 ... 2250 l/min, Förderleistung 0,02 ... 0,08 kW, Motorleistung 0,37 kW

Wärmetauscher

Plattenwärmetauscher:

Wilchwitzer Thermo-Technik GmbH, Nobitz-Wilchwitz

4x gelöteter Kupfer-Plattenwärmetauscher, WP2-50 (Niedertemperatur)

Alpha Laval GmbH, Mainz

1x gelöteter Kupfer-Plattenwärmetauscher, CB25-12L

1x gelöteter Kupfer-Plattenwärmetauscher, CB26-50H

Thermostate/Kryostate

Thermostat1:

Fa. Haake GmbH, Karlsruhe

Typ N2 T, T = -50 ... 40 °C, Temperaturkonstanz +/- 0,1 °C, Heizleistung 2 kW, Kühlleistung 1,3 kW (-10 °C)

Thermostat2 und 3:

Fa. Haake GmbH, Karlsruhe

Typ N2 R digital, T = -25 ... 150 °C, Temperaturkonstanz +/- 0,1 °C, Heizleistung 2 kW, Kühlleistung 400 W/750 W (-10 °C/20 °C)

Thermostat4:

Fa. Haake GmbH, Karlsruhe

Typ N8 C41, T = -40 ... 140 °C, Temperaturkonstanz +/- 0,01 °C, Heizleistung 2 kW, Kühlleistung 750 W/1,0 kW (0 °C/20 °C)

Thermostat5:

Lauda Dr. R. Wobser GmbH + Co. KG, Lauda-Königshofen

Hochtemperaturthermostat USH 400 mit geregelter Kühler MVH, T = 20 ... 400 °C, Temperaturkonstanz +/- 0,02 ... 0,1 °C, Heizleistung 3 kW, Kühlleistung 1,0 kW/6 kW (80 °C/300 °C)

Thermostat6:

Fa. Haake GmbH, Karlsruhe

Hochtemperaturthermostat HT 400, T = 70 ... 400 °C, Temperaturkonstanz +/- 2 °C, Heizleistung 3,3 kW

Messtechnik

Gasdurchflussmesser Nr.1:

Teledyne Hastings Instruments, Hampton, USA

Hastings HFM 201, Messbereich 0 ... 100 l/min H₂, T = 0 ... 50 °C, p_{max} = 100 bar, Genauigkeit (Linearität+Wiederholgenauigkeit+Hysterese) < +/- 1,3 % vom Messbereich (FS), Temperaturfaktor < +/- 0,05 %/°C (FS) bei T = 15 ... 45 °C

Gasdurchflussmesser Nr.2:

Teledyne Hastings Instruments, Hampton, USA

Hastings STH-50 KPR, Messbereich 0 ... 50 l/min Luft, T = 0 ... 50 °C, p_{max} = 100 bar, Genauigkeit (Linearität+Wiederholgenauigkeit+Hysterese) < +/- 2 % vom Messbereich (FS), Temperaturkompensation +/- 1 % ... 3 % (FS) bei T = 0 ... 50 °C

Gasdurchflussmesser Nr.3:

Brooks Instruments B.V., Niederlande

Brooks 5812N, Messbereich 0 ... 200 l/min Wasserstoff, T = 0 ... 65 °C, p_{max} = 100 bar, Genauigkeit (Linearität+Wiederholgenauigkeit+Hysterese) < +/- 1,2 % vom Messbereich (FS), Temperaturkompensation bei T = 0 ... 65 °C

Wärmeträgerdurchflussmesser:

Krohne Messtechnik GmbH + Co. KG, Duisburg

4x Magnetisch-Induktiver-Durchflussmesser, IFS 6000 F/6, p_{max} = 10 bar, T_{max} = 140 °C, Messbereich 2 ... 11 l/min, DN 10, PN 40

2x Schwebekörper-Durchflussmesser, H250, p_{max} = 10 bar, T_{max} = 150 °C bzw. 300 °C, Messbereich 5 ... 20 l/min, DN 25, PN 40

Thermoelemente:

Thermocoax, GmbH, Hamburg

Mantelthermoelement Typ K (NiCr/NiAl), TKA 15/10 mit TM Messstelle, T = -200 ... 1000 °C, Genauigkeit +/- 1,5 K (unkalibriert)

Druckaufnehmer:

Keller AG für Druckmesstechnik, Winterthur, Schweiz

3x Piezoresistive Absolutdruckaufnehmer Typ PAA-15 HTC / 8748-50, $p_{\max} = 50$ bar, Genauigkeitsklasse (Linearität+Wiederholgenauigkeit+Hysterese) = 0,5 % vom Messbereich (FS), Temperaturkompensation 0 ... 170 °C

7x Piezoresistive Absolutdruckaufnehmer Typ PAA-14-100, $p_{\max} = 100$ bar, Genauigkeitsklasse (Linearität+Wiederholgenauigkeit+Hysterese) = 2 % vom Messbereich (FS), Temperaturkompensation 0 ... 80 °C

Isolierung

Niedertemperatur-Isolierung:

Frigotechnik Handels-GmbH, Gerlingen

AF/Armaflex-Schläuche, Klasse B1, verschiedene Durchmesser

Hochtemperatur-Isolierung:

Firma Karger GmbH, Frankfurt a.M.

