



Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

Dynamische Simulation zur thermodynamischen Analyse einer Wasserstofftankstelle

Simon Jonas Schäfer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Rafael Macian-Juan, Ph. D.

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Prof. Wolfgang Polifke, Ph. D.

Die Dissertation wurde am 14.06.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 30.01.2019 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit im Forschungs- und Entwicklungsbereich der Abteilung Hydrogen Solutions der Linde AG in Pullach bei München im Zeitraum von März 2013 bis März 2018.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Klein, Ordinarius des Lehrstuhls für Anlagen- und Prozesstechnik der Technischen Universität München, für die wissenschaftliche Betreuung, die Definition des Themas dieser Arbeit und das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn Prof. Wolfgang Polifke, Ph. D., danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Rafael Macian-Juan, Ph. D., für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Andreas Opfermann, ehemaliger Bereichsleiter Technology & Innovation der Linde AG, sowie Herrn Dipl.-Ing. Markus Bachmeier, Abteilungsleiter Hydrogen Solutions, möchte ich dafür danken, dass sie die organisatorischen Voraussetzungen für eine Promotion im industriellen Forschungsumfeld geschaffen und meine Arbeit über den gesamten Zeitraum unterstützt haben.

Meine Kollegen in der Abteilung Hydrogen Solutions haben durch ihr großes theoretisches und praktisches Fachwissen über die Wasserstofftechnologie maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die Unterstützung bei den Arbeiten am Teststand möchte ich mich hiermit bedanken. Den Mitarbeitern am Standort Unterschleißheim schulde ich Dank für ihre tatkräftige Unterstützung bei Aufbau und Betrieb des Teststands. Das angenehme Arbeitsklima, den Zusammenhalt und die Hilfsbereitschaft des gesamten Teams schätze ich sehr.

Besonders danke ich meinen Teamleitern Herrn Dipl.-Ing. Wilfried Reese und Herrn Dr.-Ing. Alexander Stubinitzky für die Unterstützung bei der Einarbeitung in den Themenkomplex, die fachliche Führung und das in mich gesetzte Vertrauen. Dank gebührt auch den zahlreichen Studenten, die durch ihre Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Großer Dank gebührt meiner Familie, ohne deren Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit undenkbar wäre. Meine Eltern ermöglichten mir den gewählten Ausbildungsweg. Mein Frau Daniela war mir in der arbeitsintensiven Zeit immer zur Seite gestanden und hat mich mit Ihrem Optimismus ermutigt.

München, im Juni 2018

Simon Schäfer

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Formelzeichen und Abkürzungen	VII
Kurzfassung	XI
Abstract	XIII
1 Thematische Einordnung	1
1.1 Wasserstoff als Kraftstoff	1
1.2 Ziel und Vorgehensweise	5
1.2.1 Ziel	5
1.2.2 Vorgehensweise	7
1.3 Literaturübersicht	9
1.3.1 Wasserstoff als Kraftstoff	10
1.3.2 Mathematische Modellbildung und dynamische Simulation . . .	11
1.3.3 Thermodynamik und Kryotechnologie	11
1.3.4 Weitere Veröffentlichungen mit relevanten Inhalten	12
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Bilanzgleichungen	15
2.1.1 Massenbilanz	16
2.1.2 Energiebilanz	16
2.2 Thermodynamische Zustandsgrößen	18
2.2.1 Druck-Volumen-Temperatur Korrelationen	18
2.2.2 Innere Energie, Enthalpie und Entropie	19
2.2.3 Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Was- serstoff	25
2.2.3.1 Zustandsgleichung nach Peng-Robinson	26
2.2.3.2 Zustandsgleichung nach Leachman	28
2.3 Stoffeigenschaften des Wasserstoffs	34
2.3.1 Kernspinzustände des Wasserstoffs	34
2.3.2 Viskosität	37
2.3.3 Wärmeleitfähigkeit	39
2.3.4 Charakteristische Stoffkonstanten	40
2.4 Wärmeübertragung	40
2.4.1 Stationäre und instationäre Wärmeleitung	41
2.4.2 Konvektiver Wärmeübergang	46
2.4.3 Numerische Lösung von Wärmeübertragungsproblemen	47
2.4.4 Analytische Lösung von Wärmeübertragungsproblemen	50

3	Mathematisches Modell der Wasserstofftankstelle	55
3.1	Beschreibung der Wasserstofftankstelle	55
3.1.1	Anlagenaufbau	55
3.1.2	Anlagenbetrieb	58
3.2	Annahmen zur Modellbildung	60
3.2.1	Fehlerabschätzung	61
3.2.2	Gültigkeitsbereich	62
3.3	Zustandsgrößen und Stoffwerte im Modell	63
3.3.1	Wasserstoff	63
3.3.2	Weitere Stoffwerte	64
3.3.3	Umsetzung in Matlab-Simulink	64
3.4	Rohrleitung	66
3.4.1	Gasphase	68
3.4.2	Unisolierte Rohrwand	71
3.4.3	Isolierte Rohrwand	73
3.4.4	Umsetzung in Matlab-Simulink	74
3.5	Kryotank	75
3.6	Kryopumpe	77
3.7	Luftwärmeübertrager	78
3.8	Elektrowärmeübertrager	79
3.9	Geregelte Mischstrecke	82
3.10	Zapfsäulenzuleitung	85
3.11	Zapfsäule	87
3.12	Gesamtsystem	88
4	Modellparametrierung und -validierung	91
4.1	Analytische Validierung der Wärmeleitungsrechnung	91
4.2	Beschreibung des Teststands	95
4.3	Testreihen, Parametrierung und Validierung der Modellobjekte	96
4.3.1	Rohrleitung	97
4.3.2	Luftwärmeübertrager	101
4.3.3	Elektrowärmeübertrager	104
4.3.4	Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule	107
4.4	Parametrierung und Validierung des Gesamtmodells	112
5	Simulationen zur thermodynamischen Analyse	119
5.1	Ausgangssituation	119
5.2	Thermodynamische Analyse von Anlagenkonzepten	121
5.2.1	Überprüfung des Mischkonzepts	122
5.2.2	Mischkonzept ohne gekühlte Zapfsäulenzuleitung	130
5.2.3	Mischkonzept mit Nachkühler in der Zapfsäule	131
5.2.4	Auslegung des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers	136
5.2.5	Elektrischer Strombedarf des Elektrowärmeübertragers	141

5.3	Thermodynamische Analyse des Teststands	143
5.3.1	Temperaturen, spezifische Enthalpien, spezifische Wärmekapazitäten und Dichten im Lauf einer Betankung	143
5.3.2	Wärmeleitfähigkeiten und dynamische Viskositäten im Lauf einer Betankung	144
5.3.3	Strömungsgeschwindigkeiten und Wärmeübergangskoeffizienten im Lauf einer Betankung	144
5.3.4	Temperaturverlauf an verschiedenen Anlagenteilen im maximalen Lastfall	147
5.4	Thermodynamische Analyse in der weiteren Produktentwicklung einer Wasserstofftankstelle	148
5.4.1	Beschreibung eines neuen Konzepts	148
5.4.2	Auslegung des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers des neuen Konzepts	150
5.4.3	Überprüfung eines neues Zapfsäulenkonzepts	153
6	Zusammenfassung	159
A	Zustandsgleichung nach Leachman	163
A.1	Parameter	163
A.2	Ableitungen	165
B	Bewertung des Einflusses der Wärmestrahlung	168
	Tabellenverzeichnis	169
	Abbildungsverzeichnis	171
	Literaturverzeichnis	175

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

a	spezifische Helmholtzsche freie Energie	J/kg
α	Temperaturleitfähigkeit	m ² /s
a, b	Parameter in Zustandsgleichung nach Peng-Robinson	-
a_k, b_k, n	Parameter zur Berechnung der spezifischen Helmholtz-schen freien Energie des idealen Gases	-
A	Fläche	m ²
A, B	Parameter in Polynom zur Berechnung der Zustandsglei-chung nach Peng-Robinson	-
A, B, C, D, E	Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach VDI-Wärmeatlas	-
C	Koeffizient zur Berechnung der Wärmeleitungsgleichung	-
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/(kg K)
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	J/(kg K)
D_i, d_i, N_i, p_i, t_i	Parameter zur Berechnung der spezifischen Helmholtz-schen freien Energie des realen Gases	-
d	Durchmesser	m
E	Energie	J
E_{kin}	kinetische Energie	J
E_{pot}	potentielle Energie	J
$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$	Einheitsvektoren der Koordinatenrichtungen	-
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
g	spezifische Gibbsche freie Enthalpie	J/kg
H	Enthalpie	J
H_u	Heizwert	kJ/kg
h	spezifische Enthalpie	J/kg
Δh_T	Temperaturkorrektor der spezifischen Enthalpie	J/kg
Δh_p	Druckkorrektor der spezifischen Enthalpie	J/kg
Δh_B^0	spezifische Standardbildungsenthalpie	J/kg
K	Anzahl der radialen Diskretisierungen	-
k	Laufvariable	-

L	Gesamtlänge	m
l	Länge eines Rohrleitungsabschnitts	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
\bar{M}	Molare Masse	kg/kmol
N	Anzahl der axialen Diskretisierungen	-
n	Laufvariable axiale Diskretisierung	-
\mathbf{n}	Einheitsvektor der Normalen zu einer isothermen Fläche	-
p	Druck	MPa
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m ²
$\dot{\mathbf{q}}$	Wärmestromdichte als Vektor	W/m ²
Q	Wärme	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{Q}_C	Kühlleistung	W
\dot{Q}_H	Heizleistung	W
R	spezielle Gaskonstante	J/(kg K)
r	Radius	m
t	Zeit	s
S	Entropie	J
S	variable Stellgröße	-
s	spezifische Entropie	J/kg
s	Wanddicke	m
T	absolute Temperatur	K
T_∞	unbeeinflussbare Temperatur der Umgebung	K
T_U	Temperatur der Umgebung	K
U	innere Energie	J
u	spezifische innere Energie	J/kg
V	Volumen	m ³
v	spezifisches Volumen	m ³ /kg
W	mechanische Arbeit	J
W_{diss}	dissipierte mechanische Arbeit	J
w	Geschwindigkeit	m/s
x, y, z	Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem	-

Z	Kompressibilitätsfaktor	-
Griechische Formelzeichen		
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
α	reduzierte spezifische Helmholtzsche freie Energie	-
α	Parameter in Zustandsgleichung nach Peng-Robinson	-
$\beta_i, \varphi_i, \gamma_i$	Parameter zur Berechnung der spezifischen Helmholtz-schen freien Energie des realen Gases	-
Δ	Differenz	-
δ	reduzierte Dichte	-
ϵ	relativer Rundungsfehler	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
κ	Parameter in Zustandsgleichung nach Peng-Robinson	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³
Θ^*	entdimensionierte Temperatur	-
τ	inverse reduzierte Temperatur	-
ω	Pitzer-Faktor	-

Hochgestellte Indizes

*	entdimensioniert
0	Standardzustand bei $p^0 = 0.1013$ MPa und $T^0 = 298.15$ K
<i>id</i>	ideales Gas
<i>n</i>	das axiale Rohrelement <i>n</i> betreffend
<i>Q</i>	Quellterm
<i>r</i>	reales Gas
<i>SG</i>	Systemgrenze

Tiefgestellte Indizes

0	zeitliche Anfangsbedingung
<i>Alu</i>	den Aluminiummantel betreffend
<i>a</i>	an der Außenseite
<i>ab</i>	abfließend
<i>Block</i>	Blockkapazität
<i>c</i>	am kritischen Punkt

<i>el</i>	elektrisch
<i>Iso</i>	den Isolationsmantel betreffend
<i>i</i>	an der Innenseite
<i>k</i>	Laufvariable
<i>kond</i>	die Wärmeleitung betreffend
<i>m</i>	mittlere
<i>n</i>	in Richtung des Normalvektors
<i>r</i>	reduziert (auf Zustandsgröße am kritischen Punkt bezogen)
<i>S</i>	Feststoffphase
<i>S</i>	am Siedepunkt
<i>Signal</i>	als Eingangssignal in ein Modellobjekt
<i>T</i>	gemittelt über ein Temperaturintervall
<i>w</i>	an der Außenwand
<i>zu</i>	zufließend

Dimensionslose Kennzahlen

Bi	Biot-Zahl
Fo	Fourier-Zahl
Nu	Nußelt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

Abkürzungen

HD	Hochdruck
L-ZGL	Zustandsgleichung nach Leachman
NIST	National Institute of Standards and Technology
PR-ZGL	Zustandsgleichung nach Peng-Robinson
SAE	Society of Automotive Engineers
SAE J2601	Technical Information Report J2601 der SAE
TMS	Thermomanagementsystem
WÜ	Wärmeübergang

Kurzfassung

Inhalt dieser Arbeit ist die thermodynamische Analyse einer Wasserstofftankstelle (H₂-Tankstelle) mit Kryopumpentechnologie. Thermodynamische Analyse bedeutet hier, die Zustands- und Prozessgrößen sowie weitere thermodynamische Größen an diskreten Stellen im System H₂-Tankstelle zu berechnen und aus den gewonnenen Erkenntnissen Ansätze für eine Weiterentwicklung der Technologie abzuleiten.

Hierzu wird ein dynamisches, objektorientiertes Computermodell der H₂-Tankstelle entwickelt, das insbesondere die Temperaturen des H₂ und der mediumberührten Anlagenkomponenten im zeitlichen und räumlichen Verlauf berechnen kann.

Eine anschließende Validierung der Modellobjekte und des Gesamtmodells mit Messdaten aus einer Versuchsanlage bestätigt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulations- und Messergebnissen. Die Messdaten decken dabei den gesamten während einer kryogenen Hochdruckbetankung auftretenden Druck- und Temperaturbereich ab.

Das validierte Modell wird zur Untersuchung von verschiedenen Anlagenkonzepten, darunter ein neuartiges Mischkonzept zur H₂-Temperierung, eingesetzt. Weiter werden die Wärmeübertragungssysteme der H₂-Tankstelle ausgelegt und deren elektrischer Energiebedarf für verschiedene Lastfälle bestimmt.

Diese und weitere Simulationsergebnisse zeigen, wie hilfreich die dynamische Simulation der komplexen Abhängigkeiten der Anlagenteile bei der thermodynamischen Analyse des Gesamtsystems ist. Es wird Wert darauf gelegt, die vorliegende Arbeit in den Kontext der aktuellen Entwicklungen in der H₂-Technologie zu setzen und die Herangehensweise bei der Modellbildung detailliert zu beschreiben. Die für die Modellbildung relevanten thermodynamischen Zusammenhänge werden zusammengetragen und beschrieben, um ein theoretisches Gerüst für diese und ggf. darauf aufbauende Arbeiten bereitzustellen.

Es lassen sich folgende Arbeitsergebnisse festhalten:

- 1.) Das entwickelte Gesamtmodell erlaubt die Bestimmung der Temperaturen des H₂ und der mediumberührten Anlagenkomponenten sowie die Berechnung weiterer thermodynamischer Größen für verschiedene Anlagenkonzepte und Betriebsszenarien, ohne hierfür teure Experimente an einer realen Anlage durchzuführen.
- 2.) Das erstellte Matlab-Simulink-Programm berechnet die Zustandsgrößen von H₂ über die Zustandsgleichung nach Leachman et al. für den gesamten relevanten Druck- und Temperaturbereich.
- 3.) Das wichtigste Modellobjekt ist die Hochdruck-Rohrleitung, die in verschiedenen Ausführungen modelliert und validiert wird. Die dickwandige Rohrleitungswand ist im Modell in radialer Richtung zu diskretisieren. Ein Vergleich mit Messdaten zeigt ab einer radialen Diskretisierungslänge von $s < 0.0026$ m gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen.

- 4.) In axialer Richtung wird eine Diskretisierung in Rohrleitungselemente der Länge $l < 1.18$ m ermittelt. Simulationen mit dieser oder kleineren Diskretisierungslängen stimmen gut mit den Messdaten überein.
- 5.) Ein neuartiges Mischkonzept wird aufgrund der Simulationsergebnisse thermodynamisch und verfahrenstechnisch als realisierbar bewertet.
- 6.) Der elektrische Strombedarf des Elektrowärmeübertragers wird für eine Anlagenkonfigurationen ermittelt. Abhängig von den angenommenen Lastfällen beträgt er zwischen $0.13 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg H}_2)$ und $0.40 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg H}_2)$.
- 7.) Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird ein neues Anlagenkonzept mit angepasster Förderleistung der Kryopumpe und verändertem Betriebsregime der Wärmeübertrager vorgeschlagen. Der elektrische Energiebedarf des Elektrowärmeübertragers erhöht sich geringfügig auf Werte zwischen $0.20 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg H}_2)$ und $0.46 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg H}_2)$. Dem gegenüber stehen enorme Einsparungen bei den Investitions- und Betriebskosten aufgrund kleinerer Dimensionierung der Komponenten und Entfall von Anlagenteilen.

Abstract

This dissertation describes the thermodynamical analysis of a hydrogen (H_2) fueling station with cryopump technology. In this context the thermodynamical analysis comprises the determination of state and process quantities as well as other thermodynamic properties at discrete locations in the system H_2 fueling station. Based on these results new designs for the development of the H_2 fueling technology are formulated and analyzed.

A dynamic, object-oriented computer model of the H_2 fueling station is developed. As a main objective this model calculates, amongst other thermodynamical properties, the temporal and spatial variation of the H_2 temperature and the H_2 carrying equipment.

The validation of the computer model with data from a series of measurements at a testing facility confirms an acceptable accuracy of the model. The measured data cover the whole temperature and pressure range in which a cryogenic, high pressure, fueling of H_2 is typically operated.

The validated model is applied to the thermodynamical analysis of several H_2 fueling station designs. One of these designs includes a new method of regulating the H_2 temperature by mixing two H_2 streams of different temperature levels. In addition, the heat exchangers of the H_2 fueling station are dimensioned and the electrical power requirements for different load cases are calculated. It can be shown that the dynamical simulation is a useful tool for the thermodynamic analysis of an H_2 fueling station. As a basis for the computer model and the simulations an overview over the actual developments of the H_2 fueling technology together with the thermodynamical theories behind the model are described.

The following main results are achieved:

- 1.) The computer model allows the determination of the H_2 temperature, the temperature of the H_2 carrying equipment and other thermodynamical properties without performing expensive real-world tests at a testing facility.
- 2.) The developed program in Matlab-Simulink calculates the state quantities of H_2 with the equation of state by Leachman et al. over the relevant temperature and pressure range.
- 3.) The most important model object is the high pressure piping carrying the H_2 . The piping is modeled and validated in different configurations. The thick-walled pipe material is discretized in radial direction. In comparison to measurements the simulations show acceptable accuracy with a radial discretization length of $s < 0.0026$ m.
- 4.) In axial direction a discretization length of $l < 1.18$ m is found to deliver acceptable accuracy of the simulations compared to measurements.

- 5.) Based on the simulation results a new method of regulating the H₂ temperature by mixing two H₂ streams of different temperature levels is assessed as practicable.
- 6.) The electrical power requirement of the electrical heat exchanger in a new H₂ fueling station design is determined. Depending of the load cases it varies between 0.13 kWh_{el}/(kg H₂) and 0.40 kWh_{el}/(kg H₂).
- 7.) Based on the knowledge gained by building the model and running the simulations a new H₂ fueling station concept is proposed. Main changes in the new concept are an adjusted flow capacity of the cryopump and an different operating mode of the heat exchangers. The electrical power input increases slightly to values between 0.20 kWh_{el}/(kg H₂) and 0.46 kWh_{el}/(kg H₂). This slight increase is by far outweighed by enormous savings on investment and operational costs because of smaller dimensions or omission of equipment.

1 Thematische Einordnung

1.1 Wasserstoff als Kraftstoff

Seit vielen Jahren forschen Wissenschaft und Industrie weltweit an der technischen Nutzung von molekularem Wasserstoff (H_2) als Energieträger. Es ist anerkannt, dass H_2 einen wichtigen Beitrag zur Dekarbonisierung der bislang fossil dominierten Energiesysteme liefern kann, auch wenn auf dem Weg dorthin noch technische und ökonomische Herausforderungen zu bewältigen sind.

Das weite Feld der energetischen H_2 -Nutzung soll in dieser Arbeit begrenzt sein auf die Nutzung von H_2 als Kraftstoff in Fahrzeugen wie PKW, Bussen und Gabelstaplern. Mittlerweile hat sich als Antriebskonzept für diese Fahrzeuge eine Brennstoffzelle zur Stromerzeugung in Kombination mit einem elektrischen Antrieb durchgesetzt. Die Verbrennung von H_2 in einem Verbrennungsmotor, wie sie z. B. die BMW AG bis 2009 in einer Testflotte erforscht hat, ist nur noch bei wenigen Konzepten zu beobachten [1].

Zwar hat H_2 die höchste gravimetrische Energiedichte aller Stoffe, um jedoch eine für den mobilen Einsatz ausreichende volumetrische Energiedichte zu erhalten, ist die H_2 -Speicherung im Fahrzeug bei hohem Druck oder in verflüssigter Form notwendig. Die Hersteller von Brennstoffzellen-PKW setzen heutzutage vornehmlich auf einen Referenzdruck im Fahrzeugtank von 70 MPa, der sich je nach Betriebstemperaturen auf bis zu 87.5 MPa erhöhen kann. Dieser Druckbereich scheint derzeit den besten Kompromiss zwischen Fahrzeugreichweite und Kosten des Tanksystems darzustellen. Für Busse und Gabelstapler mit Brennstoffzellenantrieb hat sich bei dem Großteil der Hersteller ein Referenzdruck von 35 MPa durchgesetzt. Die Speicherung von tiefkaltem (kryogenem) H_2 in seiner flüssigen Form ist für den mobilen Einsatz derzeit praktisch nicht von Bedeutung. Die technische Komplexität des Kryotanks und der nur mit sehr großem technischen Aufwand reduzierbare H_2 -Verlust in Form von Boil-Off-Gas sind hier die entscheidenden technischen Hindernisse.

In den letzten Jahren mehren sich die Ankündigungen von großen Automobilherstellern, ihre H_2 -betriebenen PKW kommerziell und in Kleinserien-Stückzahlen in absehbarer Zeit auf den Markt zu bringen. So bietet Toyota seit 2015 erstmals H_2 -Fahrzeuge kommerziell an Privatkunden an. Auch Hyundai, Honda und Daimler intensivieren ihre Bemühungen H_2 -Fahrzeuge ab 2017 kommerziell anbieten zu können [2].

Die technische Reife von Gabelstaplern mit H_2 -Antrieb bezeugen mehrere kommerzielle Projekte insbesondere in den USA, wie z. B. bei BMW in Spartanburg (USA) oder bei Walmart in Ohio (USA). Der Einsatz von H_2 -betriebenen Bussen beschränkt sich derzeit in der Regel auf Demonstrationsprojekte und die Fahrzeughersteller halten sich in diesem Segment mit Markteinführungsbekundungen zurück.

Neben der ständigen Verbesserung der Brennstoffzellen-Fahrzeuge ist die Entwicklung der technischen Infrastruktur zur Bereitstellung des H_2 eine wesentliche Herausforderung

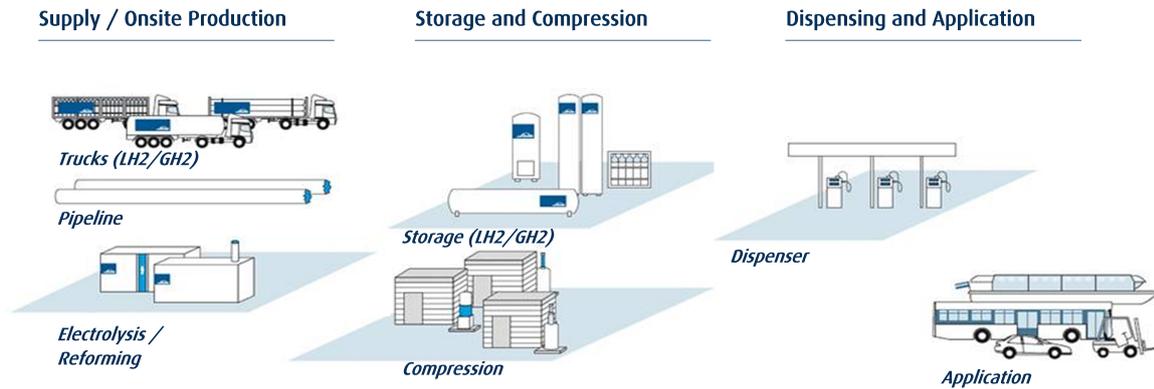


Abbildung 1.1: Übersicht der H₂-Infrastruktur (ohne zentrale H₂-Erzeugung) [3]

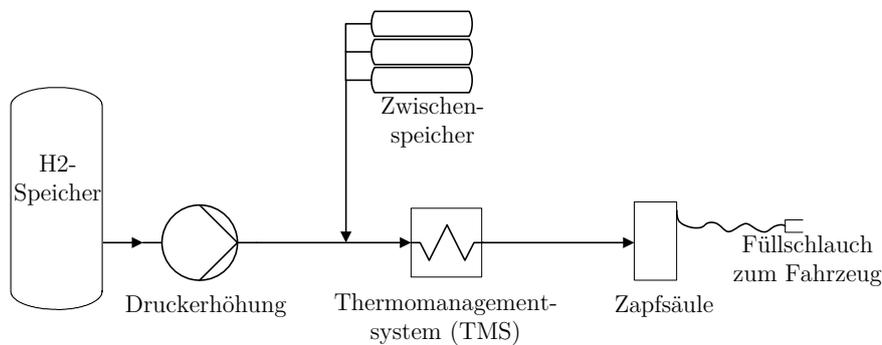


Abbildung 1.2: Verallgemeinertes Schema der Hauptkomponenten einer H₂-Tankstelle

auf dem Weg zur Markteinführung von H₂ als Kraftstoff. Unter Infrastruktur wird die Technologie zur Erzeugung, Distribution und Betankung von H₂ verstanden. Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik.

Bereits seit Jahrzehnten erprobte Technologien sind die großtechnische Erzeugung von H₂ durch Methan-Dampf-Reformierung oder partielle Oxidation und die anschließende Distribution des zentral erzeugten H₂ per Pipeline, 20 MPa-Trailer oder Kryo-Trailer. Neuere Entwicklungen in diesem Bereich sind die zentrale H₂-Gewinnung aus Biomasse und Elektrolyse sowie die Einführung von 50 MPa-Trailern in die Distribution. Die dezentrale Erzeugung von H₂ durch Elektrolyse vor Ort an der Tankstelle ist ebenfalls eine vielversprechende Option.

Das letzte Glied in der Infrastrukturkette und die Verbindung zum Fahrzeug stellt die Betankungstechnologie dar. Die Technik zur Abgabe des H₂ in H₂-Tankstellen an das Fahrzeug besteht im Wesentlichen aus den in Abbildung 1.2 gezeigten Komponenten. Entsprechend dem gewählten Distributionspfad erfolgt die H₂-Speicherung vor Ort gasförmig in 4.5 MPa- oder 20 MPa-Drucktanks oder in flüssiger Form in Kryotanks. Im Schema folgt anschließend die Druckerhöhung in einem Kolben- oder Membrankompressor oder einer Krypumppe. Die beiden erst genannten Optionen werden i. d. R. bei gasförmigem H₂ im Zulauf eingesetzt, die Krypumppe erfordert flüssigen

H₂ im Zulauf. Je nach Anlagentyp wird der verdichtete H₂ in Hochdruckspeichern (HD-Speicher) zwischengespeichert oder direkt der Betankung zugeführt. Abhängig von der zu erfüllenden Spezifikation der Anlage sorgt vor der Abgabe des H₂ an das Fahrzeug ein Thermomanagementsystem (TMS) dafür, dass die H₂-Temperatur an der Zapfsäule definierte Vorgabewerte einhält. Es sei darauf hingewiesen, dass die Ausführungen hier verallgemeinert sind, um einen Überblick über die verbreiteten Technologien zu geben, Abweichungen sind hinsichtlich Aufbau und Komponenten möglich.

Die Vor- und Nachteile sowie die technischen Besonderheiten der jeweiligen Druckerhöhungsart sollen hier nicht im Detail diskutiert werden. Dennoch gelten zur Einordnung folgende zwei grundsätzliche Aussagen:

- Die Distribution von flüssigen H₂ und die Druckerhöhung in einer Kryopumpe hat Vorteile hinsichtlich Energieeffizienz und Distributionskosten, wenn hohe H₂-Verbräuche an der Tankstelle vorliegen. Grund ist die ca. 70-fach höhere Dichte des flüssigen H₂ im Vergleich zur Dichte bei Normbedingungen und die daraus resultierenden Einsparungen bei Trailerfahrten, Speicherbedarf und Kompressionsenergie.
- Die Distribution und Kompression von gasförmigen H₂ ist die bevorzugte Technik bei geringeren Durchsätzen oder wenn der H₂ dezentral gasförmig erzeugt wird. Hauptvorteil ist hier die verlustfreie Speicherung des H₂ in den Drucktanks, wohingegen ein Kryotanks stets geringe Verlustraten in Form von Boil-Off-Gas aufweist.

An vielen Standorten ist der Platzbedarf der Anlagentechnik ein wichtiger Faktor in der wirtschaftlichen und genehmigungsrechtlichen Gesamtbewertung. Zur Veranschaulichung des Speicherbedarfs zeigt Abbildung 1.3 eine Studie für eine Hochdurchsatztankstelle zur Versorgung einer Flotte von ca. 60 Bussen. Gezeigt wird eine Variante mit elektrolytischer Vor-Ort-Erzeugung und Speicherung von gasförmigem H₂ und eine Variante mit flüssiger H₂-Anlieferung und Speicherung. Diese Abbildung dient der Verdeutlichung der Größenordnungen und ist kein konkretes Umsetzungsbeispiel. Die endgültige Ausführung einer solchen Anlage hängt von vielen Einflussfaktoren wie z. B. Vor-Ort-Bedingungen, Leistungsspezifikation usw. ab.

Beim großflächigen Aufbau der beschriebenen Betankungsinfrastruktur für H₂-Fahrzeuge stellt sich folgendes Problem: Ohne eine ausreichende Anzahl an H₂-Fahrzeugen als H₂-Abnehmer ist kein Investor bereit die ausreichend dimensionierte Infrastruktur aufzubauen. Ohne flächendeckende Infrastruktur jedoch werden die Fahrzeughersteller nicht genügend H₂-Fahrzeuge erfolgreich im Markt etablieren können. In einigen Ländern wurden daher Initiativen gegründet, um dieses Problem mit gegenseitiger Unterstützung von Industrie, Wissenschaft und Politik zu lösen. Eine Übersicht der wichtigsten Initiativen mit Angabe der Eckdaten der Programme zeigt Abbildung 1.4.

Sollten die Initiativen wie geplant umgesetzt werden, müssen Betankungstechnologien verfügbar sein, die höchste Ansprüche an Wirtschaftlichkeit, Energieeffizienz und Serienreife erfüllen. In diesem Kontext ist die vorliegende Dissertation zu sehen,

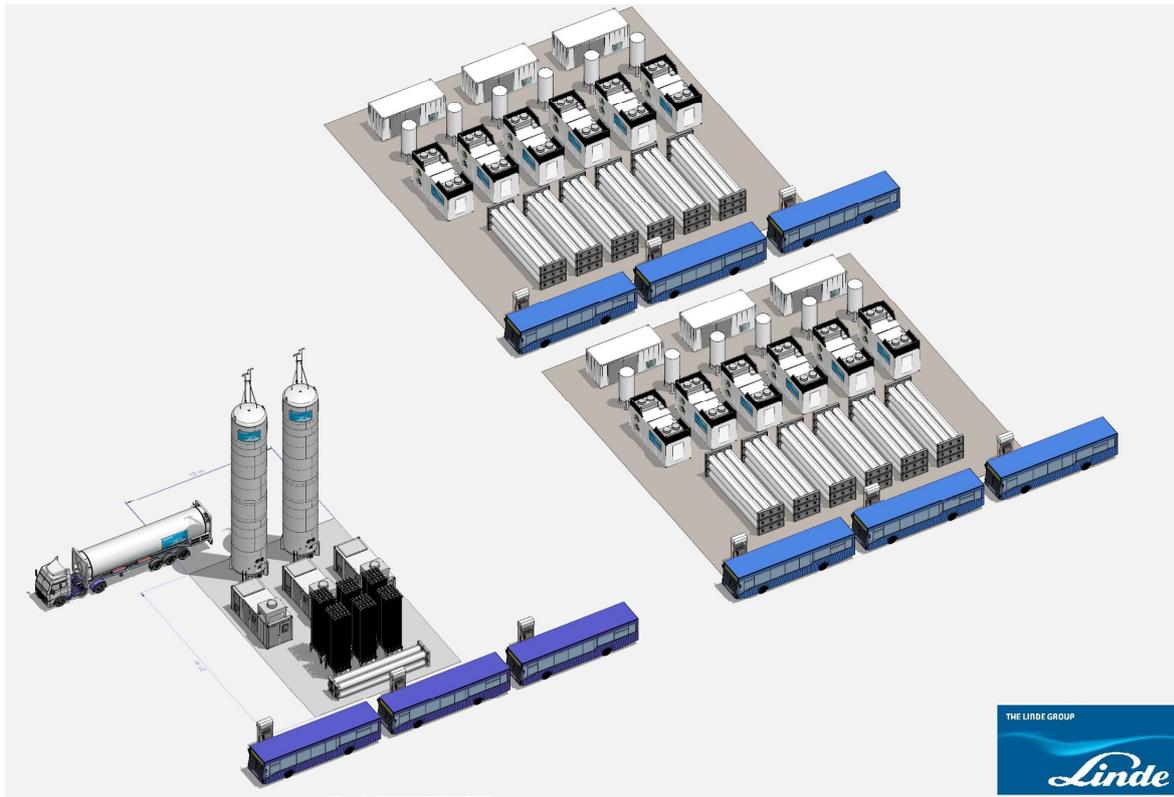


Abbildung 1.3: Studie einer H₂-Tankstelle für 60 Busse mit Flüssigwasserstoffversorgung (linke Darstellung) oder Vor-Ort-Elektrolyse (rechte Darstellung) [4]

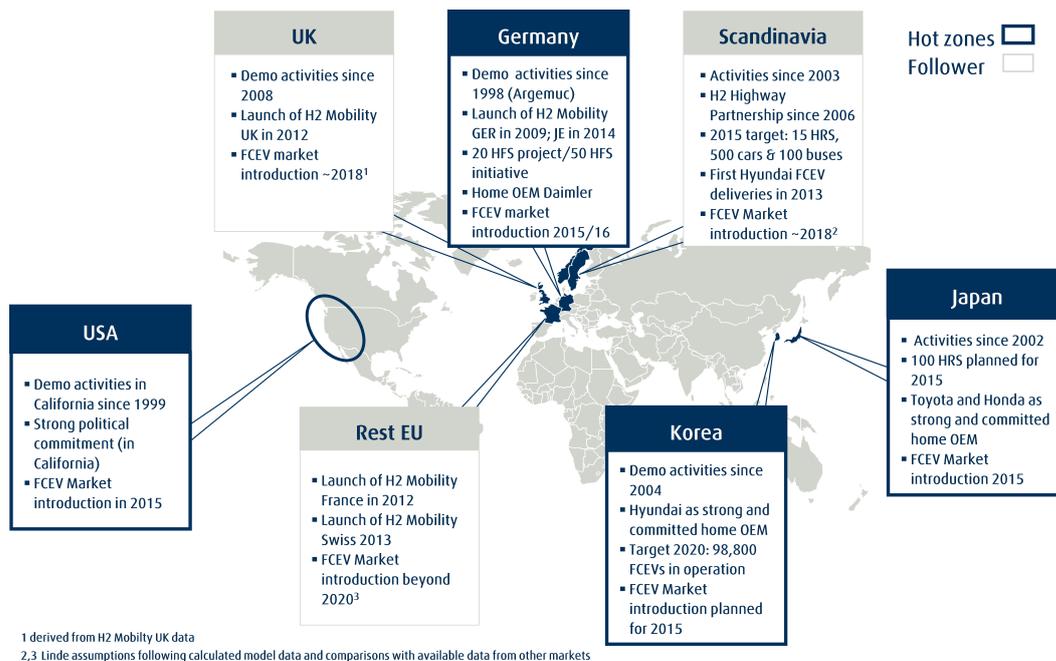


Abbildung 1.4: Übersicht der wichtigsten H₂-Initiativen weltweit [5]

die mithilfe der thermodynamischen Analyse einer H₂-Tankstelle dazu beiträgt, die Betankungstechnologie in den vorgenannten Kriterien weiter zu entwickeln.

Im folgenden Abschnitt wird auf die gesetzten Ziele und Vorgehensweise bei der Erstellung dieser Arbeit eingegangen.

1.2 Ziel und Vorgehensweise

1.2.1 Ziel

Ziel dieser Arbeit ist die thermodynamische Analyse einer H₂-Tankstelle mithilfe einer dynamischen Simulation. Thermodynamische Analyse bedeutet hier, die Zustands- und Prozessgrößen sowie weitere thermodynamische Größen an diskreten Stellen im System H₂-Tankstelle zu simulieren und aus den gewonnenen Erkenntnissen Ansätze für eine Weiterentwicklung der Technologie abzuleiten. Die Zielsetzung beinhaltet folgende Unterziele:

- 1.) **Erstellung eines mathematischen Modells des Systems H₂-Tankstelle**
Das Modell soll u. a. die Temperaturen des H₂ und der mediumberührten Anlagenkomponenten im Betrieb abbilden können. Dazu sollen die theoretischen Grundlagen, die für die mathematische Formulierung der thermodynamischen Zusammenhänge nötig sind, zusammengestellt und beschrieben werden. Eine Herausforderung liegt hierbei in der Berücksichtigung der großen und schnell ablaufenden Druck- und Temperaturänderungen während einer Betankung. Es wird ein objektorientierter Modellierungsansatz gewählt, wobei das Modell alle für den Temperaturverlauf des H₂ relevanten Anlagenteile zu berücksichtigen hat. Auf eine Modellierung von strömungsmechanischen Phänomenen wird verzichtet.
- 2.) **Validierung des Modells mit Messdaten**
An einem Teststand der Gesamtanlage sollen Messergebnisse gewonnen werden, mit denen das aufgestellte Modell im gesamten Druck- und Temperaturbereich validiert wird. Es liegen bisher keine Veröffentlichungen über vergleichbare Messreihen vor, und die Daten sind als einzigartig zu betrachten. Durch die Validierung erhalten die Simulationsergebnisse eine gesteigerte Aussagekraft.
- 3.) **Simulation und thermodynamische Analyse von Anlagenkonzepten**
Die Simulation von Anlagenkonzepten in unterschiedlichen Betriebsszenarien soll die Analyse der komplexen Abhängigkeiten der Anlagenkomponenten untereinander ermöglichen. Aus den gewonnenen Erkenntnissen können Ansätze zur Weiterentwicklungen der Technologie formuliert werden. Im Rahmen des Simulationszyklus können diese Ansätze am Teststand umgesetzt werden und wiederum in die Validierung einfließen. Dabei soll insbesondere ein neuartiges Konzept zur thermischen Konditionierung des H₂ untersucht werden, das zu einer deutlichen Verringerung sowohl der Investitions- und Betriebskosten als auch der Baugröße im Vergleich zum Stand der Technik führen würde.

Im Folgenden wird erläutert, warum für die Erreichung des Ziels „thermodynamische Analyse“ die dynamische Simulation gewählt wird. Nach Bungartz versteht man „unter Simulation den Gesamtkomplex der Vorausberechnung oder des Nachstellens eines bestimmten Szenarios“ [6], wobei die Berechnungen heute fast ausschließlich auf immer leistungsfähigeren Computern ausgeführt werden. Um ein Modell auf dem Computer simulieren zu können, muss es für diesen verständlich, id est mathematisch formuliert, sein. Den Prozess des Aufstellens der mathematischen Gleichungen, die die realen oder vereinfachten physikalischen Prozesse beschreiben, nennt man Modellbildung (siehe Kapitel 3). Da die zu untersuchenden Prozesse einer erheblichen zeitlichen Änderungen unterliegen, muss die Simulation dies berücksichtigen, man bezeichnet eine solche Simulation als dynamisch. Durch die Modellbildung und die Simulation lassen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Ein tiefgehendes Verständnis für die modellierten physikalischen Gesetzmäßigkeiten und inneren Abhängigkeiten des Gesamtprozesses.
- Die Möglichkeit das thermische Verhalten des Systems für verschiedene Anlagenkonfigurationen und Betriebsszenarien am Rechner sowohl schnell als auch kostengünstig zu berechnen und zu analysieren. Die komplexen Wechselwirkungen der einzelnen Systemkomponenten untereinander werden dabei nachvollziehbar.

Man kann also das System thermodynamisch analysieren und die Funktionalität für verschiedene Szenarien überprüfen, ohne hierfür teure Experimente an einem realen Teststand durchzuführen. Damit ist erklärt, warum sich der Autor für eine dynamische Simulation zur Erreichung des oben genannten Ziels entschieden hat.

Im Unterziel 1 erfolgt eine Fokussierung der thermodynamischen Analyse auf die Temperaturen des H_2 und der Anlagenkomponenten. Der Grund hierfür ist folgender: Für H_2 -Tankstellen gelten technische Richtlinien, die unter anderem die Leistungsdaten des Systems definieren. Die wichtigen Leistungsdaten wie die Betankungsdauer, die daraus resultierende Druckrampe, der Massendurchfluss und die H_2 -Temperaturen an der Zapfsäule sind in der Richtlinie SAE TIR J2601, Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles, (SAE J2601) definiert [7]. Diese von der Society of Automotive Engineers (SAE) veröffentlichte Richtlinie ist in Abschnitt 3.1 näher beschrieben.

In den nach Baugruppen aufgeschlüsselten Investitionskosten einer typischen H_2 -Tankstelle nach Abbildung 1.5a macht die Baugruppe Kryopumpe zur Bereitstellung von Massendurchfluss und Druckrampe sowie die Baugruppe TMS zur Einhaltung der H_2 -Temperaturen an der Zapfsäule einen großen Teil der Gesamtkosten aus.

Dieses Bild wiederholt sich bei den typischen Betriebskosten einer H_2 -Tankstelle nach Abbildung 1.5b. Auch hier nehmen die Massenstrom- und Druckbereitstellung sowie das TMS große Kostenblöcke ein.

Es liegt auf der Hand, sich bei weiteren Entwicklungsarbeiten auf die Komponenten des Systems zu konzentrieren, die

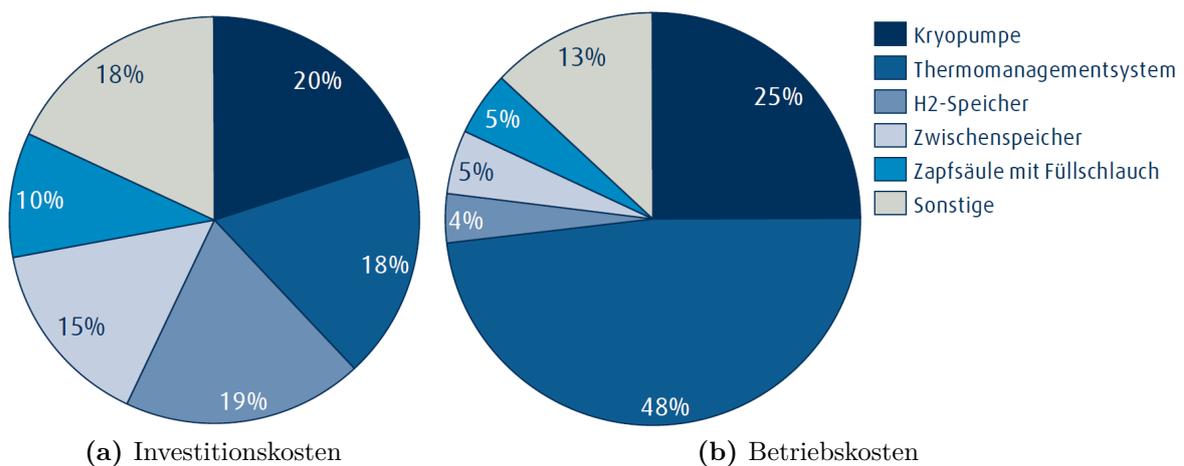


Abbildung 1.5: Typische Aufteilungen der Investitions- und Betriebskosten einer H₂-Tankstelle mit Krypumpentechnologie [8]

- 1.) das größte erwartete Einsparpotential hinsichtlich Investitions- oder Betriebskosten haben,
- 2.) im Verhältnis zum zeitlichen und finanziellen Entwicklungsaufwand die besten Aussichten auf Entwicklungserfolg haben [9].

Es wird festgelegt, dass in dieser Arbeit vor allem das TMS analysiert und verbessert werden soll, da es in beiden Punkten als erfolgversprechend bewertet wird. Das TMS der bestehenden Anlagen besteht aus komplexen Komponenten, die in Abschnitt 5.1 weiter beschrieben werden. Es sollen Konzepte für ein kostengünstigeres und energieeffizienteres TMS mit Hilfe von Simulationen auf ihre Machbarkeit hin untersucht werden. Die Krypumpe wird vorerst nicht im Detail analysiert, da in Punkt 1 ein nur geringes Einsparpotential und in Punkt 2 aufgrund der konstruktiven Komplexität ein unverhältnismäßig hoher Aufwand bei großem Entwicklungsrisiko erwartet wird. Dennoch sollen aus den Ergebnissen der Analyse Vorschläge für verbesserte Anlagenkonzepte erarbeitet werden, die auch die Leistungsdaten der Krypumpe betreffen.

1.2.2 Vorgehensweise

Die Vorgehensweise bei der Modellbildung und Simulation von technischen Systemen ist in einer Vielzahl von Literaturquellen beschrieben; eine Auswahl davon ist in Abschnitt 1.3 zusammengestellt. Oft wird die Gesamtheit der einzelnen Arbeitsschritte einer Simulation als ein Simulationszyklus beschrieben. In Anlehnung an [10] zeigt Abbildung 1.6 den Simulationszyklus für die vorliegende Arbeit.

Die Bezeichnung Zyklus rührt daher, dass die Arbeitsschritte oft mehrfach durchlaufen werden, und je nach neuen Erfordernissen und Erkenntnissen gewisse Aspekte des Zyklus wiederholt bearbeitet werden. Die in Abbildung 1.6 aufgeführten Arbeitsschritte spiegeln sich auch in der Gliederung dieser Arbeit wieder.

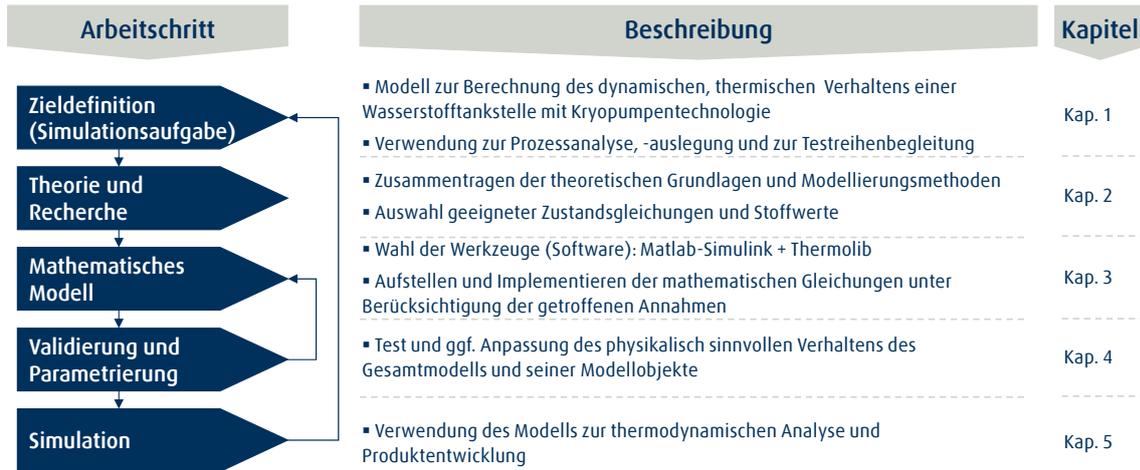


Abbildung 1.6: Arbeitsschritte des Modellierungszyklus nach [10] mit Beschreibung und Kapitelverweis

Zu Beginn der Arbeit steht die Definition der Simulationsaufgabe. Als Synthese der Zielbeschreibung aus dem vorangegangenen Abschnitt wird die Simulationsaufgabe wie folgt formuliert: **Dynamische Simulation der thermodynamischen Zustands- und Prozessgrößen sowie weiterer thermodynamischer Größen für verschiedene Anlagenkonfigurationen und Betriebsszenarien einer H₂-Tankstelle.**

Nach einer Recherche und Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und relevanter Veröffentlichungen in Abschnitt 1.3 erfolgt in Kapitel 2 die Aufbereitung der theoretischen Grundlagen, die für die Modellbildung und Simulation herangezogen werden. Eingangs wird das mathematische Handwerkszeug wie Bilanzgleichungen und Gleichungsarten zur Beschreibung dynamischer Systeme erläutert. In stofflichen Systemen, in denen thermodynamische Prozesse ablaufen, ist weiter die Zustandsberechnung der betrachteten Stoffe von großer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Grundlagen hierzu sowie zwei verschiedene Zustandsgleichungen eingegangen. Neben den thermodynamischen Zustandsgrößen verfügen Stoffe über weitere charakteristische Stoffeigenschaften, die für die Modellbildung relevant sind, wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit und Viskosität. Diese und weitere Werte sind in Abschnitt 2.3 zusammengestellt, wobei auch auf eine Besonderheit des H₂ hinsichtlich seiner Kernspinzustände eingegangen wird. Komplettiert wird Kapitel 2 durch die Beschreibung von Wärmetransportphänomenen sowie deren analytische und numerische Berechnung.

Das mathematische Modell wird in Kapitel 3 aufgebaut. Dabei beruht der gewählte Modellierungsansatz im Wesentlichen auf der Herangehensweise von Franks in [11]. Explizit wird diese Methodik z. B. von Ingham [10] aufgegriffen, findet sich aber in abgewandelter Form in vielen Veröffentlichungen wieder. Kernpunkt des Ansatzes von Franks ist seine Fokussierung auf die Analyse des Modells, also dem Gewinnen von Wissen über das modellierte System.

Nach einer Beschreibung des realen zu modellierenden Prozesses mitsamt Komponenten und Randbedingungen erfolgt die Festlegung vereinfachender und einschränkender Annahmen, die eine mathematische Abbildung des Systems erst ermöglichen. Anschließend werden die Systemkomponenten als Modellobjekte einzeln mathematisch beschrieben.

Ob die Rechnungen ausreichend genaue physikalische Ergebnisse liefern, wird in Kapitel 4 untersucht. Dazu wird ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit der analytischen Lösung und mit realen Messdaten angestellt. Im Sinne des Modellierungszyklus fließen die in diesem Schritt gewonnenen Erkenntnisse wiederum in das mathematische Modell ein. Am Ende dieser Maßnahmen steht ein validiertes Computermodell, mit dem die Simulationsaufgabe bearbeitet werden kann.

Dazu werden im Kapitel 5, ausgehend von der Situation zu Beginn der Arbeit, verschiedene Varianten des Anlagendesigns parametrisiert und simuliert. Die Analyse und Bewertung dieser Varianten erfolgt dabei nicht nur auf Basis der Simulationsergebnisse, sondern auch auf den während der Modellbildung gewonnenen Erkenntnissen über die physikalischen Zusammenhänge. Die Systembetrachtungen führten im Laufe der Arbeiten zu einem neuen Anlagenkonzept, das als Prototyp realisiert wurde. Mit Messreihen an diesem Prototyp erfolgt die Modellvalidierung und der Modellierungszyklus wird wiederum durchlaufen. Das neue Anlagenkonzept wird im Rahmen der weiteren Produktentwicklung auf weiteres Verbesserungspotenzial mithilfe von Simulationen untersucht und neu konzeptioniert. Damit kann gezeigt werden, wie hilfreich das erarbeitete Modell bei der Entwicklung neuer Anlagenkonzepte für H₂-Tankstellen ist.

1.3 Literaturübersicht

Ein Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist der Aufbau eines theoretischen Gerüsts, in dem die Simulationsaufgabe bearbeitet wird. Dabei gilt es ein breites Spektrum an Literaturquellen abzudecken:

- H₂ als Kraftstoff
- Mathematische Modellbildung und dynamische Simulation
- Thermodynamik und Kryotechnologie
- Weitere Veröffentlichungen mit relevanten Inhalten.

Um dem Leser die Möglichkeit zu geben, dieses Gedankengerüst besser zu verstehen, nachzuvollziehen und gegebenenfalls für eigene Arbeiten weiter auszubauen, sind im Folgenden die für die Arbeit wichtigsten Literaturquellen aufgeführt und deren Inhalte kurz erläutert. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Übersicht keinesfalls als abschließend verstanden werden darf. Sie stellt vielmehr eine vom Autor getroffene Auswahl der ihm bekannten und bei der Arbeit hilfreichen Literaturquellen dar.

1.3.1 Wasserstoff als Kraftstoff

Über H_2 als polyvalenten Energieträger existiert eine Vielzahl an Literatur, die das Thema aus technischer, ökologischer sowie ökonomisch-sozialer Perspektive beleuchten. Für einen sich neu mit dem Thema beschäftigenden Interessierten ist es schwierig, aus der Menge an Informationen ein konsistentes, den aktuellen Wissensstand widerspiegelndes Bild zu erhalten. Daher ist in diesem Abschnitt Literatur zusammengestellt, die für Arbeiten im Themenkomplex H_2 als Energieträger hilfreich ist.

Nicht mehr ganz aktuell, aber immer noch einer der umfassendsten Überblicke zum Thema geben Ball et al. in „The Hydrogen Economy“ [12]. Besonders interessant sind hierin die Ausführungen zur Energieeffizienz der unterschiedlichen Kraftstoffnutzungspfade, auf deren Basis die Sinnhaftigkeit der technischen Nutzung von H_2 als Kraftstoff diskutiert wird, was jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein soll.

Einen kompakten und aktuellen Überblick über H_2 als Energieträger für klein- bis großtechnische Anwendungen ist z. B. in [13] zu finden. Die dort gesammelten Beiträge namhafter Vertreter aus Industrie und Wissenschaft geben dem Leser einen Überblick über die in der Industrie erreichten Stand verschiedenster Nutzungsmöglichkeiten von H_2 .

Eine auf die H_2 -Nutzung im Fahrzeug ausgerichtete Abhandlung ist in [14] zu finden. Dort werden auch thermodynamische Aspekte berücksichtigt. So wird, relativ knapp gehalten, eine thermodynamische Analyse einer Infrastruktur für flüssigen H_2 beschrieben, die einige Parallelen zur vorliegenden Arbeit hat. Darüber hinaus ist diese Dissertation besonders für Leser zu empfehlen, die einen umfassenden Überblick über die vergangenen und zukünftigen Herausforderungen von H_2 als Kraftstoff für Fahrzeuge erhalten möchten.

Erwähnenswert sind auch die in regelmäßigen Abständen aktualisierten Well-to-Wheels Reports von CONCAWE, EUCAR und Joint E Research Center; die letzte Version wurde 2014 veröffentlicht [15]. Dort ist ein umfangreiches Zahlenwerk über die Energieeffizienz verschiedenster Kraftstoffnutzungen dokumentiert, das bei der Analyse der H_2 -Nutzung im Allgemeinen und der H_2 -Infrastruktur im speziellen Fall sehr wertvoll ist.

Hervorzuheben ist die Veröffentlichung „Ein Portfolio von Antriebssystemen für Europa: Eine faktenbasierte Analyse“ aus dem Jahr 2010 [16]. In diesem Zusammenhang ist unter Analyse des Portfolios eine holistische Betrachtung sowohl der Kosten und Treibhausgasemissionen verschiedener Treibstoffe als auch der Kosten der jeweiligen Fahrzeuge zu verstehen. Kombiniert wird diese Betrachtung mit verschiedenen Marktdurchdringungs- und Energieerzeugungsszenarien. Die Aussagefähigkeit der Studie stützt sich insbesondere auf geschützte Datensätzen, die eine Reihe von namhaften Industrieunternehmen bereitgestellt haben, darunter Firmen aus den folgenden Branchen:

- Kraftfahrzeuge
- Öl und Gas
- Stromversorgung

- Industriegase
- Windkraftanlagen
- Elektrolyse
- Automobilausrüstung.

Durch diese sehr nah an der industriellen Realität liegenden Datensätze ist die Aussagekraft der Studie als hoch zu bewerten.

1.3.2 Mathematische Modellbildung und dynamische Simulation

Für die Bearbeitung der Simulationsaufgabe ist es wichtig, eine konsistente Vorgehensweise festzulegen. Das Ergebnis dieses Arbeitsschrittes ist im Abschnitt 1.2 beschrieben. Es existieren sehr viele Veröffentlichungen zum Thema Simulation und Modellbildung für Fachgebiete wie Technik, Naturwissenschaften, Soziologie, Wirtschaftswissenschaften usw. Auch nach Eingrenzung des Suchgebietes auf Veröffentlichungen zu thermodynamischen Simulationen ist die Menge an Literatur sehr groß, und es ergibt sich die Schwierigkeit, daraus die für die aktuelle Aufgabe passende Methodik abzuleiten.

Ein empfehlenswerter Weg ist zu den Anfängen der Bildung von thermodynamischen Modellen zurück zu gehen. Die Bücher von Franks [11, 17] aus den Jahren 1967 bzw. 1972 stammen aus einer Zeit, in der sich gerade der Wechsel von analogen Modellierung hin zu digitalen Modellen auf den leistungsfähiger werdenden Computern vollzog. In eine ähnliche Kategorie fällt das Buch „Process Analysis and Simulation“ von Himmelblau und Bischoff aus dem Jahr 1968 [18]. Dadurch, dass die numerische Modellbildung in den vorgenannten Werken noch an Ihren Anfängen steht, erschließt sich bei der Lektüre besonders leicht, wie ein Modell aufgebaut sein muss, welche Regeln dabei zu beachten sind und was sinnvolle Ziele einer Modellierung und Simulation sein können. Von den modernen Büchern zu den Grundlagen der Modellierung ist z. B. [6] empfehlenswert. Geht es um das Erstellen von konkreten mathematischen Gleichungen bieten die Werke [19] und [20] wertvolle Orientierung. Auch in einigen Büchern zur Theorie der Thermodynamik sind Beispiele zur konkreten Formulierung von Modellgleichungen gegeben wie z. B. bei Nellis und Klein [21].

Zum Verständnis der mathematischen Hintergründe numerischer Berechnungen, insbesondere der in Matlab-Simulink verwendeten Lösungsalgorithmen wie das Runge-Kutta-Verfahren, ist z. B. das Buch „Numerische Behandlung gewöhnlicher und partieller Differentialgleichungen“ von Munz [22] oder auch [23] hilfreich.

1.3.3 Thermodynamik und Kryotechnologie

Über die Theorie der Thermodynamik existiert eine Vielzahl von Büchern, die das Thema auf unterschiedliche Art und Weise dem Leser näher zu bringen versuchen. Für die vorliegende Arbeit wurde unter anderem die Bücher von Baehr und Kabelac [24], Incropera [25] und Bird, Stewart und Lightfoot [26] verwendet. Für das Verständnis

der in dieser Arbeit sehr wichtigen Wärmeübertragung sind die Werke von Baehr und Stephan [27] sowie Nellis und Klein [21] zu empfehlen. Was die analytische und numerische Lösung von Wärmeleitungsproblemen angeht sind die Bücher von Carslaw und Jäger [28] sowie von Patankar [29] eine hilfreiche Lektüre.

Als Spezialgebiet innerhalb der Thermodynamik ist die Kryotechnik zu sehen, die sich mit technischen Anwendungen bei Temperaturen unterhalb von ca. 123 K beschäftigt. In der Kryotechnik gelten grundsätzlich die gleichen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wie bei höheren Temperaturen, jedoch sind einige Besonderheiten z. B. bei Anlagenaufbau, Isolation und Messtechnik zu beachten. Einen Überblick über die Kryotechnik im Allgemeinen ist z. B. in [30] zu finden. Auf die Besonderheiten der kryogenen Wärmeübertragung wird z. B. in [31] eingegangen.

Ebenfalls wichtig für die Modellierung von thermodynamischen Systemen ist die Stoffwertberechnung sowie die Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen. Ein Standardwerk in diesem Bereich ist das Buch „Properties of Gases and Liquids“ von Poling et al. [32]. Für weitere Informationen zu den speziellen Veröffentlichungen zum Thema Stoffeigenschaften des H_2 wird auf den entsprechenden Abschnitt 2.3 verwiesen.

1.3.4 Weitere Veröffentlichungen mit relevanten Inhalten

Sehr viele Veröffentlichungen haben die Simulation von dynamischen Systemen zum Inhalt, wobei die Systeme aus den unterschiedlichsten Fachgebieten wie z. B. Ingenieurwissenschaften, Soziologie oder Biologie stammen können. Deutlich weniger Arbeiten sind über die dynamische Simulation von thermodynamischen Prozessen verfasst worden. Häufig stammen diese Arbeiten aus den Themenbereichen Energieerzeugung und -verteilung, Verbrennungsmotoren, chemische Prozessanlagen oder der Wärmeübertragungstechnik. Interessante Arbeiten aus diesen Bereichen, die helfen, einen Überblick über verschiedene Modellierungswege zu bekommen, sind z. B. [33, 34, 35].

Schränkt man den Aufgabenbereich weiter ein auf die thermodynamische Analyse von Technologien zur Nutzung von H_2 als Energieträger, wird die Anzahl der Veröffentlichungen überschaubarer. Zwei große Themengebiete sind dabei die Thermodynamik innerhalb einer Brennstoffzelle und die Thermodynamik bei der Befüllung eines Fahrzeugtanks mit H_2 [36, 37, 38, 39]. Dabei werden sowohl Hochdrucktanks als auch Metallhydridtanks betrachtet. Die Infrastrukturseite, darunter auch die Betankungstechnologie, wird dabei nur selten und falls doch, dann sehr vereinfacht wie z. B. in [40], betrachtet.

Als Arbeit mit sicherlich der höchsten thematischen Ähnlichkeit zur vorliegenden Arbeit ist die im September 2013 veröffentlichte Dissertation von Rothuizen zu sehen [41] (siehe auch [42, 43]). Diese Arbeit beschäftigt sich, im Gegensatz zur vorliegenden, aber nicht mit der kryogenen Druckerhöhung von flüssigem H_2 in einer Kryopumpe, sondern mit der Verdichtung von gasförmigen H_2 mittels eines Kompressors. Ziel ist auch hier mithilfe von Simulationen verschiedene Anlagekonzepte thermodynamisch zu analysieren. Dabei wählt Rothuizen, ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit, eine objektorientierte

Modellierung des Systems H₂-Tankstelle. Als Programmierungsumgebung kommt dabei Dymola zum Einsatz, die Stoffwerte und Zustandsgrößen werden aus einer externen Quelle bezogen und nicht selbst berechnet.

Als thematisch sehr relevant ist auch die Arbeit von Maus aus dem Jahr 2007 einzustufen [44]. Zwar ist Ziel dessen Dissertation die Temperaturerhöhung im Fahrzeugtank bei der H₂-Befüllung zu berechnen. Aber er berücksichtigt bei seinen Berechnungen vereinfacht einen Teil der Betankungstechnologie. Weiter legt Maus, wie auch in der vorliegenden Arbeit geschehen, Wert auf die thermodynamische Zustandsberechnung in dem für seine Arbeit relevanten Temperatur- und Druckbereich. Er greift jedoch auf eine andere Zustandsgleichung nach Benedikt-Webb-Rubin zurück, die zum damaligen Zeitpunkt den Stand der Technik entsprach, mittlerweile jedoch durch die in dieser Arbeit verwendete Zustandsgleichung nach Leachman (L-ZGL) abgelöst wurde [44].

Dem Autor ist keine Arbeit bekannt, die sich mit der Modellierung einer H₂-Tankstelle mit kryogener Druckerhöhung von flüssigen H₂ auf bis zu 90 MPa und Betankung des überkritischen H₂ in ein Fahrzeug nach SAE J2601 in dieser Form beschäftigt. Die Testreihen in Kapitel 4 am realen Tankstellen-Systemen über den gesamten relevanten Druck- und Temperaturbereich können zum aktuellen Zeitpunkt als einzigartig bezeichnet werden. Aus vorherigen und neu erstellten Messungen liegen Datensätze für die Kryopumpe und weitere Systemkomponenten, wie z. B. Luftwärmeübertrager, Mischstelle oder Zapfsäulenzuleitung vor.

