

## Auslegung von Fahrzeug-angepassten H<sub>2</sub>-Sorptionsspeichern

Dr.-Ing. K. Couturier, Dipl.-Ing. F. Joppich, Dipl.-Ing. A. Wörner, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart

### Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Beladungszeit eines Metallhydridspeichertanks durch Auslegungsanpassung zu reduzieren, unter Berücksichtigung der Volumen und Masse des Speichertanks.

Ein Wärme- und Stofftransport Modell zur Beschreibung der Beladungsdynamik eines 1 kg Wasserstoff im LaNi<sub>5</sub> Referenzspeichertanks wurde gelöst. Im Gegensatz zu Gastransport und Reaktionskinetik beschränkt der Wärmetransport die Beladungsdynamik des Speichertanks. Es ist notwendig, zuerst den Wärmetransport in dem Metallhydridbett und dann den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser zu erhöhen, um die Beladungszeit zu reduzieren.

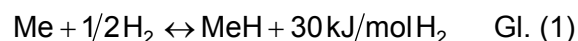
Technische Auslegungslösungen wie der Zusatz von Aluminiumschaum oder interne Wärmetauscherrohre werden untersucht. Durch die Kombination dieser beiden Auslegungen kann die Beladungszeit von 400 Minuten (Referenzspeichertank) auf bis zu 15 Minuten reduziert werden. Das Speichervolumen erreicht noch die DOE-Ziele, aber die Speichermasse bleibt ein Problem. Deshalb sollen neue Materialien mit verbesserter gravimetrischer Kapazität entwickelt werden.

Mit dieser Arbeit ist es jetzt möglich, die Speichertankauslegung für neulich entwickelte Sorptionsmaterialien anzupassen und deren Potential für technische Anwendungen auszuwerten.

### 1 Einleitung

Die Nutzung von Wasserstoff als alternativem Kraftstoff für Brennstoffzelle und Verbrennungsmotor im Fahrzeug erfordert eine effiziente, sicherere und kostengünstige on-board Speicherung.

Eine Vielfalt von Metallen und Metalllegierungen ermöglichen eine reversible Wasserstoffspeicherung durch die Bildung von Metallhydriden. Die freigegebene Wärme während der exothermen Reaktion von Wasserstoff mit den Metallen muss abgeführt werden, um die Bildung von Metallhydriden zu vervollständigen. Die Freisetzung des Wasserstoffs benötigt hingegen eine Wärmezufuhr (Gleichung 1).



Neben Druck- und Kryo-Wasserstoffspeichern sind Metallhydride aufgrund ihrer hohen volumetrischen Energiedichte und der moderaten Betriebsbedingungen vielversprechende Kandidaten zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff. Entwicklungsbedarf hierfür besteht

in der Erhöhung der massenspezifischen Speicherkapazität und der Verbesserung der Beladungsdynamik. Bei der Wasserstoffspeicherung wird eine Wärme von ca. 15 MJ/kg H<sub>2</sub> frei. Um den Metallhydridspeicher in kurzer Zeit mit Wasserstoff beladen zu können, muss die Auslegung des Speichertanks angepasst werden, um diese Wärme schnell abzuführen. Dies soll aber die volumetrische und gravimetrische Energiedichte des Speichertanks nicht verschlechtern.

Diese Arbeit hat den Zweck, die Beladungsdynamik eines Metallhydridspeichers durch die Anpassung der Auslegung des Speichertanks zu verbessern, mit minimierter Wirkung auf das Volumen und auf die Masse des Speichertanks.

## 2 Modellierung eines Referenzspeichertanks

### 2.1 Modellierungsprinzip

Das Verständnis der Detailvorgänge im Metallhydridbett stellt dabei die Grundlage für die Realisierung einer schnellen Beladung dar. Basierend auf Modellvorstellungen aus der Literatur [1-4] wird ein physikalisches Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im H<sub>2</sub>-Speicher erstellt.

Das Metallhydridbett wird als eine homogene Mischung zwischen der Gasphase (Wasserstoff) und der Feststoffphase (Metallhydride) betrachtet. Massenbilanzen werden für jede Phase geschrieben (Gleichung 2 und 3). Die Wasserstoff- und Metallhydrid-Temperaturen werden als gleich betrachtet, so dass nur ein Energiebilanz für beiden Phasen geschrieben wird (Gleichung 4).