Zetex-Isolierbänder (asbestfreies Textilgewebe aus hochtexturiertem Garn auf Silikat-Basis (Siliziumoxid)), T = -73 ... 600 °C, Breite 20 mm, s = 3,2 mm, $\lambda = 0,05 \dots 0,01$ W/mK bei T = 38 ... 360 °C

A.9 Messtellenplan

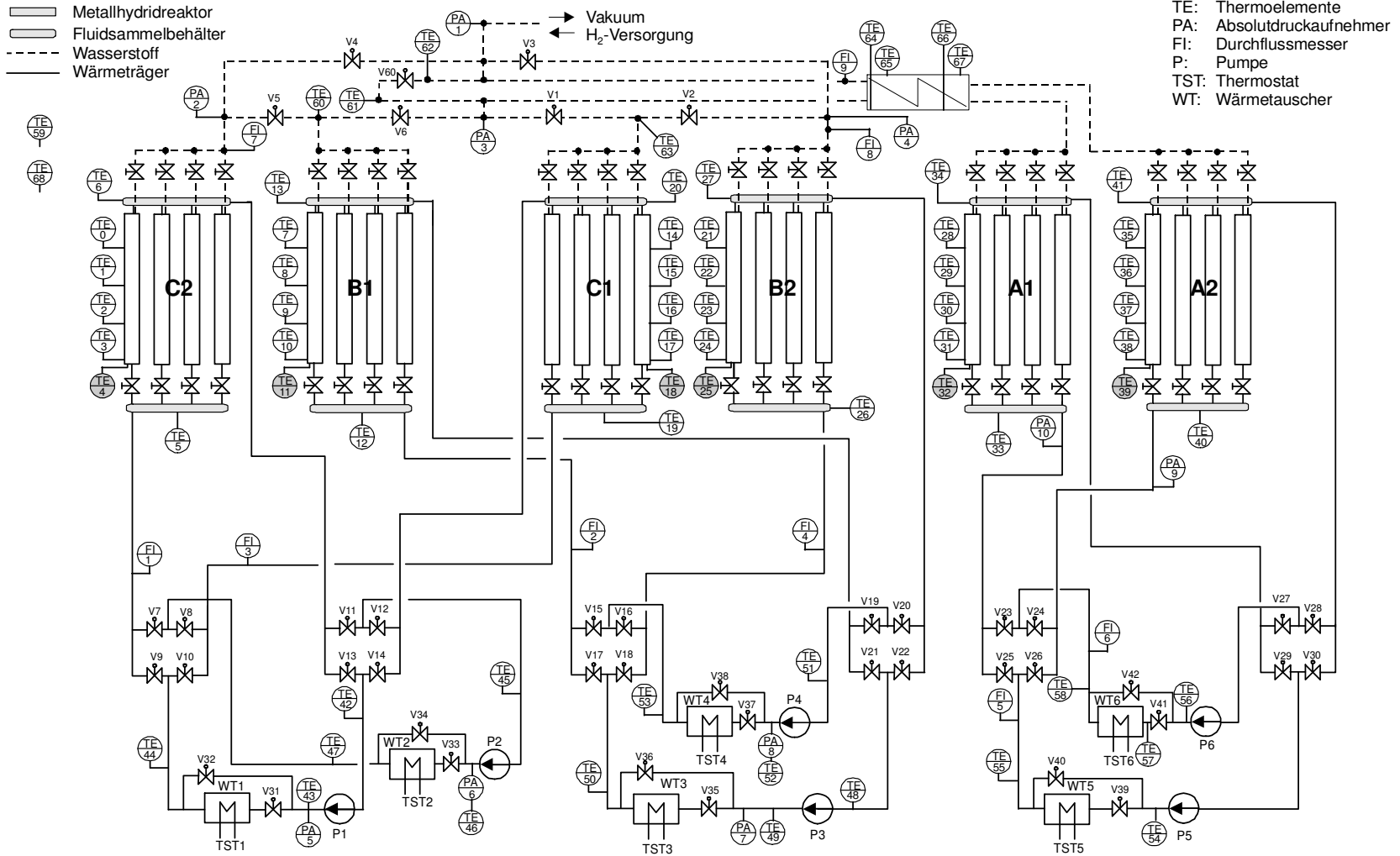


Abbildung A.5: Messtellenplan

A.10 Die Schaltzustände der Anlage

Tabelle A.5: Die Schaltzustände während der vier Phasen eines Gesamtzykluses

	1.HZ	1.IWR	2.HZ	2.IWR
Gaskreis				
Kopplungen	A1 - C1 C2 - B1 B2 - A2		A2 - C2 C1 - B2 B1 - A1	
Ventile offen	V1 V3 V5		V2 V4 V6	
Wärmeträgerkreis A				
zugeschaltete Thermostate	A1: TST6 A2: TST5		A1: TST5 A2: TST6	
Ventile offen	V23 V26 V27 V30 V39 V41	V24 V25 V27 V30 V40 V42	V24 V25 V28 V29 V39 V41	V23 V26 V28 V29 V40 V42
Wärmeträgerkreis B				
zugeschaltete Thermostate	B1: TST4 B2: TST3		B1: TST3 B2: TST4	
Ventile offen	V15 V18 V19 V22 V35 V37	V16 V17 V19 V22 V36 V38	V16 V17 V20 V21 V35 V37	V15 V18 V20 V21 V36 V38
Wärmeträgerkreis C				
zugeschaltete Thermostate	C1: TST1 C2: TST2		C1: TST2 C2: TST1	
Ventile offen	V7 V10 V11 V14 V31 V33	V8 V9 V11 V14 V32 V34	V8 V9 V12 V13 V31 V33	V7 V10 V12 V13 V32 V34

