

Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik gGmbH

Name der Forschungsstelle

247 ZN

AiF-Vorhaben-Nr.

01.04.2007 – 30.09.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2007 bis 30.09.2009

(Forschungsstelle 1 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema

**Entwicklung eines portablen Hochtemperatur-PEM-
Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem
Metallhydridspeicher**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:
Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	ist beigelegt
	liegt bereits vor
X	wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg, den _____

Unterschrift des Projektleiters

Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.

247 ZN

Name der Forschungsstelle

AiF-Vorhaben-Nr.

01.04.2007 – 30.09.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2007 bis 30.09.2009

(Forschungsstelle 2 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema

**Entwicklung eines portablen Hochtemperatur-PEM-
Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem
Metallhydridspeicher**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:
Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	ist beigelegt
	liegt bereits vor
X	wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg, den _____

Unterschrift des Projektleiters

Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung (MPI)

Name der Forschungsstelle

247 ZN

AiF-Vorhaben-Nr.

01.04.2007 – 30.09.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2007 bis 30.09.2009

(Forschungsstelle 3 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema

**Entwicklung eines portablen Hochtemperatur-PEM-
Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem
Metallhydridspeicher**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:
Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	ist beigelegt
	liegt bereits vor
X	wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg, den _____

Unterschrift des Projektleiters

Inhaltsverzeichnis

Forschungsthema.....	6
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	6
2 Zusammenfassung.....	6
3 Darstellung der erzielten Ergebnisse	7
3.1 Ergebnisse und Untersuchungen mit flüssigkeitstemperierten HT-PEM-Brennstoffzellen	7
3.1.1 Theoretische Grundlagen zur Auslegung des HT-PEM Stacks.....	7
3.1.2 Temperierung des Stacks	9
3.1.3 Kühlplatten	10
3.1.4 Thermofluid	11
3.1.5 Erste Ergebnisse mit einem 6-Zeller	12
3.1.6 Weitere Schritte	13
3.1.7 Messergebnisse des 28-Zell-Stacks	16
3.1.8 Verschaltungsvarianten des Temperierkreislafes	19
3.2 Ergebnisse und Untersuchungen zum Metallhydridspeicher	21
3.3 Entwicklung des Versuchsstandes.....	22
3.4 Speicher Auslegung	25
3.5 Gebaute Speicherversionen.....	26
3.5.1 Erster Prototyp	26
3.5.2 Zweiter Speicher-Prototyp.....	27
3.5.3 Endversion des Speichers	31
3.6 Durchgeführte Versuche	33
3.6.1 Erster Prototyp	33
3.6.2 Zweiter Prototyp.....	35
3.6.3 Versuche mit Brennstoffzelle	49
3.6.4 Vergleich der Heizsysteme	56
3.6.5 Speicher Endversion.....	58
3.7 Wärmeleitfähigkeitsmessungen	63
3.7.1 Entwicklung und Bau des Probenbehälters.....	63
3.7.2 Messungen der Wärmeleitfähigkeit.....	68
3.8 Beladungsstation.....	70
3.9 Zusammenfassung und Ausblick	71
3.10 Ergebnisse und Untersuchungen zum Natriumalanat	72
3.10.1 Forschungsziel.....	72
3.10.2 Darstellung von Wasserstoffspeichermaterialien auf Basis von komplexen Aluminiumhydridverbindungen.....	73
3.10.3 Materialauswahl	77
3.10.4 Materialsynthesen zur Speicherbefüllung	78
3.10.5 Materialsynthesen für Wärmeleitfähigkeitsmessungen	78
3.11 Befüllung der Speicherreaktoren.....	79

3.11.1	Grundsätzliche Problematik beim Befüllen mit Natriumalanat.....	79
3.11.2	Einsatz von Aluminiumschäumen	80
3.11.3	Befüllung mit Suspensionen.....	80
3.11.4	Zusammenfassung Speicherbefüllung	81
3.12	Zusammenfassung und Ausblick	82
4	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrages	83
5	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (KMU).....	84
6	Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse	85
7	Fazit	86
8	Durchführende Forschungsstellen	87
9	Literatur.....	88

Forschungsthema

Entwicklung eines portablen Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem Metallhydridspeicher

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen wird für den kleinen und mittleren Leistungsbereich die PEM-Brennstoffzelle favorisiert. Den vielen Vorteilen wie z. B. der niedrigen Betriebstemperatur und dem stabilen Elektrolyten stehen allerdings als Nachteile die hohen Anforderungen an die Qualitäten der Betriebsgase und das komplexere Wassermanagement gegenüber [0]. Eine neue Entwicklung ist der Einsatz von Hochtemperatur-PEM Brennstoffzellen, die im Temperaturbereich von 120 °C – 180 °C arbeiten können und ohne zusätzliche Befeuchtung der Brenngase auskommen [24, 25]. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur ist eine höhere Schadstofftoleranz gegeben. Das hohe Temperaturniveau erleichtert die Wärmeabfuhr an die Umgebung.

Die Wasserstoffversorgung erfolgt meistens aus Druckgasflaschen, für die eine Infrastruktur vorhanden ist. Die Speicherung von Wasserstoff in konventionellen Druckflaschen ist jedoch mit dem Nachteil des hohen Gewichtes und eines relativ großen Volumens verbunden. Seit vielen Jahren sind Metallhydridspeicher zur Wasserstoffspeicherung im Einsatz. Der Vorteil ist eine hohe volumetrische Speicherdichte bei einem moderaten Druckniveau von ca. 30 bar. Der Nachteil ist auch hier in dem sehr hohen Gewicht des Metallhydrides zu sehen.

In diesem Projekt wird das neu entwickelte Hochtemperatur-Natriumalanat-Material eingesetzt, das eine theoretische reversible Speicherkapazität von 5,5 Gew.-% aufweist. Das Material arbeitet auf einem Temperaturniveau von 130 °C – 190 °C. Die Herausforderung liegt in der Einkopplung der notwendigen Desorptionswärme, da die Wärmeleitfähigkeit des Natriumalanatsystem sehr gering ist.

2 Zusammenfassung

Die Projektdurchführung begann im April 2007. Zunächst wurde am ZBT ein Konzept für einen flüssigkeitstemperierten HT-PEM Brennstoffzellenstack entwickelt. Als Lösungsansatz wurden in den Stack integrierte Wärmeübertragerplatten gewählt. Es musste sichergestellt sein, dass keine Temperierflüssigkeit den Stack verunreinigen kann. In Zusammenarbeit mit dem Rapid Technology Center (RTC) der Universität Duisburg-Essen, wurde die Möglichkeit von lasergesinterten VA- Wärmeübertragerplatten realisiert. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe dieser Wärmeübertragerplatten ein HT-PEMStack in der geforderten Leistungsklasse von 280 W_{el} erfolgreich über einen Zeitraum von zwei Jahren betrieben werden kann ohne Kontamination der Elektroden durch das Kühlfluid. Der Stack wurde zunächst im Teststand am ZBT vermessen und später im System mit dem Metallhydridspeicher im gekoppelten Betrieb eingesetzt.

Am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr (MPI) konnte das Natriumalanat zunächst in kleinen Mengen hergestellt werden. Mit Hilfe des Hochenergiemahlens und der Verwendung von geeigneten Katalysatoren wurde in mehreren Batchansätzen eine ausreichende Menge hergestellt, um eine Charakterisierung vor allem bezüglich der Wärmeleitfähigkeit durchführen zu

können. Das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) hat ein Speicherkonzept entworfen. Ein erster Speicherprototyp wurde erfolgreich mit 67 g Natriumalanat befüllt. Das Befüllen des Speichers ist eine aufwändige Angelegenheit, die nur unter Inertgas in speziellen Anlagen durchgeführt werden kann, da das Natriumalanat stark hygroskopisch und unter Luftkontakt selbstentzündlich ist. Mit dem ersten Prototyp konnten jedoch praktische Erfahrungen gesammelt werden. Bei der Untersuchung des Speichermaterials lag ein Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, denn für einen erfolgreichen Betrieb ist es zwingend erforderlich, eine genügend große Wärmemenge zur Desorption des Wasserstoffs in den Stack einkoppeln zu können.

Abschließend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Ziel des Vorhabens zum allergrößten Teil erreicht wurde, da die wichtigen Hauptkomponenten des Systems wie der Hochtemperaturmetallhydridspeicher sowie die flüssigkeitstemperierte Hochtemperatur Brennstoffzelle erfolgreich entwickelt worden sind. Für eine vollständige Integration zu einem prototypischen Brennstoffzellensystem müssen jedoch noch weiterführende Entwicklungen durchgeführt werden.

3 Darstellung der erzielten Ergebnisse

3.1 Ergebnisse und Untersuchungen mit flüssigkeitstemperierten HT-PEM-Brennstoffzellen

Im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens hat das Zentrum für Brennstoffzellen-Technik (ZBT) Versuche mit flüssigkeitstemperierten HT-PEM Brennstoffzellen durchgeführt. Hierzu wurde zunächst das Konzept von in den Stack integrierten Wärmetauscherplatten untersucht. Dazu wurden Berechnung und Simulationen zur Auslegung der Temperierplatten angestellt. Es wurden Wärmeübertragerplatten aus Edelstahl (VA) im Lasersinterverfahren mit Hilfe des Rapid-Prototyping hergestellt und in den Stack integriert. Für erste Untersuchungen und um die Machbarkeit dieses Konzeptes zu demonstrieren wurde ein Shortstack aus 6 Zellen aufgebaut und am ZBT vermessen [26, 27].

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der 6-zellige HT-PEM-Stack durch eine integrierte Wärmetauscherplatte aus nichtrostendem Stahl ausreichend gekühlt und auch aufgeheizt werden konnte, wurde ein 28-Zellen-HT-PEM-Stack mit 6 lasergesinterten VA-Wärmeübertragerplatten aufgebaut. Der Stack wurde ebenfalls am ZBT im Teststand charakterisiert. Zur weiteren Vermessung und Integration wurde von IUTA ein Teststand zur Kopplung von Stack und Metallhydridspeicher aufgebaut. Dort wurde der Stack mit dem ersten Prototyp des Hochtemperatur-Metallhydridspeichers zu einem System verschaltet. Gleichzeitig wurde vom ZBT eine Steuerung in LabVIEW[®] zur Überwachung und Visualisierung der Verfahrensparameter erarbeitet. Mit dieser Verschaltung konnten erste Ergebnisse des gekoppelten Systems generiert werden.

3.1.1 Theoretische Grundlagen zur Auslegung des HT-PEM Stacks

Ausgangspunkt für die Auslegung des HT-PEM-Stacks waren die Eckdaten des konzipierten Gesamtsystems. Die angestrebte elektrische Ausgangsleistung des Gesamtsystems betrug $200 W_{el}$. Unter Berücksichtigung bisheriger Erfahrungen mit

anderen am ZBT realisierten Systemen wurde davon ausgegangen, dass für die Versorgung der Peripheriekomponenten wie Pumpen, Elektrik, Steuerung usw. zusätzlich eine Leistung des HT-Stacks von mindestens 50 W_{el} notwendig ist. Daraus ergab sich eine Mindestklemmenleistung P_{Nenn} des Stackes von 250 W_{el}. Als Grundlage für die Stackentwicklung diente das am ZBT entwickelte erprobte 14 cm x 3,5 cm-Format (siehe Abbildung 1) mit einer aktiven Fläche von 50 cm².



Abbildung 1: 14 cm x 3,5 cm NT-Bipolplattenformat des ZBT

Bei einer konservativ angenommenen Nennstromdichte von 320 mA/cm² bei einer aktiven Fläche von 50 cm² und einer Nennspannung U_{Nenn} von 0,6 V (beginning of life, b.o.l.) ergab sich eine Leistung von 9,6 W pro Zelle. Daraus resultierte die Zellzahl Z:

$$Z = \frac{P_{Nenn}}{u_{Nenn}^{BOL} \cdot I_{Nenn}} = 26 .$$

Als Ruhespannung wurden 0,8 V pro Zelle erwartet, d.h. 20,8 V für den Stack. Am Ende der Lebensdauer nach 2000 h sinkt erfahrungsgemäß die Spannung bei Nennlast auf 0,5 V pro Zelle und somit die Klemmleistung auf 208 W. Alle weiteren Stackdaten und Gasvolumenströme ließen sich somit festlegen, berechnen und zusammenfassend in Tabelle 1 darstellen:

Tabelle 1: Auslegungsdaten der HT-PEM-Brennstoffzelle

Eckdaten HT-Stack		
Klemmenleistung B.O.L.	249,6	W
Anzahl Zellen	26 bis 28	
open-circuit-voltage (OCV) / Zelle	0,8	V
open-circuit-voltage (OCV) / Stack	20,8	V
Nennspannung unter Last / Zelle (B.O.L.)	0,6	V

Nennspannung unter Last / Stack (B.O.L.)	15,6	V
Nennstromdichte	320	mA/cm ²
Nennspannung unter Last (E.O.L.) / Zelle	0,5	V
Nennspannung unter Last (E.O.L.) / Stack	13	V
Nennleistung unter Last (E.O.L.) / Zelle	8	W
aktive Zellfläche	50	cm ²
Nennstromstärke	16	A
H ₂ -Volumenstrom	3444	ml/min
Luft-Volumenstrom	14482	ml/min
angestrebte Lebensdauer des Stacks	2000	h
Angenommene Degradationsrate	50	µV/hr

Als HT-Membran kam eine Celtec P 1000-Membran von BASF Fuel Cell, ehemals PEMEAS, zum Einsatz. Die Bipolarplatten wurden am ZBT aus Compoundmaterialien (BPP4) der Firma SGL gefertigt. Die maximale Temperaturstabilität dieses Materials liegt bei 180 °C. Versuche, Bipolarplatten im Spritzgussverfahren im Rahmen des Projektes herzustellen, waren nicht erfolgreich und führten zu einer signifikanten Schädigung der Maschine. Aus dieser Erfahrung heraus wurde ein Projekt zur Entwicklung von Hochtemperatur Spritzgussbipolarplatten im Rahmen der IGF inzwischen gestartet. Erste Ergebnisse eines zunächst aufgebauten 6-Zellers werden in 3.1.5 diskutiert.

3.1.2 Temperierung des Stacks

Neben den elektrochemischen Kenngrößen des Stacks musste besondere Aufmerksamkeit auf die Konzeption des Temperiersystems gelegt werden. Besonderheit in diesem Projekt war die Tatsache, dass es nicht nur auf die sichere Abfuhr der anfallenden Abwärme ankam. Vielmehr war es notwendig, dass die aus dem Stack abgeführte Wärme in ausreichender Menge und auf dem notwendigen Temperaturniveau vorlag, um sie zur weiteren Nutzung im Metallhydridspeicher zur Verfügung zu stellen. Aus dieser und weiteren Forderungen an das Temperiersystem ließ sich zunächst ein Aufgabenkatalog an den Temperierkreislauf aufstellen:

- Aufheizen des Stacks und des Speichers bei Systemstart,
- zuverlässige Abfuhr der Abwärme des Stacks,
- Nutzbarmachung der Abwärme für Speicher,
- dicht nach außen und innen, sowohl im Stack als auch im Speicher,
- geringer Druckverlust für Temperiermedium,

- dauerhafte elektrische Isolation,
- thermomechanische Eigenschaften,
- teillastfähig ohne Temperaturgradienten- und schwankungen,
- Regelbarkeit (Lastwechsel, Umgebungsbedingungen).

3.1.3 Kühlplatten

Den Kühlplatten kam die Aufgabe zu, die Abwärme des Stacks über die Kontaktflächen mit den Bipolplatten aufzunehmen und wieder an das Temperiermedium abzugeben. Außerdem musste beim Aufheizen die Wärme von der Kühlplatte an die Bipolarplatten abgegeben werden. Dazu musste das Material möglichst gut wärmeleitend und gut kontaktierbar sein. Weitere Anforderungen an die Bipolarplatten waren:

- geringer Strömungswiderstand für das Temperiermedium,
- gute elektrische Leitfähigkeit,
- gute elektrische und thermische Kontaktierung an den Kontaktstellen mit den Bipolplatten.

Aufgrund von Berechnungen war davon auszugehen, dass eine Abwärmemenge abzuführen ist, die betragsmäßig dem Energieinhalt der elektrischen Energie entsprach, also ca. $250 W_{th}$, pro Zelle $10 W_{th}$. Neben der sicheren Abfuhr aus dem Stack und dem sicheren Eintrag von Wärme in den Speicher war es ebenfalls wichtig, dass dieses homogen passierte, ohne dass sich ausgeprägte Temperaturprofile bilden. Dieses kann zu ungleichmäßiger Leistungsentfaltung des Stacks führen. Erste überschlägige Berechnungen unter Zugrundelegung der thermischen Eigenschaften des Temperiermediums haben ergeben, dass bei überschlägiger Abschätzung der Geometrie der Kühlplatten eine Wärmeabfuhr von ca. $50 W$ pro Kühlplatte möglich ist. Daraus ergab sich die Anzahl der erforderlichen Kühlplatten für einen 28-Zell-Stack von 5-6 Stück.

Zur Fertigung von Kühlplatten waren bereits verschiedene Möglichkeiten am ZBT erprobt worden, z.B. zwei Halbplatten, in die jeweils in eine Hälfte die Kühlkanalstruktur eingefräst wird, miteinander zu verkleben. Am ZBT wurde in diesem Forschungsvorhaben jedoch eine andere Zielrichtung verfolgt und in Kooperation mit dem Fachgebiet Fertigungstechnik an der Universität Duisburg-Essen mit im Rapid Prototyping-Verfahren gefertigten Kühlplatten ein neuer Weg beschritten. Bauteile können mit diesem Verfahren schnell aus den 3D-Konstruktionsdaten aufgebaut werden. Das Werkstück wird Schicht für Schicht aus dem formlosen Material, hier Metallpulver, aufgebaut. Jede Pulverschicht wird danach unter der Wirkung von Laserstrahlen verschmolzen, sodass auf die nun feste Sinterschicht eine neue Pulverschicht mit einer Rakel in einer sehr geringen Dicke von wenigen Hundertstel Millimeter aufgebracht werden kann. So lassen sich leicht und komfortabel komplexe räumliche Strukturen herstellen, die sich in konventioneller mechanischer oder gießtechnischer Fertigung nicht herstellen lassen. Abb. 2 zeigt das 3D-Modell einer Kühlplatte, in Abb. 3 sind 6 angefertigte und anschließend polierte Temperierplatten dargestellt.

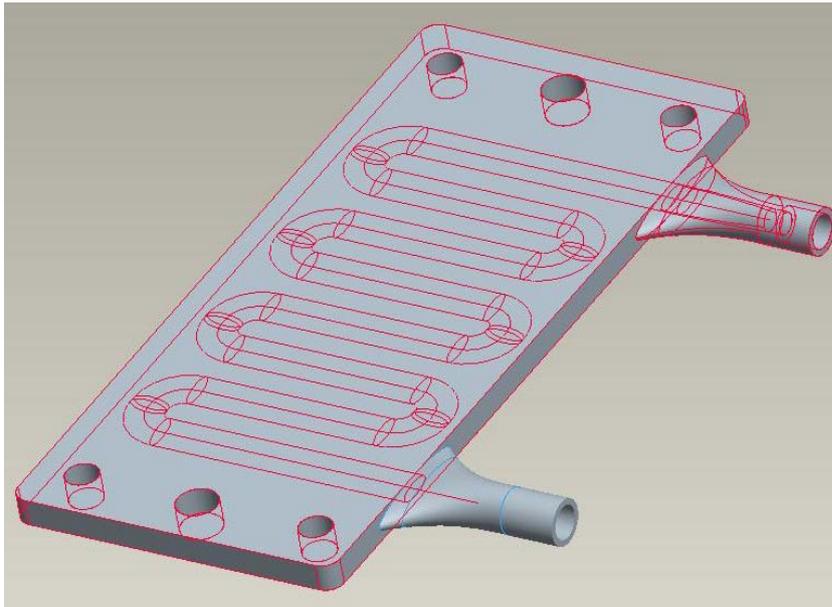


Abbildung 2: 3-D-Modell einer Temperierplatte mit Ein- und Austrittsanschlüssen

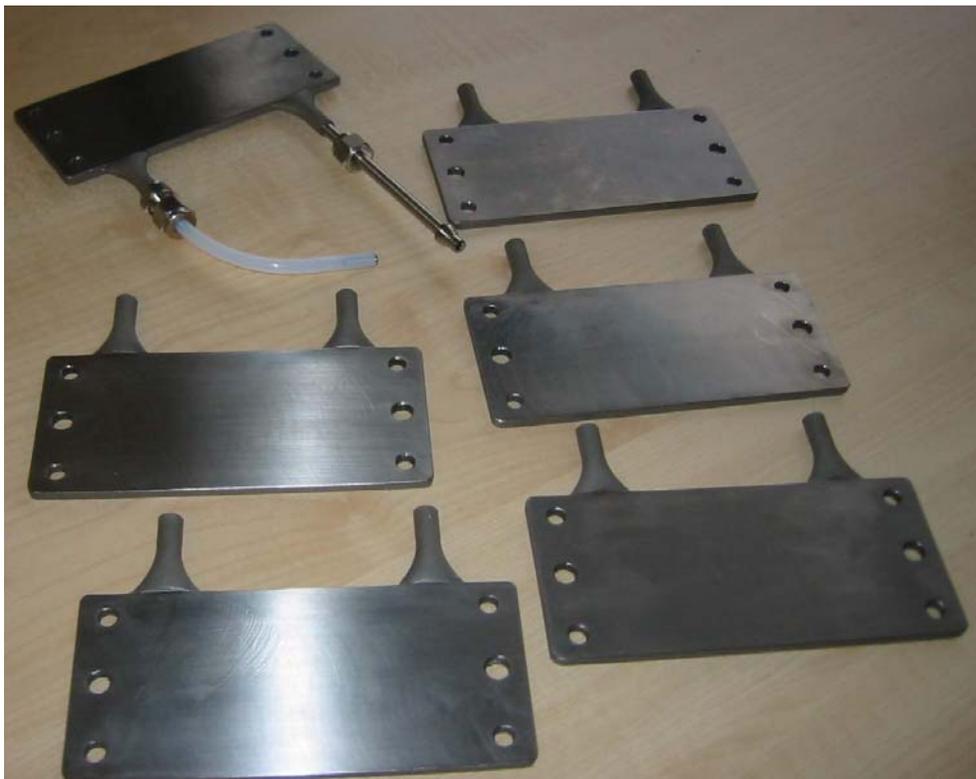


Abbildung 3: 6 im RP-Verfahren gefertigte und polierte Temperierplatten

3.1.4 Thermofluid

Eine sehr bedeutende Komponente des Temperierkreislaufes ist das Temperiermedium. Zur Kühlung bisheriger HT-PEM-Stacks kam häufig Thermoöl auf Mineralölbasis zum Einsatz. Vorteil dieser Produkte ist ihre Verfügbarkeit und der relativ günstige Preis. Von Nachteil sind die Eigenschaften im praktischen Umgang:

- Oxidation, besonders bei höheren Temperaturen,
- ungewollte chemische Reaktion mit Komponenten des Stacks bei Kontakt,
- Geruchsbelästigung,
- hygroskopisch,
- Probleme bei Abdichtungen.

Wichtige Anforderungen an das Temperiermedium sind:

- gute thermische Eigenschaften,
- Viskosität,
- elektrisch isolierend,
- Verhalten bei Kontakt mit Metallhydridspeichermaterial,
- wasserlöslich,
- möglichst gut zu handhaben (nicht aggressiv, ungiftig).

Als geeignetes Medium stellte sich das Produkt Ucotherm S15 von der Firma Fragol, Mülheim/Ruhr heraus. Ucotherm S15 ist ein synthetisches wasserfreies jedoch wasserlösliches Polyalkylenglykol-Derivat. In allen Versuchen der Stackvermessung am ZBT und in den späteren Versuchen im gekoppelten Betrieb mit dem Metallhydridspeichern kam dieses Medium zum Einsatz.

3.1.5 Erste Ergebnisse mit einem 6-Zeller

Mit der ersten im Rapid Prototyping-Verfahren gefertigten Temperierplatte wurde ein 6-Zeller aufgebaut, der am ZBT in Betrieb genommen wurde. Eine U-I-Kurve ist in Abbildung 4 dargestellt.

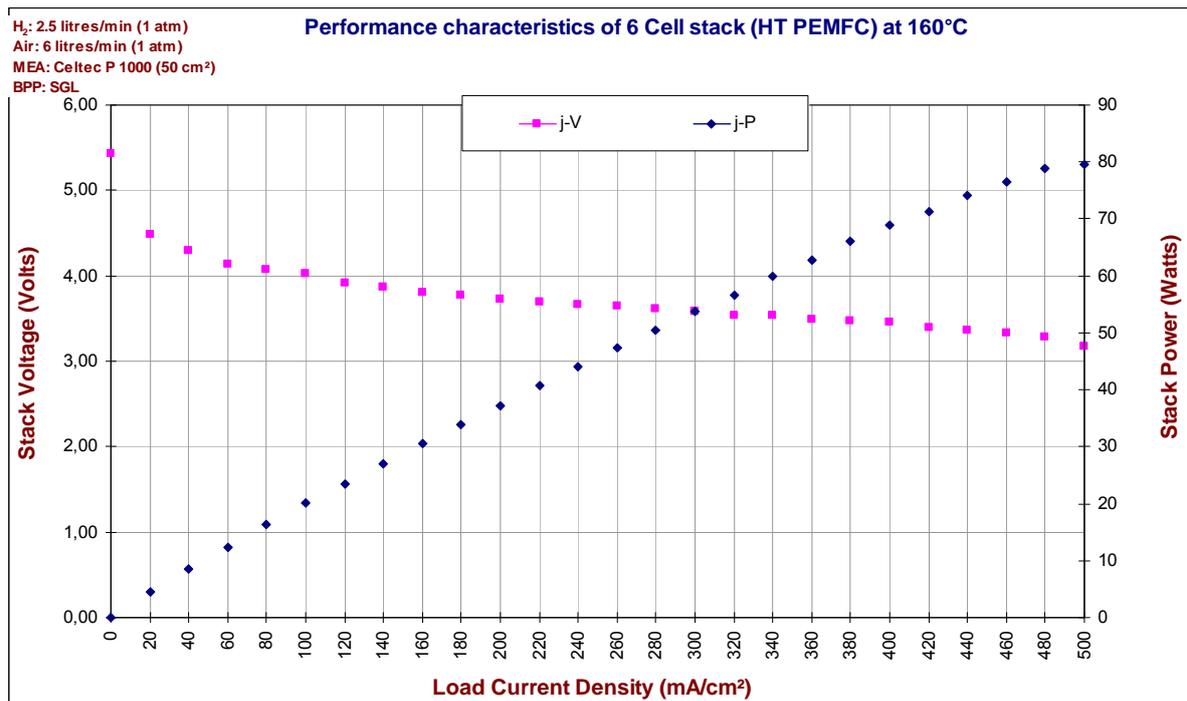


Abbildung 4: U-I-Kurve und P-I-Kurve eines 6-Zellers mit Temperierplatte

Die Ergebnisse verliefen sehr erfolgreich. Bei dem Auslegungspunkt von 0,6 V je Einzelzelle konnte eine Stromdichte von 380 mA/cm² erreicht werden. Das war deutlich mehr als die zur Auslegung zugrunde gelegten 320 mA/cm². Die Temperierung des Stacks funktionierte sowohl im Aufheiz als auch im Dauerbetrieb einwandfrei [25,26]. Jedoch konnte festgestellt werden, dass aufgrund der Plattengeometrie der Kühlplatte der Druckverlust der Kühlflüssigkeit sich als hoch erwies. Demzufolge wurde in nächsten Schritten die Geometrie so angepasst, dass sich ein geringerer Druckverlust ergab.

3.1.6 Weitere Schritte

Um weitere Betriebserfahrungen mit der Temperierung des Stacks zu sammeln, wurde als nächster Schritt ein 28-Zeller mit 6-Kühlplatten aufgebaut. Aus Gründen der Symmetrie und der gleichmäßigeren Wärmeverteilung wurde die Zellzahl auf 28 erhöht, was bei einer Anzahl von 6 Kühlplatten zu 7 Einheiten zu jeweils 4 Einzelzellen zwischen zwei Kühlplatten führte. Gleichzeitig erhöhte sich das Spannungsniveau des Stacks, sodass eine größere Leistungsreserve zur Verfügung stand. In Abbildung 5 ist der sich im Zusammenbau befindliche Stack mit lasergesinterten Kühlplatten abgebildet. Handelsübliche Klemmverschraubungen wurden nachträglich an die Laser-Sinter-Platten geschweißt, was eine problemlose Integration in den Temperierkreislauf ermöglichte.

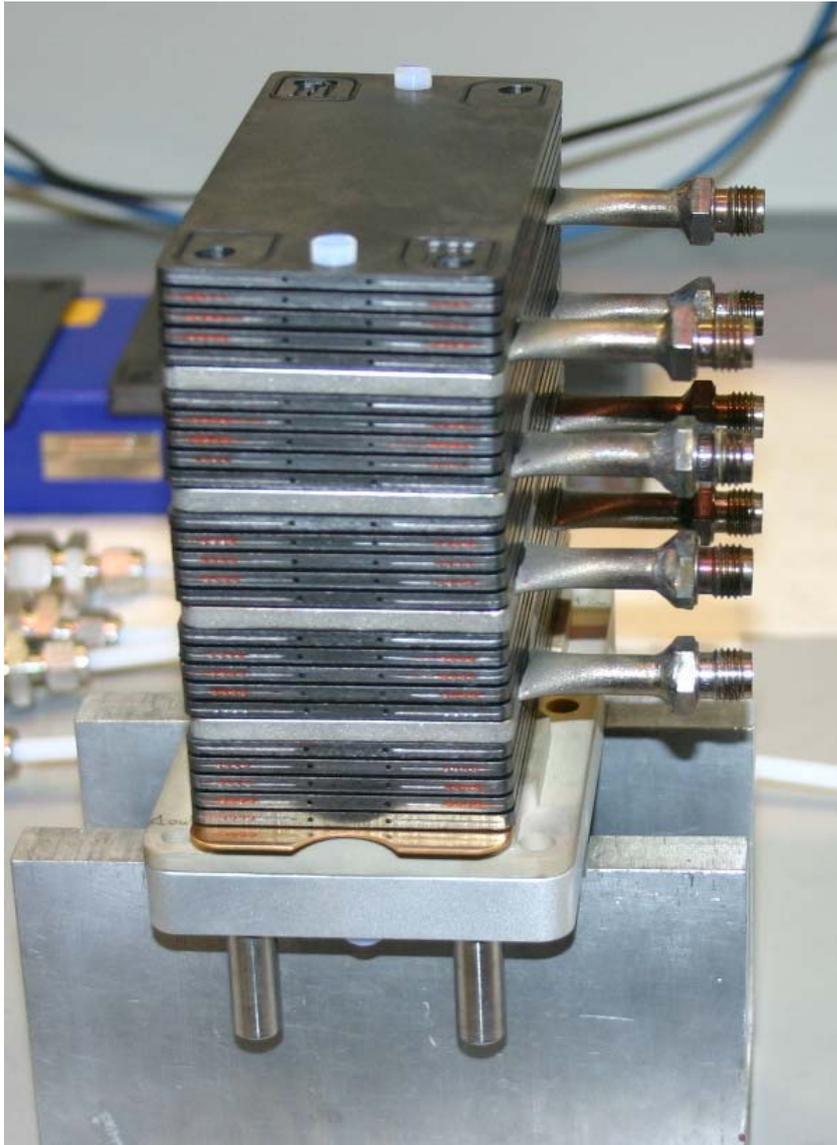


Abbildung 5: Fertigung des HT-PEM-Stacks mit integrierten Wärmetauscherplatten



Abbildung 6: Verspannter HT-PEM Stack

Abbildung 6 zeigt den vollständig zusammengebauten Brennstoffzellenstack mit 7 Wärmeübertragerplatten, Gasanschlüssen und Stromabnehmer aus vergoldetem Kupfer.

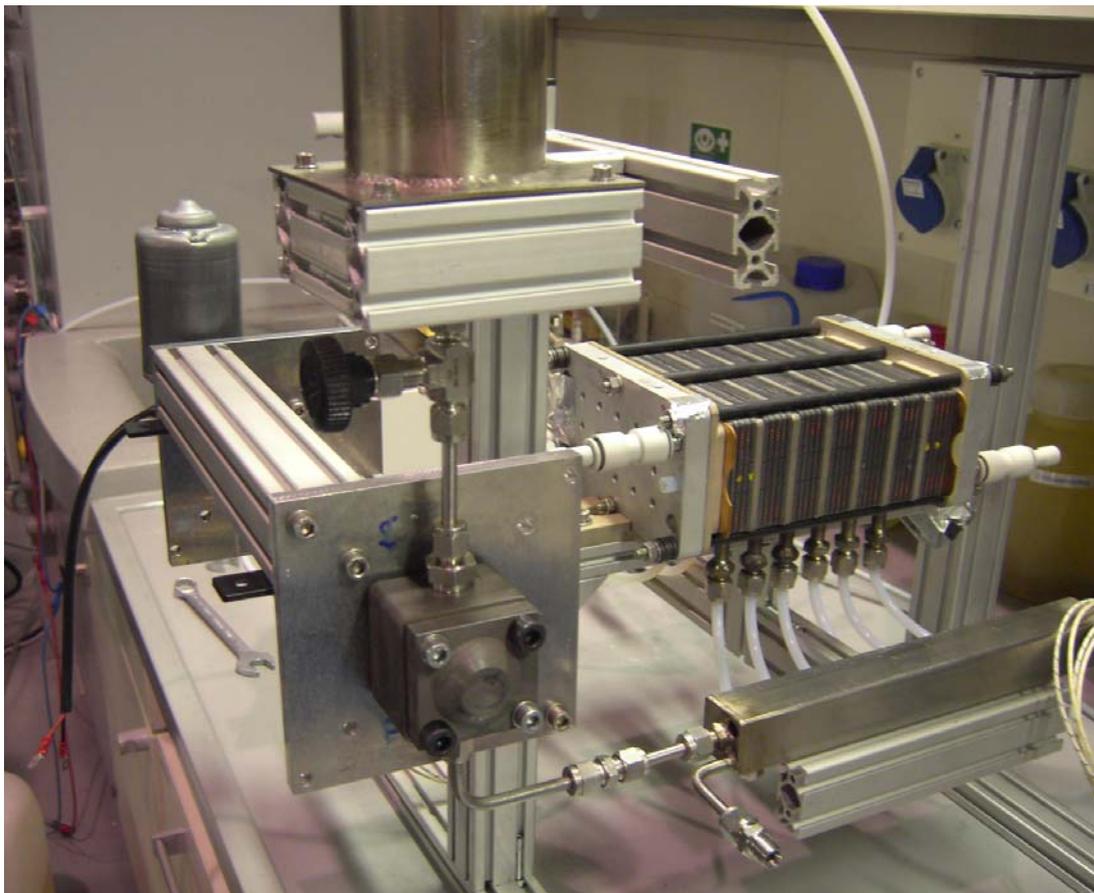


Abbildung 7: Integration des HT-Stacks in Versuchsaufbau mit Temperierpumpe und Anschlüssen

Abbildung 7 zeigt die Integration des Stacks und des Temperierkreises mit Pumpe

in das Testrack. Aus Gründen der elektrischen Isolierung war es notwendig, die einzelnen Kühlplatten mittels Teflonschläuchen miteinander zu verbinden, um einen elektrischen Kurzschluss zu vermeiden. Der Kühlkreislauf war zunächst als offenes System mit Ausgleichsbehälter konzipiert, um zu vermeiden, dass sich im System ein zu hoher Druck aufbaut.

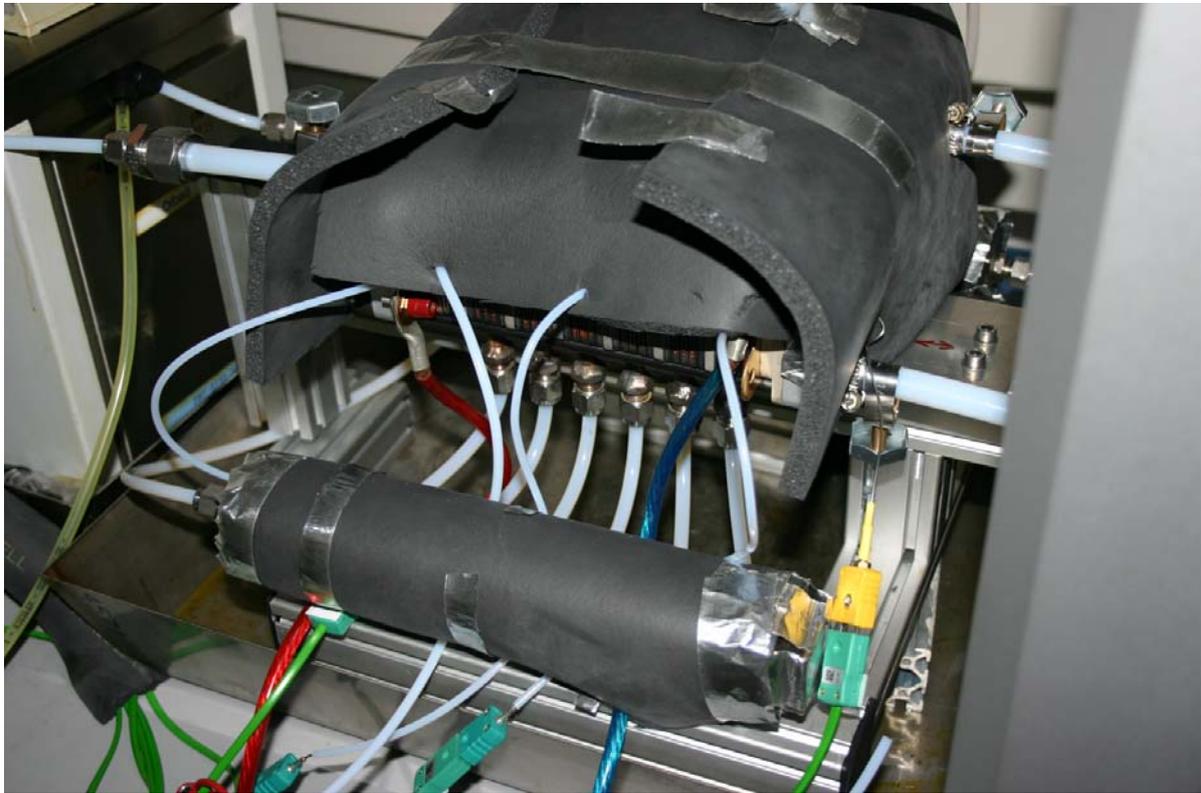


Abbildung 8: HT-PEM Stack mit Thermoölversorgungsleitung und Isolierung

Die Isolierung des HT-PEM-Stacks erfolgte mit hochtemperaturbeständigen, geschäumten Isolierplatten der Marke Armaflex, siehe Abbildung 8.

3.1.7 Messergebnisse des 28-Zell-Stacks

Eine grafische Darstellung der Ergebnisse des 28-Zell-Stacks findet sich in Form einer U-I-Kennlinie in Abbildung 9 und als Stromdichte-/Leistungs-Kennlinie in Abbildung 10.