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} \rho_s = m \quad \text{Gl. (2)}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho_g = -\nabla \cdot \rho_g \mathbf{u} - m \quad \text{Gl. (3)}$$

$$[(1 - \varepsilon) \rho_s c_{ps} + \varepsilon \rho_g c_{pg}] \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho_g c_{pg} (\nabla T) \mathbf{u} - \nabla \cdot (-\lambda_e \nabla T) - m [\Delta H + T(c_{ps} - c_{pg})] \quad \text{Gl. (4)}$$

Dieses System von drei partial differential Gleichungen, kombiniert mit der Beschreibung der Reaktionskinetik (Gleichung 5), Thermodynamik (Gleichung 6), Druckverlust (Gleichungen 7 und 8) und idealem Gasgesetz (Gleichung 9), kann mittels Finite Element Methode umgesetzt werden, um die zeitliche und örtliche aufgelösten Berechnungen von Temperatur T, Wasserstoffdruck p und absorbierte Wasserstoffmenge  $\rho_s$  zu ermitteln.

$$m = k_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) (1 - \varepsilon) \quad \text{Gl. (5)}$$

$$p_{eq} = 1000 \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P \quad \text{Gl. (7)}$$

$$\mu_g = 9.05e^{-6} \left( \frac{T}{293} \right)^{0.68} \quad \text{Gl. (8)}$$

$$\rho_g = \frac{pM}{RT} \quad \text{Gl. (9)}$$

## 2.2 Definition eines Referenzspeichertanks

Eine Wasserstoffspeicherkapazität von 1 kg (entsprechend etwa 100 km Reichweite) wird für den mit LaNi<sub>5</sub>-Metallhydride ausgefüllte Referenzspeichertank definiert. Unter Berücksichtigung der gravimetrische Kapazität (1.38 wt%) und Schüttdichte (4140 kg/m<sup>3</sup>) von LaNi<sub>5</sub>, 72.3 kg LaNi<sub>5</sub>-Metallhydride werden in einem 17.5 l Tank (1 m Höhe, 14.9 cm Durchmesser) ausgefüllt.

Wasserstoff wird von der Tankoberseite mit einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 10 bar geliefert. Die während der Beladung erzeugte Wärme wird aus der lateralen und unteren Seite des Speichertanks mittels Kühlwasser auf eine konstante Temperatur von 293 K abgeführt (Abbildung 1).

Mit den Parametern aus der Tabelle 1 wird eine Beladungszeit von 400 Minuten berechnet. Nach 5 Minuten werden nur 212 g aus dem 1 kg Wasserstoff absorbiert.

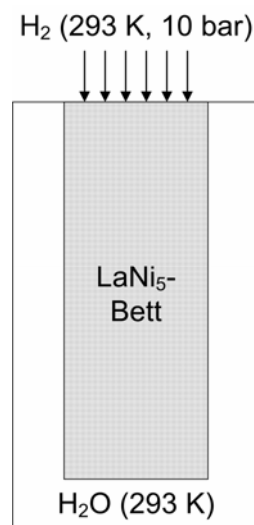


Abbildung 1: Referenzspeicher

Tabelle 1: Parameter für die Modellierung

leere Dichte von LaNi <sub>5</sub> , $\rho_{s0}$	8280 kg/m <sup>3</sup>
gesättigte Dichte von LaNi <sub>5</sub> , $\rho_{ss}$	8394 kg/m <sup>3</sup>
Porosität des Betts, $\varepsilon$	0.5
Wärmekapazität von LaNi <sub>5</sub> , $c_{ps}$	419 J/kgK
Wärmekapazität von H <sub>2</sub> , $c_{pg}$	14304 J/kgK

Effektive Wärmeleitung des Betts, $\lambda_e$	1.32 W/mK
Wärmedurchgangskoeffizient, U	2500 W/m <sup>2</sup> K
Permeabilität des Betts, K	10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup>
Reaktionsenthalpie, $\Delta H$	-30780 J/mol
Aktivierungsenergie, $E_a$	21179.6 J/mol
Arrheniusfaktor, $k_a$	59.187 s <sup>-1</sup>
Van't Hoff Konstant, A	17.738
Van't Hoff Konstant, B	3704.6

### 3 Parameterstudie

#### 3.1 Einfluss des Gastransports

Der Einfluss des Gastransports wird bei Variation der Permeabilität des Metallhydridbetts K zwischen 10<sup>-18</sup> und 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> untersucht. Die Simulationsergebnisse sind in der Abbildung 2 dargestellt. Die Wasserstoffmenge, die nach 5 Minuten in dem Speichertank absorbiert wird, wird als Funktion der Permeabilität gezeichnet.