A.11 Versuchsübersicht

Tabelle A.6: Übersicht über die Experimente

Lfd Nr.	Thermostatttemperaturen für die Reaktoren						Anzahl Zyklen	Bemerkung
	A des	A abs	B abs	B des	C abs	C des		
1	variierend							Vorversuch
2								Vorversuch
3								Vorversuch
4	300				25		0.5	Kopplung A-C
5		120		16			0.5	Kopplung B-A
6		100		14			0.5	Kopplung B-A
7		125		16			0.5	Kopplung B-A
8			25/20/20			8/10/8	0.5	Kopplung C-B
9			29			5	0.5	Kopplung C-B
10			29			5	0.5	Kopplung C-B
11		110		12			0.5	Kopplung B-A
12		110/95		12/14			0.5	Kopplung B-A
13			24			12.3	0.5	Kopplung C-B
14		120		20			0.5	Kopplung B-A
15	330				20		0.5	Kopplung A-C
16	330				25		0.5	Kopplung A-C
17			20			12	0.5	Kopplung C-B
18		110		20			0.5	Kopplung B-A
19	320	100	30	16	22	2	1	
20	320	85	20	16	12	12	1	
21	330	90	20	16	12	12	4	
22	330	75	20	16	6	12	7	
23		65	18	16		12	0.5	Einzelkopplung
24	330				2		0.5	Kopplung A-C
25	330	65	18	16	2	12	0.5	Einzelkopplung
26	330	75	18	16	2	8	1	
27	330	85	25	16	2	12	4	
28	330	85	20	18	2	12	2	
29	330	75	20	14	2	12	3	
30	330	65	20	14	2	12	3	
31	330	75	25	16	2	14	4	
32	330	85	20	16	2	14	3	
33	330	85	25	16	2	16	6	
34	330	85	25	16	2	16	3	
35	330	85	25	16	2	16	4	
36	330	85	23	16	2	14	3	
37	330	75	23	16.2	0	14.4	6	
38	330	75	20	16.1	-2	16.4	5	Anfahren
39	330	75	20	16	0	16	5	
40	330	75	23	16.2	0	16.5	7	Anfahren
41	330	75	23	16.2	0.5	16.5	5	
42	330	75	23	16.2	0	16.5	7	
44	330	80	23	16.2	0	16.5	5	2Bett
45	330	78	23	16.2	0	16.5	4	2Bett
46	330	80	23	16.2	0	16.5	9	2Bett
47	330	75	23	16.2	0	16.5	7	
48	330	75	23	16.2	0	16.5	5	Anfahren
49	330	75	23	16.2	0	16.5	5	Anfahren
50	330	75	23	16.2	0	16.5	11	

A.12 Versuchsbedingungen des ausgewählten Gesamtzykluses

Tabelle A.7: Versuchsbedingungen des Gesamtzykluses (Versuch Nr. 50, Tabelle A.6)

Hydrid	A		B		C	
Reaktor	A1	A2	B1	B2	C1	C2
1.Halbzyklus (Dauer 930 s)						
Reaktion	Des	Abs	Abs	Des	Abs	Des
TST-Temperatur [°C]	330	75	23	16,2	0	16,5
Druckaufnehmer	PA3	PA1/4	PA2	PA1/4	PA3	PA2
Startdruck vor HZ [bar]	65,0	0,2		8,3		33,4
Startdruck im HZ [bar]	24,6	1,2	8,4	1,2	24,6	8,4
Enddruck [bar]	23,2	1,2	11,7	1,2	23,2	11,7
1.IWR Strategie 1 (Dauer 735 s)						
Druckaufnehmer	PA3	PA1		PA4		PA2
Startdruck [bar]	23,3	1,1		1,2		11,7
Enddruck [bar]	0,06	50,6		2,5		10,7
2.Halbzyklus (Dauer 915 s)						
Reaktion	Abs	Des	Des	Abs	Des	Abs
TST-Temperatur [°C]	75	330	16,2	23	16,5	0
Druckaufnehmer	PA3	PA1/2	PA3	PA4	PA4	PA1/2
Startdruck im HZ [bar]	1,5	22,2	1,5	8,4	8,4	22,2
Enddruck [bar]	1,2	21,5	1,2	12,5	12,5	21,5
2.IWR Strategie 1 (Dauer 795 s)						
Druckaufnehmer	PA3	PA1		PA4		PA2
Startdruck [bar]	0,9	20,6		12,5		21,5
Enddruck [bar]	62,7	0,1		8,0		31,4

Literaturverzeichnis

- [1] Henken-Mellies, F.: Welchen Beitrag können die regenerativen Energien zur Stromerzeugung leisten?, *VGB PowerTech*, 8 (2001), Editorial.
- [2] Landesinitiative Zukunftsenergien NRW: Wasserstoff, Nachhaltige Energie - stationär, mobil, 1. Auflage, 2001.
- [3] Meadows, D.: Die Grenzen des Wachstums, Bericht des Club of Rome zur Lage der Menschheit, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart, 16. Auflage, 1994.
- [4] Meadows, D. et al.: Die neuen Grenzen des Wachstums, Rowohlt Verlag GmbH, Hamburg, 1994.
- [5] Weltklima - Vor uns die Sintflut, *GEO*, Nr.7 (Juli 2001), S.108-138, Verlag Gruner und Jahr AG+Co., Hamburg.
- [6] Informationen zur politischen Bildung 219: Umwelt, Hrsg. Bundeszentrale für politische Bildung, Bonn, 1990.
- [7] Informationen zur politischen Bildung 234: Energie, Hrsg. Bundeszentrale für politische Bildung, Bonn, 1992.
- [8] Ozonloch so groß wie nie, *VDI nachrichten*, Nr.41 (13.10.00), S.39, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- [9] Sparen und neuer Energiemix sollen das Klima retten, *Die Welt* (24.03.95), S.8, Axel Springer Verlag AG, Berlin.
- [10] Rätselhafte Energieperspektiven, *VDI nachrichten*, Nr.37 (14.09.01), S.29, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- [11] Stromeinspeisegesetz wird novelliert, *Stromthemen*, Nr.2 (Februar 2000), S.2, Hrsg. Informationszentrale der Elektrizitätswirtschaft e.V., Frankfurt a.M.
- [12] Die Energieeinsparverordnung EnEV, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2001, <http://www.bmwi.de>.
- [13] Verständigung auf Atomkompromiss, *Stromthemen*, Nr.7 (Juli 2000), S.1-3, Hrsg. Informationszentrale der Elektrizitätswirtschaft e.V., Frankfurt a.M.
- [14] Effizientere Kohle-Kraftwerke, *VDI nachrichten*, Nr.43 (23.10.98), S.29, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- [15] Energieeffizienz stagniert auf breiter Front, *VDI nachrichten*, Nr.17 (28.04.00), S.21, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- [16] Energie für Deutschland: 10 Thesen zur deutschen Energiepolitik, Deutsches Nationales Komitee des Weltenergieates, Düsseldorf, 2001, <http://www.energie-welt-dnk.de>.
- [17] Brundtland, G.H.: Unsere gemeinsame Zukunft - Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung, Hrsg. V. Hauff, Eggenkamp-Verlag, Greven, 1987.
- [18] Marchetti, C.: Primary Energy Substitutions Models: On the Interactions between Energy and Society, *Technol. Forecasting, Soc. Change*, 10 (1977), S.345-356.
- [19] Winter, C.-J.: Die Energie der Zukunft heißt Sonnenenergie, Droemer Knauer, München, 1993.
- [20] Wasserstoff der Energieträger des 21. Jahrhunderts, MH Gruppe, Festkörperphysik, Physik Department, Universität Fribourg, Schweiz, 2001, <http://www.unifr.ch/physics/fk>.
- [21] Winter, C.-J., Nitsch, J. (Hrsg.): Wasserstoff als Energieträger, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1989.