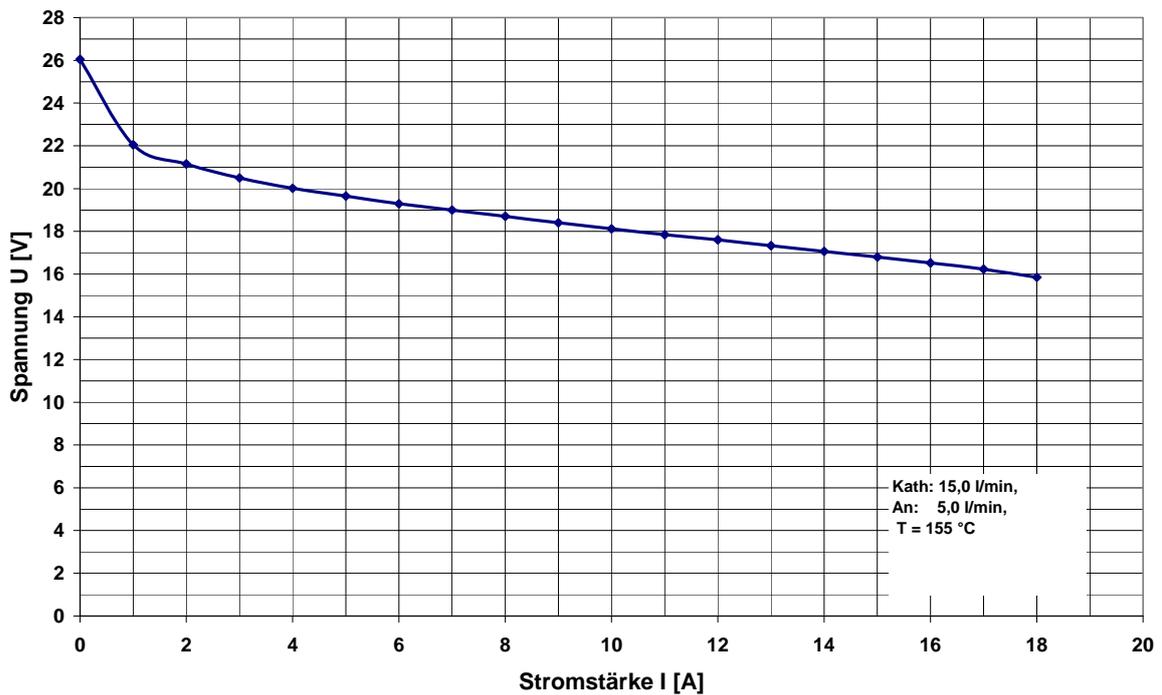


Abbildung 9: 28-Zellen-HT-PEMStack flüssigkeitsgekühlt, 48,5 cm² aktive Fläche, 155 °C Betriebstemperatur 18 Ampere bei 16 Volt

Man kann erkennen, dass der Stack eine elektrische Leistung von 288 Watt bei einer Zelltemperatur von 155 °C erzielt. Die maximale Leistung des Stacks wird erst bei 14 Volt erzielt. Für die Durchführung der Versuche ist jedoch ein Betrieb bei einer Spannung von > 16 V sinnvoller, da die Zelle mit einer größeren Effizienz zu betreiben ist und somit der Wasserstoff effektiver genutzt wird.

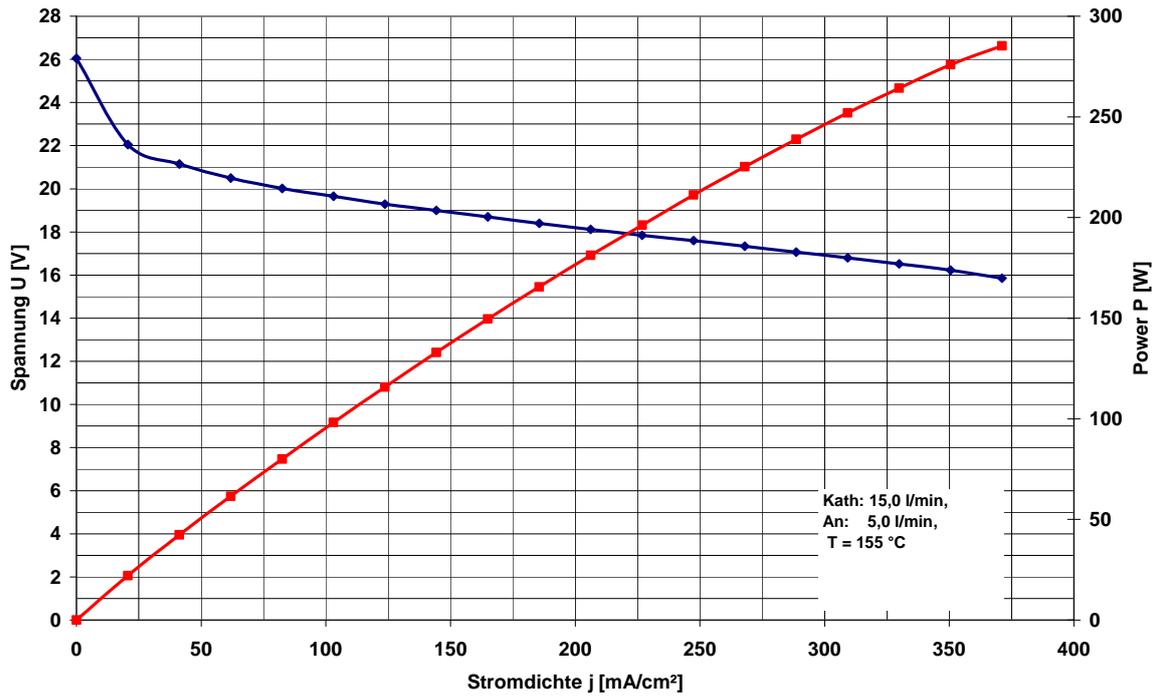


Abbildung 10: 28-Zellen HT-PEM Stack flüssiggekühlt, 48,5 cm² aktive Fläche, 155 °C Betriebstemperatur

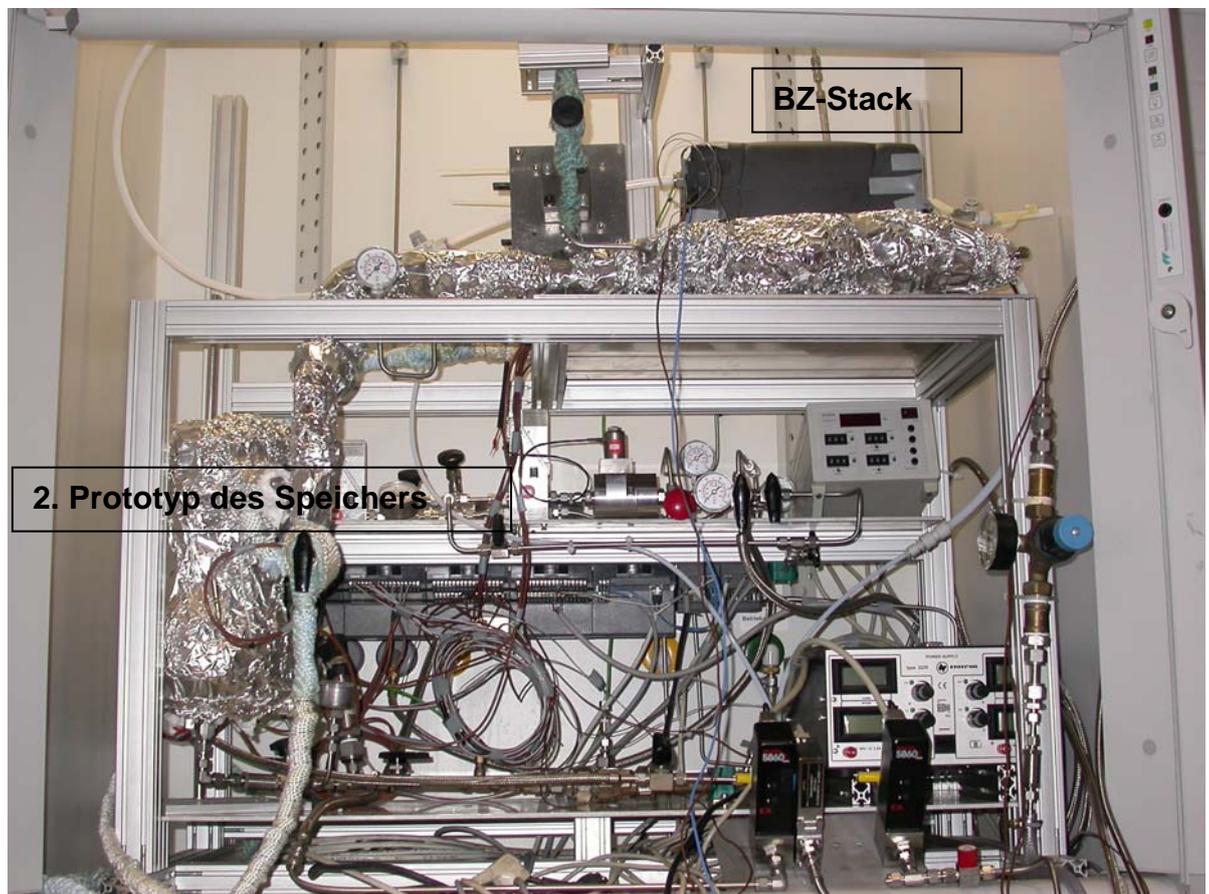


Abbildung 11: Integration des BZ-Stacks in Laboraufbau und Kopplung mit 2. Prototypen des Speichers.

In Abbildung 11 ist der HT-PEM-Stack im Laborteststand gekoppelt mit dem zweiten realisierten Prototypen des Speichers dargestellt. Der Speicher, die Zelle sowie die Leitungen wurden isoliert, um Wärmeverluste zu minimieren. Bedingt durch den Teststands-aufbau ergaben sich jedoch relativ lange Rohrleitungen für den Thermoölkreislauf. Das hatte zur Folge, dass vom Brennstoffzellenaustritt des Kühlmittels bis zum Speicher ein Wärmeverlust von 7 Kelvin auftrat. Dieses galt es in einem späteren Aufbau zu minimieren.

3.1.8 Verschaltungsvarianten des Temperierkreislaufes

Parallel zur Entwicklung des Stacks und der Auswahl der Komponenten des Kühlkreislaufes wurden Konzepte zur prinzipiellen Verschaltung des Kühlkreislaufes entwickelt, die im Folgenden erläutert werden.

Abhängig vom Lastpunkt und der Betriebssituation ergaben sich unterschiedliche Wärmeflussrichtungen für die Hauptkomponenten (Stack und Speicher), d.h. sie müssen entweder extern gekühlt oder beheizt werden. Im stationären Betriebspunkt ist es idealerweise so, dass genau die Abwärme, die der Stack produziert, ans Temperiermedium übertragen wird und dieses die Wärme im Metallhydridspeicher wieder abgibt und die Desorption von Wasserstoff ermöglicht. Es kann jedoch vorkommen, dass entweder mehr Wärme zur Desorption von Wasserstoff benötigt wird oder umgekehrt mehr Wasserstoff zwischengepuffert werden muss, weil dieser gerade nicht in der desorbierten Menge benötigt wird.

Folgende Betriebspunkte müssen beachtet werden:

Anfahren

Der Stack benötigt Wärme, um auf die notwendige Mindestbetriebstemperatur von 120 °C zu kommen. Der kalte Speicher muss ebenfalls auf Temperatur gebracht werden, damit die Desorption von Wasserstoff gestartet wird.

Betrieb stationär

Genau die Menge Abwärme, die der Stack abgibt, reicht aus, um den für diesen Betriebspunkt notwendigen Wasserstoff zu desorbieren.

Lastwechsel Leistungssteigerung

Wird mehr Leistung vom Stack abgefordert, muss dieser mit mehr Wasserstoff versorgt werden. Dafür ist mehr Wärme notwendig.

Lastwechsel, Leistungsverminderung

Wenn weniger Leistung benötigt wird, wird aufgrund von thermischer Trägheit des Systems mehr Wasserstoff desorbiert als notwendig ist. Deswegen muss das Temperiermedium kurzzeitig gekühlt und/oder Wasserstoff zwischengespeichert werden.

Um dieses Ungleichgewicht beim Bedarf und Angebot von Wärme auszugleichen, wurden verschiedene Verschaltungskonzepte des Temperierkreislaufes und Betriebsstrategien entwickelt. Lösungsansätze für diese Problematik werden in den beiden folgenden Verschaltungsschemata (Abbildung 12 und Abbildung 13) erläutert.

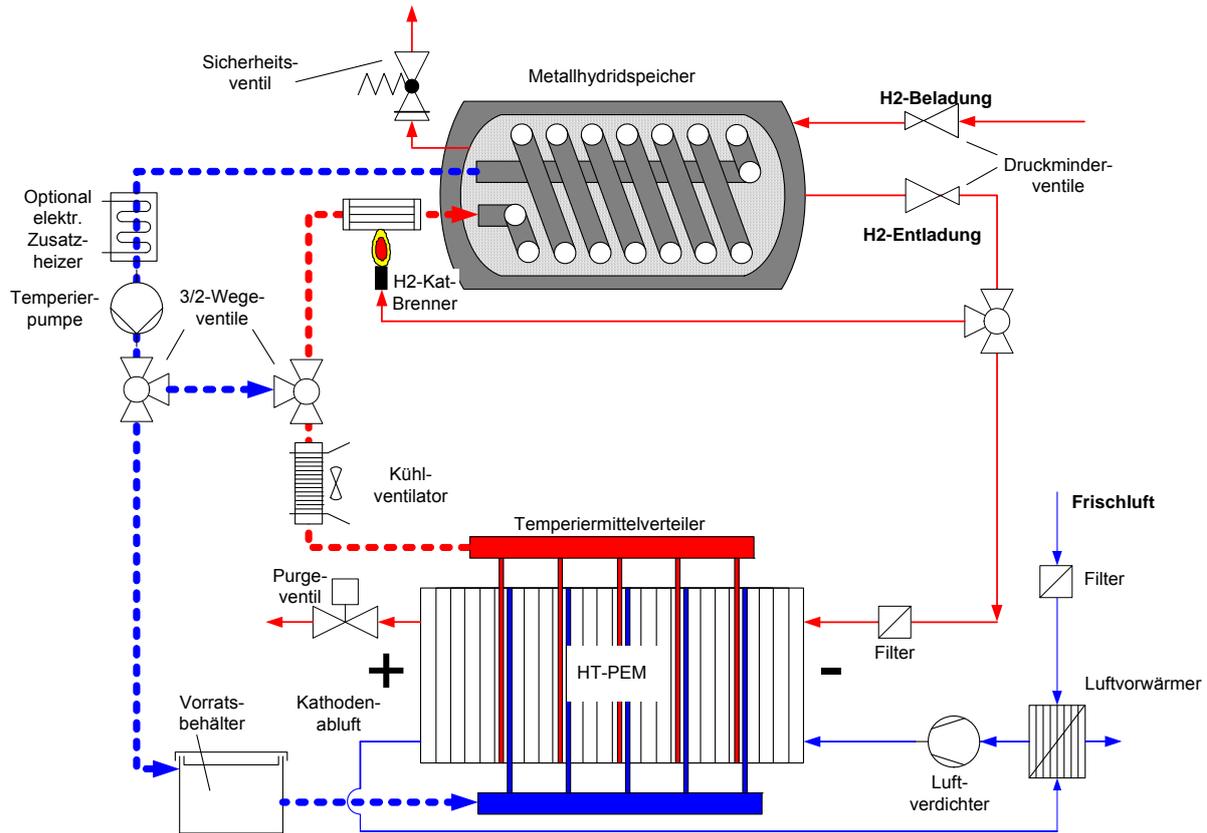


Abbildung 12: Konzept 1; Verschaltung HT-MHS-Speicher mit HT-PEM BZ

Um beim Start das System auf Temperatur zu bringen, muss zunächst für ausreichende Desorption von Wasserstoff im Speicher gesorgt werden. Dafür könnte Wasserstoff, der bei Raumtemperaturen schon in geringen Mengen im Speicher vorliegt, über ein 3/2-Wegeventil auf einen katalytischen Brenner geleitet werden. Dort wird dieser umgesetzt, um das Temperiermedium und den Speicher vorzuheizen, um so die weitere Desorption von Wasserstoff zu generieren. Um die Menge des vorzuhaltenden Wasserstoffes möglichst gering zu halten, soll zunächst nur der Speicher auf Temperatur gebracht werden. Dazu wird über ein 3/2-Wegeventil nur der Zweig des Temperierkreislaufer umgepumpt, der durch den Speicher strömt, ähnlich dem „kleinen“ Kühlkreislauf eines KFZ. Die Größe des Metallhydridspeichers - genauer die Größe des freien Volumens - muss so bemessen werden, dass die sich darin befindliche H₂-Menge ausreicht, um den Brenner eine ausreichende Zeit zu befeuern. Weist der Speicher die benötigte Temperatur auf, wird auf den „großen“ Kreislauf geschaltet und der Stack wird ebenfalls vom aufgewärmten Medium durchströmt und aufgeheizt. Ist dieser auf die notwendige Starttemperatur gebracht, kann der katalytische Brenner ausgeschaltet und das gasseitige 3/2-Wegeventil umgeschaltet werden, sodass der Stack mit H₂ beaufschlagt wird und sich durch die Entnahme elektrischer Leistung selbsttätig weiter erwärmt.

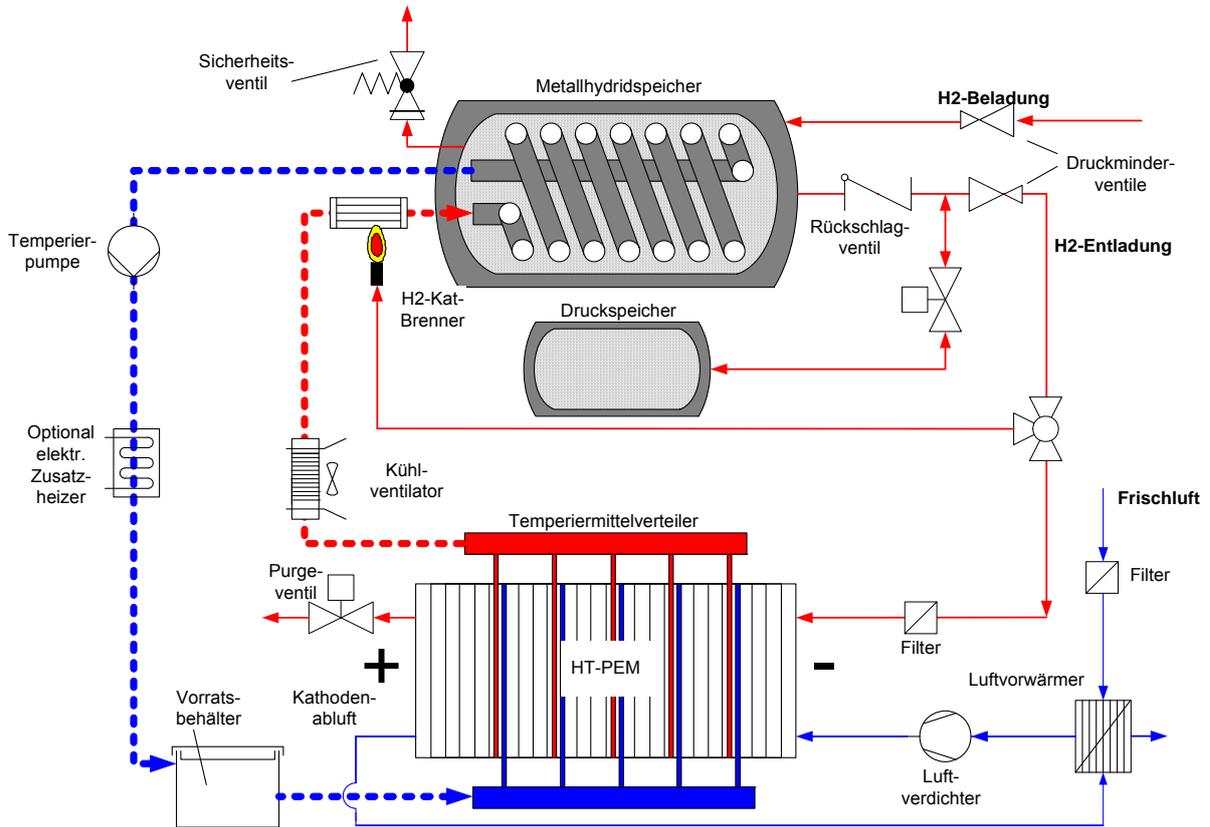


Abbildung 13: Konzept 2; Verschaltung HT-MHS-Speicher mit HT-PEM BZ

Konzept 2

Konzept 2 sieht einen zusätzlichen Druckspeicher vor, der überschüssigen Wasserstoff zwischenspeichert, wenn zuviel im Speicher desorbiert wird. Dieser Zwischenspeicher kann auch dazu dienen, bei Lastwechseln kurzzeitig H₂-Bedarfsspitzen abzufuffern. Außerdem entfällt in dieser Variante das kühlkreis-seitige 3/2-Wegeventil, da die im Druckspeicher befindliche Menge so bemessen wird, dass sie ausreicht, um sowohl Speicher als auch Stack auf die notwendigen Temperaturen zu erwärmen.

3.2 Ergebnisse und Untersuchungen zum Metallhydridspeicher

Der sekundäre Energieträger Wasserstoff wird in zahlreichen Bereichen der Technik eingesetzt. Er ist das wichtigste Brenngas, das in Brennstoffzellen verwendet wird. Im mobilen Sektor und bei portablen, elektronischen Geräten wird Wasserstoff meistens in reiner Form gespeichert.

Nach Buchner [1] erfolgt die Speicherung mittels physikalischer bzw. chemischer Verfahren. Die üblichen Speichertechniken des Wasserstoffs sind in Abbildung 14 dargestellt.

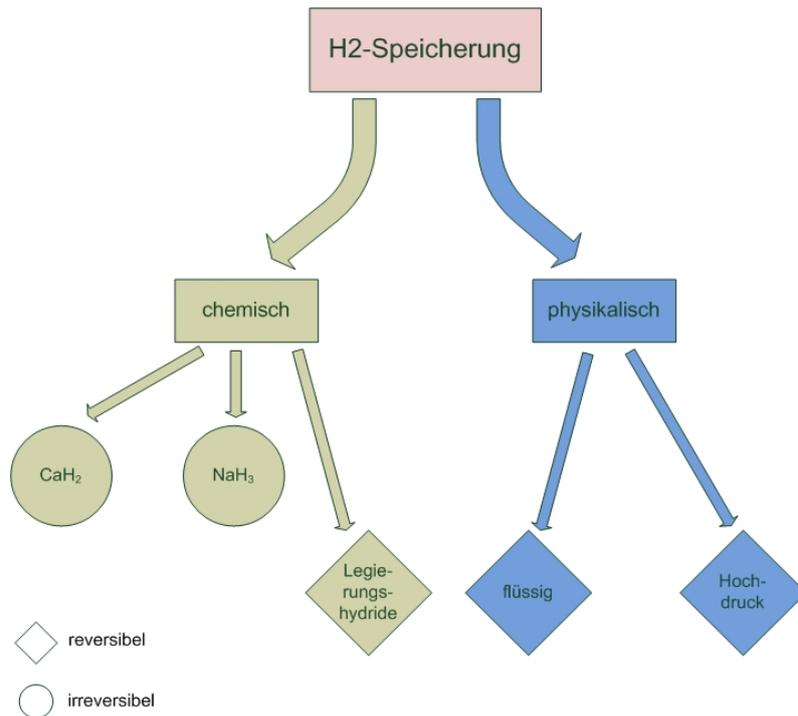


Abbildung 14: H₂-Speichermethoden

Jede dieser Methoden hat ihre Vor- und Nachteile und wird je nach Anwendungsfall gewählt. In diesem Projekt wird der Wasserstoff reversibel in dem Metallhydrid NaAlH₄ gespeichert. In Abbildung 14 befindet es sich in der Gruppe der Legierungshydride. Die Massenkonzentration von H₂ in diesem Metallhydrid erreicht nach Bogdanovic et al. [2] einen theoretischen Wert von Gew.-5,5%. Der Speicher soll in einem System mit einer Hochtemperatur PEM-Brennstoffzelle (HT-PEM) betrieben werden. Besonders günstig dabei ist, dass das Temperaturniveau der Brennstoffzelle zur Entladung des Speichers und damit zur Brenngasversorgung für die Zelle genutzt werden kann. Die notwendigen Entwicklungsschritte zur Realisierung dieses Konzeptes und die damit verbundene Problematik werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

3.3 Entwicklung des Versuchsstandes

Zur Durchführung der Untersuchungen des Metallhydridspeichers wurde ein Versuchsstand entwickelt. Darin sind Bauteile wie Massenstrom- und Druckregler sowie Messeinrichtungen integriert. Im Speicher selbst werden der Druck und die Temperaturen gemessen. Über ein Sicherheitsventil, das bei einem bestimmten, höchstzulässigen Druck selbsttätig auslöst, wird das System gegen Drucküberlastung abgesichert. Das Ventil kann bei Bedarf auch manuell betätigt werden. Außerdem wird eine Gasflasche mit Inertgas zum Spülen des Systems integriert. Das Schaltschema der ersten Version des Versuchsstandes ist in Abbildung 15 dargestellt.

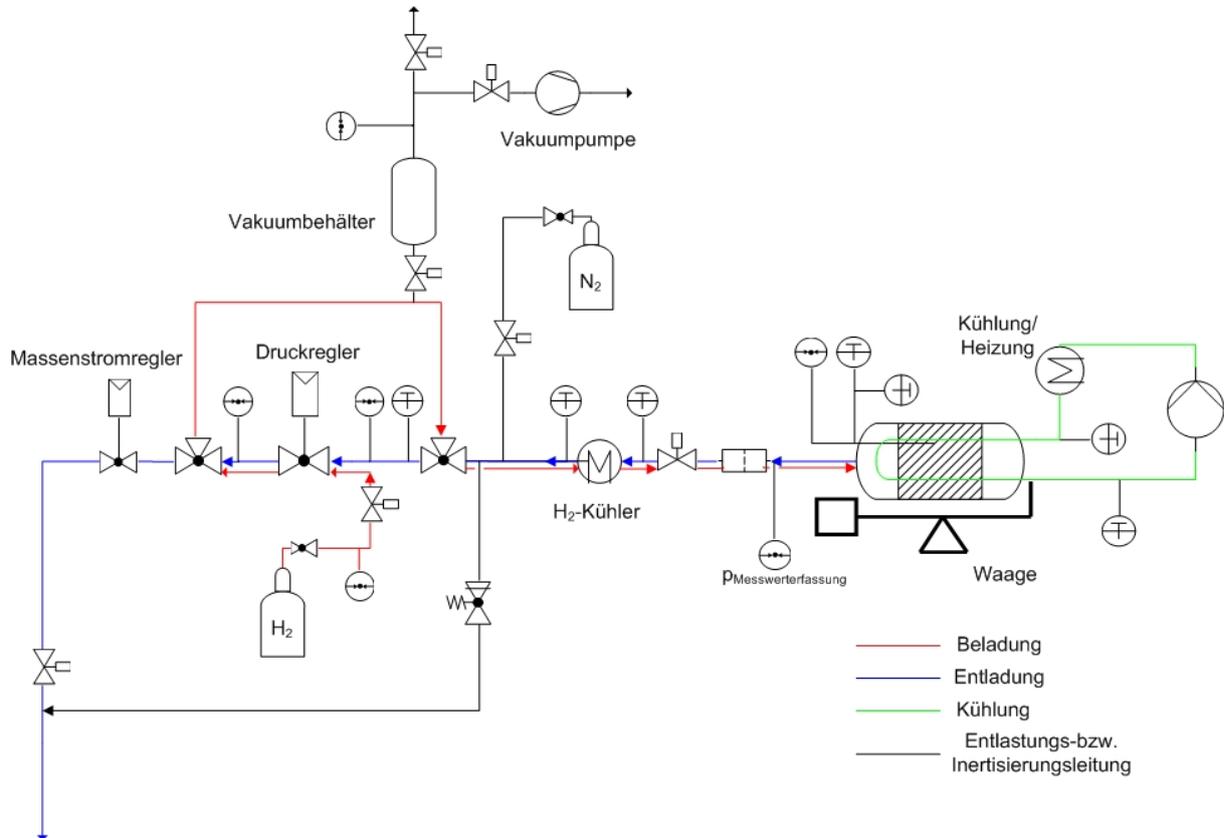


Abbildung 15: Schaltschema des Versuchszustandes mit H₂-Massenermittlung mittels einer Waage

In der anfänglichen Version des Versuchszustandes wurde der Behälter auf einer Waage positioniert, die die Massezu- bzw. Masseabnahme des Wasserstoffes bei entsprechender Be- oder Entladung des Speichers angezeigt hat.

Die Steuerung der Beladung des Speichers sollte durch die Druckänderung erfolgen, die mit Hilfe des Druckreglers eingestellt werden sollte. Der Druckregler hatte also einerseits bei der Absorption des Speicher-Materials (rote Linie in Abbildung 15) die Aufgabe den Druck bis 90 bar einzustellen. Andererseits sollte der Druckregler bei der Desorption des Reaktors den Speicherdruck auf den Vordruck des Massenstrom-Reglers reduzieren (blaue Linie). Bei der Inbetriebnahme des Versuchszustandes stellte sich schnell heraus, dass die beiden Regelorgane, der Massenstromregler und der Druckregler, nicht miteinander zusammen betrieben werden konnten. Sie beeinflussten sich gegenseitig und konnten den eingestellten jeweiligen Istwert nicht einhalten. Deswegen wurde der Druckregler, wie in Abbildung 16 dargestellt, entkoppelt.

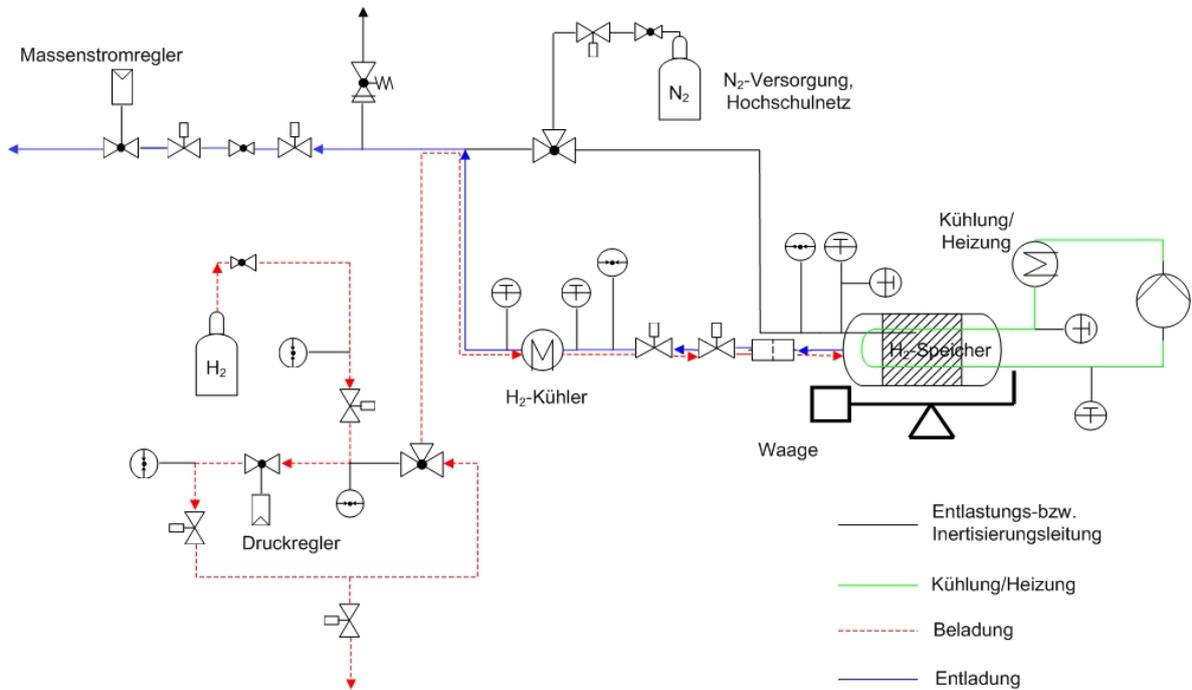


Abbildung 16: Versuchsstand mit H₂-Erfassung mittels einer Waage und entkoppelten Druckregler

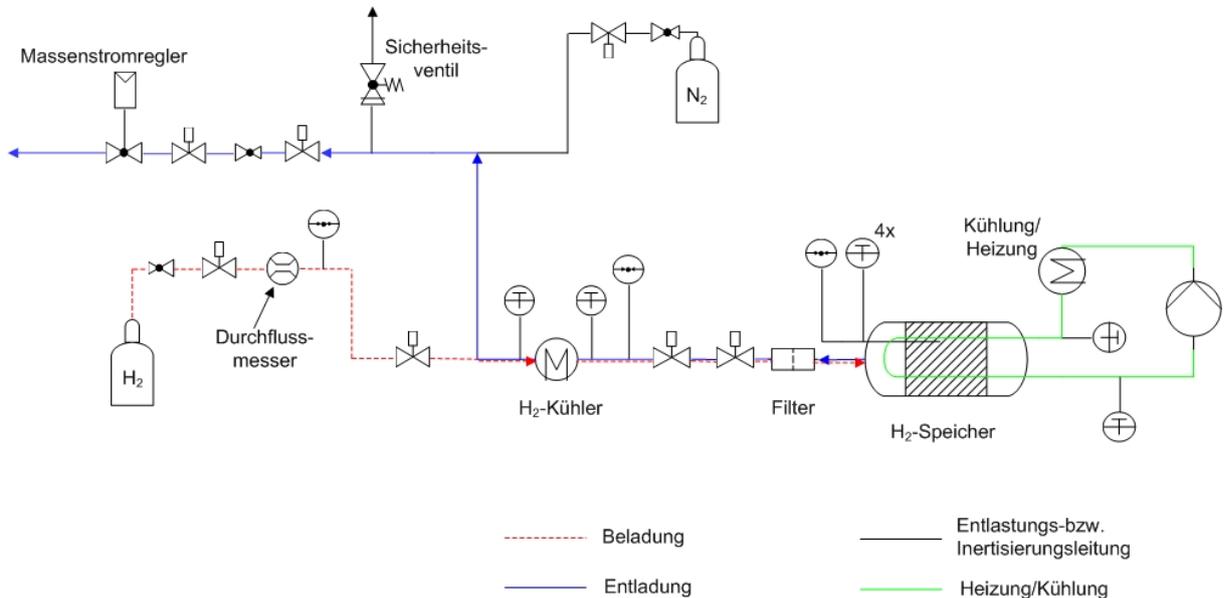


Abbildung 17: Erfassung der absorbierten H₂-Masse mit einem Massensstrommesser

Die gravimetrische Erfassung der H₂-Massen erwies sich als ungeeignet. Die Pulsationen des Öls in den Leitungen waren zu groß und überschritten die zu erwartende H₂-Masse, so dass die Beladungszustände nicht erfasst werden konnten. Die desorbierten H₂-Mengen wurden nun mit dem Massenstromregler erfasst. Deswegen wurde zur H₂-Beladung hinter der H₂-Flasche ein Massenstrommesser (s. Abbildung 17) eingebaut. Dieser war ursprünglich für den Einsatz anderer Gase vorgesehen und musste auf H₂ umkalibriert werden. Es wurde festgestellt, dass das Messgerät bei sich änderndem Beladungsdruck nicht

präzise genug ist. Es hatte z.B. bei 100 bar H_2 -Vordruck und geschlossenem Ventil, also im strömungslosen Zustand, einen Offset-Wert von ca. 6 l/h. Es stand jedoch keine andere Massen-Erfassungsmöglichkeit zu Verfügung.

Im weiteren Projektverlauf stellte sich heraus, dass der H_2 -Kühler, der in den Abbildungen dargestellt ist, nicht notwendig war, da sich der Wasserstoff von max. $170^\circ C$ im Reaktorinnenraum auf annähernd Umgebungstemperatur innerhalb der kurzen, nicht wärmeisolierten Rohrleitungen abkühlte. Somit bestand auch keine Überhitzungsgefahr für die verwendeten Regelorgane. In Abbildung 18 ist die Verschaltung des Speichers mit der HT-PEM-Brennstoffzelle dargestellt. Die Brennstoffzelle wurde einerseits thermisch über den Thermoölkreislauf mit dem Speicher verbunden und andererseits bestand eine H_2 -Verbindung sowohl zum Speicher als auch zur H_2 -Flasche. Die Aufheizung des Systems erfolgte, indem der Thermostat das Öl zuerst durch den Speicher und dann durch die Temperierplatten der Brennstoffzelle pumpte.

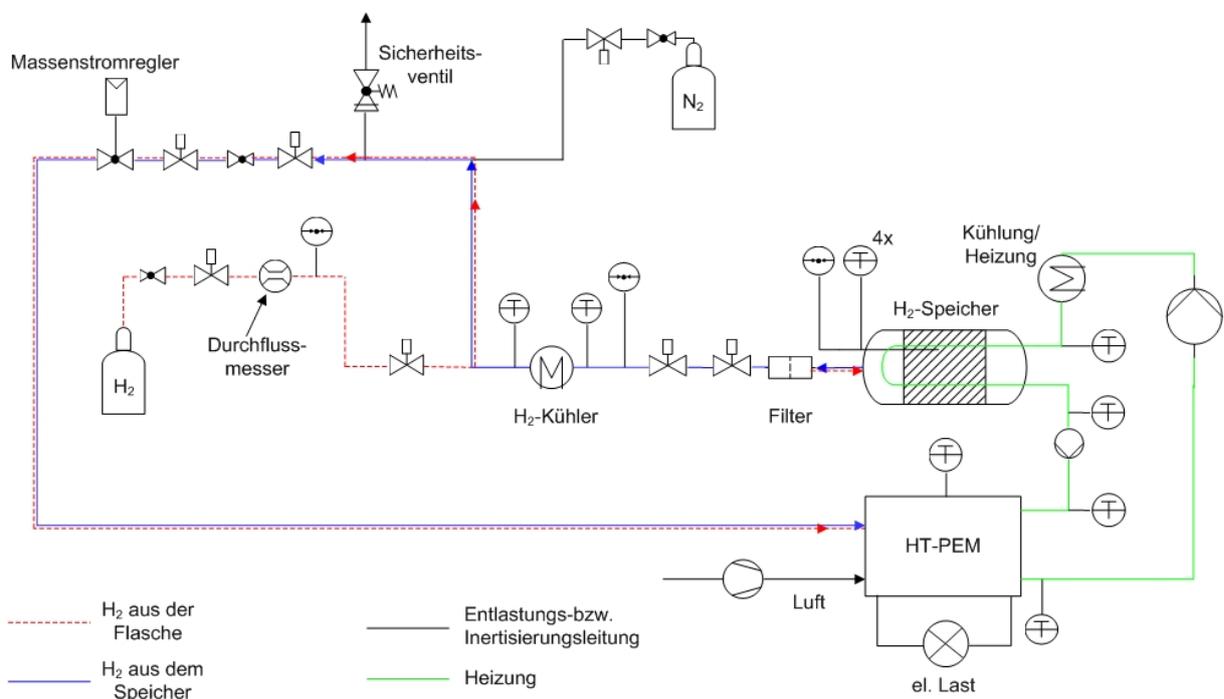


Abbildung 18: Versuchsstand mit gekoppeltem Speicher und Brennstoffzelle

Zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle befindet sich noch eine weitere Pumpe, die bei den ersten gekoppelten Versuchen zusätzlich betrieben wurde. Auf Grund großer Ölflussschwankungen bei den Versuchen mit dem 2. Speicher-Prototyp wurde sie dort nicht mitbetrieben. Nachdem die Temperatur der Oberseite der Brennstoffzelle beim Aufheizen ca. $120^\circ C$ erreichte, wurde sie in Betrieb genommen, in dem sie zunächst mit Wasserstoff aus der H_2 -Flasche versorgt wurde (rote Linie in Abbildung 18). Diese Betriebsweise führte zu einem raschen, weiteren Aufheizen der Brennstoffzelle. Nachdem der Druck im Speicher aufgebaut war und die Temperaturen entsprechende Werte erreichten, wurde das System auf Speicher-Betrieb umgeschaltet (blaue Linie in Abbildung 18).