Die Wasserstoffbeladung steigt mit zunehmender Permeabilität bis zu einem Plateau von maximal 212 g beladenen Wasserstoff nach 5 Minuten, für Permeabilität über 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>. Für den Referenzspeicher wurde eine Permeabilität von 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> benutzt. Der Gastransport begrenzt somit nicht die Beladungsdynamik des Referenzspeichers.

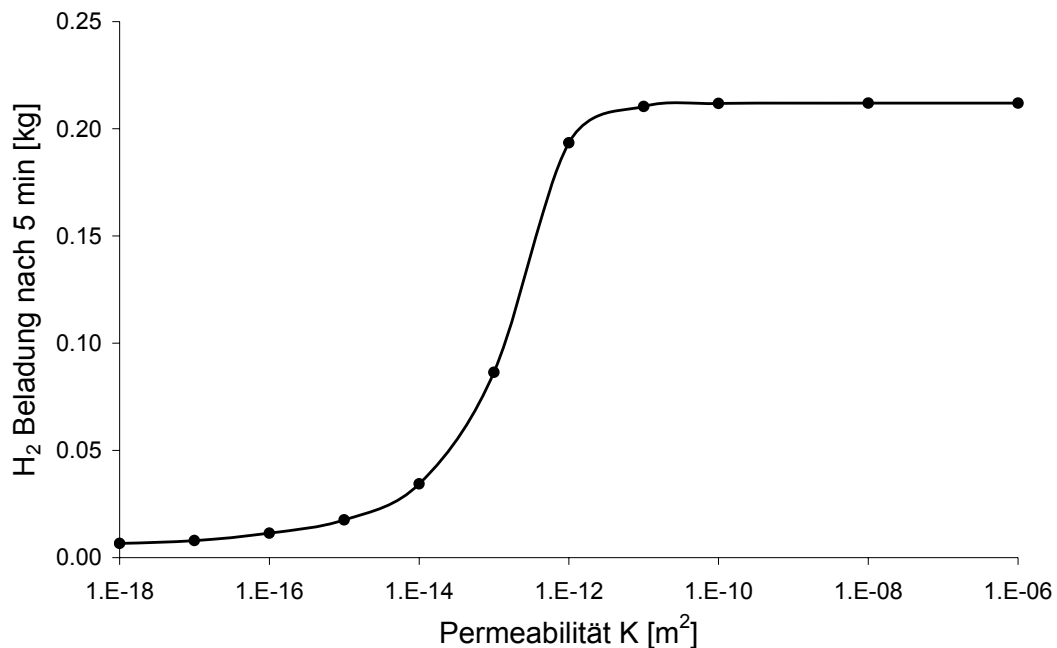


Abbildung 2: Variation der Permeabilität

### 3.2 Einfluss der Reaktionskinetik

Der Einfluss der Reaktionskinetik wird bei Variation der Aktivierungsenergie  $E_a$  zwischen 10 und 40 kJ/mol und des Arrheniusfaktors  $k_a$  zwischen 1 und 10000  $s^{-1}$  untersucht. Auf die Abbildung 3 ist die absorbierte Menge von Wasserstoff nach 5 Minuten als Funktion von  $E_a$  und  $k_a$  dargestellt.

Wie erwartet steigt die Wasserstoffbeladung mit zunehmendem Arrheniusfaktor und abnehmender Aktivierungsenergie. Ähnlich wie für die Permeabilität, der Wert von ca. 220 g beladene Wasserstoff nach 5 Minuten wird nicht überschritten. Die für die Berechnung der Referenzspeicher benutzte Aktivierungsenergie und Arrheniusfaktor von  $E_a = 21179.6$  kJ/mol und  $k_a = 59.187$   $s^{-1}$  führen schon zu diesen Plateauwerten. Daher ist die Beladungsdynamik des Referenzspeichers durch die Reaktionskinetik auch nicht begrenzt.