Die Firma Air Products gibt an, über eine Kryopumpe mit Enddrücken bis zu 70 MPa zu verfügen, detaillierte Informationen über Testreihen oder ähnliches sind darüber jedoch nicht veröffentlicht [45]. Für Drücke bis ca. 35 MPa gibt es weitere Kryopumpenhersteller, doch auch zu deren Systemen sind keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit ähnlichem Inhalt bekannt.

Was die sogenannte Kryo-Druck-Speicherung betrifft, also die Speicherung von tiefkalten Gasen in speziellen Druckbehältern bei Drücken bis 35 MPa, liegen einige interessante Veröffentlichungen vor [46, 47]. Eine Arbeit, die sich mit der Verdichtung von flüssigen H₂ zur Einspritzung mit 30 MPa in einen Verbrennungsmotor eines Fahrzeugs beschäftigt und daher einige interessante Anhaltspunkte gibt, ist die Arbeit von Eichner [48].

Nach dieser Literaturübersicht folgt im nächsten Kapitel die Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen für die Modellbildung und Simulation.

2 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die thermodynamischen Grundlagen zusammengefasst, die für eine zielorientierte Modellbildung des untersuchten Systems nötig sind. Da bisher keine vergleichbare Modellierung einer Wasserstofftankstelle mit kryogenem Hochdruckwasserstoff bekannt ist, wird Wert darauf gelegt, die relevante Theorie umfassend zu beschreiben, um eine Grundlage für diese und zukünftige Arbeiten zu schaffen.

Im Allgemeinen beruht die Formulierung von Modellen für Systeme auf den Erhaltungssätzen und daraus ableitbaren Bilanzgleichungen sowie auf der Bestimmung der Systemzustände und der Zustandsänderungen [19]. Zu Beginn dieses Kapitels wird daher auf die Bilanzgleichungen und die zugrundeliegenden Hauptsätze der Thermodynamik eingegangen.

Anschließend wird die Bestimmung der Systemzustände erläutert. Will man ein ausagefähiges thermodynamisches Modell erstellen, muss man die thermodynamischen Zustandsgrößen, wie z. B. Temperatur, Druck, Enthalpie eines stofflichen Systems berechnen können. Diese Größen sind durch die thermische und die kalorische Zustandsgleichung beschreibbar und über die Fundamentalgleichungen miteinander verknüpft [24].

Weiter werden Berechnungswege hergeleitet, wie Zustandsgrößen über Zustandsgleichungen im Modell berechnet werden. Zudem wird auf für die Modellbildung relevante Stoffeigenschaften wie z. B. Viskosität und Wärmeleitfähigkeit eingegangen.

Abschließend wird in Abschnitt 2.4 beschrieben, wie sich Wärmeübertragungsphänomene im betrachteten System berechnen lassen. Die Prozessgröße Wärmestrom beeinflusst maßgeblich das thermische Systemverhalten, dessen Analyse das Ziel der vorliegenden Arbeit ist.

Weiter sei festgelegt, dass in dieser Arbeit weitgehend mit spezifischen Größen, d. h. mit durch die Stoffmasse m geteilten Zustands- und Prozessgrößen gearbeitet wird. Dies ist für den vorliegenden Fall eines Einstoffsystems ohne chemische Reaktionen eine zweckmäßige Festlegung.

2.1 Bilanzgleichungen

Die allgemeine Struktur einer Bilanzgleichung zur Bilanzierung der Größe X lautet [49]

$$dX = \sum_{k=1}^n dX_k^{SG} + dX^Q, \quad (2.1)$$

mit k verschiedenen Transporten dX_k^{SG} über die Systemgrenzen (SG) und dX^Q als Quellterm, der die im System gebildete oder vernichtete Menge der Bilanzgröße beschreibt. Es wird folgende Vorzeichenkonvention vereinbart:

- Alle Transportgrößen dX_k^{SG} , die dem Kontrollraum über die Systemgrenzen zufließen, besitzen ein positives Vorzeichen.
- Alle Transportgrößen dX_k^{SG} , die aus dem Kontrollraum über die Systemgrenzen abfließen, besitzen ein negatives Vorzeichen.

Die im Abschnitt 1.2 beschriebene Simulationsaufgabe richtet den Fokus der Simulation auf das thermische Verhalten, also der Systemtemperaturen. Zur Berechnung dieser Temperaturen ist das Aufstellen von Massenbilanzen und Energiebilanzen nötig, was in den nachfolgenden Abschnitten erläutert wird. Impuls- und Entropiebilanzen werden in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

2.1.1 Massenbilanz

In einem offenen System entspricht die Änderung der Gesamtmasse der Differenz aus den zugeführten und abgeführten Massen. Gemäß vorstehender Gleichung (2.1) ergibt sich die Massenbilanz eines offenen Einkomponentensystems aus

$$dm = dm_{zu} - dm_{ab}. \quad (2.2)$$

Dabei gilt für die abgeführten Massen $dm_{ab} > 0$, was eine Ausnahme zur der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Vorzeichenkonvention darstellt. Im stationären Fall, d. h. wenn keine Masse im System gespeichert wird, gilt weiter $dm = 0$, so dass $dm_{zu} = dm_{ab}$ ist [49].

2.1.2 Energiebilanz

Die extensive Zustandsgröße Energie E eines thermodynamischen Systems setzt sich aus der kinetischen Energie E_{kin} , der potentiellen Energie E_{pot} und der inneren Energie U zusammen:

$$E = U + E_{kin} + E_{pot} = m \left(u + \frac{w^2}{2} + g z \right). \quad (2.3)$$

Das Prinzip der Energieerhaltung aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich wie folgt formulieren:

„Die Systemenergie eines Systems ändert sich nur durch Zu- oder Abfuhr von Energie über die Systemgrenzen“ [49].

Dieser Energieaustausch kann in Form von Wärme, Arbeit und an Materietransport gebundene Energie erfolgen. Für ein offenes Einkomponentensystem mit Wärme- und Arbeitszufuhr lässt sich die Energiebilanz wie in Abbildung 2.1 darstellen. Aus der

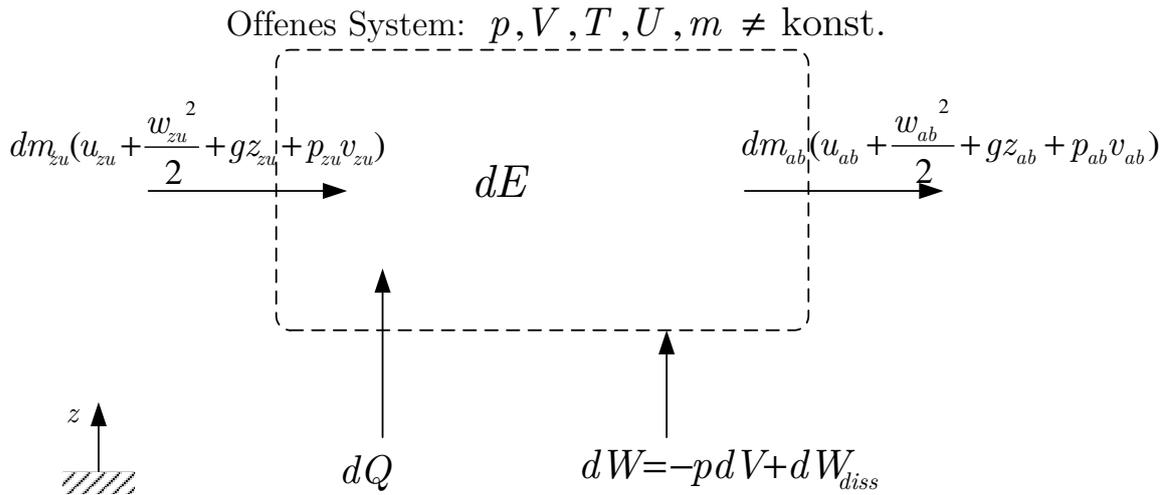


Abbildung 2.1: Offenes instationäres Einkomponentensystem mit Wärme- und Arbeitszufuhr sowie Stoffzufuhr und -abfuhr

allgemeinen Bilanzgleichung lässt sich für die Bilanzierungsgröße Energie E folgende Gleichung aufstellen:

$$dE = dQ + dW + dm_{zu} \left(u_{zu} + \frac{w_{zu}^2}{2} + g z_{zu} + p_{zu} v_{zu} \right) - dm_{ab} \left(u_{ab} + \frac{w_{ab}^2}{2} + g z_{ab} + p_{ab} v_{ab} \right). \quad (2.4)$$

In den in dieser Arbeit untersuchten System können, wie in der Verfahrenstechnik üblich, die Änderungen der kinetischen und der potentiellen Energien vernachlässigt werden, so dass in Gleichung (2.3) und (2.4) diese Terme entfallen. Somit ergibt sich im Folgenden eine Energieänderung des Systems lediglich über eine Änderung der inneren Energie U und Gleichung (2.4) vereinfacht sich zu

$$dE = dU = dQ + dW + dm_{zu} (u_{zu} + p_{zu} v_{zu}) - dm_{ab} (u_{ab} + p_{ab} v_{ab}). \quad (2.5)$$

Mit der Definition der spezifischen Enthalpie $h = u + p v$ kann vorstehender Zusammenhang wie folgt geschrieben werden:

$$dU = dQ + dW + dm_{zu} h_{zu} - dm_{ab} h_{ab}. \quad (2.6)$$

Die über die Systemgrenze zugeführte Arbeit dW soll hier nur Volumenänderungsarbeit und dissipierte Arbeit berücksichtigen:

$$dW = -pdV + dW_{diss}. \quad (2.7)$$

Andere Arbeitsformen wie Wellenarbeit, elektrische oder magnetische Arbeit sind in der vorliegenden Arbeit nicht relevant.

Für die Berechnung der rechtsseitigen Größen in Gleichung (2.6) werden im Folgenden geeignete Rechenwege definiert. Für die Bestimmung der spezifischen Enthalpie h gilt es die thermische und kalorische Zustandsgleichungen zu definieren und zueinander in Bezug zu setzen. Danach werden geeignete Formeln zur Berechnung der übertragenen Wärme Q vorgestellt.

2.2 Thermodynamische Zustandsgrößen

Zur Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Stoffen werden sogenannte Zustandsgleichungen herangezogen. Prinzipiell lassen sich damit die thermodynamischen Zustandsgrößen in allen Aggregatzuständen eines Stoffes bestimmen. Der Prozess der kryogenen Hochdruckbetankung von Wasserstoff läuft in sehr weiten Druck- und Temperaturbereichen ab, was die Wahl einer Zustandsgleichung nötig macht, die für diese Bereiche akkurate Ergebnisse liefert. Festlegungsgemäß werden nur einphasige, überkritische Zustände betrachtet.

2.2.1 Druck-Volumen-Temperatur Korrelationen

Die thermische Zustandsgleichung $f(p, v, T) = 0$ wird meist in der sogenannten druckexpliziten oder volumenexpliziten Form dargestellt:

$$p = p(V, T, m) \quad (2.8)$$

und

$$V = V(p, T, m). \quad (2.9)$$

Durch Einführen des spezifischen Volumens $v = \frac{V}{m}$ kann man für jede beliebige Masse obige Gleichungen formulieren als

$$p = p(v, T) \quad (2.10)$$

$$v = v(p, T). \quad (2.11)$$

Nach der Modellvorstellung des idealen Gasgesetzes wirken in der idealen Gasphase keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zwischen den Gasteilchen und alle Stöße sind ideal. Das bedeutet auch, dass sich ein ideales Gas nicht verflüssigen lässt. In massenspezifischer Schreibweise wird das ideale Gasgesetz formuliert als

$$p v = R T. \quad (2.12)$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist nur für Gase bei sehr kleinen Dichten, also bei niedrigen Drücken und relativ hohen Temperaturen eine hinreichend genaue Näherung der thermodynamischen Eigenschaften.

Bei höheren Drücken, niedrigeren Temperaturen oder Phasenwechseln muss das reale Gasverhalten berücksichtigt werden. Für reale Gase und Flüssigkeiten wird das ideale Gasgesetz um Z als stoffspezifischen Kompressibilitäts- oder Realgasfaktor erweitert:

$$p v = R T Z . \quad (2.13)$$

Umgestellt nach Z ergibt sich

$$Z = \frac{p v}{R T} . \quad (2.14)$$

Gleichung (2.13) ist also eine zweiparametrische Korrelation aus Druck, Volumen und Temperatur von reinen Gasen und Flüssigkeiten, wobei Z die Abweichung des Verhaltens des realen Gases vom idealen Gas beschreibt. Dabei lässt sich aber kein allgemein gültiger, physikalischer Zusammenhang $f(p, v, T)$ bestimmen, sondern es muss hierzu auf statistische, empirische Methoden oder Mischformen davon zurückgegriffen werden. Im Laufe der Zeit wurden eine Vielzahl von funktionalen Zusammenhängen für die thermische Zustandsgleichung vorgeschlagen, die sich für verschiedene Anwendungsfälle unterschiedlich gut eignen. Im Abschnitt 2.2.3 werden zwei in Betracht kommende Formulierungen der Zustandsgleichung erläutert und anschließend hinsichtlich ihrer Eignung für die vorliegende Simulationaufgabe bewertet.

2.2.2 Innere Energie, Enthalpie und Entropie

Innere Energie und Enthalpie

Die Zustandsgröße spezifische innere Energie u lässt sich aus den Zustandsgrößen spezifisches Volumen v und Temperatur T darstellen. Für die spezifische innere Energie u schreibt man

$$u = u(v, T) . \quad (2.15)$$

Für die spezifische Enthalpie h , definiert als $h = u + p v$, folgt aus der thermischen Zustandsgleichung in der Form $v = v(p, T)$ die funktionale Abhängigkeit

$$h = h(p, T) . \quad (2.16)$$

Die differentielle Form der obigen Zusammenhänge für u und h bezeichnet man als kalorische Zustandsgleichungen:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (2.17)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.18)$$

Die partiellen Ableitungen bei konstanten spezifischen Volummen bzw. konstantem Druck werden als spezifische Wärmekapazitäten bezeichnet:

$$c_v(v, T) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (2.19)$$

$$c_p(p, T) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (2.20)$$

Durch Koeffizientenvergleich von (2.17) und (2.18) mit den Fundamentalgleichungen und unter Einbezug der Maxwell-Beziehungen, wie im nachfolgenden Abschnitt erläutert, ergibt sich folgende Form [49]:

$$du = c_v(v, T) dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (2.21)$$

$$dh = c_p(p, T) dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (2.22)$$

Für ideale Gase können die zweiten Terme der rechten Seiten mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung $pv = RT$ ersetzt werden. Es ergibt sich

$$v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v - T \frac{R}{p} = 0 \quad (2.23)$$

und

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = T \frac{R}{v} - p = 0. \quad (2.24)$$

Somit gilt für ideale Gase, dass die spezifische Enthalpie h und spezifische innere Energie u nur von der Temperatur abhängig sind:

$$dh^{id} = c_p^{id}(T) dT \quad (2.25)$$

$$du^{id} = c_v^{id}(T) dT. \quad (2.26)$$

Die beiden Gleichungen gelten nur für den Zustand des idealen Gases beim Druck p^{id} , bei dem die spezifischen Wärmekapazitäten nur noch von der Temperatur abhängen. Der Zustand des idealen Gas beim Druck p^{id} wird in thermodynamischen Berechnungen

oft als rechnerischer Bezugspunkt herangezogen. Dies ist von besonderer Bedeutung bei den Erläuterungen der im Modell verwendeten Berechnungsmethoden in Abschnitt 2.2.3, wenn für von p^{id} abweichende Drücke das reale Gasverhalten berücksichtigt werden muss.

Entropie, freie Energie und freie Enthalpie

Durch die Einführung der Zustandsgröße Entropie S werden Aussagen darüber möglich, in welche Richtung Zustandsänderungen ablaufen können und bis zu welchem Grad sich die Energieformen ineinander umwandeln lassen. Für die spezifische Entropie s eines offenen Systems und unter Annahme von ausschließlich reversiblen Zustandsänderungen gilt

$$ds = \frac{dQ}{T} + dm_{zu} s_{zu} - dm_{ab} s_{ab} . \quad (2.27)$$

Alle in der Energiebilanz des ersten Hauptsatzes genannten Prozessgrößen tragen zu einer Änderung der Zustandsgrößen spezifisches Volumen v und spezifische Entropie s bei (siehe Abschnitt 2.1.2 und [50]).

Somit gilt für ein geschlossenes Einkomponentensystem

$$u = u(s, v) . \quad (2.28)$$

In differentieller Form ergibt sich die Fundamentalgleichung

$$du = T ds - p dv . \quad (2.29)$$

Als vollständiges Differential schreibt man

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv . \quad (2.30)$$

Mit $h = u + p v$ und damit $du = dh - p dv - v dp$ ergibt sich aus Gleichung (2.29)

$$dh = T ds + v dp , \quad (2.31)$$

so dass folgt

$$h = h(s, p) . \quad (2.32)$$

Die Gleichungen (2.29) und (2.31) ergeben umgestellt nach der spezifischen Entropie s

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p dv}{T} \quad (2.33)$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v dp}{T}. \quad (2.34)$$

Durch Einführen der spezifischen Helmholtzschen freien Energie a und der spezifischen Gibbschen freien Enthalpie g mit

$$a = u - T s \quad (2.35)$$

$$g = h - T s = u + p v - T s = a + p v \quad (2.36)$$

lassen sich folgende zwei ebenfalls als Fundamentalgleichungen bezeichnete Zusammenhänge herleiten:

$$da = -s dT - p dv \quad (2.37)$$

$$dg = -s dT + v dp. \quad (2.38)$$

Durch die Verknüpfung der kalorischen Zustandsgleichungen für u bzw. h mit den Fundamentalgleichungen für a bzw. g wird erreicht, dass die spezifische Entropie s in Gleichung (2.37) und (2.38) nicht mehr als unabhängige Variable auftritt:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T dv \quad (2.39)$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.40)$$

Über einen Koeffizientenvergleich mit Gleichung (2.37) und (2.38) erhält man somit

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = -s \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = -p \quad (2.41)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v. \quad (2.42)$$

Die Fundamentalgleichungen, die mittels Koeffizientenvergleich hergeleiteten Zusammenhänge zwischen den Ableitungen der Fundamentalgleichungen und den Zustandsgrößen, sowie die daraus resultierenden Maxwell-Beziehungen zeigt Tabelle 2.1.

Wozu sind diese Zusammenhänge nützlich in Hinblick auf die Zustandsberechnung? Zum Einen zeigt Gleichung (2.41), dass aus der Ableitung der spezifischen freien Energie a direkt andere Zustandsgrößen berechnet werden können. Die in Abschnitt 2.2.3.2 vorgestellte Zustandsgleichung baut darauf auf.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung von Fundamentalgleichungen, abgeleiteten Zustandsgrößen und Maxwell-Beziehungen [50]

spezifische Größe	Differential	abgeleitete Zustandsgrößen		Maxwell-Beziehungen
Innere Energie	$du = T ds - p dv$	$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$
Enthalpie	$dh = T ds + v dp$	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$	$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$
Freie Energie	$da = -s dT - p dv$	$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s$	$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p$	$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$
Freie Enthalpie	$dg = -s dT + v dp$	$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$	$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v$	$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

Zum Anderen sind die Fundamentalgleichungen $a = f(T, v)$ und $g = g(T, p)$, deren Ableitungen sowie die darauf basierenden Maxwell-Beziehungen sehr nützlich für die Eliminierung der messtechnisch nicht direkt erfassbaren Größen u bzw. h bei der Herleitung von Gleichung (2.21) bzw. (2.22) im vorhergehenden Textabschnitt. Setzt man nun diese Gleichungen in Gleichung (2.33) bzw. (2.34) ein, so erhält man

$$ds = c_v(v, T) \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad (2.43)$$

$$ds = c_p(p, T) - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (2.44)$$

Diese Gleichungen gelten für reale Gase und sind bei Kenntnis der messtechnisch direkt erfassbaren Größen T und p berechenbar.

Berechnung der Absolutwerte der spezifischen Enthalpie

Die Differenz der spezifischen Enthalpien an zwei Zustandspunkten 1 und 2 ergibt sich gemäß Gleichung (2.22) zu

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(p, T) dT + \int_1^2 \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp. \quad (2.45)$$

Möchte man den Absolutwert der Enthalpie an Zustandspunkt 2 berechnen, lässt man die Integration anstatt an Zustandspunkt 1 von einem Bezugspunkt 0 mit den Standardwerten $p^0 = 0.1013 \text{ MPa}$ und $T^0 = 298.15 \text{ K}$ beginnen. Für diesen Bezugszustand ist für viele Stoffe die sogenannte spezifische Standardbildungsenthalpie Δh_B^0 bekannt. Für Wasserstoff gilt willkürlich, aber zweckmäßig, da es sich um ein chemisches Element

in seiner stabilsten Form handelt, $\Delta h_B^0 = 0$. Somit ergibt sich als Berechnungsformel für den Absolutwert der Enthalpie

$$\begin{aligned} h(p, T) &= \Delta h_B^0 + \int_{p^0}^{p^{id}} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_{T^0} dp \\ &+ \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT + \int_{p^{id}}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_T dp. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Dabei wird das mittlere Integral

$$\Delta h_T(T) = \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT \quad (2.47)$$

oft auch als Temperaturkorrektur bezeichnet. Verwendet man Gleichung (2.46) für die Berechnung der Enthalpie h^{id} eines idealen Gas, so ergibt sich mit $p = p^{id}$

$$h^{id}(T) = \Delta h_B^0 + \int_{p^0}^{p^{id}} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_{T^0} + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT. \quad (2.48)$$

Berechnet man nun die Differenz der Gleichungen (2.46) und (2.48), so erhält man den sogenannten Realanteil der spezifischen Enthalpie für den Zustand p und T . Eine andere Bezeichnung hierfür ist der sogenannte Druckkorrektor $\Delta h_p(p, T)$:

$$h(p, T) - h^{id}(T) = \Delta h_p(p, T) = \int_{p^{id}}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (2.49)$$

Unter der Annahme, dass $p^0 \approx p^{id}$ ist, kann Gleichung (2.46) vereinfacht werden zu

$$h(p, T) = \Delta h_B^0 + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT + \int_{p^0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (2.50)$$

Auf der rechten Seite stellen der mittlere und der rechte Term den Temperatur- bzw. Druckkorrektor, wie oben definiert, dar. Somit berechnet sich die spezifische Enthalpie nach

$$h(p, T) = h^{id}(T) + \Delta h_p(p, T) = \Delta h_B^0 + \Delta h_T(T) + \Delta h_p(p, T) \quad (2.51)$$

$$h(p, T) = \Delta h_B^0 + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT + \int_{p^0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (2.52)$$

Berechnung der Absolutwerte der spezifischen Entropie

Wie schon bei der Berechnung der spezifischen Enthalpie h geschehen, gilt es auch hier einen Bezugspunkt zu wählen, der zweckmäßig für beide Berechnungen identisch gewählt wird: $p^0 = 0.1013 \text{ MPa}$ und $T^0 = 298.15 \text{ K}$. Die spezifische Entropie s einer Komponente bei diesen Bedingungen wird spezifische Standardentropie s^0 genannt. So ergibt sich aus Gleichung (2.44)

$$s(p, T) = s^0 - \int_{p^0}^{p^{id}} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_{T^0} dp + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) \frac{dT}{T} - \int_{p^{id}}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_T dp. \quad (2.53)$$

Der Realanteil der spezifischen Enthalpie wird berechnet aus

$$s(p, T) - s^{id}(p, T) = - \int_{p^{id}}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp. \quad (2.54)$$

Somit ergibt sich

$$s(p, T) = s^0 - \int_{p^0}^{p^{id}} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_{T^0} dp + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) \frac{dT}{T} - \int_{p^{id}}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_T dp. \quad (2.55)$$

Die Berechnung sowohl der spezifischen Enthalpie h als auch der spezifischen Entropie s beruht damit auf der indirekt messbaren spezifischen, isobaren Wärmekapazität des idealen Gases c_p^{id} sowie dem Druck p und dem spezifischen Volumen v . Die beiden zuletzt genannten Größen sind wiederum über die thermischen Zustandsgleichung $f(p, v, T)$ aus Abschnitt 2.2.1 verknüpft.

2.2.3 Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Wasserstoff

Für die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen wird eine Zustandsgleichung benötigt. Da der zu simulierende Prozess der kryogenen H_2 -Betankung sich über weite Druck- und Temperaturbereiche erstreckt, sollte eine Gleichung verwendet werden, die ausreichend genaue Ergebnisse für diesen Bereich liefert.

In Abschnitt 2.3.1 wird beschrieben, dass H_2 als sogenannter ortho- H_2 (o- H_2), para- H_2 (p- H_2) oder als Gemisch von o- H_2 und p- H_2 vorliegen kann. Je nach Druck und Temperatur stellt sich ein Gleichgewichts-Gemisch der beiden Typen ein. Bei Normalbedingungen liegt ein Verhältnis von 75 % o- H_2 und 25 % p- H_2 vor. Dieses Gemisch

wird als normal-Wasserstoff (n-H₂) bezeichnet. Da sich die physikalischen Eigenschaften unterscheiden können, ist die vorliegende H₂-Zusammensetzung in der Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen gegebenenfalls zu berücksichtigen.

Sakoda et al. [51] geben einen umfassenden Überblick über gebräuchliche Zustandsgleichungen für die Zustandsberechnung von Wasserstoff und kommen zu dem Schluss, dass die von Leachman 2009 in [52] veröffentlichte Zustandsgleichung für o-H₂, p-H₂ und n-H₂ aufgrund ihrer Genauigkeit und Vielseitigkeit zu empfehlen ist und vermutlich die etablierte Zustandsgleichung von Younglove [53] verdrängen wird. Die Zustandsgleichung nach Leachman (L-ZGL) basiert auf der Helmholtzschen freien Energie und gilt für Temperaturbereiche von 14 K bis 1000 K und Drücke bis 2000 MPa [52]. Für die theoretischen Hintergründe zur Helmholtzschen freien Energie und deren Zusammenhang mit anderen thermodynamischen Zustandsgrößen sei auf Abschnitt 2.2.2 verwiesen. Erläuterungen zur mathematischen und thermodynamischen Hintergründe der Erstellung und Verwendung von Zustandsgleichungen nach der Helmholtzschen freien Energie wird auf spezielle Veröffentlichungen zum Thema verwiesen (z. B. [54, 55, 56, 57]).

Der Autor hat die L-ZGL für p-H₂ und n-H₂ in Matlab-Simulink programmiert. Als Referenz für die Bewertung der Rechengenauigkeit des Programms wird die international anerkannte Online-Datenbank des US-amerikanischen National Institut of Standards and Technology, im weiteren Text NIST-Referenz genannt, verwendet [58]. Ausgewählte Rechenergebnisse werden zudem mit Berechnungen nach der im Simulink-Paket Thermolib enthaltenen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson (PR-ZGL) und der Zustandsgleichung des idealen Gases verglichen.

2.2.3.1 Zustandsgleichung nach Peng-Robinson

In dieser Arbeit wird zu Vergleichszwecken die in der Praxis weit verbreitete, druckexplizite kubische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson verwendet (PR-ZGL). Sie beruht auf der van-der-Waalschen Zustandsgleichung. In dieser ist die Zustandsgleichung des idealen Gases mit Korrekturgliedern beim Druck und beim Volumen kombiniert [49, 50, 59]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (2.56)$$

mit

$$\begin{aligned} a(T) &= \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T) & b &= \frac{0.0778 RT_c}{p_c} \\ \alpha(T) &= \left[1 + \kappa (1 - T_r^{0.5})\right]^2 & T_r &= \frac{T}{T_c} \\ \kappa &= 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2. \end{aligned}$$

Für die Berechnung des Pitzer-Faktors ω wird auf die angegebenen Literaturquellen verwiesen. Aus obiger Schreibweise der PR-ZGL kann p aus den bekannten Größen

$v = \frac{1}{\rho}$ und T berechnet werden. Jedoch wird im Modell in der Regel die Berechnung von v aus dem bekannten Variablenpaar (p, T) gefordert. Hier verfährt man folgendermaßen: Die PR-ZGL und die allgemeine Zustandsgleichung für ein reales Gas (2.13) lassen sich zusammenfassen zu einem Polynom der Form [60, 61]

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.57)$$

mit

$$A = \frac{a(T)p}{R^2 T^2} \quad \text{und} \quad B = \frac{bp}{RT}.$$

Bei bekannten p und T und berechnetem Z lässt sich so das spezifische Volumen v berechnen mit

$$v = \frac{ZRT}{p}. \quad (2.58)$$

Z kann hierbei iterativ über das Newton-Verfahren berechnet werden [61]. Matlab-Simulink bietet mit der `root`-Funktion eine komfortable Variante zur Lösung der Polynomgleichung.

Kyle gibt [61] eine Anleitung für die zweckmäßige Einbeziehung der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson nach Gleichung (2.56) in die vorstehenden Berechnungsformeln für die spezifische Enthalpie h und spezifische Entropie s .

Die so aufgestellten Gleichungen beziehen sich auf den Referenzwert der Enthalpie, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben:

$$h^{id} = \Delta h_B^0 + \int_{T^0}^T c_p^{id}(T) dT. \quad (2.59)$$

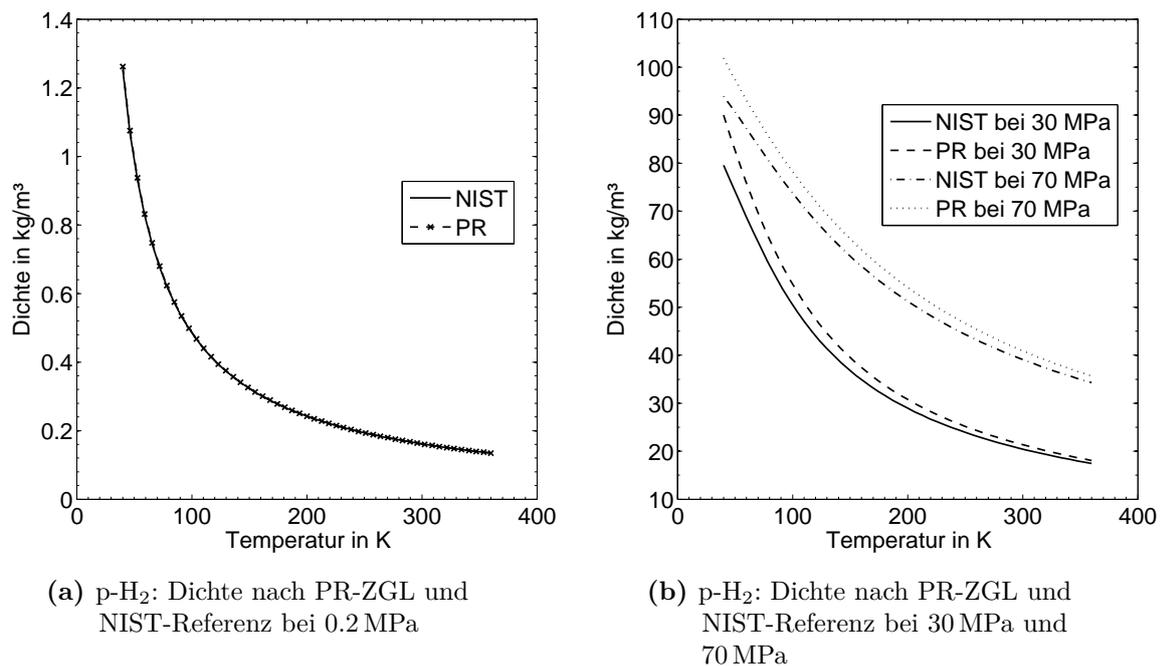
Für die Berechnung des thermodynamischen Verhaltens realer Gase ist diese Gleichung standardmäßig im verwendeten Simulink-Paket Thermolib hinterlegt [59, 61]:

$$h - h^{id} = RT_c \left[2.078 (1 + \kappa) \sqrt{\alpha} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) - T_r (Z - 1) \right] \quad (2.60)$$

$$s - s^{id} = R \left[2.078 \kappa \left(\frac{1 + \kappa}{\sqrt{T_r}} - \kappa \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) - \ln(Z - B) \right]. \quad (2.61)$$

Um die Eignung der obigen Zustandsberechnungen für die vorliegende Simulationsaufgabe zu bewerten, werden die Ergebnisse der Berechnungen mit den Referenzwerten aus der NIST-Referenz verglichen. Abbildung 2.2 zeigt die berechneten Dichten von p-H₂ nach der PR-ZGL und die Werte der NIST-Referenz bei 0.2 MPa, 30 MPa, 70 MPa..

Man erkennt, dass im Niedertemperaturbereich und bei hohen Drücken Abweichungen auftreten. Für die vorliegende Simulationsaufgabe wird diese Abweichung als zu hoch



(a) p-H₂: Dichte nach PR-ZGL und NIST-Referenz bei 0.2 MPa

(b) p-H₂: Dichte nach PR-ZGL und NIST-Referenz bei 30 MPa und 70 MPa

Abbildung 2.2: Vergleich der eigenen Dichteberechnungen nach PR-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken

bewertet. Auf weitere Vergleiche der Enthalpie- und Entropieberechnungen gemäß den Gleichungen (2.60) und (2.61) wird verzichtet, da bereits die Dichteberechnung nicht geeignet für die Simulationenaufgabe ist.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Implementierung der Zustandsgleichung nach Leachman eingegangen.

2.2.3.2 Zustandsgleichung nach Leachman

Im Jahr 2009 veröffentlichten Leachman et al. eine Zustandsgleichung für o-H₂, p-H₂ und n-H₂, die explizit für die spezifische Helmholtzsche freie Energie a als Funktion von Temperatur und Dichte $a(T, \rho)$ formuliert ist [52]. Wie im Abschnitt 2.2.2 erläutert, hat diese Art der Formulierung in der praktischen Anwendung den Vorteil, dass sich aus der Helmholtzschenden freien Energie a alle thermodynamischen Eigenschaften ohne Iteration berechnen lassen. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Matlab-Simulink-Skript zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften gemäß der L-ZGL für p-H₂ und n-H₂ erstellt. Der Gültigkeitsbereich ist wie folgt angegeben:

- Temperaturen von 13.8033 K bis 1000 K für p-H₂,
- Temperaturen von 13.957 K bis 1000 K für n-H₂,
- Drücke bis 2000 MPa.

Die spezifische Helmholtzsche freie Energie a für das reale Gas berechnet sich über [52]

$$a(T, \rho) = a^{id}(T, \rho) + a^r(T, \rho) . \quad (2.62)$$

a^{id} ist die spezifische Helmholtzsche freie Energie des idealen Gases. a^r berücksichtigt das vom idealen Gas abweichende Verhalten des realen Stoffes.

a^{id} lässt sich berechnen über

$$a^{id} = h^{id} - RT - T s^{id} \quad (2.63)$$

mit

$$h^{id} = h_B^0 + \int_{T^0}^T c_p^{id} dT \quad (2.64)$$

und

$$s^{id} = s^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_p^{id}}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho T}{\rho^0 T^0} \right) . \quad (2.65)$$

Daraus folgt

$$a^{id} = h_B^0 + \int_{T^0}^T c_p^{id} dT - RT - T \left[s^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_p^{id}}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho T}{\rho^0 T^0} \right) \right] . \quad (2.66)$$

Die theoretischen Hintergründe zur Berechnung der in Gleichung (2.66) enthaltenen Variablen der spezifischen freien Energie, der spezifischen Enthalpie des idealen Gases, der spezifischen isobaren Wärmekapazität und der spezifischen Entropie und der Druck-Volumen-Korrelation des idealen Gases sind in Abschnitt 2.2.2 erläutert.

Wie bereits für die Berechnung der Absolutwerte der spezifischen Enthalpie und der spezifischen Entropie geschehen, ist es in der Praxis üblich Bezugsdrücke und -temperaturen von $p^0 = 0.1013 \text{ MPa}$ bzw. $T^0 = 298.15 \text{ K}$ anzusetzen.

Wie in vielen anderen thermodynamischen Berechnungen ist es auch hier vorteilhaft, mit reduzierten dimensionslosen Größen zu rechnen. Man bildet den dimensionslosen Quotienten der betreffenden Größe mit ihrem Wert am kritischen Punkt (siehe Abschnitt 2.3). So gilt für die reduzierte spezifische Helmholtzsche freie Energie

$$\alpha(\tau, \delta) = \frac{a^{id}(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^{id}(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (2.67)$$

mit

$$\tau = \frac{T_c}{T} \text{ als inverser reduzierter Temperatur} \quad (2.68)$$

und

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \text{ als reduzierter Dichte.} \quad (2.69)$$

Für die Berechnung von α^{id} gibt Leachman folgende Gleichung an [52]:

$$\alpha^{id} = \ln \delta + 1.5 \ln \tau + a_1 + a_2 \tau + \sum_{k=3}^n a_k \ln [1 - \exp(b_k \tau)] \quad (2.70)$$

Die Werte für a_k , b_k , n , T_c und ρ_c zur Berechnung der Gleichung (2.70) sind in Anhang A.1 jeweils für p-H₂ und n-H₂ aufgeführt.

α^r berechnet sich nach [52] zu

$$\begin{aligned} \alpha^r(\tau, \delta) = & \sum_{i=1}^7 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^9 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\delta^{p_i}) \\ & + \sum_{i=10}^{14} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp[\varphi_i(\delta - D_i)^2 + \beta_i(\tau - \gamma_i)^2]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Die Werte für D_i , d_i , N_i , p_i , t_i , β_i , φ_i und γ_i zur Berechnung der Gleichung (2.71) sind in Anhang A.1 jeweils für p-H₂ und n-H₂ aufgeführt.

Mathematisch gesehen sind die fundamentalen Zustandsgrößen a , u , h und g Integrationen von anderen thermischen oder kalorischen Zustandsgrößen, wie die Maxwell-Beziehungen in Abschnitt 2.2 belegen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Ableitungen von fundamentalen Zustandsgrößen die Berechnung der übrigen thermodynamischen Berechnungen erlaubt [57].

Im Folgenden sind die thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p , spezifische innere Energie u , spezifische Enthalpie h , spezifische Entropie s und spezifische isobare Wärmekapazität c_p als Ableitung der spezifischen Helmholtzschen freien Energie a und reduzierten spezifischen Helmholtzschen freien Energie α angegeben [62]:

- Druck

$$p(T, \rho) = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \quad (2.72)$$

$$\Rightarrow p(\delta, \tau) = \rho R T \left[1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_\tau \right] \quad (2.73)$$

- spezifische innere Energie

$$u(T, \rho) = a + T s \quad (2.74)$$

$$\Rightarrow u(\delta, \tau) = R T \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^{id}}{\partial \tau} \right)_\delta + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_\delta \right] \quad (2.75)$$

- spezifische Enthalpie

$$h(T, p) = u + p v \quad (2.76)$$

$$\Rightarrow h(\delta, \tau) = RT \left[1 + \tau \left(\left(\frac{\partial \alpha^{id}}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right) + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right) \right] \quad (2.77)$$

- spezifische Entropie

$$s(T, p) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \quad (2.78)$$

$$\Rightarrow s(\delta, \tau) = R \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^{id}}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} - \alpha^{id} - \alpha^r \right] \quad (2.79)$$

- spezifische isobare Wärmekapazität

$$c_p(T, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.80)$$

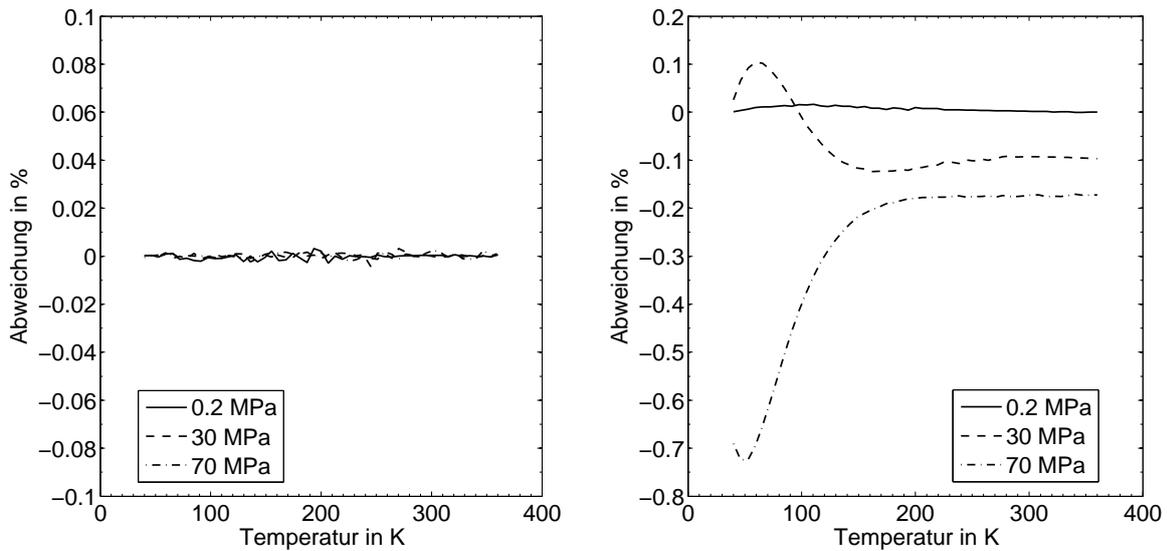
$$\Rightarrow c_p(\delta, \tau) = -\tau^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha^{id}}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} \right] + R \frac{\left(1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} - \delta \tau \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) \right)^2}{1 + 2\delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} + \delta^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau}}. \quad (2.81)$$

Die Ableitungen von α^{id} und α^r sind auszuformulieren. Da die Veröffentlichung von Leachman [52] diese Ausformulierungen nicht explizit enthält, sind sie in Anhang A zusammengestellt. Als Vorlage bei der Erstellung der Ableitungen dienen die Veröffentlichungen über Zustandsgleichungen anderer Stoffe wie z. B. [55, 54, 62].

Es lassen sich noch weitere thermodynamische Größen wie die spezifische Gibbsche freie Energie, die Schallgeschwindigkeit oder der Isentropenexponent aus der spezifischen Helmholtzschen Energie berechnen. Auf diese wird jedoch nicht eingegangen, da sie für die vorliegende Simulationsaufgabe nicht benötigt werden.

In den obigen Gleichungen ist zu erkennen, dass für deren Berechnung stets die Temperatur T und die Dichte ρ bekannt sein müssen. Im zu simulierenden Prozess liegt meist das Größenpaar T und p vor. Daher wird die Verwendung einer iterativen Berechnungsmethode zur Bestimmung der Dichte ρ bei gegebenen T und p notwendig. Die Vorgehensweise ist dabei folgende:

- Abschätzung der Dichte ρ aus bekannten T und p : Verwendet wird hier eine ebenfalls von Leachman et al. veröffentlichte Zustandsgleichung, die aus T und p



(a) n-H₂: Abweichung der Dichte nach L-ZGL von der NIST-Referenz

(b) p-H₂: Abweichung der Dichte nach L-ZGL von der NIST-Referenz

Abbildung 2.3: Vergleich der eigenen Dichteberechnungen nach L-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken

direkt die Dichte bestimmt [63]. Sie wird bei Temperaturen unterhalb 200 K zwar ungenau, ist aber für eine Schätzwert hinreichend akkurat. Möglich wäre auch die Berechnung der Dichte aus T und p mit der oben erläuterten Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

- Berechnung des Drucks p aus bekanntem T und Schätzwert für ρ über die Zustandsgleichung nach Leachman (L-ZGL) Gleichung (2.73).
- Anschließend erfolgt eine wiederholte Variation des Schätzwerts für ρ und Berechnung des Drucks p . Nach zwei Variationen von ρ wird die Differenz der berechneten Drücke gebildet. Ist der Betrag dieser Differenz kleiner als ein vorgegebener Toleranzwert, wird die Iteration beendet und das Ergebnis ausgegeben. Zum Einsatz kommt hier ein in Matlab-Simulink implementiertes iteratives Nullstellen-suchverfahren, das nach dem Bisekanten-Verfahren arbeitet.

Da die NIST-Datenbank für n-H₂ auf der Zustandsgleichung nach Leachman basiert, ist zu erwarten, dass der nach den obigen Gleichungen berechnete Zustandsgrößen nur im Rahmen der Rechenungenauigkeit von der Referenz abweichen [58]. Die Darstellung der Abweichung der berechneten Dichte-Werte in Abbildung 2.3a bestätigt diese Erwartung.

Für p-H₂ ist die NIST-Referenz nicht auf dem neuesten Stand, da es noch mit der Benedikt-Webb-Rubin Zustandsgleichung nach Younglove [53] arbeitet. Der Vergleich mit dem Webbook-NIST zeigt in Abbildung 2.3b für p-H₂ eine leichte Abweichung besonders im tiefkalten Bereich. Dass bei höheren Drücken die Abweichung der L-ZGL von den NIST-Daten zunimmt, verwundert nicht, da erstgenannte besonders in

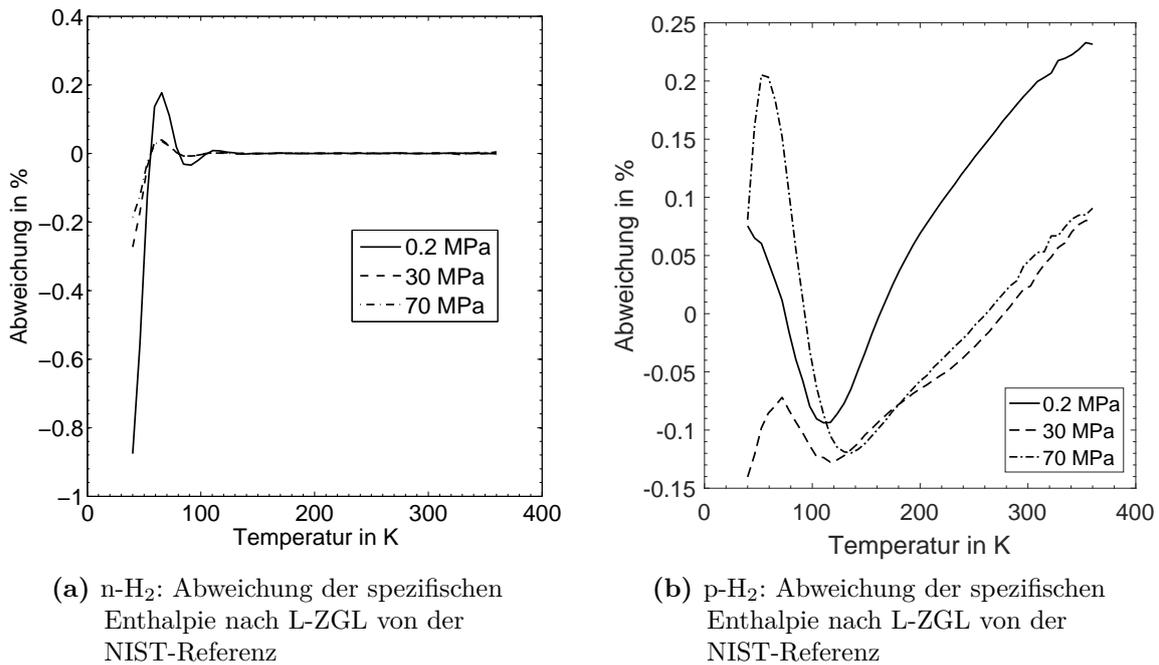


Abbildung 2.4: Vergleich der eigenen Berechnungen der spezifischen Enthalpie nach L-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken

diesem Bereich eine verbesserte Wiedergabe der verfügbaren Messdaten gegenüber der Younglove-Gleichung aufweist [52].

Interessant ist auch die Berechnung des in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Realgasfaktors nach Abbildung 2.5. Man erkennt, dass für die bei einer Wasserstoffbetankung auftretenden Temperatur- und Druckbereiche der Realgasfaktor bis zu ca. $Z = 4$ betragen kann. Das bedeutet, dass mit dem idealen Gasgesetz nach Gleichung (2.12) eine 4-fach zu hohe Dichte berechnet wird.

Auch die Berechnungen der spezifischen Enthalpie zeigen nach Abbildung 2.4 nur minimale Abweichungen aufgrund der Rechenungenauigkeit im Falle von n-H₂ bzw. der unterschiedlichen zugrundeliegenden Zustandsgleichung im Falle von p-H₂.

Die Matlab-Simulink-Berechnung der Zustandsgrößen mit der Zustandsgleichung nach Leachman weist über den gesamten Druck und Temperaturbereich nur minimale Abweichungen zur NIST-Referenz auf und wird daher als geeignete Berechnungsmethode bewertet. Die Komplexität der Gleichungen und die notwendigen, iterativen Berechnungsschritte führen allerdings zu einem beachtlichen Rechenaufwand, der je nach verfügbarer Rechenleistung entsprechende Zeit in Anspruch nimmt. Um die Rechenzeiten der Simulation nicht übermäßig zu erhöhen, bietet es sich an, aus dem Code für je ein thermodynamisches Zustandsgrößenpaar die dritte berechenbare Größe vorab zu ermitteln und diese Werte in einer zweidimensionalen Wertetabelle zu speichern. In der laufenden Simulation werden dann die gesuchten Größen aus der Wertetabelle ermittelt. Die Intervalle zwischen den Zustandsgrößenpaaren werden so gewählt, dass

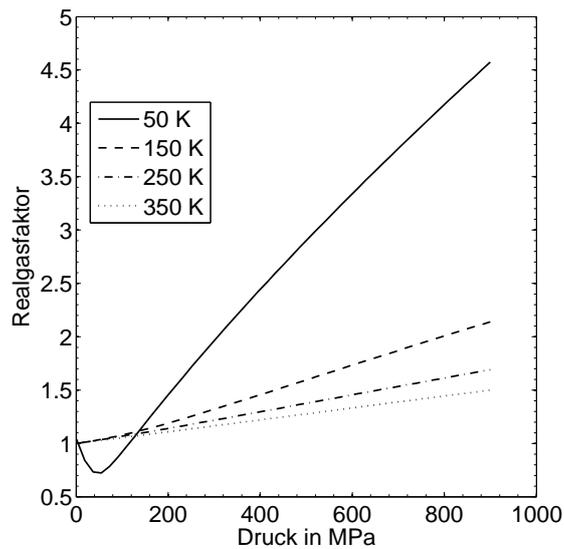


Abbildung 2.5: Realgasfaktor von p-H₂ bei verschiedenen Temperaturen

bei Interpolation zwischen den Paaren die Abweichung der interpolierten dritten Größe von der Originalberechnung und der NIST-Referenz vertretbar klein bleiben. Matlab-Simulink bietet hierzu sogenannte Look-up Tables an, in die die Wertetabellen geladen werden.

2.3 Stoffeigenschaften des Wasserstoffs

Im Folgenden wird auf weitere für die Modellierung relevanten Stoffeigenschaften des Wasserstoffs und gegebenenfalls deren Berechnung eingegangen. Weiterführende Informationen zu den Stoffeigenschaften von Wasserstoff sind der Literatur zu entnehmen, z. B. [64, 14].

2.3.1 Kernspinzustände des Wasserstoffs

In Zusammenhang mit der kryogenen Verwendung von Wasserstoff ist auf eine Besonderheit im Atomspin des H₂-Moleküls einzugehen. Durch seine starke Reaktivität verbleibt atomarer Wasserstoff H nicht in seiner ungebundenen Form, meist geht er sofort mit sich selbst die Bindung zu H₂ ein. Das H₂-Molekül kann dabei als sogenannter ortho-Wasserstoff (o-H₂) oder para-Wasserstoff (p-H₂) auftreten, die sich durch die Orientierung des Atomspins unterscheiden. Erst genannte Form zeigt einen parallel orientierten Kernspin, die zweit genannte einen entgegengesetzten [14]. Die para-Form weist dabei die niedrigere innere Energie auf. Bei der Umwandlung von o-H₂ zu p-H₂ werden beachtliche 100 kJ/kg bis 700 kJ/kg Energie frei. Diese ist abhängig von der Umwandlungstemperatur und muss bei der Verflüssigung abgeführt werden. Zum Vergleich: Die Verdampfungsenthalpie bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 20.4 K beträgt 445.4 kJ/kg [47]. Die Umwandlung von p-H₂ zu o-H₂ ist endotherm

Tabelle 2.2: Gleichgewichts-Gemisch von p-H₂ und o-H₂ [65]

Temperatur in K	Anteil p-H ₂ in %	Temperatur in K	Anteil p-H ₂ in %
10	99.9999	90	42.882
20	99.821	100	38.620
30	97.021	120	32.959
40	88.727	150	28.603
50	77.054	200	25.974
60	65.569	250	25.264
70	55.991	300	25.072
80	48.537		

und nimmt Energie in dem Maß auf, wie sie bei der exothermen Reaktion abgegeben wird. Für Informationen über die Mechanismen, die hinter der Umwandlungsreaktion stehen, wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [30, 65].

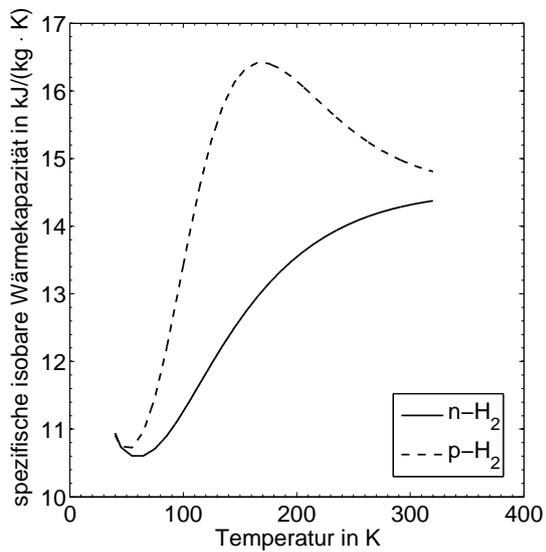
Wichtig im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist der Umstand, dass sich o-H₂ und p-H₂ in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Entsprechend dem vorherrschenden Druck und Temperatur stellt sich ein Gleichgewichts-Gemisch der beiden Formen ein. Bei Normalbedingungen liegt ein Verhältnis von 75 % o-H₂ und 25 % p-H₂ vor. Dieses Gemisch wird als normal-Wasserstoff (n-H₂) bezeichnet. Tabelle 2.2 zeigt die p-H₂ Anteile im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei ein Druckeinfluss als vernachlässigbar angesehen wird [66].

Zur Veranschaulichung der Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften sind in Abbildungen 2.6a und 2.6b die spezifische isobare Wärmekapazität c_p bzw. die spezifische Enthalpie h für n-H₂ und p-H₂ gezeigt.

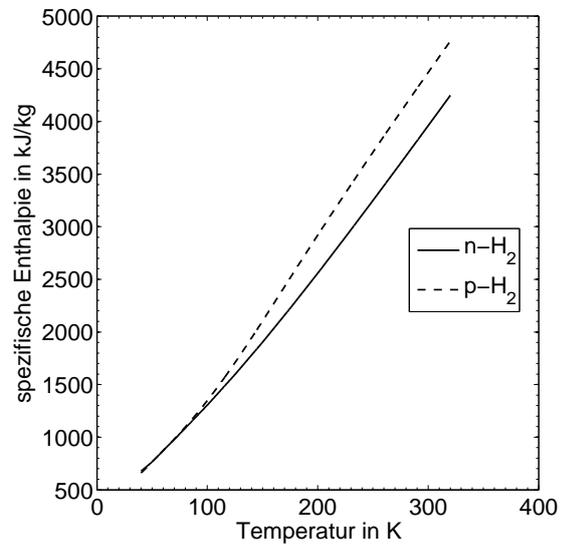
Nennenswert ist auch die Abweichung der Wärmeleitfähigkeiten in Abbildung 2.7a, wohingegen sich die Dichten in 2.7b der beiden Arten nicht unterscheiden. Man erkennt, dass die Abweichungen der physikalischen Eigenschaften von p-H₂ zu n-H₂ im Fall der spezifische isobare Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeiten bei bestimmten Temperaturen über 25 % betragen können.

Es stellt sich die Frage, wie dieser Umstand für die vorliegende Arbeit zu bewerten ist. Zunächst wird geklärt, welches Gemisch in der Anlage voraussichtlich vorliegt. Leachman macht in [52] die Anmerkung, dass das Einstellen des Gleichgewichtszustands bis zu mehrere Tagen dauern kann. Er merkt weiter an, dass n-H₂ verflüssigt und p-H₂ überhitzt werden kann.

Beim Verflüssigen wird Wasserstoff zum größtmöglichen Teil in die p-H₂ Form gebracht, weshalb im Vorratsbehälter einer H₂-Tankstelle entsprechend dem Gleichgewichtszustand ein über 99 %-iger p-H₂ Anteil vorliegt. Wird dieser nun durch die Anlage auf einen höheren Druck und auf die Temperatur von ca. 233 K gebracht, dann ist aufgrund der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit p-H₂ zu o-H₂ und relativ kurzen

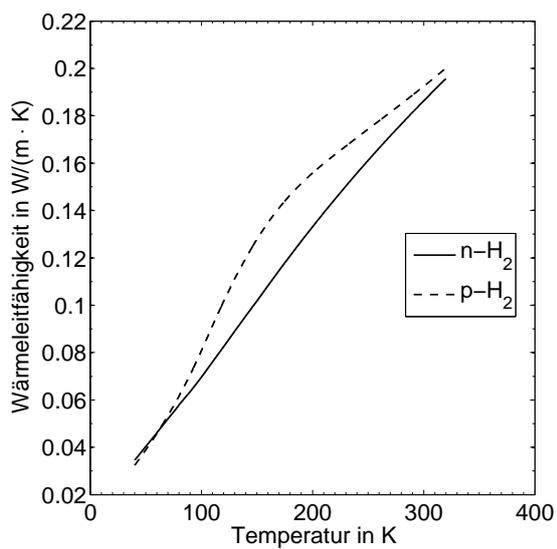


(a) $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$: spezifische isobare Wärmekapazität bei 0.2 MPa

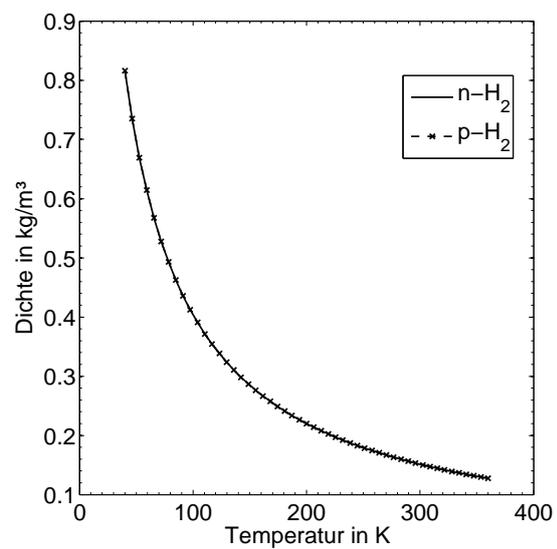


(b) $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$: spezifische Enthalpie bei 0.2 MPa

Abbildung 2.6: Berechnungen mit L-ZGL



(a) $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$: Wärmeleitfähigkeit bei 0.2 MPa



(b) $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$: Dichte bei 0.2 MPa

Abbildung 2.7: Stoffwerte aus NIST-Referenz [58]

Betankungsdauer davon auszugehen, dass immer noch ein sehr großer Anteil an p-H₂ vorliegt.

Eingehende Überlegungen zum p-H₂ Anteil von erhitztem Flüssigwasserstoff wurden in den 1960er Jahren von der NASA angestellt. In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1961 untersucht Hendricks et al. dabei unter anderem, ob die endotherme Umwandlung von p-H₂ zu o-H₂ einen Einfluss auf die Erwärmung von flüssigem H₂ in einer Rohrleitung hat [65]. Neben theoretischen Überlegungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, wurde auch ein Experiment durchgeführt. Die Rohrleitung wurde einmal als reines Edelstahlrohr und einmal als Edelstahlrohr mit vergoldeter Innenfläche ausgeführt. Da Edelstahl ein besserer Katalysator für die Umwandlung von p-H₂ zu o-H₂ ist, müsste bei einer nennenswerten Umwandlungsgeschwindigkeit ein Unterschied in der Rohrwanderwärmung aufgrund der endothermen Umwandlung zu messen sein. In den Messungen war dieser Unterschied nicht nachweisbar, weshalb die Autoren zu dem Schluss kommen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein sein muss [65].

In neuerer Zeit wurden im Rahmen der sogenannten Kryo-Druck-Speicherung, d. h. der Speicherung von H₂ bei Temperaturen zwischen 20.3 K bis 300 K und bei Drücken bis 35 MPa, die Geschwindigkeit der p-H₂ zu o-H₂-Konversion zu untersucht [46, 47]. Dort wird unter anderem festgestellt, dass die endotherme Umwandlung von p-H₂ zu o-H₂ in einem Kryodrucktank bis zu mehrere Tage benötigt. Der Gleichgewichtszustand des n-H₂ wird gar erst nach ca. 25 bis 30 Tagen erreicht.

Aufgrund der im Vergleich dazu relativ kurzen Dauer einer Wasserstoffbetankung von ca. drei bis vier Minuten ist davon auszugehen, dass hauptsächlich p-H₂ vorliegt. Deshalb wird in dieser Arbeit Wasserstoff nach der Kryopumpe stets als p-H₂ modelliert.

Die in Abschnitt 2.2.3.2 vorgestellte Zustandsgleichung ist für p-H₂, o-H₂ und n-H₂ über den Gültigkeitsbereich formuliert. In der vorliegenden Arbeit werden die Formulierungen für p-H₂ und zu Vergleichszwecken auch für n-H₂ verwendet und im Matlab-Simulink Programm implementiert.

2.3.2 Viskosität

Die dynamische Viskosität η ist ein Maß der Zähigkeit eines Fluids und damit der inneren Reibung eines Fluids, die einer dynamischen Bewegung der Flüssigkeit entgegenwirkt [32]. Die Viskosität ist eine wichtige Größe um fluiddynamische und thermische Transportprozesse zu beschreiben. In dieser Arbeit ist mit Viskosität stets die dynamische Viskosität η gemeint, die mit der ebenfalls häufig verwendeten kinematischen Viskosität ν über die Relation

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.82)$$

verknüpft ist.

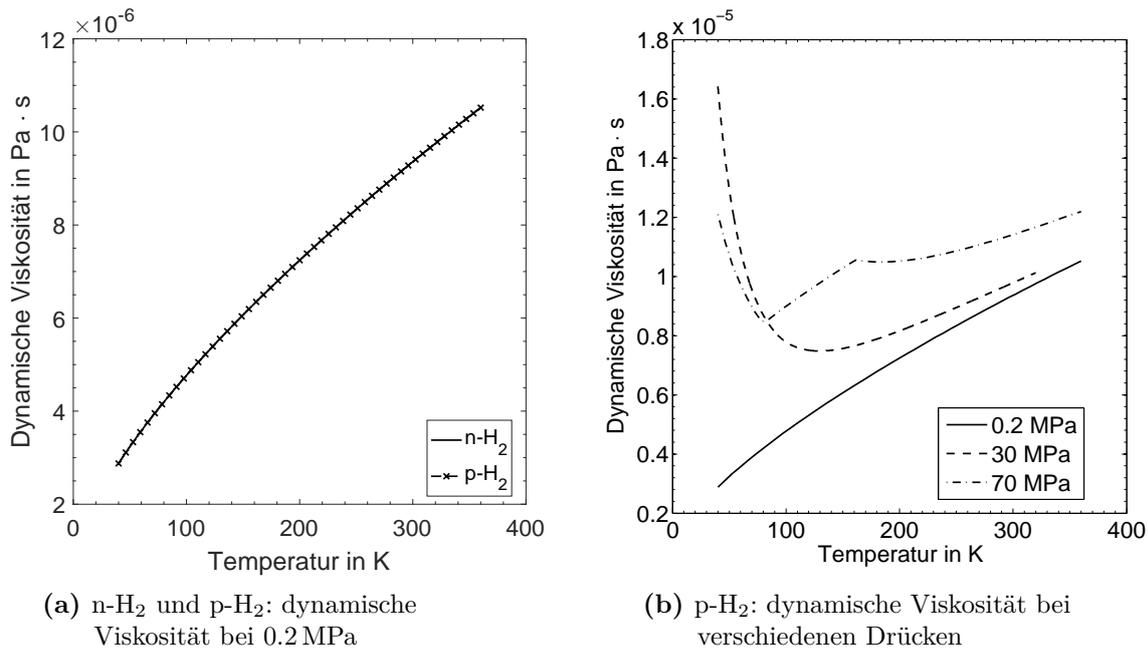


Abbildung 2.8: Stoffwerte aus NIST-Datenbank [58]

Es sei angemerkt, dass die experimentelle Datenbasis für die Viskosität von Wasserstoff bei weitem nicht so vollständig ist wie die der Zustandsgleichungen. Einen Überblick über den aktuellen Forschungsstand zur Viskosität und zu weiteren Transporteigenschaften von Wasserstoff geben Leachman et al. in [67]. Darin merken die Autoren an, dass keine aktuelle ganzheitliche Bewertung von der H₂-Viskosität über einen großen Gültigkeitsbereich vorliegt. Die NIST-Homepage [58] gibt für die Viskosität einen Unsicherheitsbereich von 4 % bis 15 % an und verweist auf die Quelle für die Viskositätswerte [68], deren Angaben zur Viskosität des p-H₂ nur bis zu einer Temperatur bis 100 K und 35 MPa experimentell belegt sind. Ein weiteres Problem, das Leachman anspricht, ist, dass die Dokumentation der vorhandenen Messungen nur unzureichend genau definieren, welches ortho-para-Verhältnis während der jeweiligen Messung vorlag [67]. Er verweist jedoch auch auf eine Aussage von Hanley et al., dass die Viskositätsunterschiede von n- und p-H₂ vernachlässigbar sind [67]. Vermutlich ist dies auch der Grund dafür, dass die NIST-Referenz für beide H₂-Formen, die gleichen Werte angibt, wie Abbildung 2.8a zeigt. Für die n-H₂-Viskositätswerte nennt NIST auf seiner Homepage keine Quelle.