3.4 Speicher Auslegung

Die Festigkeits-Berechnung aller Speicher erfolgte nach den relevanten Vorschriften zur Druckbehälterauslegung [3]. Die Berechnungen sind in dem

vorliegenden Abschlussbericht nicht explizit aufgeführt, können aber bei der Forschungsstelle IUTA angefragt werden.

3.5 Gebaute Speicherversionen

3.5.1 Erster Prototyp

Der erste Speicher wurde auf der Basis eines Probeentnahmebehälters der Firma Swagelok gebaut. An den Zylinder wurde ein Flansch geschweißt, der mittels eines Deckels, einer O-Ring-Dichtung und Schrauben verschlossen werden konnte. Mit dem Deckel wurde ein Sintermetall-Rohr (H_2 -Verteilung) und zwei U-Rohre (1/8" Außendurchmesser; Thermoölführung) verschweißt. Die Anordnung der U-Rohre und des Sintermetall-Rohres ist in Abbildung 19 zu sehen.

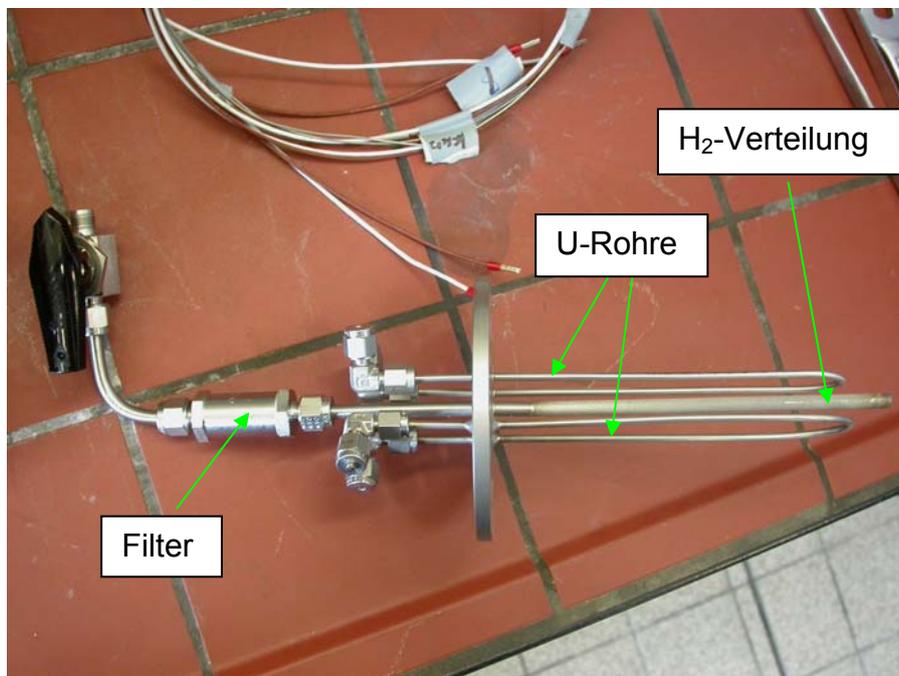


Abbildung 19: Innerer Aufbau des I. Prototypen

Durch die U-Rohre strömte das Thermoöl, um Wärme auf das Speichermaterial zu übertragen. Am Anschluss des Sintermetall-Rohres befand sich ein Filter für den Fall, dass ein Durchbruch des Speichermaterials durch das Sintermetallrohr stattfinden würde. Das andere Ende des Behälters wurde mit einem Manometer, einem Ventil und einer Thermoelementverschraubung verschlossen (siehe Abbildung 20). Zur Messung der Temperaturen wurden im Speicher zwei Temperaturmessstellen vorgesehen.

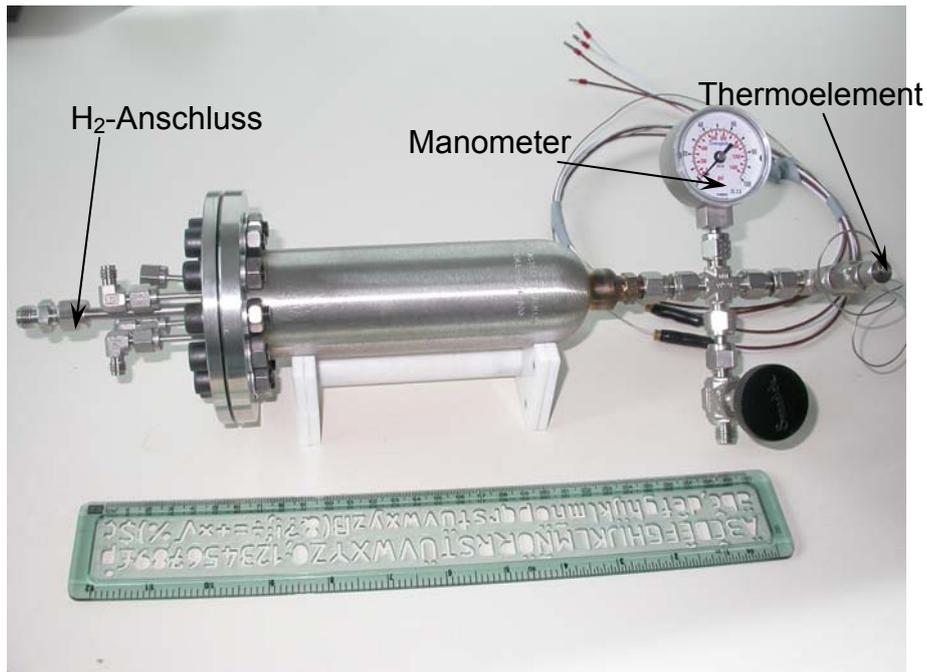
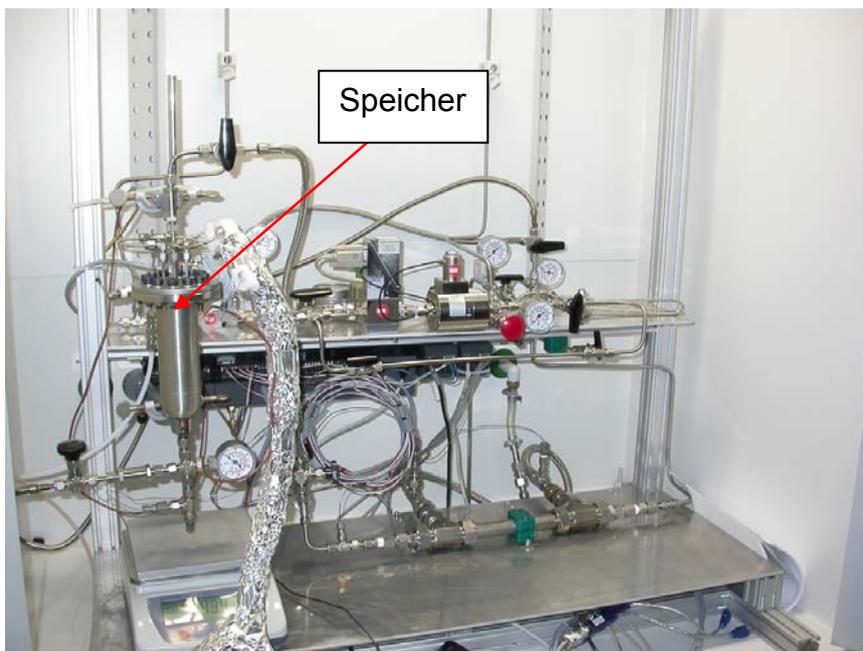


Abbildung 20: Erster Prototyp des Wasserstoffspeichers



Kenndaten Prototyp 1:

- $m_{\text{NaAlH}_4} = 67\text{g}$
- $x_{\text{TiCl}_3} = 4\%$
- $\zeta_{\text{H}_2} = 3,35\%$
- $m_{\text{H}_2} = 2,2\text{g}; V_{\text{NH}_2} = 24,5\text{l}$
- $V_{\text{Behälter, Innen}} = 0,245\text{l}$
- $n_{\text{TC}} = 2 (1)$
- Thermostatisierung:
2x U-Rohre innen

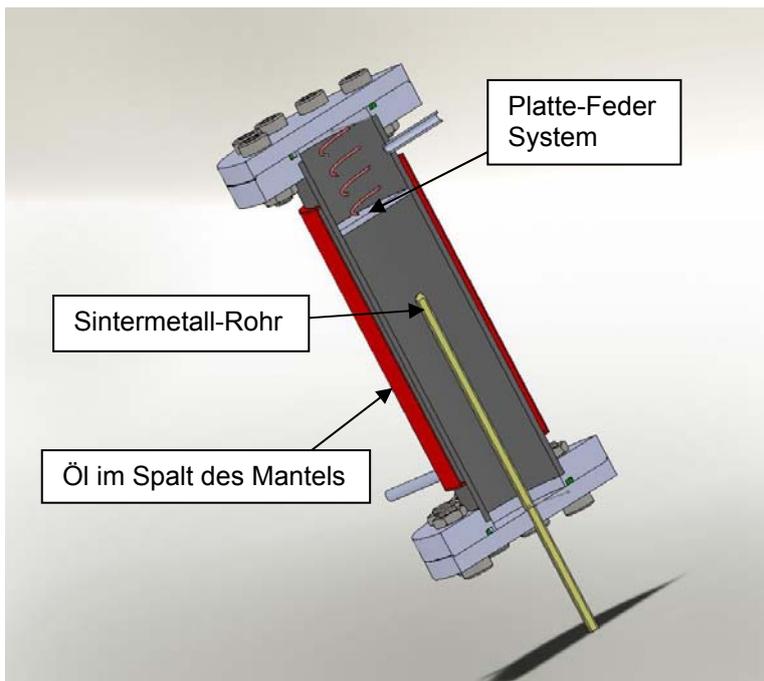
Abbildung 21: I. Prototyp im Versuchsstand

In Abbildung 21 ist der erste Speicher im Versuchsstand dargestellt. Neben dem Bild sind die wichtigsten Daten des Speichers zusammengefasst.

3.5.2 Zweiter Speicher-Prototyp

Auf Grund der Erfahrungen mit dem ersten Speicher wurde eine Folgekonstruktion entwickelt. Der zweite Reaktor wurde aus einem zylindrischen Rohr gefertigt und an beiden Enden mit Flanschdeckeln verschlossen. Die Verteilung des Wasserstoffs

erfolgte ebenfalls mittels eines Sintermetallrohrs in der Mitte des Speichers. Die Wärmeübertragung wurde durch das im Spalt des Mantelraumes strömende Öl realisiert. In Abbildung 22 ist der zweite Reaktor im Schnitt dargestellt. Daneben sind die charakteristischen Daten des Speichers aufgeführt. In den zweiten Speicherprototyp wurde gegenüber dem Vorgänger die mehr als dreifache Masse an Natriumalanat eingefüllt. Die Spezifikationen des Speichermaterials blieben unverändert. Zu Vereinfachung des Befüllungsvorgangs in der Glove-Box wurden beide Enden des Speichers mit Deckeln versehen. Hier können zuerst die inneren Einbauten eingeschoben und befestigt werden, anschließend wird der Speicher befüllt und dann mit dem zweiten Deckel verschlossen. Demgegenüber musste bei den ersten Prototypen der Deckel mit dem Sintermetallrohr und den U-Rohren nach dem Befüllen in das Speichermaterial eingedrückt werden. Das Speichermaterial verändert während der Reaktion das Volumen [8]. Deswegen wurde hier, um eine gleichmäßige Verteilung des Speichervolumens zu verwirklichen, ein Federplatten-system eingebaut. Nachdem der Speicher geöffnet wurde, konnte festgestellt werden, dass das System intakt war, jedoch presste die Platte auf eine gesinterte Natriumalanatschicht, die die Bewegung der Platte blockierte. Die Deckel wurden wiederum mittels O-Ringen gegen die Flansche abgedichtet. In Abbildung 22 ist in rot dargestellt der Mantel an der Außenwand des Reaktors zu sehen. Darin strömte das Thermoöl. Im Innenraum des Speichers wurden 4 Thermoelemente installiert.



Kenndaten des Prototyps II:

- m_{NaAlH_4} = 241g

- ψ_{TlCl_3} = 4%

- ξ_{H_2} = 3,35%

- m_{H_2} = 8g; V_{NH_2} = 90l

-Wärmeübertragung:

- Ringspalt
- Metallschaum
- Rohrwendel

Abbildung 22: Schnittbild des zweiten Speichers

Neben dem Vorteil der einfacheren Speicherbeladung konnte beim zweiten Prototypen auf Grund des zweiten Deckels sehr viel einfacher das Wärmeübertragungssystem geändert und untersucht werden.



Abbildung 23: Aluminiumschaum Einsatz

In Abbildung 23 ist ein Aluminiumschaumeinsatz dargestellt. Das Bauteil bestand aus neun einzelnen Schaumscheiben, die mit zwei U-Rohren und miteinander an den flachen Seiten mit Hilfe eines wärmeleitfähigen Klebers verbunden wurden. Die Klebestellen sind wichtig, um die Wärmeübertragung so gut wie möglich zu gestalten. Der Schaumeinsatz nach dem Zusammenfügen der Scheiben ist in Abbildung 24 dargestellt. In der porösen Matrix wurden 4 Thermoelemente positioniert.



Abbildung 24: Zusammengefügte Schaumscheiben mit Deckelanschlüssen

Wie dem Bild zu entnehmen ist, wurden die Anschlüsse am Deckel durch Schweißen befestigt. Es waren insgesamt sechs Verbindungen realisiert: Vier U-Rohr-Anschlüsse, eine Thermoelementverbindung und der Anschluss des

Sintermetallrohres.



Abbildung 25: Zweiter Speicherprototyp

Es konnten im Rahmen der Fertigungsarbeiten nicht alle Rohrverbindungen dicht geschweißt werden. Hier war das Hantieren mit dem Schweißwerkzeug sehr anspruchsvoll; entsprechende Einschraubverschraubungen schieden aus Platzgründen aus. Ein Thermoölanschluss blieb trotz mehrmaligen Schweißens in mehreren Werkstätten undicht und somit nicht betriebszulässig. Dies sind die fertigungstechnischen Gründe, weshalb dieses Konzept nicht verwirklicht werden konnte. In Abbildung 25 ist eine Ansicht des zusammengebauten zweiten Speichers zu sehen.

Im Reaktorinnenraum wurde alternativ zum Aluminiumschaum eine Rohrwendel eingebracht. Diese Zusammenstellung ist in Abbildung 26 zu sehen. Die Oberfläche der Wendel entsprach der Oberfläche der beheizten Fläche des Reaktormantels. Die Rohrwendel wurde während der Messungen mit dem Eintrittsstutzen des Ringspaltes im Mantel verbunden und somit konnte die Wärmeübertragungsfläche verdoppelt werden. Zum Austausch der gefederten Platte musste der Speicher in der Glovebox geleert und neu befüllt werden. Das System mit der Rohrwendel wurde insgesamt zweimal befüllt. Beim ersten Mal konnten 208 g des Speichermaterials eingebracht werden, beim zweiten Befüllen waren es 197 g. Hier konnte deutlich weniger Masse im Vergleich zum Reaktor mit Feder (241 g Natriumalanat) eingebracht werden. Das lag daran, dass bei dem Federsystem das Speichermaterial in der Glove-Box mittels eines Stampfers zusammengedrückt werden konnte, was bei der Rohrwendel schwierig war. Außerdem nimmt die Wendel ein zusätzliches Volumen in Anspruch. Die im nächsten Kapitel

beschriebenen Versuche mit dem Rohrwendelreaktor wurden mit 208 g Natriumalanat durchgeführt.

3.5.3 Endversion des Speichers

Der letzte in dem Vorhaben gebaute und untersuchte Speicher wurde aus dem Werkstoff 1.4571 hergestellt. Die Wand des zylindrischen Behälters und die beiden Flansche sind aus Vollmaterial hergestellt worden (s. Kapitel 2). An der Außenwand des Reaktors wurde eine Wendel mit 8 Windungen gefertigt. Im Inneren des Behälters befindet sich eine Doppelrohrwendel (15 Windungen außen und innen), und die Strömungsräume des Mantels und der Rohrwendel wurden miteinander verbunden.

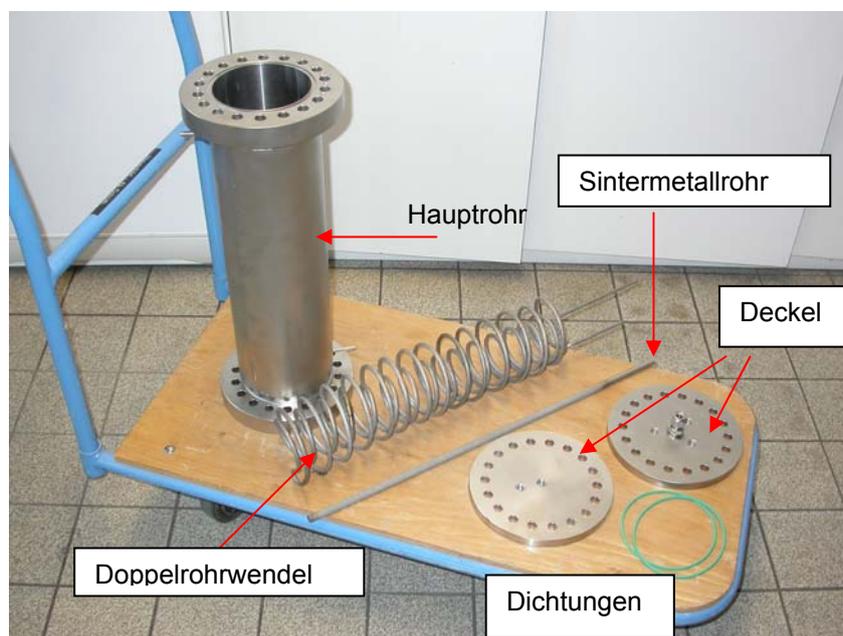


Abbildung 26: Einzelkomponenten des Endreaktors

Die Oberfläche der Doppelrohrwendel entspricht der Wärmeübertragungsfläche im Mantelraum. Die Strömungsführung ist in Abbildung 60 zu sehen sowie die Lage der 8 eingebauten (7 im Versuch funktionierenden) Thermoelemente. Das eingebaute Sintermetallrohr hat einen Außendurchmesser von 10 mm mit einer Wandstärke von 2 mm. In Abbildung 26 sind die Einzelkomponenten des Speichers zu sehen.

Abbildung 27 zeigt den geöffneten Speicher. Darin sind die Doppelrohrwendel und das Sintermetallrohr zu sehen. Die Rohrwendel ist am H_2 -Verteilungsrohr mit Drähten befestigt, da sonst die Wendel die Innenwand des Reaktors berührte. Der Reaktor wurde für 5,1 l Natriumalanat ausgelegt. Das entspricht bei einer Dichte von 700 kg/m^3 einer Masse von 3555,6 g Speichermaterial.

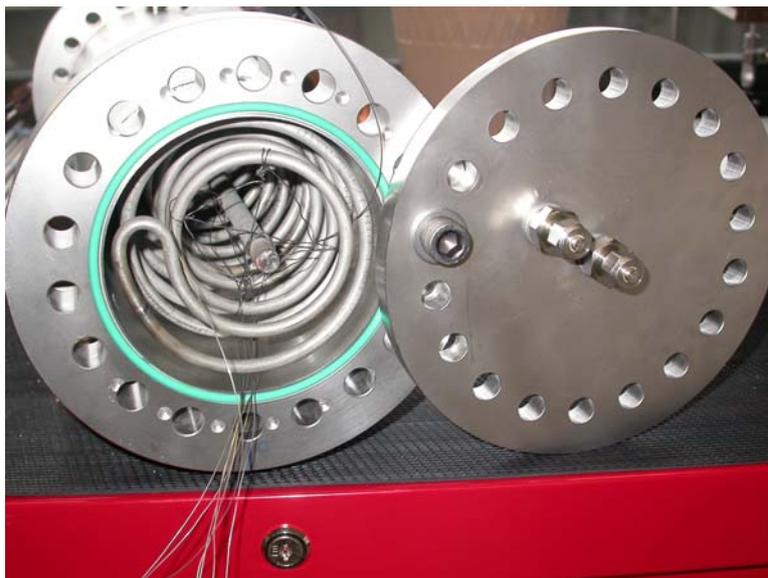


Abbildung 27: Endversion des Reaktors mit Einbauten



Abbildung 28: Speicher im zusammengebauten Zustand

In den Speicher konnten während der Beladung 2676,2 g Natriumalanat eingefüllt werden. Das Speichermaterial ist mit 4 Mol-% TiCl_3 dotiert. Der Behälter weist eine Leermasse von 30 kg auf und das Innenvolumen beträgt ca. 5,1 l. Abbildung 28 zeigt den zusammengebauten Speicher.

3.6 Durchgeführte Versuche

3.6.1 Erster Prototyp

Es wurden Versuche mit dem ersten Wasserstoffspeicher durchgeführt, um die Funktionalität des Versuchsstandes und das Verhalten des Alanates bei verschiedenen Laststufen (Massenströmen des freigesetzten Wasserstoffs) zu prüfen. Der zeitliche Verlauf der Temperatur im Reaktor, die Druckentwicklung, sowie der eingestellte Volumenstrom des Wasserstoffs bei der Desorption sind in Abbildung 29 dargestellt. Der Speicher wurde zunächst temperiert. Die Temperatur stieg nur sehr langsam an. Beim Erreichen einer Temperatur von ca. $T = 116^\circ\text{C}$ (nach ca. 1,5 h), was einem im Behälter aufgebauten Druck von $p = 17$ bar entsprach, wurde der Massenstromregler aktiviert. Zuerst wurde ein Volumenstrom von ca. 10 l/h eingestellt. In kurzen Zeitabständen wurde der Volumenstrom sukzessive erhöht. Mit Erhöhung des Volumenstroms konnte ein Druckabfall im Behälter verzeichnet werden. Die Erhöhung des Volumenstromes auf 100 l/h führte zur raschen Druckabsenkung bis auf einen Wert von nahezu 0 bar. Durch die Reduktion des Volumenstromes stieg im weiteren Verlauf der Messung der Druck wieder an, jedoch am Ende des Versuches hatte der Volumenstrom von 5 l/h (minimal einstellbarer Wert) wiederum einen Druckabfall auf fast 0 bar zur Folge. Vermutlich war die erste Stufe der zweistufigen Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet, und für die erforderliche Kinetik der zweiten Stufe war die Temperatur von ca. 130°C nicht ausreichend.

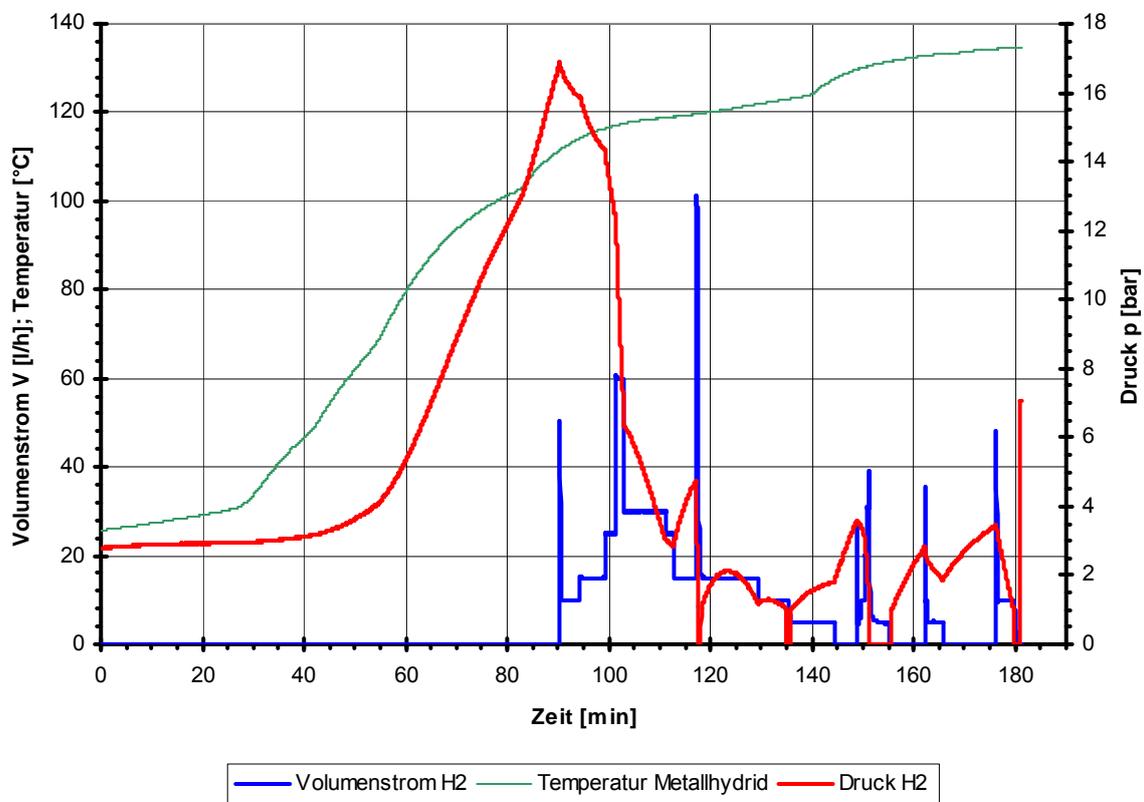


Abbildung 29: Verlauf verschiedener Prozessparameter im ersten Prototyp

Während des Entladungsvorgangs wurden 1,6 g Wasserstoff desorbiert, was ca. 62 % der gespeicherten Wasserstoffmasse entspricht.

Bei den Versuchen mit dem ersten Prototyp stellte sich heraus, dass die gravimetrische Erfassung der Wasserstoffmasse im Speicherbehälter mit Hilfe einer Waage nicht möglich war. Die Schwankungen in der Anzeige der Waage waren zu groß, so dass keine interpretierbaren Ergebnisse gewonnen werden konnten. Vermutlich war die Ursache eine Störung in Durchströmung des Thermoöls durch die U-Rohre innerhalb des Speichers. Das belegt auch der Verlauf der Austrittstemperatur des Thermoöls. Die Temperaturen des Öls und des Speichermaterials sind in Abbildung 30 dargestellt. Es sind ab ca. der 30. Minute der Versuchslaufzeit kleine Temperaturspitzen im Ölaustritt von ca. 1 K zu sehen. Es wird angenommen, dass im Austrittsbereich des Öls eine kleine Menge Luft eingeschlossen war, die zu den Pulsationen des Öls und damit zu Schwankungen in der Massenermittlung führte. Bei der Entladung des Speichers konnte die desorbierte H_2 -Masse mit Hilfe des Massenstromreglers bestimmt werden. Bei der Beladung des Speichers war dieses nicht möglich, da der Massenstromregler für die relativ hohen Absorptionsdrücke nicht ausgelegt war.

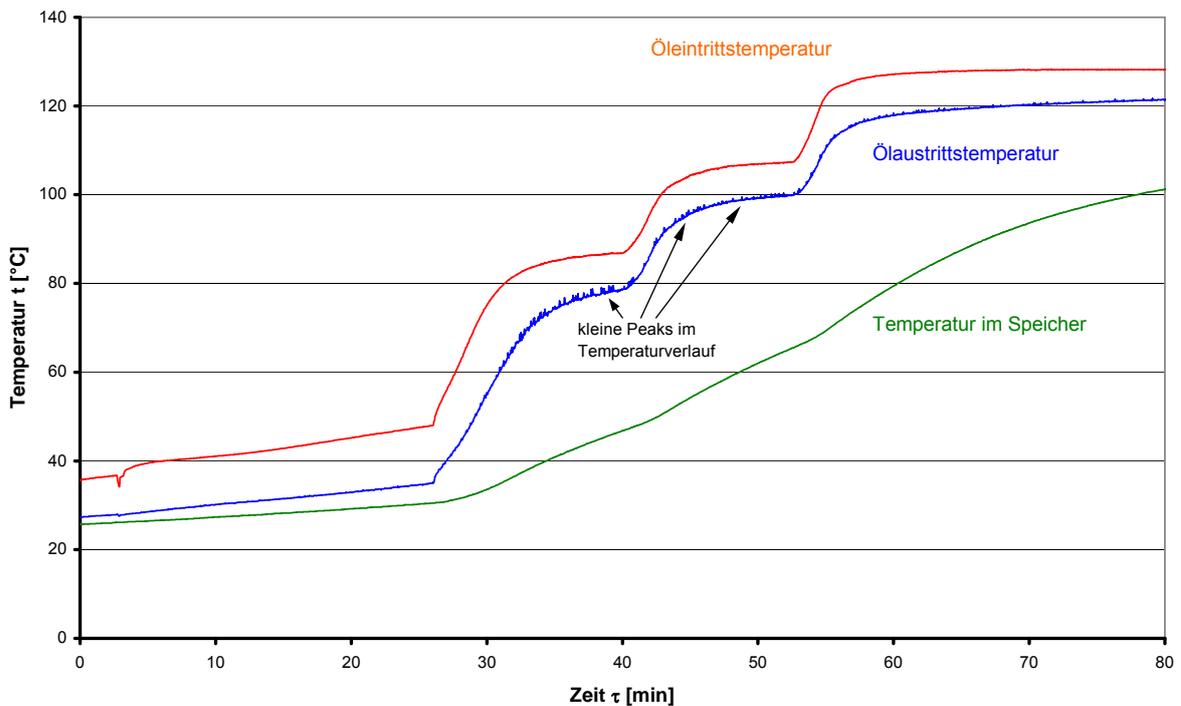


Abbildung 30: Temperaturverlauf im ersten Speicherprototypen

Die fehlende Möglichkeit, die absorbierte H_2 -Masse zu erfassen, war einer der Gründe, weshalb weitere Tests mit diesem Reaktor nicht durchgeführt wurden. Außerdem war eines der zwei in den Innenraum des Reaktors integrierten Thermoelemente gebrochen, so dass eine Bewertung des thermischen Verhaltens des Speichers nur begrenzt möglich war. Ein weiteres Problem war, dass der Reaktor nach abgeschlossenen Versuchen nicht gekühlt werden konnte. Dies war vor allem bei den Absorptionsversuchen von Nachteil, als nach abgeschlossener Beladung der Reaktor noch warm (ca. 96 °C) war und der Druck von etwa 60 bar reduziert wurde. Dabei desorbierte wieder Wasserstoff, was nicht erwünscht war. Für die weiteren Messungen musste zunächst ein Thermostat mit Kühlungs-

Möglichkeit beschaffen werden.

Es war ursprünglich vorgesehen die Beladung des Speichers mit Hilfe eines elektronischen Druckreglers durchzuführen. Der zu Verfügung stehende Regler war bis zu einem Einstelldruck von 90 bar ausgelegt. Im Laufe des Projektes stellte sich jedoch heraus, dass der Beladungsdruck bei 100 bar liegen sollte. Deswegen konnte die Befüllung des Speichers mit Wasserstoff nicht mit Hilfe dieses Reglers durchgeführt werden. Der Druck wurde daher in späteren Versuchen mittels eines manuellen Druckminderers eingestellt.

3.6.2 Zweiter Prototyp

Im Laufe der Projektdurchführung wurde der H₂-Massenstromregler bezüglich seiner Anzeigewerte überprüft. Als Referenz diente ein Blasenähler der Firma Sensidyne mit der Bezeichnung Gilibrator 2. Das Gerät wird z.B. zur Überprüfung der Durchflusseinstellung von kleinen Pumpen, die in personengetragenen Geräten zur Gefahrstoffmessung eingesetzt werden, verwendet. Die Genauigkeit des hier verwendeten Blasenählers beträgt ± 1 % des im Display abgelesenen Wertes. Der Messbereich beträgt 1,2 bis 360 l/h.

Die Volumenstrombestimmung mit dem Gilibrator wird bei den gerade herrschenden Umgebungsbedingungen durchgeführt. Um diese Werte mit den Anzeige-Werten des MFC's vergleichen zu können, müssen sie umgerechnet werden. Die Korrektur erfolgt unter der Annahme, dass der Umgebungs-Druck dem Druck bei Normbedingungen entspricht, also $p_N = 101325$ Pa. Die Umrechnung erfolgt dann nach Gleichung 1:

Gleichung 1

$$\dot{V}_{\text{Korr.}} = \dot{V}_{\text{Gil.}} \cdot \frac{T_N}{T_U}$$

T_N ist die Normtemperatur von $T_N = 273,15$ K und T_U ist die Umgebungs-Temperatur; in diesem Fall beträgt $T_U = 300,65$ K.

Eine Gegenüberstellung der mit dem Massenstromregler eingestellten Werte der Strömung, der Anzeige des nachgeschalteten Blasenählers, der korrigierten Werte, sowie der Abweichungen ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Korrigierte Anzeigewerte des Massenstromreglers

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

Zur Korrektur der Anzeige-Werte des Massenstromreglers (MFC) wurde ein Polynom 5. Grades angepasst (Gleichung 2):

Gleichung 2

$$\dot{V}_{\text{korrigiert}} = -1,56 \cdot 10^{-10} \cdot \dot{V}_{\text{MFC}}^5 + 1,01 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{V}_{\text{MFC}}^4 - 2,24 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{V}_{\text{MFC}}^3 + 1,95 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V}_{\text{MFC}}^2 + 0,97 \cdot \dot{V}_{\text{MFC}} + 0,63$$

Nach dem Einsetzen der Anzeigewerte des MFC in die obige Gleichung ergeben sich die korrigierten Größen in der 4. Spalte von Tabelle 2. Die Abweichungen der Polynomwerte von denen in Spalte 2 sind in der letzten Spalte zu finden.

In Abbildung 31 sind die Temperaturverläufe des ersten Desorptionsversuches (050209) des Prototyps II dargestellt.

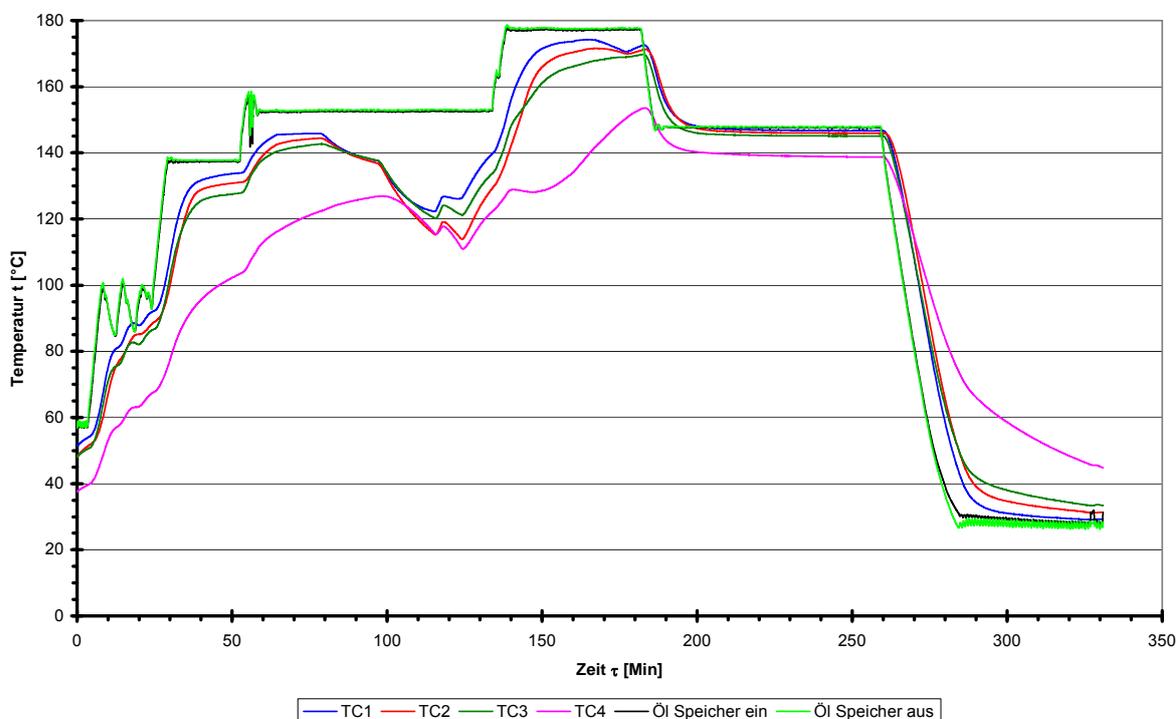


Abbildung 31: Temperaturverläufe im Desorptionsversuch 050209

Im obigen Versuch wurde das erste Mal der neu angeschaffte Thermostat (RP 845) der Firma Lauda eingesetzt. Hier wurde während der Versuchslaufzeit die Badtemperatur des Thermostaten sukzessive bis auf 180°C erhöht. Im Diagramm 18 sind alle 4 Temperaturen im Speicher sowie die Öleintritts- und die Ölaustrittstemperatur dargestellt. Ab der 65. Minute brechen die Temperaturen TC1, TC2 und TC3 ein. Die Temperatur TC4 steigt jedoch noch an. Hier ist deutlich zu sehen, wie unterschiedlich die einzelnen Temperaturen während der Desorption verlaufen.

In Abbildung 32 ist der zeitliche Verlauf verschiedener Größen in diesem Versuch dargestellt. Hierin ist der eingestellte Volumenstrom, der Druck, die desorbierte H₂-Masse und die Temperatur TC2 zu sehen. Die Entladung des Speichers begann bei einem Druck von 60 bar mit einem H₂-Volumenstrom von 15 l/h. Die kleinen Peaks während der Volumeneinstellung rühren vom Regelverhalten des MFC her.

Während der Druck zunächst leicht sank, ist eine deutliche Druckabsenkung und Temperaturabnahme beim Volumenstrom von 50 l/h ab der 80. Minute zu sehen. Die Temperatur nimmt ab, da nicht genug Wärme vom Thermoöl nachgeliefert wird. Die Temperatur des Öls im Speicheraustritt bleibt ungefähr konstant (s. Abbildung 31).