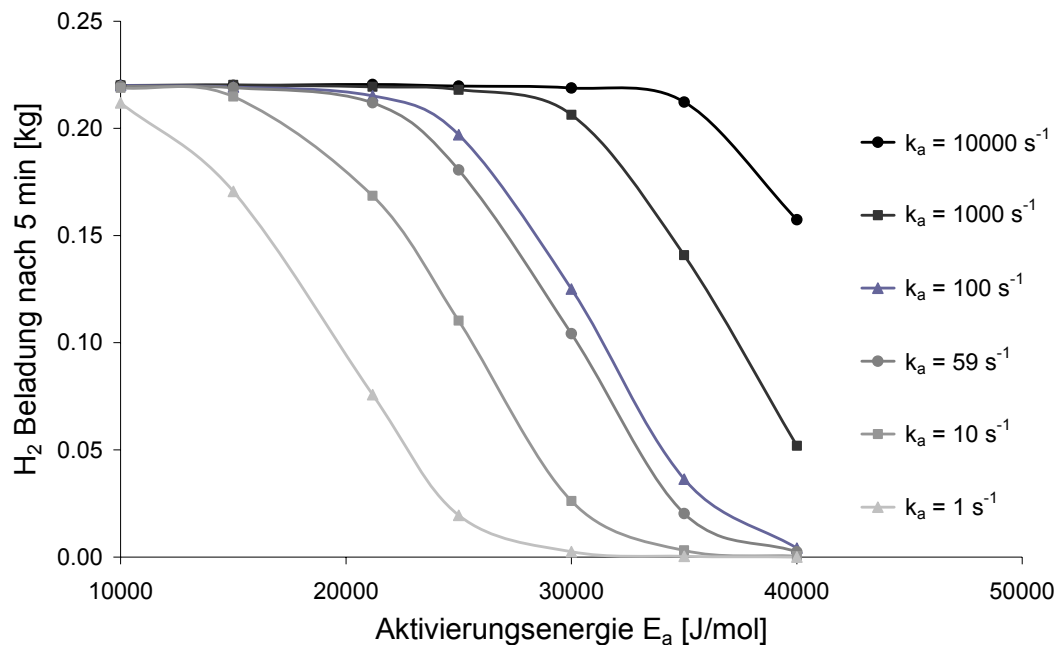


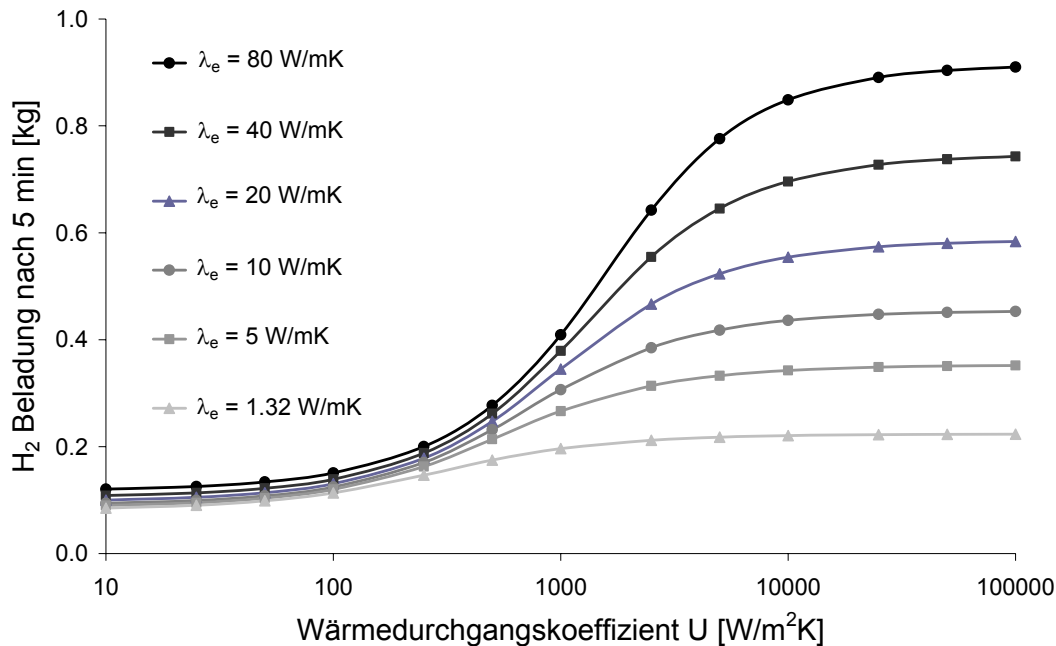
Abbildung 3: Variation der Aktivierungsenergie und des Arrheniusfaktors

### 3.3 Einfluss des Wärmetransports

Der Einfluss des Wärmetransports wird bei Variation der effektiven Wärmeleitung des Betts  $\lambda_e$  zwischen 1.32 und 80 W/mK und bei Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser  $U$  zwischen 10 und 100000 W/m<sup>2</sup>K untersucht. Die entsprechenden absorbierten Wasserstoffmengen nach 5 Minuten sind in Abbildung 4 dargestellt.