- [22] Bockris, J., Justi, E.: Wasserstoff: Energie für alle Zeiten, Udo Pfriemer, Wiesbaden, 1988.
- [23] Beghi, G. (Hrsg.): Hydrogen - Energy Vector of the Future, Graham&Trotman, London, 1983.
- [24] Wagner, U.: Perspektiven einer Wasserstoffenergiewirtschaft, ZAE Symposium, 24.11.1997, München.
- [25] Reilly, J.J.: Metal Hydride Technology, U.S. Department of Energy, Contract EY76-C-02-0016, Washington, USA, 1979.
- [26] Buchner, H.: Energiespeicherung in Metallhydriden, Springer-Verlag, Wien, 1982.
- [27] Sandrock, G.D., Suda, S.: Applications, in L. Schlapbach (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol.67, Springer-Verlag, Berlin, 1992, Kap.5.
- [28] Gruen, D.M. et al.: Metal Hydrides as Chemical Heat Pumps, *Solar Energy*, 21 (1978), S.153-156.
- [29] Gruen, D.M. et al.: Enhancement of Low Grade Heat via the HYCSOS Chemical Heat Pump, 2nd Miami Int. Conf. on Alternative Energy Sources, Miami Beach, USA, 1979.
- [30] Suda, S., Kobayashi, N.: Evaluating Metal Hydride Energy Conversion Systems, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Miami Beach, USA, 1981.
- [31] Alefeld G.: Metal Hydride Heat Pumps as Topping Process for Power Generation, 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zürich, Schweiz, 1978.
- [32] Tuscher, E. et al.: Dynamic Hydrogen Sorption and its Influence on Metal Hydride Heat Pump Operation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984), S.783-797.
- [33] Groll, M. et al.: Metal Hydride Devices for Environmentally Clean Energy Technologies, 9th World Hydrogen Energy Conf., Paris, Frankreich, 1992.
- [34] Klein, H.-P., Groll, M.: Thermisch angetriebene Hochleistungs-Sorptionswärmepumpen, Tagung Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, Fachausschuss Thermodynamik VDI-GET und Landesinitiative Nordrhein-Westfalen, Bochum, 2001, in VDI-Berichte 1594, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001.
- [35] Groll, M., Nonnenmacher, A.: Chemical Heat Pumps/Heat Transformers for Upgrading of Waste Heat in Industrial Processes, 1st IEA Conf. on New Energy Conservation Technologies, Berlin, 1981.
- [36] Schröter, W. et al.: Chemie, 14. Auflage, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1980.
- [37] Müller, W.M. et al.: Metal Hydrides, Academic Press, New York, London, 1968.
- [38] Sastri, M.V.C. et al.: Metal Hydrides: Fundamentals and Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [39] Sandrock, G.D.: A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View, *J. Alloys and Compounds*, 293-295 (1999), S.877-888.
- [40] Nonnenmacher, A., Heine, D.: Die Verwendung von Metallhydriden zur Wasserstoff- und Wärmespeicherung - Auswahlkriterien, Speichersysteme, Technischer Fortschrittsbericht 5TF-303-79, IKE, Universität Stuttgart, 1979.
- [41] Alefeld, G., Voelkl, J.: Hydrogen in Metals II, Springer-Verlag, Wien, New York, 1978.
- [42] Züttel, A.: Metalle - Eine Einführung in die Grundlagen, Vorlesungsmanuskript, Physik Department, Universität Fribourg, Schweiz, 2001.
- [43] Züttel, A.: Metallhydride - Einführung, Vorlesungsmanuskript, Physik Department, Universität Fribourg, Schweiz, 2001.
- [44] Wanner, M.: Untersuchung des Langzeitverhaltens der thermodynamischen Stabilität von Metallhydriden, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.