In den Abbildung 2.8b ist deutlich die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität zu erkennen. Im Simulationsmodell werden in jedem Zeitschritt die aktuellen Viskositätswerte ermittelt, so dass diese Abhängigkeiten für die Berechnungen berücksichtigt sind.

Es wird festgelegt, dass in den weiteren Modellierungsarbeiten für Viskositätswerte die NIST-Referenz verwendet wird. Gründe hierfür sind die umfassende Bewertung der NIST-Daten in [67] und die aus Verfassersicht zwar verbesserungswürdige, aber akzeptable Unsicherheit zwischen 4 % und 15 %.

2.3.3 Wärmeleitfähigkeit

Die in Gleichung (2.84) auf Seite 41 verwendete Wärmeleitfähigkeit λ ist eine Stoffeigenschaft zur Berechnung der Wärmestromdichte in einem Stoff bei gegebener Temperaturdifferenz. Sie ist für viele Stoffe und deren Aggregatzustände experimentell ermittelt worden. Beachtenswert ist der Umstand, dass gasförmiger Wasserstoff die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Gase besitzt [14]. Bei Flüssigkeiten und Gasen ist sie maßgeblich von der Temperatur abhängig, in niedrigen Druckbereichen ist in der Regel die Druckabhängigkeit vernachlässigbar. Im VDI Wärmeatlas wird die Temperaturkorrelation der Wärmeleitfähigkeit über ein Polynom vierten Grades berechnet [69]:

$$\lambda^{id} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4. \quad (2.83)$$

Für die weiten Druckbereiche, die beim vorliegenden Simulationsmodell zu berücksichtigen sind, ist diese Gleichung jedoch nicht geeignet. Bei Gasen in höheren Druckbereichen verweist der VDI Wärmeatlas auf eine Berechnungsmethode nach Stiel und Thods, deren Genauigkeit nach Reid aber angezweifelt wird und insbesondere nicht für Wasserstoff verwendet werden sollte [60].

Die NIST-Referenz nennt als Literaturquelle der Werte für die Wärmeleitfähigkeit von p-H₂ die bereits im Abschnitt zur Viskosität genannte Veröffentlichung von McCarty [68]. Die Genauigkeit wird in [58] wie folgt angegeben:

- für $T < 100$ K: 3 % bis $p = 15$ MPa und 10 % bis $p = 70$ MPa
- für $T > 100$ K: ca. 10 %.

Leachman et al. betrachten in [67] auch die verfügbaren Daten zur Wärmeleitfähigkeit von H₂ und bestätigen, dass die p-H₂-NIST-Daten mit den zur Verfügung stehenden Messdaten bis $T = 273$ K innerhalb der Genauigkeit übereinstimmen. Im Bereich nahe des kritischen Punktes jedoch weichen die Messdaten stark untereinander ab, so dass hier diese Aussage nicht mehr gilt.

Es wird weiter von Leachman bemängelt, dass für p-H₂ lediglich ein Messdatensatz zur Verfügung steht [67]. Dennoch sind die NIST-Daten der beste derzeit verfügbare Datensatz, weshalb dieser sowohl für p-H₂ als auch für n-H₂ herangezogen wird. Für n-H₂ sei angemerkt, dass NIST zwar eine Veröffentlichung zur sogenannten GERG-2004-Gleichung, eine Zustandsgleichung für Erdgasgemische, als Quelle für die Wärmeleitfähigkeit angibt. Diese Veröffentlichung trifft jedoch keine Aussagen zur Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff [54]. Vielmehr nennt Leachman als Quelle der n-H₂-Daten der NIST eine Veröffentlichung von Roder [70].

Abbildung 2.9 zeigt die Unterschiede der Wärmeleitfähigkeiten von n-H₂ und p-H₂, sowie die nicht vernachlässigbaren Abhängigkeiten der p-H₂-Werte von Druck und Temperatur.

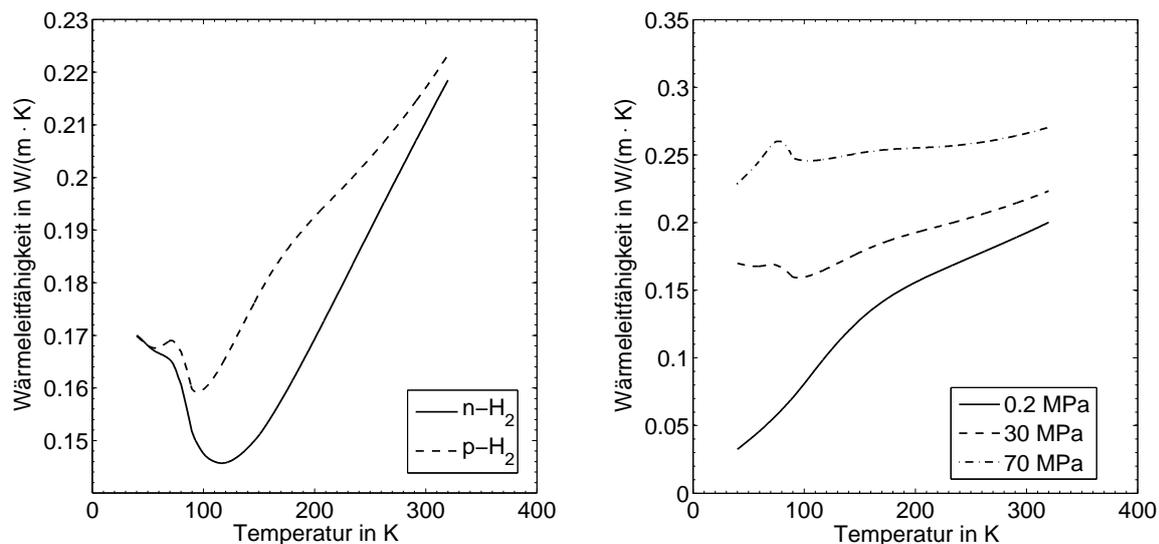
(a) $n-H_2$ und $p-H_2$: Wärmeleitfähigkeit 30 MPa(b) $p-H_2$: Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Drücken

Abbildung 2.9: Wärmeleitfähigkeiten aus NIST-Datenbank [58]

2.3.4 Charakteristische Stoffkonstanten

Eine Übersicht über die für die Modellierung relevanten Stoffkonstanten gibt Tabelle 2.3. Beachtenswert für die Modellierungsarbeit ist der im Vergleich zu anderen Stoffen

Tabelle 2.3: Charakteristische Stoffkonstanten von $n-H_2$ [14, 52]

Eigenschaft	Wert und Einheit
molare Masse \bar{M}	2.0158 kg/kmol
spezielle Gaskonstante R	4124 J/(kg K)
gravimetrischer Heizwert H_u	120 MJ/kg = 33.33 kWh/kg
Siedetemperatur T_S bei Normaldruck 0.101325 MPa	20.3 K
kritische Temperatur T_c	33.145 K
kritischer Druck p_c	1.2964 MPa
kritische Dichte ρ_c	31.261 kg/m ³

niedrige kritische Druck und die niedrige kritische Temperatur.

2.4 Wärmeübertragung

In der Thermodynamik ist Wärme definiert als die Übertragung von Energie über die Systemgrenze aufgrund eines Temperaturgradienten. Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik fließt Wärme dabei immer vom System mit höherer Temperatur zum System niedrigerer Temperatur. Der in Literatur und Praxis weit verbreitete Begriff

Wärmeübertragung ist somit eine redundante Formulierung, da Wärme immer eine Übertragung von Energie darstellt [21]. Diese begriffliche Unschärfe soll im Weiteren aber nicht stören.

Wie unter anderem im VDI-Wärmeatlas [69] beschrieben, kann Wärme prinzipiell auf zwei Arten übertragen werden: durch Kontakt und durch Strahlung. Die zuletzt genannte Übertragung ist für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit vernachlässigbar gering, was in Anhang B erläutert wird. Erfolgt die Wärmeübertragung zwischen ruhenden Körpern, bezeichnet man diese als Wärmeübertragung durch Leitung; bewegen sich ein Fluid und ein Festkörper relativ zueinander, so spricht man von konvektivem Wärmeübergang. Beide Formen der Wärmeübertragung sind für die Simulationenaufgabe in dieser Arbeit relevant und werden in den folgenden Abschnitt eingehender beschrieben.

Die Ausführungen in diesem Abschnitt sind eine eigene Zusammenführung aus den in der Literaturübersicht in Abschnitt 1.3 genannten Büchern von Baehr et al., Bird et al., sowie Carslaw et al. [27, 26, 28].

2.4.1 Stationäre und instationäre Wärmeleitung

Die Wärmeleitung beschreibt den Fluss von Wärme innerhalb eines Körpers, was mit der oben genannten Definition von Wärme als Energieübertragung zwischen zwei Körpern vereinbar ist, wenn man sich vorstellt, dass in der Kontinuumstheorie die Massenelemente eines Körpers als kleine Systeme betrachtet werden [27].

Auf die physikalischen Mechanismen der Wärmeleitung auf atomarer und molekularer Ebene soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Für die Berechnung von Wärmeleitproblemen ist es vielmehr zielführend, sich auf die phänomenologische Beschreibung der Wärmeleitung zu beschränken. Das nachfolgende Gesetz von Fourier für den eindimensionalen Fall ist eine formalistische Beschreibung des beobachteten Phänomens der Wärmeleitung in einem Medium und folgt keinem sogenannten First-Principles Ansatz, der die realen physikalischen Abläufe beschreibt [71]:

$$\dot{q}_x = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.84)$$

mit der Wärmestromdichte $\dot{q}_x = d\dot{Q}_x/dA$ und der Wärmeleitfähigkeit λ . Für den Wärmestrom \dot{Q}_x gilt also

$$\dot{Q}_x = -\lambda A \frac{dT}{dx} \quad (2.85)$$

Im mehrdimensionalen Fall ist die Wärmestromdichte $\dot{\mathbf{q}}$ ein Vektor, der definiert ist mit

$$\dot{\mathbf{q}} = -\lambda \nabla T = -\lambda \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial T}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial T}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (2.86)$$

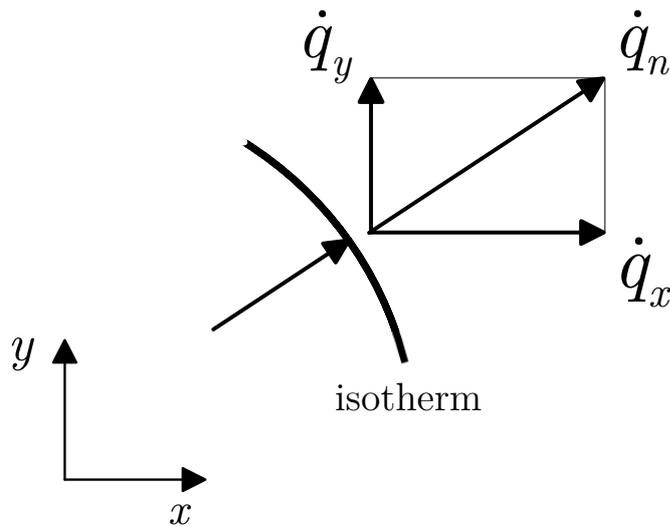


Abbildung 2.10: Veranschaulichung der Wärmestromdichte im zweidimensionalen Koordinatensystem; angelehnt an [71]

Hierbei bezeichnet ∇T den Gradienten auf das dreidimensionale Skalarfeld der Temperatur $T(x, y, z)$. Die Vektoren \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z stehen für die Einheitsvektoren der drei Koordinatenrichtungen [27, 71, 26]. Der Gradientenvektor steht dabei senkrecht auf die isotherme Fläche A und zeigt in Richtung des stärksten Temperaturanstiegs. Mit dem Einheitsvektor \mathbf{n} als Normale zur isothermen Fläche kann man formulieren:

$$d\dot{Q} = \dot{\mathbf{q}} \mathbf{n} dA = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} dA. \quad (2.87)$$

Die Bedeutung dieser Gleichung veranschaulicht Abbildung 2.10 für ein zweidimensionales Koordinatensystem.

Die Definition der isothermen Fläche wird im Kapitel 3 bei der Festlegung der Gitterpunkte in der diskretisierten Rohrwand aufgegriffen. Carslaw und Jäger definieren die isotherme Fläche als die Fläche, die an jeder Stelle die gleiche Temperatur T hat. Liegt sie innerhalb eines Körpers, kann sie verstanden werden, als die Fläche die einen wärmeren Teil von einem kälteren Teil des Körper trennt. Dabei kann die Fläche theoretisch jede Form annehmen, jedoch können sich zwei Flächen nie schneiden, denn keine Stelle im Körper kann zwei Temperaturen aufweisen. Das heißt, man kann sich den Körper als in kleine Scheiben getrennt und mit isothermen Flächen an den Übergängen vorstellen [28]. Diese Definition wird im späteren Abschnitt zur numerischen Lösung von Wärmeleitungsproblemen wichtig.

Bei Kenntnis des Temperaturgradienten und der Wärmeleitfähigkeit λ kann der durch Leitung übertragene Wärmestrom berechnet werden. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine Materialeigenschaft und bei isotropen Reinstoffen von Druck und Temperatur abhängig. Es gilt

$$\lambda = \lambda(T, p). \quad (2.88)$$

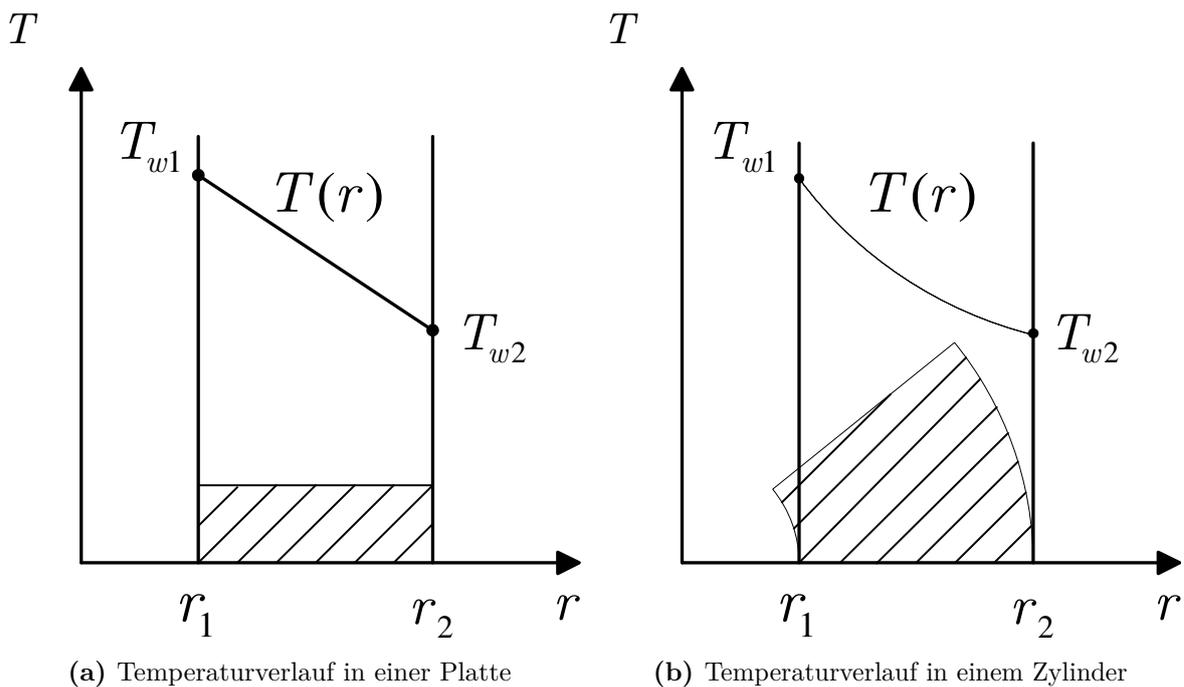


Abbildung 2.11: Veranschaulichung des Temperaturverlaufs in Platte und Zylinder; angelehnt an [27]

Auf die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff wird im Abschnitt 2.3 eingegangen, die Wärmeleitfähigkeit der übrigen für die Modellierung relevanten Materialien wird im Kapitel 3 zur Modellierung angesprochen. Für viele technische Fragestellungen reicht die Betrachtung der eindimensionalen Wärmeleitung aus, woraufhin sich Gleichung (2.86) entsprechend vereinfacht. Für das Beispiel aus Abbildung 2.11 ergibt sich für den Wärmestrom \dot{Q} bei temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeit

$$\dot{Q} = -\lambda(T) A(r) \frac{dT}{dr}. \quad (2.89)$$

Für den stationären Fall, also wenn die Temperaturen nur vom Ort im Körper aber nicht von der Zeit abhängen, wird Gleichung (2.89) umgestellt und wie folgt integriert:

$$-\int_{T_{w1}}^{T_{w2}} \lambda(T) dT = \dot{Q} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{A(r)}. \quad (2.90)$$

Bei konstanter Wärmeleitfähigkeit erhält man aus obigen Integralen

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{s} A_m (T_{w1} - T_{w2}). \quad (2.91)$$

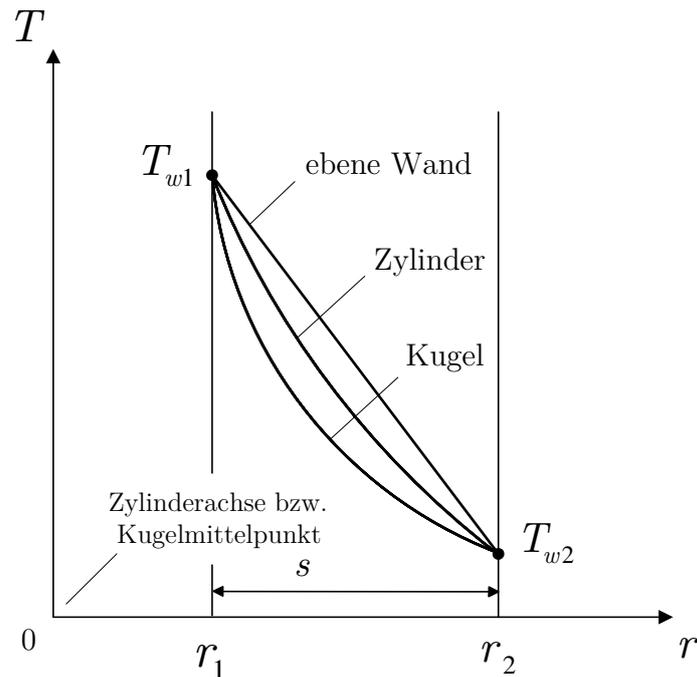


Abbildung 2.12: Vergleich des Temperaturverlaufs in verschiedenen Volumenkörpern ; angelehnt an [27]

Dabei gilt

$$A_m = A_1 = A_2 \text{ für die ebene Wand} \quad (2.92)$$

$$A_m = (A_2 - A_1) / \ln(A_2/A_1) \text{ für den Hohlzylinder} \quad (2.93)$$

$$A_m = \sqrt{A_1 A_2} \text{ für die Kugel und} \quad (2.94)$$

$$s = r_2 - r_1 \text{ für die Wanddicke.} \quad (2.95)$$

Der sich aus diesen Gleichungen ergebende stationäre Temperaturverlauf ist in Abbildung 2.12 veranschaulicht. Man erkennt den Einfluss des logarithmischen und des hyperbolischen Terms für die zylinderförmige bzw. kugelförmige Wand [27].

Anspruchsvoller wird die Lösung eines Wärmeleitungsproblem, wenn es zeitlich veränderlich, also instationär, und geometrisch mehrdimensional ist. Dazu wird die sogenannte Wärmeleitungsgleichung herangezogen. Diese ist eine Differentialgleichung, die den Energieerhaltungssatz und das Fouriersche Gesetz miteinander verbindet. Carslaw und Jäger [28] sowie Baehr [27] bieten hierzu gut beschriebene Herleitungen an. Die Energiebilanz nach Gleichung (2.6) lautet für einen Körper, der keinen Massenzu- oder abfluss erfährt, auf dessen Oberfläche keine mechanische oder elektrische Leistung zugeführt und in dem keine dissipative Leistungen auftreten

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}(t). \quad (2.96)$$

Für ein inkompressibles Medium mit $\rho = \text{konst}$ gilt weiter

$$\frac{dU}{dt} = \rho \int_{(V)} c(T) \frac{\partial T}{\partial t} dV. \quad (2.97)$$

Die folgende Gleichung berechnet \dot{Q} berechnet das Integral aller Wärmeströme, die in den Körper fließen, wobei \mathbf{n} den Einheitsvektor als Normale zur isothermen Fläche darstellt (siehe auch Gleichung (2.87)):

$$\dot{Q} = - \int_{(A)} \dot{\mathbf{q}} \mathbf{n} dA = - \int_{(V)} \text{div } \dot{\mathbf{q}} dV. \quad (2.98)$$

Setzt man nun Gleichung (2.97) und (2.98) in Gleichung (2.96) so ergibt sich die Wärmeleitungsgleichung:

$$\int_{(V)} \left[\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \dot{\mathbf{q}} \right] dV = 0. \quad (2.99)$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn der Integrand gleich null ist. Dann gilt

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div } \dot{\mathbf{q}}. \quad (2.100)$$

Bei konstanter Wärmeleitfähigkeit λ , konstanter spezifischer Wärmekapazität c und der Definition von $\dot{\mathbf{q}}$ aus Gleichung (2.86) folgt

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad \text{mit } a = \frac{\lambda}{c \rho}. \quad (2.101)$$

Für das kartesische Koordinatensystem lautet die so hergeleitete Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (2.102)$$

In den oben aufgeführten Herleitungen wird eine etwaige Wärmequelle im Körper nicht berücksichtigt.

Die mathematische Lösung der Wärmeleitungsgleichung für unterschiedlichste Probleme ist Gegenstand unzähliger Veröffentlichungen. Grundsätzlich kann in analytische und numerische Lösungsverfahren unterschieden werden. Die analytischen Lösungen stellen einige Anforderungen an das Wärmeleitungsproblem, wie z. B. temperaturunabhängige Stoffwerte, lineare Randbedingungen und vereinfachte Geometrien. Da die vorliegende Simulationsaufgabe diese Anforderungen nicht erfüllt, wird auf numerische Lösungsverfahren zurückgegriffen (siehe Abschnitt 2.4.3). Auf die analytische Lösung wird nur soweit für die spätere Modellvalidierung im Kapitel 4 relevant eingegangen.

Instationäre Temperaturfelder resultieren aus einer thermischen Beeinflussung der Systemgrenzen, was durch Wärmeleitung durch Kontakt und als dessen Sonderfall

durch konvektiven Wärmeübergang sowie durch Wärmestrahlung verursacht werden kann. Die Wärmestrahlung ist für die Modellierung in dieser Arbeit vernachlässigbar, was in Anhang B erläutert wird. Auf die beiden zuerst genannten Wärmeübertragungsarten wird im Folgenden weiter eingegangen.

2.4.2 Konvektiver Wärmeübergang

Nach Erkenntnissen von Nußelt unterscheiden sich die Wärmeübertragung durch Kontakt zwischen ruhenden Körpern und die Wärmeübertragung zwischen bewegten Körpern nicht grundsätzlich voneinander. So gilt gemäß dem Newtonschen Ansatz für den konvektiven Wärmeübergang [72]

$$\dot{q} = \alpha (T_1 - T_2) \quad (2.103)$$

Dabei ist α der sogenannte Wärmeübergangskoeffizient. Zum Beleg, dass sich Wärmeübertragung durch Konvektion und durch Leitung prinzipiell nicht unterscheiden, wird Gleichung (2.84) integriert und formuliert als

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{s} (T_1 - T_2) . \quad (2.104)$$

So gilt für den Fall der Wärmeleitung zwischen ruhenden Körpern

$$\alpha = \frac{\lambda}{s} . \quad (2.105)$$

Für den Fall der Wärmeübertragung durch Konvektion wird α formuliert als

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_i} . \quad (2.106)$$

Die sogenannte Nußelt-Zahl Nu beschreibt den Einfluss des Strömungszustands und der Stoffwerte der Fluide auf den Wärmeübergangskoeffizienten. Der Parameter d_i steht für die für den Wärmeübergang maßgebliche Länge des Körpers, die sogenannte charakteristische Länge.

Für verschiedene, in der Verfahrenstechnik häufig auftretende, Strömungsformen bietet [69] Berechnungsmethoden an. Für turbulente Strömungen in Rohren gilt [69]

$$\text{Nu} = \frac{(\xi/8) \text{RePr}}{1 + 12.7 \sqrt{\xi/8} (\text{Pr}^{\frac{2}{3}} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (2.107)$$

mit

$$\xi = (1.8 \log_{10} \text{Re} - 1.5)^{-2} . \quad (2.108)$$

Dabei gelten für die Nußelt-Zahl Nu , die Reynolds-Zahl Re und die Prandtl-Zahl Pr folgende Zusammenhänge und Bedingungen:

$$Nu = \frac{\alpha d_i}{\lambda} \quad (2.109)$$

$$Re = \frac{\rho w d_i}{\eta} \quad (2.110)$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (2.111)$$

$$\frac{d_i}{l} \leq l. \quad (2.112)$$

Mit der Bedingung für die turbulente Rohrströmung

$$10^4 \leq Re \leq 10^6$$

$$0.1 \leq Pr \leq 1000.$$

So berechnet man die übertragene Wärme \dot{Q} mit

$$\dot{Q} = \alpha A \Delta T = \frac{Nu \lambda}{d_i} A \Delta T. \quad (2.113)$$

Für die obigen Berechnungen ist die Kenntnis u. a. der Stoffeigenschaften des untersuchten Fluids notwendig. Darauf wird in Abschnitt 2.3 eingegangen.

2.4.3 Numerische Lösung von Wärmeübertragungsproblemen

Da das Modell das instationäre Verhalten des Systems abbilden soll, müssen die aufgestellte Gleichungen zur Beschreibung der Wärmeübertragung instationär aufgestellt und gelöst werden. Solche instationären Wärmeübertragungsprobleme werden häufig mithilfe von numerischen Verfahren gelöst. Die grundlegende Herangehensweise ist die, dass für das betrachtete System ein Satz von Energiebilanzen aufgestellt wird. Ursprünglich enthalten diese Energiebilanzen partielle Ableitungen nach dem Ort und nach der Zeit. Durch die räumliche Diskretisierung des Systems in kleine Kontrollvolumen wird die partielle Ableitung nach dem Ort aus der Energiebilanz eliminiert. Die verbleibende Ableitung nach Zeit wird durch ein geeignetes Integrationsverfahren gelöst. Die gewählte Simulationsumgebung Matlab-Simulink bietet hierzu eine Auswahl an numerischen Solvern.

Wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert, kann die Diskretisierung dreidimensional erfolgen. Es ist jedoch in vielen Fällen ausreichend, die eindimensionale Wärmeleitung zu betrachten, wenn die Geometrie einfach ist und die Stoffwerte des Körpers richtungsunabhängig sind.

Die numerische Lösung eines instationären, eindimensionalen Wärmeübertragungsproblems wird am Beispiel einer ebenen Wand nach Abbildung 2.13 erläutert, die auf der linken Seite einer adiabaten und auf der rechten Seite einer konvektiven Randbedingung

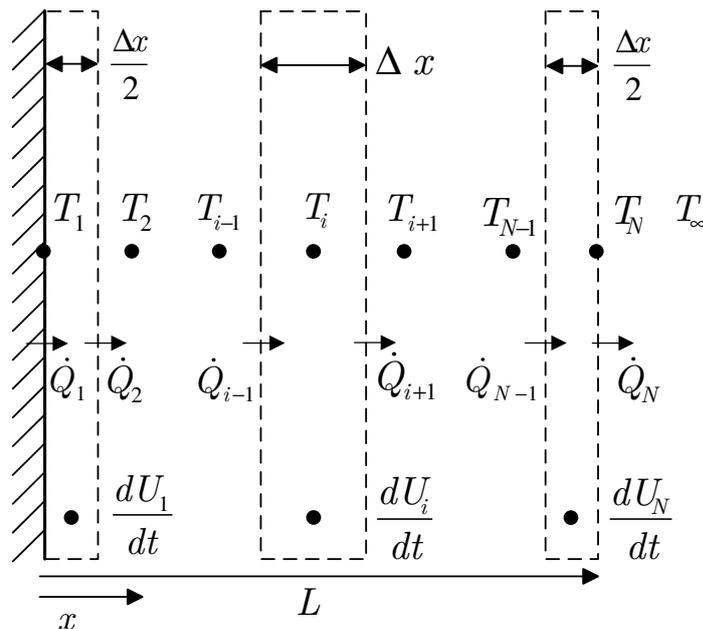


Abbildung 2.13: Diskretisierte Wand mit Kontrollvolumen, Temperaturknoten und Energiebilanzen; angelehnt an [21]

ausgesetzt ist [21]. Zunächst wird die Wand der Länge L in Richtung der Wärmeleitung in die frei wählbare Anzahl N Kontrollvolumen diskretisiert. Dann werden sogenannte Knoten angegeben, an denen die Temperaturen T_i berechnet werden. Die Position dieser Knoten kann je nach Berechnungsaufgabe vorteilhaft gewählt werden.

Die Position x_i jedes Knotens berechnet sich über

$$x_i = \frac{i-1}{N-1} L \quad \text{für } i = 1 \dots N. \quad (2.114)$$

Daraus ergibt sich die Ausdehnung in x -Richtung des Kontrollvolumens von

$$\Delta x = \frac{L}{N-1}. \quad (2.115)$$

Die Energiebilanz in Gleichung (2.6) aus Abschnitt 2.1.2 vereinfacht sich für einen Festkörper ohne innere Energiequellen, der keinen Massenzu- oder -abfluss und keine technische Arbeit erfährt zu

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \dot{Q}. \quad (2.116)$$

Mit den Größen aus Abbildung 2.13 gilt für alle innenliegenden Kontrollvolumen

$$\frac{dU_i}{dt} = \dot{Q}_{i-1} - \dot{Q}_{i+1} \quad (2.117)$$

mit den angenäherten Wärmeströmen

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{i-1} &= \frac{\lambda A_k (T_{i-1} - T_i)}{\Delta x} \\ \dot{Q}_{i+1} &= \frac{\lambda A_k (T_i - T_{i+1})}{\Delta x}.\end{aligned}$$

A_k ist dabei die Querschnittsfläche, über die die Wärmeleitung stattfindet. Im Fall einer ebenen Wand ist diese Querschnittsfläche in x -Richtung unveränderlich. Bei anderen Geometrien wie z. B. Zylindern, ist dies nicht der Fall. Hier müssen geeignete Festlegungen getroffen werden, um die Energiebilanzen fehlerfrei aufzubauen. Die Energiespeicherung in einem Kontrollvolumen der Masse m beträgt bei konstanter Dichte und temperaturabhängiger Wärmekapazität

$$\frac{dU_i}{dt} = m c(T) \frac{dT_i}{dt}. \quad (2.118)$$

Somit ergibt sich für Gleichung (2.117) für $i = 2 \dots N - 1$

$$m c(T) \frac{dT_i}{dt} = \frac{\lambda A_k (T_{i-1} - T_i)}{\Delta x} - \frac{\lambda A_k (T_i - T_{i+1})}{\Delta x}. \quad (2.119)$$

Für die Änderung der Temperatur nach der Zeit an einem bestimmten Knoten $i = 2 \dots N - 1$ aufgelöst schreibt man also

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{\lambda A_k (T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1})}{\Delta x m c(T)}. \quad (2.120)$$

Die Energiebilanzen für die beiden außengelegenen Kontrollvolumina lauten anders, da diese die angenommenen Randbedingungen berücksichtigen müssen. Wegen der adiabaten Randbedingung der linken Seite ($\dot{Q}_1 = 0$) gilt für das Kontrollvolumen 1

$$\frac{dU_1}{dt} = -\dot{Q}_2. \quad (2.121)$$

Mit den entsprechenden Werten eingesetzt und umgeformt folgt

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{\lambda A_k (T_1 - T_2)}{\Delta x \frac{m}{2} c(T)}. \quad (2.122)$$

Das Kontrollvolumen N auf der rechten Seite erfährt an der Oberfläche einen konvektiven Wärmeübergang:

$$\frac{dU_N}{dt} = \dot{Q}_{N-1} - \dot{Q}_N. \quad (2.123)$$

Die konvektive Wärmeübertragung \dot{Q}_N aus der Umgebung wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_N = A_a \alpha (T_N - T_\infty). \quad (2.124)$$

Dabei stellt A_a die Fläche dar, auf der die konvektive Wärmeübertragung zwischen Kontrollvolumen und Umgebung stattfindet. Die zeitliche Temperaturänderung des Kontrollvolumens N wird also berechnet mit

$$\frac{dT_N}{dt} = \frac{\frac{\lambda}{\Delta x} A_k (T_{N-1} - T_N) - A_a \alpha (T_N - T_\infty)}{\frac{m}{2} c(T)}. \quad (2.125)$$

Matlab-Simulink bietet eine Auswahl an Solvern, um die aufgestellten zeitlichen Differentialgleichungen zu lösen.

2.4.4 Analytische Lösung von Wärmeübertragungsproblemen

Bevor leistungsfähige Computer den verbreiteten Einsatz von numerischen Methoden für die Berechnung von Wärmeübertragungsproblemen ermöglichten, war deren analytische Lösung eine oft angewandte Methode. Die analytische Lösbarkeit setzt einige besondere Bedingungen an Geometrie und Randbedingungen voraus, die in vielen realen Fällen oft nicht vollständig erfüllbar sind.

Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von analytischen Lösungen für unterschiedlichste Körperformen und Randbedingungen erarbeitet. Auf interessante Veröffentlichungen zum Thema wurde bereits in der Literaturübersicht in Abschnitt 1.3 hingewiesen. Auch wenn in dieser Arbeit vornehmlich auf numerische Lösungen zurückgegriffen wird, ist die analytische Lösung insbesondere für folgende Zwecke hilfreich:

- Die Validierung des numerischen Modells: Neben der Validierung der Simulationsergebnisse mit realen Messdaten ist der Vergleich der numerischen Lösung mit der analytischen eine wichtige und häufig angewendete Validierungsmethode.
- Die schnelle Abschätzung von physikalischen Grenzen des Temperaturverlaufs eines Wärmeleitungsproblems: Durch Vereinfachungen und Annahmen kann das oft komplexe Wärmeübertragungsproblem oft auf eine schnell lösbare, analytische Standardlösung reduziert werden. Damit kann bereits zu einem frühen Zeitpunkt in der Modellbildung abgeschätzt werden, welche Aspekte des Wärmeleitproblems maßgeblich sind und in welchen Größenordnungen sich der Prozess abspielt.

Auf diese beiden Aspekte der analytischen Lösung wird im Folgenden eingegangen, wobei die mathematischen Hintergründe nur angerissen werden.

Zunächst gilt es zu klären, wie viele Dimensionen die analytische Lösung berücksichtigen soll und ob der Temperaturgradient im Körper vernachlässigbar ist. Da in der vorliegenden Arbeit geometrisch symmetrische Körper mit gleichmäßigen Randbedingungen auf der Oberfläche betrachtet werden, ist, wie schon bei der numerischen Lösung, die eindimensionale Betrachtung der Wärmeleitung ausreichend. Wärmeströme in die anderen beiden Richtungen werden vernachlässigt.

Diese Annahme der eindimensionalen Betrachtung kann noch weiter vereinfacht werden, wenn der eindimensionale Temperaturgradient im Körper vernachlässigt und die

Betrachtung somit nulldimensional wird. Man nennt diese Vereinfachung auch die Methode der Blockkapazität (engl. lumped capacitance method). Zur Einschätzung, ob diese Vereinfachung zulässig ist, wird in der Literatur eine Biot-Zahl $Bi \leq 1$, meist $Bi \leq 0.1$, genannt. Für den Fall der rein konvektiven Randbedingung auf der Körperoberfläche ist die Biot-Zahl definiert als [21, 72, 26]

$$Bi = \frac{L_{kond} \alpha}{\lambda} \quad (2.126)$$

mit L_{kond} als Länge der Wärmeleitung im Körper, α als Wärmeübergangskoeffizient auf die Körperoberfläche, λ als Wärmeleitfähigkeit des Körpers.

Die Biot-Zahl gibt also das Verhältnis des Wärmeleitwiderstands im Körper zum Widerstand der konvektiven Wärmeübertragung auf den Körper an. Ist die Wärmeleitfähigkeit des Körpers groß, der Körper dünn und der Wärmeübergangskoeffizient klein, so ist auch die Biot-Zahl klein. Man spricht dann von einem thermisch dünnen Körpern. Exemplarisch wird die Biot-Zahl für Werte aus der späteren Modellbildung mit folgenden Werten berechnet: $L_{kond} = 0.009 \text{ m}$ als Rohrwanddicke, $\alpha = 5000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ als Wärmeübergangskoeffizient bei typischer H_2 -Strömung und $\lambda = 15 \text{ W/m K}$ als Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl.

$$Bi = \frac{0.009 \text{ m} \cdot 5000 \text{ W/m}^2 \text{ K}}{15 \text{ W/m K}} = 3 \quad (2.127)$$

Bei diesem Ergebnis wird klar, dass der Temperaturgradient im Körper nicht vernachlässigt werden kann.

Im Folgenden wird die analytische Lösung der eindimensionalen instationären Wärmeleitung bei nicht vernachlässigbaren Temperaturgradienten im Körper beschrieben.

In Abschnitt 2.4.1 wird die allgemeine Wärmeleitungsgleichung in kartesischer Koordinatenschreibweise hergeleitet. Für den eindimensionalen Fall ohne Energiequelle und bei konstanter Wärmeleitfähigkeit lautet die kartesische Schreibweise [71]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2.128)$$

Für die Lösung der obigen Gleichung nach dem Temperaturfeld $T(x, t)$ sind eine zeitliche Anfangsbedingung und zwei örtliche Randbedingungen zu definieren, da die Temperatur nach der Zeit einmal und nach dem Ort zweimal abgeleitet ist [71]. Die zeitliche Anfangsbedingung lautet

$$T(x, 0) = T_0. \quad (2.129)$$

Die Symmetriebedingung in der mittleren Ebene der Wand nach Abbildung 2.14 ergibt die erste örtliche Randbedingung:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (2.130)$$

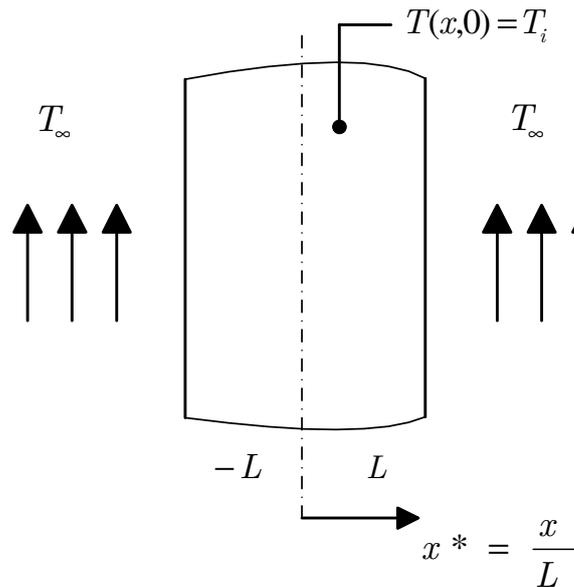


Abbildung 2.14: Temperaturfeld in der ebenen Wand mit Außenbedingungen [71]

Die Wärmeübergangsbedingung an den Außenseiten der Wand ergibt die zweite örtliche Randbedingung:

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = \alpha [T(L, t) - T_\infty] \quad (2.131)$$

Zusammengefasst ergibt sich folgender allgemeiner Zusammenhang, der auf analytischem oder numerischen Weg zu lösen ist:

$$T = T(x, t, T_0, T_\infty, L, \lambda, a, \alpha). \quad (2.132)$$

Für einfache Geometrien wie Platte, Zylinder oder Kugel liegen analytische Lösungen vor. Auch für komplizierte Geometrien wie z. B. Hohlzylinder, sind analytische Lösungen erarbeitet worden, z. B. in [28]. In der vorliegenden Arbeit dient die analytische Lösung lediglich der Validierung des Modells und der überschlägigen Abschätzung, weshalb hier auf die mathematisch komplizierte Lösungen für die realen Geometrien und deren Vereinfachungen nicht eingegangen wird. Stattdessen wird die analytische Lösung für eine ebene Platte verwendet. Es gelten die oben angegebenen Randbedingungen: eine homogene Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$, eine adiabate Fläche bei $x = 0$ und Konvektion an der Stelle $x = L$. Zunächst werden einige Größen entdimensioniert [71]:

$$\Theta^* \equiv \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \text{ als entdimensionierte Temperatur,} \quad (2.133)$$

$$x^* \equiv \frac{x}{L} \text{ als entdimensionierte Ortskoordinate,} \quad (2.134)$$

$$t^* \equiv \frac{a t}{L^2} \equiv \text{Fo als entdimensionierte Zeit (Fourier-Zahl)}, \quad (2.135)$$

mit

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \text{ als Temperaturleitfähigkeit.}$$

Mit den entdimensionierten Größen schreibt man die Wärmeleitungsgleichung nach Gleichung (2.128) und die Randbedingungen (2.129) bis (2.131) nun als

$$\frac{\partial \Theta^*}{\partial t^*} = a \frac{\partial^2 \Theta^*}{\partial x^{*2}}, \quad (2.136)$$

$$\Theta^*(x^*, 0) = T_0, \quad (2.137)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta^*}{\partial x^*} \right|_{x^*=0} = 0 \text{ und} \quad (2.138)$$

$$-\lambda \left. \frac{\partial \Theta^*}{\partial x^*} \right|_{x^*=1} = \text{Bi} \Theta^*(1, t^*). \quad (2.139)$$

Dadurch vereinfacht sich der allgemeine funktionale Zusammenhang aus Gleichung (2.132) zu

$$\Theta = \Theta(x^*, \text{Fo}, \text{Bi}). \quad (2.140)$$

Diese Vereinfachung zeigt, dass die entdimensionierte Temperatur nicht von spezifischen Werten von T_0 , T_∞ , L , λ , a oder α abhängt. Dies wiederum bedeutet, dass die Temperaturverteilung in einer bestimmten Geometrie stets eine universelle Funktion von x^* , Fo und Bi ist [71]. Ohne auf die mathematische Herleitung einzugehen, stellt sich für eine ebene Wand die Lösung wie folgt dar [71, 21]:

$$\Theta^* = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-\zeta_n^2 \text{Fo}) \cos(\zeta_n x^*) \quad (2.141)$$

mit

$$C_n = \frac{4 \sin \zeta_n}{2 \zeta_n + \sin(2\zeta_n)} \text{ als Koeffizient } C_n$$

$$\zeta_n \tan \zeta_n = \text{Bi} \text{ als sogenannter Eigenwert } \zeta_n$$

Die Eigenwerte ζ_n sind Tabellen z. B. in [71] zu entnehmen. Die Gleichung (2.141) gilt für alle Zeiten $0 \leq \text{Fo} \leq \infty$. Wenn $\text{Fo} \geq 0.2$, ist eine Lösung des ersten Summenterms ($n = 1$) bereits ausreichend genau. Dann gilt

$$\Theta^* = C_1 \exp(-\zeta_1^2 \text{Fo}) \cos(\zeta_1 x^*). \quad (2.142)$$

Mit den tabellierten Werten der Biot-Zahlen und der zugehörigen Werte für ζ_1 kann nun der Temperaturverlauf in einer ebenen Wand berechnet. Im Kapitel 4 zur Modellvalidierung wird diese Gleichung verwendet, um die numerischen Rechenergebnisse zu überprüfen. In der Literatur wird die Gleichung (2.142) oftmals auch für Rohrwände mit innerer Strömung verwendet, wenn der Innendurchmesser groß im Verhältnis zur Wanddicke ist. Dieser Vereinfachung wird auch in dieser Arbeit gefolgt, auch in Fällen, in denen das Verhältnis Innendurchmesser von Rohrwand relativ klein ist. Dies erscheint zulässig, da in der vorliegenden Arbeit die analytische Lösung in erster Linie der Validierung und nicht der eigentlichen Modellbildung dient.

Mit der in den vorhergehenden Abschnitten zusammengestellten theoretischen Grundlagen kann im folgenden Kapitel das Modell der H₂-Tankstelle mathematisch formuliert werden.

3 Mathematisches Modell der Wasserstofftankstelle

Nach der Formulierung der Simulationsaufgabe in Kapitel 1 und der Zusammenstellung der relevanten theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 folgt nun die Erstellung des mathematischen Modells der H₂-Tankstelle. Bei der Abbildung eines realen Systems mit mathematischen Gleichungen gilt es geeignete Vereinfachungen und Annäherungen der geltenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu vereinbaren, damit eine Abbildung erst möglich wird. Ziel aller Modellierungsmaßnahmen ist die Lösung der in Abschnitt 1.2.2 beschriebenen Simulationsaufgabe.

Das Kapitel beginnt mit einer Beschreibung des zu untersuchenden Systems und dessen Betriebsweise. Anschließend folgt der Aufbau der Modellobjekte und des Gesamtmodells. Die hierbei getroffenen Annahmen, die mathematischen Beziehungen und die Implementierung des Objekts in Matlab-Simulink werden dokumentiert.

3.1 Beschreibung der Wasserstofftankstelle

3.1.1 Anlagenaufbau

Abbildung 3.1 zeigt eine dreidimensionale Grafik des Anlagenaufbaus und benennt die Hauptkomponenten des Systems.

Der flüssige H₂ wird im Kryotank bei einem Druck zwischen 0.2 MPa und 0.35 MPa und der entsprechenden Siedetemperatur (ca. 23.8 K) vorgehalten. Die Speicherkapazität liegt je nach Tankgröße zwischen 400 kg und 4000 kg H₂. Vom Kryotank fließt der H₂ über einen freien Zulauf in die Kryopumpe, die in einer zweistufigen Druckerhöhung den Förderdruck von bis zu 90 MPa erzeugt.

Anschließend wird der H₂ in einem Luftwärmeübertrager, einem Elektrowärmeübertrager und einer Mischstelle thermisch konditioniert. Über die Zapfsäulenleitung (in Abbildung 3.1 nicht dargestellt) gelangt der H₂ in die Zapfsäule (in Abbildung 3.1 nicht dargestellt). Dort wird er über einen flexiblen Betankungsschlauch und eine Betankungskupplung an das Fahrzeug abgegeben. Der im Fahrzeugtank maximal zulässige Druck liegt, abhängig von den Betankungsbedingungen, bei bis zu 87.5 MPa.

Im Kryotank und in der Kryopumpe verdampfen durch den Wärmeeintrag von außen kontinuierlich kleine Mengen an H₂, das sogenannte Boil-Off-Gas. Dieses wird über einen zusätzlichen Verdichter in Hochdruck-Speicher (HD-Speicher) komprimiert. Aus den HD-Speichern wird bei Bedarf über einen Druckregler H₂ in die Hauptleitung zugespeist, falls die maximale Förderleistung der Kryopumpe nicht für die Betankung ausreicht.

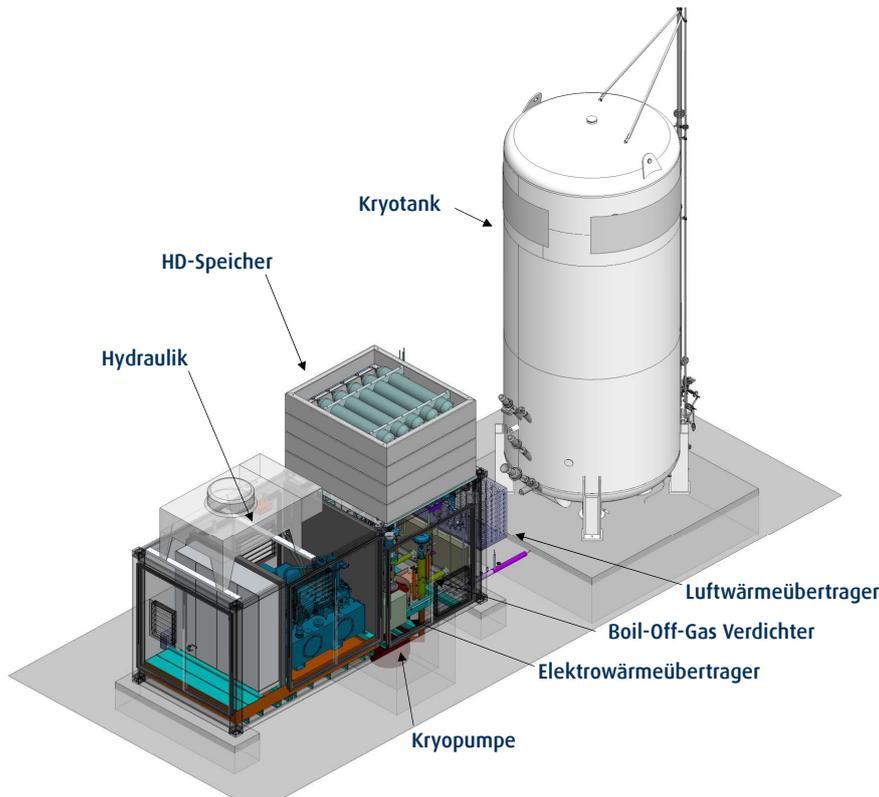


Abbildung 3.1: 3-D Grafik des Anlagenaufbaus [73]

Aufbauend auf dieser allgemeinen Funktionsbeschreibung einer kryogenen H_2 -Tankstelle folgt eine abschnittsweise Erläuterung des zu modellierenden Systems. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Anlagenaufbau des untersuchten Systems inklusive der relevanten Messstellen. Diese Schemadarstellung ist bereits eine Vereinfachung des realen Systems; es wird eine Vorauswahl der für den Prozess maßgeblichen Anlagenteile getroffen. Aus der Simulationsaufgabe geht hervor, dass alle Anlagenteile, die einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf das thermische Verhalten des H_2 besitzen, zu modellieren sind. Für den späteren Abgleich der Simulationsergebnisse mit realen Messergebnissen im Kapitel 4 werden die im Schema genannten Messstellen herangezogen.

Abschnitt 1

Der im Kryotank vorgehaltene H_2 ist über eine vakuumisolierte Rohrleitung mit dem stehenden, ebenfalls vakuumisolierten, Pumpenbehälter verbunden, der bis zu ca. 70 % mit flüssigen H_2 gefüllt ist. Der Zulauf in die erste Druckerhöhungsstufe der Pumpe ist dabei vollständig in flüssigen H_2 eingetaucht. Durch diesen freien Zulauf erreicht man, dass beim Ansaugvorgang der Dampfdruck des flüssigen H_2 im Zulauf nicht unterschritten wird.

Über eine zweistufige Druckerhöhung wird der flüssige H_2 direkt auf den Systemdruck verdichtet, was aufgrund der sehr niedrigen kritischen Druck- und Temperaturwerte des H_2 (siehe Abschnitt 2.3) in der Regel einen überkritischen Zustand des H_2 bedeutet. Die Austrittstemperatur an der Pumpe liegt abhängig vom Förderdruck unter $T < 67\text{ K}$.

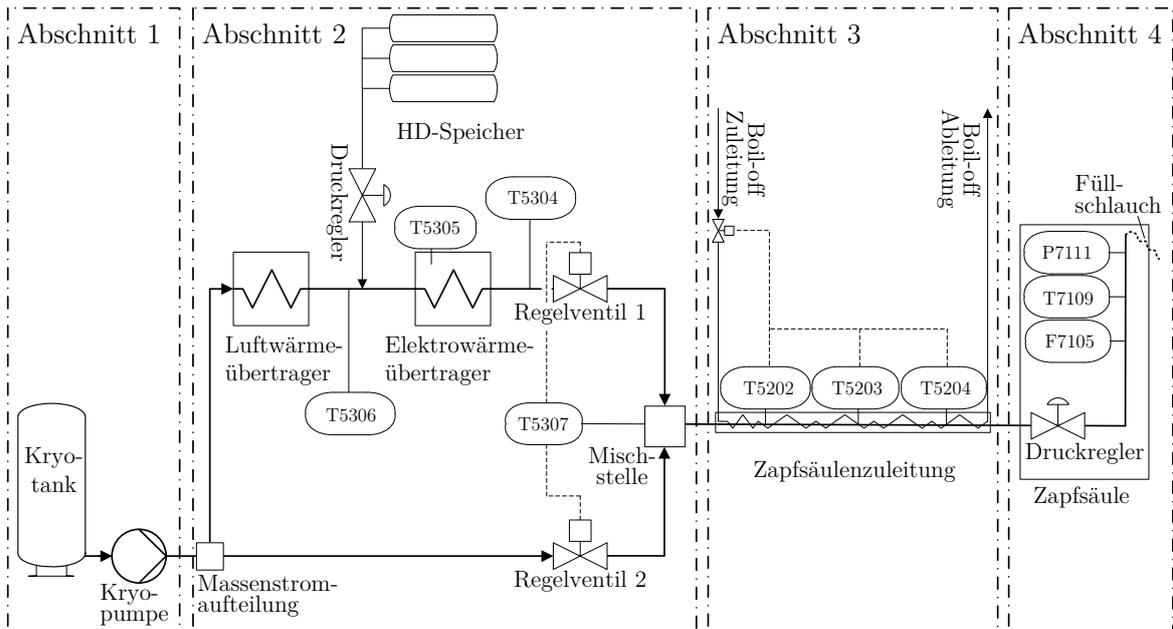


Abbildung 3.2: Schema des Standard-Aufbaus einer H₂-Tankstelle mit Kryopumpentechnologie

Abschnitt 2

Es erfolgt eine Aufteilung des tiefkalten H₂-Massenstroms aus der Pumpe in einen warmen und kalten Strang. Der kalte Strang ist kürzer als der warme Strang ausgeführt, damit sich die Rohrleitung möglichst schnell abkühlt und sich eine zeitlich konstante Temperatur einstellt. Dies ist von Bedeutung bei der Regelung der nachgeschalteten Regelventile. Die Regelventil 1 und 2 regeln den Massenstrom im warmen bzw. kalten Strang derart, dass an der Mischstelle die gewünschte Temperatur erreicht wird. Die Regelgröße liefert dabei der Sensor T5307. In der Mischstelle werden die Ströme aus dem warmen und kalten Strang wieder zusammengeführt.

Im warmen Strang fließt der H₂ in einen Luftwärmeübertrager und anschließend in einen Elektrowärmeübertrager. Durch die Vorwärmung des H₂ im Luftwärmeübertrager wird im typischen intermittierenden Betrieb einer Tankstelle der elektrische Energieverbrauch des Elektrowärmeübertragers erheblich reduziert. Falls bei einer Betankung von sehr großen H₂-Fahrzeugtanks kurzzeitig ein höherer Massenstrom als durch die Pumpe lieferbar gefordert ist, wird aus den HD-Speichern über einen Druckregler H₂ in die Rohrleitung vor dem Elektrowärmeübertrager zugespeist. Die Befüllung der HD-Speicher erfolgt direkt über die Kryopumpe oder über einen optionalen Boil-Off-Gas-Verdichter, der Gas aus dem Kopfraum des Kryotanks abzieht, wenn dort der eingestellte Betriebsdruck überschritten wird. Die HD-Speicher werden im Modell nicht berücksichtigt, da während der Testbetankungen zur Modellvalidierung (siehe Kapitel 4) alle H₂-Tanks im Fahrzeug direkt mit der Pumpe befüllt werden konnten.

Die Komponenten Luftwärmeübertrager, Elektrowärmeübertrager, Regelventile, Mischstelle und Zapfsäulenzuleitung (siehe nächster Abschnitt) bilden zusammen das Thermomanagementsystem (TMS) (siehe auch Abschnitt 1.1).

Abschnitt 3

Nach der Mischstelle beginnt die Zapfsäulenzuleitung. Diese verbindet die meist auf einer Betankungsinsel aufgebaute H₂-Zapfsäule mit der restlichen Anlagentechnik. Die Leitung ist doppelwandig ausgeführt, wobei in der Doppelwand Boil-Off-Gas derart durchgeleitet wird, dass eine konstante Temperatur der Hauptrohrleitung dauerhaft erreicht werden soll. Die Temperaturen der Rohrwand werden über die Sensoren T5202, T5203 und T5204 erfasst. Auf konstruktive Details wird auf den Abschnitt zur Modellierung der Zapfsäulenzuleitung verwiesen. Diese thermische Vorkonditionierung der Hauptrohrleitung ist auf die Zieltemperatur der Mischungsregelung eingestellt, so dass der H₂ nach der Mischstelle keine größere Temperaturänderung durch Wärmeübertragung von der Rohrleitung erfährt.

Abschnitt 4

Die Zapfsäule stellt die Schnittstelle zwischen der Anlage und dem Fahrzeug dar. Über einen flexiblen Betankungsschlauch und eine Betankungskupplung wird der Fahrzeugtank an die Zapfsäule angeschlossen. Der Druckregler sorgt für die Einhaltung einer in der SAE J2601 definierten Druckrampe während der Betankung (siehe auch Abschnitt 3.1.2). Der Durchflussmesser F7105 misst den Massenstrom, dessen integrierter Wert als Grundlage für die Abrechnung des H₂ herangezogen wird. Der Temperatursensor T7109 am Austritt aus der Zapfsäule ist ein wichtiger Sensor: Dort wird die Abgabetemperatur des H₂ an das Fahrzeug gemessen und mit den Anforderungen der SAE J2601 abgeglichen. Die Anforderung gibt vor, dass innerhalb einer Zeitspanne von 30 s nach Betankungsstart eine Zieltemperatur zwischen 233 K und 240 K am Austritt aus der Zapfsäule (Betankungstemperatur) einzuhalten ist. Wird diese Anforderung nicht eingehalten, erfolgt der Betankungsabbruch durch die Anlagensteuerung. Ebenfalls wichtig ist die Druckmessung P7111 mittels der die Einhaltung der SAE J2601-Druckrampe überwacht wird. Auch hier erfolgt bei unzulässigen Abweichungen vom Protokoll der Betankungsabbruch.

3.1.2 Anlagenbetrieb

Die Bedingungen, unter denen eine Betankung ablaufen soll, sind im Wesentlichen im Betankungsprotokoll SAE J2601 definiert [7]. Dieses Dokument ist ein von der Society of Automotive Engineers (SAE) veröffentlichter, international anerkannter Standard, der u. a. die Betankungsdauer, Abgabemassen, thermische Konditionierung und Druckanstiegsrampen definiert. In Anlehnung an die SAE J2601 werden für die Modellierung die in Tabelle 3.1 dargestellten Randbedingungen als maßgeblich definiert.

Für die praktische Umsetzung des Standards haben die vorgegebene Druckrampe, also der Druckanstieg pro Zeiteinheit in der Zapfsäule, und die zulässige Betankungstemperatur die größte Bedeutung: Zum Einen gibt die Druckrampe vor, wie hoch der lieferbare Massenstrom der Tankstelle sein muss, um die geforderte Druckanstiegsrate zu erreichen. Gleichzeitig begrenzt die Vorgabe die Druckrampe nach oben, d. h. bei zu schnellem Druckanstieg wird der Massenstrom verringert oder der Druckregler verringert den

Tabelle 3.1: Technische Randbedingungen der Betankung nach SAE J2601 [7]

Randbedingung	Wert und Einheit
Maximal betankte Masse H ₂	7 kg
Maximale Betankungsdauer	180 s
Zulässige Betankungstemperatur	240 K bis 233 K
Zeit bis Erreichen der Betankungstemperatur	30 s
Maximaler Massenstrom	60 g/s
Druckrampe während Betankung	ca. 30 MPa/min (variabel)

Tabelle 3.2: Leistungsparameter von H₂-Tankstellen gemäß H₂M-Definition [74]

	XS	S	M	L
Anzahl Zapfsäulen	1	1	2	4
Anzahl Betankungen pro Stunde und Zapfsäule	2.5	6	6	10
Anzahl kontinuierliche Betankung	0	1	1	10
Max. Wartezeit (fortlaufende Betankung Autos) in min	20	5	5	n.a.
Zeit zum Erreichen der Leistungsspezifikation in h	-	3	3	0
Durchschnittliche Betankungen pro Tag	10	30	60	125
Maximale Anzahl von Betankungen pro Tag	20	38	75	180
Maximaler Massenstrom H ₂ in kg/h	18	33.6	67.2	224
Durchschnitt Massenstrom H ₂ in kg/d	56	168	336	700
Maximaler Massenstrom H ₂ in kg/d	80	212	420	1000

Druck entsprechend. Zum Anderen lässt sich aus der Vorgabe der Betankungstemperatur die Dimensionierung des TMS ableiten.

Die SAE J2601 definiert den Ablauf einer einzelnen Betankung. Die Kapazität der Gesamtanlage wie z. B. betankbare Fahrzeuge pro Stunde oder die Wartezeit zwischen zwei Betankungen sind in der SAE J2601 nicht vorgegeben. Dabei skalieren die Kosten einer H₂-Tankstelle stark mit der Anzahl der pro Zeiteinheit zu betankenden Fahrzeuge. In Deutschland hat sich als Klassifizierung der Kapazität einer H₂-Tankstelle die Definition der Initiative H₂ Mobility Germany (H₂M) durchgesetzt. Die von H₂M veröffentlichte funktionale Beschreibung einer H₂-Tankstelle definiert unter anderem die vier Klassen „VERY SMALL (XS)“, „SMALL (S)“, „MEDIUM (M)“, „LARGE (L)“. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Leistungsparameter der Klassen [74]. Die in dieser Arbeit beschriebene Tankstelle ist der Klasse SMALL zuzuordnen.

Wie die oben beschriebenen Systemkomponenten mathematisch modelliert werden, wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.2 Annahmen zur Modellbildung

Bevor die einzelnen Komponenten detailliert modelliert werden, gilt es genauer zu spezifizieren, in welchem Detaillierungsgrad die jeweiligen Komponenten abgebildet werden. Das wichtigste Entscheidungskriterium über den gebotenen Modellierungsaufwand je Komponente, ist deren Einfluss auf die Temperatur des H_2 .

Man leitet aus der Simulationsaufgabe ab, welche technischen Größen für das Modellobjekt relevant sind. Dabei müssen Annahmen getroffen werden, die es ermöglichen, den realen Prozess in eine idealisierte mathematische Form zu übertragen. Hausser definiert hier zwei grundlegende Typen von Annahmen [19]:

- einschränkende Annahmen über die Menge der betrachteten Modellobjekte und deren Zustände,
- vereinfachende Annahmen über die Art der Wechselwirkungen.

In Abschnitt 3.1 werden bereits einschränkende Annahmen hinsichtlich der relevanten Systemkomponenten getroffen. Es wird darauf hingewiesen, dass auch der H_2 als Modellobjekt zu verstehen ist, der die übrigen Modellobjekte durchströmt und mit diesen in Wechselwirkung tritt. Im Fokus der Simulation steht die Voraussage der Systemtemperaturen über die Dauer einer Betankung. Somit gilt es alle Zustands- und Prozessgrößen des Systems im Zeitverlauf darzustellen, die einen nicht vernachlässigbaren Bezug zur Systemtemperatur haben. Fluidmechanische Beziehungen, wie z. B. Druckverlust durch Reibung oder Drosselung, werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die Systemkomponenten, die modellierten Zustands- und Prozessgrößen, die vereinfachende Annahme zur Art der Wechselwirkung mit dem H_2 -Massenstrom und verweist auf den entsprechenden Detailabschnitt. Dieser beschreibt weitergehend die aufgestellten mathematischen Gleichungen, die getroffenen Annahmen, die verwendeten Systemparameter (wie z. B. geometrische Daten), sowie sonstige Nebenbedingungen und Gesetzmäßigkeiten, die zur Lösung der Gleichungen nötig sind.