Eigentlich muss die effektive Wärmeleitung  $\lambda_e$  erst erhöht werden, bevor eine positive Wirkung durch eine Zunahme des Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  erreicht werden kann. Mit erhöhter  $\lambda_e$  und  $U$  ist es möglich, mehr als 900 g des Wasserstoffs im Speichertank innerhalb 5 Minuten zu absorbieren. In dem Referenzspeicher werden effektive

Wärmeleitung von 1.32 W/mK und Wärmedurchgangskoeffizient von 2500 W/m<sup>2</sup>K benutzt. Der Wärmetransport begrenzt daher die Beladungsdynamik des Referenzspeichers. Es ist also notwendig, zuerst die effektive Wärmeleitung des Betts  $\lambda_e$  und dann den Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser U zu erhöhen, um die Beladungszeit des Referenzspeichers zu reduzieren.



**Abbildung 4: Variation der effektiven Wärmeleitung des Betts und des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser**

#### 4 Auslegungsanpassung

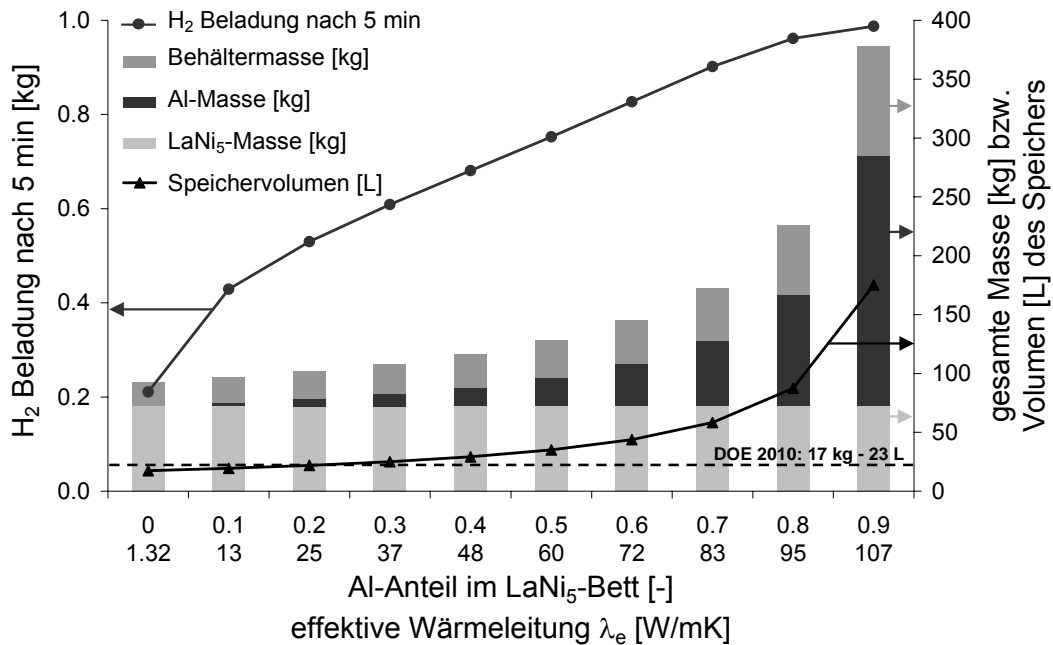
Um den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett und den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser zu erhöhen, werden technische Auslegungslösungen wie der Zusatz von Aluminiumschaum oder interne Wärmetauscherrohre untersucht [5-8]. Für jede Auslegung werden die entsprechenden absorbierten Wasserstoffmengen nach 5 Minuten berechnet, sowie die gesamte Masse und das Volumen des Speichertanks.

##### 4.1 Zusatz Aluminiumschaum

Der Einfluss von dem Zusatz eines Aluminiumschaums wird bei Variation des volumetrischen Aluminiumanteils im LaNi<sub>5</sub>-Bett zwischen 0 und 0.9 untersucht (Abbildung 5). Wie erwartet nimmt die absorbierte Wasserstoffmenge nach 5 Minuten mit steigendem Al-Anteil (d.h. mit steigender effektiven Wärmeleitung  $\lambda_e$ ) zu. Mehr als 900 g des Wasserstoffs im Speichertank innerhalb 5 Minuten werden absorbiert für Al-Anteile über 0.7.