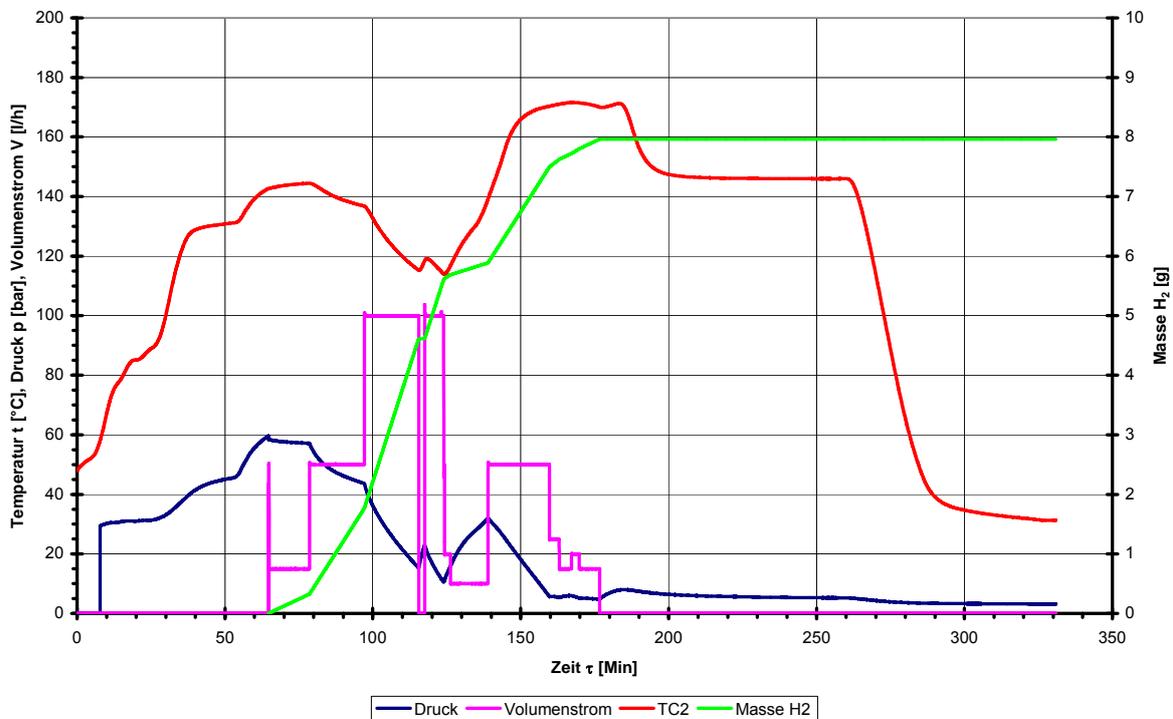


Abbildung 32: Verlauf verschiedener Prozessparameter im Desorptionsversuch 050209

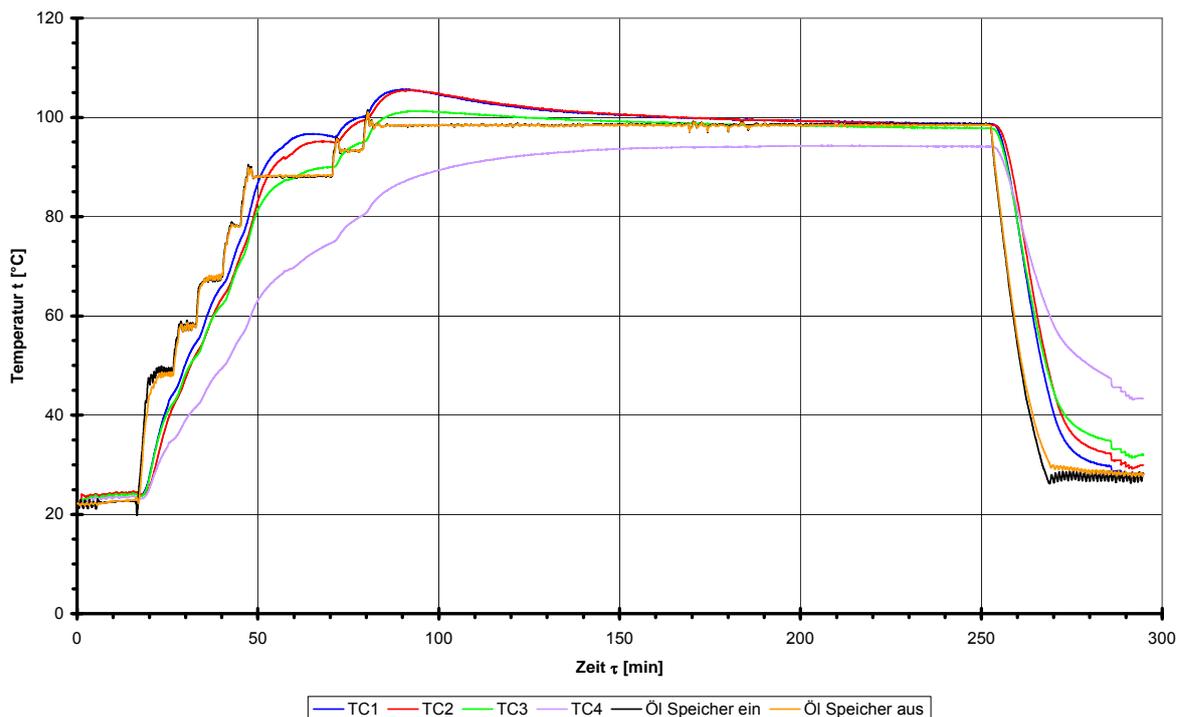


Abbildung 33: Verlauf der Temperaturen im Absorptionsversuch 060209

Im weiteren Versuchs-Verlauf wurde der Volumenstrom noch einige Male variiert. Nach 177 Minuten wurde der erste Test beendet. Die desorbierte H_2 -Masse betrug ca. 8 g. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind die Verläufe der verschiedenen Prozessparameter im Absorptionsversuch 060209 abgebildet. In diesem Versuch wurde zuerst der Druck in 10 bar-Schritten auf 80 bar erhöht; die Temperatur blieb zunächst konstant bei ca. 22° C.

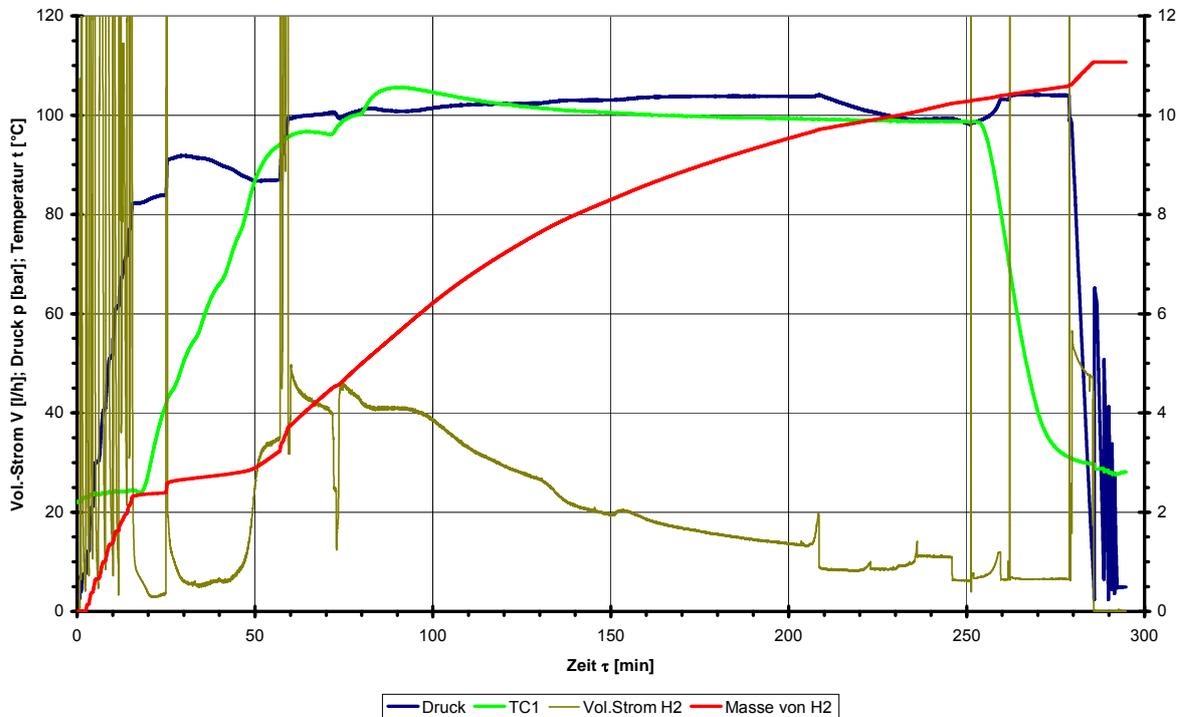


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf verschiedener Prozessparameter im Absorptionsversuch 060209

Hier ist zu erkennen, dass bereits durch die Druckerhöhung H_2 -Massen registriert wurden, obwohl zu diesem Zeitpunkt noch keine Absorption stattfinden konnte. Die größte Absorption fand bei 100 bar und 100°C statt. Ab der 50. min. überstiegen die Temperaturen der Thermoelemente TC1 und TC2 die Öltemperaturen. An diesen Stellen fand die Absorption statt. Die Temperatur am TC4 entwickelte sich sehr träge. Die entwickelte H_2 -Masse betrug ca. 11 g, was einen viel zu hohen Wert darstellte. Das lag an einer undichten Stelle, die erst während der Versuchsdurchführung entdeckt wurde. Die Erhöhung des Volumenstromes von der 280. Minute an ist auf das Ablassen des Restwasserstoffes zurückzuführen, der sich nach der Abkühlung noch im Reaktor befand.

Die Diagramme Abbildung 35 und Abbildung 36 enthalten die zeitlichen Verläufe ausgesuchter Größen des Desorptionsversuches 100209. Hier wurde, soweit es durch den Druck möglich war, der Volumenstrom des Wasserstoffes bei 50 l/h gehalten. Auf Grund der fortschreitenden Desorption wandelte sich der größte Teil des Alanates von $NaAlH_4$ in Na_3AlH_6 um, was bei gleicher lokaler Temperatur eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit und dementsprechend eine Verringerung der entwickelten H_2 -Menge bedeutet. Auf Grund der unterschiedlichen Temperaturwerte ist vermutlich auch der Reaktionsfortschritt sehr unterschiedlich. Während die Temperaturen TC1, TC2 und TC3 beim Öffnen des Massenstromreglers sinken, steigt die Temperatur TC4 noch an. Das ist sehr

deutlich bei Minute 30 zu sehen, als der Massenstromregler betätigt wurde. Die Umgebung der Thermoelementes TC4 ist die kälteste aufgezeichnete Stelle des Reaktors und zwar sowohl in diesem Versuch als auch bei den meisten übrigen Experimenten. Die Temperatur des Thermostaten wurde zunächst auf 160°C und von der 120. Minute auf 170°C eingestellt (s. Abbildung 35). Ab diesem Zeitpunkt ist auch ein Anstieg der Metallhydridtemperaturen zu sehen. Deren Gradient ist deutlich geringer als die zeitliche Änderung der Öltemperaturen. Während der Entnahme des Wasserstoffes aus dem Speicher sinken die meisten Temperaturen, weil nicht genug Wärme vom Öl auf das Speichermaterial übertragen werden kann. Das kann durch den Verlauf der Ölaustrittstemperatur in der Abbildung 35 bestätigt werden: Sie ändert sich nicht.

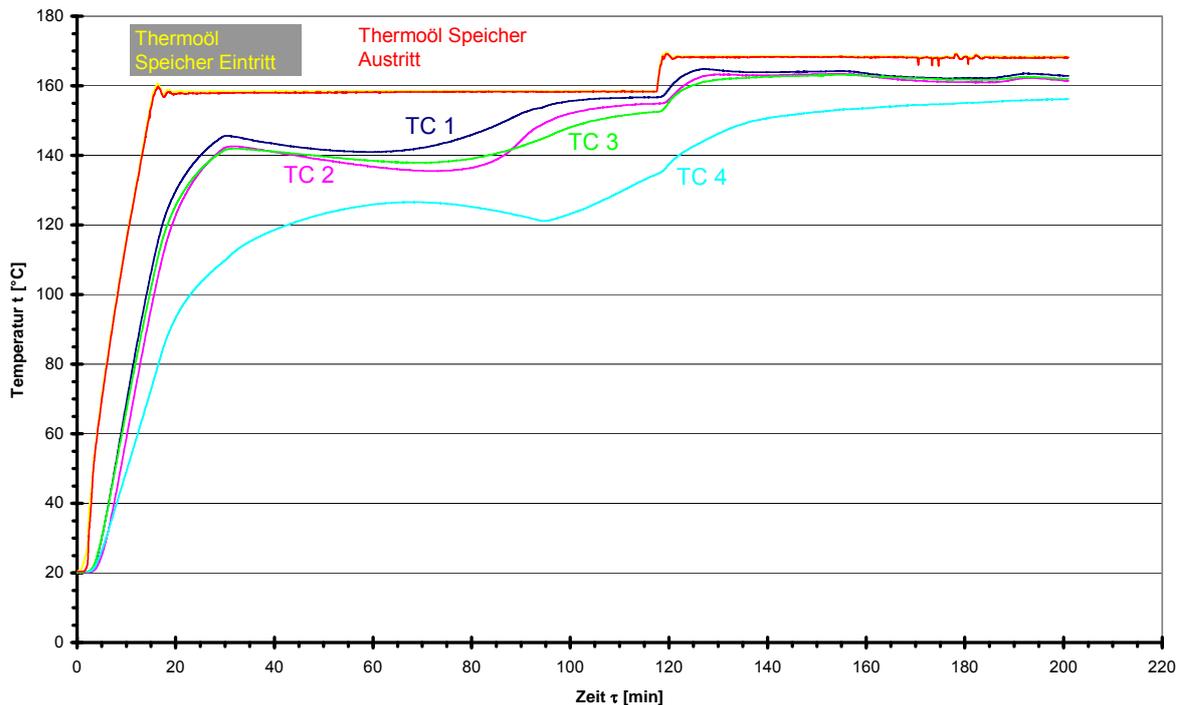


Abbildung 35: Verlauf der Temperaturen im Desorptionsversuch 100209

Die Erwärmung des Speichers erfolgt relativ schnell. Innerhalb von 30 Minuten erhöhen sich die meisten Temperaturen (TC1, TC2 und TC3) von 20°C auf ca. 147°C. Das liegt an der relativ guten Wärmeleitfähigkeit des Alanates. Dieses ist auch der Grund für die schnelle Absenkung der Temperaturen während der Desorption. Thermisch am schnellsten reagiert das Speichermaterial in der Nähe des Thermoelementes TC2 (Thermoelement in der Nähe des Sintermetallrohres). Die Desorption begann in diesem Versuch ab der 30. Minute bei einem H₂-Druck von 60 bar; der H₂-Volumenstrom betrug anfänglich 50 l/h. Von der 90. Minute an, als der Druck auf ca. 6 bar sank, musste der Volumenstrom schrittweise reduziert werden.

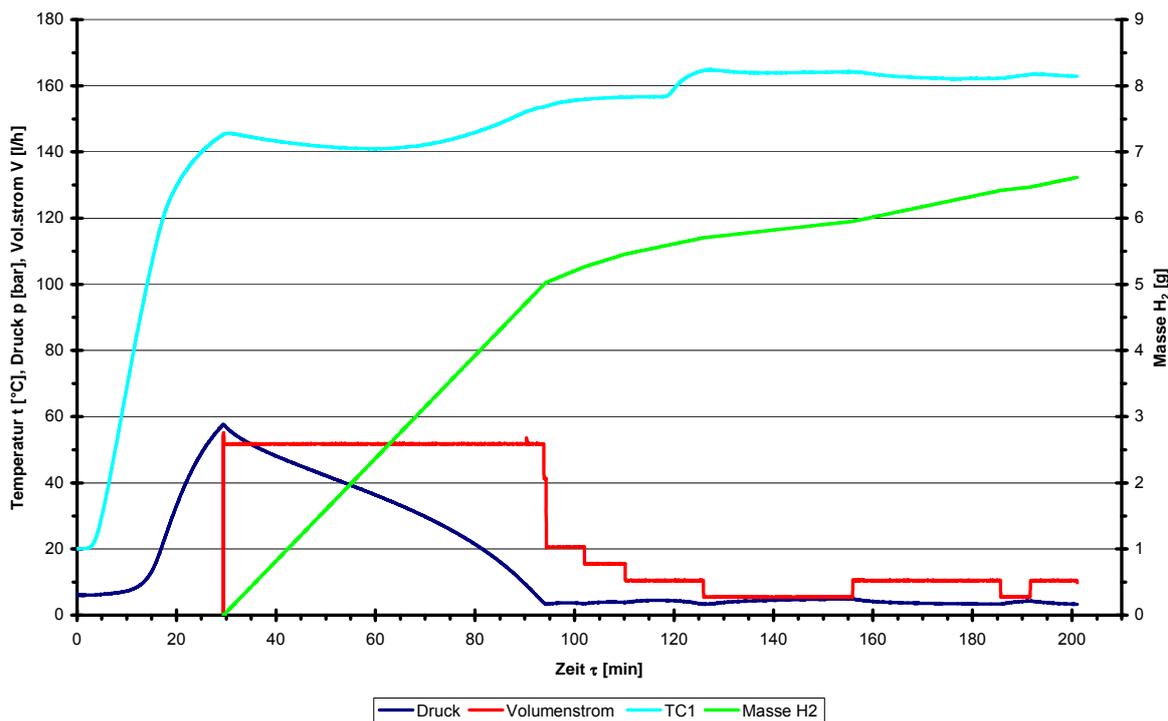
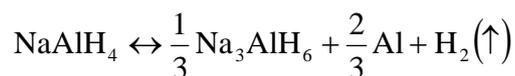


Abbildung 36: Verlauf der ausgesuchten Größen des Desorptionsversuches 100209

In diesem Versuch wurden ca. 6,7 g H₂ desorbiert. Das waren ca. 1,3 g weniger als beim ersten Desorptionsversuch. Dieses Verhalten ist bereits in der Literatur [9], [10] beschrieben worden und liegt vermutlich daran, dass in der zweiten Stufe der Absorption (Rückreaktion in der Gleichung 3) nicht jedem Na₃AlH₆Molekül entsprechende Al Atome zur Verfügung stehen, so dass sich die H₂Kapazität reduziert.

Gleichung 3



In Abbildung 37 und Abbildung 38 sind die Ergebnisse des Absorptionsversuches 110209 dargestellt.

In diesem Test wurde die Öltemperatur zuerst auf 110°C eingestellt und das Speichermaterial bis ca. 100°C aufgeheizt. Ab der 20. Minute erfolgte eine schrittweise Druckerhöhung bis auf 100 bar in der 130. Minute (s. Abbildung 38). Gleichzeitig wurde die Öltemperatur von 110°C auf 105, 97 und dann auf 93°C reduziert (s. Abbildung 37), um die Auswirkung der Kühlung auf die exotherme Absorptionsreaktion zu untersuchen. Durch die Druckänderung entstehen relativ hohe Spitzen bei der Aufzeichnung des H₂-Volumenstromes, die in Abbildung 38 zu sehen sind. Diese Spitzen werden durch die Druckänderung verursacht. Abgesehen von den Ausschlägen in der Volumenstromanzeige betrug der Volumenstrom von H₂ während der Absorption max. 35 l/h. Bei der 170. Minute wurde das Experiment beendet. Dort strömte noch Wasserstoff zum Reaktor, was durch die Abkühlung und somit Druck-Absenkung im Speicher verursacht wurde.

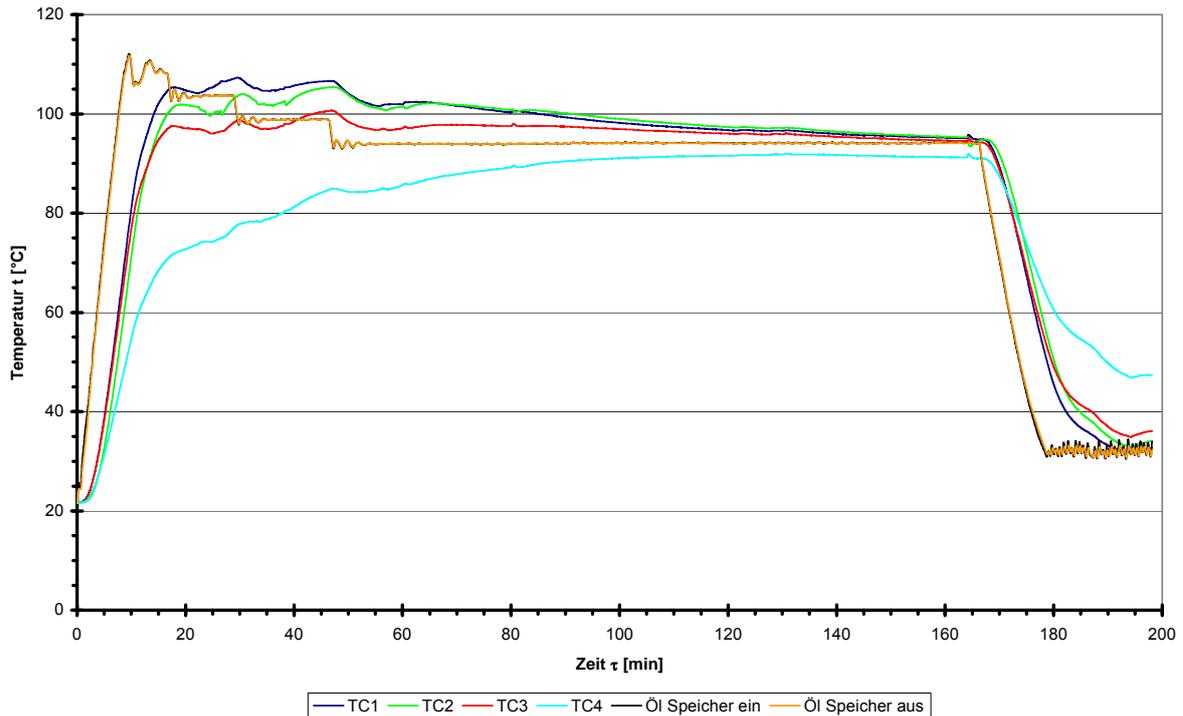


Abbildung 37: Temperaturverläufe im Absorptionsversuch 110209

Die Absenkung der Temperatur des Speichermaterials unterhalb von 100°C bringt Nachteile mit sich: Der Volumenstrom von H₂ ist während der Absorptionsreaktion relativ niedrig und die Temperatur TC4 im Speicher erreicht lediglich 90°C. Bei dieser Temperatur sind die Aktivität des Katalysators und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit an dieser Stelle des Reaktors niedriger.

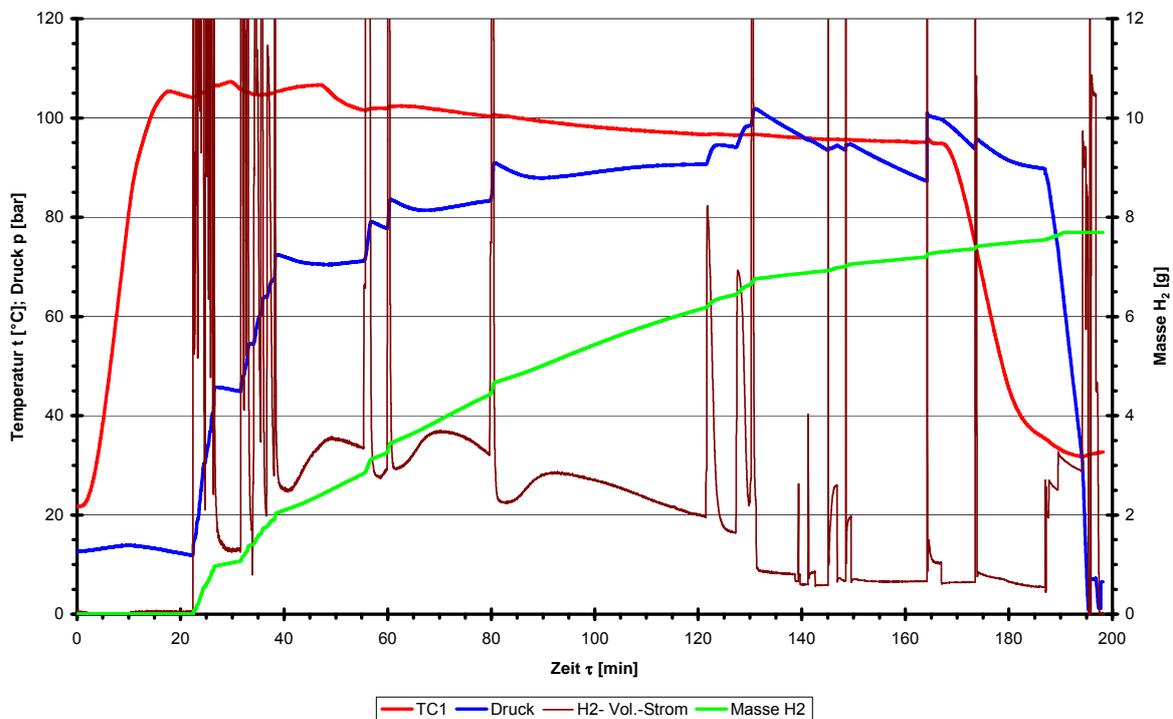


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf verschiedener Größen im Absorptionsversuch 110209

In Abbildung 39 und Abbildung 40 sind die Ergebnisse des 3. Desorptionsversuches 250209 dargestellt.

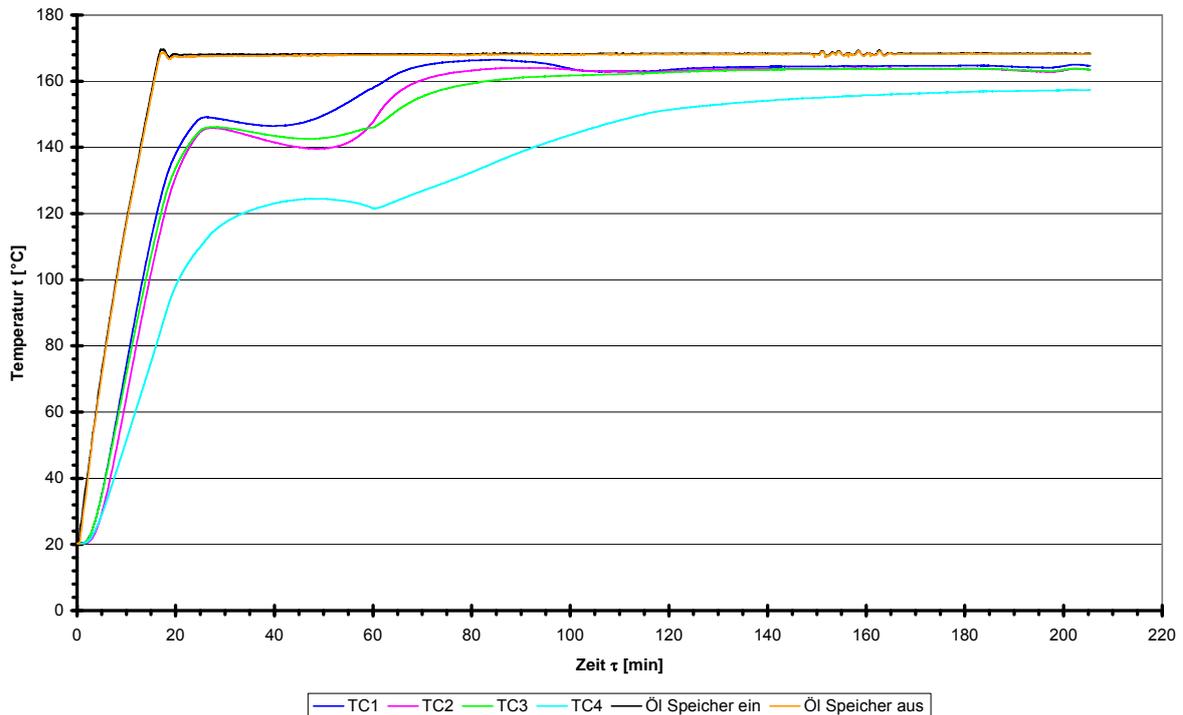


Abbildung 39: Temperaturverläufe im Desorptionsversuch 250209

Hier wurde die Temperatur des Thermoöls zum Versuchbeginn auf 170°C eingestellt. Nachdem die Temperatur im Speicher (TC1; s. Abbildung 39) einen Wert von ca. 150°C erreicht hatte (nach ca. 25 Minuten), wurde der Reaktor entladen. Dies erfolgte bei einem Druck von 60 bar und der eingestellte Volumenstrom des H₂ betrug 70 l/h (s. Abbildung 40). Der Speicher wurde mit dem oben genannten H₂-Fluß bis zu einem Druck von 3,5 bar entladen (vorheriger Versuch 100209 Abbildung 36 bis 6 bar). Nachdem der Volumenstrom dann auf 10 l/h reduziert wurde, baute sich der Druck im Speicher wieder langsam auf; woraufhin der Volumenstrom auf ca. 21 l/h erhöht wurde. Es hat sich gezeigt, dass dieser Reaktor, nachdem er zuerst bei einem Volumenstrom im Bereich von 50 - 70 l/h entladen wurde, anschließend mit einem H₂-Volumenstrom im Bereich 5 - 15 l/h restentladen werden konnte. Ab der 60. Minute ist eine Temperaturdifferenz zwischen TC1 und TC4 von ca. 40 K zu sehen. Außerdem soll anhand der Temperaturverläufe an diesen Temperaturstellen auf das unterschiedliche, thermische Verhalten im Inneren des Speichers hingewiesen werden. Die freigesetzte H₂-Masse betrug 5,7 g.

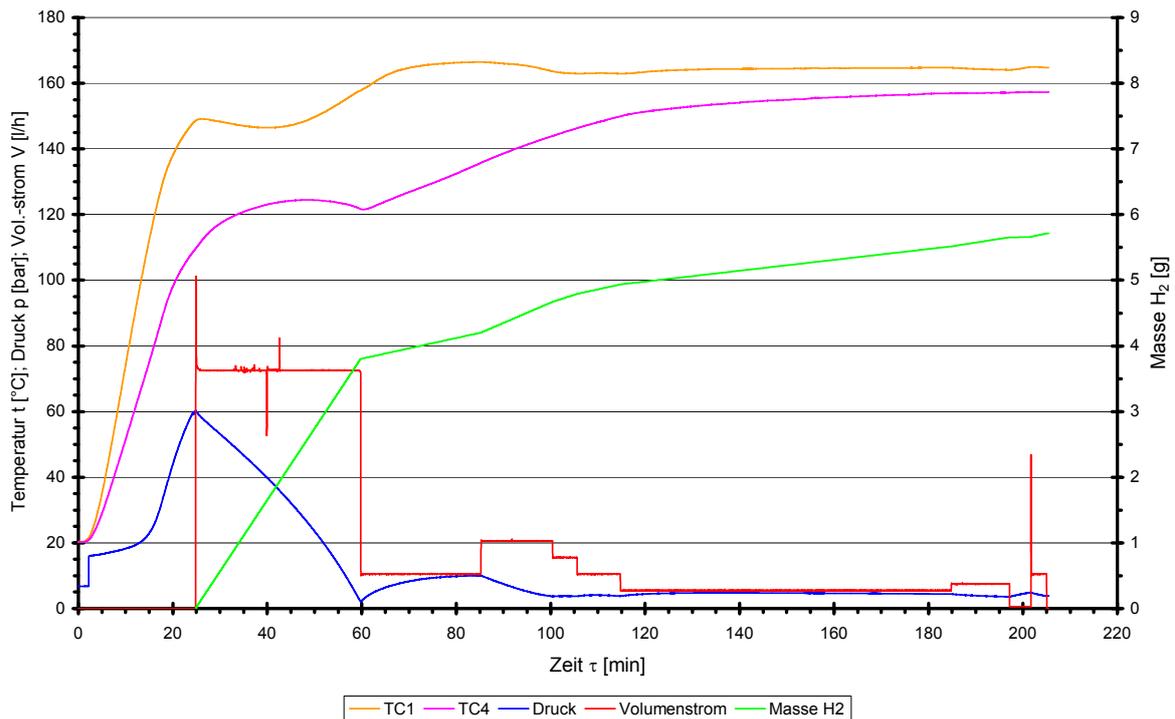


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf verschiedener Prozessparameter im Desorptionsversuch 250209

In Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die Ergebnisse des Beladungsversuches 100309 dargestellt. Hier wurde der Druck zuerst auf ca. 80 bar schrittweise eingestellt und dann anschließend die Temperatur auf 100°C erhöht. Die Beobachtung des Volumenstromes von H_2 hat gezeigt, dass der Speicher erst bei Erhöhung des Druckes auf 100 bar bei einer Badtemperatur von 120°C den Wasserstoff gut absorbiert, und zwar mit nahezu 80 l/h H_2 . Die Absorption begann zwar schon bei $TC1 = 85,5^\circ C$ und $p = 85,5$ bar, jedoch sind dies die niedrigsten Werte, die eingestellt werden können. Hier fällt die Temperaturerhöhung im Ölbad mit dem Beginn der Absorption zusammen, deswegen steigt die Temperatur des Speichermaterials ab der 70. Minute sprunghaft auf 140°C (TC1 und TC2; TC3 ca. 130°C). Zu diesem Zeitpunkt weist die Temperatur an der Stelle TC4 einen Wert von ca. 90°C auf. Der Anstieg der Temperatur TC4 erfolgt langsamer als das bei den übrigen Temperaturen der Fall ist und beruht möglicherweise zum größten Teil auf die transportierte Wärme im H_2 -Strom durch das Speichermaterial. Zum Ende des Experimentes ist die Badtemperatur nochmals erhöht worden, um die Auswirkung auf die Absorptionsgeschwindigkeit zu testen. Die Temperaturen im Reaktor erhöhten sich auch schnell, es wurde jedoch tendenziell eher eine Minderung des H_2 -Volumenstromes verzeichnet. Ab der 240. Minute erfolgte die Abkühlung des Speichers. Eine Erhöhung der H_2 -Strömung führte allerdings nicht zur Beladung des Speichermaterials.

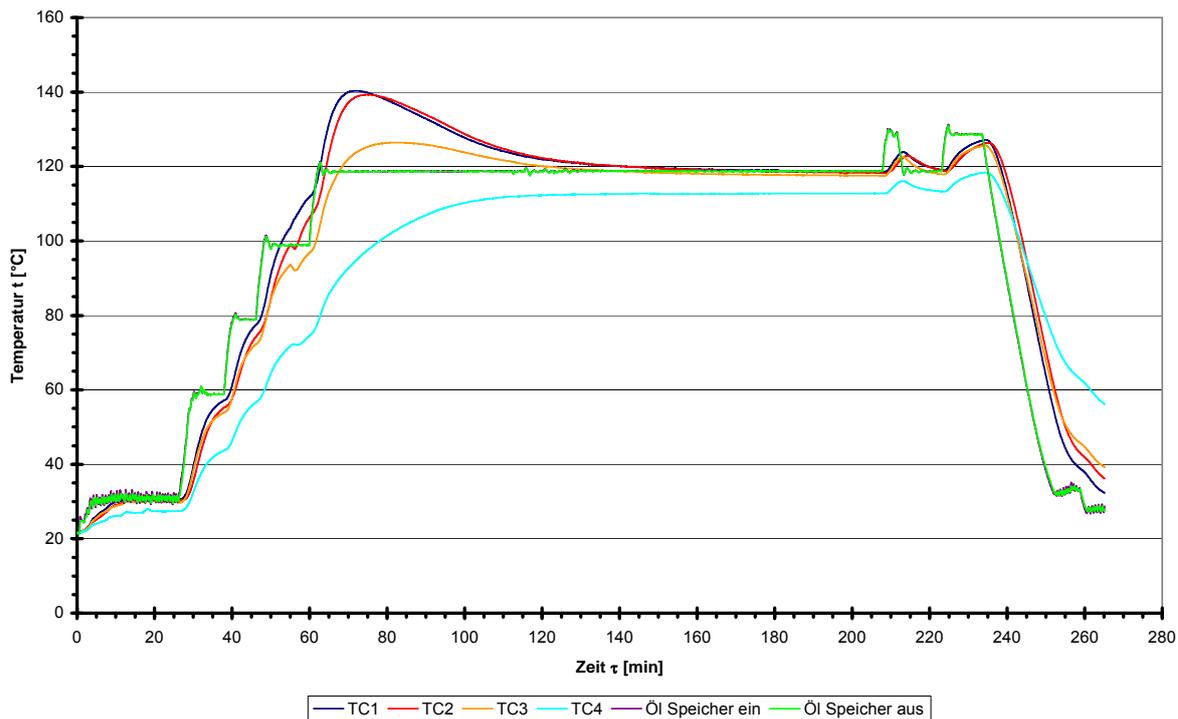


Abbildung 41: Temperaturverläufe im Absorptionsversuch 100309

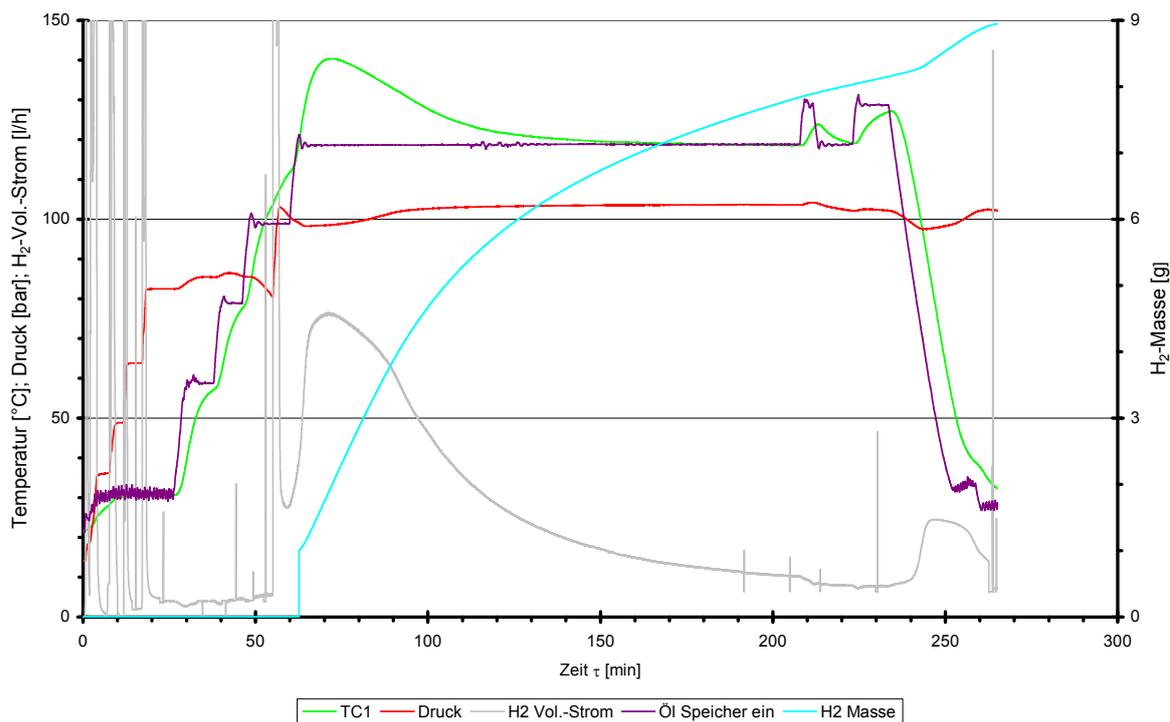


Abbildung 42: Zeitlicher Verlauf verschiedener Größen im Absorptionsversuch 100309

Die Abbildung 43 und Abbildung 44 stellen die Ergebnisse des Tests 120309 dar.