Die mathematischen Gleichungen und Parameter werden in Matlab-Simulink überführt und zu sogenannten Subsystemen zusammengefasst, die den einzelnen Komponenten entsprechen. Matlab-Simulink erlaubt die intuitive Platzierung dieser Komponenten und deren Verbindung durch Signalleitungen, die numerische Informationen übermitteln. Diese Art des Programmaufbaus wird auch als objektbasierte Modellierung bezeichnet. Dabei werden die Gleichungen weitgehend in ihrer Reihenfolge nach dem Ursache-Wirkungs-Prinzip platziert [11].

Modellvalidierung und -verifikation

Im Zuge der Validierung wird geprüft, ob ein Modell mit den, aus physikalischer Sicht, richtigen Gleichungen verwendet wird. Idealerweise geschieht diese Überprüfung anhand von Experimenten oder Literaturdaten. Häufig bieten sich auch Plausibilitätstests an, die

Tabelle 3.3: Übersicht über die Modellobjekte

Modellobjekt	modellierte Zustands- bzw. Prozessgrößen	modellierte Wechselwirkung mit H ₂ -Objekt	Berechnung über	siehe Abschnitt
H ₂	T, p, ρ, h, \dot{m}	-	Energie-, Massenbilanz, ZGL	2.2.3.2
Kryotank	-	ideale Signalquelle	-	3.5
Rohrleitung (unisoliert)	T_S	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.4
Rohrleitung (isoliert)	T_S, T_{Iso}	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.4
Kryopumpe	-	Erwärmung durch Druckerhöhung	Interpolation aus Kennfeld	3.6
Luftwärmeübertrager	T_S	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.7
Elektrowärmeübertrager	T_S, T_{Atu}	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.8
Geregelte Mischstrecke	-	Mischungstemperatur	Energiebilanz	3.9
Zapfsäulenzuleitung	T_S, T_{Iso}	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.10
Zapfsäule	T_S	Wärmeübertragung	Energiebilanz	3.11

klären, ob das Simulationsergebnis im Widerspruch zu allgemein anerkannten Theorien oder Gesetzmäßigkeiten steht. Für weiterführende Informationen zu diesen und weiteren Validierungsmethoden sei auf [6] verwiesen. Für die Validierung des vorliegenden Modells liegen umfangreiche Messdaten vor (siehe Kapitel 4).

Hingegen ist die Verifikation eines Modells auf die Richtigkeit der angewandten Rechen- und Lösungsverfahren ausgerichtet. Es wird also geprüft, ob der Code und die Algorithmen korrekt arbeiten. Auf die Verifikation der jeweiligen Modellobjekte wird in dieser Arbeit nicht explizit eingegangen.

3.2.1 Fehlerabschätzung

Eng verknüpft mit der vorgenannten Validierung und Verifikation ist auch die Fehlerabschätzung. In der vorliegenden Arbeit ist eine quantitative Abschätzung des Fehlers des gesamten Modells nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Wie im Kapitel 2 zu den theoretischen Grundlagen beschrieben, wird das Modell aus einer Vielzahl von algebraischen und Differentialgleichungen aufgebaut, die nicht mathematisch exakt gelöst

werden können. Um dennoch einen zu großen Fehlereinfluss auszuschließen, werden gemäß dem objektorientierten Ansatz bei der Modellierung nicht nur das Gesamtmodell, sondern auch die einzelnen Modellobjekte mit Messdaten validiert.

In den physikalischen Modellannahmen liegen mögliche Fehlerquellen beispielsweise in der Zustands- und Stoffwerteberechnung. So gibt die Zustandsgleichung letztlich experimentell-empirisch ermittelte Messwerte, die selbst einem Fehlereinfluss unterliegen, in der angegebenen Genauigkeit wieder. Zusätzlich schwankt diese Genauigkeit über den Druck- und Temperaturbereich. Die Stoffwertberechnungen zu Viskosität und Wärmeleitfähigkeit weisen große Ungenauigkeiten von bis zu 15 % auf (siehe Abschnitt 2.3). Auch die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten ist aus physikalischer Sicht mit Fehlern behaftet.

Zu diesen Fehlern in der Abbildung des physikalischen Prozesses kommen die Fehler aus der mathematischen Lösung der aufgestellten Gleichungen. Jede Gleitkommazahl in Matlab-Simulink ist eine endliche Zahl, wobei der kleinste relative Rundungsfehler $\epsilon = 2^{-52} = 2.2204 e^{-16}$ beträgt. Dazu kommen Fehler die bei den verwendeten Iterations- und Integrationsverfahren in Matlab-Simulink entstehen, deren Gesamthöhe aufgrund der Modellkomplexität nicht abschätzbar ist.

Letztlich ist die Beantwortung der Frage entscheidend, welche Genauigkeit für die Lösung der Simulationsaufgabe nötig ist. Beim ersten Durchlauf des Simulationszyklus stehen nur wenige Messwerte zur Verfügung, es sollen die grundsätzliche, physikalische Machbarkeit einer bestimmten Anlagenkonfiguration untersucht werden. Im zweiten Durchlauf des Zyklus liegen aus der, zwischenzeitlich aufgebauten, Anlagenkonfiguration zahlreiche Messdaten zur Validierung vor, wodurch die Aussagekraft der Simulationsergebnisse gesteigert werden kann. Aus der Erfahrung mit der Arbeit am Modell, den Validierungen und der realen Testanlage schätzt der Autor die Genauigkeit der simulierten Temperaturen des finalen Modells auf ca. ± 5 K ab.

3.2.2 Gültigkeitsbereich

Da das Modell zur Untersuchung eines realen Systems verwendet wird, sollte der Gültigkeitsbereich des vorgestellten Modells die in der Realität auftretenden Betriebsbedingungen umfassen. Die SAE J2601 spezifiziert einen Druckbereich von 5 MPa bis 87.5 MPa und Außentemperaturen von 233 K bis 323 K sowie H₂-Temperaturen im Tank von 233 K bis 358 K. Erweitert der Druck- und Temperaturbereich dadurch, dass der H₂ kryogen bei ca. 0.25 MPa bzw. 23.8 K gelagert wird. Der maximale Massenstrom von H₂ ist in der SAE J2601 auf 60 g/s begrenzt [7].

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, kann die verwendete Zustandsgleichung nach Leachman den flüssigen, gasförmigen und überkritischen Zustand abbilden. In der vorliegenden Arbeit liegt das Verhalten des H₂ nach Austritt aus der Kryopumpe im Fokus. Da H₂ bei dem genannten Druck nach der Kryopumpe von über 5 MPa und bei gemessenen Austrittstemperaturen aus der Kryopumpe von über 30 K stets gasförmig oder überkritisch vorliegt, wird in der vorliegenden Arbeit auf die Modellierung der

Tabelle 3.4: Gültigkeitsbereich des Modells

Modellbereich	Untere Gültigkeitsgrenze	Obere Gültigkeitsgrenze
Druck	0.25 MPa	87.5 MPa
Temperatur	23.8 K	390 K
Massenstrom	0 g/s	60 g/s

Flüssigphase und des Zweiphasengebiets verzichtet. Für den im Kryotank und im Eingang der Krypumpen vorliegenden H_2 in seiner flüssigen Form werden lediglich die thermodynamischen Zustandsgrößen berechnet. Es erfolgt jedoch keine weitere Modellierung von physikalischen Vorgängen in der Flüssigphase.

Was den gültigen Massenstrombereich betrifft, so sind die Bedingungen für die Reynoldszahl Re und die Prandtl-Zahl Pr in der Wärmeübergangsberechnung zu beachten (siehe Abschnitt 2.4). Die Bedingungen für eine turbulente Rohrströmung sind bei den in den Simulationen vorkommenden typischen Parametern bereits ab einem Massenstrom $\dot{m} = 0.5 \text{ g/s}$ erfüllt. Auf eine gesonderte Berücksichtigung des Übergangsbereichs und der laminaren Strömung wird daher verzichtet.

Sinkt der Massenstrom auf $\dot{m} = 0 \text{ g/s}$ ab, so ändert sich die Wärmeübergangsart von Konvektion auf Wärmeleitung, was im Modell berücksichtigt wird.

Tabelle 3.4 fasst die obigen Erläuterungen zum Gültigkeitsbereich zusammen.

3.3 Zustandsgrößen und Stoffwerte im Modell

3.3.1 Wasserstoff

Tabelle 3.5 stellt die im Modell verwendeten spezifischen und intensiven Zustandsgrößen sowie Stoffeigenschaften des H_2 zusammen. Weiter benennt die Tabelle den verwendeten Rechenweg aller dieser Größen, wie er in Kapitel 2 theoretisch eingeführt wurde.

Es wird vereinbart, dass Formelzeichen für die Größen des H_2 keinen Index erhalten, während Formelzeichen anderer Stoffe durch einen entsprechenden Index gekennzeichnet sind. Durch diese Festlegung kann die Anzahl unübersichtlicher Mehrfachindizierungen von Formelzeichen reduziert werden.

Tabelle 3.5: Berechnete Zustandsgrößen und Stoffwerte des H_2

Bezeichnung	Einheit	Abhängigkeit	Rechenweg über
Temperatur T	K	$T(h, \rho)$	Iteration Gleichung (2.77)
Dichte ρ	kg/m^3	$\rho(T, p)$	Iteration Gleichung (2.73)
spezifische Enthalpie h	J/kg	$h(T, \rho)$	Gleichung (2.77)
Wärmeleitfähigkeit λ	W/(m K)	$\lambda(T, p)$	Aus tabellierter NIST-Referenz
dyn. Viskosität η	$\text{kg}/(\text{m s})$	$\eta(T, p)$	Aus tabellierter NIST-Referenz

Tabelle 3.6: Stoffwerte der weiteren Stoffe

Bezeichnung	Einheit	Abhängigkeit	Eingabe als
Dichte Stahl ρ_S	kg/m ³	konst.	Parameter
Dichte Isolation ρ_{Iso}	kg/m ³	konst.	Parameter
Dichte Aluminium ρ_{Alu}	kg/m ³	konst.	Parameter
spezifische Wärmekapazität Stahl c_S	J/kg	$c_S(T)$	1D-Look-Up
spezifische Wärmekapazität Isolation c_{Iso}	J/kg	konst.	Parameter
spezifische Wärmekapazität Aluminium c_{Alu}	J/kg	konst.	Parameter
Wärmeleitfähigkeit Stahl λ_S	W/(m K)	$\lambda_S(T)$	1D-Look-Up
Wärmeleitfähigkeit Isolation λ_{Iso}	W/(m K)	konst.	Parameter
Wärmeleitfähigkeit Aluminium λ_{Alu}	W/(m K)	konst.	Parameter

Aus der Zustandsgleichung können weitere Zustandsgrößen wie z. B. die spezifische innere Energie u , spezifische Entropie s oder die spezifische isobare Wärmekapazität c_p berechnet werden. Diese Größen sind im Modell zwar berechenbar, werden aber für die Lösung der aktuellen Simulationsaufgabe nicht herangezogen.

3.3.2 Weitere Stoffwerte

Neben H₂ treten im Modell noch weitere Stoffe auf. Diese sind

- Edelstahl (1.4571 und HP160) als Rohrleitungsmaterial,
- PU-Schaum als Isolationsmaterial,
- Aluminium als thermischer Speicher.

Für diese Stoffe ist die Implementierung einer vollwertigen Zustandsgleichung nicht notwendig. Grund hierfür ist, dass gemäß Gleichungen (2.20) und (2.19) für Feststoffe die thermischen und die kalorischen Zustandsgrößen über die Verwendung der spezifischen Wärmekapazitäten c_p bzw. c_v ausreichend genau verknüpfbar sind. Änderungen des Drucks bzw. des Volumens in Feststoffen sind in den vorliegenden Berechnungsbereichen vernachlässigbar.

Die weiteren verwendeten Stoffwerte sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

3.3.3 Umsetzung in Matlab-Simulink

Diejenigen Größen, die abhängig von einem oder zwei Eingangswerten sind, werden als ein- bzw. zweidimensionale Tabellen modelliert. Der Position eines Wertes in der Tabelle lässt sich jeweils ein Eingangswert bzw. ein Eingangswertepaar zuordnen. Sind die Größen aus einer Gleichung zu berechnen, so wird die Rechnung einmalig bei der Erstellung der Tabelle mit einer fixen Intervallbreite zwischen den Eingangswerten

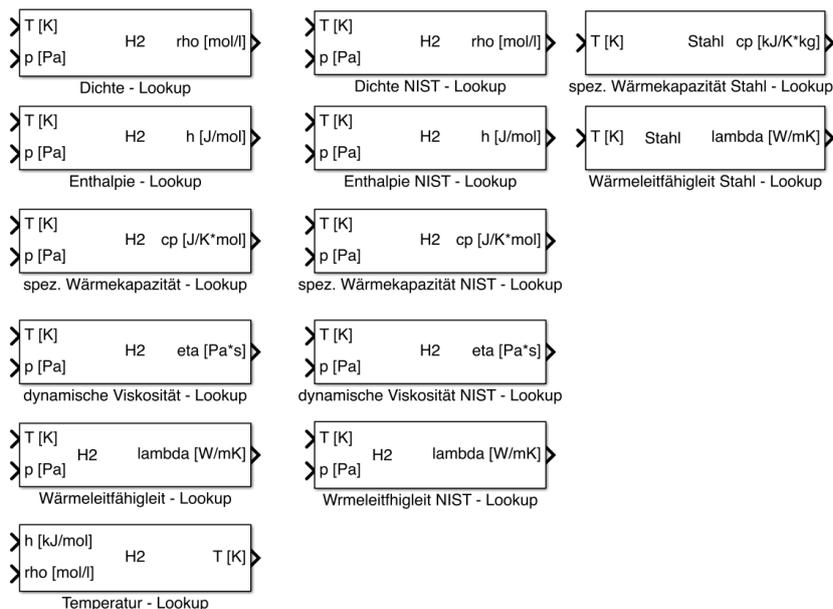


Abbildung 3.3: Benutzerdefinierte Matlab-Simulink-Bibliothek „Zustandsberechnung und Stoffwerte“

durchgeführt. In der Simulation selbst wird auf die vorberechneten Tabellen zugegriffen und entsprechend der Eingangswerte der jeweilige Wert der Größe oder ggf. eine Interpolation zwischen zwei Werten ermittelt. Dadurch werden rechenzeitintensive Berechnungen in der Simulation z. B. der Zustandsgleichung verringert.

Für die Bestimmung von Zustandsgrößen und Stoffwerten wird in Matlab-Simulink eine benutzerdefinierte Bibliothek mit der Bezeichnung „Zustandsgrößen und Stoffwerte“ angelegt. In dieser Bibliothek sind die Tabellen als sogenannte 1D-Look-Up-Table bzw. 2D-Look-Up-Table hinterlegt. Als Input in die Blöcke ist der jeweilige Eingangswert bzw. das Eingangswertepaar zu setzen, als Output wird der ermittelte Wert ausgegeben.

Abbildung 3.3 zeigt die so aufgebaute Bibliothek „Zustandsberechnung und Stoffwerte“. Für die Erstellung eines Modells werden diese Blöcke in der grafischen Modellierungsumgebung eingefügt und die Signalleitungen entsprechend verbunden. Dies ermöglicht eine anschauliche, schnelle und wenig fehleranfällige Art der Modellerstellung. Weiter werden Blöcke erstellt, die zum Vergleich und zur Validierung der eigenen Berechnungen die H_2 -Stoffwerte aus der NIST-Referenz enthalten. Alle H_2 -Blöcke sind sowohl für n- H_2 als auch für p- H_2 -Berechnungen einsetzbar. Um dies zu ermöglichen, sind die Blöcke mit Variablen versehen, die zu Beginn der Simulation einmalig geladen werden. Diese Variablen sind je nach gewünschter H_2 -Art über ein einfaches Auswahlfeld zu definieren. Die Stoffwerte, die als konstante Eingabeparameter modelliert sind, werden in den jeweiligen Modellblöcken als Modellparameter angegeben. Weitere Informationen hierzu sind in den jeweiligen Abschnitten zu den Modellobjekten zu finden.

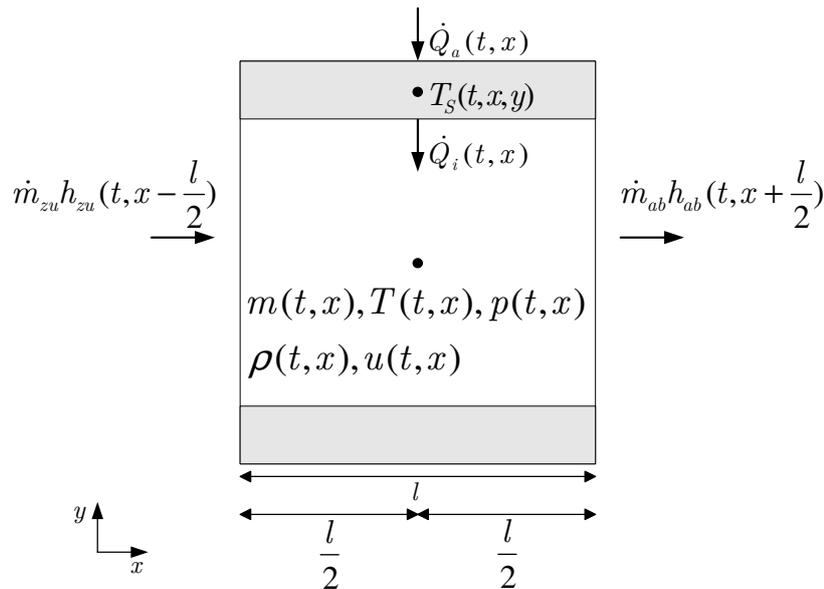


Abbildung 3.4: Kontrollraum über ein Rohrleitungssegment der Länge l

3.4 Rohrleitung

Wie in der Prozessbeschreibung in Abschnitt 3.1.1 geschildert, handelt es sich bei dem betrachteten Betankungsprozess um einen dynamischen Prozess, was eine instationäre Betrachtung erforderlich macht.

Bei der Modellierung der Rohrleitung ist die dynamische Temperaturänderung des H_2 zwischen Ein- und Austritt aus der Rohrleitung von Interesse. Diese Temperaturänderung wird durch den Energieaustausch \dot{Q}_i mit der Rohrleitungswand verursacht. Die zeitliche Temperaturänderung der Rohrleitungswand ist dabei nicht vernachlässigbar, d. h. die Temperatur T_S ist veränderlich. Zudem findet ein Wärmeübergang \dot{Q}_a zwischen der Umgebung und der Rohrleitungswand statt. Abbildung 3.4 zeigt die veränderlichen Zustands- und Prozessgrößen eines Kontrollraums mit den zwei Aufteilungen H_2 und Rohrwand über ein Rohrleitungssegment der Länge l . Ein ähnliches Vorgehen verwendet z. B. [75].

Eine Überprüfung der Biot-Zahl im Abschnitt 2.4.4 ergibt, dass bei den typischen in der Simulation auftretenden Wärmeübergangskoeffizienten, Wanddicken und Wärmeleitfähigkeiten, die Temperaturverteilung innerhalb der Rohrwand nicht vernachlässigbar ist. Deshalb ist die Temperatur in der Rohrwand neben der Zeit t und dem Ort x auch vom Ort y abhängig. Die Wärmeleitungsgleichung wird nach dem finite Differenzen Verfahren gelöst und die Rohrwand entsprechend diskretisiert. Bei der vorliegenden Wärmeübergangsbedingung an den Rändern der Rohrwand ist es vorteilhaft, den Rand mit einer Linie des Diskretisierungsgitters zusammenfallen zu lassen (siehe auch Abschnitt 3.4.2) [27]. Die Abbildung 3.5 zeigt einen Kontrollraum mit diskretisierter Rohrleitungswand.

Für die numerische Berechnung der Temperaturänderungen wird die gesamte Rohrleitung in axialer Richtung in Kontrollräume diskretisiert. Dazu wird das System und

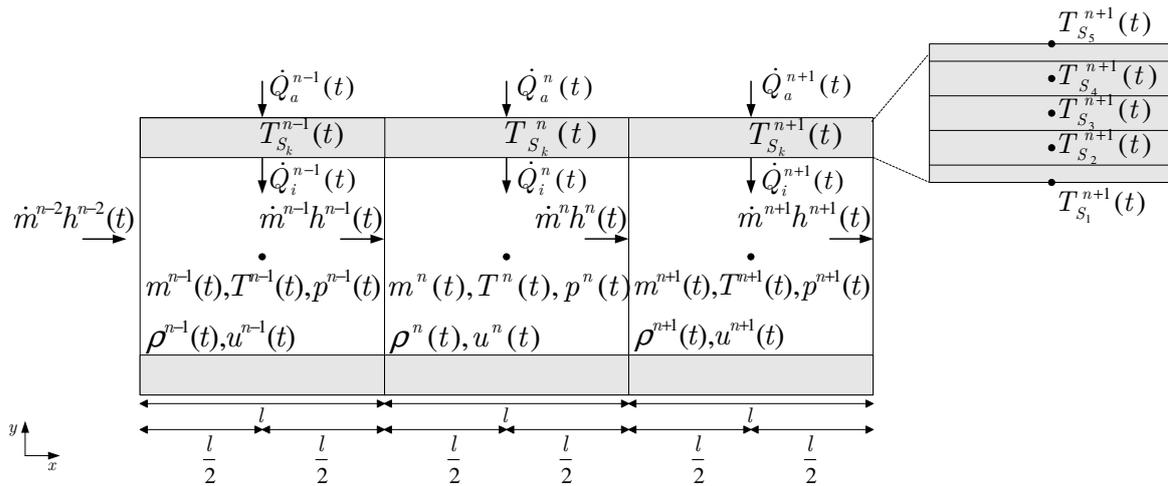


Abbildung 3.5: Diskretisierung der Rohrleitung

seine Untersysteme entlang der Rohrleitungsachse in x -Richtung in N Elemente der Länge l unterteilt. Die Länge wird dabei so gewählt, dass die Variation der Zustandsgröße innerhalb eines Elements als vernachlässigbar angenommen werden kann. Die Festlegung der N Diskretisierungen wird überprüft, in dem man die Anzahl N solange erhöht bis sich trotz weiterer Erhöhung von N keine signifikante Änderung des Rechenergebnisses mehr einstellt. Abbildung 3.5 verdeutlicht die vorgenommene Diskretisierung der Rohrleitung. Dabei beschreiben die hochgestellten Indizes die jeweiligen Kontrollvolumen in axialer Richtung.

Im Folgenden werden die Bilanzgleichungen für die Gasphase (H_2) und die Feststoffphase (Rohrleitungsmaterial) aufgebaut. Es wird dabei die Theorie aus Kapitel 2 aufgegriffen. Als Basis für die Bilanzerstellung für den Anlagenteil Rohrleitung dient die allgemeine Energiebilanz in Gleichung (2.6). Betrachtet wird ein diskretisiertes Element der Rohrleitung mit Länge l in axialer Richtung über einen Zeitschritt $dt = t_{i+1} - t_i$.

Es gelten folgende einschränkende Annahmen:

- Wärmeleitung innerhalb der Rohrwand in axialer Richtung ist vernachlässigbar,
- Wärmestrahlung ist vernachlässigbar,
- Wärmeleitung in axialer Richtung innerhalb der Gasphase ist vernachlässigbar,
- dissipative Verlustarbeit inkl. Reibungsverluste werden nicht berücksichtigt,
- Änderungen der potentiellen und kinetischen Energie werden nicht berücksichtigt.

Es gelten folgende vereinfachende Annahmen:

- die Umgebungstemperatur und der äußere Wärmeübergangskoeffizient für jedes axiale Segment n sind konstant,
- die Zustands- und Prozessgrößen sind innerhalb des Kontrollraumes in axialer und in radialer Richtung konstant,

- die zu- bzw. abströmenden Massenströme und deren mitgeführte Enthalpien sind gleichmäßig über den radialen Querschnitt verteilt und konstant,
- der zeitlich veränderliche Druck ist im gesamten Rohrleitungssystem gleich,
- der zeitlich veränderliche Massenstrom ist im gesamten Rohrleitungssystem gleich,
- die Änderung der in der Rohrleitung gespeicherten H₂-Masse aufgrund von Druckänderungen ist im Massenstromprofil über das Rohrleitungssystem nicht berücksichtigt,
- innerhalb eines Zeitschritts wird die Dichteänderung des H₂ innerhalb eines Kontrollraums vernachlässigt,
- Wärmeleitung zwischen Gasphase und Rohrwand wird nur berücksichtigt, wenn kein Massenstrom vorliegt,
- es wird eine turbulente Rohrströmung bereits ab einem Massenstrom $\dot{m} > 0$ g/s angenommen und auf eine gesonderte Berücksichtigung des Übergangsbereichs und der laminaren Strömung wird verzichtet,
- das Rohr wird als gerades Rohr ohne Biegungen, Querschnittsänderungen und Einbauten betrachtet.

3.4.1 Gasphase

Massenbilanz:

Die Massenänderung dm^n im Kontrollraum n in einem Zeitschritt dt entspricht der Differenz zwischen zu- und abströmenden Massenströmen. Diese Ströme sind gemäß der oben angegebenen Vereinfachung gleich. Es gilt also für die Massenbilanz in Gleichung (2.2)

$$\frac{dm^n}{dt} = \dot{m}^{n-1} - \dot{m}^n = 0. \quad (3.1)$$

Energiebilanz:

Die allgemeine Energiebilanz nach Gleichung (2.6) lautet für das diskretisierte Rohrleitungssegment n

$$\frac{d(u^n m^n)}{dt} = \dot{Q}_i^n + \dot{m}^{n-1} h^{n-1} - \dot{m}^n h^n + \dot{W}^n \quad (3.2)$$

$$= \dot{Q}_i^n + \dot{H}^{n-1} - \dot{H}^n + \dot{W}^n. \quad (3.3)$$

Die Leistung (oder auch Arbeitsstrom [24]) \dot{W}^n setzt sich nach Gleichung (2.7) zusammen aus der Volumenänderungsarbeit an der Systemgrenze und den Dissipationsverlusten. Die Dissipationsverluste werden nach den getroffenen Annahmen nicht berücksichtigt, so dass gilt

$$\dot{W} = -p \frac{dV}{dt}$$

Mit $u = h - p v$ schreibt sich vorstehende Gleichung als [20]

$$\begin{aligned} \frac{d(h^n m^n - p^n V^n)}{dt} &= \dot{Q}_i^n + \dot{H}^{n-1} - \dot{H}^n - p^n \frac{dV^n}{dt} \\ \frac{d(h^n m^n)}{dt} - p^n \frac{dV^n}{dt} - V^n \frac{dp^n}{dt} &= \dot{Q}_i^n + \dot{H}^{n-1} - \dot{H}^n - p^n \frac{dV^n}{dt} \\ m^n \frac{dh^n}{dt} + h^n \frac{dm^n}{dt} &= \dot{Q}_i^n + \dot{H}^{n-1} - \dot{H}^n + V^n \frac{dp^n}{dt}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Mit

$$\begin{aligned} V^n \frac{dp^n}{dt} &= 0 \quad (\text{Druck quasi-stationär}) \\ \frac{dm^n}{dt} &= 0 \quad (\text{gemäß Massenbilanz}) \quad \text{und} \\ m^n &= \rho^n V^n \end{aligned}$$

vereinfacht sich die allgemeine Energiebilanz für die Gasphase des Kontrollraums n zu

$$\frac{dh^n}{dt} = \frac{\dot{Q}_i^n + \dot{H}^{n-1} - \dot{H}^n}{\rho^n V^n}. \quad (3.5)$$

Gleichung (3.5) kann mit Hilfe der in Matlab-Simulink enthaltenen Solver gelöst werden. Mit Hilfe der Zustandsgleichung aus Abschnitt 2.2.3 kann aus der so berechneten spezifischen Enthalpie h^n bei im Zeitschritt konstantem p^n die Temperaturänderung iterativ berechnet werden. Da die iterative Berechnung in der Simulation viel Rechenzeit beanspruchen würde, werden 2-dimensionale Tabellen mit den vorab berechneten Temperaturen $T(h, \rho)$ angelegt (siehe Abschnitt 2.2.3.2).

Wärmestrom \dot{Q}_i^n bei Massenstrom $\dot{m} > 0$ g/s

Die Wärmeübertragung von der Gasphase an die Rohrwand wird gemäß Abschnitt 2.4 berechnet:

$$\dot{Q}_i^n = \alpha_i^n A (T_{S_1}^n - T^n), \quad (3.6)$$

mit α_i^n nach Gleichung (2.106)

$$\alpha_i^n = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_i}.$$

Die Nußelt-Zahl für turbulente Strömungen in Rohrleitungen berechnet man gemäß Abschnitt 2.4.2 nach Gleichung (2.107):

$$\text{Nu} = \frac{(\xi/8) \text{Re} \text{Pr}}{1 + 12.7 \sqrt{\xi/8} (\text{Pr}^{\frac{2}{3}} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right],$$

mit

$$\xi = (1.8 \log_{10} \text{Re} - 1.5)^{-2}.$$

Dabei gelten folgende Zusammenhänge und Gültigkeitsbereiche:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha d_i}{\lambda}, 10^4 \leq \text{Re} \leq 10^6, 0.1 \leq \text{Pr} \leq 1000; \frac{d_i}{l} \leq 1.$$

Die Bedingungen für eine turbulente Rohrströmung sind bei den in der Simulationen vorkommenden typischen Parametern bereits ab einem Massenstrom $\dot{m} = 0.5 \text{ g/s}$ erfüllt, vereinfachend wird eine turbulente Rohrströmung bereits ab $\dot{m} > 0 \text{ g/s}$ angenommen.

Wärmestrom \dot{Q}_i^n bei Massenstrom $\dot{m} = 0 \text{ g/s}$

Bei einem Massenstrom von $\dot{m} = 0 \text{ g/s}$ findet eine Wärmeleitung von der Rohrwand in die Gasphase gemäß Gleichung (2.91) statt:

$$\dot{Q}_i^n = \frac{\lambda}{\sigma} A_m (T_{S_1}^n - T^n), \quad (3.7)$$

Es wird vereinfachend für die Wärmeleitungslänge σ der halbe Rohrrinnendurchmesser $\sigma = d_i/2$ und $A_m = 2\pi r_i l$ angesetzt.

Wärmestrom \dot{Q}_a^n

Zwischen Rohrleitung und Umgebung findet eine konvektive Wärmeübertragung \dot{Q}_a^n statt. Gemäß den vereinfachenden Modellannahmen sind die Umgebungstemperatur T_U^n und der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a^n als konstanter Parameter für jedes axiale Segment n vorgegeben. Es gilt

$$\dot{Q}_a^n = \alpha_a^n A_a (T_U - T_{S_K}^n). \quad (3.8)$$

α_a^n wird je nach den zu untersuchenden Umgebungsbedingungen, wie z. B. ruhende Luft nach [69] als Parameter vorgegeben.

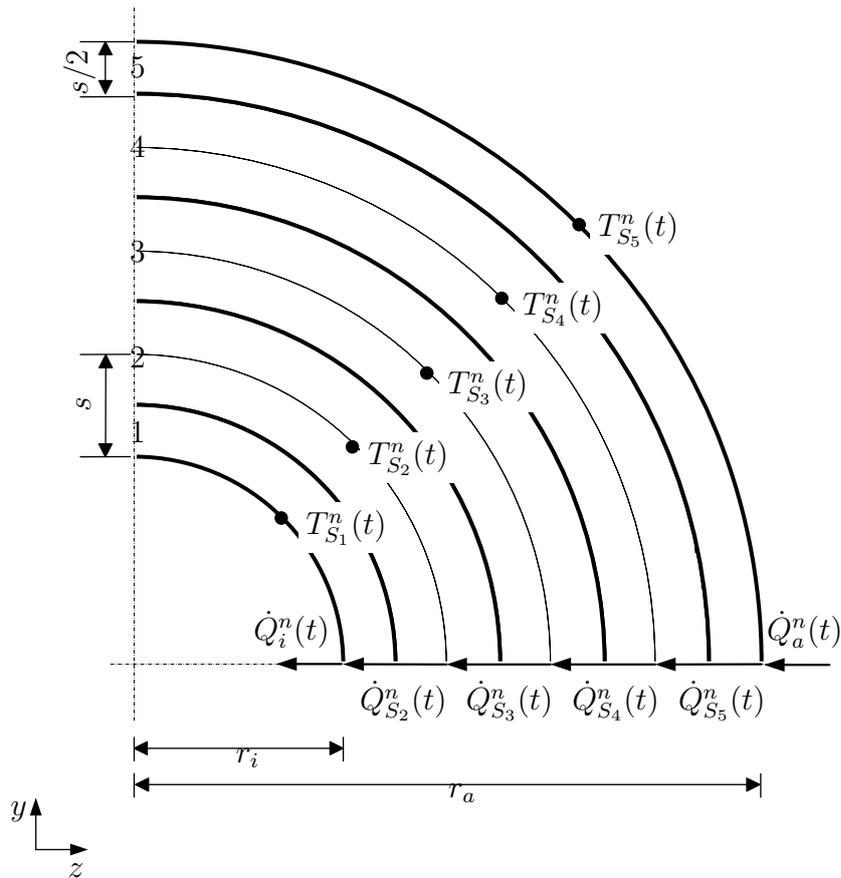


Abbildung 3.6: Diskretisierung der unisolierten Rohrwand in 5 Elemente

3.4.2 Unisolierte Rohrwand

Die Bilanzierung der in Abbildung 3.6 dargestellten diskretisierten Elemente der Rohrwand erfolgt gemäß dem Vorgehen in Abschnitt 2.4.3, das im Folgenden auf eine Rohrleitungsgeometrie angepasst wird. Die Diskretisierung ist für jedes axiales Segment zu erstellen.

Es wird eine Diskretisierung in K Gitterlinien im Abstand

$$s = \frac{r_a - r_i}{K - 1} \quad (3.9)$$

vorgenommen. An den Gitterlinien werden an die jeweiligen Temperaturen $T_{S_k}^n$ mit $k = 1 \dots K$ berechnet.

Die Gitterlinien, an denen $T_{S_1}^n$ und $T_{S_K}^n$ berechnet werden, fallen vorteilhaft mit der inneren bzw. äußeren Rohrwand zusammenfallen [21, 49]. Das innere bzw. äußere Kontrollvolumen wird durch die jeweilige Gitterlinie auf einer Seite begrenzt und hat die halbe Diskretisierungsbreite. Die Abbildung 3.6 zeigt die vorgenommene Diskretisierung beispielhaft für $K = 5$. Mit den Bezeichnungen aus der Abbildung stellt man nun die Bilanzen für die radialen Elemente auf.

Energiebilanz:

Gemäß Gleichung (2.116) vereinfacht sich die Energiebilanz in Gleichung (2.6) für einen Festkörper ohne innere Energiequellen, der keinen Massenzu- oder -abfluss und keine technische Arbeit erfährt, zu

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}.$$

Gemäß Gleichung (2.117) gilt mit den Größen aus Abbildung 3.6 für alle innenliegenden Kontrollvolumina $k = 2 \dots K - 1$

$$\frac{dU_{S_k}^n}{dt} = \frac{\lambda_{S_{k+1}} A_{m_{k+1}} (T_{S_{k+1}}^n - T_{S_k}^n)}{s} - \frac{\lambda_{S_k} A_{m_k} (T_{S_k}^n - T_{S_{k-1}}^n)}{s}. \quad (3.10)$$

Für das Kontrollvolumen 1 mit einem konvektivem Wärmeübergang an der linken Seite gilt analog zu Gleichung (2.123)

$$\frac{dU_{S_1}^n}{dt} = \frac{\lambda_{S_2} A_{m_2} (T_{S_2}^n - T_{S_1}^n)}{s} - \dot{Q}_i^n, \quad (3.11)$$

wobei \dot{Q}_i^n nach Gleichung (3.6) oder (3.7) zu berechnen ist.

Für das außenliegende Kontrollvolumen $k = K$ mit einem konvektivem Wärmeübergang an der rechten Seite gilt

$$\frac{dU_{S_K}^n}{dt} = \dot{Q}_a^n - \dot{Q}_{S_K}^n = \alpha_a^n A_m (T_U - T_{S_K}^n) - \frac{\lambda_{S_K} A_{m_K} (T_{S_K}^n - T_{S_{K-1}}^n)}{s} \quad (3.12)$$

A_m ist für den Hohlzylinder mit der entsprechend angepassten Gleichung (2.93) zu berechnen.

Die obigen Gleichungen werden mit der Gleichung (2.118) zur Beschreibung der Energieänderung im Feststoff

$$\frac{dU_{S_k}^n}{dt} = m_{S_k}^n c_{S_k} \frac{dT_{S_k}^n}{dt} \quad (3.13)$$

kombiniert. Anschließend löst man diese nach der zeitlichen Änderung der Temperatur $dT_{S_k}^n/dt$ auf und erhält:

für die innenliegenden Gitterlinien $k = 2 \dots K - 1$

$$\frac{dT_{S_k}^n}{dt} = \frac{\lambda_{S_{k+1}} A_{m_{k+1}} (T_{S_{k+1}}^n - T_{S_k}^n) - \lambda_{S_k} A_{m_k} (T_{S_k}^n - T_{S_{k-1}}^n)}{m_{S_k}^n c_{S_k} s}, \quad (3.14)$$

für das Kontrollvolumen 1

$$\frac{dT_{S_1}^n}{dt} = \frac{\lambda_{S_2} A_{m_2} (T_{S_2}^n - T_{S_1}^n) - \dot{Q}_i^n}{m_{S_1}^n c_{S_1} s}, \quad (3.15)$$

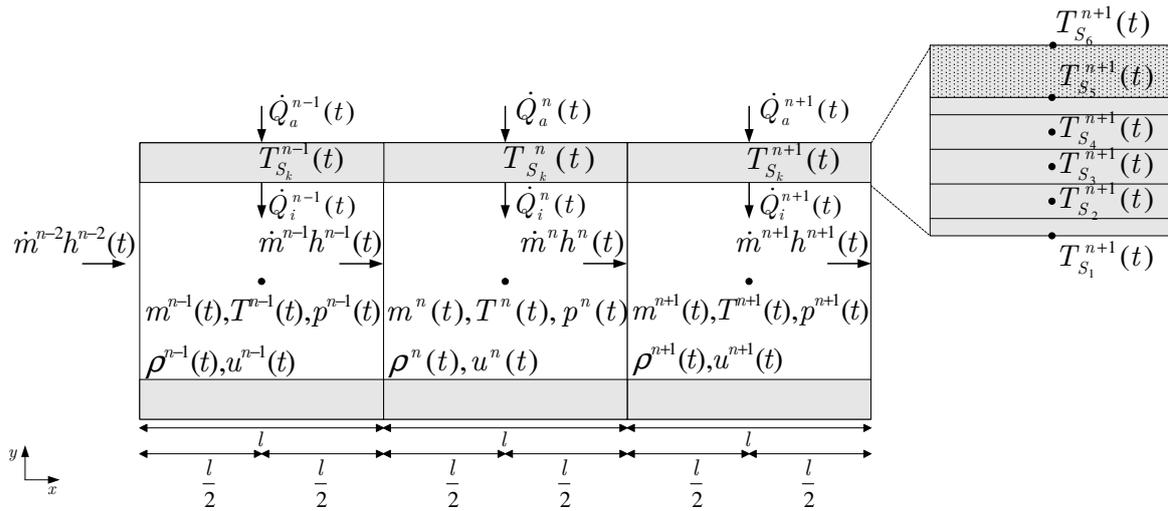


Abbildung 3.7: Diskretisierung der isolierten Rohrleitung

für das Kontrollvolumen K

$$\frac{dT_{S_K}^n}{dt} = \frac{\alpha_a^n A_m (T_U - T_{S_K}^n) - \lambda_{S_K} A_{m_K} (T_{S_K}^n - T_{S_{K-1}}^n)}{m_{S_K}^n c_K s}. \quad (3.16)$$

$m_{S_K}^n$ ist dabei für jedes Kontrollvolumen mit den entsprechenden Geometrien und Materialdichten zu berechnen. Matlab-Simulink bietet Solver für die Lösung so gestellter Differentialgleichungen an.

3.4.3 Isolierte Rohrwand

In der Anlage werden einige Rohrleitungsabschnitte isoliert, um zum Einen den Wärmeeintrag aus der Umgebung zu verringern und zum Anderen um an tiefkalten Rohrleitungsstücken mit Temperaturen unter 90 K die Verflüssigung von Bestandteilen der Luft zu verhindern. Die Tropfen der verflüssigten Gase Stickstoff und Sauerstoff können andere Anlagenteile wie z. B. Ventilatorik beschädigen oder in ihrer Funktion stören. Die Isolation besteht aus PU-Schaummatten einer bestimmten Dicke, die direkt auf die Leitung geklebt werden. Im Modell wird die radiale Diskretisierung der Rohrleitung um die Isolation erweitert, wie Abbildungen 3.7 und 3.8 veranschaulichen.

Es gelten die bereits aufgestellten Gleichungen (3.14) bis (3.16). Es ist darauf zu achten, dass die K -te Schicht nun die Isolationsschicht darstellt und die entsprechenden Stoffwerte verwendet werden. Die Berechnung der Wärmeströme \dot{Q}_i und \dot{Q}_a und auch die Modellierung der Gasphase erfolgt analog dem Vorgehen bei der unisolierten Rohrwand.

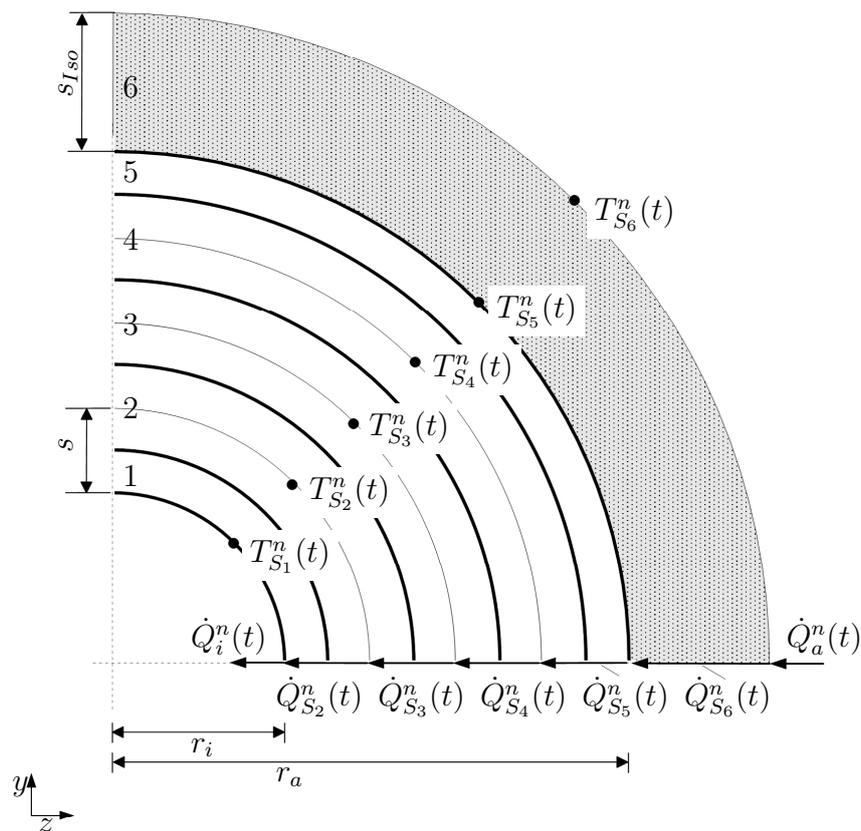


Abbildung 3.8: Diskretisierung der isolierten Rohrleitungswand in 6 Elemente

3.4.4 Umsetzung in Matlab-Simulink

Die aufgestellten Gleichungen werden in der grafischen Simulink-Oberfläche nachgebildet. Dabei kommen u. a. die Blöcke zur Zustands- und Stoffwertberechnung aus der benutzerdefinierten Bibliothek „Zustandsgrößen und Stoffwerte“ aus Abschnitt 3.3 zum Einsatz.

Es wird eine Bibliothek mit der Bezeichnung „Rohrleitungen“ angelegt (siehe Abbildung 3.9), in der unterschiedliche Rohrleitungsmodellobjekte angelegt sind. Diese sind

- Rohrleitungselement unisoliert mit radialer Diskretisierung mit K Elementen für $K = 1, K = 3, K = 5, K = 7$,
- Rohrleitungselement isoliert mit radialer Diskretisierung von $K = 6$,
- Rohrleitung unisoliert mit radialer Diskretisierung von $K = 1, K = 3, K = 5, K = 7$ und axialer Diskretisierung von N Elementen für $N = 1$,
- Rohrleitung unisoliert mit radialer Diskretisierung von $K = 5$ und axialer Diskretisierung von $N = 1, N = 3, N = 5$,
- Rohrleitung isoliert mit radialer Diskretisierung von $K = 6$ und axialer Diskretisierung von $N = 1, N = 3, N = 5$.

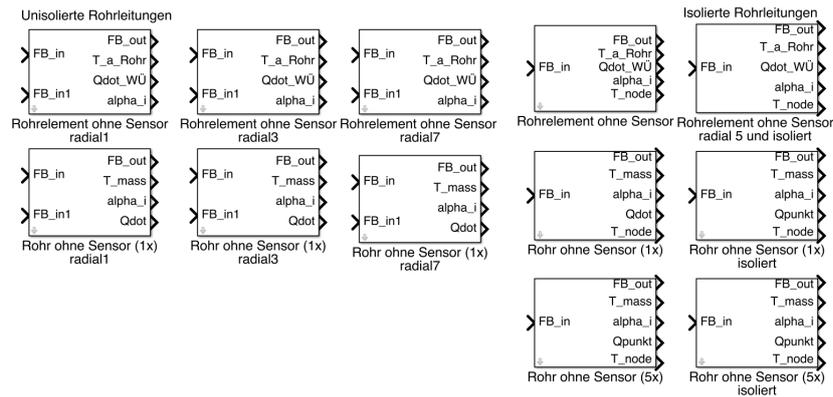


Abbildung 3.9: Benutzerdefinierte Matlab-Simulink-Bibliothek „Rohrleitungen“

Die Rohrleitung mit unterschiedlichen radialen Diskretisierungen werden in Kapitel 4 herangezogen, um die erforderliche Anzahl von Gitterlinien zu bestimmen. Als Vorgriff auf das Ergebnis dieser Bestimmung wird für die unisolierte Rohrleitung die radiale Diskretisierung von $K = 5$ festgelegt. Aus dem so definierten Rohrelement werden anschließend Rohrleitungen mit unterschiedlichen axialen Diskretisierungen zusammengesetzt. In Kapitel 4 wird die erforderliche Anzahl an axialen Elementen für jedes Modellobjekt bestimmt.

Der Ablauf der Berechnung innerhalb eines Zeitschrittes ist im Programmablaufplan in Abbildung 3.10 dargestellt. Der Programmablaufplan ist u. a. übertragbar auf die Modellobjekte Elektrowärmeübertrager und Zapfsäulenzuleitung, weshalb in der Darstellung bereits zusätzlich optionale Eingabeparameter dieser Objekte aufgeführt sind. Abbildung 3.11a zeigt die modellierten Größen des Modellobjektes. Einen Ausschnitt der Eingabemaske, über die die Parameterwerte im Modell eingegeben werden, zeigt Abbildung 3.11b.

3.5 Kryotank

Aufbau und Funktionsweise des Kryotanks zur Speicherung von tiefkaltem, verflüssigtem H_2 sind in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Der Tank dient als H_2 -Vorlagebehälter zur Versorgung der Kryopumpe.

Der Kryotank wird als eine idealisierte Signalquelle von flüssigem H_2 mit zeitlich konstantem $T = 23.8\text{ K}$ und $p = 0.25\text{ MPa}$ modelliert. Über die Zustandsgleichung werden aus diesen Eingabeparametern die übrigen Zustandsgrößen berechnet und als Signalbus an das nachfolgende Modellobjekt übergeben, wobei nur die flüssige Phase berücksichtigt wird. Physikalische Effekte wie z. B. Wärmeübertragung oder Massenzu- oder abfuhr sind nicht modelliert.

Der Wert des H_2 -Massenstroms \dot{m} ist ein Eingangssignal in das Gesamtmodell und wird als Ausgangssignal ohne Veränderung wieder ausgegeben. Die während einer Betankung entnommene H_2 -Masse ist klein im Vergleich zur gesamten Speicherkapazität

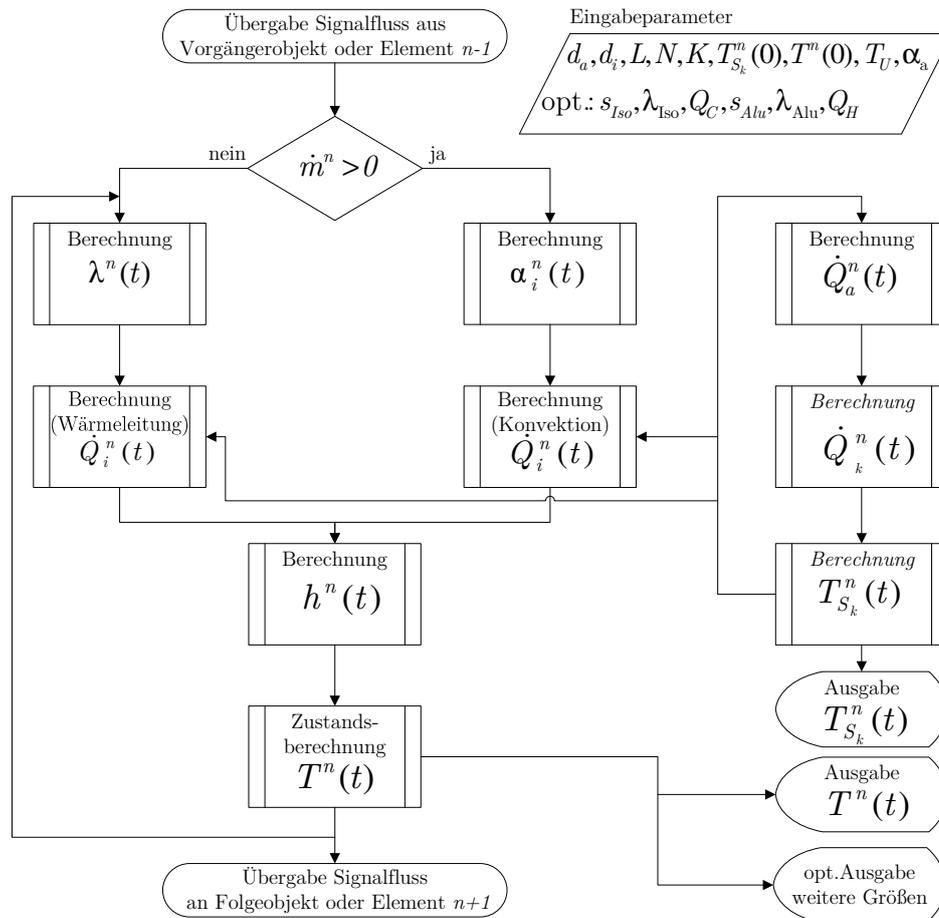


Abbildung 3.10: Programmablaufplan

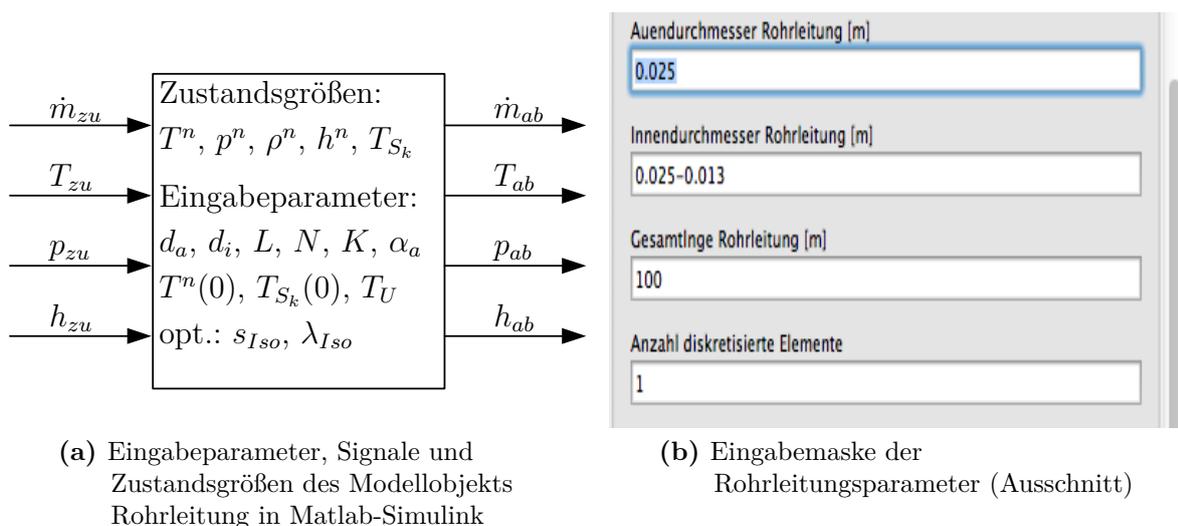


Abbildung 3.11: Modellobjekt Rohrleitung

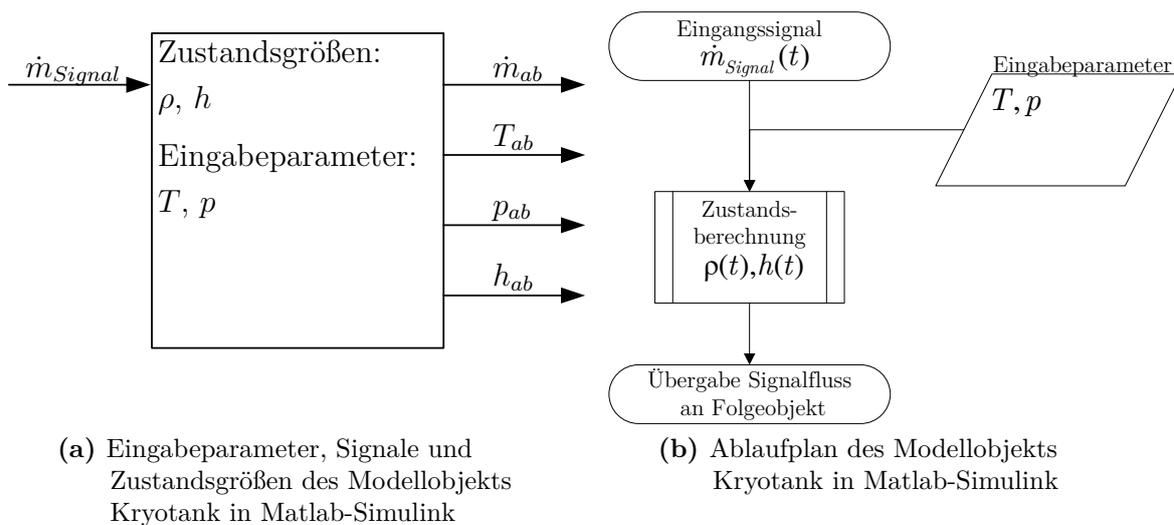


Abbildung 3.12: Modellobjekt Kryotank

des Kryotanks. Daher wird auch die Massenänderung im Kryotank im Modell nicht berücksichtigt. Die Ein- und Ausgangsgrößen sowie die modellierten Zustandsgrößen und Eingabeparameter des Modellobjekts zeigt Abbildung 3.12a.

Zustandsgleichung: Aus dem vorgegebenen Wertepaar T und p werden über die L-ZGL die sonstigen Zustandsgrößen berechnet. Der Ablauf der Berechnung innerhalb eines Zeitschrittes ist im Ablaufplan (Abbildung 3.12b) dargestellt.

3.6 Kryopumpe

Die Funktionsweise der Kryopumpe ist in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Im Anlagenbetrieb dient die Pumpe der Erzeugung eines Massenstroms bei einem bestimmten Druckniveau. Durch die Druckerhöhung findet abhängig vom Pumpenausgangsdruck eine Temperaturerhöhung des geförderten Massenstroms statt.

Zur Bearbeitung der Simulationsaufgabe ist lediglich diese Modellierung dieser Temperaturerhöhung von Interesse. Hingegen sind Massenstrom und Druck Eingangssignale in das Gesamtmodell und werden durch die Pumpe im Modell nicht beeinflusst. Ein 3D-Darstellung der Kryopumpe ist in Abbildung 3.13a zu finden. Die Modellierung der Kryopumpe erfolgt mittels eines sogenannten Kennfeldmodells. Dabei wird die Pumpe als Blackbox betrachtet, d. h. das Modell bildet die im Inneren der Pumpe stattfindenden physikalischen Prozesse nicht ab. Die Ausgangsgrößen werden also nicht über Massen- und Energiebilanzen ermittelt, sondern durch fest parametrisiertes Kennfelder. Abbildung 3.13b zeigt die Eingangs- und Ausgangssignale sowie die Eingabeparameter.

Das Kennfeld ist in diesem Fall eine eindimensionale Tabelle mit Ausgangstemperaturen des H_2 , die einer bestimmten Druckstufe zuzuordnen sind. Abhängig von dem Eingangssignal Druck p , wird die dieser Druckstufe entsprechende Ausgangstemperatur T bestimmt und bei dieser neuen Temperatur werden die restlichen Zustandsgrößen

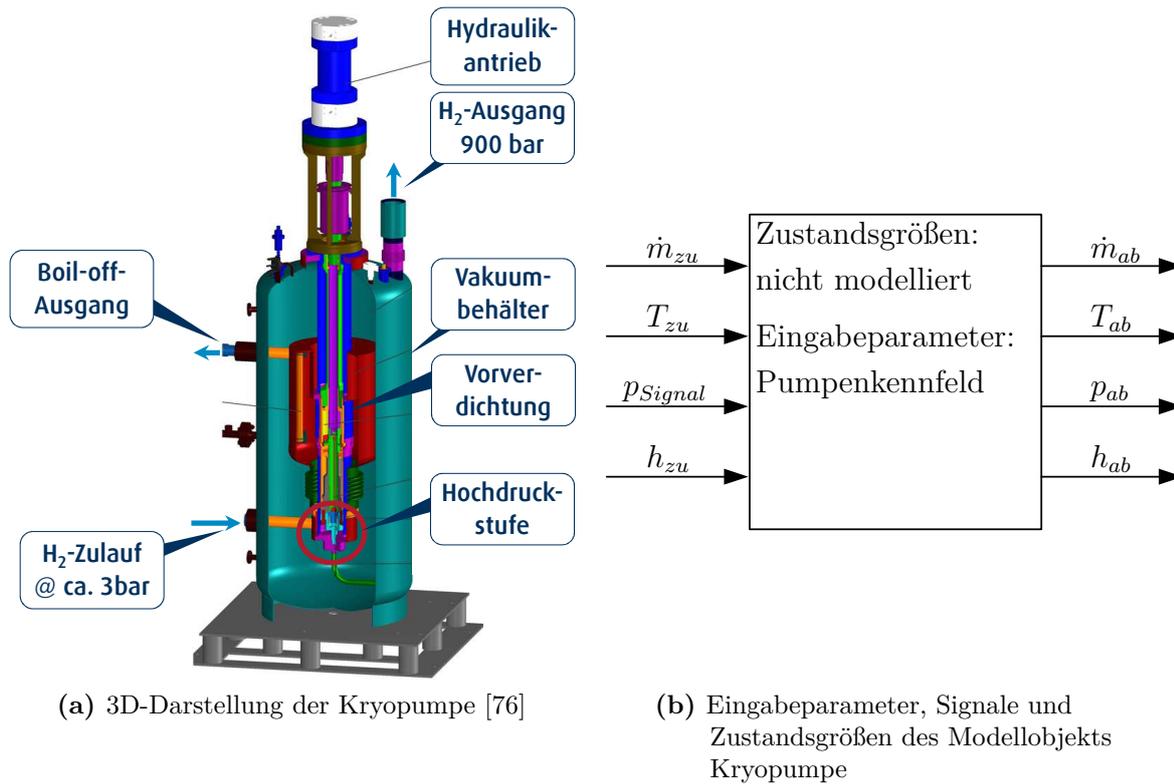


Abbildung 3.13: Modellobjekt Kryopumpe

berechnet. Anschließend wird das Ausgangssignal an das nachfolgende Modellobjekt übergeben. Der Programmablaufplan in Abbildung 3.14b verdeutlicht das beschriebene Vorgehen.

Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass das in Testreihen ermittelte reale Verhalten der Pumpe in Form von Messergebnissen mit wenig Aufwand in das Modell übergeben werden kann. Ein weiteres Beispiel der Kennfeldmodellierung von Pumpen findet man in [33]. Das Kennfeldmodell, das auf realen Messwert basiert, liefert die in Abbildung 3.14a dargestellte Abhängigkeit der Ausgangstemperatur des H_2 aus der Pumpe in Abhängigkeit des Förderdrucks. Außerhalb des gezeigten Druckbereichs wird linear extrapoliert bis zu den Grenzen des Gültigkeitsbereichs des Gesamtmodells.

Der erstellte Block „Kryopumpe“ wird in der benutzerdefinierten Bibliothek „Komponenten“ abgespeichert.

3.7 Luftwärmeübertrager

Der Luftwärmeübertrager dient der Voranwärmung des H_2 vor Eintritt in den Elektrowärmeübertrager. Durch das hohe Temperaturgefälle zur Umgebungsluft und den beträchtlichen Wärmeeintrag aus der thermischen Kapazität der Rohrleitung kann eine

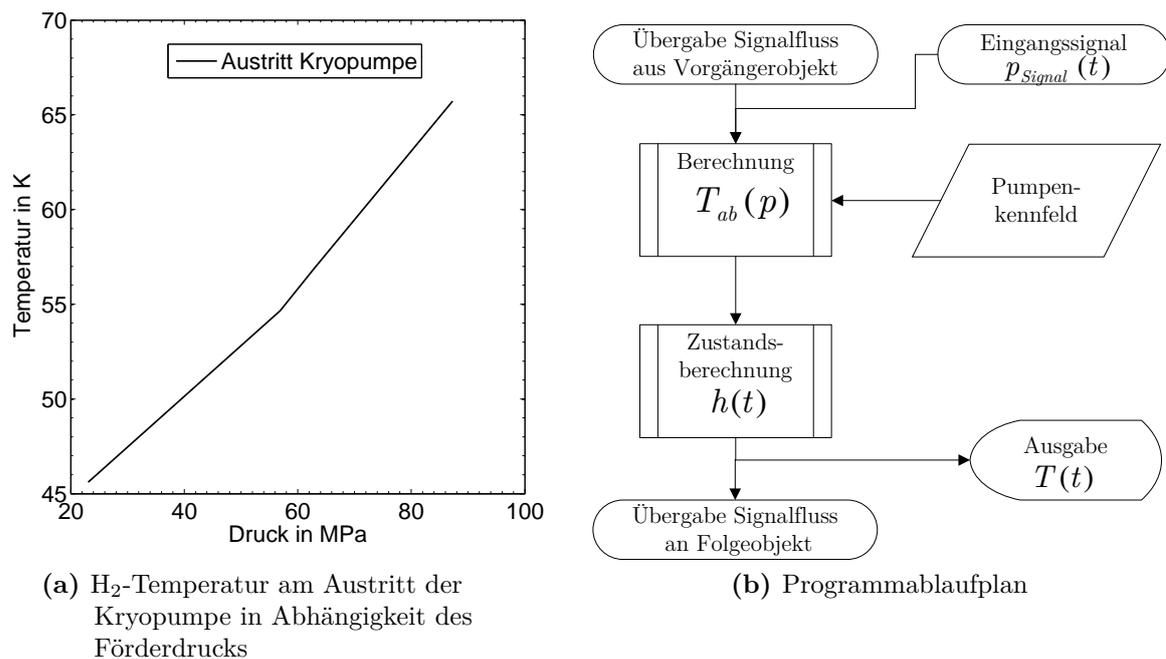


Abbildung 3.14: Modellobjekt Kryopumpe

erhebliche Verringerung der nötigen Wärmeübertragungsleistung des Elektrowärmeübertragers erreicht werden. Den konstruktiven Aufbau des Luftwärmeübertragers zeigt Abbildung 3.15a.

Der Luftwärmeübertrager wird als unisolierte Rohrleitung analog Abschnitt 3.4 modelliert. Beim Luftwärmeübertrager kann über eine zuschaltbaren Ventilator eine Zwangsbelüftung der Rohrleitung realisiert werden. Soll im Modell ein eingeschalteter Ventilator berücksichtigt werden so ist der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a als Eingabeparameter entsprechend zu erhöhen.