- [45] Fromm, E.: Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures, Springer Series in Surface Sciences, Vol.36, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [46] Graham, T.: On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 156 (1866), S.399-439.
- [47] Libowitz, G.G., Blank, Z.: The System Zirconium-Nickel and Hydrogen, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), S.76-87.
- [48] Vucht, J.H.N. van, et al.: Reversible Room-Temperature Absorption of Large Quantities of Hydrogen by Intermetallic Compounds, *Philips Research Reports*, 25 (1970), S.133-141.
- [49] Mal, H.H. et al.: Hydrogen Absorption in LaNi₅ and Related Compounds: Experimental Observations and their Explanation, *J. Less-Common Met.*, 35 (1974), S.65-76.
- [50] Reilly, J.J.: Wiswall, R.: The Formation and Properties of Iron-Titanium-Hydride, *Inorg. Chem.*, 13 (1974), S.218-222.
- [51] Schlapbach, L.: Surface Properties and Activation, in L. Schlapbach (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol.67, Springer-Verlag, Berlin, 1992, Kap.2.
- [52] Bernauer, O.: Metallhydridtechnik, VDI-Bericht 602, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987.
- [53] Fukai, Y.: The Metal-Hydrogen System - Basic Bulk Properties, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1993.
- [54] Hanneken, J.W.: Hydrogen in Metals and other Materials: A Comprehensive Reference to Books, Bibliographies, Workshops and Conferences, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999), S.1005-1026.
- [55] Westlake, D.G.: Hydrides of Intermetallic Compounds: A Review of Stabilities, Stoichiometries and Preferred Hydrogen Sites, *J. Less-Common Met.*, 91 (1983), S.1-20.
- [56] Reilly, J.J., Sandrock, G.D., Hydrogen Storage in Metal Hydrides, *Scientific American*, 242/5118 (1980), S.98-104.
- [57] Gérard, N., Ono, S.: Hydride Formation and Decomposition Kinetics, in L. Schlapbach (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics, Vol.67, Springer-Verlag, Berlin, 1992, Kap.4.
- [58] Friedlmeier, G.: Charakterisierung von Hochtemperatur-Metallhydriden auf Magnesium-Basis, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Nr. 466, VDI-Verlag, Düsseldorf 1997.
- [59] Hörz, G.: Kinetik und Mechanismen, in E. Fromm, E. Gebhardt (Hrsg.): Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, 1976, Kap.B.
- [60] Lennard-Jones, J.: Process of Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 28 (1932), S.333-359.
- [61] Friedlmeier, G. et al.: How to Measure Pressure-Concentration-Isotherms Representative for Technical Applications, *Z. Phys. Chem.*, 183 (1994), S.185-195.
- [62] Schaaf, M.: Untersuchungen zum Phänomen der dynamischen Konzentrations-Druck-Isothermen bei Metallhydriden, Diplomarbeit, IKE, Universität Stuttgart, 1992.
- [63] Kapischke, J., Hapke, J.: Measurement of the Pressure-Composition Isotherms of High-Temperature and Low-Temperature Metal Hydrides, *Experimental and Fluid Science*, 9 (1994), S.337-344.
- [64] Groll, M. et al.: Dynamic Pressure-Concentration-Isotherms and their Impact on Metal Hydride Machine Design, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications, Stuttgart, 1988.

- [65] Flanagan, T., Oates, W.: Thermodynamics of Intermetallic Compound-Hydrogen Systems, in L. Schlapbach (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, Vol.63, Springer-Verlag, Berlin, 1988, Kap.3.
- [66] Nonnenmacher, A., Groll, M.: Cyclic Stability and Thermal Conductance of Metal-Hydride/Aluminium-Compacts, Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides, Toba, Japan, 1982.
- [67] Wanner, M. et al.: Thermodynamic and Structural Changes of various Intermetallic Compounds during Extended Cycling in Closed Systems, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Les Diablerets, Schweiz, 1996.
- [68] Friedlmeier, G. et al.: Cyclic Stability of Various Application-Relevant Metal Hydrides, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995), S.880-887.
- [69] Bogdanovic, B., Spliethoff, B.: Active MgH₂-Mg Systems for Hydrogen Storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987), S.863-873.
- [70] Wang, X.-L., Suda, S.: Stability and Tolerance to Impurities of the Fluorinated Surface of Hydrogen-Absorbing Alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 227 (1995), S.58-62.
- [71] Wang, X.-L., Suda, S.: Surface Characteristics of Fluorinated Hydriding Alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 231 (1995), S.380-386.
- [72] Sakashita, M. et al.: Fluorination Mechanism and its Effect on the Electrochemical Properties of Metal Hydrides, *J. Alloys and Compounds*, 253-254 (1997), S.500-505.
- [73] Uchida, H.-H. et al.: Improvement of H₂ Absorption of LaNi₅ by LiOH Pretreatment, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999), S.879-883.
- [74] Manchester, F., Khatamian, D.: Mechanism for Activation of Intermetallic Hydrogen Absorbers, *Mat. Sci. Forum*, 31 (1988), S.261-285.
- [75] Sandrock, G.D.: The Interrelations among Composition, Microstructure, and Hydriding Behaviour for Alloys based on the Intermetallic Compound FeTi, BNL-Report 352410S, Brookhaven Nat. Lab., Upton, USA, 1976, S.11-13.
- [76] Kallweit, J.: Effektive Wärmeleitfähigkeit von Metallhydrid-Materialien zur Speicherung von Wasserstoff, Dissertation, Universität Stuttgart, 1991.
- [77] Dantzer, P.: Metal Hydride Technology - A Critical Review, in H. Wipf (Hrsg.): Hydrogen in Metals III, Properties and Applications, Topics in Applied Physics, Vol.73, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997, Kap.7.
- [78] Martin, M. et al.: Absorption and Desorption Kinetics of Hydrogen Storage Alloys, *J. Alloys and Compounds*, 238 (1996), S.193-201.
- [79] Mintz, M. Bloch, J.: Evaluation of the Kinetics and Mechanism of Hydriding Reactions, *Prog. Solid State Chem.*, 16 (1985), S.163-194.
- [80] Flanagan, T.: Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption, in A. Andresen, A. Maeland (Hrsg.): Hydrides for Energy Storage, Pergamon, Oxford, 1978, S.135-150.
- [81] Goodell, P.D., Sandrock, G.D.: Kinetic and Dynamic Aspects of Rechargeable Metal Hydrides, *J. Less-Common Met.*, 73 (1980), S.135-142.
- [82] Gommel, C.: Messungen zur Kinetik der Wasserstoffaufnahme von LaNi_{4.7}Al_{0.3} und Mg(Ni) und Modellrechnungen zur Reaktionskinetik von Hydridspeichermaterialien, Diplomarbeit, IKE, Universität Stuttgart, 1993.
- [83] Supper, W. et al.: Reaction Kinetics in Metal Hydride Reaction Beds with Improved Heat and Mass Transfer, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984), S.279-286.
- [84] Groll, M. et al.: Heat and Mass Transfer Limitations in Metal Hydride Reaction Beds, Int. Symp. on Hydrogen Systems, Peking, China, 1985.
- [85] Werner, R. et al.: Untersuchungen zur technischen Reaktionskinetik von Metallhydrid-Reaktionsbetten, Jahreskolloquium 1991 des SFB 270 „Energieträger Wasserstoff“, Mai 1991, Stuttgart, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.