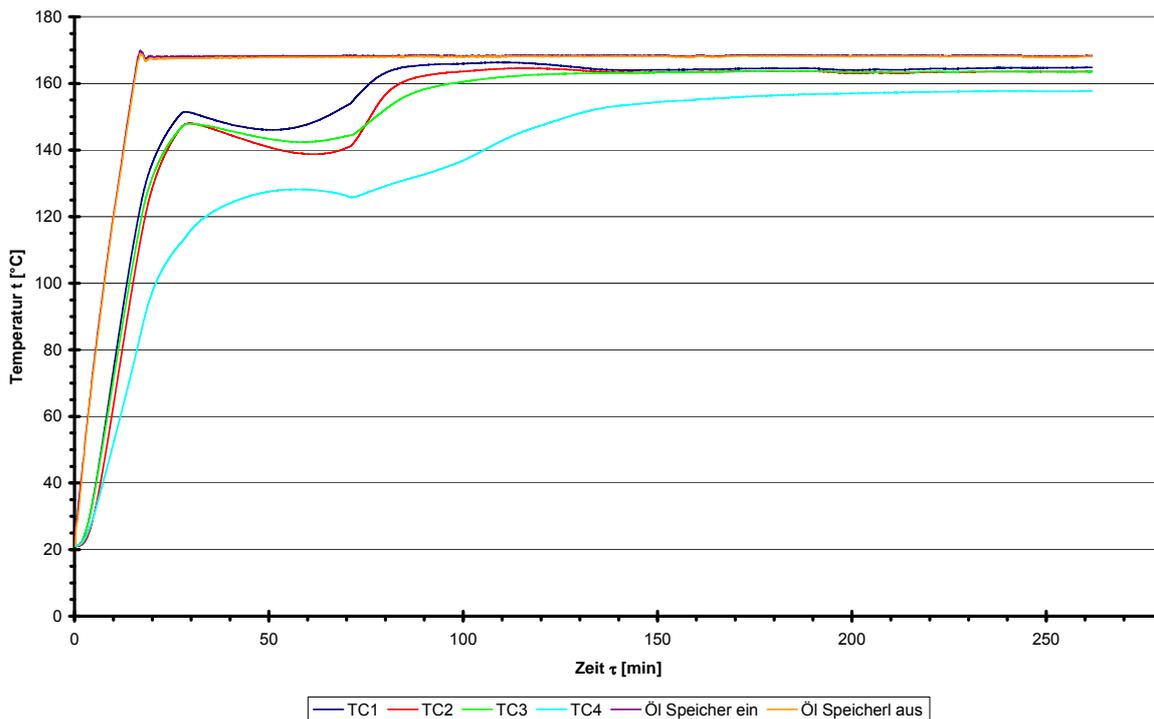


Abbildung 43: Temperaturverläufe im Desorptionsversuch 120309

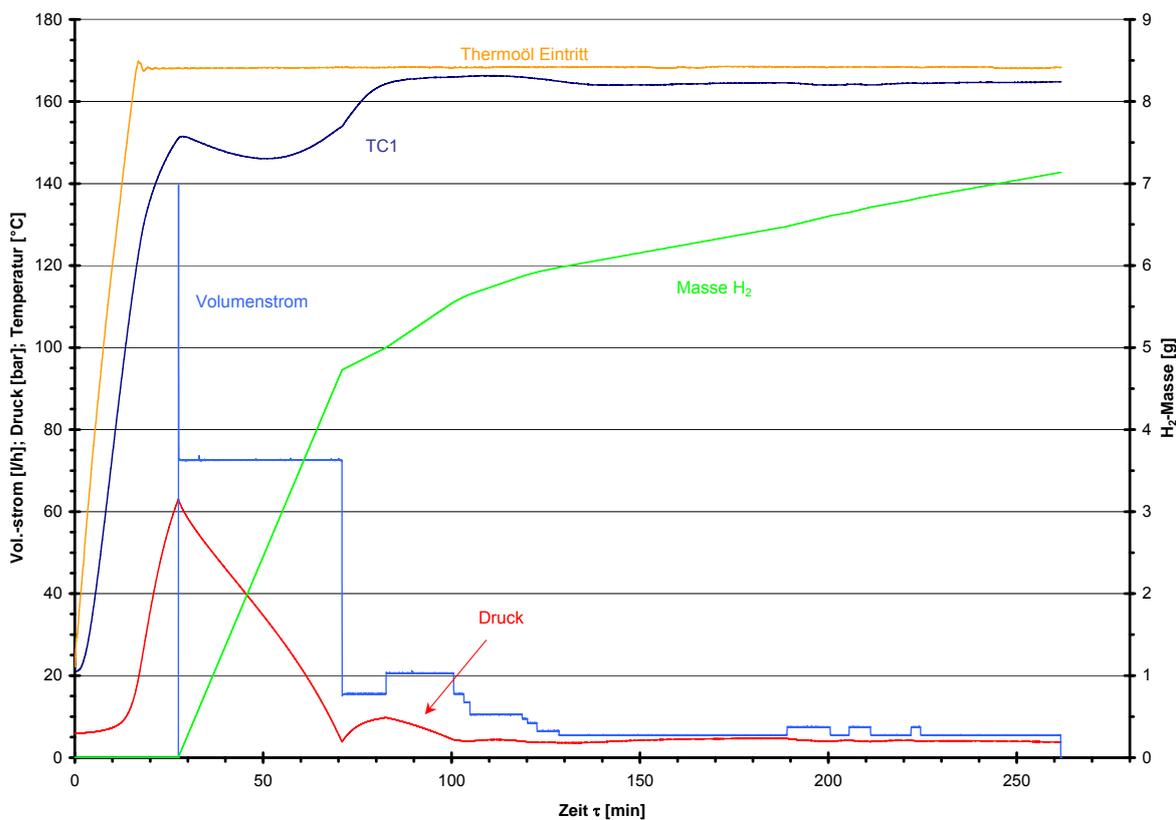


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf verschiedener Größen im Desorptionsversuch 120309

Im Versuch 120309 wurden gleiche Betriebsbedingungen wie bei der letzten Desorption 250209 eingestellt: Desorptionsanfang bei 60 bar, Ölbadtemperatur

170°C, die Temperatur TC1= 150°C und der H₂-Volumenstrom 70 l/h. Hier konnte der H₂-Volumenstrom von 70 l/h länger aufrechterhalten werden und somit mehr H₂ desorbiert werden. Ab der 71. Minute, als der Volumen-Strom reduziert werden musste, waren ca. 4,7 g H₂ desorbiert. Im Vergleich dazu waren im Versuch 120309 nach 60 Minuten ca. 3,8 g H₂ desorbiert. Die letztgenannte Masse müsste noch um die Druckdifferenz von 16 zu ca. 6 bar nach unten korrigiert werden (vgl. H₂-Anfangsdrücke in Abbildung 40 und Abbildung 44). Hier wurden 7,1 g im Vergleich zu 5,7 g des letzten Desorptionsversuches entwickelt.

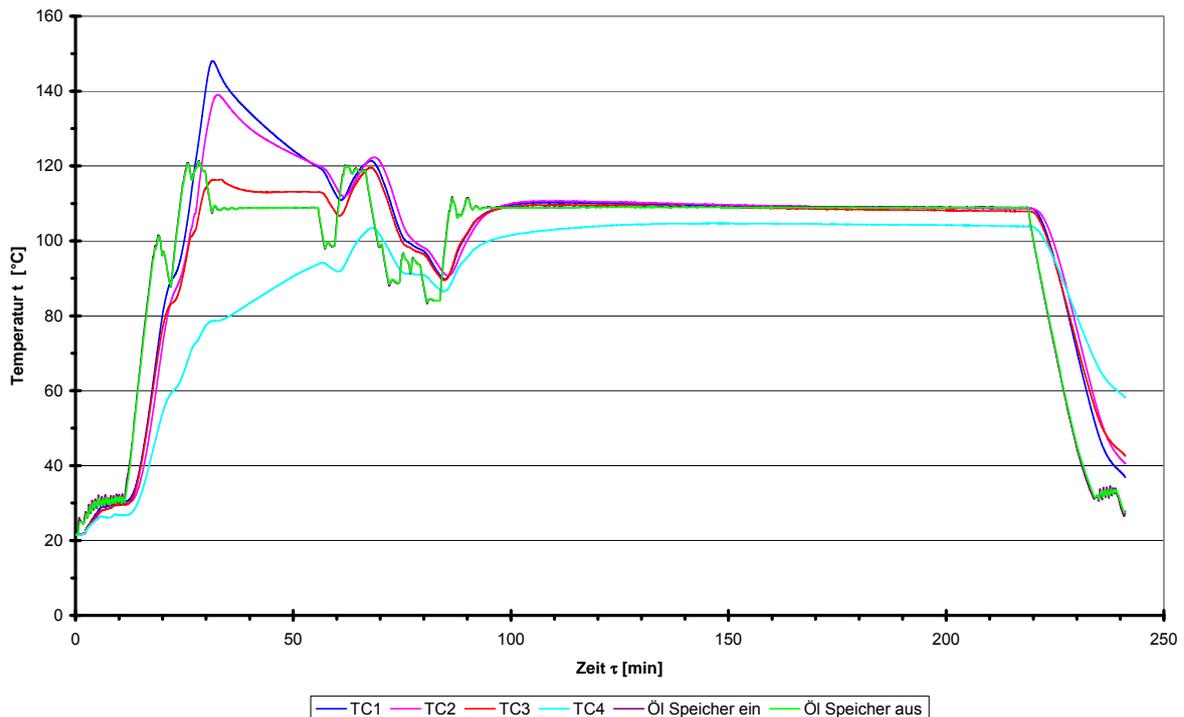


Abbildung 45: Temperaturverläufe im Absorptionsversuch 230309

In der Abbildung 45 und Abbildung 46 ist der Absorptionsversuch 230309 dargestellt. Hier waren die Startbedingungen für die Absorption $p=100$ bar und $t_{\text{Öl}}=120^{\circ}\text{C}$. Während das Speichermaterial sich noch erwärmte, führte auch hier eine Erhöhung des H₂-Druckes zu einer deutlichen Steigerung der absorbierten H₂-Masse. Hier stieg der H₂-Volumenstrom auf 125 l/h und sank dann im Laufe der Beladung (s. Abbildung 46). Während der Beladung wurde die Temperatur des Thermoöls verändert, um die Auswirkung auf die absorbierte H₂-Masse zu untersuchen (s. Abbildung 45 und Abbildung 46). Zuerst wurde die Temperatur des Öls auf 110°C und dann auf 100°C reduziert. Anschließend wurde die Temperatur gemäß Abbildung 45 verändert. Die Absenkung der Temperatur während der Absorption führt zur Reduktion der absorbierten H₂-Masse. In diesem Versuch wurde ähnlich viel H₂ absorbiert wie bei dem vorhergehenden Versuch. Die Zeit hierfür betrug ca. 215 Minuten im Vergleich zu ca. 240 Minuten beim vorherigen Versuch. Nach der Abkühlung des Speichers auf die Temperaturen TC1=37,8°C, TC2=41,25°C, TC3=58,7°C und TC4=58,5°C sinkt der Druck im Reaktor von 101 bar (Beladungs-Druck) auf 87 bar.

Die Diagramme Abbildung 47 und Abbildung 48 stellen die zeitlichen Verläufe der

Temperaturen, des Drucks, des Volumenstromes und der desorbierten H₂-Masse im Versuch 240309 dar. In diesem Experiment wurde der Volumenstrom des Thermoöls am Thermostaten von Stufe II auf Stufe IV erhöht. Durch Auslitern des Öls während einer definierten Zeitspanne konnte der Volumenstrom des Öls grob berechnet werden.

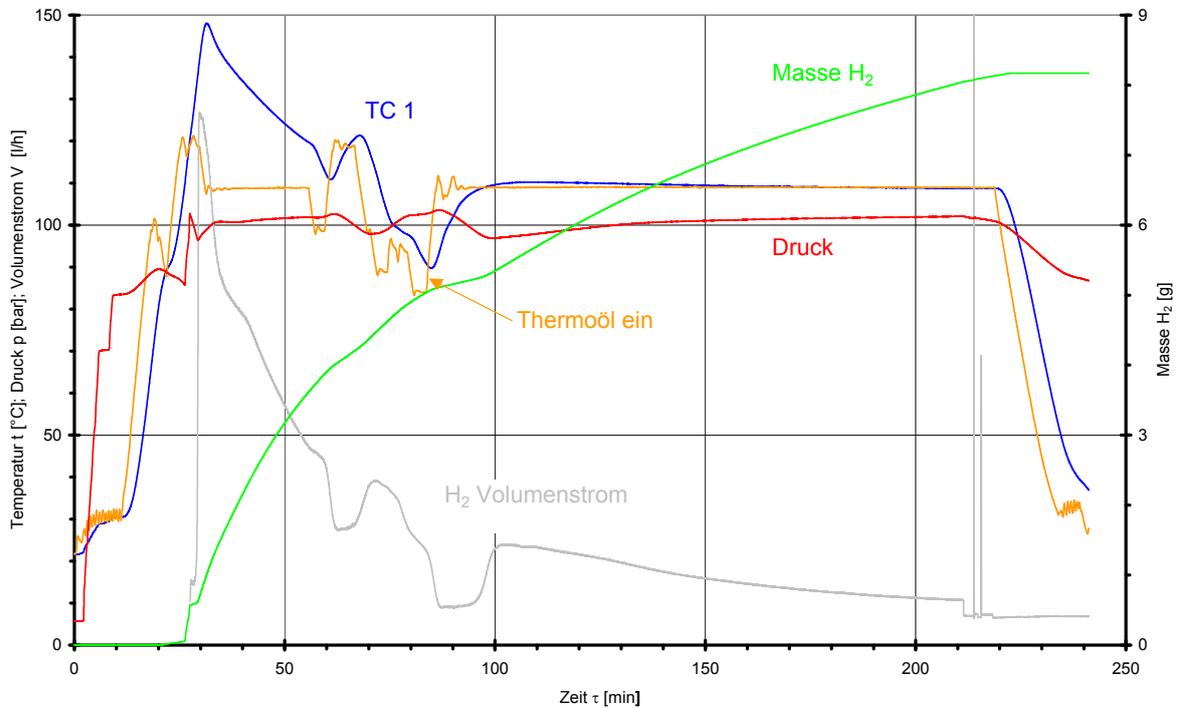


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf verschiedener Größen im Absorptionsversuch 230309

Zu diesem Zeitpunkt stand leider keine zeitnahe Messaufnahme des Massen- bzw. des Volumenstromes des Öls während der Versuche z.B. mittels eines Massenstrommessers zu Verfügung.

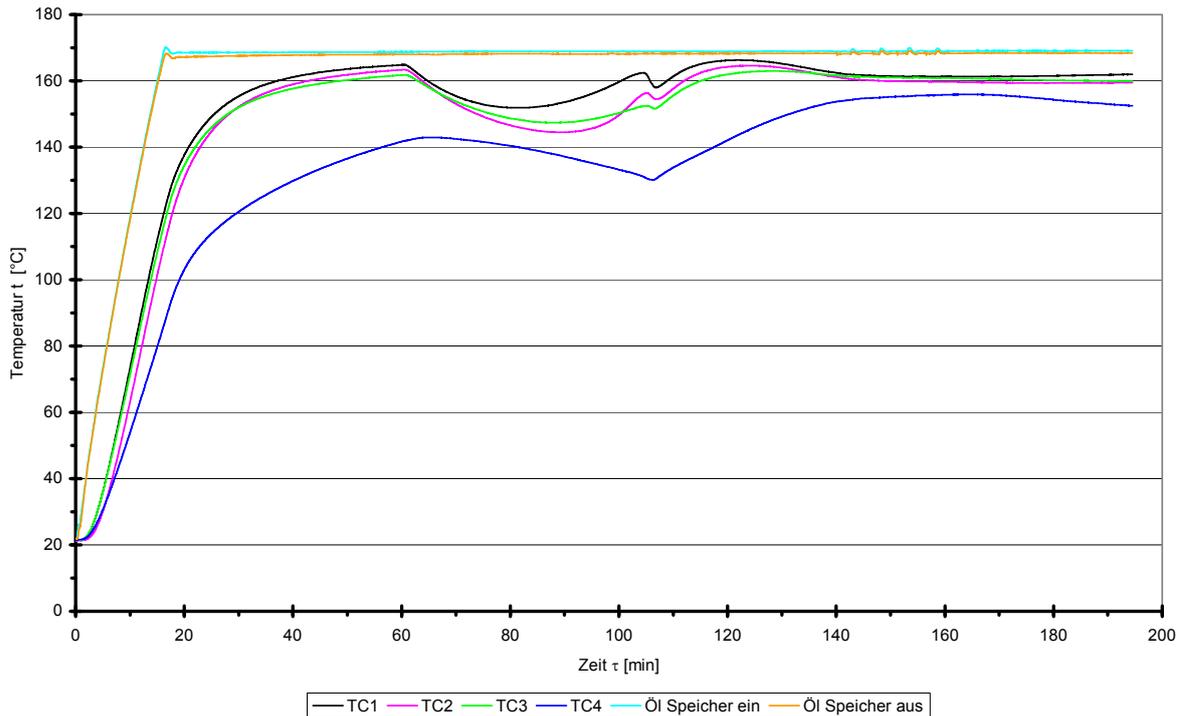


Abbildung 47: Temperaturverläufe im Desorptionsversuch 240309

Bei der Stufe II der Thermostatpumpe wurde bei der Öltemperatur von 168°C ein Volumenstrom von 58 l/h bestimmt. Dagegen erhöhte sich der Volumenstrom bei gleicher Temperatur und Stufe IV der Pumpe auf 94,4 l/h.

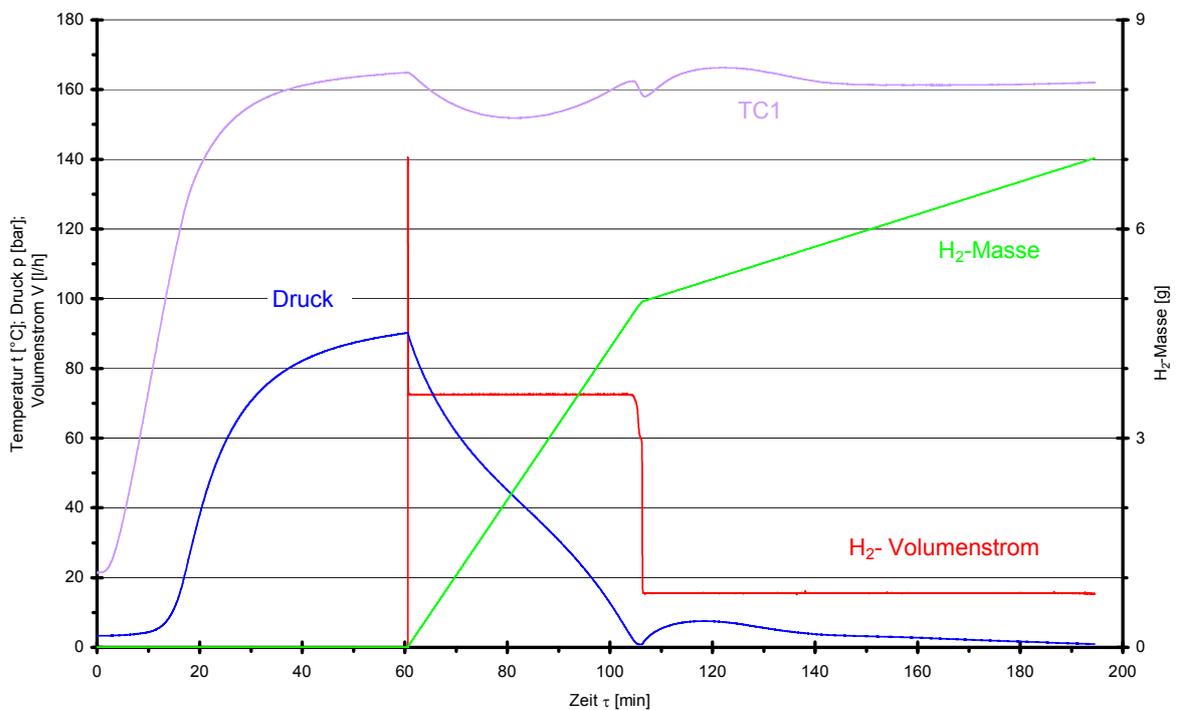


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf verschiedener Prozessparameter im Desorptionsversuch 240309

Durch die Erhöhung des Volumenstromes konnte die erwartete Verkürzung der Aufwärmzeit nicht erreicht werden. Werden die Temperaturen TC1 in diesem Versuch mit dem Experiment 120309 (s. Abbildung 43) verglichen, so sind sie in etwa gleich. In diesem Versuch wurde relativ lange abgewartet bis die Temperaturen stationäre Werte aufweisen. Der Druck ist bis zu einem Wert von ca. 90 bar angestiegen. Es wurde desorbiert bei einem Volumenstrom von ca. 70 l/h. Hier erfolgte eine sehr tiefe Entladung des Speichers. Der Druck bei dem oben genannten Volumenstrom betrug bei der 105. Minute 0,5 bar. Im weiteren Versuchsverlauf wurde der Reaktor mit 15 l/h weiter entladen. Zum Schluss des Tests war der Druck im Speicher auf 0,94 bar gesunken. Es stellte sich in späteren Untersuchungen heraus, dass der Massenstromregler bei einem solchen geringen Vordruck noch zu betreiben ist, allerdings bis zu einem Volumenstrom von 10 l/h. Die entwickelte H₂-Masse ist deswegen in diesem Fall mit 7 g nicht sehr genau. Die Desorptionszeit inklusive der Erwärmung des Speichers betrug ca. 195 Minuten im Vergleich zu 262 Minuten bei dem Experiment 120309.

3.6.3 Versuche mit Brennstoffzelle

Im folgenden werden die Versuche mit der angekoppelter Brennstoffzelle beschrieben.

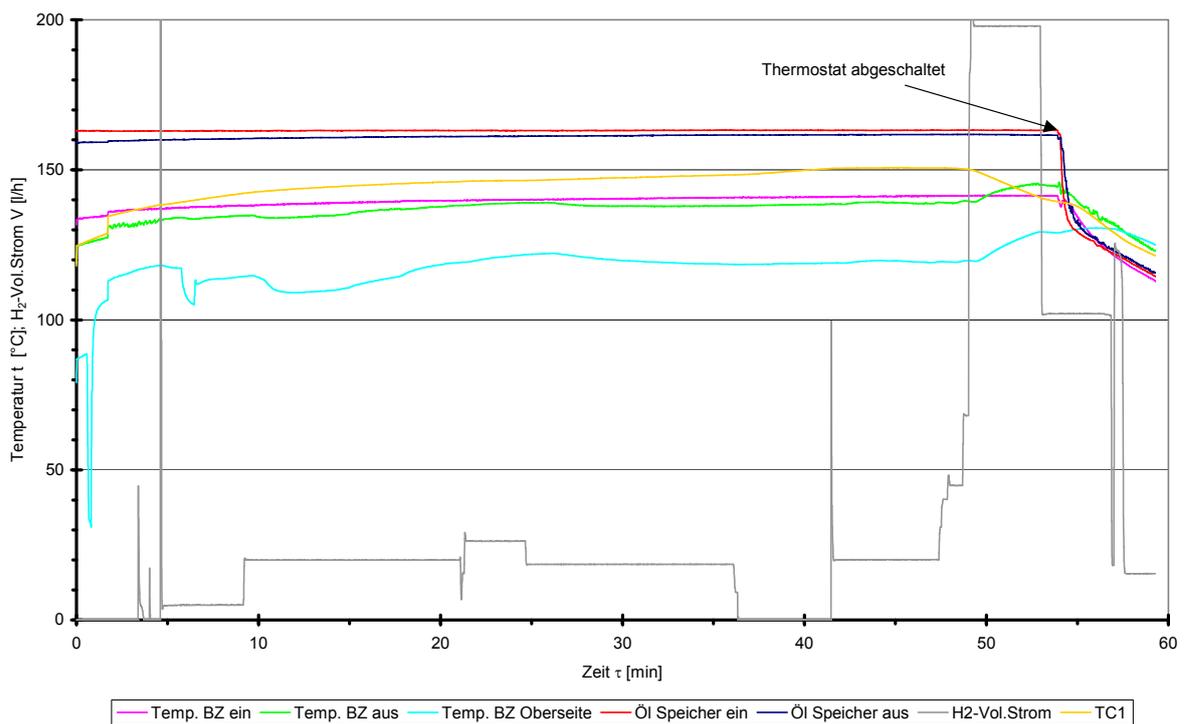


Abbildung 49: Verlauf der Temperaturen und des Volumenstroms des ersten Brennstoffzellenversuches 300409

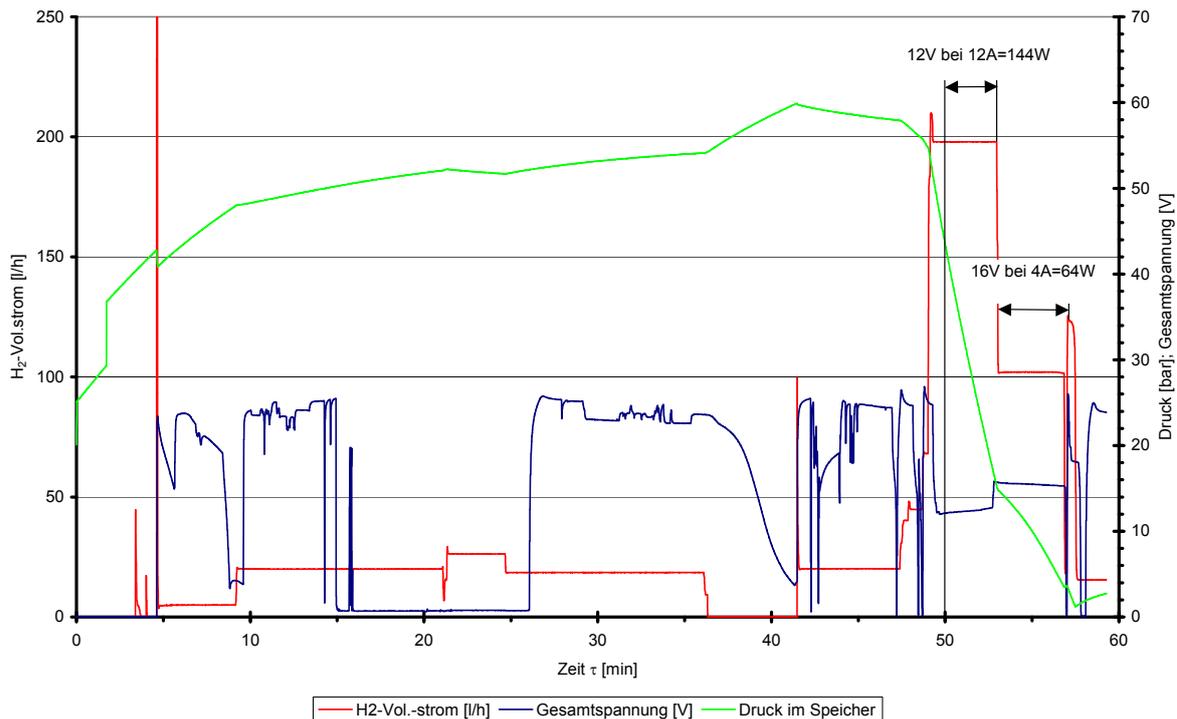


Abbildung 50: H₂-Volumenstrom, Gesamtspannung und Speicherdruck des ersten Brennstoffzellenversuches 300409

In der Abbildung 49 und Abbildung 50 sind die Verläufe der Temperaturen, des H₂-Volumenstromes und des sich eingestellten Druckes im Speicher beim ersten Brennstoffzellenversuch dargestellt. Hier konnte der elektrische Strom und somit die Brennstoffzellenleistung (BZ-Leistung) noch nicht mit ausgewertet werden. Wegen anfänglicher Probleme mit der Messsoftware wurde mit der Aufzeichnung erst begonnen, als die Temperaturen in beiden Komponenten oberhalb von 100°C lagen. Bei den Versuchen sind die Komponenten Thermostat, Speicher und die Brennstoffzelle hintereinander geschaltet (siehe Abbildung 18). Am Anfang des Versuches wurde sowohl Wasserstoff als auch Luft auf die Anode bzw. Kathode zur Überprüfung der Gesamtspannung aufgegeben. Die Brennstoffzelle wurde während des Experiments im offenen Betrieb gefahren. Deswegen bedeutet ein vorhandener H₂-Volumenstrom nicht automatisch, dass die Brennstoffzelle auch elektrische Leistung abgegeben hat.

Nach der 48. Minute wurde an der Last eine Stromstärke von 12 A eingestellt. Die Spannung hat sich währenddessen bei ca. 12 V eingependelt (dies entspricht einer elektrischen Leistung von 144 W). Der Volumenstrom des H₂ betrug ca. 200 l/h. In diesem Versuchsabschnitt ist eine deutliche Druckabsenkung im Speicher auf Grund des für diese Speichergröße relativ hohen H₂-Volumenstromes zu beobachten. Dort ist auch die Temperaturerhöhung des Thermoölaustrittes und an der Brennstoffzellenoberseite zu sehen (s. Abbildung 49). Aufgrund der entstandenen Reaktionswärme war die Thermoölaustrittstemperatur an der Brennstoffzelle höher als die Eintrittstemperatur. Wegen des stark abfallenden H₂-Druckes im Speicher musste ab der ca. 53. Minute der H₂-Volumenstrom auf 100 l/h reduziert werden. Die dabei generierte elektrische Leistung betrug 64 W. Nach 54 Minuten wurde der Thermostat abgeschaltet; daraufhin sind die Temperaturen des Thermoöls überall stark gesunken. Wegen des abgebauten Wasserstoffs im Speicher und der niedrigen BZ-Temperatur konnte der Versuch

nicht fortgeführt werden.

Für die nächsten Versuche wurde in Absprache mit den Projektpartnern das Konzept verfolgt, nach dem Erreichen der entsprechenden Temperatur im Speicher die Brennstoffzelle zunächst mit Wasserstoff aus der H₂-Druckgasflasche zu betreiben, bis die Brennstoffzelle eine Arbeitstemperatur von 160-170°C erreicht hat. Dann erst sollte Wasserstoff aus dem Speicher entnommen und der Thermostat zu Überprüfung der thermischen Kopplung beider Komponenten wiederum ausgeschaltet werden.

In Abbildung 51 und Abbildung 52 ist der nächste Brennstoffzellenversuch 070509 dargestellt. Hier wurde die Brennstoffzelle während der Aufheizphase des Systems mit Wasserstoff aus der Gasflasche versorgt. Schon im Aufheizbetrieb wurde die Pumpe, die in der BZ-Halterung integriert war, in Betrieb genommen. In Abbildung 52 sind die Temperatur-Verläufe, die sich im Ölkreislauf daraufhin einstellen, dargestellt. Die BZ-Pumpe befand sich zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle. An der höchsten Stelle im Versuchsstand war ein Öl-Ausgleichsbehälter angebracht. Der Ölkreislauf wurde offen betrieben. Die Temperaturen im 2-Pumpen Betrieb schwankten erheblich. Die Temperaturschwankungen betragen 40 - 60 K (zeitweise sogar 80 K). Die Temperaturen im Speicher folgten stufenförmig der schwankenden Temperaturerhöhung des Öls. Ab der 50. Minute der Versuchszeit wurde über die elektronische Last Leistung an der Brennstoffzelle abgenommen. In der 67. Minute wurde der Thermostat ausgeschaltet und die Ölströmung erfolgte nur durch die BZ-Pumpe. Die Temperatur des Öls im BZ-Austritt ist gestiegen. In der 74. Minute erfolgte die Umstellung auf Speicherbetrieb. Kurz vor der Umstellung sank bereits die Temperatur im BZ-Austritt. Auf Grund des ausgeschalteten Thermostates war keine zusätzliche Wärmequelle mehr im Kreislauf und durch die Wärmeverluste in der Ölaustrittsleitung der Brennstoffzelle ist die Temperatur des Öls bis zum Speichereintritt gesunken.

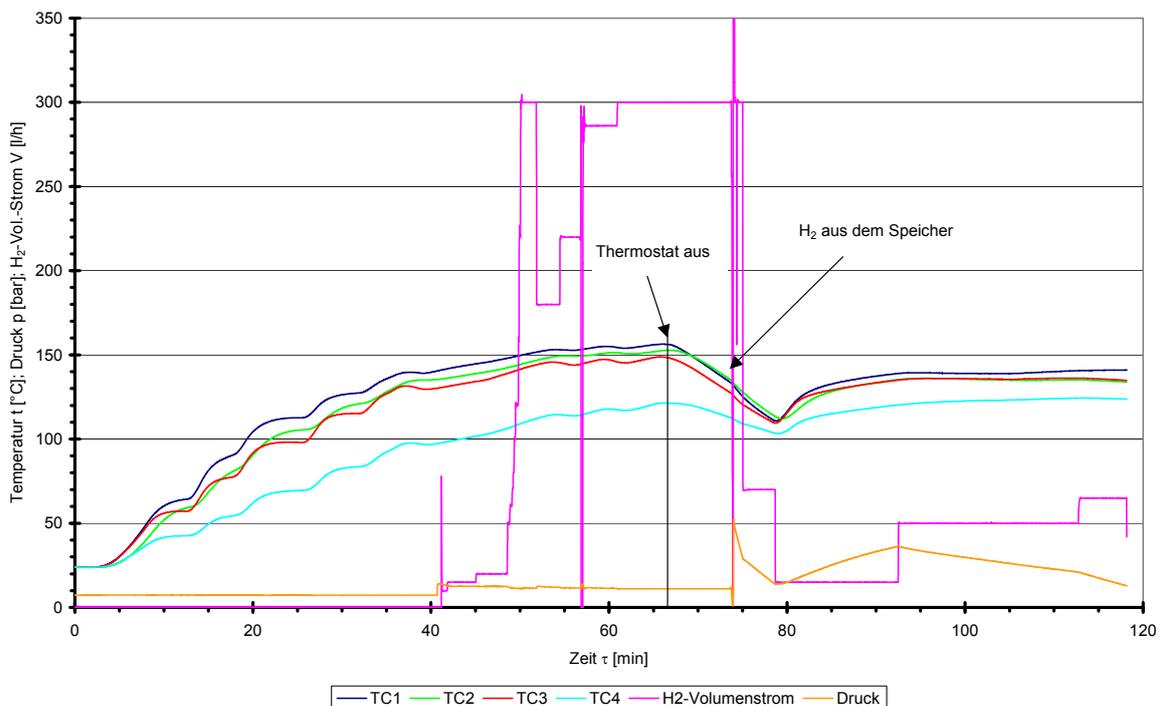


Abbildung 51: Temperaturen und Druck im Speicher und H₂-Volumenstrom im BZ-Versuch 070509

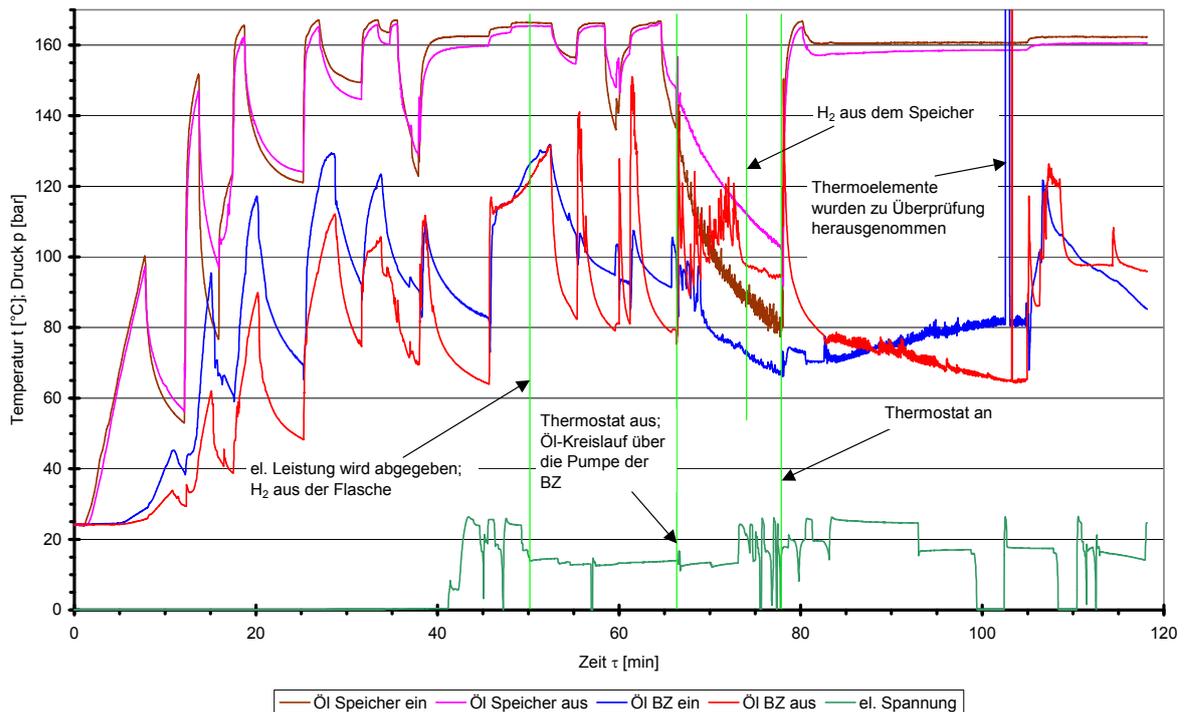


Abbildung 52: Temperaturen im Ölkreislauf und elektrische Spannung im Versuch mit der Brennstoffzelle BZ 070509

Die Temperaturen im Reaktor waren bereits bei der Entnahme des Wasserstoffs aus dem Speicher niedrig und lagen bei ca. 130°C. Der eingestellte Volumenstrom von 300 l/h war sehr hoch und der Druck ist schnell gesunken. Deswegen wurde der Volumenstrom von der 75. Minute auf 70 l/h reduziert, um den Druckabbau zu verlangsamen. In der 78. Minute wurde der Thermostat wieder eingeschaltet. Nach dem anschließenden Druckaufbau im Speicher ist er wieder mit 50 l/h H₂ entladen worden. Die Leistung der Brennstoffzelle ist hier nicht dargestellt. Mit dieser H₂ Versorgung betrug die BZ-Leistung in der 73 Minute 240 W_{el}. Im Umschaltzeitpunkt auf Speicherbetrieb muss die elektronische Last von der Brennstoffzelle zurückgenommen werden, weil kurzzeitig die H₂-Versorgung unterbrochen wurde und die Brennstoffzelle beschädigt werden könnte. Die maximale elektrische Leistung von 130 W_{el} im Speicherbetrieb konnte nach ca. 75 Minuten erzielt werden.

Die Parameter (Stromstärke, Luft- und H₂-Volumenströme), die beim BZ-Betrieb gewählt wurden sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Spannung hat sich entsprechend der eingestellten Lastpunkte ergeben. Die Leerlaufspannung beträgt 25,7 V.

Nach jedem abgeschlossenen BZ-Versuch ist darauf zu achten, dass die verbliebenen Zellspannungen, bevor die Anlage abgeschaltet wird, noch reduziert werden. Dazu wird mehrmals ein geringfügiger Strom von 1A der Brennstoffzelle abgenommen.

In weiteren Versuchen mit der Brennstoffzelle wurde versucht die thermische Kopplung dieser Komponente mit dem Speicher zu realisieren. Das bedeutet, dass die Temperatur des Öls im Brennstoffzellenausstritt gleich oder höher ist als die Öltemperatur im Speichereintritt. Der Thermostat ist zwischen den oben erwähnten Stellen positioniert (s.