Der Luftwärmeübertrager wird im Kapitel 4 zur Modellparametrierung entsprechend parametrisiert.

Der Programmablaufplan entspricht dem des Rohrleitungsmodells (siehe Abbildung 3.10). Ein- und Ausgangsgrößen sowie Eingabeparameter des Modellobjekts zeigt Abbildung 3.15b.

Der Luftwärmeübertrager wird als Modellobjekt in der benutzerdefinierten Bibliothek „Komponenten“ hinterlegt.

3.8 Elektrowärmeübertrager

Für das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Mischverfahren zur Temperierung des H₂ sind zwei H₂-Massenströme auf unterschiedlichen Temperaturniveaus nötig. Der Elektrowärmeübertrager wärmt im warmen Strang den H₂-Massenstrom auf eine vorgegebene Temperatur an.

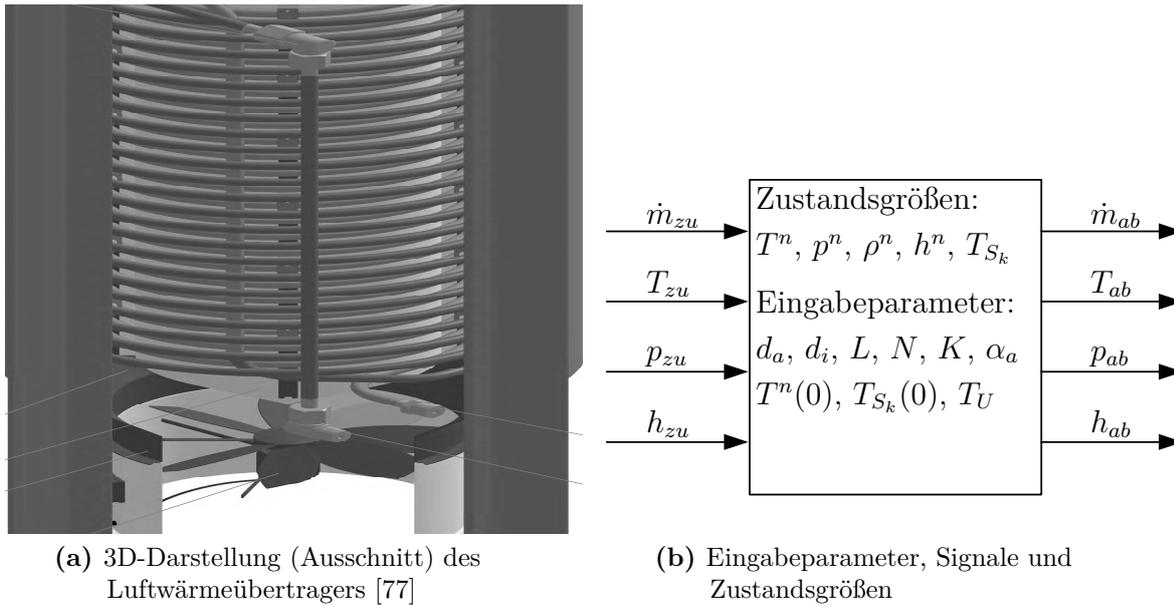


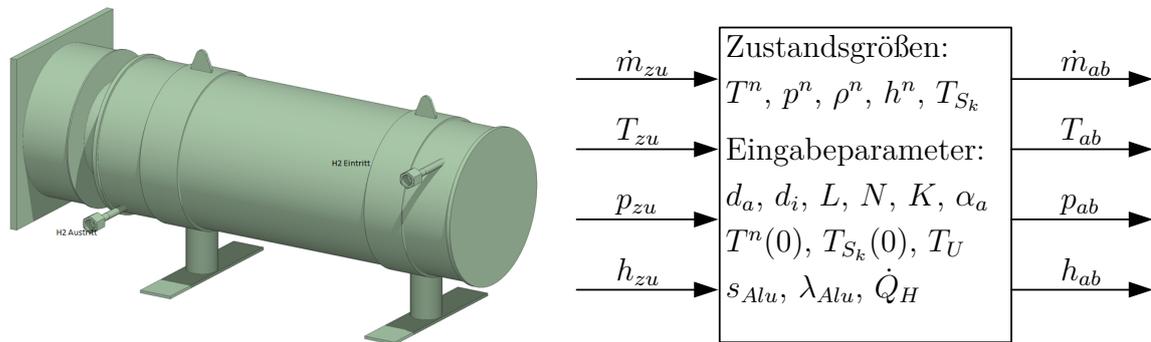
Abbildung 3.15: Modellobjekt Luftwärmeübertrager

Die Abbildung 3.16a zeigt den Aufbau des Elektrowärmeübertragers, der hauptsächlich aus einer in Aluminium gegossenen Hochdruckrohrwendel besteht. Der Aluminiumblock ist von Heizstangen durchdrungen, die insgesamt eine Dauerleistung von bis zu 40 kW aufweisen. Die Wärmeübertragung im dynamischen Fall findet zu Beginn lediglich aus der auf die Zieltemperatur vorgeheizten Aluminiummasse statt, so dass kurzzeitig eine beträchtlich höhere Wärmeleistung als der oben genannte Wert zur Verfügung steht.

Die Austrittstemperatur des H_2 aus dem Elektrowärmeübertrager soll auslegungsgemäß für die Betankungsdauer nahezu konstant im Bereich der Vorheiztemperatur liegen. Erst in dem, im Regelbetrieb nicht auftretenden, Dauerlastfall stellt sich der stationäre Zustand zwischen zugeführter elektrischer Heizleistung und im H_2 -Massenstrom abgeführte Energie ein und die Austrittstemperatur sinkt entsprechend ab. Die Masse des Aluminiumblocks ist so ausgelegt, dass eine genügend hohe Zahl an Fahrzeugen in Folge betankt werden kann.

Durch die groß dimensionierte Wärmekapazität kann während einer typischen Betankungsdauer von einer nahezu konstanten Austrittstemperatur ausgegangen werden. Dies ist vorteilhaft für die Regelung der H_2 -Temperatur an der nachfolgenden Mischstelle, da keine schnelle Änderung der H_2 -Temperatur im warmen Strang auszugleichen ist.

Der Elektrowärmeübertrager wird ähnlich wie die isolierte Rohrleitung in Abschnitt 3.4 modelliert. Dafür wird das Isolationsmaterial im Modellobjekt ersetzt durch Aluminium. Das so diskretisierte Modell des Elektrowärmeübertragers zeigt Abbildung 3.17. Der reale Aufbau des Elektrowärmeübertragers ist eine Rohrwendel, um die ein Aluminiumzylinder gegossen wird. Dabei sind die Drehachsen der Wendel und des Zylinders gleich. Die Darstellung dieser komplizierten Geometrie der dreidimensionalen Wärmeleitung und des Strömungsverlaufs würde eine aufwendige dreidimensionale, fein aufgelöste Modellierung des Elektrowärmeübertragers notwendig machen. Dies ist nicht Ziel dieser Arbeit.



(a) 3-D Darstellung des Elektrowärmeübertragers [78]

(b) Eingabeparameter, Signale und Zustandsgrößen des Modellobjekts in Matlab-Simulink

Abbildung 3.16: Modellobjekt Elektrowärmeübertrager

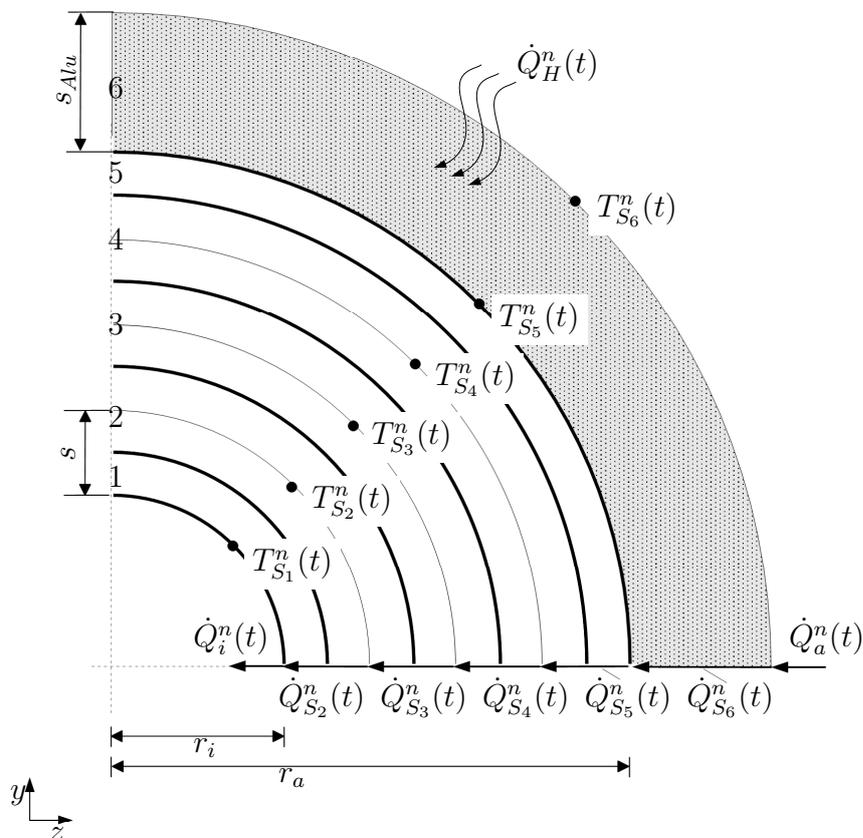


Abbildung 3.17: Diskretisierung der Rohrleitungswand mit Aluminiumwandung

Daher wird zusätzlich zu den Annahmen der Rohrleitungsmodellierung Folgendes vereinfachend angenommen:

- Der Elektrowärmeübertrager wird als gerades Edelstahlrohr angenommen, das kreisförmig und vollflächig von Aluminium umgeben ist.
- Die Heizleistung \dot{Q}_H der Heizstäbe wird direkt und gleichmäßig in die Aluminiumwandung jedes axialen Segments eingebracht. Die zu erreichende Zieltemperatur der Heizung kann für das Modellobjekt als Eingabeparameter eingegeben werden.
- Als Wirkungsgrad der Umsetzung von elektrischer Energie in Wärme wird 100 % angenommen.

Die Energiebilanzen sind analog der Gleichungen (3.10) bis (3.12) aufgebaut. Dabei ist Gleichung (3.12) für $k = K$ anzupassen auf:

$$\frac{dU_{S_K}^n}{dt} = \dot{Q}_a^n - \dot{Q}_{S_K}^n + \dot{Q}_H^n \quad (3.17)$$

Eine ausreichend hohe Anzahl der diskreten axialen Elemente N des Elektrowärmeübertragers wird in Kapitel 4 ermittelt.

Der Programmablaufplan des Elektrowärmeübertragers entspricht dem der Rohrleitung in Abbildung 3.10. Die Übersicht der modellierten Größen des Modellobjekts sind in 3.16b gezeigt. Der Elektrowärmeübertrager wird als Modellobjekt in der benutzerdefinierten Bibliothek „Komponenten“ hinterlegt.

3.9 Geregelt Mischstrecke

Die Regelung des Mischungsverhältnisses der beiden H_2 -Massenströme erfolgt über die Regelventile 1 und 2, die sich im warmen bzw. kalten Strang der H_2 -Leitung vor der Mischstelle befinden. Die Veränderung der jeweiligen Durchflussmengen über die Ventile erfolgt durch Variation des Hubs der Ventilspindel und einer damit verbundenen Variation des Druckverlusts über das Ventil. Zum Einsatz kommen zwei pneumatisch gesteuerte Regelventile, jeweils ein T-Stück als Massenstromteilung bzw. -mischung und ein PI-Regler wie in Abbildung 3.18 dargestellt. Bei der Modellierung der Mischstrecke ergibt sich die Problematik, dass die charakteristischen Durchflusskurven der Regelventile für H_2 und in den hohen Druckbereichen nicht bekannt sind. Daher werden die beiden Ventile vereinfacht als idealisierte Massenstromaufteilung bzw. -mischung modelliert.

Die geregelte Mischstrecke im Matlab-Simulink-Modell besteht aus den vier Bestandteilen Massenstromaufteilung, -mischung, einer Rohrleitung als Einlaufstrecke und einem PI-Regler. Der PI-Regler gleicht in jedem Zeitschritt den Istwert der H_2 -Temperatur (Regelgröße) am Ausgang der Einlaufstrecke mit dem als Parameter vorgegebenen Sollwert ab und generiert gemäß dem PI-Algorithmus eine Stellgröße S . Der Wertebereich von S wird begrenzt auf $0 < S < 1$. Aus dieser Stellgröße wird in der Massenstromaufteilung

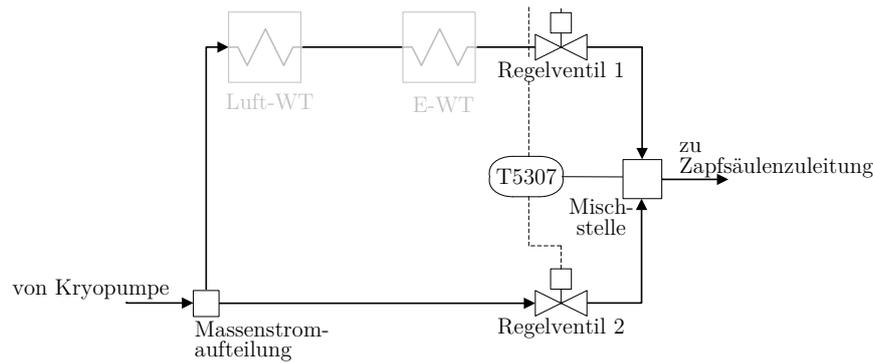
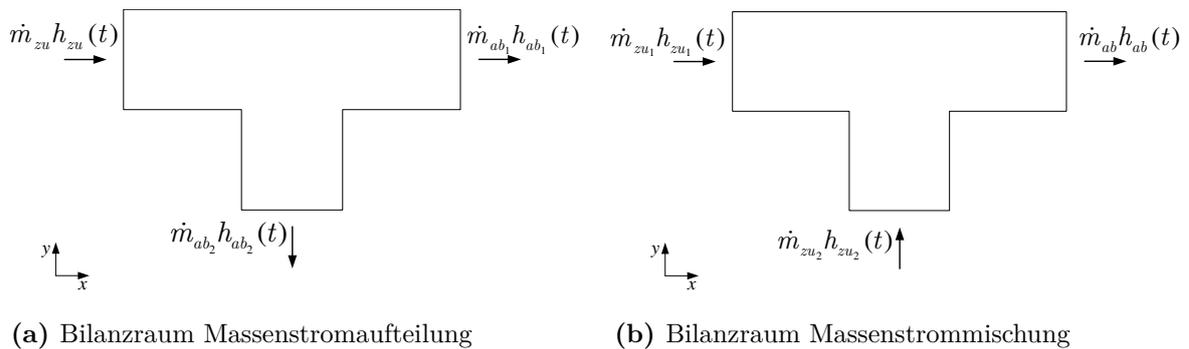


Abbildung 3.18: Schema der geregelten Mischstrecke



(a) Bilanzraum Massenstromaufteilung

(b) Bilanzraum Massenstrommischung

Abbildung 3.19: Modellobjekt geregelte Mischstrecke

gemäß der Massenbilanzen in Gleichung die beiden Output-Massenströme \dot{m}_{ab_1} und \dot{m}_{ab_2} berechnet (siehe Gleichungen (3.19) und (3.20)).

An die Massenstrommischung schließt ein kurzes Rohrleitungsstück als Einlaufstrecke zur Temperaturmessung an.

Es gelten die gleichen einschränkenden und vereinfachenden Annahmen wie für die Modellierung der Rohrleitung. Zusätzlich wird vereinfachend angenommen:

- Kein innerer Wärmeübergang von der Massenstromaufteilung und -mischung oder den Regelventilen der geregelten Mischstrecke. Damit entfällt auch die Modellierung der Wandungstemperaturen und des äußeren Wärmeübergangs.
- Keine Berücksichtigung der Mechanik der Regelventile. Die im PI-Regler erzeugte Stellgröße wirkt direkt auf das Verhältnis der Massenströme.

Massenbilanzen

Für die Massenstromaufteilung gilt mit den Bezeichnungen aus Abbildung 3.19a

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{zu} + \dot{m}_{ab_1} + \dot{m}_{ab_2} = 0 \quad (3.18)$$

$$\dot{m}_{ab_1} = S \dot{m}_{zu} \quad (3.19)$$

$$\dot{m}_{ab_2} = (1 - S) \dot{m}_{zu} \quad (3.20)$$

mit S als Stellgröße des PI-Reglers.

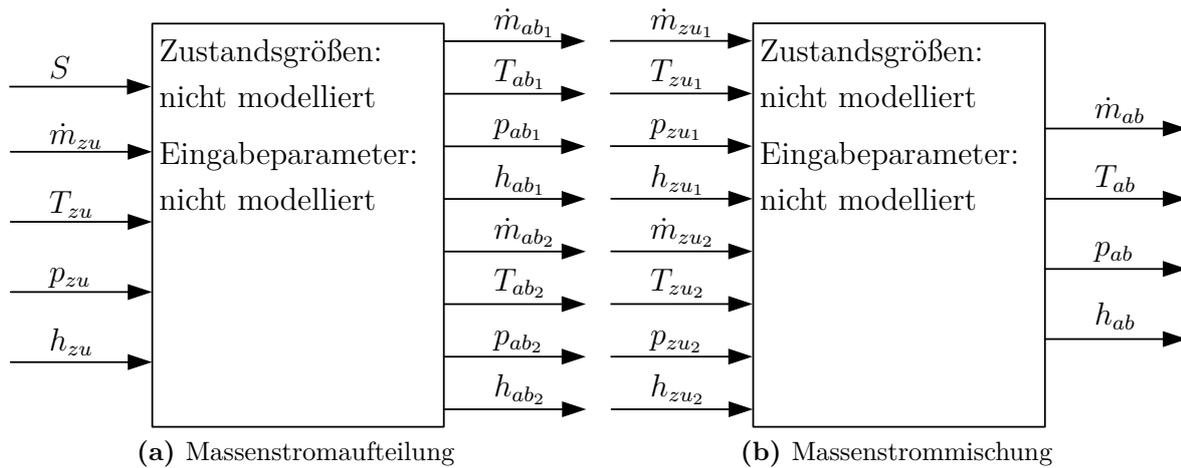


Abbildung 3.20: Eingabeparameter, Signale und Zustandsgrößen der Modellobjekte Massenstromaufteilung und -mischung

In der Massenstrommischung werden die beiden zulaufenden Massenströme addiert. Mit den Bezeichnung aus Abbildung 3.19b schreibt man:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{ab} + \dot{m}_{zu1} + \dot{m}_{zu2} = 0 \quad (3.21)$$

$$\dot{m}_{ab} = \dot{m}_{zu1} + \dot{m}_{zu2} \quad (3.22)$$

Energiebilanzen

Massenstromaufteilung:

$$\frac{d(um)}{dt} = \dot{m}_{zu} h_{zu} + \dot{m}_{ab1} h_{ab1} + \dot{m}_{ab2} h_{ab2} = 0 \quad (3.23)$$

mit

$$h_{zu} = h_{ab1} = h_{ab2} . \quad (3.24)$$

Massenstrommischung:

$$\frac{d(um)}{dt} = \dot{m}_{ab} h_{ab} + \dot{m}_{zu1} h_{zu1} + \dot{m}_{zu2} h_{zu2} = 0 \quad (3.25)$$

mit

$$h_{ab} = \frac{\dot{m}_{zu1} h_{zu1} + \dot{m}_{zu2} h_{zu2}}{\dot{m}_{ab}} . \quad (3.26)$$

Ein- und Ausgangsgrößen und Eingabeparameter der Bestandteile Massenstromaufteilung und -mischung zeigt Abbildung 3.20. Der in Matlab-Simulink standardmäßig enthaltene PI-Regler ist nicht dargestellt. Auf Details zu seiner Funktionsweise wird auf die Matlab-Simulink-Dokumentation verwiesen [79].

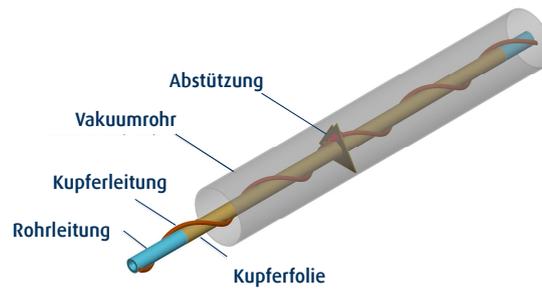


Abbildung 3.21: 3D-Darstellung der Zapfsäulenzuleitung [80]

Die Modellobjekte Massenstromaufteilung und Massenstrommischung sind in der benutzerdefinierten Bibliothek „Komponenten“ abgelegt.

3.10 Zapfsäulenzuleitung

Auf die Massenstrommischung folgt im Anlagenschema die Zapfsäulenzuleitung. Die Besonderheit in diesem Leitungsabschnitt ist, dass diese Rohrleitung stets auf eine Vorkühltemperatur nahe der Zieltemperatur der Betankung (233 K bis 240 K) gehalten werden muss. Die Simulationen in Kapitel 5 ergeben, dass eine zu große Abweichung der Rohrleitungstemperatur von der Zieltemperatur den H_2 derart beeinflusst, dass die Zieltemperatur in der Zapfsäule nicht sicher eingehalten werden kann.

Den konstruktiven Aufbau der Leitung zeigt die Abbildung 3.21: Um die H_2 -führende Hochdruckrohrleitung ist eine Kupferfolie gewickelt um die spiralförmig eine Kupferleitung verläuft. Die Kupferleitung ist mit der Kupferfolie über Drähte mit definierten Querschnitten verbunden. Wird in einstellbaren Zeitintervallen kaltes Boil-Off-Gas aus dem Kryotank durch die Kupferleitung geleitet, so soll dadurch die Hochdruckrohrleitung gleichmäßig abgekühlt werden. Die sich dabei einstellende Temperatur kann über die Variation der Zeitintervalle beeinflusst werden. Um den Wärmeinfall aus der Umgebung auf dieses System zu begrenzen, sind die beschriebenen Leitungen in einer vakuumisolierten Mantelleitung eingebracht.

Da es sich bei dem zu beschreibenden Objekt prinzipiell um eine Rohrleitung handelt, verläuft die Modellierung der Zapfsäulenzuleitung größtenteils analog zur Modellierung der Rohrleitung in Abschnitt 3.4. Es wird zusätzlich zu den einschränkenden Annahmen der Rohrleitungsmodellierung Folgendes angenommen:

- Die Kupferleitung, der darin strömende Boil-Off-Massenstrom und die Kupferfolie werden nicht modelliert.
- Die Halterungen, die die Hochdruckleitung mittig in der Vakuumisolation fixieren, sind nicht modelliert.

Weiter wird vereinfachend angenommen:

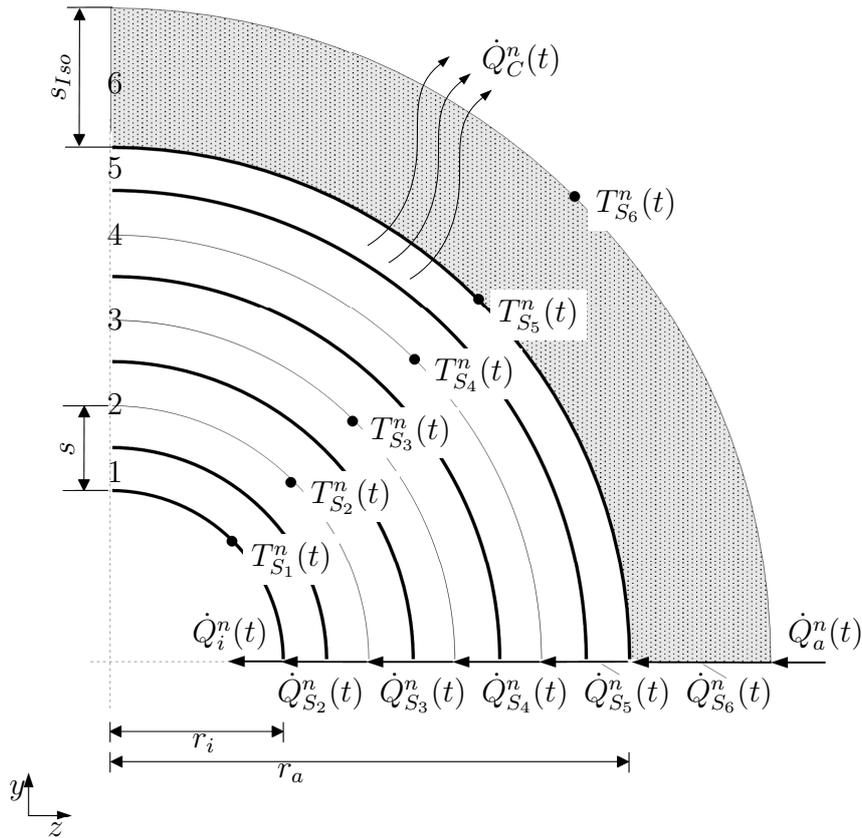


Abbildung 3.22: Diskretisierung der Rohrleitungswand mit Kühlung und Isolation

- Die Kühlungsleistung \dot{Q}_C aus der Boil-Off-Kühlung wird direkt in die äußerste Rohrleitungsschicht (innerhalb der Isolation) eingebracht. Die sich einstellende Vorkühlungstemperatur kann für einzelne Abschnitte der Zapfsäulenzuleitung als Parameter eingegeben werden.
- Die Vakuumisolation wird nicht als inhomogener Aufbau mehrerer Isolationsschichten modelliert, sondern als eine homogene Isolationsschicht mit einer Wärmeleitfähigkeit, die der resultierenden gesamten Wärmeleitfähigkeit entspricht.

Zu beachten ist, dass die Kühlungsleistung des Kühlsystems ca. 200 W beträgt. Es ist dafür ausgelegt, den Wärmeeinfall über die Isolation zu kompensieren. Während der eigentlichen Betankung ist die übertragene Wärmeleistung von der Boil-Off-Kühlleitung auf das Hochdruckrohr gering.

Abbildung 3.22 zeigt die radiale Diskretisierung der Zapfsäulenzuleitung. Die Energiebilanzen werden nach Gleichungen (3.10) bis (3.12) aufgestellt. Dabei ist für $k = K - 1$ Gleichung (3.10) anzupassen auf:

$$\frac{dU_{S_k}^n}{dt} = \dot{Q}_{S_{k+1}}^n - \dot{Q}_{S_k}^n - \dot{Q}_C^n \quad (3.27)$$

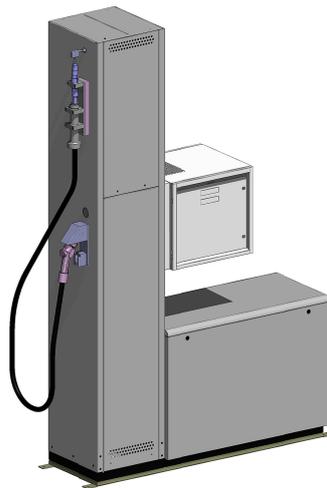


Abbildung 3.23: 3D-Darstellung der Zapfsäule [81]

3.11 Zapfsäule

Die Zapfsäule stellt die Schnittstelle zum zu betankenden Fahrzeug dar. Im medienberührten Teil der Zapfsäule sind Ventile, Filter und Sensoren verbaut, die eine spezifikationsgerechte Betankung ermöglichen. Abbildung 3.23 zeigt eine 3D-Darstellung der Zapfsäule. Im Schema in Abbildung 3.24 sind die wichtigsten Ventile und Sensoren dargestellt. Es werden folgende einschränkende Annahmen getroffen:

- Die Einbauten in die Rohrleitung wie z. B. Ventile, Filter oder Sensoren werden im Modell nicht berücksichtigt. Da die Einbauten aus Edelstahl mit i. d. R. runden Querschnitten und mindestens ähnlichen Wanddicken wie die Rohrleitung ausgeführt sind, ist eine Modellierung als durchgehende Rohrleitung vertretbar.
- Der Füllschlauch wird nicht modelliert. Der modellierte Anlagenteil endet nach dem letzten Temperatursensor kurz vor Eintritt in den Füllschlauch.
- Der im Schema dargestellte Druckrampenregler wird nicht modelliert, da er in der modellierten H₂-Tankstelle keine große Druckdifferenz abzubauen hat. Die Kryopumpe wird druckregelt betrieben und liefert stets den aktuell benötigten Betankungsdruck. Der Druckrampenregler dient v. a. dem Glätten von Druckspitzen bei Betankungsbeginn oder -ende. Ein Druckabbau über Druckrampenregler, wie bei der Fahrzeugbetankung aus Hochdruckbanken durch Überströmen, findet im vorliegenden Anlagentyp nicht statt.

Die weiteren Modellierungsschritte sind analog dem Vorgehen bei der isolierten Rohrleitung durchgeführt.

Es wird in der benutzerdefinierten Bibliothek „Komponenten“ ein Modellobjekt Zapfsäule angelegt. Die modellierten Größen entsprechen denen des Rohrleitungsobjekts.

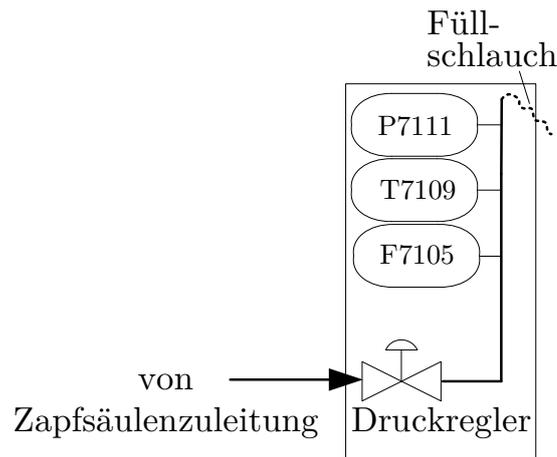


Abbildung 3.24: Schema der Zapfsäule

3.12 Gesamtsystem

Aus den Modellobjekten wird das Gesamtmodell zur Abbildung des Gesamtsystems zusammengesetzt. Dazu werden aus den erstellten benutzerdefinierten Bibliotheken „Zustandsgrößen und Stoffwerte“, „Rohrleitungen“ und „Komponenten“ die modellierten Anlagenteile in das Modell eingefügt und die Signalleitungen mit den Eingängen und Ausgängen der Blöcke verbunden. Einen Ausschnitt des so erstellten Gesamtmodells zeigt Abbildung 3.25.

Als Eingangssignale werden in das Gesamtmodell übergeben:

- $\dot{m}(t)$ in Form einer Tabelle mit einer Zeiteinheit zuordenbaren Massenstromwerten,
- $p(t)$ ebenfalls in Tabellenform mit Druckwerten zu bestimmten Zeiten.
- optional $T(t)$ an der Mischstelle als Vorgabe für den PI-Regler zur Berücksichtigung eines bestimmten Mischungstemperaturverlaufs.

Die Eingangssignale können im definierten Gültigkeitsbereich des Modells frei festgelegt werden. Zum Beispiel können Massenstrom- und Druckverläufe einer realen Betankung als Eingangssignale verwendet werden.

Die Ausgangssignale aus dem Gesamtmodell sind

- $\dot{m}(t)$, $T(t)$, $p(t)$, $h(t)$ am Ausgang des Modellobjekts „Zapfsäule“,
- weitere an bestimmten Modellpunkten berechnete Größen, wie z. B. H_2 - und Materialtemperaturen, innere und äußere Wärmeströme und die zugehörigen Wärmeübergangskoeffizienten, Strömungsgeschwindigkeiten und H_2 -Dichten.

Die Ausgangssignale können als dem Berechnungszeitschritt zuordenbare Wertetabellen oder als Diagramm ausgegeben werden. In der Regel werden die Wertetabellen gespeichert und anschließend in Matlab-Simulink grafisch aufbereitet.

Das so zusammengesetzte Modell des Gesamtsystems ist für die thermodynamische Analyse unterschiedlicher Anlagenkonfigurationen einsetzbar. Die Parametrierung der

einzelnen Modellobjekte kann entsprechend der zu untersuchenden Anlagenkonfiguration angepasst werden.

Im folgenden Kapitel wird das Modell auf eine reale Testanlage parametrisiert und mit realen Messdaten validiert. Anschließend kann das Modell für die Analyse dieses Systems und geänderter Anlagenkonfigurationen verwendet werden.

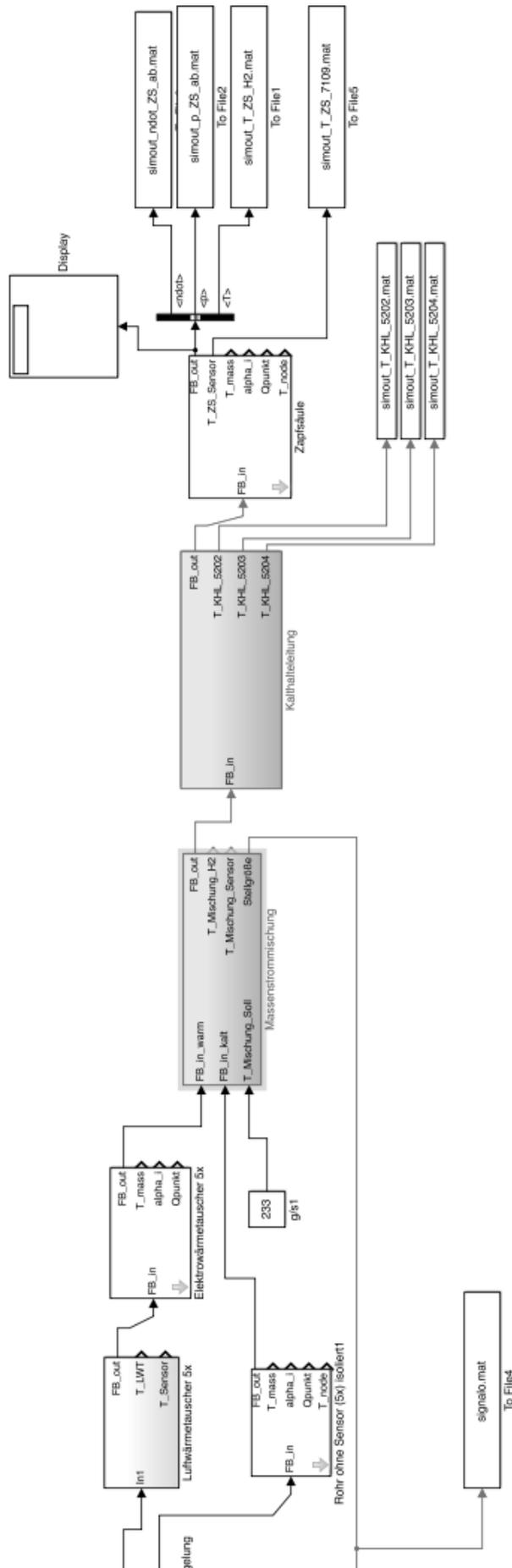


Abbildung 3.25: Modells des Gesamtsystems (Ausschnitt) in Matlab-Simulink aufgebaut mit Modellobjekten

4 Modellparametrierung und -validierung

Die Aussagekraft der Simulationsergebnisse wird gestärkt, wenn das Modell anhand realer Vergleichswerte validiert werden kann. In diesem Kapitel erfolgt daher die Validierung der Rechenergebnisse mit Messdaten aus einem Teststand. Sowohl für einzelne Komponenten als auch für das Gesamtsystem liegen Messdaten vor, die teilweise im Rahmen dieser Arbeit neu erstellt werden oder aus früheren Messungen bereits vorhanden sind.

Wie in der Literaturübersicht erläutert sind keine Veröffentlichungen mit Messdaten über Temperaturänderungen von H_2 in den vorliegenden Druck- und Temperaturbereichen bekannt.

Die Modellierung der Komponenten Kryotank, Rohrleitung, Luftwärmeübertrager, Elektrowärmeübertrager, Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule ist im vorherigen Kapitel 3 beschrieben. Für die Validierung mit Messdaten werden in diesem Kapitel die Modellobjekte so parametrieren, dass die Parameter den während der Messung vorgefundenen Bedingungen entsprechen.

Vor der Validierung mit realen Messdaten wird eine analytische Validierung des wichtigen Modellobjekts Rohrleitung vorgenommen.

4.1 Analytische Validierung der Wärmeleitungsberechnung

In Abschnitt 2.4.4 wird die analytische Lösung der Wärmeleitung in einer ebenen Wand bei Einhaltung bestimmter Bedingungen vorgestellt. Das numerische Rohrleitungsmodell wird mit dieser analytischen Lösung validiert.

Die Berechnung für die ebene Wand wird in der Literatur häufig für innen durchströmte Rohre angewandt, wenn die Rohrwanddicke im Verhältnis zum Rohrdurchmesser klein ist. Die zu modellierenden Rohrleitungen hingegen besitzen, aufgrund des hohen Auslegungsdrucks, eine relativ große Rohrwanddicke. Dennoch ist die Übertragung der Berechnungsmethode der ebenen Wand auf die Rohrströmung akzeptabel, da die analytische Lösung in dieser Arbeit der Validierung der numerischen Berechnungsmethode und nicht der eigentlichen Simulation dient.

Die Validierung erfolgt an einem Rohr mit großen Rohrdurchmesser und relativ kleiner Wandstärke (Fall I) gemäß einem Beispiel aus [71] mit den Parametern in Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Fall I: Parameter für die analytische Berechnung der Wärmeleitung einer ebenen Wand als Annäherung für eine kleine Rohrwanddicke im Vergleich zum Rohrdurchmesser

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Wandstärke	s	0.04	m
WÜ-Koeffizient ebene Außenwand	α_a	470	W/(m ² K)
Temperatur H ₂	T	233	K
Wärmeleitfähigkeit Stahl	λ_S	13.7	W/(m K)
spezifische Wärmekapazität Stahl	c_p	543	kJ/(kg K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0, x)$	283	K

Die analytische Berechnung des Temperaturverlaufs erfolgt mit den Gleichungen aus Abschnitt 2.4.4. Die Biot-Zahl ergibt nach Gleichung (2.126) somit

$$\text{Bi} = \frac{\alpha s}{\lambda} \approx 1.37. \quad (4.1)$$

Die Fourier-Zahl ergibt nach Gleichung (2.135)

$$\text{Fo}(t) = \frac{\lambda t}{\rho c_p s^2} \quad (4.2)$$

und wird berechnet für $t = 0 \dots 0.1 \dots 480$ s.

Schließlich liest man für die entsprechenden Biot-Zahlen ζ_1 und C_1 aus tabellierten Werten (z. B. in [71]) ab und erhält so durch lineare Interpolation

$$\zeta_1 = 0.9404 \quad (4.3)$$

$$C_1 = 1.1411. \quad (4.4)$$

Da die Temperatur an der Außenwand des Rohrs zur Validierung herangezogen wird, wird die Gleichung (2.142) nach der Wandtemperatur umgestellt und an der Stelle $x = 0$ berechnet. Die Stelle $x = 0$ steht in Gleichung (2.142) für den Mittelpunkt der Wand, an dem die Randbedingung (2.130) gilt, was, auf die Rohrwand übertragen, einer adiabaten äußeren Rohrwandoberfläche entspricht. Weiter gilt, dass in Gleichung (2.142) die Temperatur T_∞ in diesem Beispiel mit der H₂-Temperatur gleichzusetzen ist. Somit gilt für die Berechnung der äußeren Rohrwandtemperatur folgende Gleichung:

$$T_S(t, x = 0) = C_1 \exp(-\zeta_1^2 \text{Fo}(t)) \cos(\zeta_1 x^*) (T_S(0, x = 0) - T) + T \quad (4.5)$$

Die analytisch berechneten Temperaturen werden verglichen mit dem Simulationsergebnis des Rohrleitungsmodells mit den Parametern in Tabelle 4.2. Da für die analytische Berechnung die Bedingung einer konstanten Wärmeleitfähigkeit des Rohrwandmaterials gilt, wird für die Validierungs-Simulation die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls konstant

Tabelle 4.2: Fall I: Parametrierung der Rohrleitung für die numerische Berechnung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	0.01	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	1	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.92	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
Temperatur H_2	T	283	K
WÜ-Koeffizient innen	α_i	470	W/(m ² K)
WÜ-Koeffizient außen	α_a	0	W/(m ² K)
Wärmeleitfähigkeit Stahl	λ_S	13.7	W/(m K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	283	K

Tabelle 4.3: Fall II: Parameter für die analytische Berechnung der Wärmeleitung einer ebenen Wand als Annäherung für eine große Rohrwanddicke im Vergleich zum Rohrdurchmesser

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Wandstärke	s	0.0045	m
WÜ-Koeffizient Außenwand	α_a	5000	W/(m ² K)
Temperatur H_2	T	283	K
Wärmeleitfähigkeit Stahl	λ_S	13.7	W/(m K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0, x)$	283	K

angenommen. In allen anderen Simulationen ist die Wärmeleitfähigkeit des Stahls von der Temperatur abhängig (siehe Abschnitt 3.3).

Die Graphen der analytisch und numerisch berechneten Temperaturen an der äußeren Rohrwand zeigt Abbildung 4.1a. Man erkennt, dass die analytische und numerische Lösung nach einer gewissen Zeit annähernd deckungsgleich verlaufen. Da die vereinfachte Gleichung (4.5) erst ab einer Fourier-Zahl von $Fo \geq 0.2$ hinreichend genaue Annäherung liefert, sind in der Abbildung die analytisch berechneten Wandtemperaturen auf der Anfangstemperatur festgeschrieben, solange diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Die Vereinfachung der ebenen Wand ist nicht anwendbar bei den in dieser Arbeit häufig vorkommenden Hochdruckrohren mit kleinen Durchmessern und relativ großen Wandstärken, wie Fall II belegt. Abbildung 4.1b zeigt das Berechnungsergebnis mit entsprechend geänderten Parametersätzen aus den Tabellen 4.3 und 4.4. Die analytische Validierung für Fall II zeigt, dass das Modell die Wärmeleitung in der Rohrleitung physikalisch korrekt abbildet. Für Fall II ist die analytische Validierung mit den getroffenen Vereinfachungen nicht anwendbar.

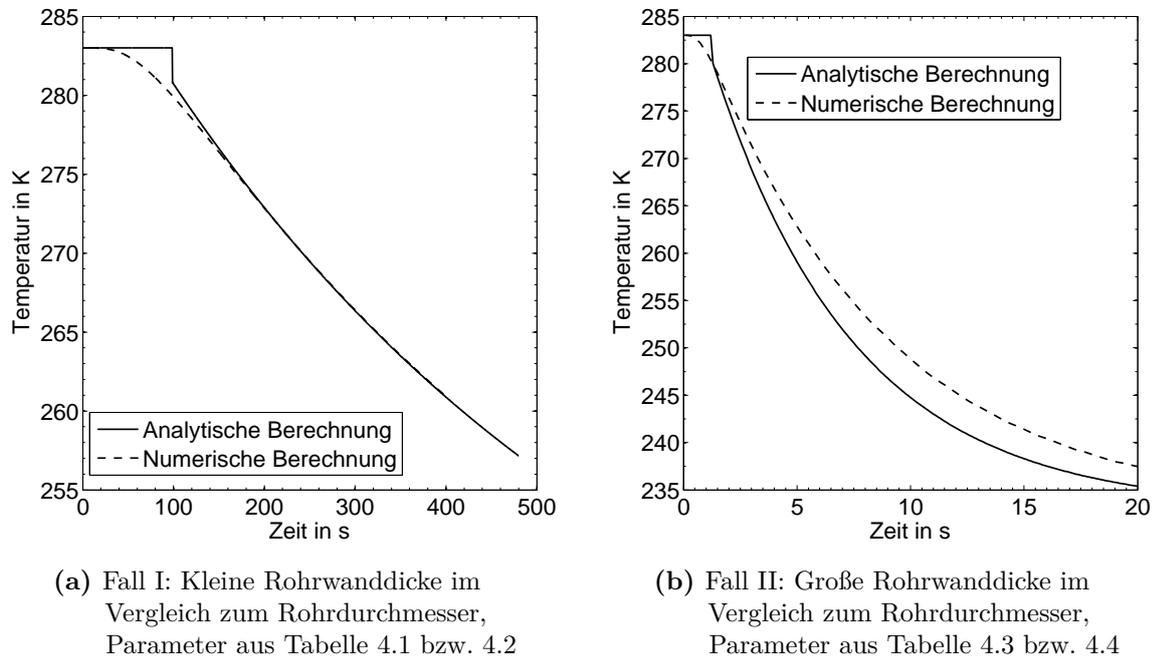


Abbildung 4.1: Vergleich von analytischer und numerischer Berechnung der Rohrwandaußentemperaturen

Tabelle 4.4: Fall II: Parametrierung der Rohrleitung für die numerische Berechnung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	0.01	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.0214	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0124	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
Eintrittstemperatur H_2	T	283	K
WÜ-Koeffizient innen	α_i	5000	W/(m ² K)
WÜ-Koeffizient außen	α_a	0	W/(m ² K)
Wärmeleitfähigkeit Stahl	λ_S	13.7	W/(m K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	283	K



Abbildung 4.2: H₂-Zentrum der Linde AG mit H₂-Fahrzeugen [82]

Tabelle 4.5: Tabelle Übersicht Messsensorik

Messstellen	Messgröße	Messprinzip	Hersteller	Genauigkeit
P5141, P7111	Druck p	Piezoresistiv	Keller	$\pm 0.2\%$ vom Messbereich
T5202/3/4, T5303/4/5/6/7, T7109	Temperatur T	elektrischer Widerstand	E + H	± 0.5 K oder $\pm 0.2\%$ vom Messbereich
F7105	Massenstrom \dot{m}	Coriolis	Rheonik	$\pm 0.1\%$ vom Messbereich

4.2 Beschreibung des Teststands

Die Versuchstankstelle auf dem Betriebsgelände der Linde AG in Unterschleißheim (siehe Abbildung 4.2) ist mit umfangreicher Anlagen- und Messtechnik ausgestattet. Das Schema des Teststands mit den relevanten Komponenten, Rohrleitungsabschnitten und Sensoren zeigt Abbildung 4.3. Aufgrund des Prototypencharakters und zusätzlicher Einbauten weicht das Layout der Testanlage von dem in Abbildung 3.1 auf Seite 56 dargestellten Standard-Layout der H₂-Tankstellen ab. Für die Validierung wird das Modell mit den konstruktiven Parametern der Versuchsanlage parametrisiert.

Für die Bewertung der Messergebnisse ist die verwendete Sensorik und deren Messgenauigkeit von Bedeutung (siehe Tabelle 4.5). Alle Messgenauigkeiten werden als für die Validierung vernachlässigbar eingestuft.

Nach dieser allgemeinen Beschreibung des Teststands wird in den folgenden Abschnitten die Validierung der einzelnen Modellobjekte beschrieben.

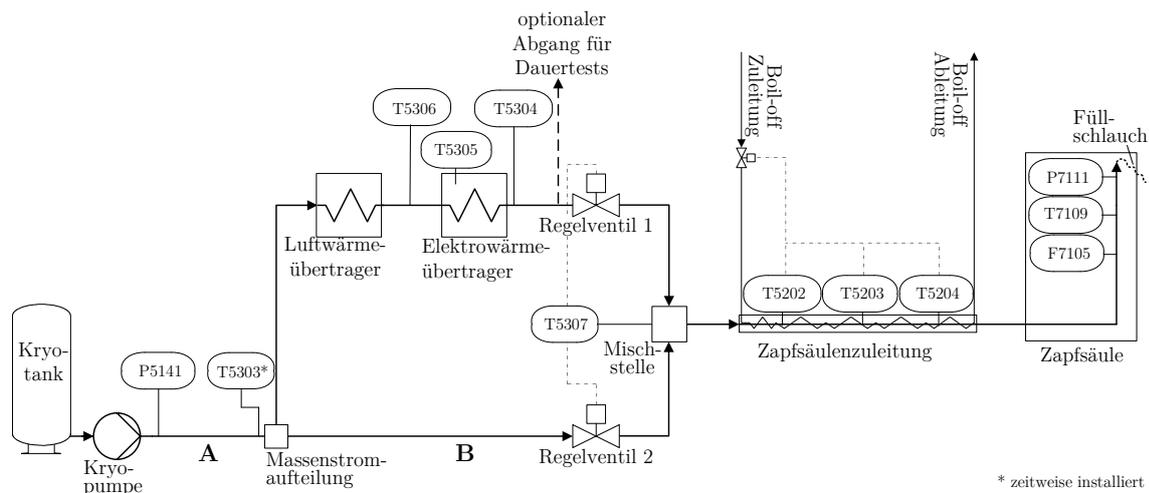


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Teststands

4.3 Testreihen, Parametrierung und Validierung der Modellobjekte

Der Validierungsprozess für die einzelnen Modellobjekte umfasst die nachstehenden Arbeitsschritte:

- Beschreibung des Testszenarios und ggf. des spezifischen Testaufbaus
- Darstellung der Eingangssignale, in der Regel sind dies der Massenstrom und Druck sowie ggf. die Mischungstemperatur
- Vergleich der berechneten Temperatur mit der gemessenen Temperatur an der betreffenden Stelle.

Der Kryotank und die Kryopumpe werden keiner Validierung unterzogen, da sie nicht physikalisch modelliert sind. Diese Komponenten sind als ideale Signalquellen modelliert, deren Ausgangssignale an die nachfolgenden Komponenten übergeben werden. Im Kryotank geschieht dies über die Ausgabe der Signale Massenstrom, Druck, Temperatur und spezifische Enthalpie. Die Kryopumpe verändert dieses Signal nach einer vorgegebenen Korrelation in Abhängigkeit von einem zeitlich variablen Druckeingangssignal. Diese Korrelation stammt aus Messreihen, somit ist es nicht sinnvoll, dies durch eine weitere Messreihe zu validieren.

Die geregelte Mischstrecke wird ebenfalls nicht physikalisch modelliert und daher nicht validiert. Die mathematische Berechnung der Massenströme im warmen und kalten Strang der Mischstrecke erfolgt direkt über die Stellgröße S des PI-Reglers. Die Mischungstemperatur wird aus den Enthalpien der Massenströme und dem aktuellen Druck über die L-ZGL berechnet. Die Richtigkeit der Zustandsberechnung ist bereits in Kapitel 2 nachgewiesen.

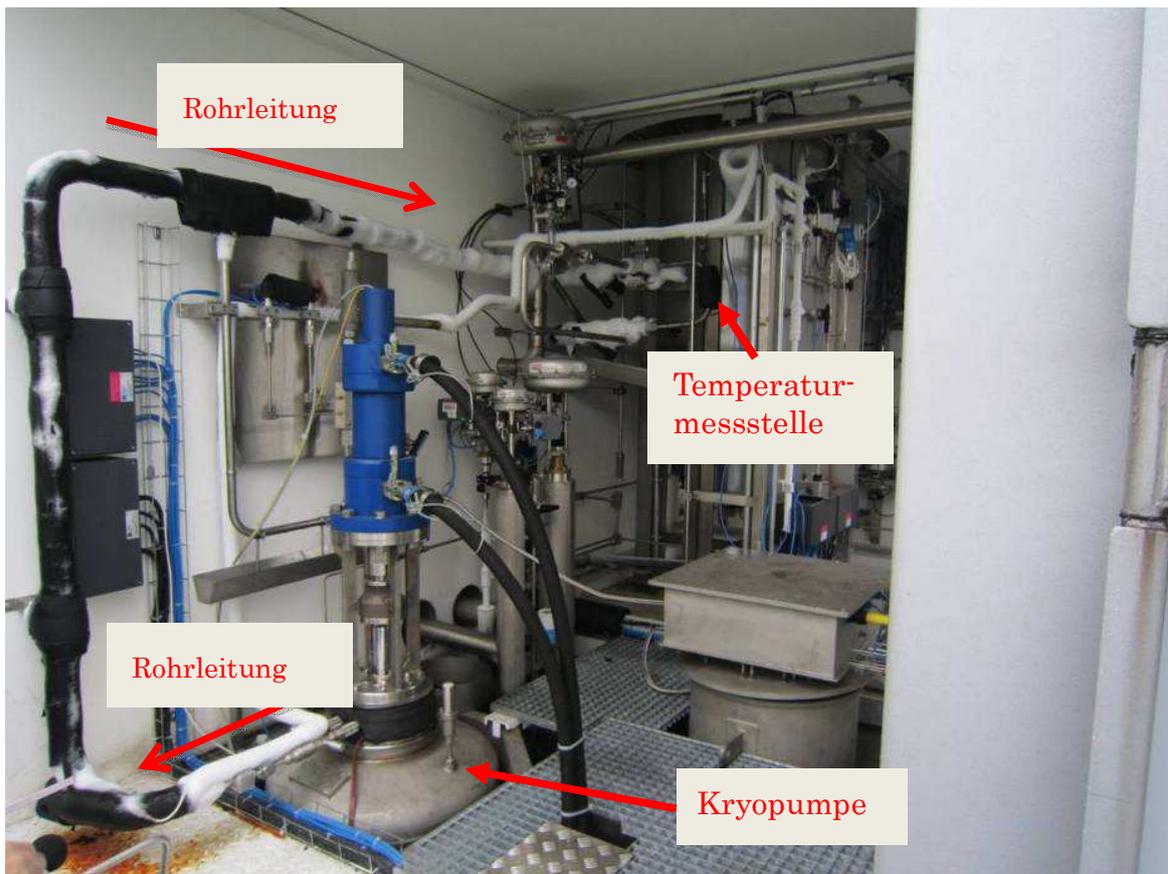


Abbildung 4.4: Aufbau des Teststands zur Validierung des Modellobjekts Rohrleitung

Die Zapfsäulenzuleitung und die Zapfsäule werden gemeinsam validiert, da die am Teststand erfassten Messdaten eine eigenständige Validierung nicht zulassen. Weitere Erläuterungen hierzu werden im betreffenden Abschnitt gegeben.

4.3.1 Rohrleitung

Beschreibung der Testbedingungen: Für die Validierung des Rohrleitungsmodells werden Messreihen an einem Testaufbau gemäß Abbildung 4.4 herangezogen.

Auf den Pumpenausstritt folgt ein 5.9 m langes mit PU-Schaum isoliertes Rohrleitungsstück A, das zu der Temperaturmessstelle T5303 führt (siehe Schema in Abbildung 4.3). Dort sind auf die äußere Rohrwand der Rohrleitung zwei Kupferblöcke hartverlötet. Als Lot wird gut wärmeleitendes Silberlot eingesetzt.

In den Kupferblöcken ist jeweils mittig eine Bohrungen eingebracht. In diesen wird je ein Temperaturmessfühler eingesetzt, der durch Wärmeleitpaste mit dem Kupferblock thermisch kontaktiert sind. Die Temperaturmessstelle wird ebenfalls mit PU-Schaum isoliert. Die Abbildungen 4.5a und 4.5b zeigen die Temperaturmessstelle mit Isolation bzw. mit entfernter Isolation.

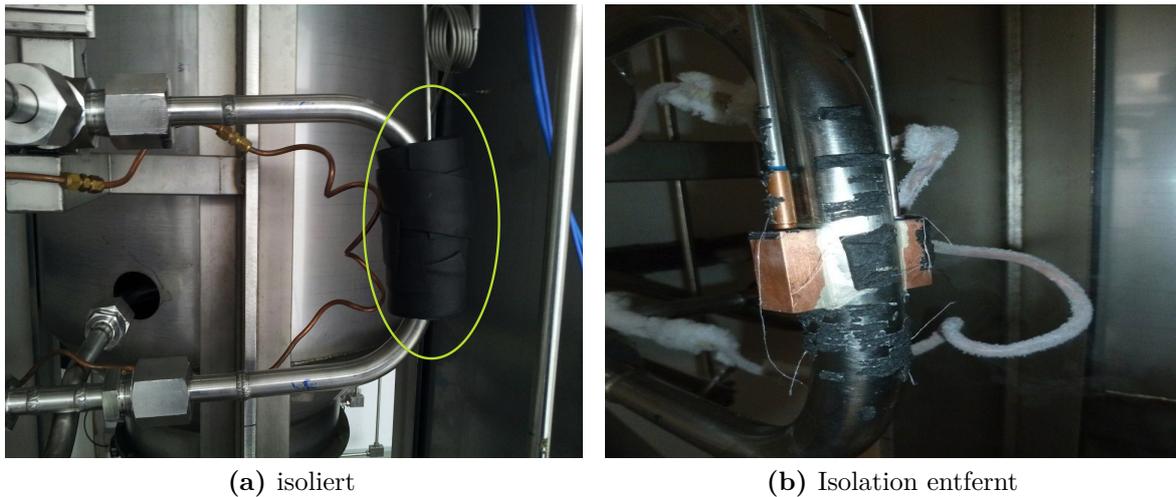


Abbildung 4.5: Temperaturmessstelle T5303 des Teststandes

Tabelle 4.6: Parametrierung der isolierten Rohrleitung A für die Validierung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	5.9	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.025	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.012	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	6	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	276	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.033	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	276	K

Die gesamte Rohrleitungslänge bis zu Messstelle wird als isoliert angenommen, das kurze unisolierte Rohrleitungsstück vor der Messstelle ist vernachlässigbar. Die Eingabeparameter ins Modell für die Validierung sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Der H₂ wird über den im Schema dargestellten optionalen Abgang für Dauertests geführt. In diesem Strang befindet sich u. a. auch eine Durchflussmessung, deren Messwerte als Eingangssignale für die Validierung herangezogen werden.

Festlegung von K und N : Die Festlegung der Anzahl der radialen und axialen Diskretisierungen von $K = 5$ bzw. $N = 5$ wird im Folgenden beschrieben.

Es werden mit den Eingabeparametern und mit realistischen Eingangssignalen \dot{m} und p Simulationen mit unterschiedlichen Diskretisierungszahlen K und N durchgeführt.

Als Eingangssignale werden Messwerte aus einer realen Testreihe verwendet (siehe Abbildung 4.7a). Die prozentuale Änderung der Berechnungsergebnisse der äußeren

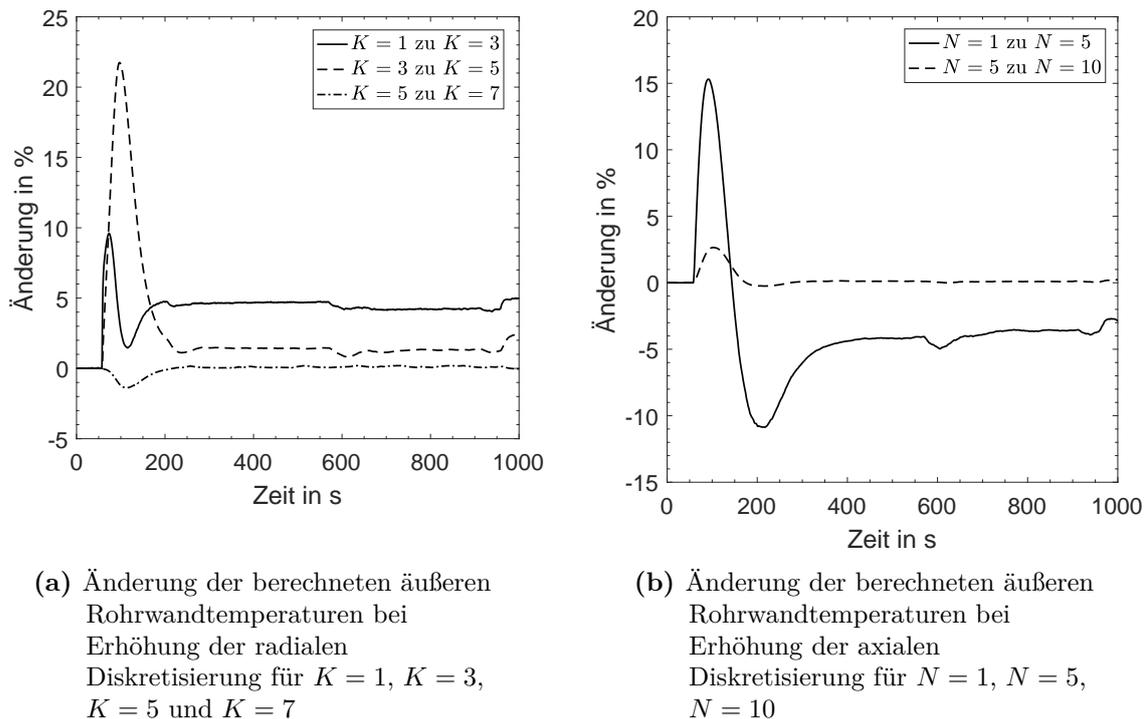


Abbildung 4.6: Radiale und axiale Diskretisierung des Modellobjekts Rohrleitung

Wandtemperatur bei einer Erhöhung der Diskretisierung zeigen Abbildung 4.6a für die radiale und Abbildung 4.6b für die axiale Diskretisierung eines Rohrleitungsstücks mit den weiteren Parametern aus Tabelle 4.6.

Die Erhöhung der radialen Diskretisierung von $K = 5$ auf $K = 7$ ändert die berechneten Temperatur nur noch geringfügig, weshalb eine radiale Diskretisierung von $K = 5$ als ausreichend festgelegt wird.

Die axiale Diskretisierung wird für das Rohrleitungsstück der Länge $L = 5.9$ m auf $N = 5$ festgelegt, auch wenn die Abweichung der berechneten Temperaturen kurzzeitig bei ca. 3% liegt. Dies ist ein Kompromiss zwischen Genauigkeit der Rechnung und benötigter Rechenzeit der Simulation.

Es ergeben sich Gitterbreiten in radialer Richtung von $s = 0.0026$ m und in axialer Richtung von $l = 1.18$ m. Dies kann auf die im Modell vorkommenden Varianten der Rohrleitung übertragen werden, für die keine gesonderte Validierung durchgeführt wird. Die Isolationsschicht wird, wie in Abschnitt 3.4.3 erläutert, nicht radial diskretisiert.

Validierung: Mit dem so parametrisierten Modellobjekt wird die Validierung durchgeführt. Als Eingangssignale für die Validierungs-Simulation werden die in der Messreihe elektronisch im Intervall 1 s aufgezeichneten Werte für Druck und Massenstrom verwendet.

Das Durchflussmessgerät ist nicht für kryogene Temperaturen geeignet und ist daher nach diversen Wärmeübertragereinrichtungen positioniert. Aufgrund der langen Rohrleitungen und mehreren Einbauten ist ein gewisser Druckaufbau im System zu erreichen,

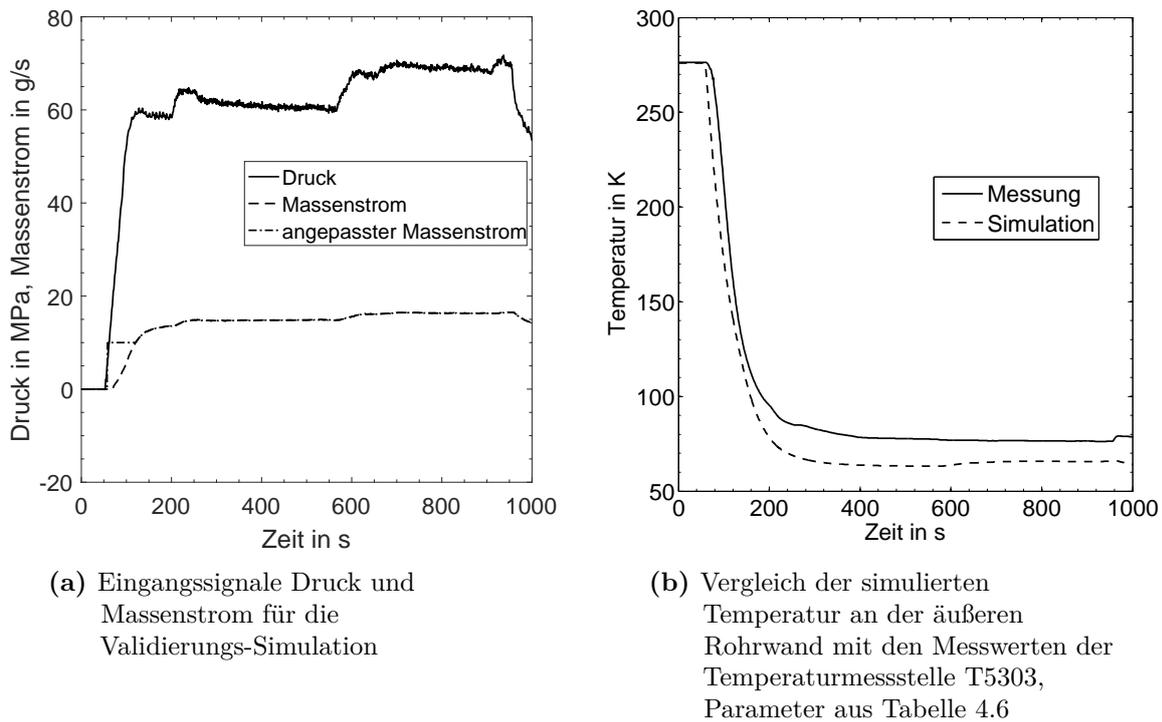


Abbildung 4.7: Validierung des Modellobjekts Rohrleitung

bevor ein Massenstrom über den Durchflussmesser zu verzeichnen ist. Die elektronische Massenstromaufzeichnung entspricht daher zu Beginn der Messung nicht dem realen Massenstrom an der Temperaturmessstelle T5303.