- [86] Isselhorst, A.: Dynamik gekoppelter Metallhydrid-Reaktionsbetten, VDI-Fortschrittberichte, Reihe 6, Nr.306, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [87] Haller, U.: Untersuchung des Wärme und Stofftransports in Metallhydrid-Reaktionsbetten, VDI-Fortschrittberichte, Reihe 6, Nr.214, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988.
- [88] Nakagawa, T. et al.: Numerical Analysis of Heat and Mass Transfer Characteristics in the Metal Hydride Bed, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000), S.339-350.
- [89] Tuscher, E. Weinzierl, P.: Dynamic Behaviour of Simple Hydride Bed Devices, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984), S.329-339.
- [90] Lloyd, G. et al.: Transitional Reactor Dynamics affecting Optimization of a Heat-Driven Metal Hydride Refrigerator, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 41/3 (1998), S.513-527.
- [91] Harder, C.: Characterization of Mass Transfer and Heat Transfer Parameters of Non Consolidated and Consolidated Composites, Studienarbeit, IKE, Universität Stuttgart, 1995.
- [92] Straßburger, K.: Wärmetransformation und thermische Energiespeicherung durch das aktive MgH_2/Mg -System, Dissertation, Universität Essen, 1992.
- [93] Argabright, T.A.: Heat/Mass Flow Enhancement Design for a Metal Hydride Assembly, Final Report, Brookhaven National Laboratory, Upton, USA, 1985.
- [94] Suda, S., Komazaki, Y.: The Effective Thermal Conductivity of a Metal Hydride Bed Packed in a Multiple-Waved Sheet Metal Structure, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991), S.1130-1137.
- [95] Ron, M. et al.: Preparation and Properties of Porous Metal Hydride Compacts, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980), S.445-448.
- [96] Rodríguez Sánchez, A., et. al: Expanded Graphite as Heat Transfer Matrix in Metal Hydride Beds, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003), S.515-527.
- [97] Groll, M.: Reaction Beds for Dry Sorption Machines, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13/4 (1993), S.341-346.
- [98] Povel, R.: Hydrogen Drive in Field Testing, 5th World Hydrogen Energy Conference, Toronto, Kanada, 1984.
- [99] Sandrock, G.D.: Metal Hydride Technology - Fundamentals and Applications, Jahreskolloquium 1991 des SFB 270 „Energieträger Wasserstoff“, Mai 1991, Stuttgart, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [100] Töpler, J., Feucht, K.: Results of a Test Fleet with Metal Hydride Motor Cars, *Z. Phys. Chem. NF*, 164 (1989), S.1451-1461.
- [101] Libowitz, G.G.: Metal Hydrides for Thermal Energy Storage, Proc. of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., ASME, New York, USA, 1974.
- [102] Bogdanovic, B., Spliethoff, B.: The Magnesium Hydride System for Heat Storage and Cooling, *Z. Phys. Chem. NF*, 164 (1989), S.1497-1508.
- [103] Steiner, D. et al.: Development of a Solar Cooking/Cooling Unit with a Thermochemical Energy Storage based on Metal Hydrides, 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, 1996.
- [104] Wierse, M. et al.: Entwicklung und Untersuchung von Hochtemperaturwärmespeichern, VDI-Fachtagung: Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, Essen, 1995, VDI-Berichte 1182, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [105] Wierse, M.: Thermochemische Energiespeicher auf Magnesiumhydridbasis für eine kleine Solarenergierstation, VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr.463, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001.

- [106] Sheridan, J.J. et al.: Hydrogen Separation from Mixed Gas Streams using Reversible Metal Hydrides, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983), S.447-455.
- [107] Wenzl, H., Klatt K.H.: The Use of FeTi-Hydride for the Production and Storage of Suprapure Hydrogen, in A. Andresen, A.J. Maeland (Hrsg.): Hydrides for Energy Storage, Pergamon Press, Oxford, 1978, S.323-327.
- [108] Wenzl, H.: FeTi and Lithium Hydrides: Properties and Applications for Hydrogen Generation and Storage, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980), S.351-361.
- [109] Buchner, H.: Das Wasserstoff-Hydrid-Energie-Konzept, *Chemie-Technik*, 7 (1978), S.371-377.
- [110] Wiswall, R.H., Reilly, J.J.: Inverse Hydrogen Isotope Effects in some Metal Hydride Systems, *Inorg. Chem.*, 11 (1972), S.1691-1702.
- [111] Rijswick, M.H.J. van: Metal Hydride Electrodes for Electrochemical Energy Storage, Proc. Metal Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norwegen, 1977, S.261-267.
- [112] Hünemörder, W.: Entwicklung und Simulation einer mobilen, trockenen Absorptionskälteanlage unter Nutzung von Motorabwärme, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [113] Eder, W., Moser, F.: Die Wärmepumpe in der Verfahrenstechnik, Springer-Verlag, Wien, New York, 1979.
- [114] Cube, H.L. von, Steimle, F.: Wärmepumpen - Grundlagen und Praxis, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1978.
- [115] Bjurström, H., Raldow, W.: The Absorption Process for Heating, Cooling and Energy Storage - An Historical Survey, *Energy Research*, 5 (1981), S.43-59.
- [116] Kruse, H.: Alternative Kälteprozesse unter Umweltschutz-Gesichtspunkten, DKV-Statusbericht Nr. 3, Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein, 1989.
- [117] Nesselmann, K.: Zur Theorie der Wärmetransformation, Mitteilung aus dem Elektromotorenwerk der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Siemensstadt, 2. Sept. 1932.
- [118] Groll, M., Isselhorst, A.: Metal Hydride Machines for Generation of Heat and Cold, Symp. on Solid Sorption Refrigeration, Paris, Frankreich, 1992.
- [119] Kirn, H., Hadenfeldt, A.: Wärmepumpen, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1976.
- [120] Frank, A. et al.: Anwendung der Wärmepumpe in Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft, in H. Kern (Hrsg.): Wärmepumpen, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1984, Band 7.
- [121] International Energy Agency, IEA Heat Pump Centre, www.heatpumpcentre.org, 2000.
- [122] Altenkirch, E.: Reversible Absorptionsmaschinen, *Z. Ges. Kälteindustrie*, 1913, S.1-9.
- [123] Niebergall, W.: Sorptions-Kältemaschinen, in R. Plank (Hrsg.): Handbuch der Kältetechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1959, Band 7.
- [124] Ziegler, F. et al.: Energieeinsparung und Umweltschutz: Absorptionswärmepumpe, Broschüre des ZAE Bayern, Abt.1, Garching, 1994.
- [125] Herold, K.E. et al.: Absorption Chillers and Heat Pumps, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [126] Loewer, H. (Hrsg.): Absorptionswärmepumpen, in H. Kirn (Hrsg.): Wärmepumpen, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 1987, Band 6.
- [127] Levine, I.N.: Physical Chemistry, 4. Auflage, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [128] Krischer, O., Kast, W.: Trocknungstechnik, in O. Krischer, W. Kast: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1992, Band 1.
- [129] Wongsuwan, W. et al.: A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications, *Appl. Thermal Eng.*, 21 (2001), S.1489-1519.