Der Zusatz von Al-Schaum führt aber parallel zu einer starken Erhöhung der Speichermasse und -Volumen. Al-Anteil über 0.7 führen zu unsinniger Speichermasse. Das maximale

Volumen erlaubt durch die DOE (Department of Energy)-Ziele (23 L) wird für einen Aluminiumanteil von 0.24 erreicht, welcher als obere Grenze für technische Anwendungen gesetzt wird.

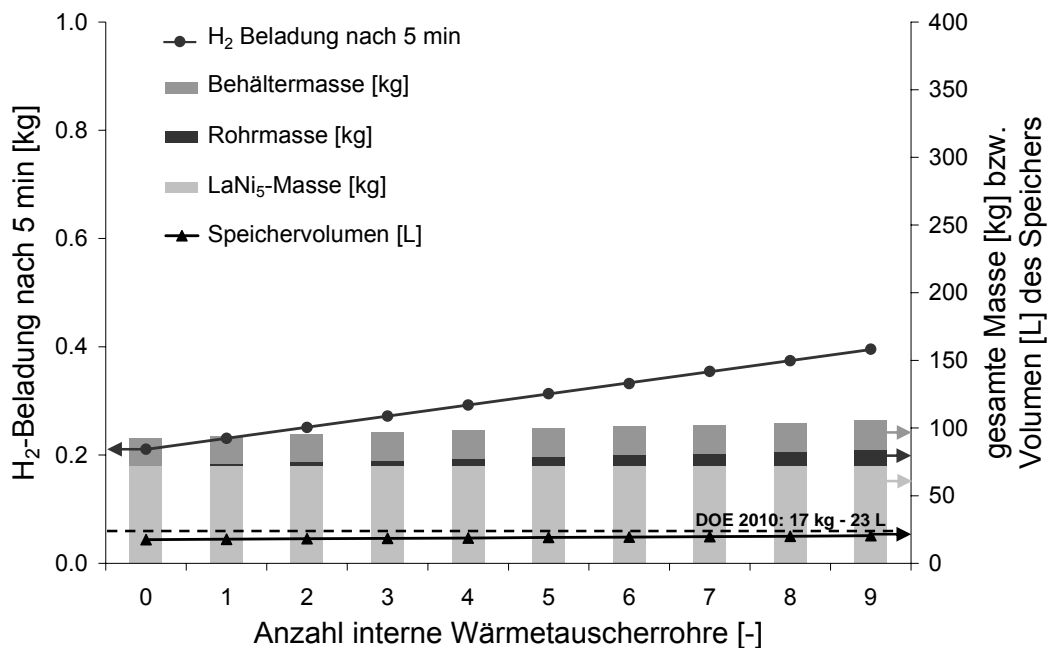


**Abbildung 5: Einfluss des Aluminiumschaums auf die Wasserstoffbeladung und auf die Masse und das Volumen des Speichers**

#### 4.2 Zusatz interne Wärmetauscherrohre

Der Einfluss von dem Zusatz von 1 bis 9 im Kreis arrangierten internen Wärmetauscherrohren (1 cm Radius auf 1 m Hoch) wird untersucht. Interne Wärmetauscherrohre verbessern hauptsächlich den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser (durch erhöhte Austauschfläche) aber auch den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett (durch kürzere Transportwege). Laut den vorherigen Parameterstudie, hat allerdings der verbesserte Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser keine Einfluss auf die Wasserstoffbeladung, solange der Wärmetransport in dem Metallhydrid Bett nicht verbessert wird. Es wird dann erwartet, dass der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren nicht so viel bringt wie der Zusatz von Aluminiumschaum.

Die beladene Wasserstoffmenge nach 5 Minuten in dem Speichertank nimmt tatsächlich langsam mit der Anzahl von internen Wärmetauscherrohren zu (Abbildung 6). Mit einer Masse von ungefähr 1.3 kg und einem Volumen von 0.31 l für jede Rohr, ist der Zusatz von bis zu 9 Rohren hinsichtlich der gesamten Speichertankmasse und -Volumen nicht kritisch. Jedoch werden mit 9 internen Wärmetauscherrohren nur 400 g des Wasserstoffs in dem Speichertank nach 5 Minuten beladen. Deshalb kann der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren allein keine technische Lösung für eine verbesserte Wasserstoffbeladungsdynamik sein.