Aus der ebenfalls aufgezeichneten Hubfrequenz der Kryopumpe kann jedoch auf einen Massenstromwert auch in der Anfangsphase der Messung geschlossen werden. Für Kolbenpumpen ist der Massenstrom direkt proportional zur Hubfrequenz abzüglich der auftretenden Verlustströmungen über die Kolbendichtungen. Diese Parameter sind für die Kryopumpe bekannt und so kann der Massenstrom entsprechend korrigiert werden. Die Abbildung 4.7a zeigt die originale aufgezeichnete Druck- und Massenstromkurve und die angepasste Massenstromkurve.

Das Modell zur Validierung besteht aus den Objekten Kryotank, Kryopumpe und der zu validierenden Rohrleitung. Die Eintrittstemperatur des H_2 in das Modellobjekt Rohrleitung entspricht der Ausgangstemperatur aus dem Modellobjekt Kryopumpe. Der simulierte Temperaturverlauf der äußeren Rohrwandung (innerhalb der Isolation) wird mit dem gemessenen Temperaturverlauf der Messreihe verglichen. Abbildung 4.7b zeigt den grafischen Vergleich der beiden Kurven.

Man erkennt, dass die Verläufe der simulierten und der gemessenen Temperatur ähnlich sind. Im niederen Temperaturbereich bildet sich jedoch eine dauerhafte Abweichung heraus. Als Grund für die höhere gemessene Temperatur wird angesehen, dass für den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit der Isolation jeweils zu niedrige Werte angesetzt sind.

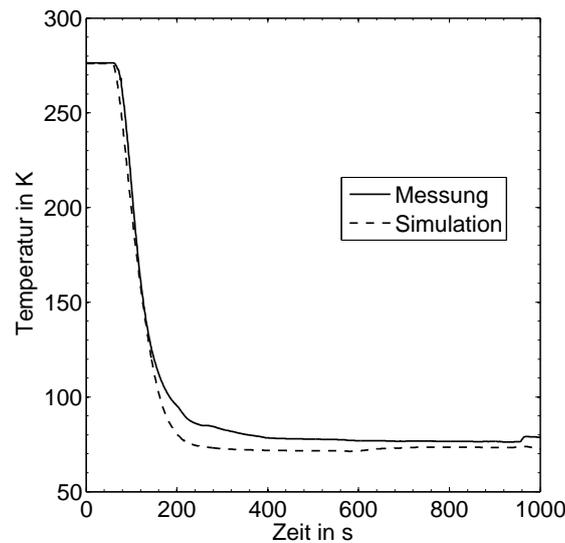


Abbildung 4.8: Vergleich der simulierten Temperatur an der äußeren Rohrwand mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T5303, Parameter aus Tabelle 4.7

Die Annahme von $\alpha_a = 6 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ist ein gängiger Richtwert für ruhende Luft [69]. Jedoch sind bei den kryogenen Leitungen aufgrund der hohen Temperaturdifferenzen deutliche Luftbewegungen zu beobachten, weshalb der Wert erhöht wird auf $\alpha_a = 15 \text{ W}/(\text{m K})$. Die Wärmeleitfähigkeit der Isolation ist mit $\lambda_{Iso} = 0.033 \text{ W}/(\text{m K})$ im Datenblatt angegeben.

Aufgrund von Alterungserscheinungen wie z. B. Rissen und Abplatzungen der Isolationsmatten sowie diversen Schnitten in der Isolation, z. B. um Rohrbögen oder Verschraubungen zu umfassen, wird dieser Wert erhöht auf $\lambda_{Iso} = 0.5 \text{ W}/(\text{m K})$. Die neuerlich berechnete Temperaturverlauf ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Die finalen Parameter zeigt Tabelle 4.7. Das so parametrierte und validierte Modellobjekt Rohrleitung kann sowohl isoliert als auch unisoliert an den jeweiligen Stellen im Modell eingesetzt werden. Geringfügige Änderungen der Rohrgeometrie sind dabei zulässig.

Der Vergleich mit den Messwerten zeigt, dass das Modell die schnelle Abkühlung einer Rohrleitung von Umgebungstemperatur auf kryogene Temperaturen aufgrund einer Durchströmung mit tiefkaltem Hochdruck- H_2 ausreichend genau wiedergeben kann. Aus den Energiebilanzen kann die resultierende Temperatur des H_2 im Rohrleitungsverlauf berechnet werden. Weiter können der innere Wärmeübergangskoeffizient, die Wärmeströme, die Dichteänderung und weitere thermodynamische Größen berechnet und für die thermodynamische Analyse in Kapitel 5 verwendet werden.

4.3.2 Luftwärmeübertrager

Das Modellobjekt Luftwärmeübertrager wird als unisolierte Rohrleitung modelliert, die im vorigen Abschnitt bereits validiert wurde.

Tabelle 4.7: Angepasste Parametrierung der isolierten Rohrleitung für die Validierung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	5.9	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.025	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.012	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	276	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	276	K

Eine weitere, eigenständige Validierung des Luftwärmeübertragers ist aus zwei Gründen sinnvoll:

- Durch Messungen der äußeren Rohrwandtemperatur am Austritt des Luftwärmeübertragers kann die Validierung des Modellobjekts Rohrleitung zusätzlich nach über 100 m unisolierter Leitungslänge durchgeführt werden.
- Die axiale Diskretisierungslänge von $l = 1.18$ m aus der Validierung in Abschnitt 4.3.1 würde bei der Modellierung des Luftwärmeübertragers zu vielen Rohrleitungselementen und damit zu einer langen Rechenzeit führen.

Beschreibung der Testbedingungen: Die Messdaten stammen aus einem Dauertest über den warmen Strang in die optionale Abgangsleitung (siehe Schema in Abbildung 4.3). Die Temperaturmessstelle T5303, ist zum Zeitpunkt des Dauertests nicht installiert.

Um die H₂-Eintrittstemperatur in den Luftwärmeübertrager berechnen zu können, wird im Modell das Rohrleitungsstück A mit aufgenommen werden.

Am Austritt des Luftwärmeübertragers ist der Temperatursensor T5306 mit einer metallischen Schelle außen auf die Rohrleitung fixiert. Die Schelle sorgt für eine thermische Kontaktierung mit der Rohraußenwand und verringert den Wärmeeintrag auf den Sensor aus der Umgebung. Im Vergleich zur Temperaturmessstelle T5303 mit hartverlöteten und nach außen isolierten Kupferblöcken ist dieser Messaufbau jedoch als ungenauer zu bewerten. Die Eingabeparameter für die Validierungs-Simulation sind Tabelle 4.8 zu entnehmen.

Am Teststand kann über den groß dimensionierten Luftwärmeübertrager einen großer Teil der Energie zur Erwärmung des kryogenen H₂ aus der thermischen Masse der Rohrleitung und aus der Umgebungsluft zu bezogen werden. Dazu ist der Luftwärmeübertrager mit einer langen, gewendelten Rohrleitung ausgeführt, die in einen in Ringspalt gewickelt ist. Im Ringspalt kann durch ein zuschaltbares Gebläse die Strömungsgeschwindigkeit

Tabelle 4.8: Parametrierung des Luftwärmeübertragers für die Validierung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	100	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	40	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.025	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.012	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	20	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	290	K
Umgebungstemperatur	T_U	290	K

der Luft und damit der äußere Wärmeübergangskoeffizient zwischen Rohr und Luft gemäß Spezifikation auf ca. $\alpha_a = 70 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ erhöht werden.

Für viele Lastfälle einer H₂-Tankstelle ist eine Zwangsbelüftung nicht notwendig. Auch die Parametrierung und Validierung des Modellobjekts erfolgt anhand des Luftwärmeübertragers ohne eingeschaltete Lüftung. Durchgeführte Messreihen mit aktivierter Lüftung sind nicht aussagekräftig, da die Temperaturmessung am Austritt des Luftwärmeübertrager durch die Zwangsbelüftung beeinflusst ist.

Der angenommene Wert für den äußeren Wärmeübergangskoeffizient bei deaktivierter Lüftung berücksichtigt bereits die Erkenntnis aus dem vorherigen Abschnitt, dass die durch die großen Temperaturdifferenzen hervorgerufene Luftbewegung um die Rohrleitung zu berücksichtigen ist. Im Betrieb ist im Ringspalt des Luftwärmeübertrager eine Luftströmung deutlich zu erkennen. Deshalb wird ein Wert von $\alpha_a = 20 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ festgelegt. Eisbildung oder Kondensation von Luftbestandteilen an der Rohrleitung sind, wie in den Modellannahmen in Abschnitt 3.7 beschrieben, nicht berücksichtigt.

Festlegung von N : Die für den Luftwärmeübertrager festgelegte Diskretisierung von $N = 40$ ist das Ergebnis eines Vergleichs von Simulationen mit verschiedenen Diskretisierungen. Die Eingangssignale Druck p und Massenstrom \dot{m} sind einer realen Messung entnommen und werden auch für die spätere Validierungs-Simulation herangezogen.

Die Abbildung 4.9a zeigt, wie sich das Rechenergebnis bei einer Erhöhung der Anzahl der diskretisierten Rohrleitungselemente N im Vergleich zu nächstniedrigeren Anzahl ändert. Bei einer Erhöhung von $N = 5$ zu $N = 10$ und $N = 10$ zu $N = 20$ ändert sich das Rechenergebnis maximal um ca. 8% bzw. 6%. Bei einer weiteren Erhöhung von $N = 20$ zu $N = 40$ ändert sich das Rechenergebnis um 3%. Dies wird in Hinblick auf die steigende Rechenzeit bei einer weiteren Diskretisierungserhöhung als ein akzeptabler Wert angesehen. Mit $N = 40$ beträgt die axialen Diskretisierungslänge eines Rohrleitungselements des Luftwärmeübertragers $l = 2.5 \text{ m}$.

Ergänzend sind die absoluten Werte der berechneten Rohrwandtemperaturen in Abbildung 4.9b dargestellt.

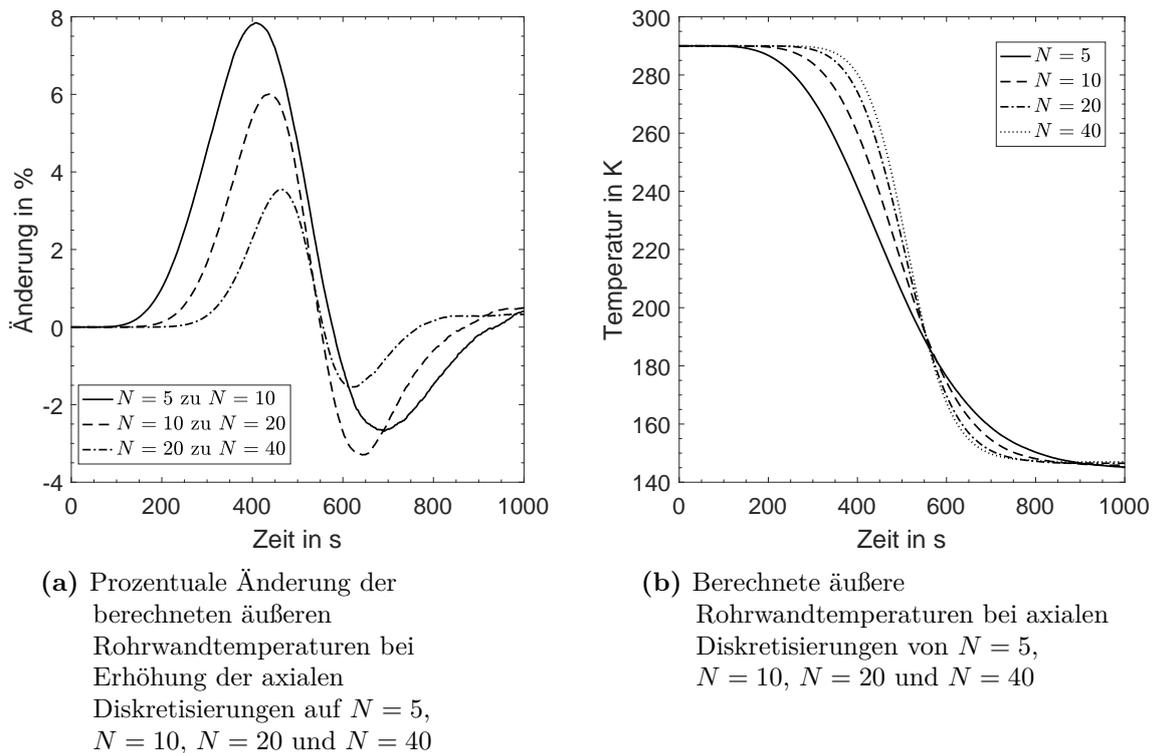


Abbildung 4.9: Axiale Diskretisierung des Modellobjekts Luftwärmeübertrager

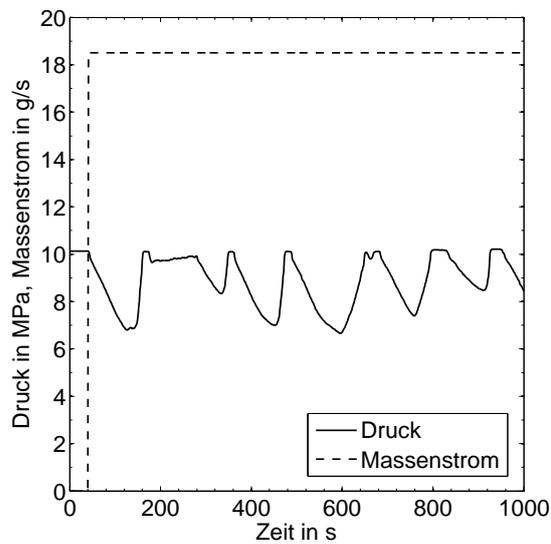
Validierung: Das Modell zur Validierungs-Simulation besteht aus den Objekten Kryotank, Kryopumpe, dem Rohrleitungsstück A bis zum Eintritt des Luftwärmeübertragers und dem Luftwärmeübertrager.

Die Eingangssignale zeigt Abbildung 4.10a. Der Massenstrom wird in der Messreihe nicht direkt erfasst. Stattdessen kann aus der konstanten Hubfrequenz und dem Systemdruck auf den resultierenden Massenstrom geschlossen werden (siehe auch Abschnitt 4.3.1). Den berechneten Temperaturverlauf der äußeren Rohrwand am Austritt des Luftwärmeübertrager und die an der Stelle T5306 gemessenen Werte zeigt Abbildung 4.10b.

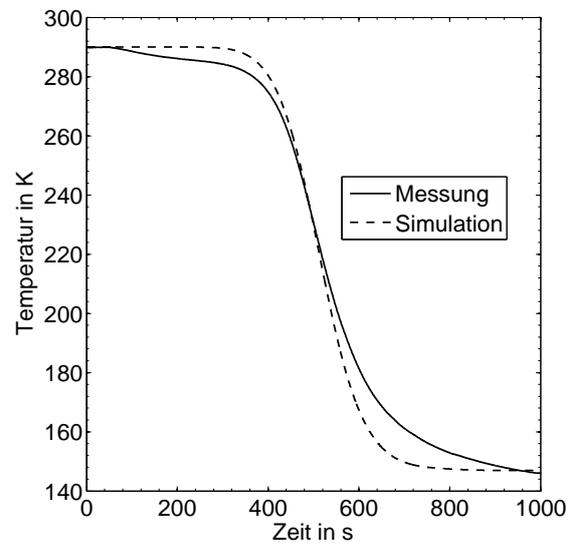
Es zeigt sich, dass die Verläufe der simulierten und gemessenen Temperaturen auch nach 105.9 m Rohrleitung (Länge des Luftwärmeübertragers inkl. Rohrleitungsabschnitt A) ab Austritt aus der Kryopumpe gut übereinstimmen. Die früher einsetzende Abkühlung der Rohrwand in der Messung ist vermutlich auf die nicht modellierte axiale Wärmeleitung zurückzuführen.

4.3.3 Elektrowärmeübertrager

Beschreibung der Testbedingungen: In Testreihen mit den in Abbildung 4.11a gezeigten Druck- und Massenstromwerten und der in Abbildung 4.11b an der Messstelle T5306 gemessenen Eintrittstemperatur in den Elektrowärmeübertrager wird die maximale Wärmeübertragungsleistung des Geräts ermittelt.

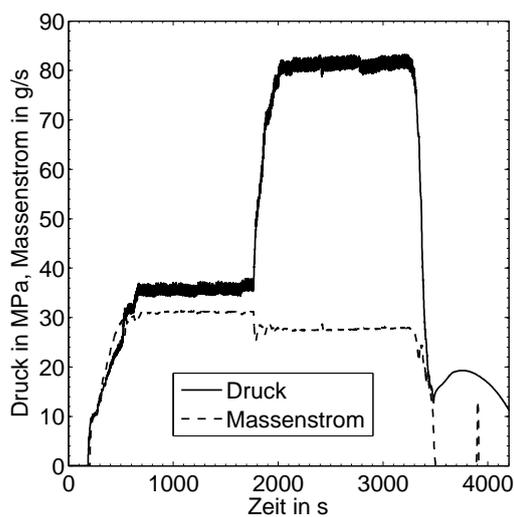


(a) Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Validierungs-Simulation

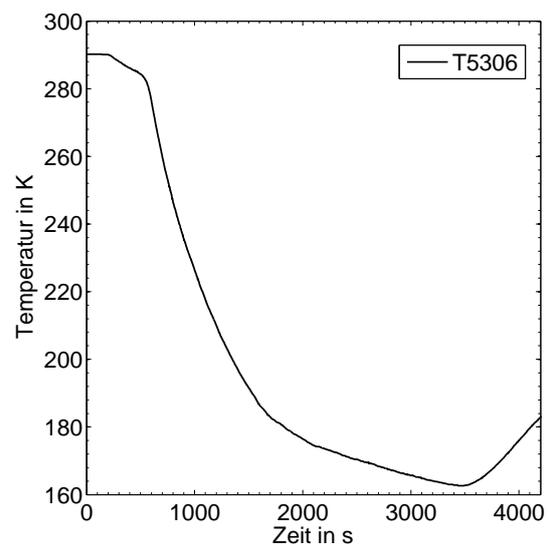


(b) Vergleich der simulierten Temperatur an der äußeren Rohrwand mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T5306, Parameter aus Tabelle 4.8

Abbildung 4.10: Validierung des Modellobjekts Luftwärmeübertrager



(a) Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Validierungs-Simulation



(b) Eingangssignale T5306 für die Validierungs-Simulation

Abbildung 4.11: Validierung des Modellobjekts Elektrowärmeübertrager

Tabelle 4.9: Parametrierung des Elektrowärmeübertragers für die Validierung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	30	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.025	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.012	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (Alumantel)	α_a	0	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl und Alumantel	$T_S(0)$	286	K
Dicke Alumantel	s_{Alu}	0.035	m
Wärmeleitfähigkeit Alumantel	λ_{Alu}	280	W/(m K)
max. übertragbare Heizleistung	\dot{Q}_H	22500	W
Umgebungstemperatur	T_U	286	K

Zur Validierung werden die Messdaten der Temperaturmessstelle T5304 herangezogen. T5304 ist nach einem ca. 0.5 m langen Rohrstück außerhalb der geheizten Aluminium-Masse am Austritt des Elektrowärmeübertragers auf der äußeren Rohrwand mit einer Schelle aufgebracht.

In den Messungen zeigt sich, dass der Elektrowärmeübertrager für einen gewissen Zeitraum seine Ausgangstemperatur annähernd konstant hält, was an seiner großen thermischen Kapazität liegt. Erst wenn die Masse durchgekühlt ist, stellt sich der Gleichgewichtszustand der Wärmeübertragung aus den elektrischen Heizstäben in die Aluminiummasse und von dort über die Hochdruckleitung auf den H₂-Massenstrom ein.

Die Eingabeparameter für das Modellobjekt ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Die Messstelle T5305, liefert die Anfangsbedingung für die Rohr- und Alumanteltemperatur. Da die Messstelle am Eingang der Heizstäbe sitzt, zeigt Sie stets eine etwas zu hohe Temperatur an und wird verringert in Abstimmung mit dem Temperaturverlauf an T5304.

Wie in Abschnitt 3.8 erläutert, würde die detaillierte Modellierung dieses komplexen Bauteils an dem Ziel dieser Arbeit vorbeiführen. Für die Bearbeitung der Simulationsaufgabe ist vor allem interessant, wie lange die Temperatur des durchströmenden H₂ am Austritt des Elektrowärmeübertragers annähernd konstant bleibt und welche Wärme dabei auf den H₂ übertragen wird.

Aus diesem Grund wird das Modellobjekt so parametrisiert, dass es dem gemessenen realen Verhalten unter maximaler Last möglichst nahe kommt.

Festlegung von N : Neben den übrigen Parametern wird auch die Anzahl der axiale Diskretisierungen N so festgelegt, dass der gemessene Temperaturverlauf annähernd wiedergeben kann. Aufgrund der getroffenen Modellierungsannahmen führt eine Erhöhung von N nicht zwingend zu einer besseren Übereinstimmung mit den Messwerten.

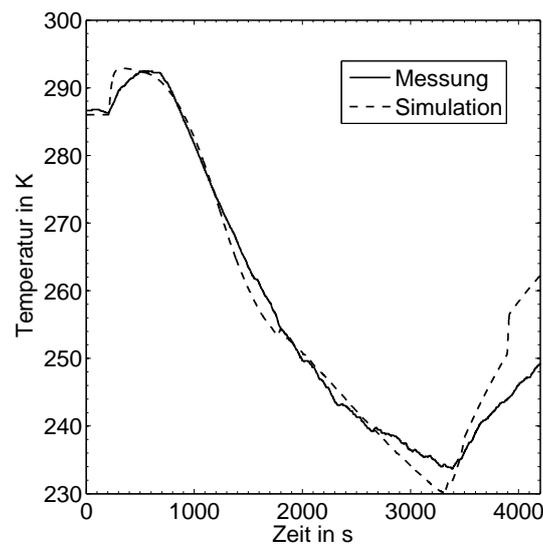


Abbildung 4.12: Vergleich der simulierten Temperatur an der äußeren Rohrwand mit den Messwerten an der Temperaturmessstelle T5304

Validierung: Das Modell zur Validierungs-Simulation besteht aus dem Modellobjekt Elektrowärmeübertrager, in das die Eingangssignale übergeben werden, und einem 0.5 m langen Rohrleitungsstück mit der Messstelle T5304. Als Eingangssignale für die Validierung werden der Druck und Massenstrom aus Abbildung 4.11a sowie die H_2 -Eintrittstemperatur aus Abbildung 4.11b herangezogen.

Abbildung 4.12 zeigt, dass, trotz der einschränkenden und vereinfachenden Annahmen bei der Modellierung, die simulierten äußeren Rohrwandtemperaturen am Austritt des Elektrowärmeübertragers gut mit der Messung übereinstimmen.

Im Vergleich zu den Modellobjekten Rohrleitung und Luftwärmeübertrager sind Simulationen des Elektrowärmeübertragers mit von den validierten Werten abweichenden Parametern nur bedingt aussagekräftig.

4.3.4 Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule

Die Zapfsäulenzuleitung und die Zapfsäule werden gemeinsam validiert, da am Austritt der Zapfsäulenzuleitung keine Temperaturmessstelle eingebaut ist, die eine separate Validierung der Objekte ermöglichen würde. Beide Objekte sind prinzipiell als eine Variation der isolierten Rohrleitung modelliert. Die Zapfsäulenzuleitung und der Zapfsäule weisen einige bauliche Besonderheiten auf, wie in Abschnitt 3.10 beschrieben. Mit der zusätzlichen Validierung von Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule wird überprüft, ob die bei der Modellbildung vorgenommenen Vereinfachungen zulässig sind.

Beschreibung der Testbedingungen: Die im Anlagenschema (Abbildung 4.3) dargestellten Temperaturmessstellen T5202, T5203 und T5204 dienen vor allem der Regelung des Boil-Off-Kühlungssystem und können nur bedingt für eine eigenständige Validierung

Tabelle 4.10: Parametrierung der Zapfsäulenzuleitung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	20	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	15	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.0214	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0124	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (auf Isolation)	α_a	6	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	Messwerte T5202/3/4	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.04	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.001	W/(m K)
max. abführbarer Wärmestrom (Kühlleistung)	\dot{Q}_C	100	W
Umgebungstemperatur	T_U	286	K

der Zapfsäulenleitung herangezogen werden. Die dort gemessenen Werte dienen als Eingabeparameter für die Anfangstemperaturen der jeweiligen Rohrleitungsabschnitte.

Die Zapfsäulenleitung wird für die Simulation des Gesamtmodells gemäß Tabelle 4.10 parametrierung.

Gemäß den Annahmen bei der Modellerstellung in Abschnitt 3.11 wird die Zapfsäule im Modell mit zwei Rohrleitungsteilen abgebildet. Der erste Rohrleitungsteil wird gemäß der Geometrie der in der Zapfsäule verbauten Rohrleitung parametrierung. Der zweite Rohrleitungsteil wird mit dickerer Wandstärke parametrierung und mit einer Länge versehen, die den durchströmten Einbauten in der Zapfsäule wie z. B. Durchflussmesser, Ventilen und Filtern entspricht. Dadurch wird die thermische Masse der zusätzlichen Einbauten der Zapfsäule pauschal berücksichtigt. Die Rohrleitungsparameter für diese beiden Teile der Zapfsäule sind in den Tabellen 4.11 und 4.12 aufgeführt.

Festlegung von N : Die axiale Diskretisierungslänge beider zu validierender Objekte liegt unter der in Abschnitt 4.3.1 ermittelten Länge. Deshalb wird auf eine Überprüfung der Festlegung von N verzichtet.

Validierung: Für die Validierung wird ein Messdatensatz aus einer realen Betankung herangezogen. Zusätzlich wird die gemessene Temperatur T5307 an der Mischstelle Eingangssignal in die Zapfsäulenzuleitung verwendet.

Die Eingangssignale Druck p und Massenstrom \dot{m} sowie Mischungstemperatur T5307 sind den Abbildungen 4.13a bzw. 4.13b zu entnehmen.

Die Zapfsäulenzuleitung wird mit den Anfangstemperaturen aus den Messungen T5302, T5303 und T5304 parametrierung (siehe Tabelle 4.13).

Tabelle 4.11: Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule für die Validierung

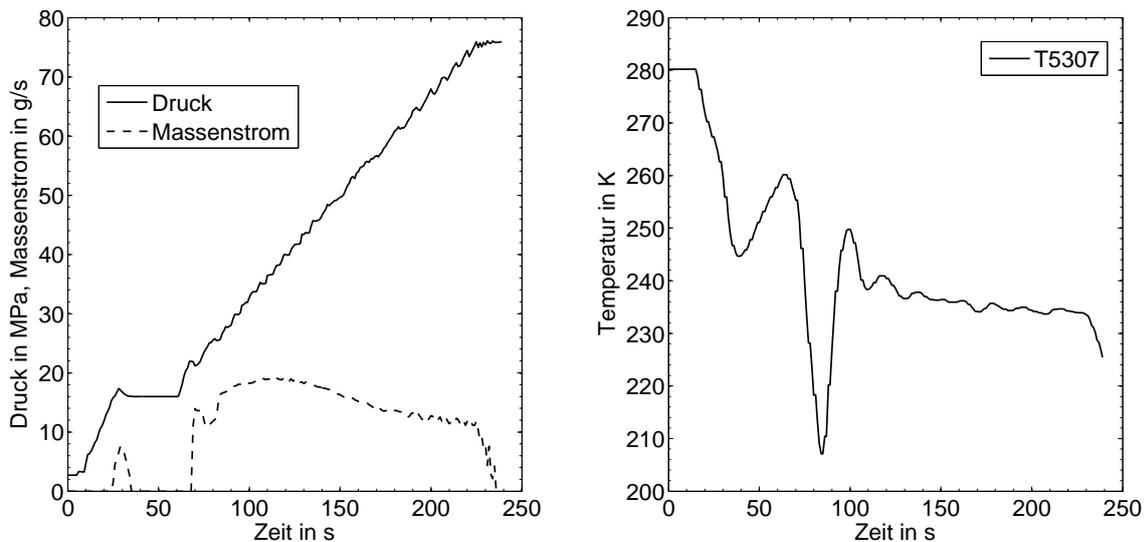
Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	5.5	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	261	K
Umgebungstemperatur	T_U	286	K

Tabelle 4.12: Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule für die Validierung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	1	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.03	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0248	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	266	K
Umgebungstemperatur	T_U	286	K

Tabelle 4.13: Parametrierung der Anfangstemperaturen der Zapfsäulenzuleitung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Anfangstemperatur Stahl Abschnitt $n = 1-5$	$T_S(0)$	245	K
Anfangstemperatur Stahl Abschnitt $n = 6-10$	$T_S(0)$	218	K
Anfangstemperatur Stahl Abschnitt $n = 10-15$	$T_S(0)$	235	K



(a) Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Validierungs-Simulation

(b) Eingangssignale T5307 für die Validierungs-Simulation

Abbildung 4.13: Validierung der Modellobjekte Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule

Der Austritt aus der Zapfsäulenzuleitung stellt gleichzeitig den Eintritt in die Zapfsäule dar. Die Austrittstemperatur aus der Zapfsäule wird an Messstelle T7109 erfasst.

Zu beachten ist, dass die Messstellen T5307 und T7109 direkt im H_2 -Massenstrom und nicht, wie die übrigen Temperaturmessstellen, an der Rohraußenwand angebracht sind. Die Thermofühler sitzen in einer Schutzhülse, die direkt von H_2 umströmt wird, weshalb von einem schnellen Ansprechverhalten des Sensors auszugehen ist.

Für die Validierung werden die Messwerte T7109 mit der simulierten H_2 -Temperatur verglichen (Abbildung 4.14). Die in der Simulation berechnete H_2 -Temperatur am Austritt der Zapfsäule zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Erkennbar ist eine leichte Verzögerung im Ansprechverhalten der Temperaturwerte sowie eine Temperaturabweichung nach Erreichen des unteren Minimums, auch wenn sich die Kurvenformen ähneln.

Aus dem Betrieb der Versuchsanlage ist bekannt, dass die Messstelle T7109 ein leicht verzögertes Ansprechverhalten aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der messempfindliche Teil des Widerstandsthermometers nicht vollständig von H_2 umströmt wird, sondern teilweise im Metallblock der Halterung sitzt und daher ein verzögertes Ansprechverhalten zeigt. Eine entsprechend verbesserte Ausführung der Temperaturmessstelle in einer anderen Anlage bestätigt dies und es kann eine Verzögerung von ca. 3 s im Vergleich zu vorherigen Ausführung festgestellt werden. Um dies zu berücksichtigen, erhält das H_2 -Temperatursignal im Modell eine Signalverzögerung von 3 s.

Das entsprechend angepasste Modell liefert ein Rechenergebnis gemäß Abbildung 4.15. Das Ansprechverhalten der Messstelle wird sehr gut wiedergegeben, die noch verbleiben-

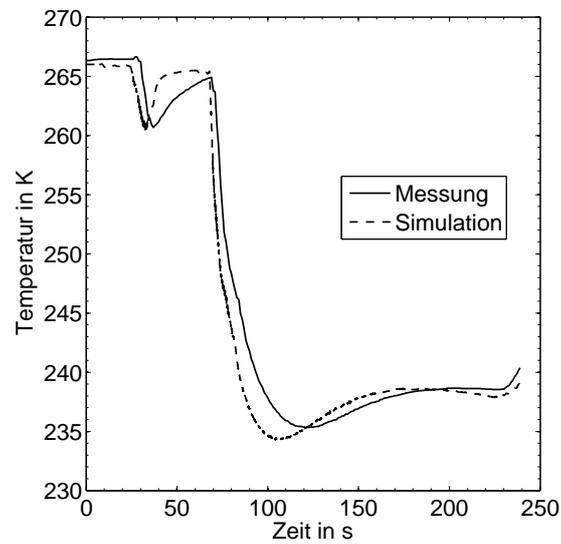


Abbildung 4.14: Vergleich der simulierten H_2 -Temperatur mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T7109, Parameter aus Tabellen 4.10 bis 4.13

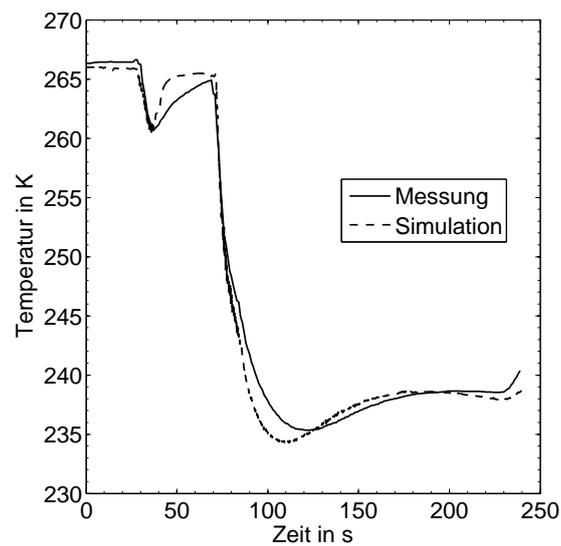


Abbildung 4.15: Vergleich der simulierten, verzögerten H_2 -Temperatur mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T7109, Parameter aus Tabellen 4.10 bis 4.13

den Abweichungen der Temperaturen liegen meist deutlich unter 2 K und sind angesichts des komplexen Prozesses und der hohen Prozessdynamik akzeptabel.

Die verbleibenden Abweichungen sind u. a. zurückzuführen auf eine ungenügende Kenntnis der realen Anfangstemperaturen der Zapfsäulenzuleitung. Wie im Abschnitt 4.3.4 beschrieben, sind die Rohrleitungstemperaturen lediglich an den Messstellen T5202, T5203 und T5204 bekannt und werden für jeweils einen Abschnitt als Anfangstemperatur herangezogen. In Realität ist jedoch anzunehmen, dass auch zwischen den Abschnitten sich Temperaturprofile ausbilden. Dieses unbekanntes Temperaturprofil ist vermutlich die Ursache für die verbleibenden Abweichungen zwischen Simulation und Messung.

Nach der abgeschlossenen Parametrierung und Validierung der Zapfsäule kann im nächsten Schritt das Gesamtsystem zusammengefügt werden.

4.4 Parametrierung und Validierung des Gesamtmodells

Aus den einzelnen Modellobjekten wird das Gesamtmodell erstellt. Die Wahl, Positionierung und Parametrierung der einzelnen Objekte erfolgt entsprechend dem Schema des Teststands in Abbildung 4.3.

Die Validierung der Objekte Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule beinhaltet bereits die Validierung des Gesamtmodells ab der Mischstelle. Die Komponenten vom Kryotank bis zur Mischstelle sind jeweils, wo notwendig, einzeln validiert worden.

Eine Validierung des Gesamtmodells während einer realen Betankung ist für die Komponenten bis zur Mischstelle nur bedingt möglich, da die Temperatursensoren T5306 und T5304 aufgrund der geringen betankten H₂-Masse und der kurzen Betankungsdauer nicht oder nur sehr gering ansprechen (siehe Abbildungen 4.16a und 4.16b). Die Messstelle T5303 ist während der Betankungstests nicht installiert.

In diesem Abschnitt wird daher zusätzlich untersucht, ob das zusammengesetzte Gesamtmodell ein sinnvolles physikalisches Verhalten zeigt und ob es unterschiedliche Betankungsszenarien wiedergeben kann.

Als Eingangssignale in das Gesamtmodell werden die folgenden Messwerte einer realen vollständigen Betankung übergeben (siehe Abbildungen 4.13a und 4.13b):

- Massenstrom \dot{m}
- Druck p
- Mischungstemperatur T5307.

Das Modellobjekt geregelte Mischstrecke berechnet aus dem Eingangssignal Mischungstemperatur T5307 (Abbildung 4.13b) die zum Erreichen dieser Temperatur nötigen Massenstromverhältnisse über den warmen bzw. kalten Strang. Es gelten die Anfangsbedingungen aus den Messwerten der entsprechenden Sensoren. Die Messung wurde bei der Befüllung eines H₂-Fahrzeugs vom Typ Mercedes B-Klasse FCELL durchgeführt.

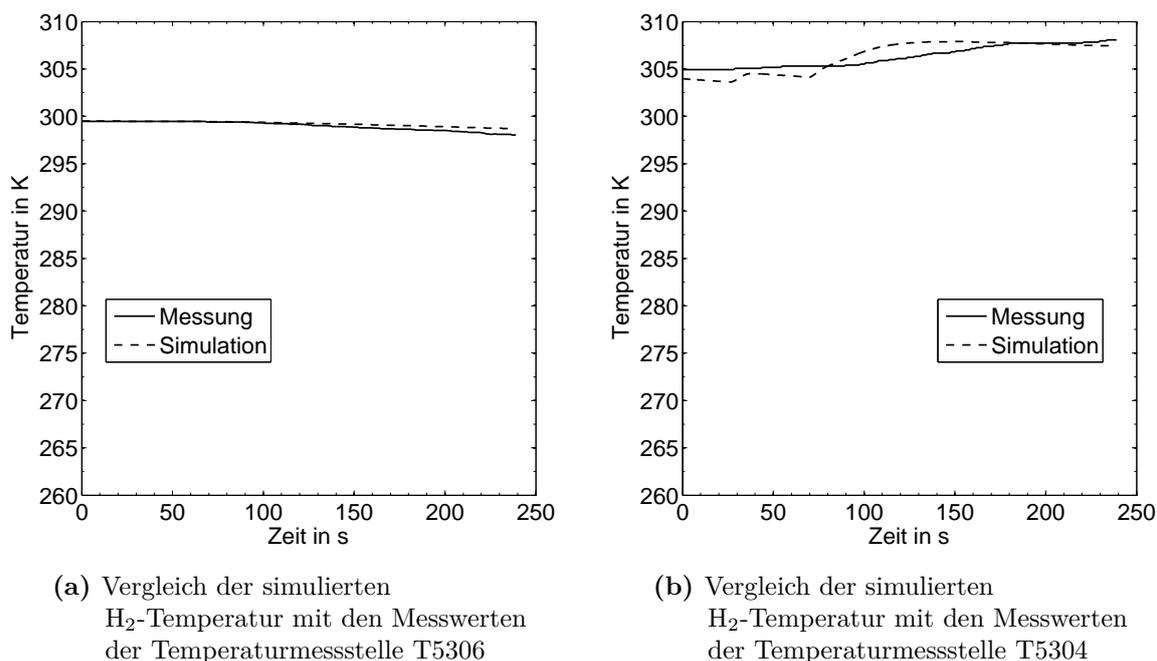


Abbildung 4.16: Validierung des Gesamtmodells

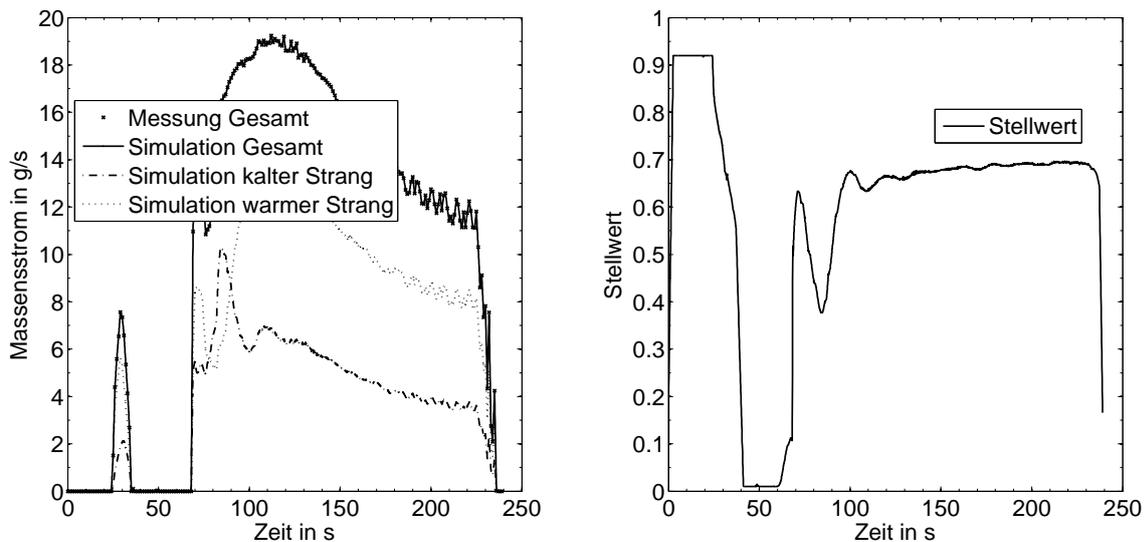
An der Messstelle am Austritt des Luftwärmeübertragers und am Austritt des Elektrowärmeübertragers ergeben sich die Verläufe in Abbildungen 4.16a und 4.16b. Man erkennt, dass sowohl in der Simulation als auch in der Messung nur geringe Temperaturänderungen auftreten.

Der simulierte warme und kalte Massenstrom vor der Mischstelle sowie der simulierte gesamte Massenstrom vor der Massenstromaufteilung verlaufen gemäß Abbildung 4.17a. Zum Vergleich ist auch das Eingangssignal des gemessenen Gesamtmassenstroms dargestellt. Die simulierten Massenstromkurven entsprechen den erwarteten Verläufen.

Weiter zeigt Abbildung 4.17b den Verlauf der Stellgröße S , der die Aufteilung der Massenströme über die geregelte Mischstrecke gemäß Gleichungen (3.19) und (3.20) angibt. Auch diese Größe zeigt einen physikalisch sinnvollen Verlauf.

Die Temperaturverläufe an der Zapfsäule entsprechen denen aus der Validierung der Zapfsäule in Abbildung 4.15.

Ein Anwendungsfall der Simulation ist die Vorhersage, ob eine bestimmte Anlagenkonfiguration die Spezifikation erfüllt hinsichtlich Einhalten der Zieltemperatur und Erreichen dieser innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne. Die Spezifikation des Betankungsprozesses ist in dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenem Betankungsstandard SAE J2601 definiert. Darin vorgegeben ist unter anderem, dass innerhalb von 30 s nach Betankungsstart eine H₂-Zieltemperatur zwischen 233 K und 240 K am Austritt aus der Zapfsäule einzuhalten ist. Wird diese Vorgabe nicht erfüllt, wird die Betankung von der Anlagensteuerung abgebrochen. Es ist es sinnvoll, das Modell auch für Fälle zu validieren, in denen die Vorgaben zur Erreichung der Zieltemperatur nicht eingehalten werden. Schließlich ist die Aussage über die Einhaltung der SAE J2601-Vorgaben ein



(a) Simulierte Massenströme über kalten und warmen Strang vor Mischstelle, simulierter Gesamtmassenstrom am Modellausgang und gemessener Gesamtmassenstrom als Eingangssignal für Simulation

(b) Verlauf der Stellgröße S zur Aufteilung der Massenströme

Abbildung 4.17: Validierung des Gesamtmodells mit Messdaten einer vollständigen Betankung

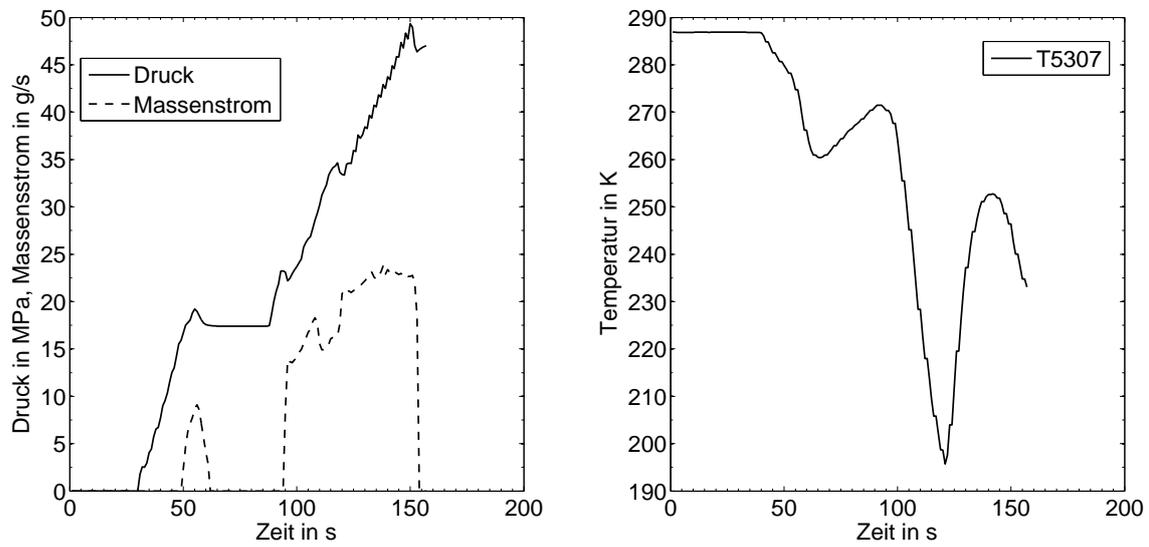
wichtiges Kriterium bei der Untersuchung von verschiedenen Anlagenkonfigurationen im anschließenden Kapitel 5.

Als Betankungsstart, ab der die Zeitspanne bis zum Erreichen der Zieltemperatur gemessen wird, ist dabei der zweite Anstieg des Drucks und H_2 -Massenstroms in Abbildung 4.13a definiert. Der erste Anstieg stellt die sogenannte Startdruckermittlung dar, in dem die H_2 -Tankstelle eine kleine H_2 -Masse in den Fahrzeugtank fördert, um über den Druckausgleich den dort vorliegenden Startdruck zu ermitteln.

Es wird getestet, ob im Modell eine Betankung simuliert werden kann, in der die Zieltemperatur unterschritten wird. Die Eingangssignale aus den Abbildungen 4.18a und 4.18b stammen aus einer realen Betankung, in der die Zieltemperatur unterschritten wurde und die daraufhin von der Anlagensteuerung abgebrochen wurde. Die Anfangsbedingungen der Systemkomponenten werden aus dem Messprotokoll der Betankung als Parameter übergeben.

Der simulierte Temperaturverlauf unterschreitet ebenso wie die gemessene Kurve die untere Temperaturgrenze. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Simulation und der Messung (Abbildung 4.19). Das Modell kann also den Fall der Unterschreitung der Zieltemperatur simulieren.

Auch der Fall der Nichteinhaltung der Zeitvorgabe bis zum Erreichen der Zieltemperatur wird mit einer Messung validiert. In diesem Fall erfolgte die Sicherheitsabschaltung



(a) Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Validierungs-Simulation

(b) Eingangssignale T5307 für die Validierungs-Simulation

Abbildung 4.18: Validierung des Gesamtmodells bei Unterschreiten der Zieltemperatur

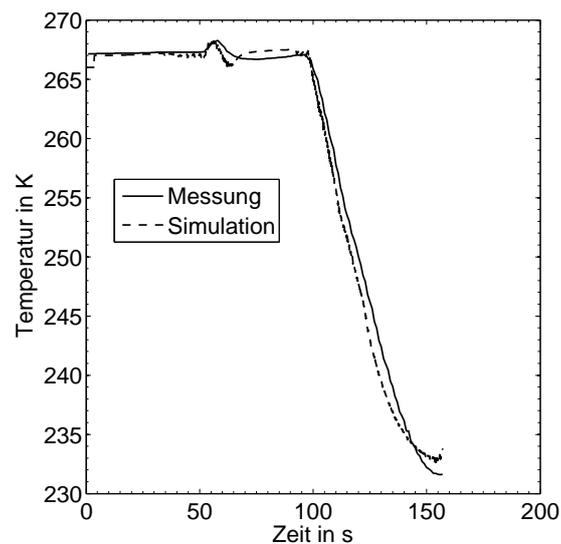
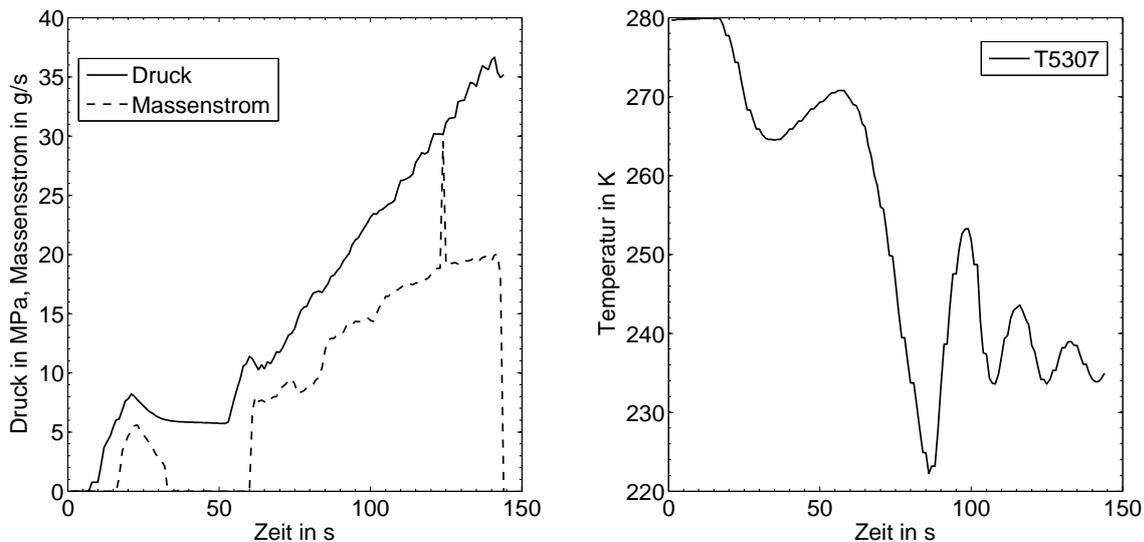


Abbildung 4.19: Unterschreiten der Zieltemperatur: Vergleich simulierte H₂-Temperatur und Messung T7109



(a) Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Validierungs-Simulation

(b) Eingangssignale T5307 für die Validierungs-Simulation

Abbildung 4.20: Validierung des Gesamtmodells bei Nicht-Einhalten der Zeitvorgabe

aufgrund des Überschreitens der maximal erlaubten Zeitspanne (30 s) bis zum Erreichen der Zieltemperatur von 233 K bis 240 K. Abbildungen 4.20a und 4.20b zeigen die Eingangssignale einer Betankung bei der die Zieltemperatur nicht schnell genug erreicht wird.

Die gemessenen und simulierten Temperaturen in der Zapfsäule verlaufen gemäß Abbildung 4.21.

Die simulierte Temperatur verläuft zu Beginn ähnlich wie die gemessene. Ab einer Zeit von $t = 80$ s ergibt sich eine Abweichung der Verläufe. Dies ist, wie bereits bei der Validierung der Zapfsäule beschrieben, vermutlich auf die ungenügende Kenntnis der Anfangstemperaturverteilung der Zapfsäulenzuleitung zurückzuführen. Jedoch wird auch in der Simulation, trotz dieser Abweichung, die Zieltemperatur innerhalb von 30 s ab Betankungsstart nicht erreicht. Das Modell kann also auch diesen Fall simulieren.

Die Ergebnisse der Validierung lassen darauf schließen, dass das Gesamtmodell zur Bearbeitung der Simulationsaufgabe geeignet ist. Mit der Parametrierung und Validierung des Gesamtmodells ist der Prozess der Modellbildung abgeschlossen und die Simulationsaufgabe kann bearbeitet werden. Es lassen sich folgende Ergebnisse der Parametrierung und Validierung festhalten:

- Das aus den validierten Einzelobjekten zusammengesetzte Modell des Gesamtsystems gibt den instationären Verlauf der H_2 -Temperaturen und Rohrwandtemperaturen mit guter Genauigkeit wieder. Das heißt auch, dass die getroffenen vereinfachenden und einschränkenden Annahmen bei der Modellbildung alle für das thermische Verhalten maßgeblichen Anlagenteile ausreichend berücksichtigen.

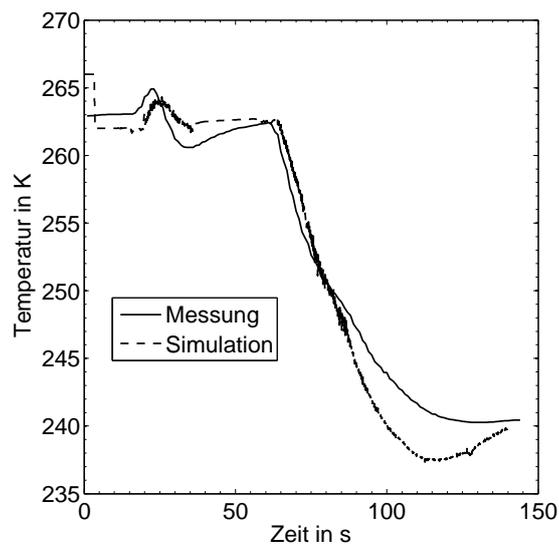


Abbildung 4.21: Nicht-Einhalten der Zeitvorgabe: Vergleich simulierte H_2 -Temperatur und Messung T7109

- Die Validierungen decken die gesamten spezifizierten Druck- und Temperaturbereiche ab, wie sie bei der Betankung von H_2 -Fahrzeugen mittels Kryopumpentechnologie auftreten.
- In allen Kontrollräumen des Modell werden thermodynamische Zustands-, Prozess- und Kenngröße berechnet, die in den folgenden Abschnitten für die thermodynamische Analyse verwendet werden. Die Prozesskenntnis wird über die wenigen realen Messstellen der Anlage hinaus deutlich erweitert.

5 Simulationen zur thermodynamischen Analyse

5.1 Ausgangssituation

Ausgangspunkt für die Untersuchung neuer Anlagenkonzepte ist das in Abbildung 5.1 dargestellte Anlagenschema.

In früheren Projekten wurden die Kryopumpe, der Antrieb sowie die Zapfsäulenteknik auf einen hohen Entwicklungsstand gebracht. Für darauf aufbauende Entwicklungsarbeiten wurde zu Beginn des Modellierungszyklus das TMS als das System mit dem größten technischen und wirtschaftlichen Verbesserungspotential identifiziert (siehe Zielbeschreibung in Abschnitt 1.2). Das ursprüngliche Anlagenkonzept sieht ein TMS gemäß Abbildung 5.2 vor, das im Folgenden beschrieben wird.

Der tiefkalte H_2 -Massenstrom aus der Kryopumpe wird in einem Luftwärmeübertrager mit Zwangsbelüftung auf mindestens ca. 223 K angewärmt. Anschließend wird in einem auf 233 K gehaltenen Glykolbadwärmeübertrager die Zieltemperatur eingestellt. Der Glykolbadwärmeübertrager besteht im Wesentlichen aus einer langen Rohrwendel, die in einem gerührten Glykolbad liegt. Ein Teil des Glykols wird in einem Doppelrohr über die Zapfsäulenleitung geführt, so dass die Rohrleitung auf die Zieltemperatur vortemperiert wird. Zur Wärmeabfuhr wird Boil-Off Gas durch das Glykolbad geleitet, bei Bedarf kann über elektrische Heizstäbe Energie zugeführt werden.

Das so ausgeführte System besitzt eine gute Prozesssicherheit hinsichtlich der Einhaltung der Zieltemperatur, da durch den Wärmeübergang aus den großen thermischen Kapazitäten des Glykolbadwärmeübertragers und der Zapfsäulenzuleitung die Zieltemperatur sicher und schnell erreicht werden kann.

Aus thermodynamischer Sicht besitzt das System jedoch den entscheidenden Nachteil, dass die Zieltemperatur auch gleichzeitig die Arbeitstemperatur des TMS ist, was im Systemverlauf zu einer immer kleineren Temperaturdifferenz zwischen H_2 und Wärmeübertragern führt. Dadurch muss die nötige Wärmeübertragungsfläche, und damit auch die Rohrlänge, groß dimensioniert werden.

Hinzu kommt, dass der Glykolbadwärmeübertrager und das Glykolbad auch im Standby-Betrieb stets auf 233 K zu halten sind, was einen erheblichen Energiebedarf für Kühlung und Umwälzung nach sich zieht.

Bei einer Betankungsfrequenz gemäß dem Nutzungsprofil der Tankstelle, ist der Kälteeintrag in den Glykolbadwärmeübertrager durch den H_2 -Massenstrom so groß, dass über zusätzliche Heizstäbe geheizt werden muss. Dies erhöht die bauliche und regelungstechnische Komplexität des Glykolbadwärmeübertragers zusätzlich.

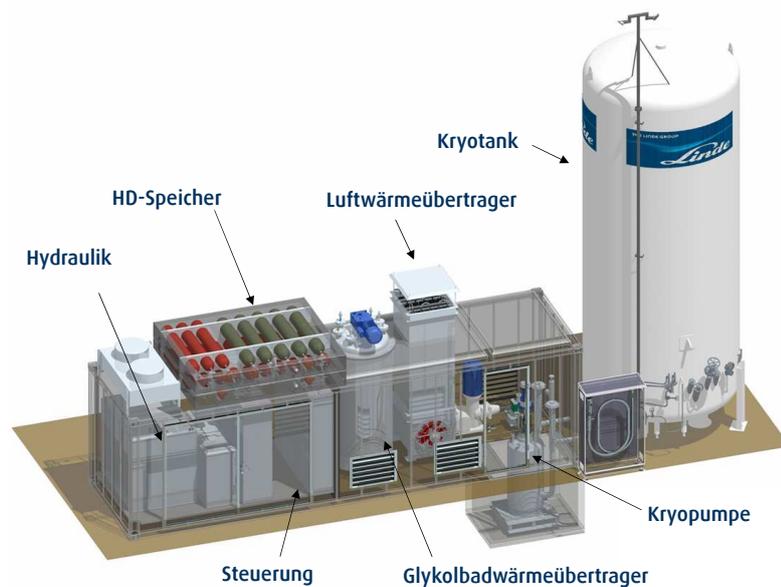


Abbildung 5.1: TMS in der Ausgangssituation [83]



Abbildung 5.2: TMS in der Ausgangssituation [84]

Weiter zeigt die Analyse des Luftwärmeübertragers, dass während der kurzen Betankungsdauer die Wärmeübertragung maßgeblich aus der thermischen Kapazität der Rohrleitung und nicht aus der erzwungenen Konvektion mit der Umgebungsluft erfolgt. Lediglich im Dauerbetrieb, der für eine H₂-Tankstelle nicht der Regellastfall ist, zeigt sich ein nennenswerter Wärmebezug aus der Umgebungsluft.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das beschriebene TMS vor allem für Prototyp- und Demonstrationsanlagen geeignet ist, da es für eine zuverlässige Einhaltung der Zieltemperaturen in den unterschiedlichsten Betriebsszenarien sorgt. Für den angestrebten Einsatz der Technologie in kleinen und mittelgroßen Serien führt die Komplexität des Systems zu hohen Investitions- und Betriebskosten, die die Wettbewerbsfähigkeit des Produkts gefährden.

Daher sollen mithilfe von Simulationen verschiedene alternative Anlagenkonzepte untersucht werden und ihre thermodynamische Realisierbarkeit bewertet werden. Dies ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

Es wird darauf hingewiesen, dass die hier dargestellten Ergebnisse das Resultat mehrerer durchlaufener Modellierungszyklen gemäß Abbildung 1.6 auf Seite 8 sind. Das heißt, im Laufe dieser Arbeit wurden die Konzepte in einer ersten groben Modellierung

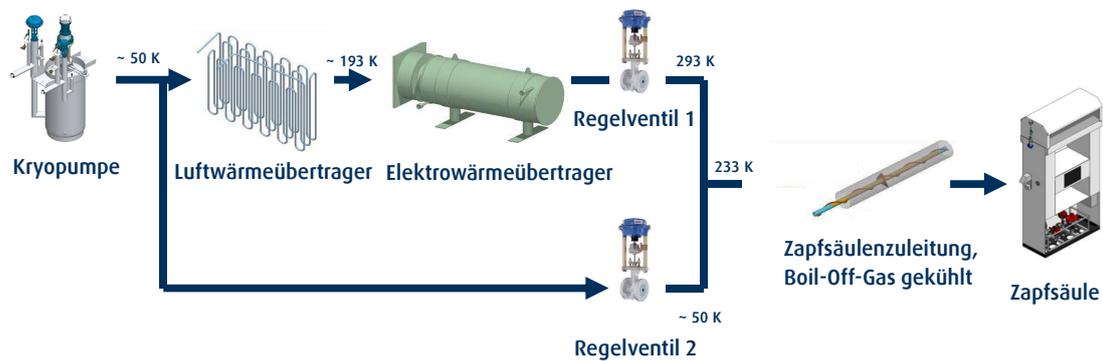


Abbildung 5.3: TMS im Mischkonzept [85]

bewertet und die erfolgversprechenden Varianten in weiteren Modellierungszyklen genauer analysiert. Das in Kapitel 3 beschriebene Anlagenlayout basiert bereits auf Ergebnissen aus den Modellierungszyklen.

5.2 Thermodynamische Analyse von Anlagenkonzepten

Ein Konzept, das bereits zu Beginn des Modellierungszyklus viel Erfolg verspricht, ist das sogenannte Mischkonzept. Es beruht im Wesentlichen darauf, den H_2 -Massenstrom vor der Einstellung der Zieltemperatur in einen warmen und einen kalten Massenstrom zu teilen, deren Temperaturen relativ weit über bzw. unter der Zieltemperatur liegen. Dadurch kann in den Wärmeübertragern mit höheren Temperaturdifferenzen zwischen H_2 -Massenstrom und Wärmeübertragern gearbeitet werden, was die nötige Wärmeübertragungsfläche verkleinert. Anschließend werden die Ströme im gewünschten Mischverhältnis wieder zusammengeführt. Abbildung 5.3 zeigt den Aufbau eines solchen Mischkonzepts.

Im warmen Strang erfolgt eine Voranwärmung des H_2 im Luftwärmeübertrager auf ca. 193 K. Durch freie oder erzwungene Konvektion aus der Umgebungsluft lädt sich die thermische Kapazität des Luftwärmeübertragers zwischen den Betankungen wieder auf.

Der so angewärmte H_2 strömt durch den Elektrowärmeübertrager, der den H_2 auf eine bis 293 K einstellbare Temperatur anwärmt. Über die Regelventile erfolgt die Einstellung des Massenstromverhältnisses von warmen zu kalten H_2 -Massenstrom, so dass die gewünschte Mischtemperatur erreicht wird.

Vor Umsetzung dieses Konzeptes im Teststand und der Aufnahme in das Standard-Design aus Kapitel 3 sollen Simulationen helfen eine Reihe an Fragestellungen zu klären. Eine Übersicht dieser Fragestellungen und den Abschnitt, in dem diese jeweils bearbeitet wird, zeigt folgende Auflistung:

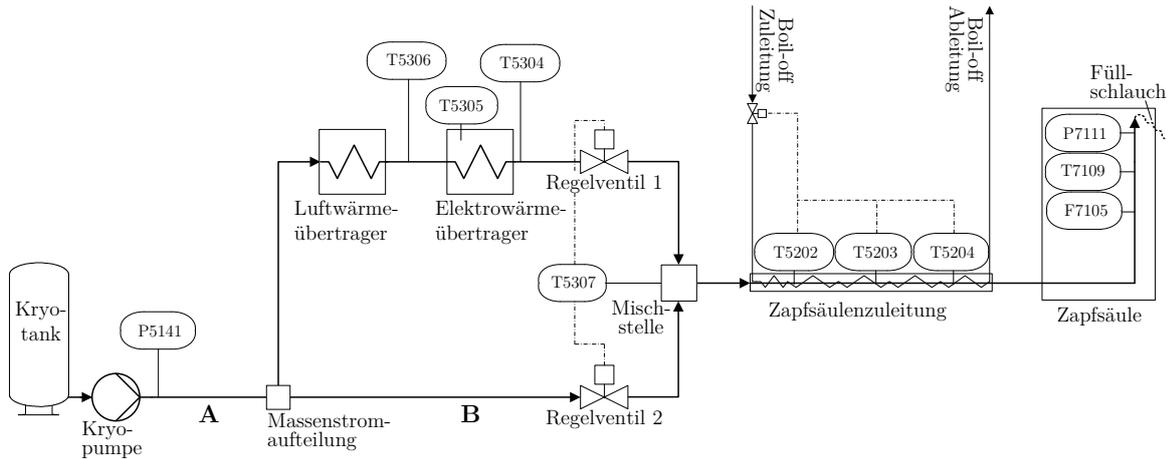


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Mischkonzepts

- Wie ist das Mischkonzept verfahrenstechnisch umzusetzen? Reicht die Geschwindigkeit der Regelung aus, um die Zieltemperatur zuverlässig zu erreichen (siehe Abschnitt 5.2.1)?
- Muss die Zapsäulenleitung thermisch vorkonditioniert werden (siehe Abschnitt 5.2.2)?
- Ist ein Nachkühler in der Zapsäule ein sinnvoller Ersatz für die Vorkonditionierung der Zapsäulenzuleitung (siehe Abschnitt 5.2.3)?
- Wie sind der Luftwärmeübertrager und der Elektrowärmeübertrager optimal hinsichtlich Baugröße und Energieeffizienz auszulegen (siehe Abschnitt 5.2.4)?
- Welcher elektrische Energiebedarf des Elektrowärmeübertragers ist im Betrieb zu erwarten (siehe Abschnitt 5.2.5)?