Abbildung 18) und er sollte keine zusätzliche thermische Leistung in dem Fall der

thermischen Kopplung beisteuern. Gleichzeitig soll der Speicher genug Wasserstoff für die Brennstoffzelle liefern. Wenn dem Speicher zu viel Wasserstoff entnommen wird, ist die Zeit des Betriebes sehr kurz. Wird zu wenig Wasserstoff desorbiert, dann erreicht die Brennstoffzelle im Austritt nicht die benötigte Temperatur und somit sinkt allmählich die Temperatur des Speichermaterials und die H₂-Entwicklung wird langsamer. In einem der weiteren Versuche 260509 wurde diese Kopplung für sehr kurze Zeit realisiert. In der Abbildung 53 und Abbildung 54 ist dieser Versuch dargestellt. Hier wurde das System solange aufgeheizt, bei gleichzeitigem BZ-Betrieb aus der H₂ Druck-Flasche, bis die BZ-Austritts Temperatur des Öls höher war als die Öleintrittstemperatur des Speichers (s. Abbildung 54 bei ca. 115. Minute).

Tabelle 3: Betriebsparameter für BZ-Betrieb

	$\dot{V}_{H_2} \left[\frac{l}{h} \right]$	I [A]	$\dot{V}_{Luft} \left[\frac{l}{min} \right]$	U [V]
1	15	1	6	20
3	60	4	10	17,8
4	100	8	13	16,3
5	130	9	13	16,1
6	150	10	14	15,4
7	155	13,5	14	14,1
8	300	18	24	13,3

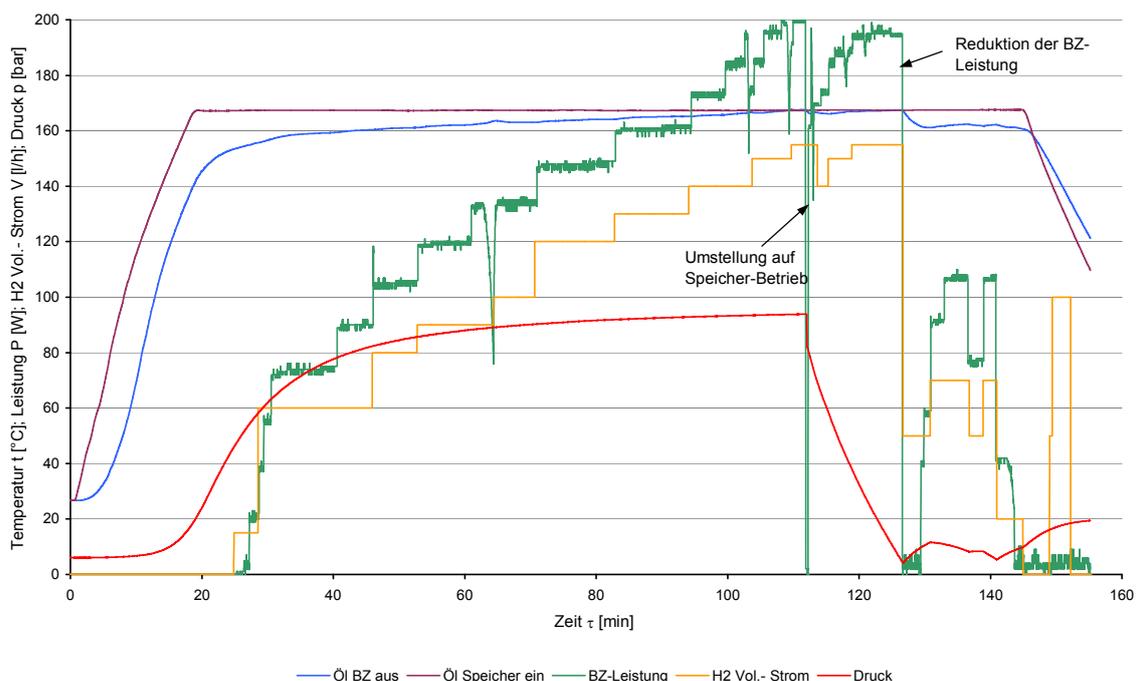


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen, des Druckes, des Volumenstroms und der BZ-Leistung im Versuch 260509

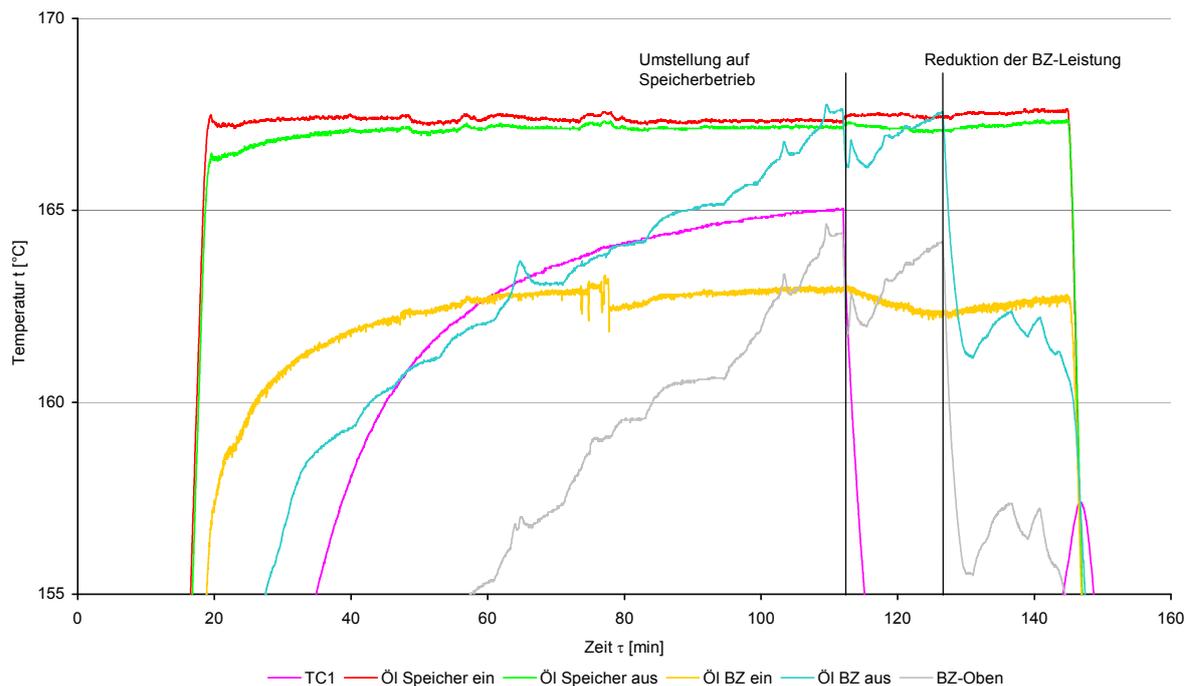


Abbildung 54: Vergrößerter Ausschnitt der Temperaturverläufe im Ölkreislauf, auf der BZ-Oberseite und der Temperatur TC1 im Speicher im Versuch 290509

Im Speicher hat sich währenddessen ein Druck von ca. 95 bar aufgebaut. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Brennstoffzelle mit einem H_2 -Volumenstrom von 155 l/h versorgt und die Brennstoffzellenleistung betrug ca. $200 W_{el}$ (s. Abbildung 53). Bei der Umstellung auf Speicherbetrieb muss die BZ-Leistung, wie bereits erwähnt reduziert werden. Dabei sinken jedoch die BZ-Temperaturen (im Austritt und auf der Oberseite) sofort. Anschließend wird zunächst eine kleinere Leistung an der Brennstoffzelle bei kleinerem Volumenstrom als zuvor entnommen. Es ist deutlich zu sehen, dass die BZ-Temperaturen sich erholen, jedoch erst bei der Herstellung des vorherigen Volumenstromwertes und bei Erhöhung der BZ-Leistung auf fast $200 W_{el}$ konnte die Temperatur im BZ-Austritt der im Speichereintritt gleich werden und sie überholen. Die Speichereintrittstemperatur ändert sich kaum, da die 8 l Thermoöl im Bad des Thermostaten die thermische Trägheit erhöhen. Die Reihenfolge ist so gewählt worden, weil einerseits der Speicher separat ohne die Brennstoffzelle untersucht wurde und bei der Absorption der Reaktor alleine temperiert wird. Andererseits sollte bei der Kaltstartphase der Druck im Speicher möglichst schnell aufgebaut werden. Die Brennstoffzelle heizt sich bei der H_2 -Versorgung aus der Flasche durch die Reaktionswärme fast von alleine auf. Betrachtet man die Temperaturen im Speicheraustritt und im BZ-Eintritt zum Zeitpunkt der Umschaltung, dann kann festgestellt werden, dass es zu einem Temperatur-Abfall auf der Strecke zwischen Speicher und Brennstoffzelle von $167,23^\circ C - 162,97^\circ C = 4,26 K$ kommt. Diese Wärmeverluste müssen reduziert werden.

In Abbildung 55 und Abbildung 56 ist der nächste Versuch 290509 in gekoppelter Fahrweise dargestellt. Durch den Einbau zusätzlicher Wärmedämmung zwischen dem Speicher und der Brennstoffzelle konnten die Wärmeverluste nur geringfügig reduziert werden. Die Temperaturdifferenz beträgt an diesen Stellen in diesem

Versuch 166,95°C -162,78 = 4,17 K.

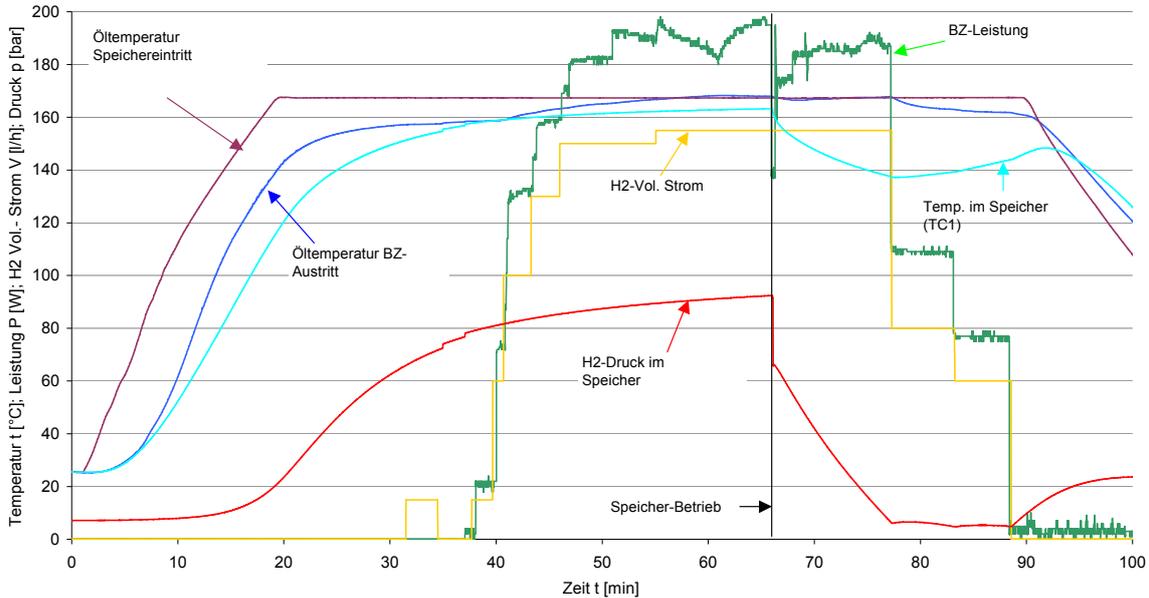


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen, des Druckes, des Volumenstroms und der BZ- Leistung im Versuch 290509

Im Gegensatz zum Versuch 260509 wurde hier außerdem nach der Umstellung auf Speicherbetrieb H_2 mit 155 l/h aus dem Speicher entnommen und die Leistung der Brennstoffzelle war auch sofort höher eingestellt worden (s. Abbildung 55). Damit verkürzte sich zwar die Zeit des Betriebes direkt nach der Umschaltung von ca. 15 Minuten auf 12 Minuten, aber gleichzeitig erfolgte schneller die Angleichung der Temperaturen im BZ-Austritt und im Speichereintritt; in dieser Zeit waren beide Systeme bei Abgabe des Wasserstoffs aus dem Speicher an die Brennstoffzelle thermisch gekoppelt. Vor der Umstellung auf die Entladung des Speichers lag die Öltemperatur im BZ-Austritt bei 167,8°C und im Speicher-Eintritt bei 167,3°C (66. Minute). Nach der Umschaltung auf Speicherbetrieb sank die Temperatur im BZ-Austritt (72. Minute). Die Temperaturen haben sich wieder angeglichen, nachdem der Druck im Speicher soweit gefallen ist, dass die Leistung der Brennstoffzelle reduziert werden musste, lag die Temperatur im BZ-Austritt bei 167,8°C und im Speicher-Eintritt bei 167,5°C (77. Minute). Der gekoppelte Betrieb dauerte ca. 5 Minuten. Nach der Reduktion der BZ-Leistung und des H_2 -Volumenstromes sank die Temperatur im BZ-Austritt, um bei der 85. Minute die BZ-Eintrittstemperatur zu unterschreiten. Das erfolgte bei 77 W_el BZ-Leistung und 60 l/h H_2 -Volumenstrom. Als H_2 aus dem Speicher entnommen wurde, sanken die Temperaturen darin auf Werte zwischen 127-137°C (s. Abbildung 56). Der H_2 -Speicher muss für einen längeren Betrieb eine größere Alanatmenge aufweisen und bzgl. der Wärmeübertragung verbessert werden.

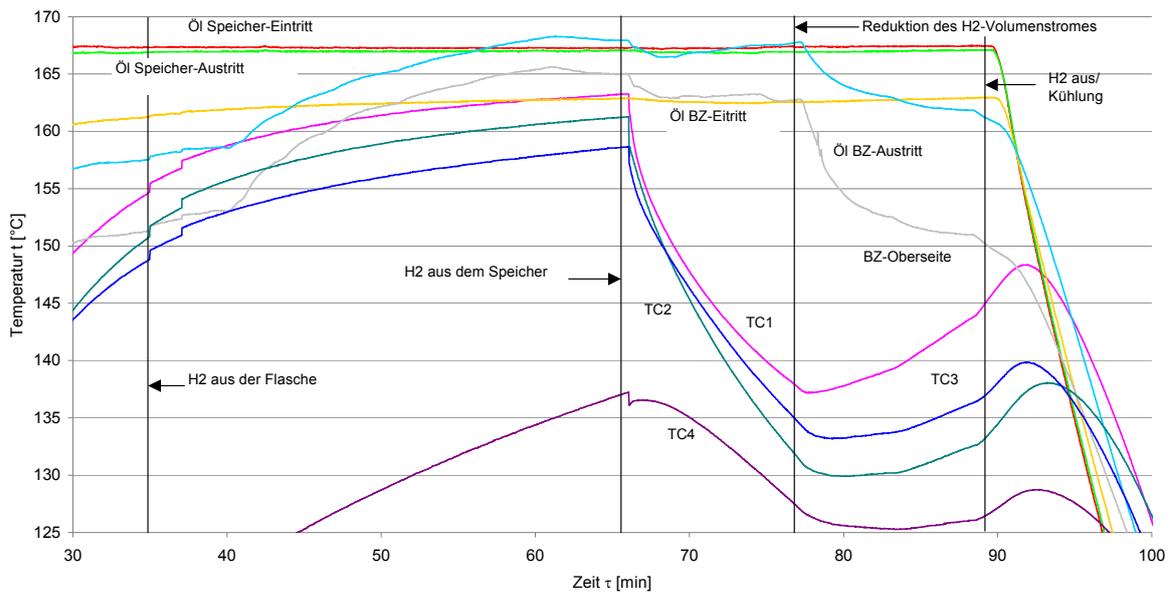


Abbildung 56: Vergrößerter Ausschnitt der Temperaturverläufe im Ölkreislauf, auf der BZ-Oberseite und im Speicher im Versuch 290509

3.6.4 Vergleich der Heizsysteme

Im Laufe des Projektes wurden Überlegungen zur Verbesserung der Wärmeübertragung im Reaktor durchgeführt. Im Falle des I. Prototypen wurde die Wärmeübertragung auf das Speichermaterial (Desorption) durch die Enthalpieminderung des Thermoöls während der Durchströmung von zwei U-Rohren im Reaktor hervorgerufen. Beim II. Prototypen wurde zunächst die Wärmeübertragung durch Strömung des Öls im Mantel des Reaktors verwirklicht. Zur Verbesserung der Wärmeübertragung war angedacht die Wärmeübertragungsfläche zu vergrößern. Dieses sollte durch den Einsatz von wärmeleitfähigen, porösen Strukturen, wie Aluminiumschäumen, geschehen. Der Einsatz von Aluminiumschäumen ist nicht gelungen, deswegen musste die Wärmeübertragungsfläche auf andere Weise vergrößert werden. Dazu wurde im Inneren des Speichers eine Rohrwendel mit einfacher Rückführung installiert. In Abbildung 57 ist der Prototyp II mit dem Rohrwendeleinsatz dargestellt.



Abbildung 57: Prototyp II mit Rohrwendeleinsatz

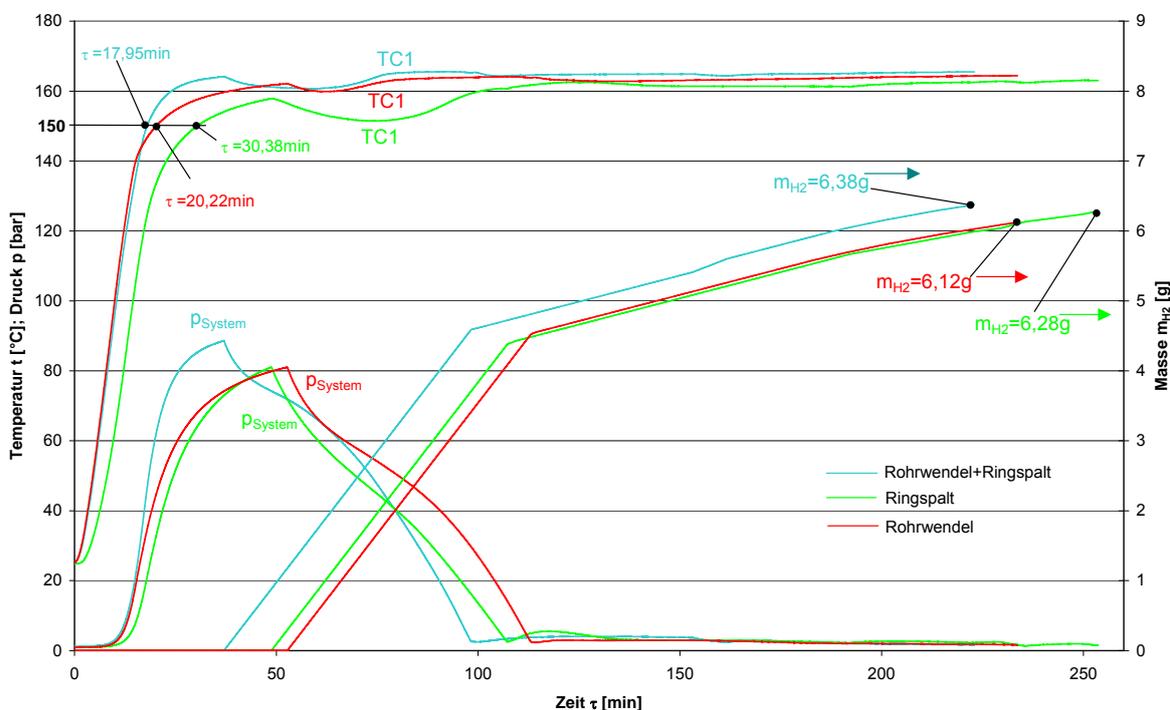


Abbildung 58: Vergleich der getesteten Heizsysteme

Bei dem Einsatz der Rohrwendel strömte das Öl zuerst durch das gerade Rohr und trat durch das gewendelte Stück aus dem Reaktor heraus. Im Speicher wurde bei diesem Versuch eine Alanatmasse von 208 g mit 4 Mol-% $TiCl_3$ eingebracht. Zum

Vergleich wurde eine Messung mit der Durchströmung des Öls durch den Ringspalt im Mantel des Reaktors durchgeführt und zusätzlich wurde die Rohrwendel mit dem Ringspalt des Speichers gekoppelt. Der Vergleich ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Bedingungen in allen drei Messungen waren gleich. Bei konstantem Anfangsdruck wurde der Speicher solange aufgeheizt, bis die Temperaturen ungefähr einen stationären Verlauf hatten (beispielsweise an der Temperatur TC1 in Abbildung 58 zu sehen). Dann wurde bei dem jeweiligen Druck mit gleichem H₂-Volumenstrom von 50 l/h der Reaktor entladen. Die Desorption erfolgte bis der Druck auf den Wert von ca. 1 bar gesunken ist. Es ist in Abbildung 58 deutlich zu erkennen, dass bei der gekoppelten Betriebsweise der Speicher am schnellsten aufgeheizt wurde. Dort konnte auch am schnellsten die größte H₂-Masse entwickelt werden. Das Rohrwendel System ist zwar relativ schnell zum Aufheizen geeignet, es wird jedoch am wenigsten H₂-Masse desorbiert. Das System mit Wärmeübertragung im Ringspalt entwickelt mehr Wasserstoff, jedoch ist die Versuchszeit länger. Bei Absorptionsversuchen ist das gekoppelte System im Vorteil. Diese Ergebnisse sind nicht überraschend, da die Wärmeübertragungsfläche wurde durch den Einsatz der Rohrwendel verdoppelt wurde.

3.6.5 Speicher Endversion

In den folgenden Diagrammen Abbildung 61, Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64 sind die zeitlichen Verläufe der relevanten Größen im gekoppelten Versuch (Brennstoffzelle mit Speicher-Endversion) dargestellt.

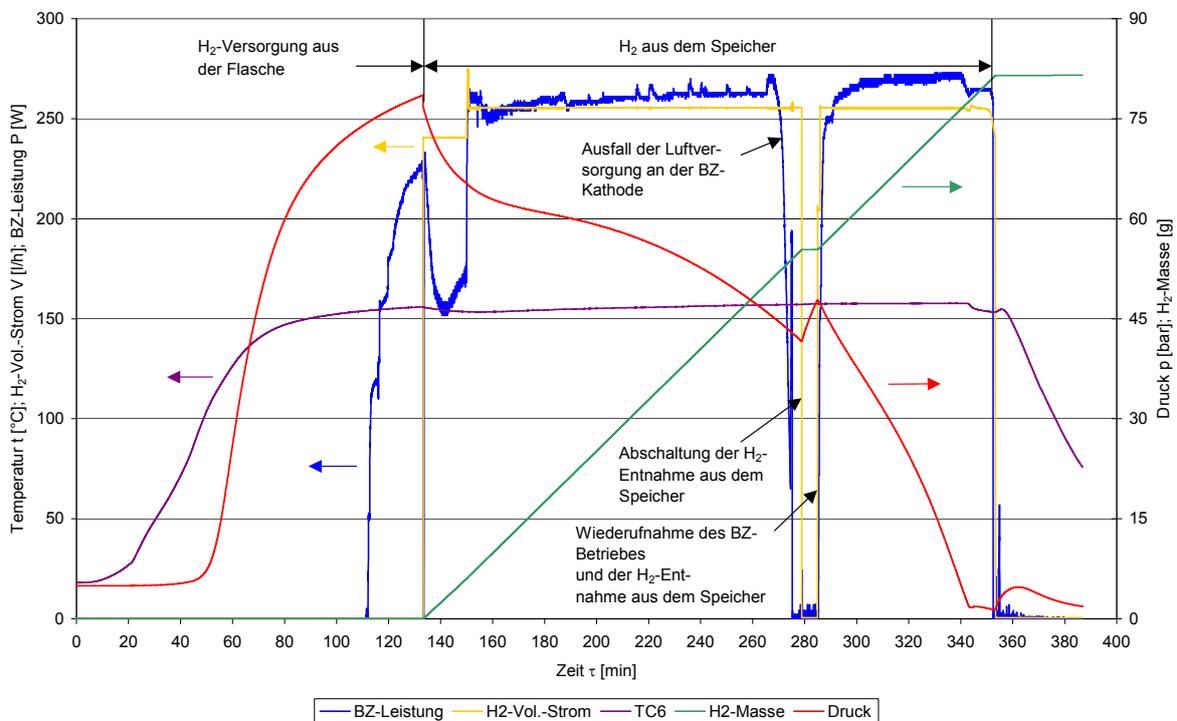


Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf verschiedener Prozessparameter im Endspeicher-Versuch 220110

In diesem Versuch wurde außer der Thermostatpumpe auch die BZ-Pumpe eingesetzt. Das Öl strömte aus dem Thermostaten durch den Massenstrommesser und trat in den Ringspalt des Speichermantels ein. Nach dem Austritt aus dem

Mantelvolumen strömte das Öl in die äußere Wicklung der Rohrwendel; durch die innere Wicklung der Rohrwendel fließend trat das Thermofluid dann aus dem Reaktor aus (s. Abbildung 60). Auf dem weiteren Weg wurde es mit Hilfe der BZ-Pumpe in die Brennstoffzelle transportiert. Nach dem Brennstoffzellenaustritt tritt das Öl wieder in den Thermostaten ein.

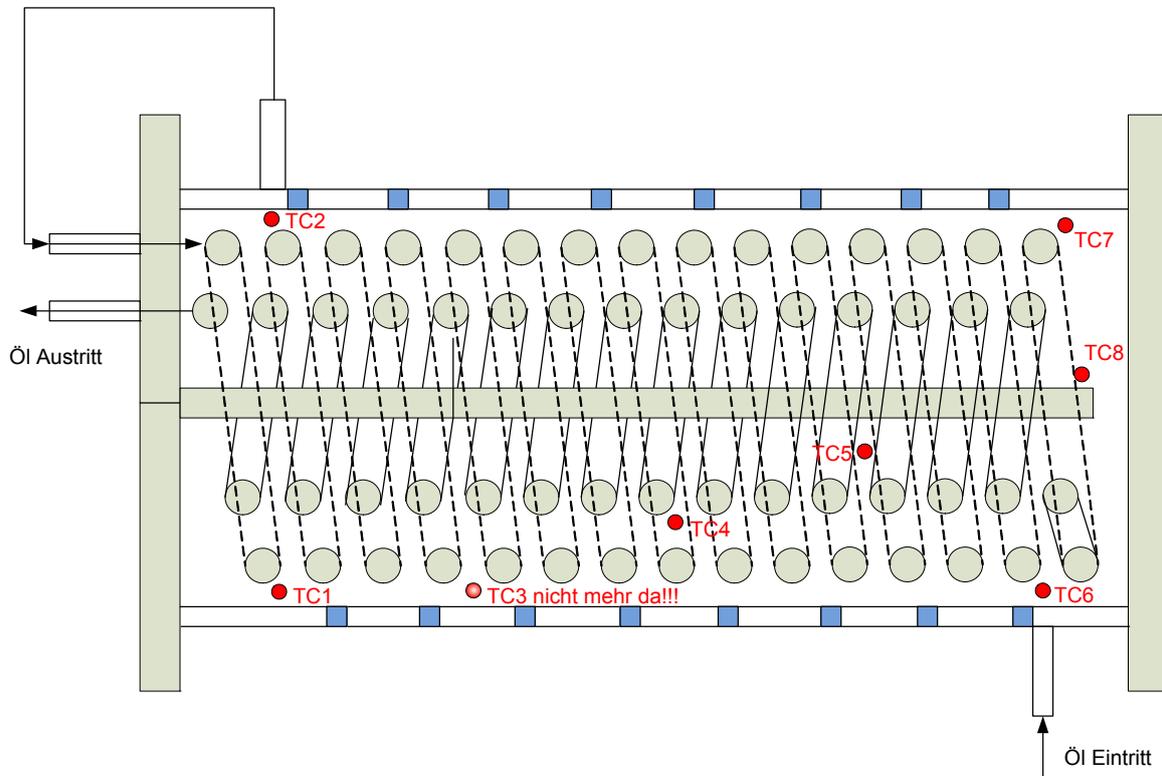


Abbildung 60: Ölfluss im Speicher und Lage der Thermoelemente.

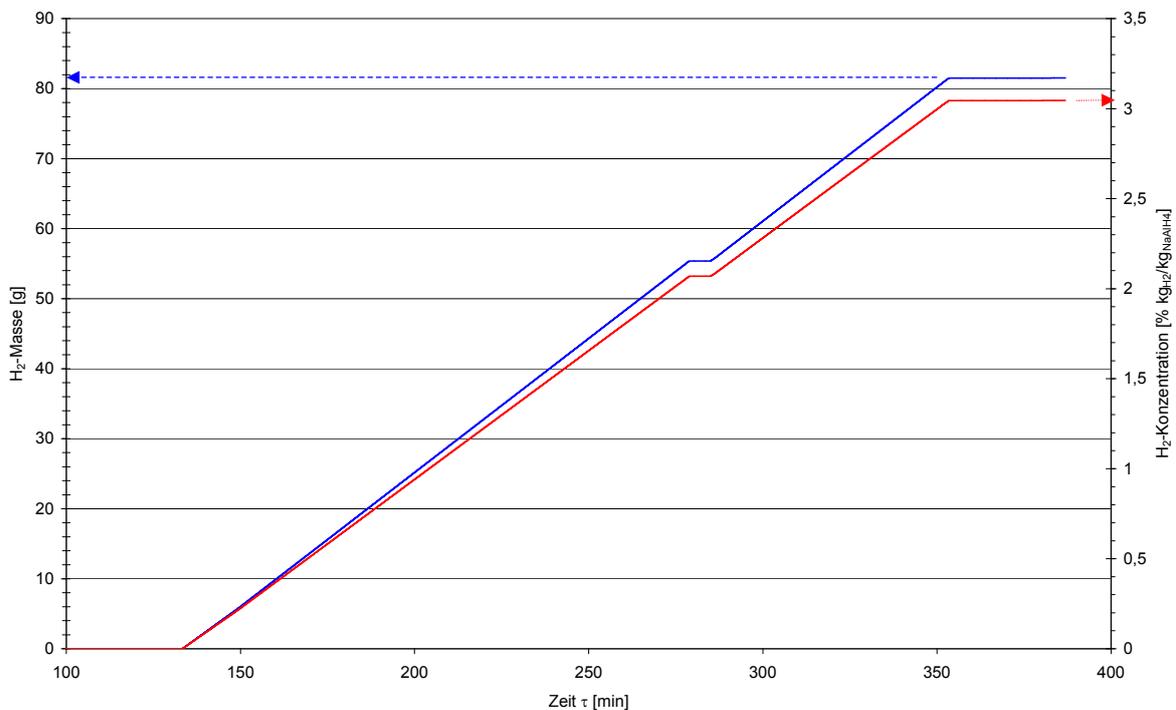


Abbildung 61: Masse des desorbierten Wasserstoffs und dessen Massenkonzentration im Versuch 220110

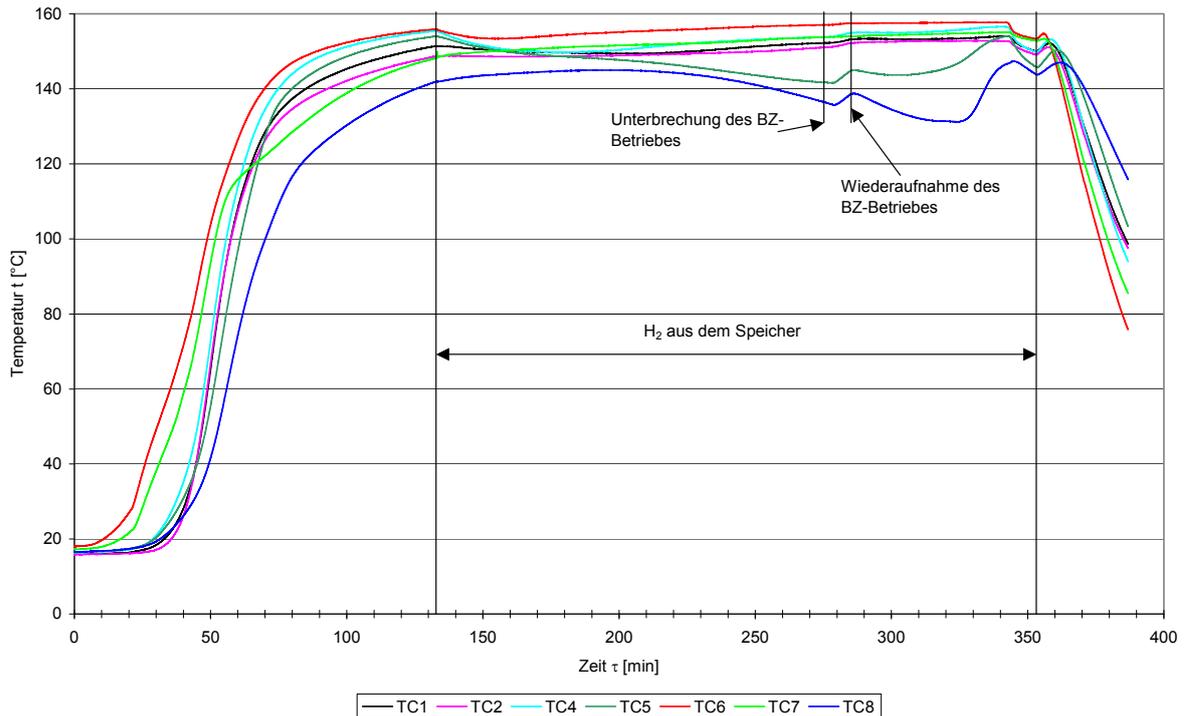


Abbildung 62: Temperaturen im Speicher im Versuch 220110

Die Erwärmung des Systems dauerte bis zur 135. Minute der Versuchslaufzeit. Zu dieser Zeit erfolgte auch die Umschaltung vom Flaschen- auf Speicherbetrieb. Die Versorgung der Brennstoffzelle mit dem Wasserstoff aus der Flasche erfolgte bis zur 135. Minute (in Abbildung 59 48 ist der H₂-Volumenstrom aus der Flasche nicht dargestellt, nur die BZ-Leistung).

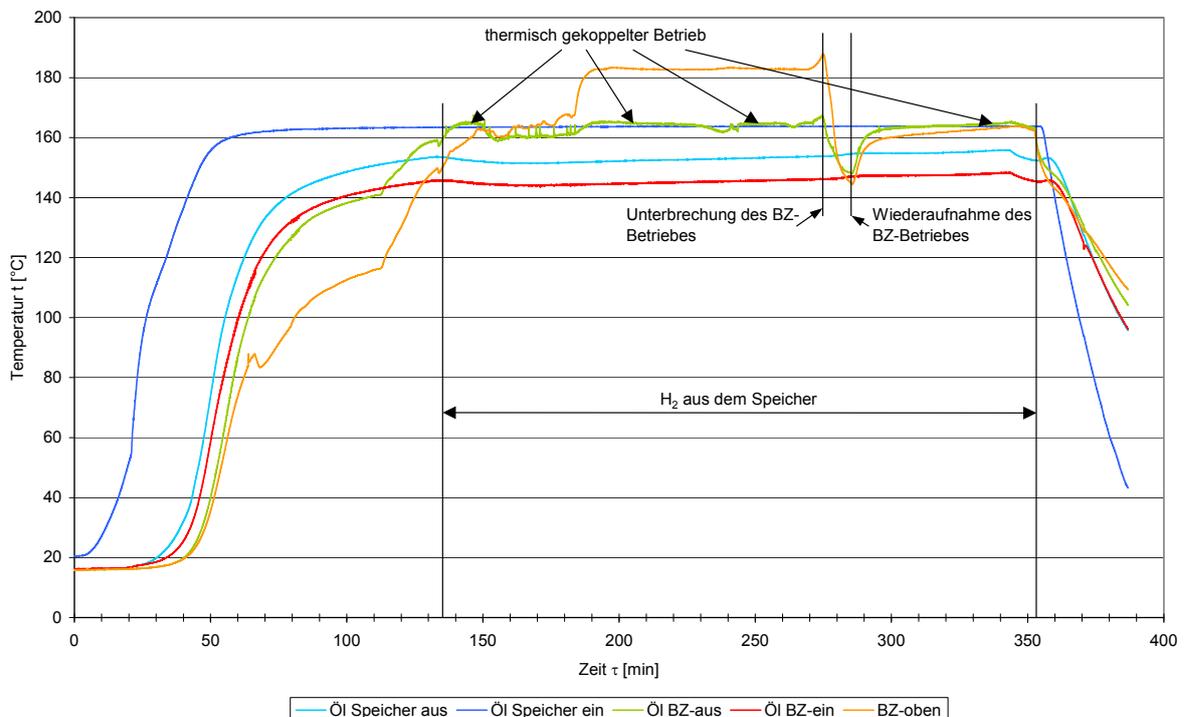


Abbildung 63: Temperaturen im Ölkreislauf im Versuch 220110

Der BZ-Speicherbetrieb dauerte bis zur 352. Minute, also insgesamt 217 Minuten.

Von der 275. bis zu 285. Minute kam es auf Grund des Ausfalls der Luftversorgung an der Brennstoffzellenkathode zur Unterbrechung des Versuches. In dieser Zeit musste die Leistung der Brennstoffzelle heruntergefahren werden und kurz danach wurde auch die Entnahme des Wasserstoffs aus dem Speicher unterbunden.

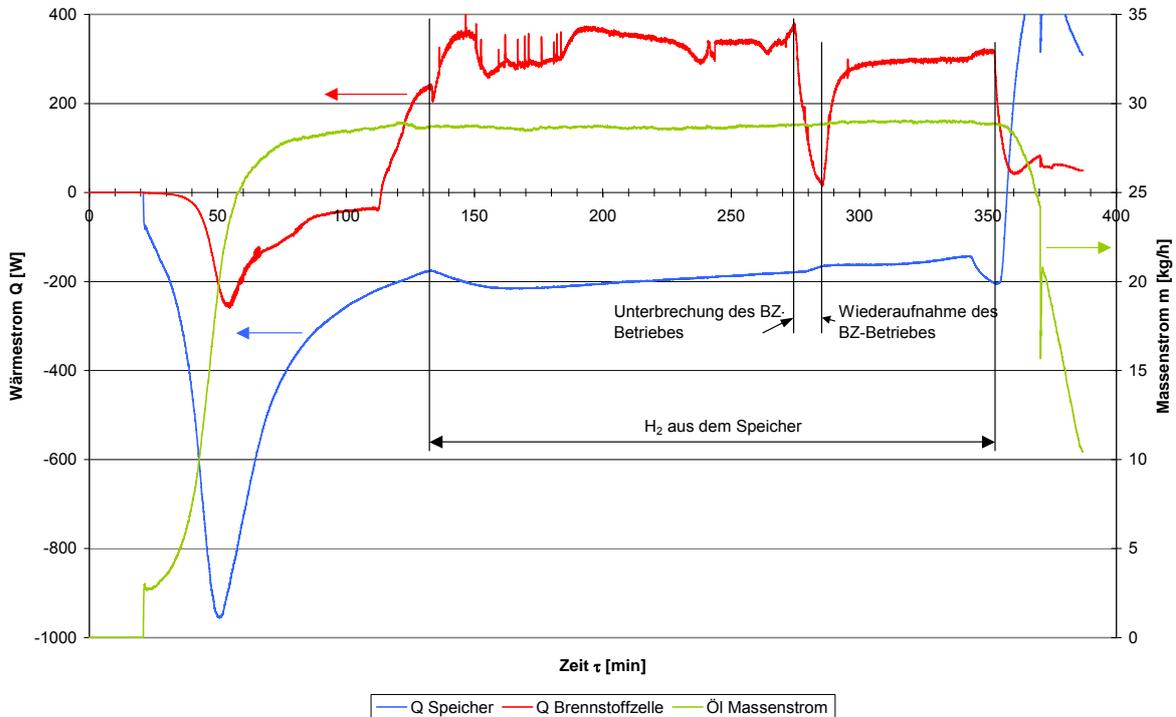


Abbildung 64: Massenstrom des Öls und Wärmeströme im Versuch 220110

Die Wiederaufnahme des Betriebes erfolgte in der 285. Minute, indem zuerst der H_2 -Volumenstrom auf 250 l/h und der elektrische Strom schrittweise auf 21 A eingestellt wurden. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle lag während des Experiments im Bereich 250 - 270 W_{el} . Im Versuch wurden 81,5 g Wasserstoff desorbiert, was, bezogen auf 2676,77 g $NaAlH_4$, 3,05 Masseprozent entspricht (s. Abbildung 61).