**Abbildung 6: Einfluss der internen Wärmetauscherrohre auf die Wasserstoffbeladung und auf die Masse und das Volumen des Speichers**

### 4.3 Kombinierte Auslegung

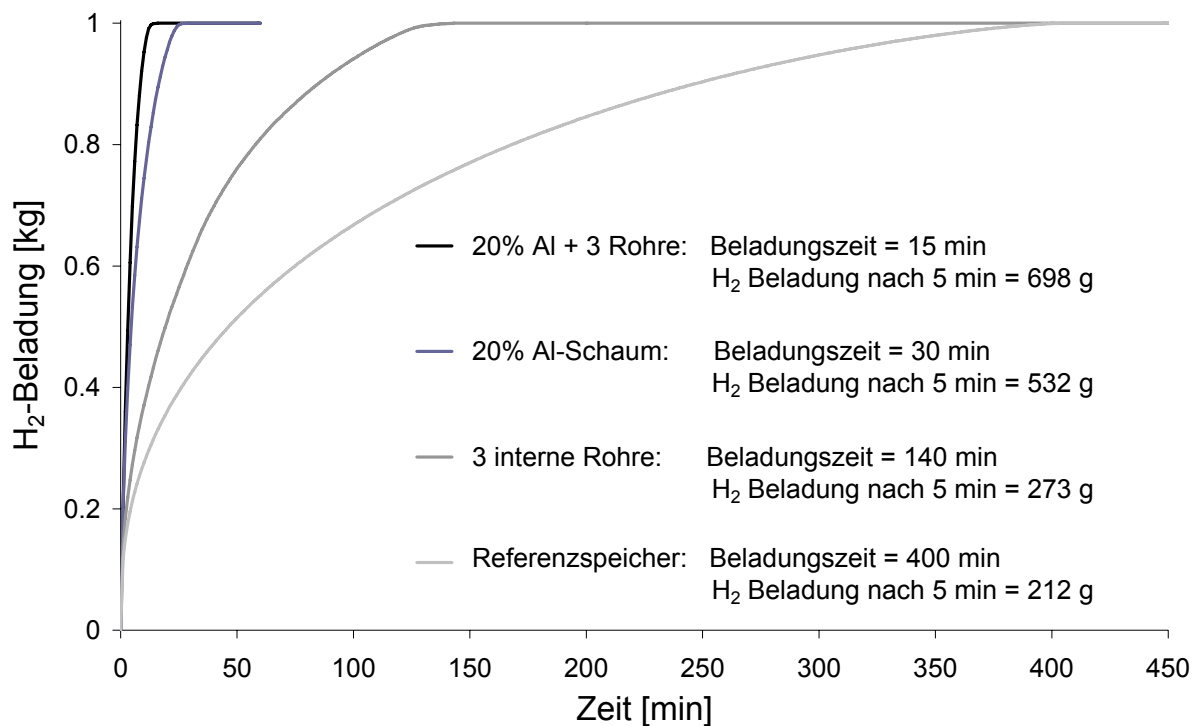
Eine kombinierte Auslegung von Aluminiumschaum und internen Wärmetauscherrohren wird untersucht, um gleichzeitig den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett (durch Aluminiumschaum) und den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlungswasser (durch interne Rohre) zu erhöhen, und damit die Wasserstoffbeladungsdynamik zu verbessern.

Um das maximale durch die DOE-Ziele erlaubte Volumen von 23 l nicht zu überschreiten, wird die kombinierte Auslegung mit 0,2 Aluminiumanteil (20 vol% Aluminium in LaNi<sub>5</sub>) und 3 internen Wärmetauscherrohren berechnet. In der Abbildung 7 ist die entsprechende Beladungskurve für diesen Speicher mit der kombinierten Auslegung dargestellt. Die Beladungskurven für den Referenzspeicher, den Speicher mit 3 Rohren und den Speicher mit 20%-Al werden auch gezeigt.

Als erwartet führt der Speicher mit kombinierter Auslegung in kürzeren Wasserstoff Beladungszeiten als die Auslegung mit nur internen Wärmetauscherrohren oder mit nur Aluminiumschaum. Verglichen mit dem Referenzspeicher reduziert der Speicher mit kombinierter Auslegung die Wasserstoff Beladungszeit von 400 Minuten bis zu 15 Minuten, und erhöht den absorbierten Wasserstoff nach 5 Minuten im Speichertank von 212 g bis 698 g.