- [130] Meunier, F.: Solid Sorption Heat Powered Cycles for Cooling and Heat Pumping Applications, *Appl. Thermal Eng.*, 18 (1998), S.715-729.
- [131] Srivastava, N.C., Eames, I.W.: A Review of Adsorbents and Adsorbates in Solid-Vapour Adsorption Heat Pump Systems, *Appl. Thermal Eng.*, 18 (1998), S.707-714.
- [132] Nonnenmacher, A.: Experimentelle Untersuchungen von Metall-Wasserstoff-Reaktionen und Reaktionsbetten hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in Wärmetransformatoren, Dissertation, Universität Stuttgart, 1983.
- [133] Alefeld, G., Radermacher, R.: Heat Conversion Systems, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [134] Rogdakis, E.D., Antonopoulus, K.A.: Effect of the Interface Heat Exchanger in Composite $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ Absorption-Refrigeration Systems, *Heat Recovery Systems & CHP*, 11/6 (1991), S.495-504.
- [135] Lamp, P., Ziegler, F.: Comparison of Different Liquid and Solid Sorptions Systems with Respect to Low Temperature Driving Heat, Int. AB-Sorption Heat Pump Conf., Montreal, Kanada, 1996.
- [136] Istria, S. et al.: Energetic Analysis, Application Field and Performance of a New Thermochemical Sorption Cycle: The Multisalt System, *Appl. Thermal Eng.*, 16/11 (1996), S.875-889
- [137] Spinner, B.: Changes in Research and Development Objectives for Closed Solid-Sorption Systems, Int. AB-Sorption Heat Pump Conf., Montreal, Kanada, 1996.
- [138] Cacciola, G., Restuccia, G.: Progress on Adsorption Heat Pumps, *Heat Recovery Systems & CHP*, 14/4 (1994), S.409-420.
- [139] Critoph, R.E.: Performance Limitations of Adsorption Cycles for Solar Cooling, *Solar Energy*, 41/1 (1998), S.21-31.
- [140] Neveu, P., Castaing, J.: Solid-Gas Chemical Heat Pumps: Field of Application and Performance of the Internal Heat of Reaction Recovery Process, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13/3 (1993), S.233-251.
- [141] Sorin, M. et al.: Synthesis of Single Effect Solid-Gas Thermochemical Refrigerators, *Chemical Engineering Research and Design - Transactions of the Institute of Chemical Engineers - Part A*, 78/5 (2000), S.795-802.
- [142] Groll, M. et al.: Periodically Operating Dry Sorption Machines based on Metal-Hydrogen Reactions, Int. VDI-Seminar on ORC-HP-Technology, Zürich, Schweiz, 1984.
- [143] Groll, M. et al.: Metal Hydride Devices for Environmentally Clean Energy Technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19/6 (1994), S.507-515.
- [144] Nonnenmacher, A., Groll, M.: Chemical Heat Storage and Heat Transformation using Reversible Solid-Gas Reactions, Int. Conf. on Energy Storage, Brighton, UK, 1981.
- [145] Groll, M. et al.: Herstellung und Untersuchung neuartiger und optimierter hydridbildender Materialien zur effektiven Wasserstoffspeicherung, Abschlussbericht des SFB 270 „Wasserstoff als Energieträger“, Dezember 1998, Stuttgart, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [146] Gruen, D.M. et al.: HYCSOS: A Chemical Heat Pump and Energy Conversion System based on Metal Hydrides, Argonne National Lab., ANL77-39, Argonne, USA, 1977.
- [147] Groll, M. et al.: Evaluation of Concepts for Metal Hydride Air-Conditioning Systems for Cars, Int. AB-Sorption Heat Pump Conf., Montreal, Kanada, 1996.
- [148] Meunier, F. et al.: Comparison of Sorption Systems based on Second Law Analysis, Int. AB-Sorption Heat Pump Conf., Montreal, Kanada, 1996.
- [149] Pons, M. et al.: Thermodynamic based Comparison of Sorption Systems for Cooling and Heat Pumping, *Int. J. Refrigeration*, 22 (1999), S.5-17.