Während der Messung wurden 7 Temperaturen im Speicher erfasst (eines der Thermoelemente TC3 wurde während der Vorbereitungen beschädigt). Die Lage der Temperaturmessstellen ist in Abbildung 60 dargestellt. In der Position des Speichers, wie in der Abbildung dargestellt, liegen die Thermoelemente in der Seitenansicht von rechts wie folgt: TC2 und TC7 auf 12 Uhr, TC1 und TC6 auf 6 Uhr, TC4 und TC5 auf 9 Uhr und TC8 wie in Abbildung dargestellt. In Abbildung 62 ist der Verlauf der Temperaturen im Speicher zu sehen. An der Stelle TC6 wurde die höchste und an der Stelle TC8 die niedrigste Temperatur gemessen. Beim Beginn der Wasserstoffentnahme aus dem Speicher sanken die Temperaturen an den Positionen TC4, TC5 und TC6; dort wurde vermutlich zu diesem Zeitpunkt am meisten desorbiert. An den übrigen Stellen war die Temperatur entweder konstant oder stieg noch direkt nach dem Umschalten. Die Temperatur an TC5 hatte während der ganzen Messung einen fallenden Charakter. Die Temperatur TC8 fing erst ab der 210. Minute an zu sinken. Es war zu beobachten, dass nachdem der Betrieb kurzzeitig unterbrochen wurde (275. Minute), der H_2 -Druck im Speicher sich wieder aufbaute (Abbildung 59 48), die Desorption an dieser Stelle (TC5 ebenfalls) langsamer wurde und dadurch die Temperatur für kurze Zeit wieder anstieg. Nach

Wiederaufnahme des BZ-Betriebes sinken die Temperaturen TC8 und TC5 wieder. Der Druck im Speicher wurde bis ca. 1,5 bar abgebaut. Zum Schluss des Versuches waren die Temperaturen überall eingebrochen. Wie in den Messungen mit der Brennstoffzelle mit dem Prototyp II bereits erwähnt, befand sich der Thermostat zwischen der Brennstoffzelle und dem Reaktor. Ein Nachweis der thermischen Kopplung beider Systeme ist dann erbracht, wenn die Austritts-temperatur des Öls aus der Brennstoffzelle gleich oder höher ist als die Eintritts-temperatur im Speicher. Das war zum größten Teil der Versuchslaufzeit der Fall (s. h. Abbildung 63). Es ist in dieser Abbildung nochmals deutlich zu sehen, wie schnell die Temperaturen des Öls im BZ-Austritt und auf der BZ-Oberseite sinken, wenn keine Last an der Brennstoffzelle abgenommen wird.

In Abbildung 64 sind die Verläufe des Öl-Massenstroms und die der Wärmeströme dargestellt. Der Massenstrom konnte erst nachdem die Öltemperatur stieg und somit auch dessen Viskosität sank aufgezeichnet werden. Der Massenstrom war dann ungefähr konstant und betrug ca. 28 kg/h. Der Wärmestrom des Öls an den Speicher ist im negativen Bereich und der Wärmestrom im Bezug auf die Brennstoffzelle ist in der Aufwärmphase negativ (Wärmeabgabe) und positiv (Wärmeaufnahme), wenn die Brennstoffzelle sowohl elektrische als auch thermische Leistung bereitstellt. Der Wärmestrom von der Brennstoffzelle an das Öl liegt im Schnitt bei 300 W, während der Wärmestrom vom Öl an den Speicher ca. 200 W beträgt. Dadurch wird deutlich, dass bei der Wärmeübertragung im Speicher ein größerer Wärmeübergangswiderstand vorhanden ist. Außerdem ist aus der Abbildung leicht zu erkennen, dass während der Aufheizphase eine relativ hohe Wärmeleistung erbracht werden muss, um den Speicher zu erwärmen. Das ist durch die hohe Reaktormasse (Stahl) verursacht. Nach dem anfänglichen Wärmestromanstieg ab der 135. Minute, als H₂ aus dem Behälter entnommen wurde, sank die Wärmeleistung kontinuierlich. Zu Beginn sanken die meisten Temperaturen im Speicher und somit entstand eine zusätzliche Wärmesenke im Reaktor.

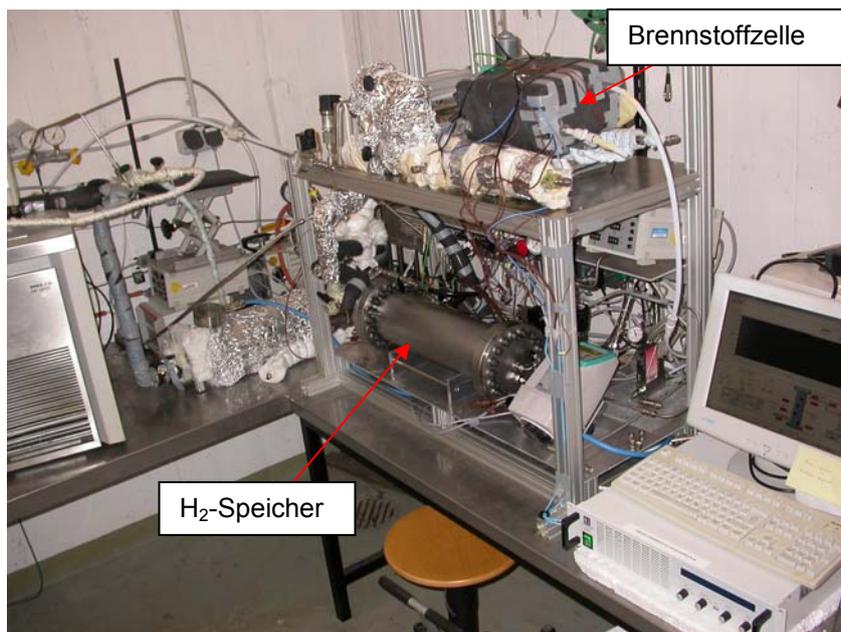


Abbildung 65: Versuchsstand mit der Speicher Endversion und HT-PEM Brennstoffzelle

Im Laufe der Zeit wurde immer weniger Wasserstoff desorbiert, die Temperaturen

sanken in Folge, wodurch weniger thermisches Potenzial für die Wärmeübertragung zu Verfügung stand. Die Abbildung 65 zeigt die Endversion des Speichers und die HT-PEM Brennstoffzelle zusammen im Versuchsstand.

3.7 Wärmeleitfähigkeitsmessungen

3.7.1 Entwicklung und Bau des Probenbehälters

Der Wasserstoffspeicher sollte laut Projektantrag Strukturen enthalten, die die Wärmeübertragung (Wärmeleitung) im Speicher verbessern. Zu solchen Strukturen gehören unter anderen Metallschäume [11]. Durch ihre hohe Porosität ist es möglich, das feinkörnige Metallhydrid (5 - 105 μm) in die Poren zu füllen. Sie können aus unterschiedlichen Werkstoffen hergestellt werden. Als Materialien werden z.B. Kupfer, Aluminium und Eisen- bzw. Nickelbasislegierungen verwendet. In diesem Projekt wurden Aluminium-Schäume als Wärmeleitmatrix untersucht. Eine Auswahl solcher Metallschäume der m-pore GmbH ist in Abbildung 66 dargestellt.

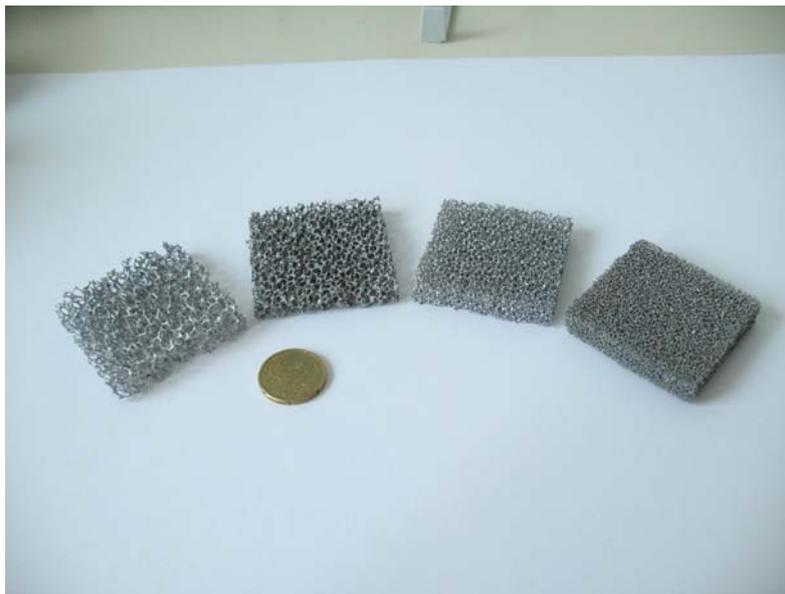


Abbildung 66: Aluminiumschäume der Firma m-pore

In dieser Abbildung sind Metallschäume verschiedener Porengrößen zu sehen. Neben ihrer Porosität ε charakterisiert diese porösen Strukturen die Anzahl der Poren je inch (ppi = pore per inch).

Hier sind Aluminiumschäume mit 10, 20, 30 und 45 ppi (von links aus gesehen) dargestellt. Eine andere charakteristische Kenngröße der Metallschäume ist ihre Dichte ρ . Um ein geeignetes Metallschaum-Metallhydrid Paar auszuwählen sind Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeiten (Wärmeleitfähigkeit des Metallschaums + Wärmeleitfähigkeit des porenfüllenden Mediums) λ_{eff} notwendig. Sie wurden mit einem Wärmeleitfähigkeitsmessgerät der LaserComp, Inc- dem Fox 50 vermessen. Solche Geräte werden von der TAURUS instruments GmbH in Deutschland vertrieben (siehe Abbildung 67).

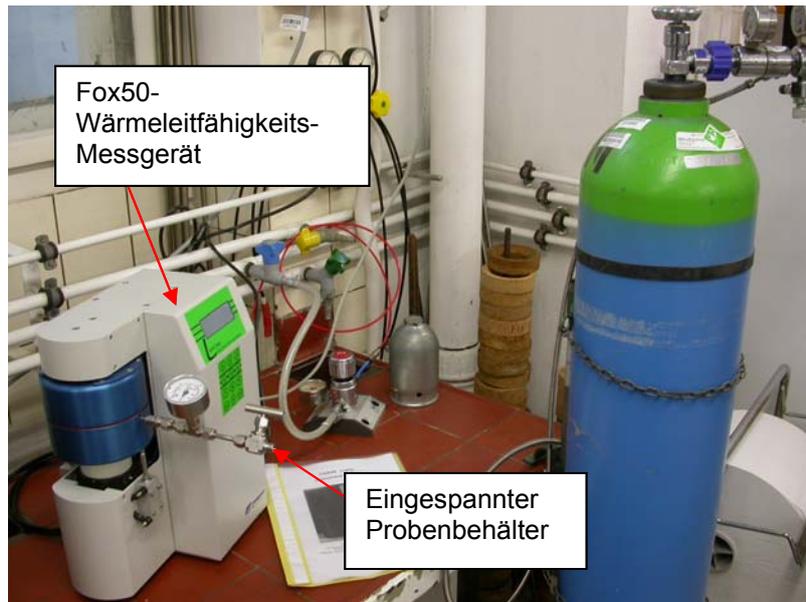


Abbildung 67: Versuchsstand zur Messung der Wärmeleitfähigkeit beim MPI

Bei dieser Firma wurden im Laufe der Projektarbeiten einige Messungen der effektiven Wärmeleitfähigkeiten von Aluminiumschäumen der m-pore GmbH realisiert. Die Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Effektive Wärmeleitfähigkeiten von Al-Metallschäumen

nicht kontaktiert		kontaktiert			
ppi	λ [W/m ² K]		λ [W/m ² K]	ρ [kg/m ³]	Bemerkung
10	0,1493	Probe1 (10 ppi)	1,897	69,4	unbearbeitet
20	0,1395	Probe2 (10 ppi)	2,331	67	geschliffen
30	0,1972	Probe3 (10 ppi)	2,694	77,6	
45	0,2566	Probe4 (30 ppi)	3,786	90,6	
		Probe5 (30 ppi)	1,451	158	anderes Material

In der zweiten Spalte der obigen Tabelle sind die Wärmeleitfähigkeiten der Metallschäume aus Abbildung 66 zu sehen. Die Metallschäume wiesen, bis auf dem 10 ppi-Schaum, bei höheren Porenzahlen höhere Werte der Wärmeleitfähigkeiten auf. Durch die größere Anzahl der Poren werden die Poren in der Regel kleiner und damit gibt es mehr festes Material (Aluminium) um sie herum. Dieses führt zu Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit hängt jedoch grundsätzlich von der Porosität der Schäume ab [12], [13]. Bei niedrigeren ε -Werten wird λ größer. Die beiden Einflussgrößen ε und ppi können sich überlagern und somit zu relativ hohen λ -Werten bei kleinem ppi führen [13]. Diese Metallschäume wurden zwischen die Platten des Messgerätes gelegt, wobei sie durch keine zusätzlichen Maßnahmen mit den Platten kontaktiert wurden. Der vierten Spalte der Tabelle 4 können Wärmeleitfähigkeiten der Metallschäume entnommen werden, die zusätzlich mittels Lötens mit Aluminium Platten kontaktiert wurden. Diese Verbunde wurden dann auf gleiche Weise zwischen die Platten des Messgerätes gelegt und vermessen. Um einen Vergleich zwischen den beiden Fällen zu vollziehen, können die Porenzahlen der Proben 4 und 5 mit 30 ppi angenommen werden. Diese Schäume wurden vom

Hersteller nicht mit den ppi-Werten sondern mit deren Dichten charakterisiert und deren ppi-Wert wurde auf Grund des optischen Vergleiches geschätzt. Es ist eine deutliche Steigerung der λ_{eff} -Werte zu sehen. Die Probe 4 wies die höchste Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{\text{eff}} = 3,79 \text{ W/m}^2\text{K}$ auf. Die Probe 5 war kein reiner Aluminium-Schaum und trotz der höheren Dichte ρ , bei gleichem ppi-Wert wie die Probe 4, führte das schlechtere λ_{solid} zu einer niedrigeren, effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} .

Um die Metallhydrid-Metallschaum Systeme bzgl. deren Wärmeleitfähigkeiten untersuchen zu können, mussten sie sich in einem geeigneten Gehäuse befinden. Bei der Wärmeentwicklung der Heizplatte vom Wärmeleitfähigkeits-Messgerät wird das Metallhydrid auf ca. 70 °C erwärmt und dabei wird sich ein der van't Hoff-Isotherme für NaAlH_4 entsprechender Druck von ca. 8,5 bar einstellen. Aus Sicherheitsgründen muss eine Wasserstoff-Entweichung und damit verbundener Austritt des Metallhydrides unterbunden werden. Hierfür wurde ein Probenbehälter entwickelt, der folgende Kriterien erfüllt:

- druckfest bis 8,5 bar
- gasdicht
- wärmetechnisch so ausgelegt, dass der Wärmestrom hauptsächlich durch die Probe erfolgt
- Erhöhung des sicheren Messbetriebes durch Anbringung einer seitlichen Druck-Entlastungsleitung mit Sicherheitsventil

Diese Anforderungen führten andererseits dazu, dass die Messaufnahmeverrichtung des Messgerätes entsprechend angepasst werden musste, was bei der Firma TAURUS instruments GmbH durchgeführt wurde.

Beim Fortschreiten der Entwicklungsarbeiten wurden zwei Probenbehälterkonzepte ausgearbeitet:

- verlöteter Probenbehälter
- verschraubter Probenbehälter

Beide Entwürfe sind in den Abbildung 68 und Abbildung 69 dargestellt.



Abbildung 68: Verlöteter Behälter



Abbildung 69: Verschraubter Behälter

Bei der ersten Variante (Abbildung 68) liegt der Vorteil darin, dass der Metallschaum mittels Lötens sowohl mit dem Boden als auch mit dem Deckel stofflich verbunden werden kann. Der große Nachteil ist, dass der Wärmestrom durch die Behälterwände nicht unterbunden wird. Ein weiteres Problem stellt bei diesem Behältertyp die Entsorgung des Metallhydrides dar.

Bei der zweiten Lösung in Abbildung 69 wird durch den Einsatz von Dichtungen der Wärmefluss durch die Behälterwandung weitgehend unterbunden. Der Behälter kann nach den Messungen geöffnet und das Metallhydrid entsorgt werden. Der Nachteil des verschraubten Behälters ist die Metallschaum Kontaktierung mit dem Deckel. Wie bereits erwähnt, ist es wichtig, außer der Verpressung des Schaums mit dem Deckel eine zusätzliche, stoffliche Verbindung des Metallschaumgitters mit der Oberfläche des Deckels zu verwirklichen. Hierzu wurden Wärmeleitpasten bzw. wärmeleitende Kleber und Kupferfolien vorgeschlagen und untersucht. Das zweite Behälterkonzept wurde ausgewählt und bzgl. der Erfüllung der gestellten Anforderungen geprüft. Als vorteilhaft hat sich erwiesen, zwei Dichtungen zwischen die Behälter-Flansche einzusetzen. Die erste Dichtung (im inneren Bereich der Flanschverbindung) ist eine Ringdichtung mit quadratischem Querschnitt. Diese Dichtungen sind formstabiler als vergleichbare O-Ring Dichtungen und dadurch ist die Extrusion des Dichtungswerkstoffes in den Spalt zwischen die Flansche geringer. Die erste Dichtung hat vor allem die Aufgabe, eine gasdichte Verbindung zu realisieren. Weil die Flansche breiter sind als die Dichtung selbst, besteht die Gefahr, dass beim Anziehen der Schrauben im äußeren Bereich des Flansches durch das entstehende Randmoment die Flansche sich in diesem Bereich berühren. Die entstehende „Wärmebrücke“ führte dort zu einem unerwünschten Wärmestrom. Deswegen wird dort eine Flachdichtung aus Teflon eingesetzt. Simulationen haben gezeigt, dass bei diesem System noch ein weiterer, unerwünschter Wärmefluss auftreten könnte. Bei einer Berührung des Metallschaums mit der Behälterwandung, würde die Wärme auf Grund des dort auftretenden, geringeren Widerstandes in die Wand strömen. Um das zu verhindern, wird ein Ring aus Plexiglas zwischen das Metallschaum-Metallhydrid System und die zylindrische Wand des Behälters eingesetzt. Die Verteilung der

Temperaturen im Behälter bei Einstellung der Temperatur auf der Deckeloberfläche von $t = 70\text{ °C}$ ist in Abbildung 70 dargestellt.

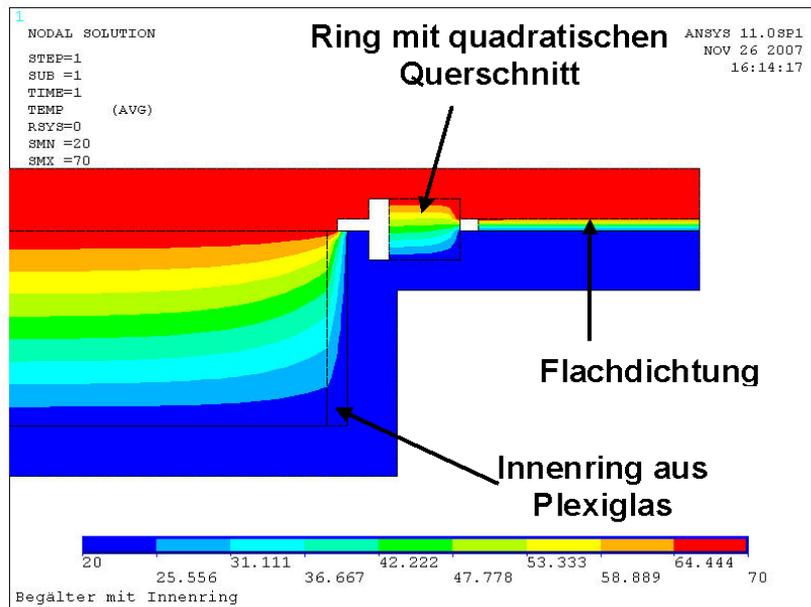


Abbildung 70: Simulation der Temperatur-Verteilung im Probenbehälter

In dieser Abbildung ist nur die Hälfte des Behälters zu sehen, weil er rotationssymmetrisch ist und eine achsensymmetrische Verteilung der Temperaturen vorausgesetzt wurde. Die Temperatur der Umgebung und somit des Behälterbodens wurde mit $t = 20\text{ °C}$ angenommen. Die Wärmeübertragung an die Umgebungsluft mittels freier Konvektion wurde vernachlässigt.

Auf Grund der durchgeführten Simulation wurde ein Behälter gebaut. Die Einzelteile des Behälters sind in der Abbildung 71 zu sehen.

Im Behälterinnenraum ist auch eine Metallschaumscheibe sichtbar. Der Behälterdeckel wird mit 8 Schrauben zusammengeschraubt; die Metallschaumscheibe hat einen Durchmesser von 63 mm und ist 10 mm hoch. Das Gefäß wurde bzgl. der Druckfestigkeit, der Dichtigkeit und der Wärmeübertragungseigenschaften getestet. Die Anforderung der TAURUS instruments GmbH war, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem Deckel und dem Boden ein $\Delta T = 10\text{ K}$ nicht unterschreitet. Hierzu wurde das Testobjekt zuerst einer Druckprobe unterzogen. Im Behälter wurde ein Druck von $p = 11\text{ bar}$ mit Stickstoff aus einer Gasflasche eingestellt. Der Druck wurde nach dem Verlauf eines Tages kontrolliert. Der Wert änderte sich nicht, was Gasdichtheit bei diesen Bedingungen bedeutete. Weiterhin wurde das Gefäß mit einem Peltierelement auf $t > 60\text{ °C}$ erwärmt. Die Messung der Temperaturen erfolgte beim stationären Zustand mit einem Thermoelement von Typ K. Gemessen wurden die Temperaturen auf der Oberfläche des Deckels und auf der Unterseite des Behälterflansches. Die Temperaturdifferenzen betragen $\Delta T > 10\text{ K}$ und damit hat sich das Behälterkonzept bewährt. Die Messanordnung ist in Abbildung 72 dargestellt.

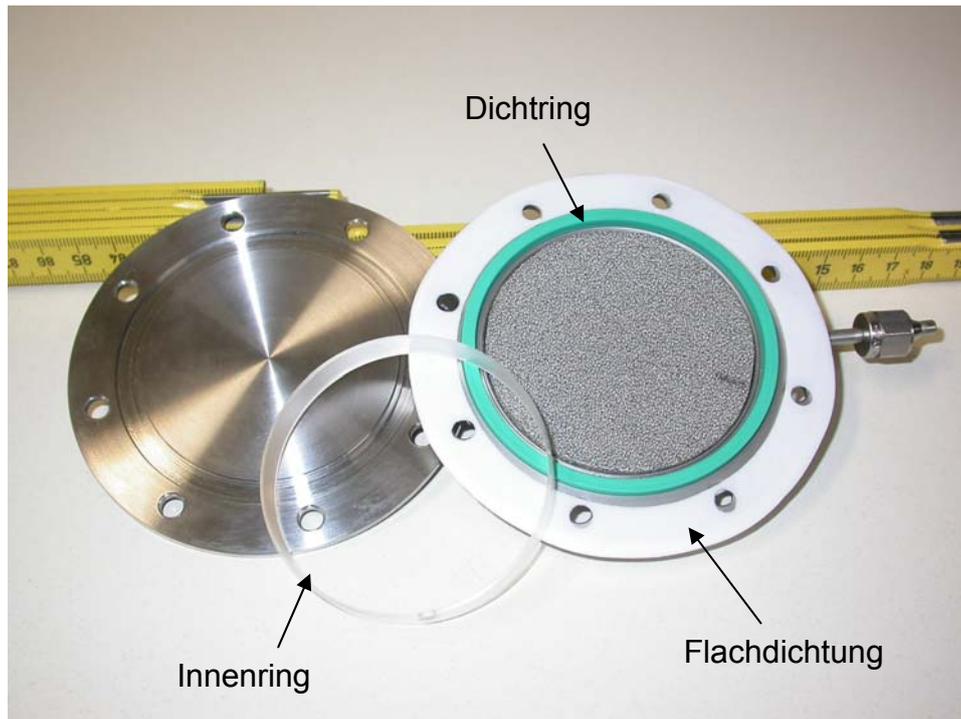


Abbildung 71: Komponenten des Probenbehälters

3.7.2 Messungen der Wärmeleitfähigkeit

Um die Wärmeübertragung im Speichermaterial zu verbessern, wurden zwei verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Partikelschüttung besteht darin, Partikel höherer Wärmeleitfähigkeit mit den Speichermaterialpartikeln zu vermengen. Die Wärmeleitfähigkeit des Natriumalanates ist phasenabhängig und liegt im Mittel bei $0,65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [14]. Aluminium weist dagegen eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von ca. $230 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [15] auf. Deswegen werden außer dem Einsatz vom Al-Schaum (10 ppi (pore per inch)) auch Aluminium-Partikel Aluminium zusammen mit dem Speichermaterial untersucht.



Abbildung 72: Temperaturmessung und Dichtheitstest am Probenbehälter

Um beide Möglichkeiten miteinander vergleichen zu können, wurden die vorbereiteten Proben in dem bereits beschriebenen Probenbehälter mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsmessgerätes vermessen. Es stellte sich während der Messungen heraus, dass sowohl die Dichtung zwischen dem Flansch und dem Deckel des Probenbehälters als auch der eingesetzte Plexiglasring an der Innenwand des Behälters nicht den Wärmefluss durch die Behälterwandung verhindern können und somit die Wärmeleitfähigkeit des gesamten Systems, bestehend aus Probenbehälter und Messsubstanz, angezeigt wird. Hier konnten jedoch vergleichende Messungen durchgeführt werden, weil sowohl die Partikelmischung (Metallhydrid-Aluminium) als auch der Aluminiumschaum im gleichen Behälter gemessen wurden. Es wurden folgende Massenkonzentrationen von Aluminiumpartikeln im Speichermaterial vermessen: 5, 10 und 20 Massen-%. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Wärmeleitfähigkeiten der Al-Pulver und Al-Schaum Metallhydrid Systeme

	5 %-Mass.	10 %-Mass.	20 %-Mass.	10 ppi Al-Schaum	nur NaAlH ₄
λ [W/m ² *K] m=14,5g	0,691	0,649	0,618	-	0,764
λ [W/m ² *K]	-	-	-	2,58	-
λ [W/m ² *K] m=15,98g	-	-	0,747	-	-

In der ersten Zeile rechts ist der Wert des reinen Natriumalanats dargestellt. Die Partikeln der ersten Tabellenzeile wurden lose in den Probenbehälter geschüttet d.h. sie wurden nicht zusammengedrückt. Nach einem Vergleich der Werte stellte sich heraus, dass mit zunehmender Al-Partikelmasse die Wärmeleitfähigkeit sogar abgenommen hat und der höchste Wert bei „reinem“ Natriumalanat lag. In Schüttungen ist die Wärmeleitfähigkeit von der Porosität abhängig [16]. Je höher die Porosität, desto geringer ist die Wärmeleitfähigkeit. Hier spielte vermutlich

Die pneumatischen Ventile wurden durch manuell betriebene Kugelhähne ersetzt. Bei dieser Methode musste jedoch darauf geachtet werden, dass die Temperaturen im Referenzvolumen, nachdem der Druck abgebaut wurde, ins Gleichgewicht kommen. Als Referenzvolumen diente eine 5 l H₂-Flasche für 200 bar. Als genaues Volumen wurde durch Auslitern ein Wert von 5,04 l ermittelt. Im Inneren der Flasche waren 4 Thermoelemente positioniert, um die Temperaturen zu überwachen. Die Druckwerte wurden dann zur Stoffmengenbestimmung herangezogen. Die Berechnung der H₂-Stoffmengen bzw. –Massen erfolgte nach einer nicht idealen Gasgleichung 19 [17]:

Gleichung 4

$$p \cdot V = Z(p; T) \cdot N \cdot R \cdot T$$

In dieser Gleichung bedeutet p den Druck, V das Volumen, Z den Realgas-Faktor, N die Stoffmenge, R ist die allgemeine Gaskonstante mit $R = 8,314472 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [18] und T die Temperatur. Der Realgas-Faktor Z wird nach folgender Gleichung 5 bestimmt:

Gleichung 5

$$Z(p; T) = b_1 + b_2 \cdot (T - T_0) + (b_3 - b_4 \cdot (T - T_0)) \cdot \frac{p}{p_0}$$

mit: $b_1 = 0,9979$, $b_2 = 1,628 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$, $b_3 = 6,6944 \cdot 10^{-4}$, $b_4 = 1,7069 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$,
 $T_0 = 273,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$.

Diese Methode funktionierte bei dem 2. Speicherprototypen, bei dem das Volumen des Speichers kleiner als das des Endbehälters war. Das Referenzvolumen wurde mit einem H₂-Druck von ca. 145 bar beaufschlagt. Damit reichte es den 2. Prototypen zweimal zu beladen, bis der Druck auf $> 100 \text{ bar}$ gesunken ist. Bei kleineren Drücken als 100 bar war die Beladung des Speichers unter zeitlichen Aspekten ineffektiv. Das Referenzvolumen wurde ebenfalls aus einer H₂-Flasche versorgt. Bei den Beladungsversuchen wurde der Speicher evakuiert und dann Wasserstoff bei entsprechender Temperatur aus der Referenzvolumenflasche in den Speicher geleitet. Nach der Absorption stand der Reaktor meistens bei 100 bar Druck und bei Temperaturen von ca. 120°C. Die H₂-Menge, die sich dann noch in den Poren des Speichermaterials befand musste von der berechneten H₂-Menge subtrahiert werden. Dazu wurde der Speicher auf Umgebungstemperatur gekühlt und nach dem Erreichen dieses Zustands wurde H₂ (bei dann meistens 80 bar) über den Massenstromregler aus dem Reaktor entnommen. Über die vom MFC erfasste H₂-Menge wurde der absorbierte Wasserstoff korrigiert. Die hier dargestellten Absorptionsmessungen im Kapitel 4 waren mit dieser Messmethode noch nicht ausgewertet. Zu Untersuchung der Beladung vom Endspeicher ist dieses Referenzvolumen von ca. 5 l nicht ausreichend und es wurde durch einen thermischen Massenflussmesser ersetzt.

3.9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieses Projektes haben gezeigt, dass die thermische Kopplung eines Metallhydridspeichers mit einer HT-PEM Brennstoffzelle zu realisieren ist. Im Laufe der Projekt-Arbeiten wurden unterschiedliche H₂-Speicher entwickelt, gebaut und getestet. Auf Grund der ersten Ergebnisse wurden Optimierungen bzgl. der

Speicherkonstruktion erarbeitet, die zu Entwicklung weiterer Speicher führten. Zum Schluss wurde ein Speicher fertig gestellt, in dem ca. 2,7 kg Natriumalanat 81 g Wasserstoff im BZ-Betrieb lieferten. Durch die Wärmeleitfähigkeitsmessungen konnten durch prinzipielle konstruktionsbedingte Fehlerquellen bei den Messungen zwar keine exakten Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Natriumalanats ermittelt werden, es konnten jedoch Tendenzen in verschiedenen Metallhydrid-Aluminium Systemen aufgezeigt werden.

In den zukünftigen Arbeiten müssten die Brennstoffzelle und der H₂-Speicher besser thermisch integriert werden. Dafür müssen die Strömungswege des Thermofluids so kurz wie möglich sein und die einzelnen Komponenten müssen besser wärmegeämmt werden. Somit sollte als nächstes ein System getestet werden, das nach anfänglicher Aufheizung über eine periphere Vorrichtung (Thermostat oder Brenner) nur durch eine Pumpe gekoppelt selbständig funktioniert. Hier gelang der Nachweis nur indirekt über die Ölaustrittstemperatur an der Brennstoffzelle und die Öleintrittstemperatur in den Speicher. Hierbei konnte nicht ermittelt werden, ab wann eine Umschaltung auf den Speicherbetrieb stattfinden müsste, damit das System durch die entwickelte Wärme in der Brennstoffzelle noch thermisch funktionsfähig bleibt, also ab welchem Zeitpunkt die thermische Kopplung realisiert werden kann. Außerdem liegen noch Verbesserungspotenziale in der genaueren Dosierung der Kathodenluft an der Brennstoffzelle. Kleine Änderungen im Volumenstrom der Luft verändern den Wärmehaushalt der Brennstoffzelle erheblich: Zu hohe Volumenströme der Luft führen zur Absenkung der Ölaustrittstemperatur aus der Brennstoffzelle.

Der Speicher sollte aus alternativen Werkstoffen gebaut werden, damit er leichter wird und damit seine thermische Trägheit reduziert wird. Die Wärmeübertragung vom Thermofluid an das Speicher-Material ist ein sehr wichtiger Punkt in der Entwicklung von H₂-Speichern. Hier war es zwar nicht gelungen wärmeleitfähige Strukturen aus Aluminium zu verwirklichen. Weitere Forschungsarbeiten sollten jedoch Alternativen schaffen, um den Wärmeeintrag in das Speichermaterial zu verbessern.

Ein anderer, wichtiger Aspekt ist die Anfahrprozedur des Systems. In diesem Projekt wurden die Einzelkomponenten mit Hilfe eines Thermostaten auf Temperatur hochgefahren. Zukünftige Systeme müssen quasi „per Knopfdruck“ ohne Zusatzgeräte auf Betriebsbedingungen gebracht werden und autark funktionieren können.

3.10 Ergebnisse und Untersuchungen zum Natriumalanat

3.10.1 Forschungsziel

Im Rahmen des IGF-Vorhabens hat sich die Forschungsstelle 3 (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Heterogene Katalyse, in Mülheim / Ruhr) mit der Optimierung und Hochskalierung der Darstellung von Wasserstoffspeichermaterialien auf Basis von komplexen Aluminiumhydridverbindungen beschäftigt und die notwendigen Mengen an Wasserstoffspeichermaterial für das Projekt durch Synthese und Aufbereitung zur Verfügung gestellt. Für eine effiziente Darstellung dieser Materialien wurden die Ansatzgrößen um einen Faktor 100 vergrößert und der Syntheseweg im Rahmen der Projektmöglichkeiten optimiert. Die Hydrier- und

Dehydriereigenschaften der dargestellten Materialien wurden bestimmt und auf die Bedürfnisse des Gesamtsystems angepasst. Dazu wurden notwendigen Tests in einer automatischen Testapparatur durchgeführt. Zusätzlich wurden Mischungen aus Speichermaterialien und Zusätzen zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit hergestellt und vom Kooperationspartner IUTA auf ihre Wärmeleitfähigkeit hin untersucht. Um eine optimale Befüllung des Speichers zu gewährleisten wurden verschiedene Füllmöglichkeiten erprobt und ausgetestet.

3.10.2 Darstellung von Wasserstoffspeichermaterialien auf Basis von komplexen Aluminiumhydridverbindungen

Komplexe Aluminiumhydridverbindungen von Typ NaAlH_4 (5,6 Gew.-% H_2), Na_3AlH_6 (3,0 Gew.-% H_2), $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ (3,5 Gew.-% H_2) [19], [20] werden aufgrund ihrer großen Wasserstoffspeicherkapazität und ihrer thermodynamischen Daten schon längere Zeit als mögliche Materialien für den Einsatz in Kombination mit Brennstoffzellensystemen, insbesondere auch mit Hochtemperatur-PEM-Systemen, diskutiert [21]. Um eine ausreichend schnelle Kinetik (Geschwindigkeit der Freisetzung von und Beladung mit Wasserstoff) müssen diese Materialien mit Katalysatoren versetzt und durch einen Hochenergiemahlprozess (ball-milling) aufbereitet werden. Da NaAlH_4 allerdings nur als technisches Produkt mit einer Reinheit von ca. 90 % zu erhalten ist (Verunreinigung sind Aluminiummetall, NaH , Na_3AlH_6) und dadurch die praktische Speicherkapazität deutlich niedriger als die theoretisch erreichbare ist, muss das Material vor dem Einsatz gereinigt werden. Mit der üblichen Labormethode wurden Ansätze in der Größenordnung von 50 g in einem diskontinuierlichen Prozess, unter Verwendung von großen Lösungsmittelmengen zum Lösen und Ausfällen des reinen Materials, erhalten. Für die Darstellung größerer Substanzmengen wurde eine Soxhlet-Extraktion aufgebaut, die einerseits eine kontinuierliche Reindarstellung von NaAlH_4 ermöglicht und andererseits den Verbrauch von Lösungsmitteln erheblich reduziert. Die Aufbereitung des Speichermaterials erfolgt im Allgemeinen durch einen ball-milling-Prozess. Durch eine Reduzierung der Partikelgröße und das Einbringen von Fehlstellen während des Kugelmahlens wird die Kinetik des Prozesses positiv beeinflusst. Gleichzeitig kann während des Mahlens die Dotierung mit einer Katalysatorvorstufe stattfinden. Hier werden üblicherweise Übergangsmetallhalogenide (TiCl_3) verwendet, die während des Mahlprozesses zum Metall reduziert werden.



Da als Nebenprodukt auch immer Kochsalz entsteht, wird durch diesen Prozess das nutzbare Wasserstoffspeichervermögen reduziert. Dieser ball-milling-Prozess zur Aufbereitung des Speichermaterials ist im Labormaßstab (bis ca. 5 g) vielfach erprobt und optimiert worden. Typische Reaktionsbedingungen für eine Ansatzgröße von ca. 2 g sind 3 h Mahlzeit, eine Umdrehungszahl der Mühle von 800 rpm und die Verwendung von 4 Stahlmahlkugeln zu je 8 g. Für die Synthese größerer Materialmengen mussten daher entsprechend größeren Ansatzmengen verwendet werden. Allerdings konnten die Ergebnisse aus den Laborexperimenten nur bedingt auf größere Materialmengen und einen anderen Mühlentyp übertragen werden, sondern mussten für die jeweilige Synthese empirisch ermittelt werden. Als

Hochenergiemühle wurde eine Planetenkugelmühle Pulverisette P5 der Firma Fritsch eingesetzt, die die Darstellung von bis zu 400 g Speichermaterial (Abbildung 74) in einem Arbeitsgang erlaubt. Abbildung 75 zeigt einen Größenvergleich der eingesetzten Mahlbecher für die Synthese im Labormaßstab und für die Darstellung von Speichermaterial im 100 g Bereich.



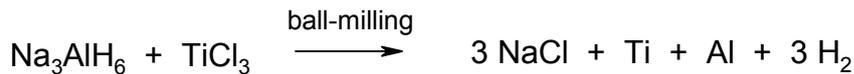
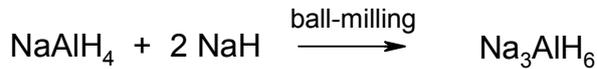
Abbildung 74: Planetenkugelmühle zur Darstellung komplexer Aluminiummetallhydride



Abbildung 75: Größenvergleich von Mahlbechern für Ansätze im 100 g Bereich und im Labormaßstab (bis ca. 5 g)

Anhand der untenstehenden Synthese von Na_3AlH_6 wird gezeigt, wie sich die Bedingungen beim Übergang von Synthesen im Labormaßstab zum batch-Betrieb in 100 g Maßstab ändern

Beim Einsatz von Na_3AlH_6 als Speichermaterial muss dieses aus NaAlH_4 und 2 NaH entsprechend folgender Gleichungen durch ball-milling hergestellt werden.