5.2.1 Überprüfung des Mischkonzepts

In diesem Abschnitt wird die Machbarkeit des Mischkonzepts thermodynamisch überprüft. Dazu wird ein System gemäß dem Schema in Abbildung 5.4 modelliert und für die zwei unten beschriebenen Fälle analysiert.

Es werden die Eingangssignale Druck p und Massenstrom \dot{m} einer realen Betankung (siehe Abbildung 5.5) sowie die Anfangstemperaturen des Rohrleitungssystems und aller Objekte bis zur Mischstelle mit $T_S(0) = T_U = 288\text{ K}$ vorgegeben. Zu Abbildung 5.5 sei erläutert, dass der eigentliche Betankungsstart der zweite Anstieg des Drucks und H_2 -Massenstroms ist. Der erste Anstieg stellt die Startdruckermittlung dar, in dem die H_2 -Tankstelle eine kleine H_2 -Masse in den Fahrzeugtank fördert, um über den Druckausgleich den dort vorliegenden Startdruck zu ermitteln.

Es werden zwei Fälle untersucht:

- Fall I: Länge der isolierten Rohrleitung A mit $L_A = 1$ und der isolierten Rohrleitung B mit $L_B = 1$,

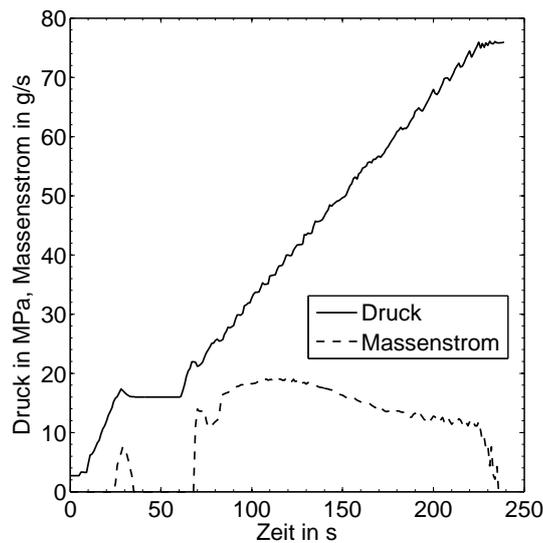


Abbildung 5.5: Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Simulation des Mischkonzepts

- Fall II: Länge der isolierten Rohrleitung A mit $L_A = 4$ und der isolierten Rohrleitung B mit $L_B = 4$.

Um an der Mischstelle schnell eine Absenkung der Temperatur auf den gewünschten Zielbereich zu erreichen, wird am Betankungsanfang fast der gesamte Massenstrom \dot{m} durch die Leitungen A und B geführt.

Die simulierte H_2 -Temperatur der diskretisierten B-Rohrelemente $n = 2-5$ für die Fälle I und II bei Durchströmung mit einem Massenstrom gemäß weiter unten beschriebener Regelung zeigen Abbildungen 5.6a bzw. 5.6b. Die Temperaturabsenkung wandert wellenartig durch die Rohrleitungslänge. Je länger die Rohrleitung wird, desto flacher wird der Temperaturabfall.

Wenn diese Temperaturabsenkung die Mischstelle erreicht, müssen die Mischventile schlagartig die Massenstromverhältnisse so umstellen, dass möglichst schnell die Zieltemperatur erreicht wird. Mithilfe der Simulation wird im Folgenden geklärt, wie der Temperaturverlauf an der Mischstelle bei einer realistischen Umstellgeschwindigkeit der Massenströme aussehen kann.

Berechnet wird u. a. der sich einstellende Massenstrom über den kalten Strang und warmen Strang bei Regelung des Massenstromverhältnisse durch einen PI-Regler (Abbildungen 5.7a bzw. 5.7b).

Wie im Kapitel über das mathematische Modell beschrieben, werden die Regelventile nicht physikalisch modelliert. Vielmehr beeinflusst die Stellgröße des PI-Reglers direkt die Massenströme über den kalten und warmen Strang, wobei die Massenbilanz an der Massentromaufteilung und -mischung eingehalten wird.

Bei der Validierung im vorhergehenden Kapitel ist die resultierende Mischungstemperatur T5307 der realen Betankung ein Eingangssignal in das Modell und der Regler und die

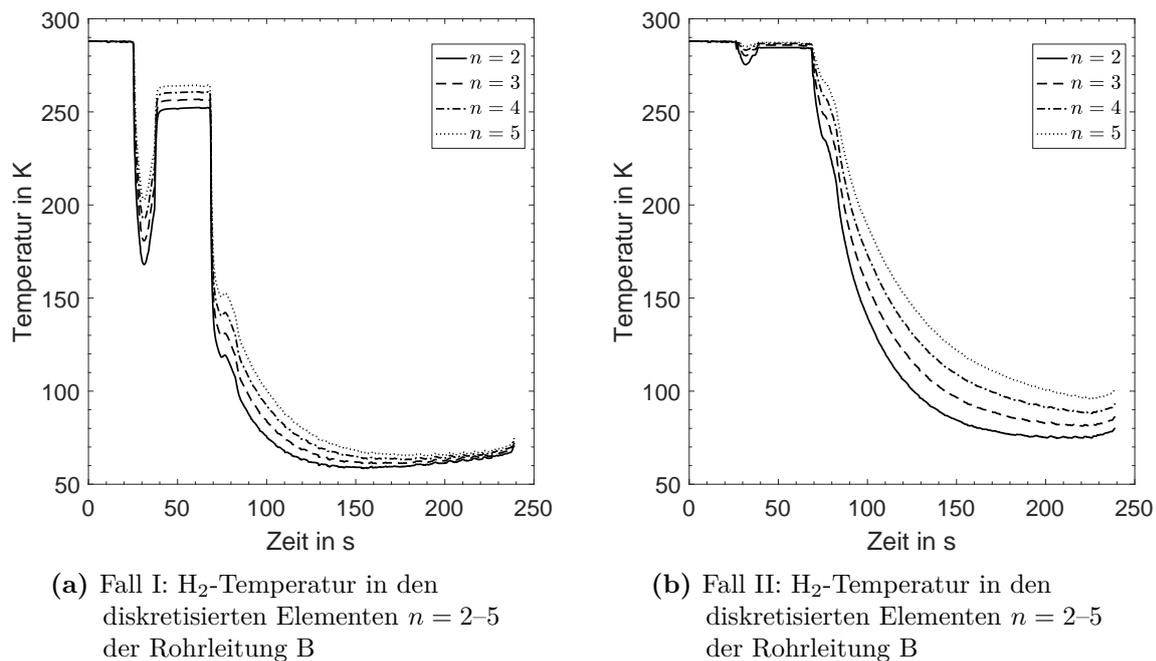


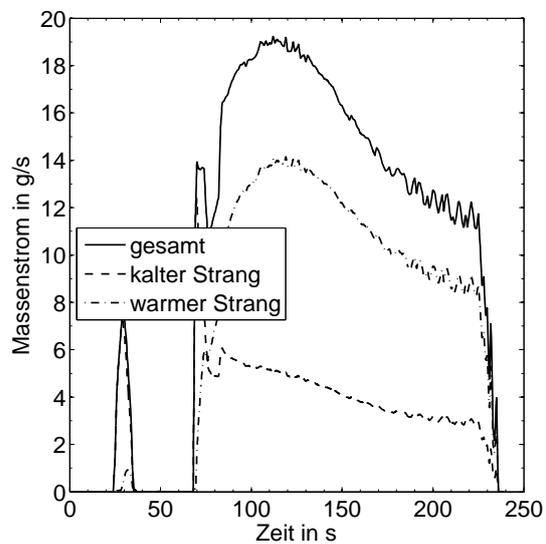
Abbildung 5.6: Simulierte H₂-Temperaturen

Regelstrecke folgen dieser Vorgabe ohne Verzögerung. In der aktuellen Simulation wird dem PI-Regler ein Sollwert von $T = 235$ K vorgegeben und der Regler so parametrierung, dass ein physikalisch sinnvolles Regelverhalten eintritt.

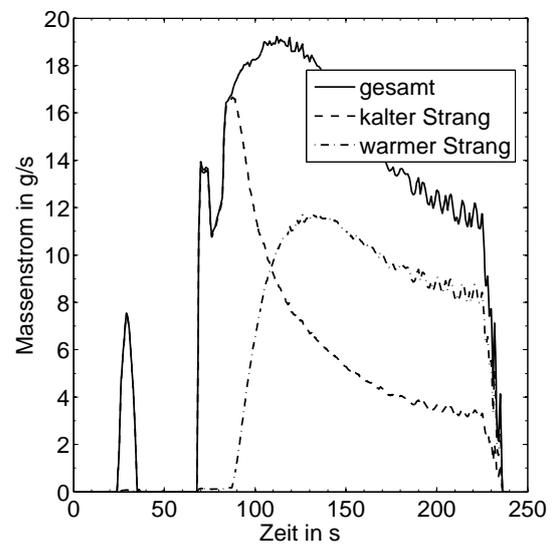
Die Anforderungen an die Massenstromverläufe in beiden Fällen nach Abbildungen 5.7a und 5.7b werden aus verfahrenstechnischer Sicht als realisierbar bewertet. Problematisch ist jedoch der schnelle Anstieg des warmen H₂-Massenstroms (Fall I) bzw. der hohe Anfangswert des kalten Massenstroms (Fall II) bei Betankungsbeginn. Wenn die Regelventile von einem niedrigen Öffnungsgrad einen hohen Wert anfahren müssen, wird dafür in Realität mehr Zeit benötigt als in der Simulation ermittelt. In der Praxis kann dieses Problem so gelöst werden, dass dem Regler zu Betankungsbeginn eine feste Startstellgröße vorgegeben wird.

Die resultierenden Verläufe der Mischungstemperaturen für beide Fälle zeigen Abbildungen 5.8a bzw. 5.8b.

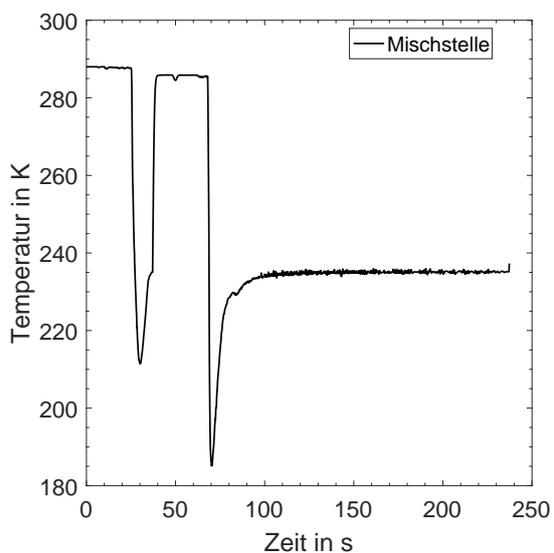
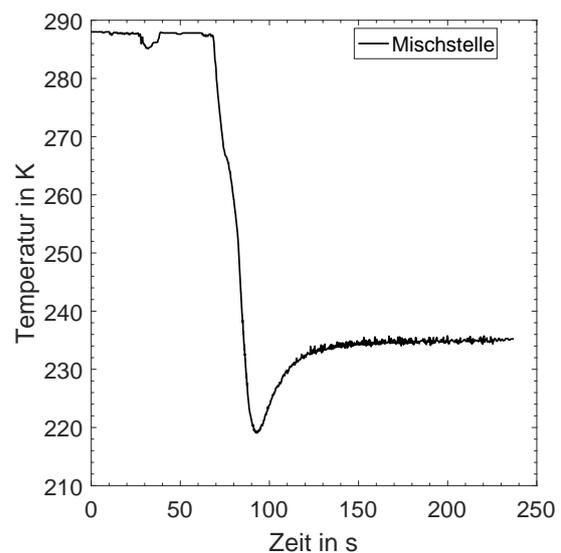
Man erkennt, dass an der Mischstelle aufgrund der verzögerten Reaktion des PI-Reglers nach Erreichen der Zieltemperatur diese zeitweise unterschritten wird. Anschließend erfolgt die Einregelung auf die Zieltemperatur ohne Überschwingen. Es wird darauf hingewiesen, dass der PI-Regler bei der Modellbildung so parametrierung ist, dass er ein physikalisch sinnvolles Verhalten der Regelventile abbildet. Daher erfolgt keine Optimierung der PI-Regler Parameter. Vielmehr soll eine Möglichkeit gefunden werden, einen solchen Temperaturverlauf an der Mischstelle für eine Betankung nutzbar zu machen.



(a) Fall I: Massenströme im warmen und kalten Strang



(b) Fall II: Massenströme im warmen und kalten Strang

Abbildung 5.7: Simulierte Massenströme(a) Fall I: H₂-Temperatur an der Mischstelle(b) Fall II: H₂-Temperatur an der Mischstelle**Abbildung 5.8:** Simulierte H₂-Temperaturen

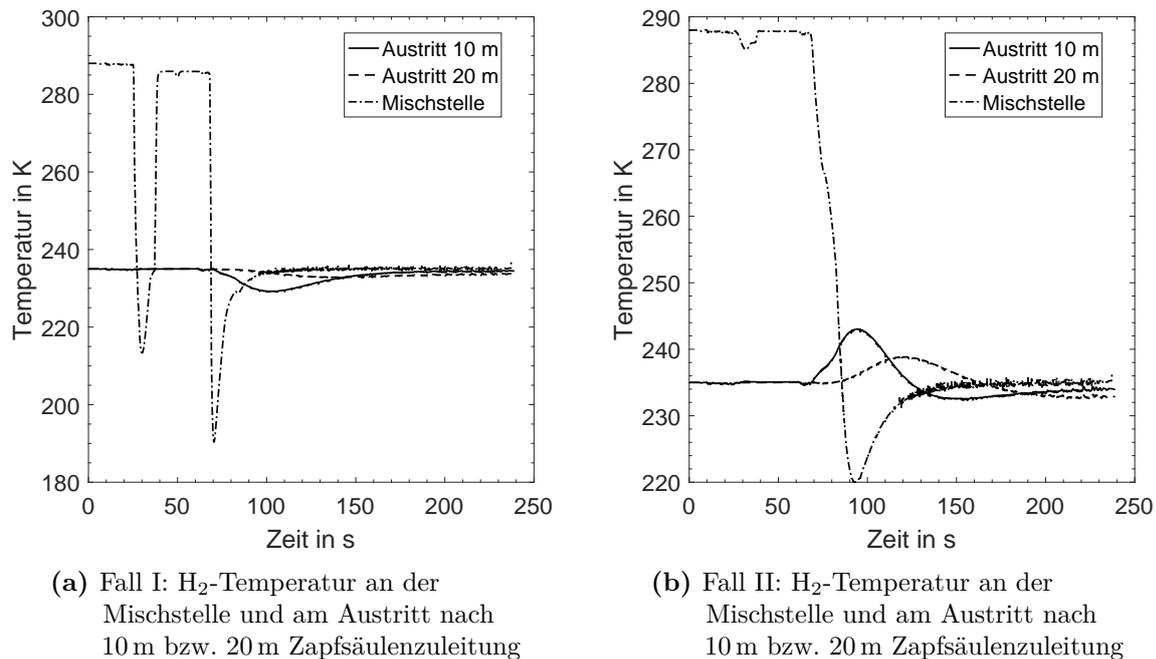


Abbildung 5.9: Simulierte H₂-Temperaturen

Eine Möglichkeit besteht darin, den Temperatureauschlag durch eine nachgeschaltete thermische Kapazität, z. B. in Form einer thermisch vorkonditionierten Zapfsäulenzuleitung, auszugleichen. Abbildung 5.9 zeigt die H₂-Temperatur nach 10 m bzw. 20 m einer Zapfsäulenzuleitung mit einem Durchmesser von 21.4 mm und einer Wanddicke von 4.5 mm, die auf 235 K vorkonditioniert ist. Im Fall I ist zu erkennen, dass beide Rohrleitungslängen ausreichen, um die Zieltemperatur zuverlässig zu erreichen. Im Fall II ist dies erst bei einer Rohrleitungslänge von 20 m der Fall. Die gekühlte Zapfsäulenzuleitung zwischen Technikcontainer und Zapfsäule übernimmt also die Funktion einer thermischen Kapazität.

Abbildung 5.9b verdeutlicht auch wie das langsame Abkühlen der Mischungstemperatur in Fall II die H₂-Temperatur am Austritt aus der Zapfsäulenzuleitung beeinflusst: Nach einem Anstieg der H₂-Temperatur wird eine relativ lange Zeit benötigt, um wieder abzukühlen. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Für das langsame Abkühlen sind die langen abzukühlenden Rohrleitung A und B verantwortlich. Diese Rohrleitungsabschnitte sind demnach entweder möglichst kurz auszuführen, wie z. B. in Fall I, oder ebenfalls vorzukühlen. Die Zapfsäulenzuleitung als thermische Kapazität sollte im Fall II mindestens eine Länge von 20 m aufweisen. Weiter kann festgehalten werden, dass das Unterschwingen der Mischungstemperatur von Vorteil ist, um den Wärmeintrag durch die langsame Abkühlung zumindest teilweise zu kompensieren. Aus konstruktiven Gründen wird das Design der H₂-Tankstelle eher der Ausführung nach Fall II entsprechen. Daher werden im Folgenden weitere Analysen für den Fall II angestellt.

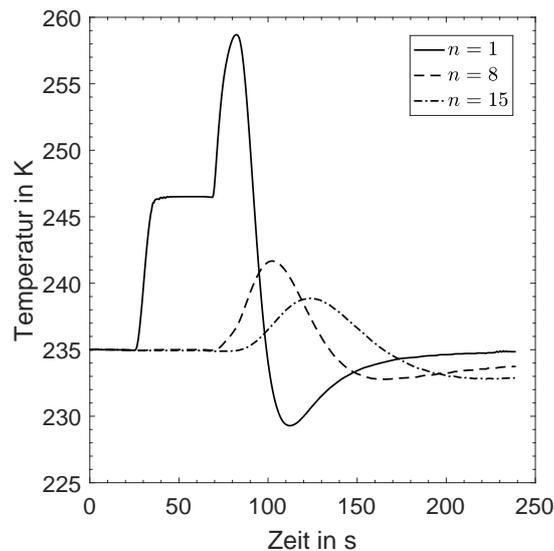


Abbildung 5.10: Fall II: Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 1$, $n = 8$ und $n = 15$ der Zapfsäulenzuleitung (20 m)

Aus der Tatsache, dass die thermische Kapazität den Mischungstemperaturverlauf ausgleichen kann, ergibt sich die Frage, ob die Leitungstemperatur bei mehreren aufeinanderfolgenden Betankungen zu weit von der Vorkonditionierungstemperatur abweichen kann. Eine Untersuchung der äußeren Rohrwandtemperaturen an ausgewählten Elementen der Zapfsäulenzuleitung im Verlauf einer Betankung zeigt Abbildung 5.10.

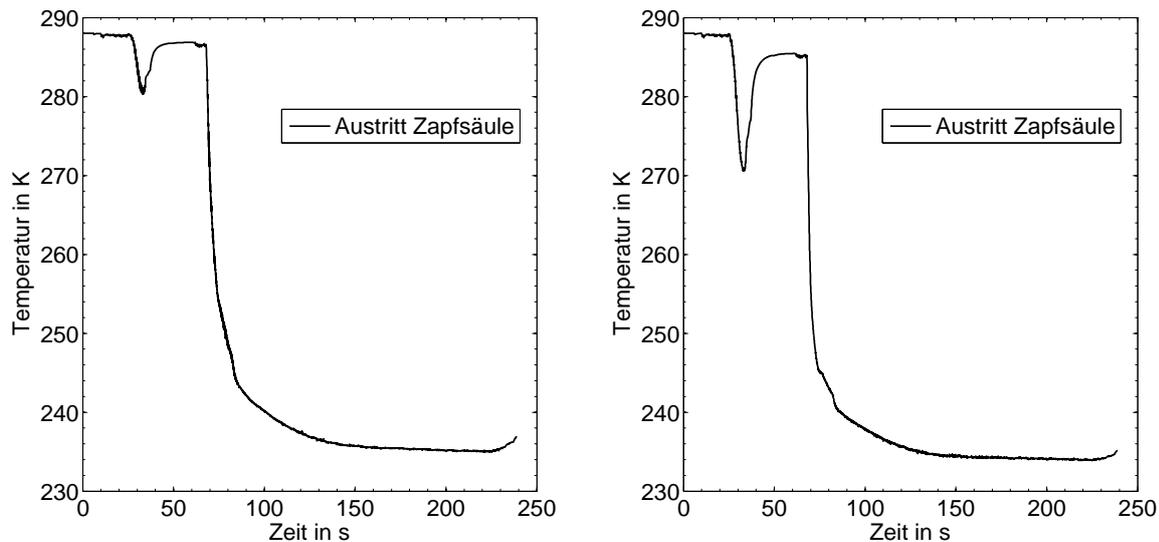
Man erkennt, dass, nachdem die Mischungstemperatur auf der Zieltemperatur von $T = 235$ K eingeregelt ist, auch die Leitungstemperaturen der Rohrleitung sich im Zeitverlauf wieder auf diesem Temperaturniveau einfinden. Das heißt nach mehreren aufeinanderfolgenden Betankungen befindet sich die Temperatur der Zapfsäulenzuleitung auf dem Niveau der thermischen Vorkonditionierung.

Auf die Zapfsäulenleitung folgt die Zapfsäule, deren Einfluss auf die H_2 -Temperatur im Folgenden per Simulation untersucht wird.

Parametriert man die Zapfsäule mit den Parametern aus Abschnitt 4.3.4 in den Tabellen 4.11 und 4.12 und setzt die Anfangstemperaturen der Komponenten auf Umgebungstemperatur mit $T_S(0) = T_U = 288$ K ergibt sich der Temperaturverlauf am Austritt aus der Zapfsäule gemäß Abbildung 5.11a.

Die Simulation erfolgt für den Fall II mit einer Zapfsäulenzuleitung von 20 m Länge. Dabei wird, gemäß den obigen Erkenntnissen, die Rohrleitungen A und B auf $T_S(0) = 160$ K vorgekühlt parametrisiert. Abbildung 5.11a zeigt, dass nach der Zeit $t = 30$ s die Zieltemperatur knapp noch nicht erreicht.

Daraufhin wird die konstruktive Ausführung der Zapfsäule hinsichtlich eines schnelleren Abkühlverhaltens im Modell verbessert. Es werden die Rohrleitungslängen verkürzt, die thermischen Massen der Einbauten verringert und alle Komponenten mit einer



(a) Fall II: H₂-Temperatur am Austritt aus der Zapfsäule, Parameter aus Tabelle 4.11 und 4.12, $T_S(0) = 288$ K, $T_U = 288$ K

(b) Fall II: H₂-Temperatur am Austritt aus der Zapfsäule, Parameter aus Tabelle 5.1 und 5.2

Abbildung 5.11: Simulierte H₂-Temperaturen am Austritt der Zapfsäule

PU-Schaum Isolation versehen. Die angepassten Parameter zeigen die Tabellen 5.1 und 5.2. Es ergibt sich ein Temperaturverlauf gemäß Abbildung 5.11b

Die Temperatur am Austritt der Zapfsäule liegt bei verbesserter konstruktiver Ausführung der Zapfsäule im Bereich der Zieltemperatur. Für die Einhaltung der Zieltemperatur bei einer Zapfsäule mit den ursprünglichen Parametern sind Maßnahmen wie z. B. eine thermische Vorkonditionierung der Zapfsäule und nachträgliche Isolation zu ergreifen.

Als Fazit aus der thermodynamischen Analyse des Mischkonzepts wird festgehalten:

- Die Einstellung der gewünschten Mischungstemperatur mittels PI-Regler und den Regelventilen mit einer ausreichend hohen Stellgeschwindigkeit ist aus thermodynamischer und verfahrenstechnischer Sicht grundsätzlich realisierbar.
- Eine thermische Kapazität zum Ausgleich eines unvermeidbaren Temperaturschlags zu Beginn der Betankung ist nötig. Die Größe der Kapazität hängt dabei von der zu erwartenden Einstellgeschwindigkeit der Mischungstemperatur und dessen Abweichungen von der Zieltemperatur ab.
- Die Einführung von einstellbaren Anfangswerten der Regelventilstellung beim Betankungsstart des Systems ist sinnvoll.
- Die Leitungsabschnitte A und B sind möglichst kurz auszuführen oder vorzukühlen.
- Die Regelung soll möglichst schnell an die Zieltemperatur herankommen, ein Unterschwingen ist dabei gegenüber einer langsamen Annäherung von oben an die Zieltemperatur zu bevorzugen.

Tabelle 5.1: Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	3.5	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

Tabelle 5.2: Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	0.7	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.03	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0248	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

- Bei der konstruktiven Ausführung der Zapfsäule ist darauf zu achten, dass ein schnelles Abkühlen der thermischen Massen und ein geringer Wärmeeintrag in den H_2 -Massenstrom erreicht wird.
- Bei der thermodynamischen Analyse wird die simulierte H_2 -Temperatur betrachtet, mögliche Verzögerung der Temperaturmessstelle sind durch eine geeignete Ausführung des Temperatursensors gering zu halten.

5.2.2 Mischkonzept ohne gekühlte Zapfsäulenzuleitung

Mithilfe von Simulationen wird die Möglichkeit untersucht, auf eine thermische Vorkonditionierung der Zapfsäulenzuleitung zu verzichten und die Zieltemperatur in der Zapfsäule durch ein Variieren der Mischungstemperatur zu erreichen.

Parametriert wird eine Zapfsäulenzuleitung der Länge $L = 20$ m gemäß den Parametern aus dem vorherigen Abschnitt.

Als Eingangssignale werden der Massenstrom und Druckverlauf einer realen Betankung herangezogen (siehe Abbildung 5.5). Die Zapfsäulenzuleitung besitzt die Starttemperatur $T_S(0) = T_U = 288$ K. Die Eintrittstemperatur in die Zapfsäulenzuleitung an der Mischstelle wird zu Beginn auf eine niedrige Temperatur bis ca. $T = 80$ K geregelt und bei Erreichen der oberen Zieltemperatur von $T = 240$ K am Austritt der Zapfsäulenzuleitung auf $T = 235$ K umgestellt.

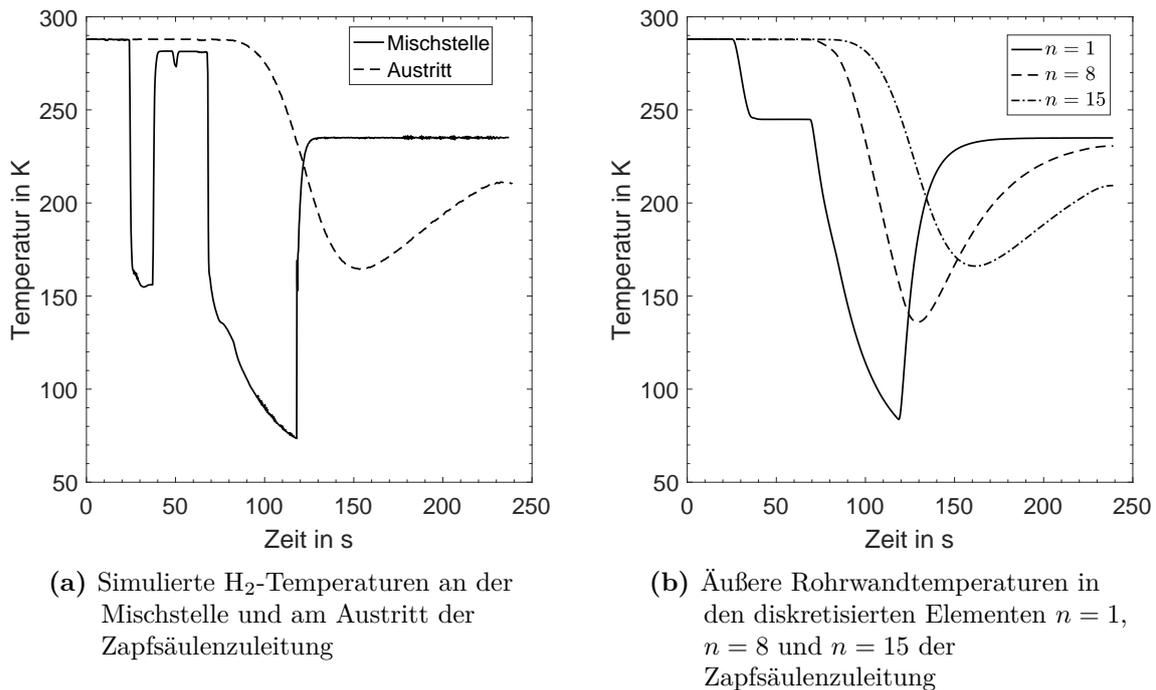
Die simulierten H_2 -Temperaturen an der Mischstelle und am Austritt der Zapfsäulenzuleitung zeigt Abbildung 5.12a.

Man erkennt zum Einen, dass am Austritt der Zapfsäulenzuleitung die Abkühlung auf die Zieltemperatur nicht innerhalb der geforderten Zeit $t = 30$ s ab Betankungsstart erreicht wird. Zum Anderen wird deutlich, dass, auch nachdem die H_2 -Temperatur an der Mischstelle auf $T = 235$ K eingestellt ist, die Austrittstemperatur noch lange nach unten nachschwingt. Der Grund dafür zeigt sich in Abbildung 5.12b, in der die äußeren Rohrwandtemperaturen an ausgewählten Elementen der Zapfsäulenzuleitung zu sehen sind. Die durchgekühlten Abschnitte zu Beginn der Leitung kühlen den eintretenden H_2 auch nach der Umstellung der Eintrittstemperatur so stark ab, dass die Austrittstemperatur weiter fällt.

Aufgrund dieses Verhaltens der Rohrleitung ist die Vorkonditionierung der Zapfsäulenzuleitung unabdingbar, falls keine weiteren Maßnahmen wie z. B. eine zusätzliche Nachkühlung in der Zapfsäule unternommen werden (siehe Abschnitt 5.2.3).

Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigt sich auch, wie wichtig die Vorkonditionierung mit Temperaturen im Bereich der Zieltemperatur ist. Weichen die Temperaturen über den Rohrleitungsverlauf auch nur geringfügig ab, kann die Zieltemperatur innerhalb der Zeitgrenze nicht eingehalten werden.

Ein Beispiel für einen solchen Fall ist im Folgenden beschriebene Simulation. Die Zapfsäulenleitung (dimensioniert wie oben) ist mit den Anfangswerten $T_S(0) = 228$ K parametrisiert, liegt also nur 5 K unterhalb der Zieltemperatur. Es gelten die Drücke und



(a) Simulierte H_2 -Temperaturen an der Mischstelle und am Austritt der Zapfsäulenzuleitung

(b) Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 1$, $n = 8$ und $n = 15$ der Zapfsäulenzuleitung

Abbildung 5.12: Analyse einer Zapfsäulenzuleitung (20 m) ohne thermische Vorkonditionierung

Massenströme aus Abbildung 5.5 als Eingangssignale. Die Regelung der Mischungstemperatur wird sehr schnell auf die Zieltemperatur regelnd parametrisiert.

Die Temperaturen an der Mischstelle am Eintritt in die Zapfsäulenzuleitung und die resultierende Austrittstemperatur zeigt Abbildung 5.13. Man erkennt, dass die Zieltemperatur am Austritt der Zapfsäulenzuleitung nicht schnell genug erreicht wird.

5.2.3 Mischkonzept mit Nachkühler in der Zapfsäule

In Abschnitt 5.2.2 wird gezeigt, dass ohne zusätzliche Maßnahmen die Vorkonditionierung der Zapfsäulenzuleitung unabdingbar ist. Eine mögliche Maßnahme, um auf die aufwendige Zapfsäulenzuleitungskühlung verzichten zu können, ist eine Nachkühlung des H_2 in der Zapfsäule. Die Nachkühlung soll die Erhöhung der H_2 -Temperatur auf dem Weg durch die Zapfsäulenzuleitung wieder ausgleichen. Im Folgenden soll diese Maßnahme thermodynamisch analysiert werden.

Ein solcher Nachkühler ähnelt konstruktiv dem Elektrowärmeübertrager, er besteht also im Wesentlichen aus einer Rohrwendel in einem Aluminiumblock. Im Unterschied zum Elektrowärmeübertrager ist der Nachkühler auf die H_2 -Zieltemperatur temperiert. Ein erwarteter Vorteil des Nachkühlers ist, dass aufgrund der vermeintlich kompakten Bauweise eine Konditionierung einfacher und günstiger erreicht wird als mit der gekühlten Zapfsäulenzuleitung.

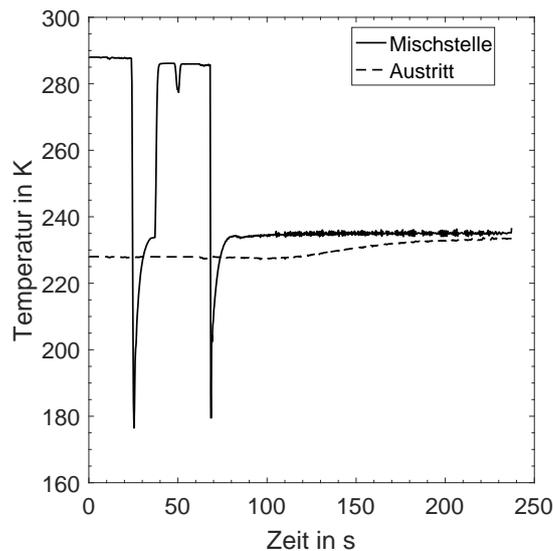


Abbildung 5.13: H₂-Temperatur an der Mischstelle sowie am Austritt nach 20 m Zapfsäulenzuleitung bei zu kalter Vorkonditionierung

Aufgrund der baulichen Parallelen wird der Nachkühler analog dem Elektrowärmeübertrager modelliert; mit dem Unterschied, dass die thermische Kapazität des Nachkühlers auf die Zieltemperatur $T_S(0) = 235$ K vortemperiert ist und mit abweichenden geometrischen Parametern.

Im Modell wird dem Objekt Zapfsäule die neue Komponente Nachkühler hinzugefügt. Das Modellobjekt Nachkühler entspricht dem Objekt Elektrowärmeübertrager mit dem Parametern gemäß Tabelle 5.3.

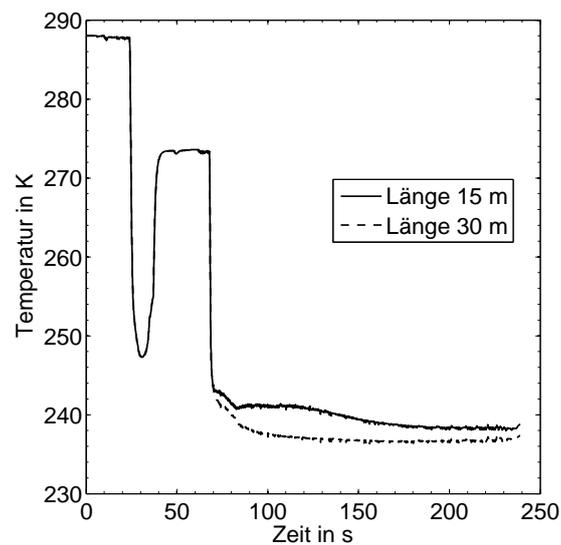
Die Simulation erfolgt für den Fall II mit auf $T_S(0) = 160$ K vorgekühlten Leitungen A und B. Die Eingangssignale entsprechen Abbildung 5.5. Die Anfangsbedingungen der Zapfsäulenzuleitung (20 m) und der Zapfsäule (Parameter gemäß Tabellen 5.2 und 5.2) werden auf Umgebungstemperatur $T_S(0) = T_U = 288$ K festgesetzt. Es ergibt sich am Austritt des Nachkühlers eine H₂-Temperatur gemäß Abbildung 5.14.

Es zeigt sich, dass ein Nachkühler der Länge $L = 15$ m umgeben mit $s_{Alu} = 0.05$ m Aluminium nicht ausreicht, um die Zieltemperatur einzuhalten, wenn Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule eine Anfangstemperatur von $T = 288$ K besitzen. Die hierzu nötige Rohrlänge beträgt ca. $L = 30$ m. Dies erfordert ein sehr großes zusätzliches Nachkühlssystem im ohnehin beengten Bauraum der Zapfsäule. Die ursprünglich erwarteten Vorteile der Nachkühlung gegenüber der gekühlten Zapfsäulenzuleitung, wie eine einfachere Prozessführung und günstigere Gesamtkosten, ergeben sich somit nicht.

Die Untersuchung der simulierten Temperaturen der Aluminiummasse des Nachkühlers an ausgewählten diskretisierten Elementen verdeutlicht ein weiteres Problem (siehe Abbildungen 5.15a und 5.15b): Am Ende der Betankung sind die Aluminiummassen teilweise wärmer als die Zieltemperatur, was bei einer nachfolgenden Betankung zu einer Nichteinhaltung der Zieltemperatur führen kann. Das heißt, der Nachkühler muss mit einem leistungsstarken Kühlaggregat ausgestattet werden, um die Aluminiummasse

Tabelle 5.3: Parametrierung der Nachkühlung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	15 und 30	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (Alumantel)	α_a	0	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl und Alumantel	$T_S(0)$	235	K
Dicke Alumantel	s_{Alu}	0.05	m
Wärmeleitfähigkeit Alumantel	λ_{Alu}	280	W/(m K)
max. abführbarer Wärmestrom (Kühlleistung)	\dot{Q}_C	0	W
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

**Abbildung 5.14:** H₂-Temperatur am Austritt des Nachkühlers mit 15 m bzw. 30 m Länge

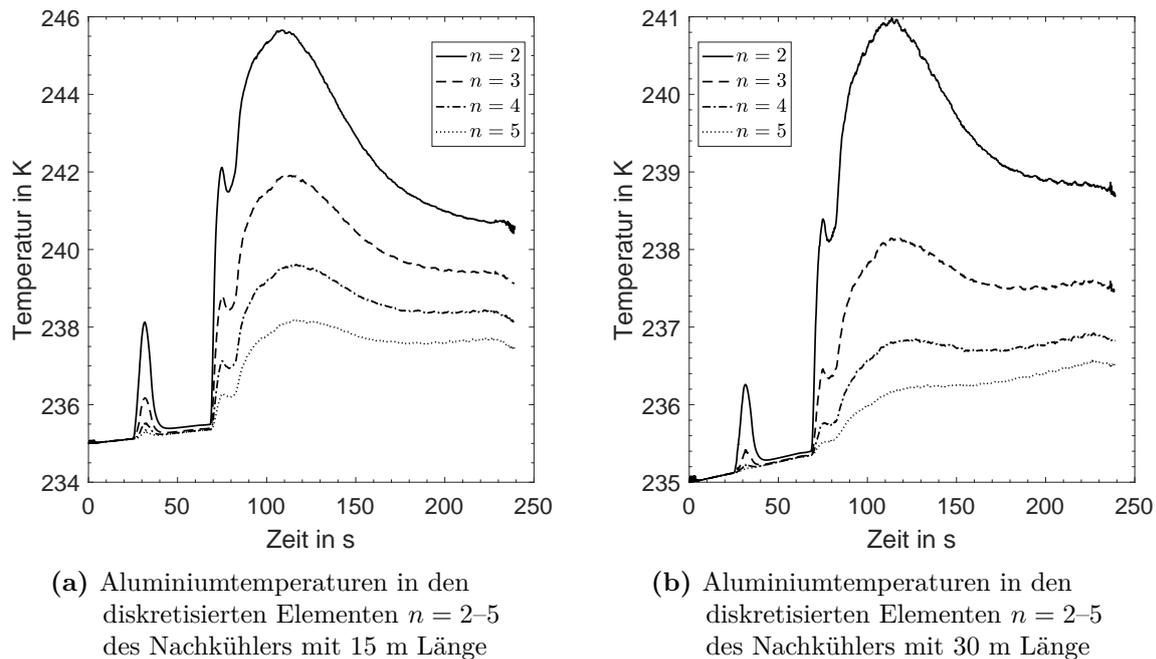


Abbildung 5.15: Thermodynamische Analyse des Nachkühlers

schnell wieder in den Bereich der Zieltemperatur abzukühlen. Dies führt zu einer weiteren Kostensteigerung des Nachkühlsystems. Im Modell ist dieses Kühlaggregat nicht berücksichtigt.

Für zusätzliche Komplexität führt die ungleiche Temperaturverteilung in der Aluminiummasse am Ende der Betankung. Das Kühlsystem muss gezielt in den erwärmten Bereichen Wärme abführen ohne die restlichen Bereiche nachteilig zu beeinflussen.

In der simulierten Anlagenkonfiguration wird der Einsatz eines Nachkühlers als nicht sinnvoll bewertet.

Es gibt jedoch Anlagenkonfigurationen, in denen der Einsatz eines Nachkühlers angebracht sein kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn die thermischen Massen vor dem Nachkühler reduziert werden. Um dies zu prüfen, wird ein System mit einer Zapfsäulenzuleitung mit verringertem Außendurchmesser und geringerer Rohrwanddicke mit den Parametern aus Tabelle 5.4 simuliert.

Die Zapfsäule wird gemäß der verbesserten konstruktiven Ausführung in Tabelle 5.1 parametrisiert. Der Nachkühler wird gemäß Tabelle 5.5 parametrisiert, deren geometrischen Daten eine praktikable Baugröße einhalten. Es ergibt sich ein Verlauf der Austrittstemperatur am Nachkühler gemäß Abbildung 5.16a. Man erkennt, dass die Zieltemperatur innerhalb der Zeit $t = 30$ s erreicht wird. Weiter zeigt Abbildung 5.16b, dass am Ende der Betankung die Abweichung der Temperaturen der Aluminiummassen von der Vorkonditionierungstemperatur deutlich geringer ist als in der vorhergehenden Simulation (siehe Abbildungen 5.15a und 5.15b). Dadurch kann das Kühlaggregat des Nachkühlers kleiner dimensioniert und regelungstechnisch einfacher realisiert werden.

Tabelle 5.4: Parametrierung der angepassten Zapfsäulenzuleitung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	20	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	15	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.008	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0017	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (auf Isolation)	α_a	6	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	Messwerte T5202/3/4	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.04	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.001	W/(m K)
max. abführbarer Wärmestrom (Kühlleistung)	\dot{Q}_C	100	W
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

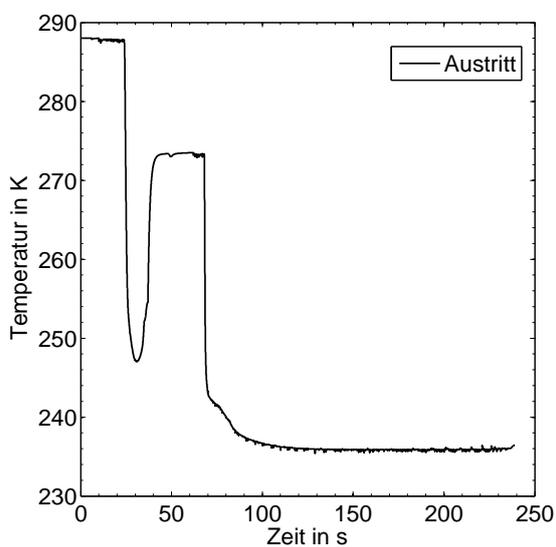
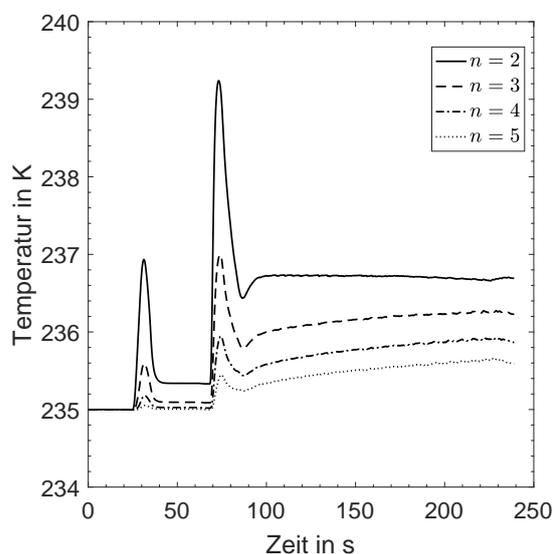
(a) H₂-Temperatur am Austritt des Nachkühlers gemäß Tabelle 5.5(b) Aluminiumtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 2-5$ des Nachkühlers gemäß Tabelle 5.5**Abbildung 5.16:** Thermodynamische Analyse eines Nachkühlers mit praktikablen geometrischen Daten

Tabelle 5.5: Parametrierung der Nachkühlung mit praktikablen Geometrien

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	15	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (Alumantel)	α_a	0	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl und Alumantel	$T_S(0)$	235	K
Dicke Alumantel	s_{Alu}	0.03	m
Wärmeleitfähigkeit Alumantel	λ_{Alu}	280	W/(m K)
max. abführbarer Wärmestrom (Kühlleistung)	\dot{Q}_C	0	W
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

Folgende Schlussfolgerungen sind aus der thermodynamischen Analyse eines Nachkühlers zu ziehen:

- Die Sinnhaftigkeit des Einsatzes eines Nachkühlers hängt von der thermischen Masse und der Anfangstemperaturen der Komponenten vor dem Nachkühler ab. Ein Nachkühler mit den Geometrien gemäß Tabelle 5.5 kann die thermische Beeinflussung des H₂ durch eine Zapfsäulenzuleitung und eine Zapfsäule gemäß Tabellen 5.4 bzw. 5.1 ausgleichen.
- Das Kälteaggregat des Nachkühlers muss die erwärmten Bereiche des Aluminiums schnell in den Bereich der Zieltemperatur temperieren können, so dass eine nachfolgende Betankung nicht nachteilig beeinflusst wird.

5.2.4 Auslegung des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers

Ein weiterer Anwendungsfall für die Simulation ist die Auslegung des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers. Beide Komponenten beeinflussen sich gegenseitig und Änderungen in der Auslegung der einen Komponente bedingen Änderungen in Auslegung und Betriebsweise der anderen Komponente. Weiter ist bei der Auslegung zu berücksichtigen, wie viele Fahrzeuge mit welcher H₂-Masse und in welchem Abstand betankt werden sollen.

Beide Komponenten haben die Funktion den H₂-Massenstrom im warmen Strang der Anlage anzuwärmen. Der Luftwärmeübertrager soll einen Teil der dazu benötigten Energie aus der Umgebung einbringen. Der Elektrowärmeübertrager kann, falls benötigt, zusätzliche elektrisch erzeugte Wärme bereitstellen. Die Mischstelle sollte dabei mit

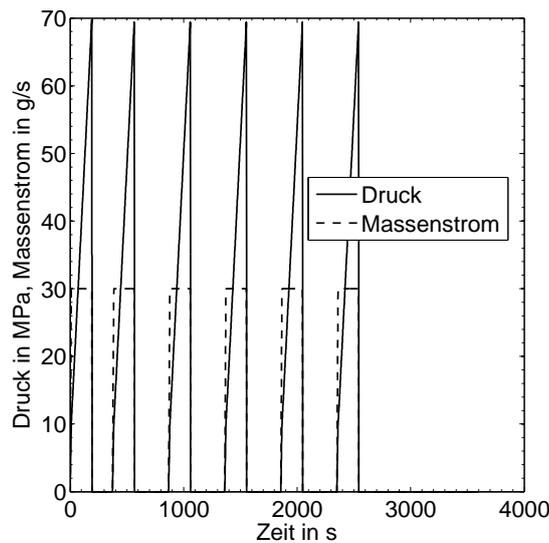


Abbildung 5.17: Eingangssignale für die Simulationen zur Auslegung des Luftwärmeübertrager und des Elektrowärmeübertragers für maximalen Lastfall

einem warmen H_2 -Massenstrom auf relativ konstanten Niveau beliefert werden, damit die Mischungsregelung stabil betrieben wird.

Die Modellobjekte Luftwärmeübertrager und der Elektrowärmeübertrager werden zunächst gemäß der Ausführung am Teststand parametrisiert (siehe Tabellen 4.8 bzw. 4.9). Eine Zwangsbelüftung des Luftwärmeübertragers durch einen Ventilator ist an öffentlichen H_2 -Tankstellen in der Regel aufgrund der hohen Schallemission nicht möglich und wird daher nicht betrachtet. Für die kurzzeitige und intermittierende Betriebsweise einer H_2 -Tankstelle findet die innere Wärmeübertragung hauptsächlich aus der thermischen Kapazität der Rohrleitung statt.

Der maximale Lastfall, für den die Komponenten auszulegen sind, ergibt sich aus der H_2 -Tankstellen-Spezifikation in Abschnitt 3.1.2: Die Größenklasse „SMALL“ gibt eine Anzahl von 6 Fahrzeugen pro Stunde vor. Diese werden durchschnittlich mit 5.6 kg H_2 in ca. 3 min betankt. Der Abstand zwischen den ersten zwei aufeinanderfolgenden Betankungen ist spezifiziert mit 3 min. Jede weitere folgende Betankung erfolgt in 5-minütigem Abstand.

Daraus ergibt sich als maximaler stündlicher Lastfall der in Abbildung 5.17 dargestellte idealisierte Verlauf der Massenstrom- und Druckkurven. Der Druckstoß am Anfang der Betankung ist hier vernachlässigt. Diese Werte dienen als Eingangssignale für die Auslegungssimulationen.

Es werden drei Fälle untersucht:

- Fall I: Rohrleitungslänge Luftwärmeübertrager $L_L = 100$ m und Elektrowärmeübertrager $L_E = 30$ m,

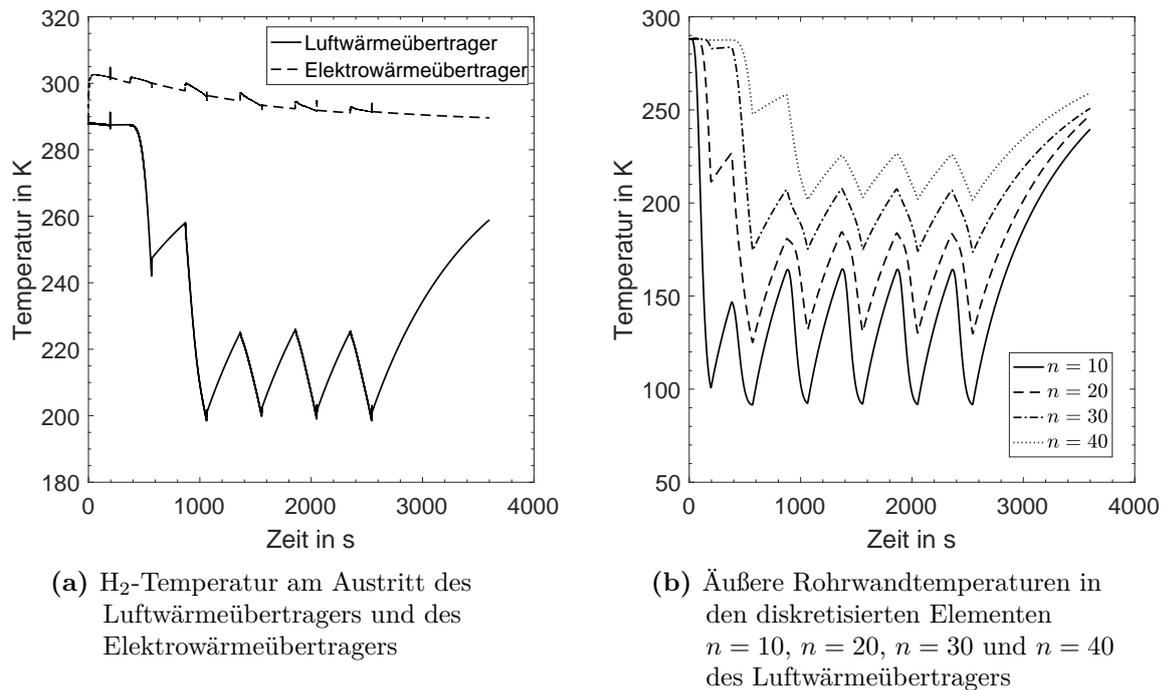


Abbildung 5.18: Simulationsergebnisse für Fall I

- Fall II: Rohrleitungslänge Luftwärmeübertrager $L_L = 50$ m und Elektrowärmeübertrager $L_E = 30$ m,
- Fall III: Rohrleitungslänge Luftwärmeübertrager $L_L = 50$ m und Elektrowärmeübertrager $L_E = 18$ m.

Fall I: Die Berechnung der H₂-Austrittstemperaturen aus Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager zeigt Abbildung 5.18a. Man erkennt, wie die erste Betankung kaum zu einer Absenkung der Austrittstemperatur am Luftwärmeübertrager führt. Schließlich kühlt der Luftwärmeübertrager mit jeder Betankung weiter ab, wie Abbildung 5.18b mit den äußeren Rohrwandtemperaturen in ausgewählten diskretisierten Elementen verdeutlicht. In den Betankungspausen erwärmt sich der Luftwärmeübertrager wieder durch die Wärmeübertragung aus der Umgebung.

Nach der dritten Betankung sinken Austrittstemperaturen und Rohrwandtemperaturen nicht weiter ab. Abkühlung während und Anwärmung durch die Umgebung nach der Betankung sind im Gleichgewicht. In der langen Pause nach der sechsten Betankung erwärmt sich der Luftwärmeübertrager durch Wärmeübertragung aus der Umgebung auf ca. $T = 260$ K.

Betrachtet man in Abbildung 5.19a den Wärmestrom an den H₂ in Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager, erkennt man, dass kurzzeitig insgesamt ca. $\dot{Q}_i = 80$ kW Wärmestrom an den H₂ übertragen werden. Der Anteil, der aus der thermischen Kapazität der Rohrleitung bezogen wird, nimmt mit jeder Betankung ab bis sich ein stabiles Verhältnis einstellt. Der in diesem Zustand aus der Umgebungsluft bezogene Wärmestrom beträgt ca. $\dot{Q}_i = 55$ kW.

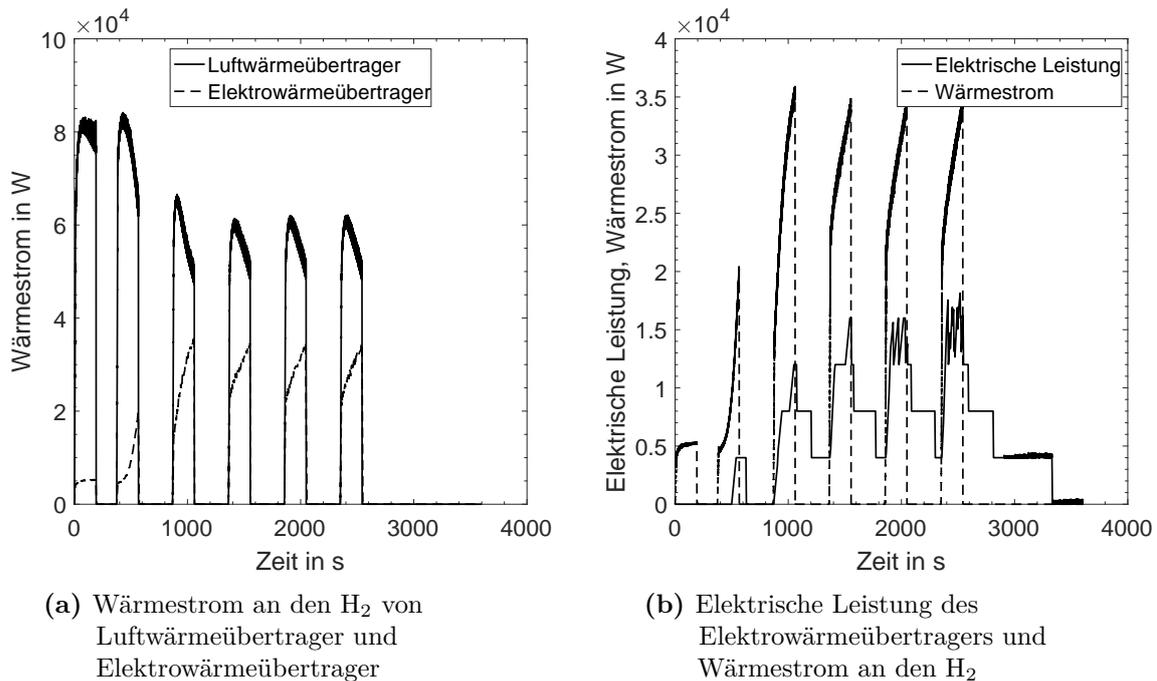


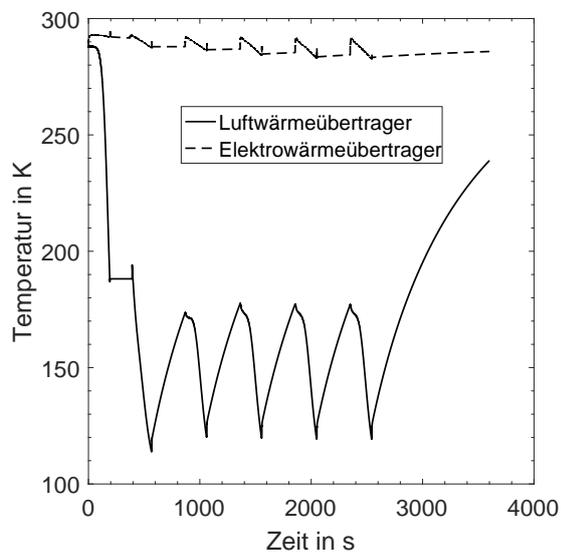
Abbildung 5.19: Simulationsergebnisse für Fall I

Eine Untersuchung der bezogenen elektrischen Leistung des Elektrowärmeübertragers zeigt Abbildung 5.19b. Deutlich zu sehen ist, wie die kurzzeitige Wärmeübertragung aus der Aluminiummasse deutlich höher ist als die elektrische Heizleistung des Elektrowärmeübertragers. Hier zeigt sich, dass die in der Validierung in Abschnitt 4.3.3 ermittelte maximal dauerhaft übertragbare Wärme des Elektrowärmeübertragers von $\dot{Q}_H = 22.5 \text{ kW}$ auch im maximalen Lastfall nicht ausgeschöpft wird. In den Fällen II und III wird daher untersucht, wie sich eine Verkürzung des Luftwärmeübertragers bzw. beider Wärmeübertrager auswirkt.

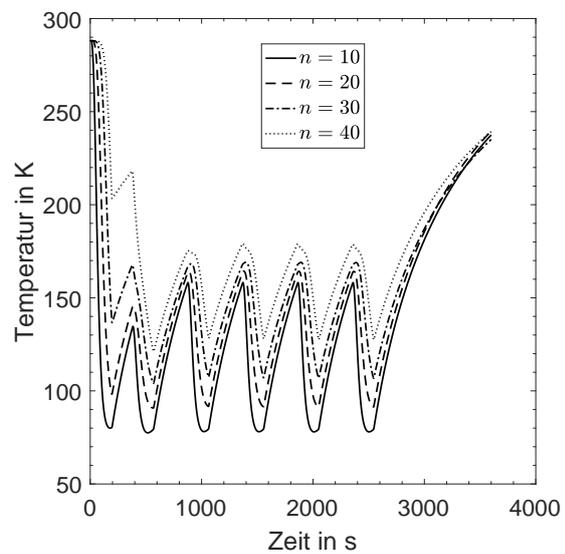
Fall II: Im Fall der Rohrleitungslänge von $L_L = 50 \text{ m}$ im Luftwärmeübertrager ergibt die Simulation die Temperaturverläufe in Abbildungen 5.20a bis 5.21b.

Der Luftwärmeübertrager kühlt deutlich schneller durch als in Fall I (Abbildung 5.20b). Auch die entsprechende Austrittstemperatur aus dem Luftwärmeübertrager sinkt schneller ab (Abbildung 5.20a). Der Wärmestrom an den H_2 aus dem Elektrowärmeübertrager ist höher als in Fall I (Abbildung 5.21a). Im Elektrowärmeübertrager jedoch wird auch weiterhin die maximale Heizleistung nicht abgefragt (Abbildung 5.21b), weshalb in einem nächsten Schritt der Elektrowärmeübertrager verkleinert wird.

Fall III: Der Elektrowärmeübertrager wird verkleinert auf eine Gesamtlänge von $L_E = 18 \text{ m}$. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildungen 5.22a bis 5.23b dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Elektrowärmeübertrager im maximalen Lastfall die ermittelte maximale Wärmeübertragung liefern muss, um die Austrittstemperaturen in einem akzeptablen Bereich zu halten (Abbildung 5.23b). Damit sind beide Komponenten spezifikationsgerecht ausgelegt. Im nächsten Abschnitt erfolgt eine Berechnung des zu

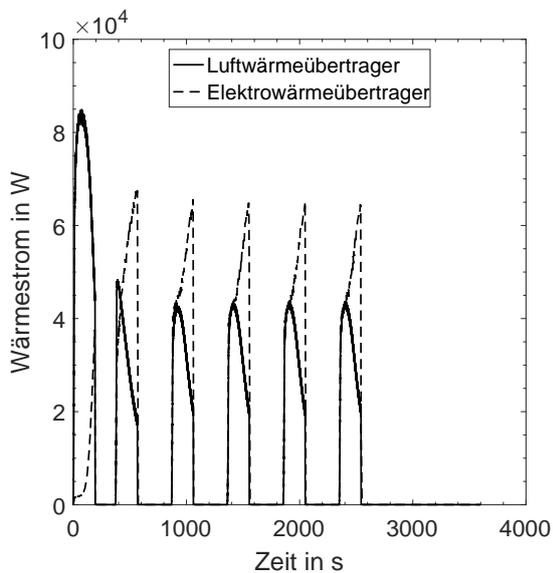


(a) H₂-Temperatur am Austritt des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers

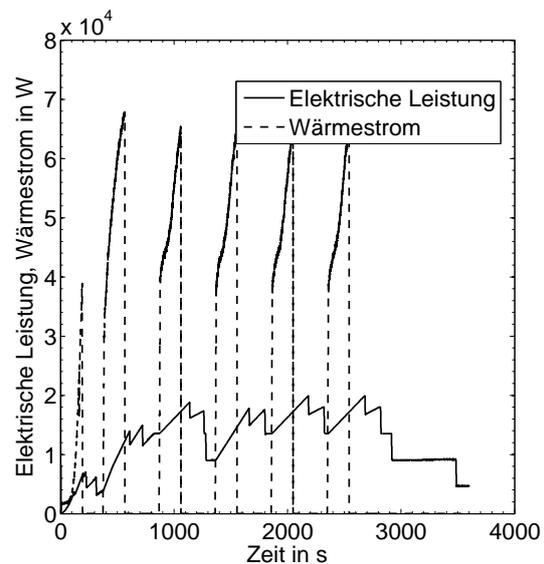


(b) Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 10$, $n = 20$, $n = 30$ und $n = 40$ des Luftwärmeübertragers

Abbildung 5.20: Simulationsergebnisse für Fall II



(a) Wärmestrom an den H₂ von Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager



(b) Elektrische Leistung des Elektrowärmeübertragers und Wärmestrom an den H₂

Abbildung 5.21: Simulationsergebnisse für Fall II

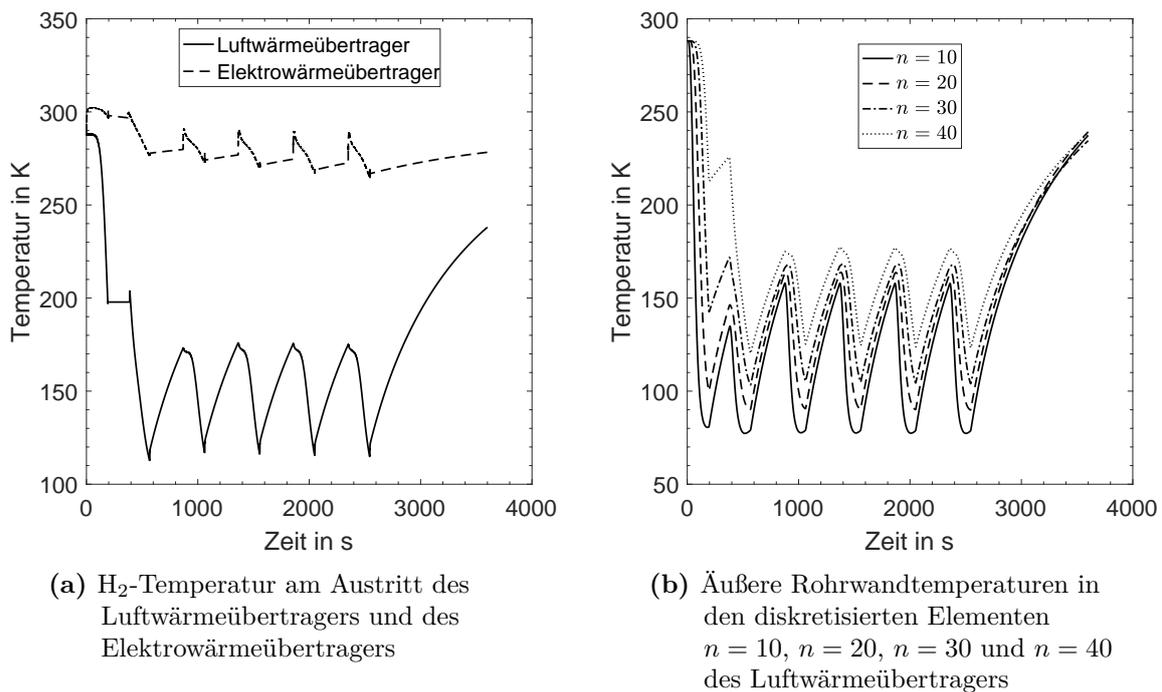


Abbildung 5.22: Simulationsergebnisse für Fall III

erwartenden Strombedarfs des Elektrowärmeübertragers unter realen Betriebsbedingungen.