- [150] Stitou, D. et al.: Development and Comparison of Advanced Cascading Cycles Coupling a Solid/Gas Thermochemical Process and a Liquid/Gas Absorption Process, *Appl. Thermal Eng.*, 20 (2000), S.1237-1269.
- [151] Willers, E. et al.: Advanced Concept of a Metal Hydride Solid Sorption Device for Combined Heating and Air-Conditioning, *Int. AB-Sorption Heat Pump Conf.*, Montreal, Kanada, 1996.
- [152] Willers, E., Groll, M.: Evaluation of Metal Hydride Machines for Heat Pumping and Cooling Applications, *Int. J. Refrigeration*, 22 (1999), S.47-58.
- [153] A New Generation of Gas-Solid Sorption Machines, Final Report, JOU2-CT92-0238, Commission of the European Communities, 1995.
- [154] Groll, M., Klein, H.-P.: Metal Hydride Technology with special Emphasis on Thermodynamic Machines, 16th National Heat and Mass Transfer Conf./5th ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conf., Kalkutta, Indien, 2002.
- [155] Werner, R.: Experimentelle Untersuchung eines zweistufigen Metallhydrid-Wärmetransformators, *VDI-Fortschrittberichte*, Reihe 19, Nr.66, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- [156] Nagel, M.: Untersuchung des Betriebsverhaltens einer periodisch mit Metallhydriden arbeitenden Kältemaschine, *VDI-Fortschrittberichte*, Reihe 19, Nr.37, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989.
- [157] Ron, M.: A Hydrogen Heat Pump as a Bus Air Conditioner, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984), S.259-278.
- [158] Orgaz, E., Dantzer, P.: Thermodynamics of the Hydride Chemical Heat Pump: III Considerations for Multistage Operation, *J. Less-Common Met.*, 131 (1987), S.385-398.
- [159] Suda, S. et al.: Development of a Double-Stage Heat Pump: Experimental and Analytical Surveys, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991), S.1092-1110.
- [160] Solovey, A.I., Frolov, V.P.: Metal Hydride Heat Pump for Watering Systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001), S.707-709
- [161] Isselhorst, A., Groll, M.: Two-Stage Metal Hydride Heat Transformer Laboratory Model, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995), S.888-894.
- [162] Willers, E., Groll, M.: The Two-Stage-Metal Hydride Heat Transformer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999), S.269-276.
- [163] Rockenfeller, U., Kirol, L.: Continuous Constant Pressure Staging of Solid Vapour Compound Reactors, Internationales Patent WO 91/07627, 1991
- [164] Critoph, R.E.: Performance Limitations of Convective Thermal Wave Adsorption Cycles, *Appl. Thermal Eng.*, 16/5 (1996), S.429-437.
- [165] Pons, M. et al.: Experimental Temperature Fronts for Adsorptive Heat Pump Applications, *Appl. Thermal Eng.*, 16/5 (1996), S.395-404.
- [166] Ben Amar, N. et al.: Numerical Analysis of Adsorptive Temperature Wave Regenerative Heat Pumps, *Appl. Thermal Eng.*, 16/5 (1996), S.405-418.
- [167] Klein, H.-P. et al.: Thermally Driven High-Performance Sorption Heat Pumps, *Symp. on Energy Engineering in the 21st Century*, Hongkong, China, 2000.
- [168] Willers, E.: Multi-Hydrid-Sorptionsanlage zur kombinierten Heizung und Kühlung, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 2002.
- [169] Dehouche, Z. et al.: Modelling and Simulation of Heating/Air-Conditioning Systems using the Multi-Hydride-Thermal-Wave Concept, *Appl. Thermal Eng.*, 18/6 (1998), S.457-480.

- [170] Willers, E. et al.: Experimental Investigation of a Multi-Hydride Thermal Wave Heat Pump for Simultaneous Heating and Cooling, Int. Sorption Heat Pump Conf, München, 1999.
- [171] Ragesh Kapadia: Energetic and Exergetic Evaluation of Metal Hydride Thermodynamic Machines, Master Thesis, Centre for Energy Studies, Indian Institute of Technology Delhi, Neu Delhi, Indien, 2002.
- [172] New Sorption Systems for Air-Conditioning in Buildings, Final Report, JOE3-CT98-0055, Commission of the European Communities, 2001.
- [173] Klein, H.-P., Groll, M.: Design of a Two-Stage Metal Hydride System for the Use in Cascading Sorption Systems, 13th World Hydrogen Energy Conference, Peking, China, 2000.
- [174] Hydride Information Center, Sandia National Laboratories, CA, USA: <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [175] AD-Merkblätter mit TRB der Reihe 500, Taschenbuch-Ausgabe 1998, Hrsg. Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V., Essen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998.
- [176] Reiser, A.: Untersuchung der Systeme Mg/MgH₂ und Mg-Fe/Mg₂FeH₆ als Wärmespeichermaterialien in einem Temperaturbereich um 500 °C, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.
- [177] Baehr, H.D., Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [178] VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure, 6. erweiterte Auflage, VDI-Verlag, 1991.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) der Universität Stuttgart. Sie wäre ohne die freundliche Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen gilt mein herzlichster Dank, insbesondere:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Groll für die Überlassung dieses interessanten Forschungsthemas, seine wissenschaftliche Anleitung sowie die interessanten Diskussionen;

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

meinen Kollegen Eike Willers, Marcus Schneider, Bettina Schmidt, Patrick Schäfer und Sameer Khandekar für die fruchtbaren Diskussionen und die, öfters notwendige, Ablenkung von wissenschaftlicher Arbeit sowie den Studenten Michael Mayer und Martin Wenzelburger, die als Hiwis großen Anteil an Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage hatten;

allen weiteren Mitarbeitern des Instituts, die mich mit Rat und Tat unterstützten, besonders aber Herrn Horst Angerer für seine Unterstützung in allen technischen Fragen;

meinen Eltern, die, obwohl nicht Schwaben, mir durch ihre sparsame Lebensweise ein Studium erst ermöglichten;

meiner Frau Ilona und meinen Söhnen Patrick und Henrik für ihre Geduld, Nachsicht und Unterstützung. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Hans-Peter Klein

Geburtsdatum: 19. November 1968

Geburtsort: Stuttgart

Eltern: Franz-Josef Klein und Rosemarie Klein, geb. Heine

Familienstand: Verheiratet, 2 Kinder

Ausbildung:

Grundschulen Stuttgart-Obertürkheim und Waiblingen-Neustadt

Allgemeines Gymnasium Waiblingen

Technisches Gymnasium Waiblingen

Maschinenbaustudium an der Universität Stuttgart

Beruflicher Werdegang:

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennungsmotoren und Kraftfahrzeuge (IVK) der Universität Stuttgart, Abteilung Simulations- und Softwaretechnik

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, später Fachgruppenleiter am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE) der Universität Stuttgart, Abteilung Energie-wandlung und Wärmetechnik

Entwicklungsingenieur bei der Fa. Behr Thermot-tronik, Kornwestheim