Die Bedingungen für die Synthese im Labormaßstab von ca. 2 g Na_3AlH_6 sind 800 rpm, 4 Stahlmahlkugeln zu je 8 g und eine Mahlzeit von 6 h. Die Synthese des Speichermaterials im 100 g Bereich muss bei einer deutlich niedrigen Umdrehungszahl der Mühle von 250 rpm erfolgen. Im anderen Fall ist der Energieeintrag während des Mahlprozesses zu hoch und es wird eine Zersetzung des Speichermaterials beobachtet. Zum Einsatz kommen 25 Stahlmahlkugeln zu je 33 g bei einer Gesamtmahlzeit von 3 h. In einem zweiten Arbeitsschritt kann dann die Dotierung entsprechend zum NaAlH_4 mit dem notwendigen Katalysator erfolgen. Im Laufe des Projektes wurde eine neue Synthesemethode entwickelt, bei der die Darstellung und die Dotierung des Speichermaterials in nur einem Arbeitsgang erfolgt. Damit ist ein erheblicher Zeitgewinn und eine deutliche schnellere Synthese von großen Mengen Speichermaterial möglich.

Zur weiteren Optimierung und Charakterisierung der Speichermaterialien wurden diese mehreren Be- und Entladungscyclen unterworfen. Aus den erhaltenen Daten kann dann die Kinetik der Wasserstofffreisetzung auf die Bedürfnisse der Brennstoffzelle angepasst werden. Dazu wurde für das Projekt eine automatische Cyclenanlage, die bereits an der Forschungsstelle 3 vorhanden war, für die Anforderungen des Projektes umgebaut. Mit Hilfe dieser Anlage wurden im Verlauf des Projektes die notwendigen kinetischen Daten ermittelt. Die Wasserstofffreisetzung kann gegen einen einstellbaren Wasserstoffdruck erfolgen, so dass die Bedingungen im Brennstoffzellenbetrieb nachgestellt werden können. Einen Überblick der automatischen Cyclisierungsapparatur gibt Abbildung 76.

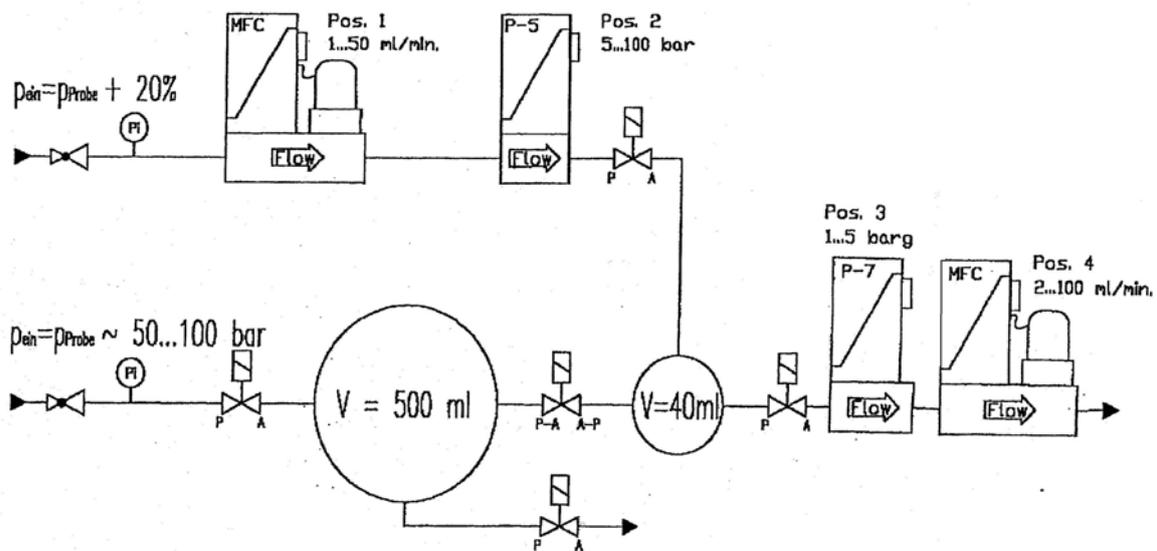


Abbildung 76: Fließbild der Cyclisierungsapparatur zur Optimierung von Speicher-materialien und Bestimmung kinetischer Daten

Die Beschreibung der Anlage erfolgt von links nach rechts und von oben nach unten. In die Wasserstoffversorgungsleitung ist ein mass flow controller mit einem maximalen Fluss von 100 ml H₂/min bei 200 bar (MFC1) und ein Druckmesser (P1) eingebaut. Diese Leitung ist über ein Magnetventil (V2) mit dem Reaktorbehälter verbunden. Eine zweite Versorgungsleitung läuft über das Ventil V1 zu einem 500 ml Reservoir, das als Puffer dient. Über das Magnetventil V4 wird die vollständige Entleerung geregelt und über ein pneumatisches Ventil V5 der Wasserstofffluss in den Reaktor. Dieser Teil dient zur Hydrierung von entladenerm NaAlH₄. Zur Desorption wird das Ventil V3 geöffnet und die desorbierte Wasserstoffmenge über den Durchflussmesser MFC2 gemessen. Der Vordruck kann über P2 und MFC2 bis zu einem maximalen Wert von 5 bar eingestellt werden.

Ein typisches Beispiel eines Be- und Entladecyclus ist in Abbildung 77 dargestellt. Hier wurden 1.57 g NaAlH₄ (dotiert mit 4 mol% TiCl₃) unter einheitlichen Temperatur- und Druckbedingungen ent- bzw. beladen.

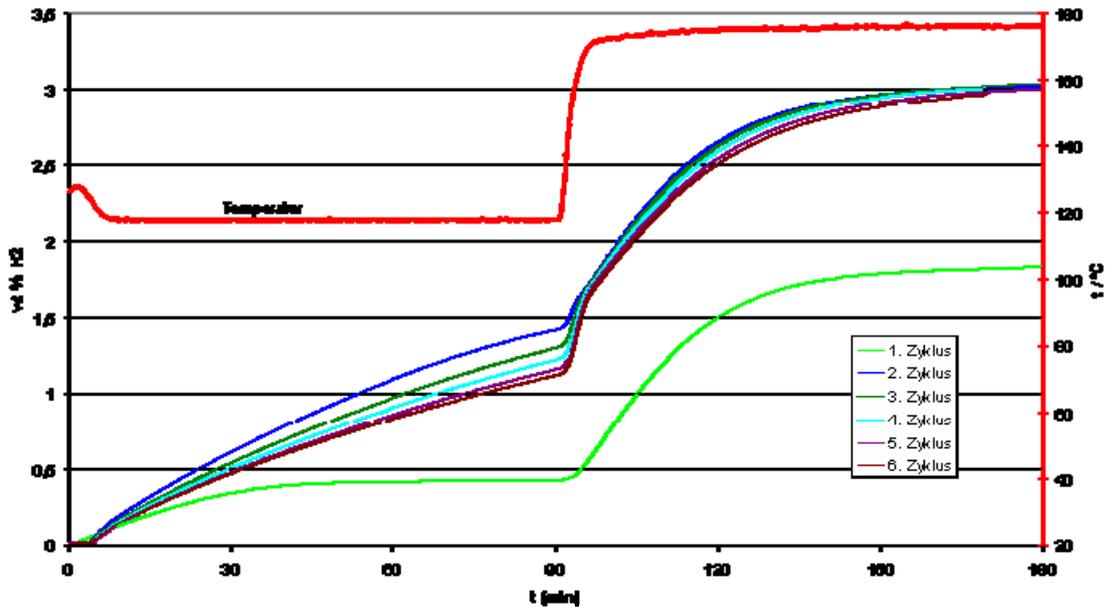


Abbildung 77: Cyclentest von mit dotiertem NaAlH_4 (4 mol% TiCl_3) bei 135°C , 100 bar H_2 .

Bei einer Temperatur von 135°C , 100 bar H_2 -Druck und einer Beladezeit von 300 min werden konstante Wasserstoffmengen in einer Größenordnung von 3 Gew.-% H_2 freigesetzt. Dies liegt noch deutlich unter der theoretischen Wasserstoffspeicherkapazität des NaAlH_4 (5,6 Gew.-% H_2 theoretisch). Allerdings muss beachtet werden, dass bereits bei der Dotierung mit 4 mol % TiCl_3 eine Menge von 12 mol% NaAlH_4 (entsprechend 0,7 Gew.-% H_2) irreversibel verloren geht und in Form von NaCl als nicht nutzbares Material in NaAlH_4 verbleibt. Eine Entfernung des NaCl ist aufgrund der komplexen Materialzusammensetzung nicht möglich.

3.10.3 Materialauswahl

Als Wasserstoffspeichermaterialien wurden verschiedene komplexe Aluminiumhydridverbindungen in Betracht gezogen. Während NaAlH_4 in zwei Zersetzungsstufen Wasserstoff abgibt, wird dieser beim Na_3AlH_6 und $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ in einer Stufe eliminiert. Nachteilig wirkt sich bei beiden letzteren Materialien die niedrigere Kapazität gegenüber dem NaAlH_4 aus. Ein Vorteil könnte allerdings der geringere Wasserstoffgleichgewichtsdruck bei beiden Verbindungen bei einer Temperatur von 160°C sein. Dieser liegt sowohl beim Na_3AlH_6 und auch beim $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ bei ca. 5 bar. NaAlH_4 hat bei dieser Temperatur einen Gleichgewichtsdruck von ca. 80 bar. Für die Konstruktion des Speichers bedeutet dies kleinere Behälterwandstärken und damit mögliche Gewichtsersparnis. Andererseits muss bei gleichem Wasserstoffinhalt das Volumen des Speichers entsprechend vergrößert werden. Ziel des Projektes war ein „mobiles“ System zur Energieversorgung zu entwerfen. Daher wurde für dieses Projekt das Speichermaterial mit der höchsten Speicherkapazität (hier NaAlH_4) ausgewählt. Da ebenso der Wärmeeintrag von der Brennstoffzelle in den Speicher als problematisch angesehen wurde, sollte die Konstruktion des Speichers kompakt

und so klein wie möglich sein. Auch ergab eine Abschätzung, dass beim Übergang zu Materialien mit geringerer Speicherkapazität zwar die Wandstärke und damit das Gewicht reduziert werden kann. Dies wird aber im Prinzip durch eine Vergrößerung des Gesamtsystems gewichtsmäßig aufgehoben. Als Speichermaterial wurde daher NaAlH_4 dotiert mit 4 mol% TiCl_3 ausgewählt.

3.10.4 Materialsynthesen zur Speicherbefüllung

Im Projektzeitraum wurden drei Speicher unterschiedlicher Größe konstruiert. Diese wurden mit 67 g (Speicher I), 240 g (Speicher II) und 2700 g (Speicher III) dotiertem (4 mol% TiCl_3) NaAlH_4 gefüllt. Speicher III gewährt eine reversible Wasserstoffmenge von ca. 90 g.

Die Dotierung des NaAlH_4 erfolgte im batch-Verfahren zu Ansatzgrößen von ca. 30 g (Mahlbedingungen: 25 Stahlkugeln, 200 rpm, 90 min). Um die notwendige Materialmenge für den Speicher III zur Verfügung zu stellen, waren ca. 40 Mahlvorgänge notwendig (pro Mahlvorgang wurden ca. 60 g hergestellt, 2 Mahlbecher).

Die Herstellung größerer Materialmengen ist nach den Projekterfahrungen mit diesem Equipment in einem vertretbaren Zeitraum nicht zu realisieren. Dafür wären Mühlen mit deutlich größerer Materialaufnahme notwendig.

3.10.5 Materialsynthesen für Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Um einen ausreichend großen Wärmefluss in den Speicher zu gewährleisten wurden NaAlH_4 Proben mit Wärmeleitmaterialien hergestellt. Da Aluminiumpulver eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und Aluminium auch ein Endprodukt der thermischen Zersetzung des NaAlH_4 ist, lag die Verwendung als Zusatzstoff zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit nahe. Der Einsatz von Metallpulvern zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ist bereits in der Literatur beschrieben. [22] Zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurden Proben im 20 g Maßstab mit 5, 10 und 20% Aluminiumpulver (Reinheit 99%, Korngröße $<60 \mu$) hergestellt. Um eine gleichmäßige Verteilung des Aluminiumpulvers zu gewährleisten wurden die Proben für 30 min in der Kugelmühle vermahlen (280 rpm). Die Durchführung und Auswertung wurde gemeinsam mit dem IUTA bearbeitet. Beschreibung und Auswertung der Experimente sind im Bericht der Forschungsstelle IUTA zu finden.

3.11 Befüllung der Speicherreaktoren

3.11.1 Grundsätzliche Problematik beim Befüllen mit Natriumalanat.

Wegen der Luft- und Wasserempfindlichkeit des Alanats ist grundsätzlich eine Handhabung unter inerten Bedingungen notwendig. Zur Befüllung der Speicherreaktoren empfiehlt es sich in einer Glovebox zu arbeiten, da eine Befüllung unter Anwendung der Schlenk-Technik wegen der auftretenden Staubentwicklung, selbst bei kleinen Alanatmengen, sicherheitstechnisch problematisch ist.

Der Einbau des Sintermetallrohres für den Wasserstoffaustausch, von Thermoelementen und Thermostatisierschlangen (siehe Abbildung 78) machte die Befüllung aller drei Speicherreakortypen sehr aufwendig, da durch die Einbauten das Alanat nicht selbständig bis an den Boden des Reaktors durchrutschte.



Abbildung 78: Einbau des Sintermetallrohres

Die Einschleusung und die Befüllung der Speicherreaktoren I und II in der Glovebox waren noch gut zu realisieren. Der Gedanke einer "Automatisierung" der Befüllung, z.B. mit Hilfe einer hydraulischen Presseinrichtung, konnte aus eben genannten Gründen nicht umgesetzt werden.



Abbildung 79: Reaktor III

Der Reaktor III (siehe Abbildung 79) mit einem Gewicht von ca. 30 kg war allerdings in der Glove Box gerade noch zu handhaben. Ein Einrütteln des Alanats, wie bei den Typen I und II, war unter gegebenen Bedingungen jedoch nicht mehr durchführbar.

Die Größe des Speicherreaktors III war konstruktiv der Größe der Glove-Box-

Schleuse angepasst und nutzte die Schleusengröße bis auf den letzten Zentimeter aus.

3.11.2 Einsatz von Aluminiumschäumen

Zur möglichen Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Speicherreaktoren wurde beispielhaft, hier im Reaktor II (siehe Abbildung 80), ein grobporiger Aluminiumschaum mit einer Porigkeit von 10 ppi (pores per inch) eingebaut.



Abbildung 80: Grobporiger Aluminiumschaum in Reaktor II

Da Sintermetallrohr, Thermoelemente und Wärmetauscherrohre mit dem Aluminiumschaum eine kompakte Einheit bilden, musste die Befüllung des Reaktors nach Montage des Einsatzes über den Bodenflansch erfolgen. Dazu wurde das Natriumalanat auf den Aluminiumschaum aufgebracht und mittels eines Vibro-Rüttlers in den Aluminiumschaum eingerüttelt. Im Versuch stellte sich allerdings heraus, dass das Natriumalanat allerdings nur ca. 1cm tief in den Aluminiumschaum eindrang. Eine durchgehende Füllung des Reaktors war auf diese Art und Weise also nicht möglich!

3.11.3 Befüllung mit Suspensionen

Da die Befüllung eines mit Aluminium bestückten Reaktors mit Feststoff nicht möglich war, wurde der Versuch unternommen die Befüllung durch Einsatz von Suspensionen zu bewerkstelligen.



Abbildung 81: Glasapparatur zur Visualisierung der Suspension

Zum Test wurde eine Glasapparatur gebaut (siehe Abbildung 81), so dass die Verteilung der eingefüllten Suspension sichtbar war.



Abbildung 82: Pentan-Suspension



Abbildung 83: Paraffin-Suspension

Wie in Abbildung 82 und Abbildung 83 zu sehen ist auch bei Befüllung mit einer Alanat-Pentan-Suspension die Füllung nicht homogen. Auch nachträgliches Einrütteln brachte keine Verbesserung der Homogenität der Füllung. Setzt man das viskosere Paraffinöl als Suspensionsmittel ein, ist das Ergebnis noch schlechter. Eine Inertisierung des Speichermaterials durch das Paraffinöl erfolgt zwar wie gewünscht, jedoch mit dem Nachteil einer schlechteren Beladungskinetik der Suspension beim Hydrieren. Vermutlich durch Diffusionsbehinderung, verursacht durch die Benetzung der Speicheroberfläche durch das Öl, wird eine Rehydrierung mehr oder weniger unterdrückt. Wird die Alanat-Pentan-Suspension wieder getrocknet, sinkt die Wasserstoffaufnahme beim Rehydrieren und damit die Speicherkapazität um ca. 50%.

3.11.4 Zusammenfassung Speicherbefüllung

Aufgrund oben genannter Tatsachen erfolgte die Befüllung der Reaktoren mit dem Alanat-Feststoff. Diese angewandte Methode ist mit Sicherheit nicht die optimalste, war aber unter gegebenen zeitlichen und konstruktiven Bedingungen die

pragmatischste.

3.12 Zusammenfassung und Ausblick

Die Praktikabilität von dotiertem NaAlH_4 als Wasserstoffspeicher in Kombination mit einer HT-PEM-Zelle konnte im Verlauf des Projektes demonstriert werden. Dazu wurden je nach Speichergröße unterschiedliche Menge Speichermaterial durch Kugelmahlen aufbereitet und mit TiCl_3 als Katalysator dotiert. Während dies bei den Größen der Speicher I und II kein Problem darstellte, wurden die machbaren Grenzen bei der Materialherstellung für Speicher III (ca. 3000 g) deutlich aufgezeigt. Die Materialsynthese im batch-Verfahren bedeutet einen erheblichen Zeitaufwand und garantiert nicht immer gleiche Eigenschaften der Materialien. Bei möglicherweise folgenden Projekten sollten daher Kugelmühlen mit einem deutlich größeren Mahlvolumen zum Einsatz kommen.

Die Speicherkapazitäten des eingesetzten NaAlH_4 erreichten während des Cyclisierens konstante Werte von >3 Gew.-% H_2 . Dies ist angesichts der theoretischen Kapazität nicht ausreichend befriedigend. Gründe sind insbesondere der hohe Dotierungsgrad von 4 mol% TiCl_3 , um eine ausreichend gute Kinetik zu erreichen. Diese Problematik kann allerdings beim Einsatz von Chloridverbindungen als Katalysatorvorstufe nicht ausgeschaltet werden. In der Literatur wurden kürzlich Systeme beschrieben, die bei einer Dotierung mit Legierungen wie CeAl_4 , reversible Kapazitäten von 5 Gew.-% H_2 beschreiben. [23] Solche Materialien sollten bei zukünftigen Arbeiten in Betracht gezogen werden.

Problematisch zeigt sich die Befüllung des größten Speichers während des Projektes. Zwar konnte die Befüllung in der vorhandenen Glovebox durchgeführt werden, doch zeigt sich hier auch die Problematik beim Einsatz von „Standardapparaturen“. Die Größe und das Volumen des Speichers III erlaubt in der einer Standardbox keine Verdichtung oder ein Einrütteln des Pulvers, was einen erheblichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben kann. Daher sind bei ähnlichen Projekten ausreichend ausgestattete und große Schutzgaseinrichtungen notwendig, die ein sicheres Befüllen großer Speicherbehälter erlauben.

Natriumaluminiumhydrid NaAlH_4 hat sich als ein geeignetes Material für die Wasserstoffspeicherung in Kombination mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle erwiesen. Die abgegebene Wärmeleistung ist ausreichend, um den Wasserstoff mit ausreichend guter Kinetik aus dem Speichermaterial auszutreiben. Die angestrebten Kapazitäten des Speichermaterials wurden leider nicht ganz erreicht, doch zeigt das Material konstante Eigenschaften über mehrere Zyklen. Möglichkeiten zur Optimierung bieten sich im Bereich des Katalysators und in den Mahlbedingungen zur Dotierung des Materials.

4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrages

Im Projektzeitraum sind planmäßig folgende Arbeitspakete bearbeitet worden:

ZBT

Es wurde ein Konzept zur Temperierung einer HT-PEM Brennstoffzelle entwickelt. Hierzu wurden im Rapidprototypingverfahren Wärmeübertragerplatten aus Edelstahl hergestellt und in die HT-PEM Brennstoffzelle integriert. Es wurde ein Shortstack bestehend aus 6 Zellen sowie ein 28-zelliger Stack aufgebaut.

Zum Betreiben der Brennstoffzelle wurde ein System konzipiert, indem eine Zahnradpumpe das Thermofluid umwälzt und ein ausreichend großer Ausgleichsbehälter angeschlossen ist. Dieses System wurde in einen Versuchsstand integriert. Hierzu wurden die notwendigen Anpassungen durchgeführt. Eine Einzelspannungsüberwachung sowie eine Temperaturüberwachung wurden zum Schutz der Brennstoffzelle in die Steuer- und Kontrollsoftware LabVIEW eingefügt. Im Teststand erfolgte die Kopplung mit dem Hochtemperatur-Metallhydridspeicher, sodass hier auch im gekoppelten System Messungen durchgeführt werden konnten. Ein für den Aufbau eines autarken Systems ausreichend großer Metallhydridspeicher wurde erst kurz vor dem Projektende fertig gestellt, sodass ein komplett autarkes System nicht mehr realisiert werden konnte.

Es wurde ein Konzept erarbeitet, wie eine vollständige Systemintegration mit Wärmerückführung zum Speicher sowie dem An- und Abfahren durchgeführt werden könnte. Aufgrund der Komplexität des HT-Speichersystems, der hohen Drücke und Temperaturen wurde eine Kopplung von HT-Brennstoffzelle und HT-Speicher nur im Teststand durchgeführt.

Die Betrieb und die Charakterisierung der HT-PEM-Brennstoffzelle mit integrierten Wärmetauscherplatten erzielte gute Ergebnisse. Die Brennstoffzelle konnte auch am Projektende noch ohne Probleme mit der geforderten Leistung betrieben werden.

IUTA

Am IUTA konnte in mehreren Iterationsstufen ein HT-Metallhydridspeicher mit innenliegender Rohrwendel zur Wärmeübertragung, ausgelegt, konstruiert und gefertigt. Der Speicher muss bei Temperaturen bis zu 200 °C sowie einem Druck von bis zu 100 bar sicher zu betreiben sein. Deshalb wurde großer Wert auf eine sehr sichere Konstruktion gelegt.

Der Speicher konnte erfolgreich am MPI mit dort gefertigten Natriumalanat befüllt werden. Eine reversible Beladung mit Wasserstoff im Bereich von 3 Gew.-% konnte im Projektverlauf verifiziert werden.

Im Teststand gelang die Ankopplung und thermische Integration mit dem Brennstoffzellensystem. Es konnte gezeigt werden, dass im Nennlastpunkt die Abwärme der Brennstoffzelle genügend Wärme zur Desorption des Wasserstoffes aus dem Natriumalanat zur Verfügung stellt.

Eine Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Natriumalanates bzw. Natriumalanat – Metallschaum-Kombinationen wurde entwickelt.

Eine große Anzahl verschiedener Metallschäume wurde untersucht. Die thermische Anbindung sowie das Einbringen des Natriumalanates ist in einem großen Speicher bis jetzt noch nicht mit hinreichendem Erfolg durchgeführt worden. Für den großen Speicher wurde deshalb eine Rohrwendel als Wärmeübertrager ausgewählt.

MPI

Am MPI konnte erfolgreich geeignetes Hochtemperatur Metallhydrid auf Basis von TiCl_3 dotiertem Natriumalanat hergestellt und charakterisiert werden. Die Synthese erfolgte zunächst im Labormaßstab.

Im Projektverlauf konnte eine große Kugelmühle angeschafft werden, in der mehr Material in einem Batch-Ansatz hergestellt werden konnte. Hierzu jedoch mussten die Verfahrensparameter angepasst werden. Die Menge an Katalysator wurde variiert und die entsprechende Beladungskinetiken bestimmt.

Es wurden unterschiedliche Methoden zum Befüllen des Speichers erarbeitet und getestet, hierzu gehörte das Einbringen durch rütteln und kompaktieren.

Auch wurden alternative Methoden durch Suspendieren in einem Öl vorgeschlagen und getestet, die Kapazität der Wasserstoffspeicherung geht durch diese Methode jedoch stark zurück.

5 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse liefern wichtige Aussagen für den Einsatz künftiger HT-PEM-Brennstoffzellensysteme. Es konnte gezeigt werden, dass eine mit Thermoöl temperierte HT-PEM-Brennstoffzelle mit einem HT-Metallhydridspeicher gekoppelt und erfolgreich betrieben werden kann. Das komplexe Metallhydridmaterial konnte hergestellt und in einen geeigneten Speicherbehälter eingefüllt werden. Für das Einfüllen in den Speicher wurde ein geeignetes Verfahren entwickelt. Im Projektverlauf wurde ein Speicher mit integriertem Wärmetauscher konstruiert und gefertigt, der bei hohen Drücken und Temperaturen betrieben werden kann.

Die Ergebnisse der im Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen geben kleineren und mittleren Unternehmen wichtige Informationen zum Verhalten von flüssigtemperierten HT-PEM-Brennstoffzellensystemen und können für zielgerichtete Weiterentwicklungen genutzt werden.

Es sind zwingend weitere Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf eine Verbesserung der reversiblen Wasserstoffspeicherkapazität des Natriumalanats sowie der Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials durchzuführen. Des Weiteren ist für größere Speicher das erprobte Verfahren weiterzuentwickeln, um das an Luft hochentzündliche und hygroskopische Natriumalanat sicher in den Speicherbehälter einfüllen zu können. Weiterer Forschungsbedarf besteht bezüglich der Diskrepanz zwischen theoretischer (5,5 Gew.-%) und realisierter Speicherkapazität (3,0 Gew.-%). Durch ein Folgeprojekt könnten für diese Problematiken wichtige Erkenntnisse zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von KMU erfolgen.

Um einen sicheren, zuverlässigen und langlebigen Betrieb von HT-PEM-Brennstoffzellen mit HT-Metallhydridspeichern zu gewährleisten, müssen für konkrete Einsatzzwecke noch Verbesserungen hinsichtlich der Wärmeintegration, des Gewichtes und der Systemsteuerung durchgeführt werden. Gerade die Bereitstellung von Peripheriekomponenten ist originäre Aufgabe kleiner und mittlerer Unternehmen.

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieses Projektes sind ergänzende Untersuchungen durchzuführen, mit denen speziell die Speicherkapazität des Metallhydrides sowie die Wärmeübertragung im Speicher verbessert werden können. Die Problematik des sicheren Umganges mit größeren Mengen des Natriumalanates zum Befüllen des Speichers geben KMU die Möglichkeit, in einer Zukunftsbranche innovativ tätig zu werden.

Von den Ergebnissen profitieren daher in erster Linie innovationsfähige und -bereite KMU.

- Apparatehersteller, welche zum großen Teil KMU sind, haben die Möglichkeit, eine verbesserte Peripherie inklusive Wasserstoffspeicher für BZ-Systeme zu projektieren, zu fertigen und zu liefern.
- Ingenieurbüros profitieren von dem Know-how und werden in die Lage versetzt, Brennstoffzellensysteme exakter zu projektieren.
- Das in dem Vorhaben erarbeitete Know-how ist für die Hersteller zukünftiger BZ-Energiesysteme (Heizgerätehersteller, Hersteller von portabler Elektronik und von Bordstromversorgungen) wesentlich zur Beurteilung der potenziellen Einsatzmöglichkeiten von HT-PEM Brennstoffzellensystemen.

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse

- leisten einen Beitrag zum besseren Verständnis zum Betrieb von flüssigtemperierten HT-PEM Brennstoffzellen
- bilden einen Beitrag zur Erleichterung der Markteinführung der BZ-Technologie, da sie die Grundlage und den Anstoß geben, HT-PEM Brennstoffzellensysteme und HT-Metallhydridspeichersysteme miteinander zu koppeln.
- haben gezeigt, dass auf Natriumalanatbasis basierende HT-Metallhydridspeicher sicher betrieben werden können.

Somit ist ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung Markteinführung von Brennstoffzellensystemen erfolgt. Allein das mögliche zu erschließende Marktsegment im Bereich der mobilen Anwendungen wird auf mehrere 10.000 Einheiten pro Jahr geschätzt.

6 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse

Die beteiligten Forschungsstellen betreiben F & E mit dem Ziel eines Praxistransfers zur industriellen Nutzung der erzielten Ergebnisse. Um dies sicherzustellen, wurde im Rahmen des Projektabschlusses ein Abschlussbericht

erstellt, der Interessenten den Zugang zum inhaltlichen Technologietransfer erleichtert.

Darüber hinaus haben die drei Forschungsstellen von sich aus Unternehmen aus dem Kreis potenzieller Interessenten aktiv auf eine Weiterführung der begonnenen Entwicklung angesprochen. Da der Kreis (potenzieller) Anbieter von BZ-Systemen auf verbesserte Lösungen angewiesen ist, um markt- und wettbewerbsfähige Systeme anbieten zu können, besteht ein großes potenzielles Transferinteresse, auf das die Forschungsstellen als Lösungsanbieter treffen.

Der Kontakt zur Praxis ist an den Forschungsstellen sehr ausgeprägt. Das ZBT ist aktives Mitglied der VDMA AG Brennstoffzelle, in der die Brennstoffzellenindustrie Deutschlands vertreten ist. Schwerpunkt der Aktivitäten dort ist die Gewährleistung einer hohen Wertschöpfung deutscher Produktkomponenten in Brennstoffzellensystemen. Das ZBT und das IUTA sind des Weiteren Mitglieder im Kompetenz-Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW. Das MPI hat Kontakte mit chemischen Unternehmen zur Kommerzialisierung von dotiertem NaAlH_4 Speichermaterial. In diesen Gremien wird durch ZBT ein aktiver Transfer von F&E-Ergebnissen praktiziert. Die Ergebnisse werden im Rahmen der künftigen Workshops der Aif-Brennstoffzellenallianz kommuniziert und erreichen damit auch Nutzer in anderen Branchen und Technologiebereichen. Weiterhin werden die Ergebnisse des durchgeführten Vorhabens im Rahmen der "18th World Hydrogen Energy Conference 2010", die vom 16. – 21. Mai 2010 in Essen stattfindet, publiziert. Darüber hinaus sollen die Ergebnisse in einschlägigen Fachzeitschriften veröffentlicht werden.

Das IUTA verbreitet die Ergebnisse seitens seines Tätigkeitsbereiches im Kreise von Unternehmen, die sich mit Wasserstoffspeichern befassen und nach verbesserten Lösungen derartiger Probleme sowie neuen Anwendungsfeldern suchen. Zu diesen Unternehmen steht IUTA in intensivem Kontakt. Weiterhin ist das ZBT in zahlreichen industriegeführten Projekten zur Brennstoffzellensystementwicklung eingebunden. Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird in Duisburg über den mit dem ZBT zusammenarbeitenden Lehrstuhl für Energietechnik sowie dem Lehrstuhl thermischer Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen erfolgen. Die Ergebnisse fließen direkt in geförderte und industrielle Projekte ein. Das Projekt wurde im Rahmen der Aif-Brennstoffzellenallianz 2008 in Duisburg und beim Aif-Innovationstag 2008 in Berlin vorgestellt.

7 Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben wichtige Erkenntnisse über das System, bestehend aus Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle und Hochtemperatur-Metallhydridspeicher. Erstmals wurde die erfolgreiche Kopplung der beiden Systemkomponenten demonstriert. Zudem wurde in diesem Vorhaben deutlich gezeigt, dass ein Hochtemperatur-PEM-Stack mit einer Thermoöltemperierung und Wärmeübertragerplatten aus Edelstahl über einen Zeitraum von 2 Jahren erfolgreich betrieben werden kann.

Das Natriumalanatpulver konnte durch ein scale-up mit einer im Projekt angeschafften Kugelmühle in multi-Gramm Ansätzen sicher hergestellt werden. Das

dotierte Natriumalanat wurde in eine spezielle, mit Wärmeübertragerrohren versehene Speicherkartusche eingefüllt und kompaktiert, so dass ein nutzbarer Speicher hergestellt werden konnte. Der Speicher kann bei Temperaturen von bis zu 180 °C und 100 bar_{abs.} betrieben werden. Der HT-Speicher und die HT-PEM-Brennstoffzelle konnten zu einem System verschaltet und zusammen betrieben werden. Es wurde demonstriert, dass die Abwärme der Brennstoffzelle ausreichend ist, um im Nennlastpunkt die geforderte Wasserstoffmenge aus dem HT-Metallhydridspeicher zu desorbieren.

Die Systemverschaltung ist jedoch komplex und es ist ein erheblicher sicherheitstechnischer sowie instrumenteller Aufwand notwendig, um einen Hochtemperatur-Metallhydridspeicher zu betreiben. Vor allem die große thermische Masse des Speichers, bedingt durch die massive, druckstabile Edelhülle, verhindert ein schnelles Anfahren des Systems. Im System konnte eine reversible Wasserstoffspeicherung von 3 Gew.-% dargestellt werden. Dieser Wert liegt deutlich über den Werten, die die zurzeit erhältlichen Metallhydridspeicher aufweisen.

8 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzl / Dipl.-Volksw. G. Schöppe

Projektleiter: Dr. J. Burfeind

Forschungsstelle 2

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Bliersheimer Str. 60

47229 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. D. Bathen u. Dr.-Ing. S. Haep

Projektleiter: Dr. S. Peil

Forschungsstelle 3

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

45470 Mülheim

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Walter Thiel

Projektleiter: Dr. M. Felderhoff

9 Literatur

- [0] Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Roes, J. (2005): *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*. 3. Auflage, C. F. Müller Verlag, Heidelberg
- [1] H. Buchner: *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Wien 1982 (INNOVATIVE ENERGIETECHNIK). ISBN 3-211-81703-4
- [2] Bogdanovic, B. ; Eberle, U. ; Felderhoff, M. ; Schuth, F.: *Complex aluminum hydrides*, Scripta Materialia 56 (2007), Mai, Nr. 10, S. 813-816
- [3] *AD-Merkblätter mit TRB der Reihe 500*; Taschenbuch-Ausgabe 2002; Herausgegeben vom Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V., Essen, ISBN 3 452 25260-4, Carl Heymanns Verlag KG.
- [4] Homepage der Firma Wegertseder:
<http://www.wegertseder.com/pages/techdat/td3-werkstoffe-stahl.asp#340>
- [5] D. Gleich, R. Weyl: *Apparatelemente- Praxis der sicheren Auslegung*, ISBN-10 3-540-21407-0, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [6] Persönliche Mitteilung der Firma Swagelok
- [7] Katalog der Firma Swagelok „Rohrdaten“: <http://www.swagelok.de>
- [8] G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas, C. Jensen, D. Meeker, S. Takara: *Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage*, J. Alloys and Compounds 330-332 (2002), 696-701
- [9] W. Luo, K.J. Gross: *A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti- doped NaAlH₄*, J. Alloys and Compounds 385 (2004), Iss. 1-2, 224-231
- [10] B. Bogdanovic , M. Felderhoff, M. Germann, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler and B. Zibrowius: *Investigation of hydrogen discharging and recharging processes of Ti-doped NaAlH₄ by X-ray diffraction analysis (XRD) and solid-state NMR spectroscopy*, J. Alloys and Compounds 350 (2003), Iss. 1-2, 246-255
- [11] M. Hohne: *Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhybridbasis*, Düsseldorf : VDI-Verl., 2004 (Fortschrittberichte VDI: Reihe 3, Verfahrenstechnik ; 812). ISBN 3-18-381203-7
- [12] K. Boomsma, D. Poulikakos: *On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam*, International Journal of Heat and Mass Transfer 44 (2001), Nr. 4, 827-836.
- [13] V. V. Calmidi, R. L. Mahajan: *The Effective Thermal Conductivity of High Porosity Fibrous Metal Foams*, Journal of Heat Transfer 121 (1999), 466-471

- [14] K.J. Gross et al.: *Thermal properties characterization of sodium alanates*, J. Alloys and Compounds 389 (2005), Iss. 1-2, 299-305
- [15] VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 9. Auflage, Verein Deutscher Ingenieure
- [16] E.U. Schlünder, P. Zehner: *Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen*, Chemie-Ing.-Techn.Vol.42; Iss.14; (1970)
- [17] T. Domschke: *Gleichgewichte und Beladungsgeschwindigkeiten eines Niedertemperaturmetallhydrids*, Düsseldorf : VDI-Verl., 1989 (Fortschrittberichte VDI: Reihe 6, Energieerzeugung ; 233). ISBN 3-18-143306-3
- [18] H.D. Baehr, S. Kabelac: *Thermodynamik- Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg New York, 2006, 13. Aufl., S. 614
- [19] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", Journal of Alloys and Compounds, 253-254 (1997) 1-9.
- [20] B. Bogdanovic, R.A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tölle, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials" Journal of Alloys and Compounds, 302 (2000) 36-58.
- [21] J.O. Jensen, Q. Li, R. He, C. Pan, N.J. Bjerrum, „100-200 °C polymer fuel cell for use with NaAlH₄“, Journal of Alloys and Compounds, 404-406 (2005) 653-656.
- [22] M. Groll "Heat Recovery Systems", CHP, Vol 13, No. 14, (1993) 341-346.
- [23] X. Fan, et al. "Active species of CeAl₄ in the CeCl₃-doped sodium aluminium hydride and its enhancement on reversible hydrogen storage performance", Chemical Communication, (2009) 6857-6859.
- [24] George C. Bandlamudi, Sven Multhaupt, Thorsten Derieth, Irmgard Buder, Jens Burfeind, Peter Beckhaus, Angelika Heinzl *Chemical and mechanical stability of HT PEM fuel cell components* Proceedings of Fundamentals and Developments of Fuel Cell Conference 2008, Nancy, France, 10.-12.12.2008
- [25] George C. Bandlamudi, Peter Beckhaus, Angelika Heinzl *Analysing electrolyte loss patterns while operating HT PEMFCs containing H₃PO₄ based electrolytes* European FUEL CELL FORUM Luzerne 2009
- [26] George C. Bandlamudi, Angelika Heinzl, Thorsten Derieth, Jens Burfeind, Irmgard Buder, Peter Beckhaus *Addressing component challenges when operating HT PEMFCs containing H₃PO₄ based electrolytes* Progress in MEA components for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, La Grande Motte, Montpellier, Frankreich, 21. September 2008
- [27] Jens Burfeind, George C. Bandlamudi, C: Siegel, Jens Burfeind, Angelika Heinzl *Changes in membrane conductivity introduced by hydration and dehydration cycles of HT PEM fuel cells and their influence on cell performance* Grove Symposium - Fuel Cells Science and Technology 2008 -

Scientific Advances in Fuel Cell Systems - Copenhagen 8th ? 9th October
2008

- [28] George Bandlamudi, Jens Burfeind, Christian Siegel, Angelika Heinzl
Analysis of effects of oxygen diffusion on a HT PEMFC stack performance
11th UECT Ulm ElectroChemical Talks 2008, Ulm, 11.-12.06.2008