Eine Kombination zwischen dem Zusatz von Aluminiumschaum und von internen Wärmetauscherrohren ist deshalb die bessere Auslegungsvariante, um die Beladungszeit des Speichertanks zu reduzieren.





**Abbildung 7: Einfluss der Speichertankauslegung auf die Wasserstoffbeladungsdynamik**

## 5 Zusammenfassung

Ein Überblick der verschiedenen Speichertankauslegungen wird in Tabelle 2 dargestellt. Die Masse und das Volumen des Speichertanks werden gezeigt, sowie die Wasserstoff Beladungsdynamik durch die Beladungszeit und die absorbierte Wasserstoffmenge nach 5 Minuten.

Laut der Parameterstudie wird die Beladungsdynamik des Referenzspeichers erst durch den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett und dann durch den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser begrenzt. Verschiedene Auslegungskonzepte wie der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren oder von Aluminiumschaum werden deshalb untersucht.

Eine kombinierte Auslegung von 20 vol% Aluminium und 3 Rohre wird untersucht. Verglichen mit dem Referenzspeicher wird die Wasserstoff Beladungszeit von 400 Minuten auf bis zu 15 Minuten reduziert. Das Volumen des Speichers (23 l) mit der kombinierten Auslegung erreicht noch die DOE-Ziele, die Speichermasse (106 kg) bleibt aber ein Problem.

Dies kann durch die Entwicklung neuer Materialien mit verbesserter gravimetrischer Wasserstoffkapazität gelöst werden. Für einen Material mit 5 gew% Wasserstoffkapazität (statt 1.38 gew% für LaNi<sub>5</sub>) kann die gesamte Speichermasse zum Beispiel halbiert werden (siehe Tabelle 2).

Mit dieser Arbeit ist es jetzt möglich, die Speichertankauslegung für neulich entwickelte Sorptionsmaterialien anzupassen und deren Potential für technische Anwendungen auszuwerten.

**Tabelle 2: Potential für die untersucht Speichertankauslegungen**

	Referenz Speicher	Zusatz 3 Rohre	Zusatz 20% Al	kombiniertes Auslegung...	...mit neuem Material	DOE Ziele
<b>H<sub>2</sub>-Masse</b>	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg
<b>LaNi<sub>5</sub>-Masse</b>	<b>72.3 kg</b>	<b>72.3 kg</b>	<b>72.3 kg</b>	<b>72.3 kg</b>		
<b>Masse neues Material*</b>					<b>20 kg</b>	
<b>Masse Al-Schaum</b>			6 kg	6 kg	6 kg	
<b>Masse interne Rohre</b>		3.8 kg		4.1 kg	4 kg	
<b>Behältermasse</b>	20.1 kg	20.6 kg	23.3 kg	23.9 kg	24 kg	
<b>Speichermasse</b>	92.4 kg	96.7 kg	101.6 kg	106.3 kg	54 kg	17 kg
<b>Speichervolumen</b>	17.5 l	18.4 l	21.9 l	22.9 l	23 l	23 l
<b>Beladungszeit</b>	400 min	140 min	30 min	15 min	15 min	5 min
<b>H<sub>2</sub>-Beladung nach 5 min</b>	212 g	273 g	532 g	698 g	700 g	1 kg

\* Kapazität: 5 Gew-%, Schüttdichte: 1145 kg/m<sup>3</sup>, Gleiches  $\lambda_e$ ,  $U$ ,  $K$ ,  $k_a$ ,  $E_a$  wie LaNi<sub>5</sub>

## 6 Literaturangaben

- [1] U. Mayer, M. Groll and W. Supper: Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. Journal of the Less Common Metals, Vol. 131, pp. 235-244, 1987
- [2] D.W. Sun and S.J. Deng: Numerical solution of the two-dimensional non-steady heat and mass transfer problem in metal hydrides beds. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 15, pp. 807-816, 1990
- [3] S. Ben Nasrallah and A. Jemni: Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 22, pp. 67-76, 1997
- [4] A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M.D. Mat, T.N. Veziroglu: Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> reactors. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 1437-1446, 2005
- [5] E. S. Kikkinides, M. C. Georgiadis and A. K. Stubos: On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 737-751, 2006
- [6] B. D. MacDonald and A. M. Rowe: Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 1721-1731, 2006
- [7] F. Laurencelle and J. Goyette: Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 2957-2964, 2007
- [8] G. Mohan, M. Prakash Maiya and S. Srinivasa Murthy: Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp 4978-4987, 2007