5.2.5 Elektrischer Strombedarf des Elektrowärmeübertragers

Der im vorhergehenden Abschnitt definierte maximale Lastfall nach Abbildung 5.17 wird in der Praxis selten erreicht. Im mittleren Lastfall beträgt die durchschnittliche Betankungsmasse je Fahrzeug ca. 2.5 kg H₂. Für die Berechnung des elektrischen Strombedarfs im Betrieb werden daher pro Stunde sechs Fahrzeuge mit dieser geringeren Betankungsmasse angenommen. Die sich ergebenden Eingangssignale für die Simulation sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Es wird die Anlagenkonfiguration gemäß Fall III herangezogen.

Das Integral des übertragenen Wärmestroms aus Abbildung 5.25a dividiert durch die betankte H₂-Masse ergibt den durchschnittlichen elektrischen Energiebedarf von 0.13 kWh_{el}/(kg H₂). Zum Vergleich: Im maximalen Lastfall liegt dieser Wert bei 0.40 kWh_{el}/(kg H₂).

Es lässt sich also festhalten, dass der elektrische Strombedarf des TMS im untersuchten Anlagenkonzept stark vom gewählten Lastfall abhängt. Dies wird in der weiteren Produktentwicklung in Abschnitt 5.4 berücksichtigt.

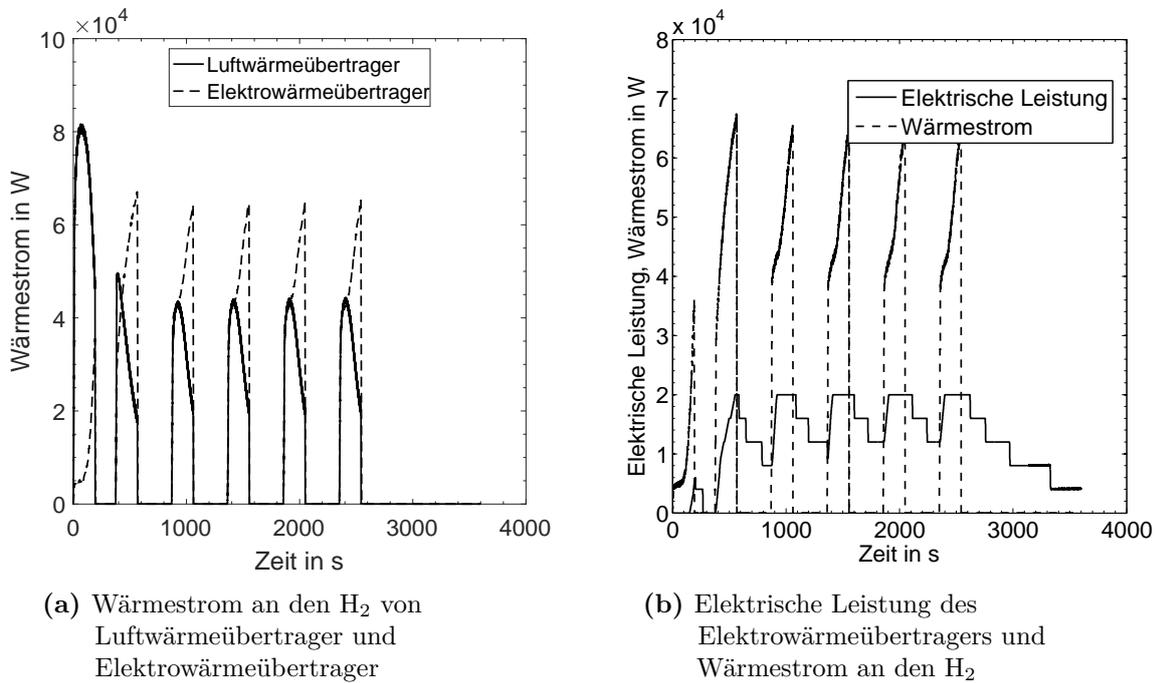


Abbildung 5.23: Simulationsergebnisse für Fall III

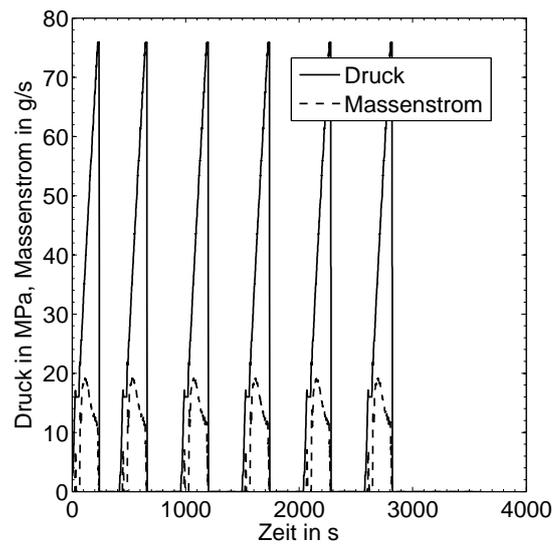


Abbildung 5.24: Eingangssignale für die Simulationen zur Berechnung des Strombedarfs des Elektrowärmeübertragers für mittleren Lastfall

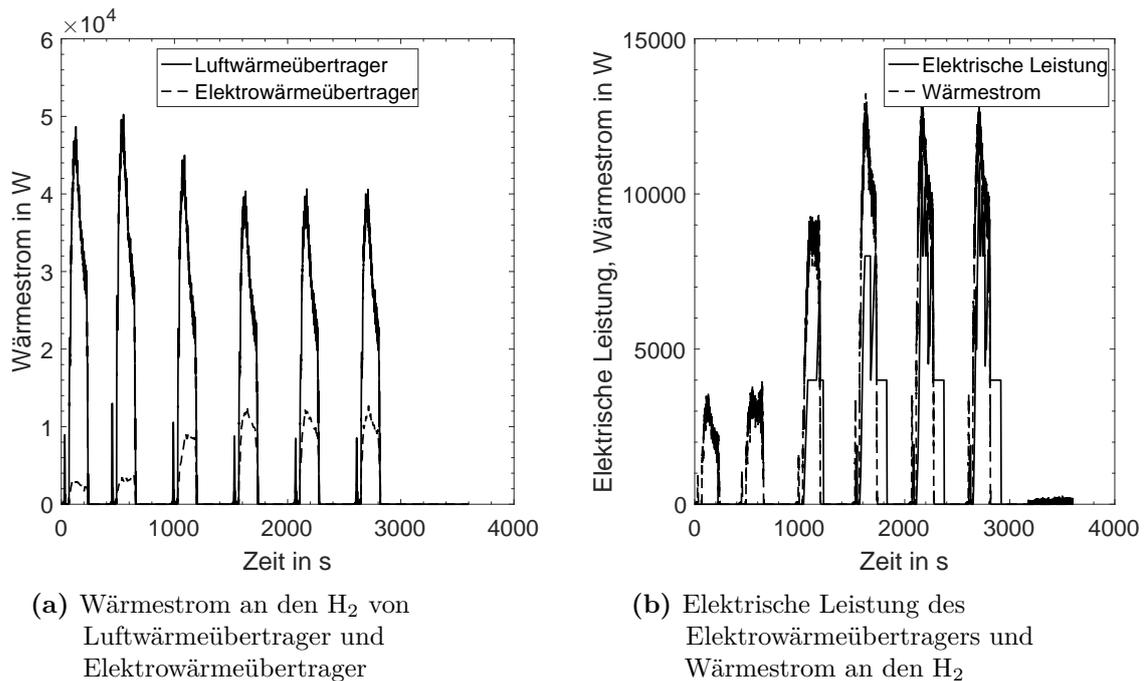


Abbildung 5.25: Simulationsergebnisse für Fall III für mittleren Lastfall

5.3 Thermodynamische Analyse des Teststands

In diesem Abschnitt werden die im Modell des Teststands berechneten thermodynamischen Zustände, Prozessgrößen, Kennzahlen und Stoffwerte an verschiedenen Stellen in der Anlage ausgegeben und analysiert. Die betrachteten Stellen sind für die Auslegung der Komponenten und für das allgemeine Prozessverständnis von besonderem Interesse.

So ist z. B. für die Berechnung der Druckverluste in bestimmten Anlagenteilen die Kenntnis der diverser Größen und deren Änderung im Betankungsverlauf notwendig.

Die Eingangssignale für die Simulationen einer einzelnen Betankung werden aus Abbildung 5.5 übernommen. Die Parametrierung erfolgt gemäß dem Gesamtsystem des Teststands in Abschnitt 4.4. Das Schema des Teststands ist in Abbildung 5.26 gezeigt.

5.3.1 Temperaturen, spezifische Enthalpien, spezifische Wärmekapazitäten und Dichten im Lauf einer Betankung

Die Temperaturen, spezifischen Enthalpien, spezifischen Wärmekapazitäten und Dichten des H_2 im Lauf einer Betankung an ausgewählten Modellstellen sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

Der große Temperaturabfall in der Rohrleitung A zieht erwartungsgemäß auch die größten Änderungen der übrigen Größen nach sich. Für weitere Berechnungen besonders

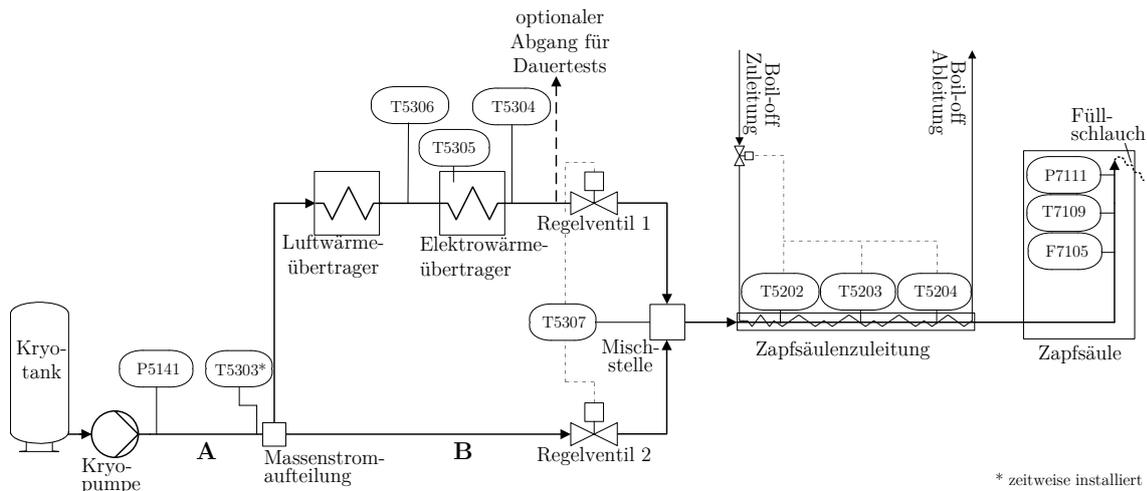


Abbildung 5.26: Schematische Darstellung des Teststands

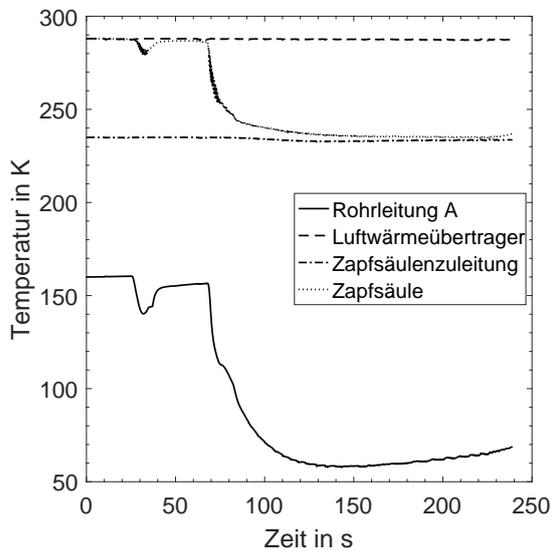
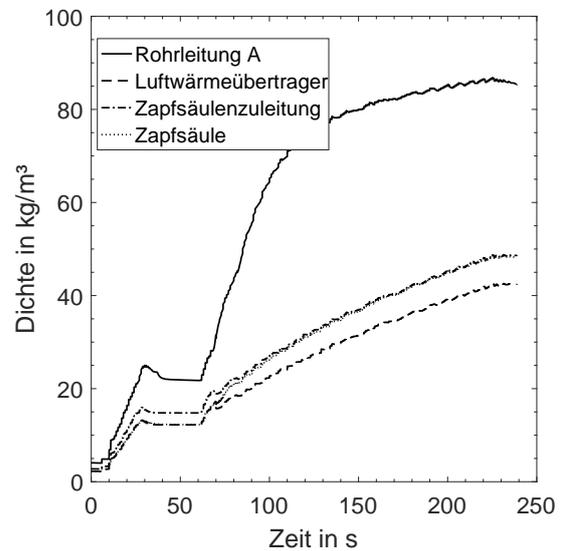
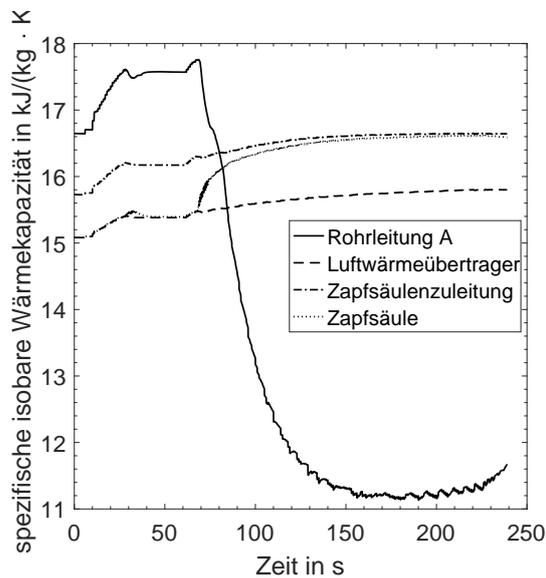
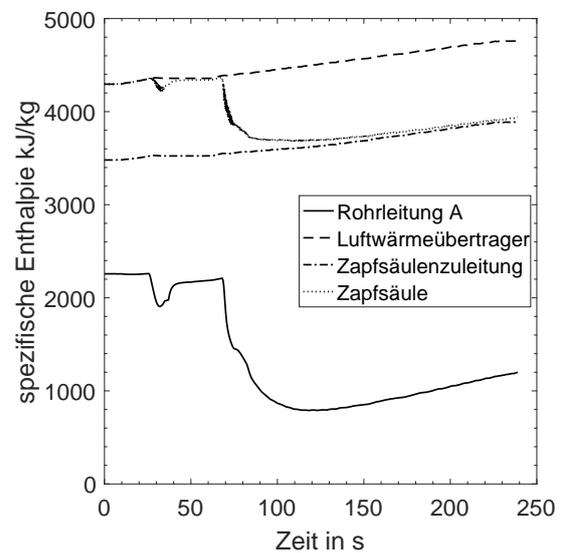
hilfreich ist die Kenntnis der Dichteänderung und der Änderung der spezifischen Wärmekapazität.

5.3.2 Wärmeleitfähigkeiten und dynamische Viskositäten im Lauf einer Betankung

Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten im nächsten Abschnitt, aber auch für Druckverlustberechnungen ist u. a. die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit und der dynamischen Viskosität im zeitlichen Verlauf notwendig. Diese Größen im Laufe einer Betankung sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

5.3.3 Strömungsgeschwindigkeiten und Wärmeübergangskoeffizienten im Lauf einer Betankung

Mit den in den vorherigen Abschnitten berechneten Größen, der Rohrleitungsgeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit wird der innere Wärmeübergangskoeffizient α_i berechnet. Die Verläufe der beiden letzten genannten Größen sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Der sehr hohe α -Wert in der Zapfsäule resultiert u. a. aus dem geringen Rohrleitungsdurchmesser und der entsprechend hohen Strömungsgeschwindigkeit. Es zeigt sich, dass eine große Spannweite der Strömungsgeschwindigkeiten auftritt. Die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten treten im warmen Strang und in der Zapfsäule auf. Insbesondere dort ist darauf zu achten, dass keine zu großen Druckabfälle durch Einbauten verursacht werden. In Rohrleitung A und im Luftwärmeübertrager sind die Strömungsgeschwindigkeiten relativ niedrig; hier kann in der weiteren Produktentwicklung in Abschnitt 5.4 ein geringerer Rohrdurchmesser gewählt werden.

(a) H₂: Temperaturen am Austritt von ausgewählten Modellobjekten(b) H₂: Dichten am Austritt von ausgewählten Modellobjekten(c) H₂: Spezifische isobare Wärmekapazitäten am Austritt von ausgewählten Modellobjekten(d) H₂: Spezifische Enthalpien am Austritt von ausgewählten Modellobjekten**Abbildung 5.27:** Thermodynamische Größen im Verlauf einer Betankung

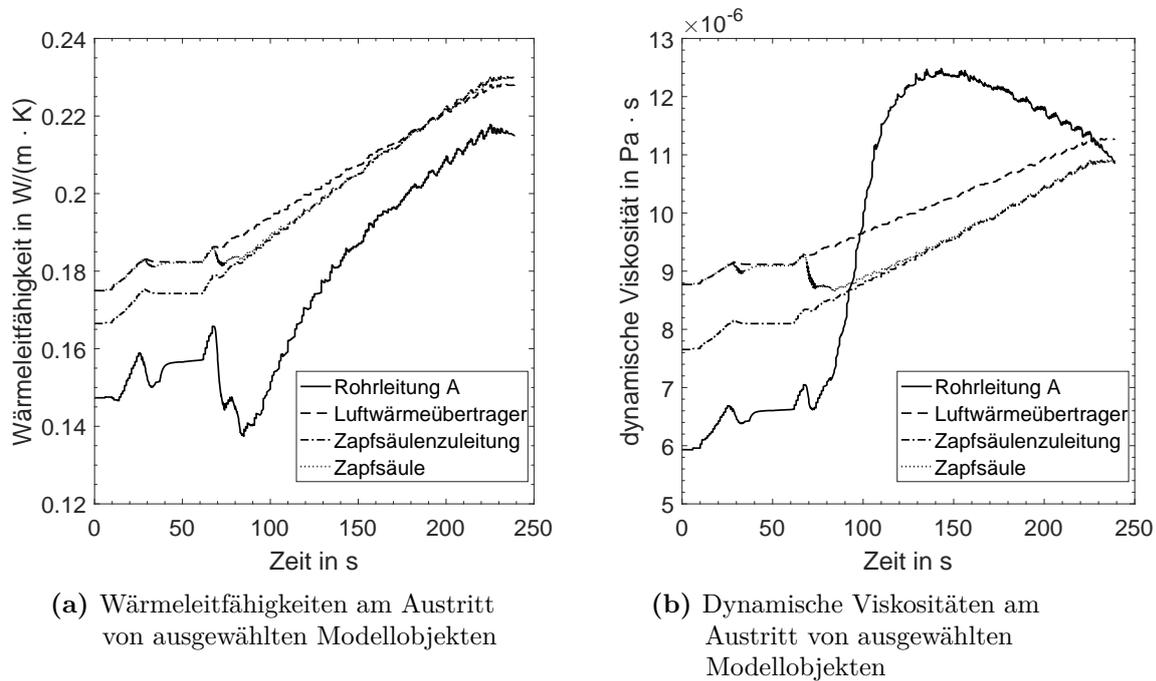


Abbildung 5.28: Stoffwerte im Verlauf einer Betankung

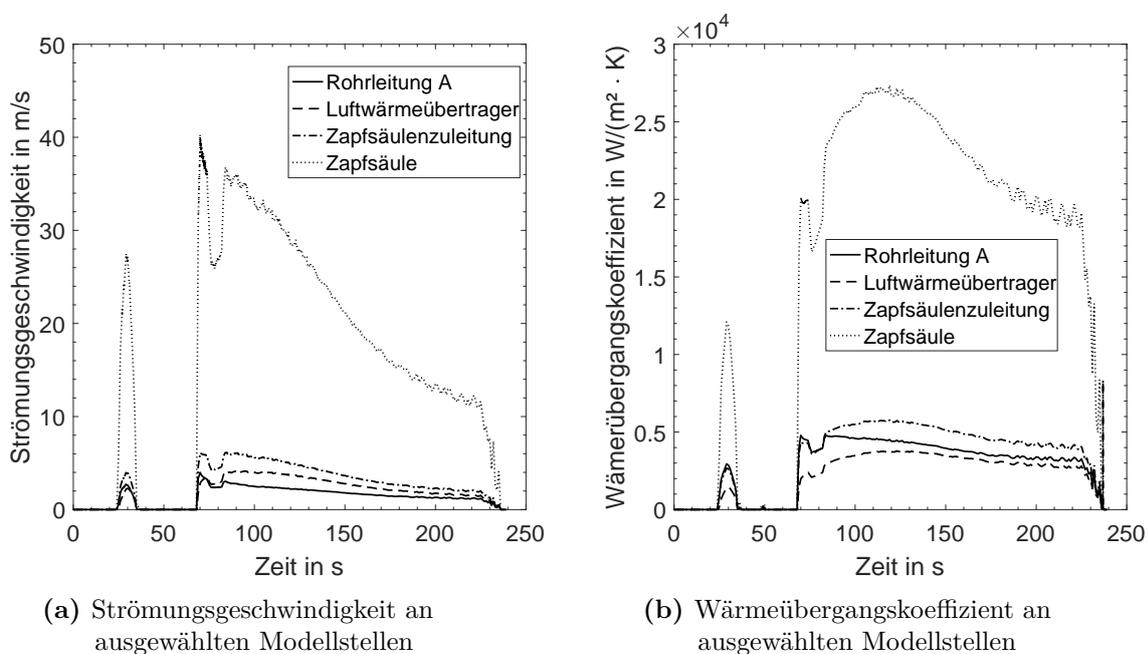


Abbildung 5.29: Thermodynamische Größen im Verlauf einer Betankung

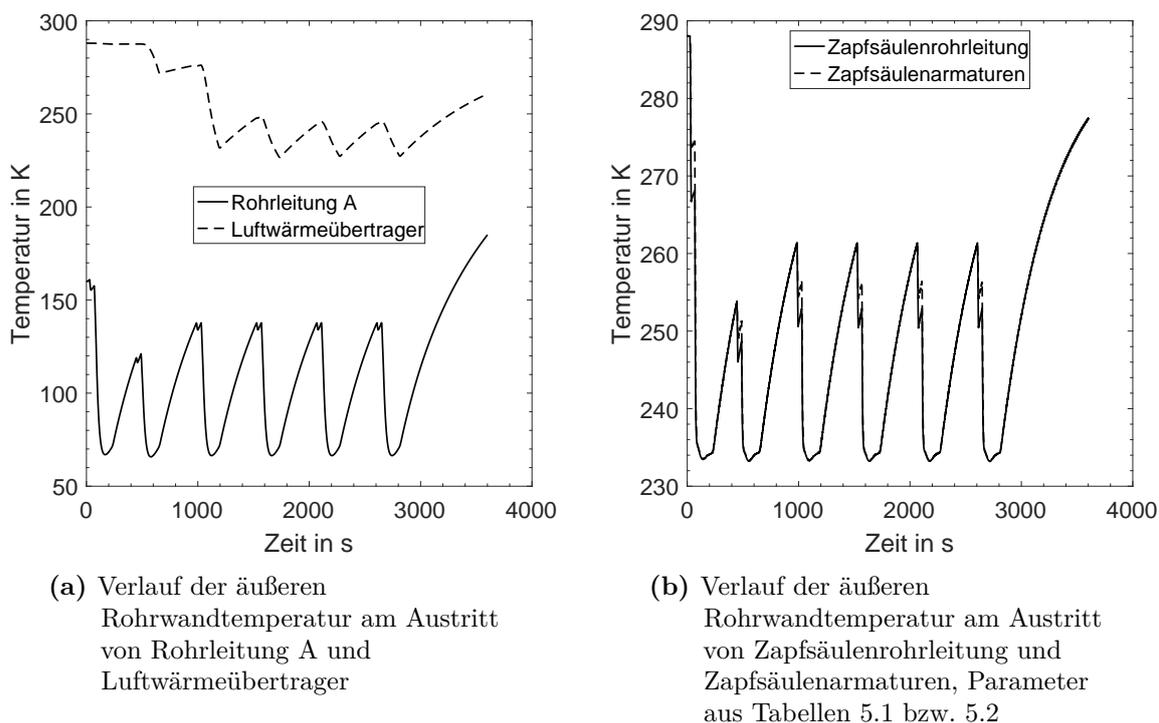


Abbildung 5.30: Temperaturverläufe im maximalen Lastfall

5.3.4 Temperaturverlauf an verschiedenen Anlagenteilen im maximalen Lastfall

Neben der Betrachtung des H_2 -Massenstroms und dessen thermodynamischer Größen ist auch die thermodynamische Analyse der Komponenten selbst interessant. So ist z. B. für die Wahl der passenden Isolation die Kenntnis der im Betrieb auftretenden Temperaturamplituden und deren Änderungsgeschwindigkeit von Bedeutung.

Für den maximalen Lastfall, d. h. sechs Betankungen pro Stunde mit jeweils 5.6 kg H_2 gemäß Abbildung 5.17, ergeben sich an den ausgewählten Stellen Temperaturverläufe der äußeren Rohrwand gemäß Abbildung 5.30.

Während die Erwärmung des Luftwärmeübertragers nach jeder Betankung gewünscht ist, so ist die Erwärmung der Rohrleitung A von Nachteil, da dadurch die Mischungsregelung instabiler wird und das Isolationsmaterial durch die ständigen Temperaturwechsel degradiert (siehe Abbildung 5.30a). Die Validierung in Abschnitt 4.3.1 ergibt, dass der reale Wärmeübergang von der Umgebung auf die Rohrwand höher ist, als es die ausgeführte Isolation erwarten lässt. Hier sind verbesserte Isolationsmaßnahmen zu empfehlen.

Die unisolierten Zapfsäulenrohrleitung und Zapfsäulenarmaturen erwärmen sich nach jeder Betankung aufgrund der Wärmeübertragung aus der Umgebung (siehe Abbildung 5.30b). Dies ist für die Einhaltung der Zieltemperatur hinderlich, da bei jeder

Betankung von Neuem die Stahlmasse abzukühlen ist. Daher sind die Rohrleitungen und Armaturen in der Zapfsäule zu isolieren.

5.4 Thermodynamische Analyse in der weiteren Produktentwicklung einer Wasserstofftankstelle

Die in Abschnitt 3.1.1 vorgestellte H₂-Tankstelle wird während der Modellierungszyklen dieser Arbeit und unter Nutzung der Erkenntnisse aus den Simulationen entwickelt.

Auch für die Weiterentwicklung der Technologie auf den nächsten Versionsstand wird auf das Modell und die im Folgenden vorgestellten Simulationen zurückgegriffen. Die Leistungsdaten der weiterentwickelten H₂-Tankstelle entsprechen der Spezifikation „SMALL“ (siehe Abschnitt 3.1.2).

5.4.1 Beschreibung eines neuen Konzepts

Die Massenströme einer Betankung (z. B. in Abbildung 5.5) bewegen sich in den während dieser Arbeit durchgeführten Testbetankungen im Bereich von ca. 20 g/s. Dieser Massenstrom kann vollständig über die Förderleistung der Kryopumpe von maximal 27 g/s abgedeckt werden. Aus den Simulationen ist bekannt, dass der Massenstrom über den warmen Strang ca. 2/3 des Gesamtmassenstroms, also maximal ca. 17 g/s, beträgt (siehe z. B. Abbildung 5.7a).

Das Schema in Abbildung 3.2 beinhaltet HD-Speicher, die zusätzlich warmen Massenstrom bereitstellen, sobald der Massenstrom während einer Betankung die maximale Förderleistung der Pumpe überschreitet. Während der Testreihen sind die HD-Speicher nicht installiert und für die Betankungen auch nicht notwendig, da die Pumpenförderleistung zur Betankung der Fahrzeug ausreicht.

Mittlerweile sind einige Anlagen mit solchen HD-Speichern in Betrieb. Auf Seiten der H₂-Fahrzeuge ist ein Trend zu größeren Tanks zu beobachten, und Betankungen dieser zeigen, dass Massenströme bis 50 g/s kurzzeitig auftreten können. Es ist zu erwarten, dass die Massenströme von zukünftigen H₂-Tankstellen Werte in dieser Größenordnung aufweisen werden. Diesem hohen kurzzeitigen Massenstrom während einer Betankung steht der durchschnittlich pro Stunde betankte H₂ der Tankstelle von $33.6 \text{ kg}/3600 \text{ s} \approx 9.3 \text{ g/s}$ gemäß der Tankstellenspezifikation „SMALL“ gegenüber (siehe Abschnitt 3.1.2).

Bei der Entwicklung der nächsten Generation von H₂-Tankstellen gilt es, angesichts der oben beschriebenen Anforderungen, einen hinsichtlich Investitions- und Betriebskosten optimalen Auslegungspunkt von Pumpenförderleistung und Anzahl der HD-Speicher zu definieren. Weitere zu berücksichtigende Randbedingungen sind eine geringe Baugröße und eine hohe Energieeffizienz der Gesamtanlage.

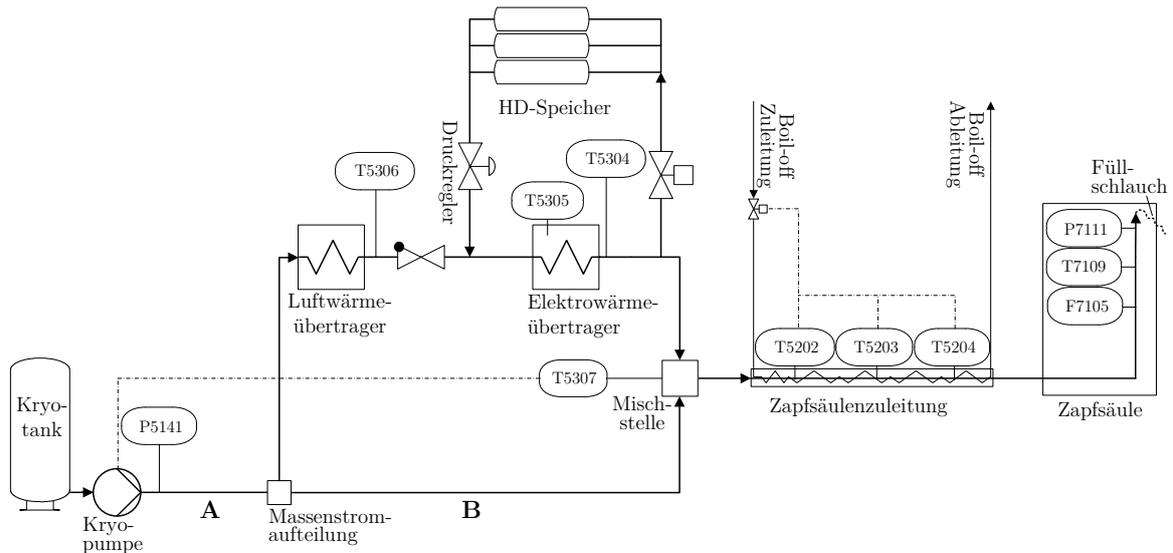


Abbildung 5.31: Schematische Darstellung einer neuen Anlagenkonfiguration

Eine mögliche Anlagenkonfiguration, die im Rahmen der Produktentwicklung als erfolgversprechend angesehen wird, ist in Abbildung 5.31 dargestellt. In diesem Konzept ist die Anzahl der HD-Speicher gegenüber der vorherigen Anlagenversion erhöht. Während der Betankung wird der warme H_2 -Massenstrom zur Mischstelle ausschließlich aus den HD-Speichern bezogen. Die Verbindung des warmen Strangs zur Krypumppe ist während einer Betankung geschlossen und die Krypumppe liefert ausschließlich kalten H_2 in die Mischstelle. Zur Einhaltung der Mischungstemperatur von 235 K des maximalen Gesamtmassenstroms von bis zu 50 g/s muss die Pumpe eine Förderleistung von ca. 16.7 g/s im geforderten Druckbereich liefern. Die HD-Speicher werden in den Betankungspausen über den Abzweig im warmen Strang nach dem Elektrowärmeübertrager wieder aufgefüllt, so dass die Anlage für die nächste Betankung bereit ist.

Die Vorteile des neuen Systems im Vergleich zur Vorgängerversion sind folgende:

- 1.) Eine Pumpe mit niedriger Förderleistung hat niedrigere Investitionskosten und benötigt einen geringeren Bauraum. Die maximale Förderleistung der Pumpe liegt näher an der durchschnittlichen H_2 -Abgabeleistung der Gesamtanlage.
- 2.) Die Wärmeübertrager im warmen Strang müssen nicht mehr auf ca. 2/3 des maximalen H_2 -Massenstroms während der Betankung ausgelegt werden. Stattdessen werden sie in den Betankungspausen langsamer durchströmt und sind lediglich so zu dimensionieren, dass die HD-Speicher mit ausreichend angewärmten H_2 aufgefüllt werden können. Weiter kann die Wärmeübertragung aus der Umgebung im Luftwärmeübertrager über einen längeren Zeitraum erfolgen und damit der Strombedarf des Elektrowärmeübertragers gering gehalten werden.

Mithilfe von Simulationen kann bereits in der Konzeptphase das zu erwartende thermodynamische Verhalten der relevanten Anlagenteile berechnet werden. In den nächsten Abschnitten werden mögliche Änderungen an Komponenten simuliert und thermodynamisch analysiert.

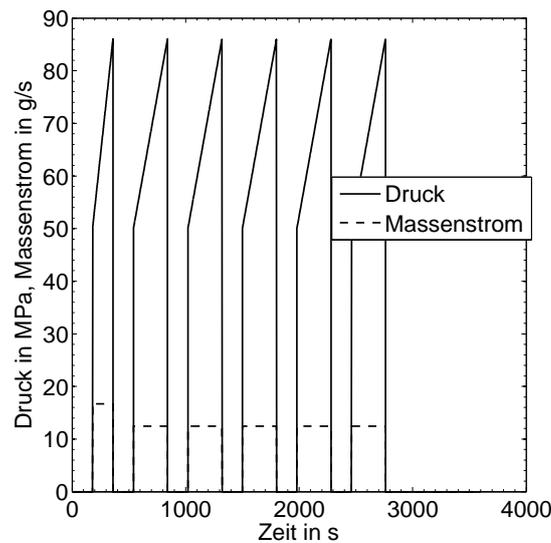


Abbildung 5.32: Eingangssignale für die Simulationen zur Auslegung von Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager für maximalen Lastfall

5.4.2 Auslegung des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers des neuen Konzepts

Das neue Konzept erlaubt die Auslegung von Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager auf niedrigere Massenströme als in der vorherigen Anlagenversion. Mithilfe von Simulationen soll die optimale Konfiguration von Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager für den maximalen Lastfall der Anlage gefunden werden. Ziele hierbei sind:

- Kleine Dimensionierung des Luftwärmeübertragers und dadurch Verringerung der Investitionskosten und des Platzbedarfs.
- Beibehalten eines niedrigen elektrischen Strombedarfs zur Erwärmung des H_2 -Massenstroms und dadurch niedrige Betriebskosten.

Nach der Betriebsweise des neuen Konzepts werden die Wärmeübertrager in den Betankungspausen zur Anwärmung des kryogenen H_2 benötigt. Der maximale Lastfall der Betankung von 6 Fahrzeugen pro Stunde mit je 5.6 kg H_2 ergibt die Eingangssignale zur Simulation gemäß Abbildung 5.32.

Aus den vorherigen Analysen ist bekannt, dass ca. 2/3 der betankten Masse über den warmen Strang bereitgestellt werden. Diese Masse muss in den Betankungspausen wieder in die HD-Speicher nachgefüllt werden. Die erste Betankungspause ist mit 3 Minuten kürzer als die nachfolgenden 5-minütigen Pausen, weshalb in dieser mit der maximalen Pumpenleistung gefördert wird. In den übrigen, längeren Pausen wird die entnommene H_2 -Masse mit einem verringerten Massenstrom nachgefüllt. Die Druckverläufe sind vereinfacht angenommen und basieren auf Erfahrungswerten.

Tabelle 5.6: Parametrierung der Rohrleitung A im neuen Konzept

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	1	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.01429	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00793	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	0	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Alu}	0.0033	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

Tabelle 5.7: Parametrierung des Luftwärmeübertragers im neuen Konzept

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	25	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	20	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.01429	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00793	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	20	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

Es wird ein Modell bestehend aus Kryotank, Kryopumpe, Rohrleitung A, Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager aufgebaut. Es wird parametrierung mit angepassten Parametern auf Basis der Erkenntnisse aus der thermodynamischen Analyse der Vorgängerversion:

Die Rohrleitung A wird verkürzt und im Durchmesser verringert und parametrierung gemäß Tabelle 5.6. Der Luftwärmeübertrager wird parametrierung gemäß Tabelle 5.7. Es wird ein kleinerer Rohrdurchmesser und eine geringere Gesamtlänge definiert. Der Elektrowärmeübertrager ist gemäß Tabelle 4.9 und mit einer Länge von $L_E = 18$ m parametrierung.

Die Simulation des maximalen Lastfalls ergibt H₂-Temperaturverläufe an Austritt von Luftwärmeübertrager und Elektrowärmeübertrager gemäß Abbildung 5.33. Man erkennt, dass der Luftwärmeübertrager bereits nach der ersten Betankung auf seine minimale Temperatur abkühlt und nach der anschließenden Erwärmung durch die Umgebung bei der nächsten Betankung wieder auf die minimale Temperatur abfällt. Die H₂-Temperaturen am Austritt des Elektrowärmeübertragers fallen während jeder

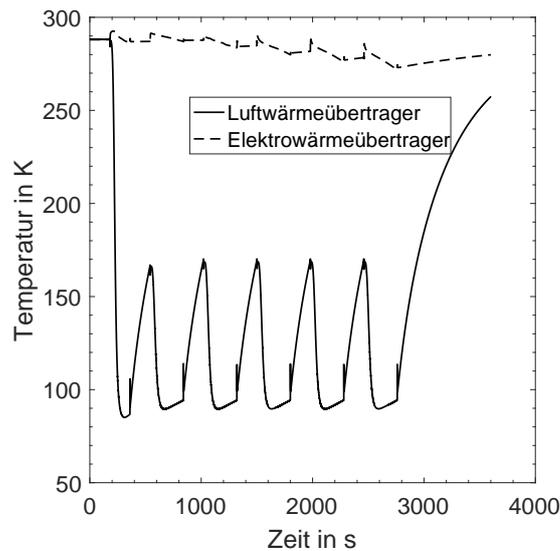


Abbildung 5.33: H_2 -Temperatur am Austritt des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers

Betankung leicht ab. Auch nach der sechsten Betankung sind die Austrittstemperaturen noch immer im zulässigen Bereich.

Die inneren Wärmeströme in beiden Wärmeübertragern zeigt Abbildung 5.34a. Man erkennt, dass durch die niedrigeren Massenströme die gesamte Wärmeleistung beider Komponenten nun bei ca. $\dot{Q}_i = 60 \text{ kW}$ liegt. In der Vorgängerversion wird hier ca. $\dot{Q}_i = 80 \text{ kW}$ benötigt. Weiter wird deutlich, dass außer bei der ersten Betankung, der Großteil des Wärmestroms aus dem Elektrowärmeübertrager bereitgestellt wird.

Die Verläufe von elektrischer Strombezug und abgegebenen Wärmestrom zeigt Abbildung 5.34b. Der Elektrowärmeübertrager ist auf eine maximale Heizleistung von $\dot{Q}_H = 20 \text{ kW}$ parametrisiert und man erkennt, dass diese Leistung zeitweise abgefragt wird. Über den Verlauf des maximalen Lastfalls wird der Elektrowärmeübertrager gut ausgelastet.

Bildet man das Integral über die abgegeben inneren Wärmeströme im Elektrowärmeübertrager und bezieht diese auf die betankte Masse ergibt sich ein spezifischer elektrischer Heizenergiebedarf von $0.46 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg } H_2)$. Dieser liegt nur geringfügig über dem Wert des bestehenden Anlagenkonzepts von $0.40 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg } H_2)$.

Da der maximale Lastfall an aktuellen Anlagen nur selten zu erwarten ist, wird die Simulation auch mit kleineren durchschnittlichen Betankungsmassen von $2.5 \text{ kg } H_2$ pro Betankung durchgeführt. Bei unveränderten Betriebsintervallen ergibt sich ein durchschnittlicher elektrischer Strombedarf von $0.20 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg } H_2)$.

Damit liegt der Stromverbrauch im maximalen Lastfall und im reduzierten Lastfall lediglich $0.06 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg } H_2)$ bzw. $0.07 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{kg } H_2)$ über dem der Vorgängerversion. In Verbindung mit den deutlich niedrigeren Investitionskosten des neuen Konzepts ist dieses wirtschaftlicher als das vorherige Konzept.

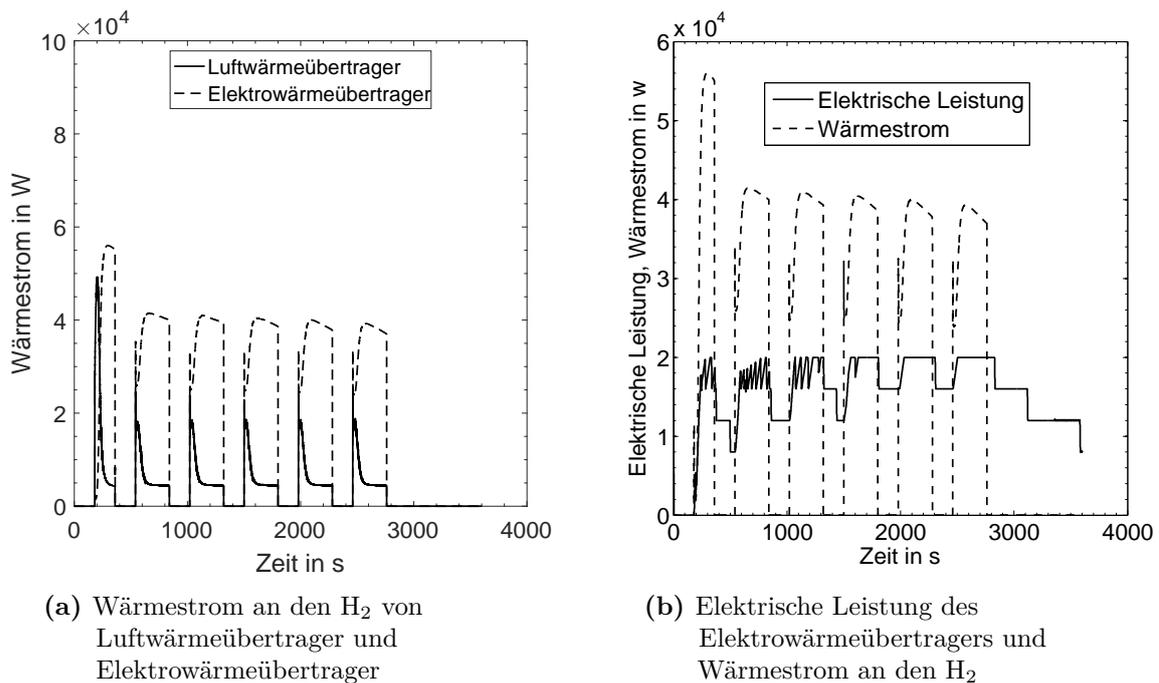


Abbildung 5.34: Simulationen zur Auslegung des Luftwärmeübertragers und Elektrowärmeübertragers

5.4.3 Überprüfung eines neues Zapfsäulenkonzepts

Bei einigen Anlagen der Vorgängerversion kann bei sehr hohen Außentemperaturen, zusätzlichen Zapfsäuleneinbauten oder nicht ausreichender Isolationsgüte die Abkühlung der Komponente Zapfsäule zu lange dauern. Dann wird am Austritt der Komponente der Zapfsäule die geforderte Zieltemperatur nicht schnell genug erreicht.

In der Konzeptphase der nächsten Tankstellengeneration wird daran gedacht, die gekühlte Zapfsäulenleitung bis zum Zapfsäulenaustritt zu verlängern. Die Zapfsäuleneinbauten werden nicht direkt in die gekühlte Leitung eingebaut. Stattdessen werden sie so positioniert, dass der H_2 nach Durchströmen aller Zapfsäuleneinbauten wieder in den verlängerten gekühlten Leitungsabschnitt der Zapfsäulenzuleitung eintritt. Abbildung 5.35 zeigt ein Schema und die Abbildung 5.36 zeigt die 3D-Darstellung einer möglichen Ausführung.

Man erhofft sich, dass die thermische Kapazität der gekühlten Leitung nach den Zapfsäulenkomponenten ausreicht, um die Zieltemperatur unter allen Betriebsbedingungen zu erreichen.

Mithilfe von Simulationen unter Betriebsbedingungen wird dieses Konzept thermodynamisch analysiert. Als Eingangssignale werden die realen Betankungsdaten aus Abbildung 5.5 herangezogen. Das Modell besteht aus dem Modellobjekt Zapfsäule und einer nachgeschalteten gekühlten Rohrleitung analog dem Modellobjekt Zapfsäulenzuleitung. Es werden zwei Modellfälle erstellt:

- Fall I: Zapfsäule mit nachgeschalteter gekühlter, isolierter Rohrleitung

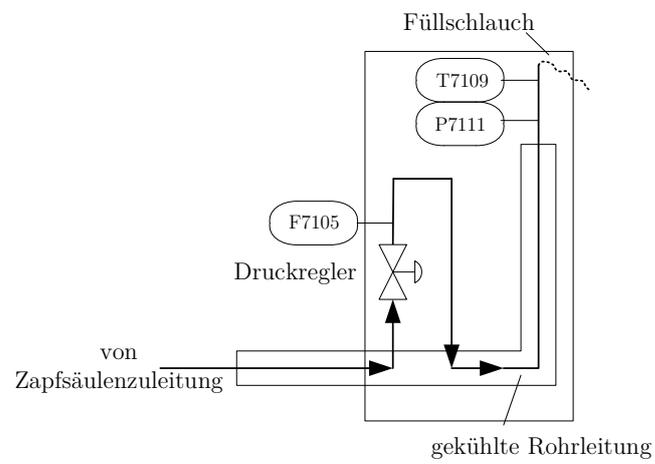


Abbildung 5.35: Schema eines neuen Konzepts für die Zapfsäule

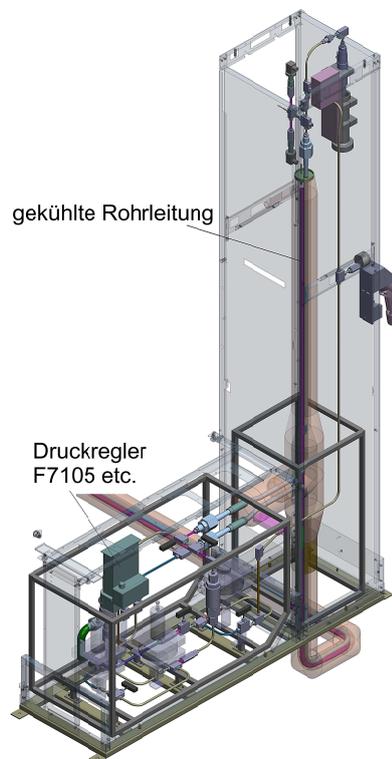


Abbildung 5.36: 3D-Darstellung eines neuen Konzepts für die Zapfsäule [86]

Tabelle 5.8: Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	3.5	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

Tabelle 5.9: Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	0.7	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	1	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.03	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0248	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

- Fall II: Zapfsäule mit nachgeschalteter ungekühlter, isolierter Rohrleitung.

Die Parametrierung der Zapfsäule wird gemäß Tabellen 5.8 und 5.9 angepasst.

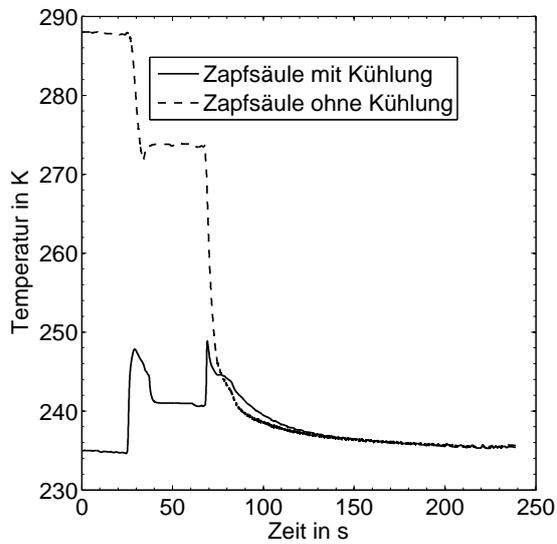
Die nachgeschaltete Rohrleitung wird für zwei verschiedenen konstruktive Ausführungen mit den Parametern aus Tabelle 5.10 bzw. 5.11 modelliert. Fall I ist dabei das neue Zapfsäulenkonzept mit einer gekühlten nachgeschalteten Rohrleitung. Fall II beschreibt eine dünnere, nicht gekühlte, Rohrleitung der Ausgangssituation. Die Diskretisierungszahl ist für beide Fälle trotz der kurzen Rohrlänge hoch gewählt, um die Temperaturverläufe in der Rohrwand genau auflösen zu können.

Tabelle 5.10: Fall I: Parametrierung der nachgeschalteten gekühlten, isolierten Rohrleitung

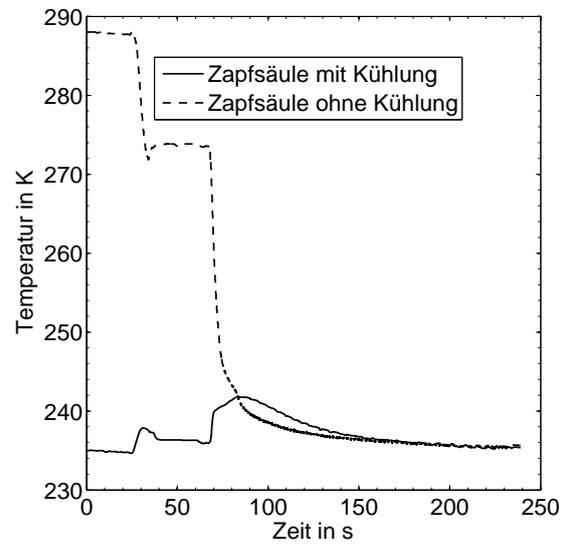
Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	2	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.0214	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.0124	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	6	-
WÜ-Koeffizient außen (auf Isolation)	α_a	6	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	Messwerte T5202/3/4	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.04	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.001	W/(m K)
max. abführbarer Wärmestrom (Kühlleistung)	\dot{Q}_C	100	W
Umgebungstemperatur	T_U	286	K

Tabelle 5.11: Fall II: Parametrierung der nachgeschalteten ungekühlten, isolierten Rohrleitung

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Rohrlänge	L	2	m
Anzahl axiale Diskretisierungen	N	5	-
Rohraußendurchmesser	d_a	0.00953	m
Rohrinnendurchmesser	d_i	0.00517	m
Anzahl radiale Diskretisierungen	K	5	-
WÜ-Koeffizient außen	α_a	15	W/(m ² K)
Anfangstemperatur Stahl	$T_S(0)$	288	K
Isolationsdicke	s_{Iso}	0.02	m
Wärmeleitfähigkeit Isolation	λ_{Iso}	0.5	W/(m K)
Umgebungstemperatur	T_U	288	K

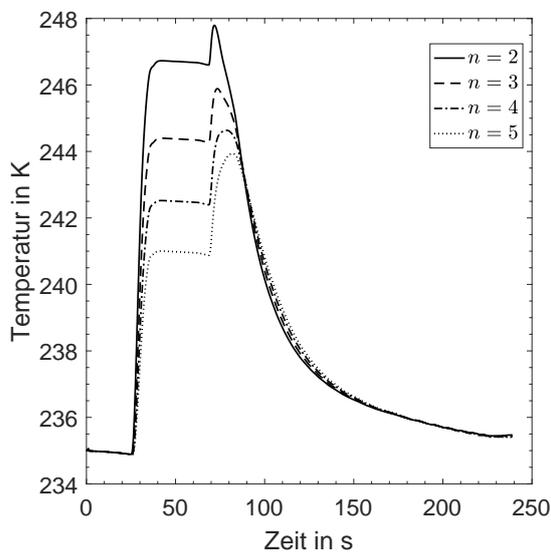


(a) Fall I und II: H₂-Temperatur am Austritt aus der nachgeschalteten Rohrleitung

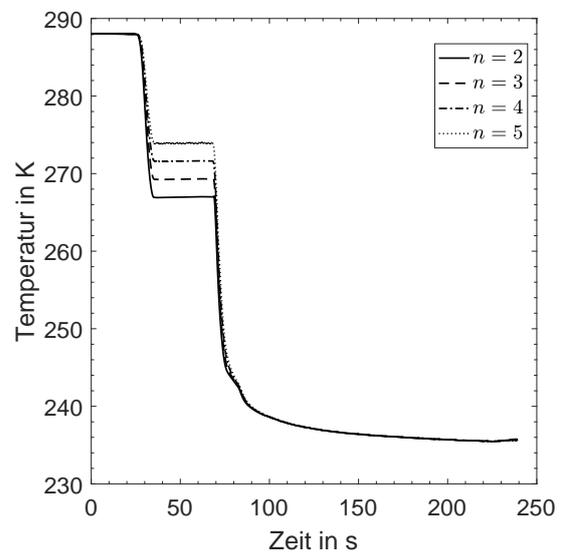


(b) Fall I und II: H₂-Temperatur am Austritt aus der verlängerten, nachgeschalteten Rohrleitung (5 m)

Abbildung 5.37: Simulation der Austrittstemperaturen aus der Zapfsäule



(a) Fall I: Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 2-5$ der nachgeschalteten Rohrleitung



(b) Fall II: Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 2-5$ der nachgeschalteten Rohrleitung

Abbildung 5.38: Simulation der äußeren Rohrwandtemperaturen in der nachgeschalteten Rohrleitung

Es ergibt sich am Austritt des nachgeschalteten Rohrstücks der Temperaturverlauf gemäß Abbildung 5.37a. Interessanterweise sinkt die H_2 -Temperatur in Fall I langsamer als in Fall II. Der Grund hierfür wird ersichtlich, wenn man die äußeren Rohrwandtemperaturen des gekühlten Rohrleitungsstück untersucht (Abbildung 5.38a). Der H_2 -Massenstrom erwärmt sich beim Durchströmen der Zapfsäulenkomponenten und gibt diese Wärme wieder an die Rohrleitung des nachgeschalteten Rohrstücks ab. In Fall II ist die nachgeschaltete Rohrleitung deutlich dünner und zudem auf höherem Temperaturniveau als der durchströmende H_2 . Diese Rohrleitung nimmt keine Wärme aus dem H_2 auf, sondern wird durch diesen kontinuierlich abgekühlt wie Abbildung 5.37b zeigt. Analysiert man eine weitere Verlängerung des gekühlten Rohrstücks auf 5 m anstatt der 2 m in Tabelle 5.10 verlangsamt die Abkühlungsgeschwindigkeit noch weiter (siehe Abbildung 5.38b). Eine Rohrleitungsverlängerung darüber hinaus ist aus konstruktiven Gesichtspunkten nicht angebracht.

Die vorstehenden Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die angedachte Ausführung gemäß Fall I unter den aufgeführten Parametern nicht zielführend ist. Die thermodynamische Simulationen hilft, wie hier gezeigt, bereits in der Entwicklung technische Konzepte zu überprüfen und gleichzeitig wertvolle Erkenntnisse über die Wechselwirkungen von Anlagenkomponenten zu gewinnen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Computermodell zur thermodynamischen Analyse einer H₂-Tankstelle mit Kryopumpentechnologie entwickelt und in Simulationen angewendet. Die einleitend formulierten Ziele:

- 1.) **Erstellung eines mathematischen Modells des Systems H₂-Tankstelle**
- 2.) **Validierung des Modells mit Messdaten**
- 3.) **Simulation und thermodynamische Analyse von Anlagenkonzepten**

werden erreicht.

In der thematischen Einordnung wird Wert darauf gelegt, die vorliegende Arbeit in den Kontext der aktuellen Entwicklungen in der H₂-Technologie zu setzen. Die grundsätzliche Herangehensweise im Rahmen des Modellierungszyklus wird anhand Literaturquellen erarbeitet und beschrieben. Aus der Vielzahl an Literatur zum Thema werden als besonders hilfreich bewertete Arbeiten hervorgehoben.

Im Kapitel über die theoretischen Grundlagen wird aufbauend auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Methodik der Massen- und Energiebilanzierung erläutert. Ebenso werden die thermischen und kalorischen Zustandsgrößen von Materie und deren Zusammenhänge untereinander beschrieben.

Es wird die aktuelle Zustandsgleichung nach Leachman zur Berechnung der Zustandsgrößen von p-H₂ und n-H₂ vorgestellt. Dessen Veröffentlichung wird um dort nicht angegebene Gleichungen ergänzt und in ein Matlab-Simulink-Programm überführt. Die damit durchgeführten Berechnungen werden anhand einer Referenzquelle auf Richtigkeit überprüft. Weiter wird eine Lösung gefunden, wie die Zustandsberechnung numerisch effizient in das Gesamtmodell integriert werden kann.

Es werden alle weiteren im Modell vorkommenden Stoffwerte und Kenngrößen von H₂ erläutert und als Rechenvorschrift oder Wertetabelle in das Modell eingebaut. Dabei müssen insbesondere die hohen Druckbereiche, aber auch die tiefen Temperaturbereiche berücksichtigt werden und entsprechende Literaturdaten gefunden werden.

Schließlich werden die analytischen und numerischen Berechnungswege für Wärmeübertragungsprobleme zusammenfassend beschrieben bevor sie in das mathematische Modell überführt werden.

Die Modellbildung beginnt mit der Beschreibung der zu modellierenden Anlagentechnik und deren Betriebsweise. Mit Hilfe einschränkender und vereinfachender Annahmen sowohl für das Gesamtsystem als auch für die einzelnen Komponenten werden die Modellobjekte mathematisch beschrieben und in einem Gesamtmodell miteinander in Bezug gesetzt.

Es wird darauf geachtet, dass die Modellobjekte, wo notwendig, einfach parametrierbar sind, so dass diese zur Simulation verschiedener Anlagenkonfigurationen herangezogen werden können. Die Höhe des Detaillierungsgrads und der Modellierungsaufwand des

betreffenden Modellobjekts richten sich dabei danach, wie wichtig das Objekt für die Bearbeitung der Simulationsaufgabe ist.

Die modellierten Matlab-Simulink-Blöcke mit der Zustandsgrößen- und Stoffwertberechnung, den Rohrleitungsvarianten und den Komponenten werden in benutzerdefinierten Matlab-Simulink-Bibliotheken abgelegt. Unter Nutzung dieser Bibliotheken wird das Gesamtmodell zusammengesetzt.

Die Validierung erfolgt an ausgewählten Modellobjekten, wobei auf Messdaten aus selbst erstellten und bereits vorhandenen Testreihen an einer Versuchstankstelle der Linde AG zurückgegriffen werden kann. Diese Datensätze sind unter realen Betriebsbedingungen aufgenommen und decken den gesamten modellierten Druck-, Temperatur- und Massenstrombereich ab.

Das wichtigste Modellobjekt ist das Rohrleitungsmodell, da die Rohrleitungen im realen System den größten Einfluss auf die H₂-Temperatur haben. Zudem bildet das Rohrleitungsmodell die Grundlage für die Modellierung von weiteren Komponenten wie Elektrowärmeübertrager und Zapfsäulenzuleitung. Es kann für die Rohrleitung nachgewiesen werden, dass die Simulationsergebnisse gut mit den Messergebnissen übereinstimmen.

Wo notwendig, werden Modellparameter an die Messreihen angepasst. Einige Komponenten sind physikalisch stärker vereinfacht, so dass die Parametrierung nur für das real ausgemessene Bauteil als gültig angesehen werden darf.

Auch für das Gesamtsystem liegen Messreihen vor, so dass das komplexe Zusammenspiel der Komponenten im Modell validiert werden kann. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationen und Messungen. Es wird jedoch auch klar, dass die Messreihen nicht alle relevanten Stellen der Anlage sensorisch erfassen und daher eine sinnvolle Parametrierung an diesen Stellen im Modell vorgenommen werden muss, ohne die realen Verhältnisse zu kennen.

Schließlich findet das Modell seine Anwendung in den Entwicklungsarbeiten zur aktuellen Generation der H₂-Tankstelle mit Kryopumpentechnologie der Linde AG. Aufbauend auf den in Prototyp- und Demonstrationsanlagen gewonnen Erkenntnissen wird ein neues Anlagenkonzept entworfen. Dieses sieht insbesondere ein neuartiges Verfahren zur Mischung von zwei unterschiedlich temperierten H₂-Massenströmen auf eine bestimmte Zieltemperatur vor.

Anhand von Simulationen wird dieses Konzept hinsichtlich thermodynamischer und verfahrenstechnischer Machbarkeit untersucht. Weiter werden mögliche technische Varianten des Konzepts überprüft. Nach Festlegung auf eine Variante wird diese mithilfe von Simulationen ausgelegt und der Bedarf an elektrischer Energie bestimmt. Dabei werden unterschiedliche Lastfälle wie der maximale Auslegungsfall und die im Betrieb zu erwartende Auslastung berücksichtigt.

Zur Erhöhung des Prozessverständnisses aber auch als Grundlage für weitere Auslegungsberechnungen erfolgt zudem eine thermodynamische Analyse des Teststands unter realen Betriebsbedingungen. Es werden z. B. die zeitlichen Verläufe der Temperaturen,

Dichten und spezifischen Wärmekapazitäten an bestimmten Stellen im System berechnet. Auch Stoffwertänderungen aufgrund der hohen Druck- und Temperaturänderungen werden anschaulich dargestellt.

Abschließend wird das Modell zur Überprüfung eines neuen Anlagenkonzepts aus dem nächsten Entwicklungsschritt der H₂-Tankstelle herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, dass das vorgeschlagene Konzept eine aus thermodynamischer Sicht sinnvolle Alternative zum bestehenden System ist.

A Zustandsgleichung nach Leachman

A.1 Parameter

Tabelle A.1: Eigenschaften von p-H₂ und n-H₂ am kritischen Punkt und am Tripelpunkt [52]

	Temperatur in K	Druck in MPa	Dichte in mol/dm ³
p-H ₂			
Kritischer Punkt	32.938	1.285 8	15.538
Tripelpunkt	13.803 3	0.007 041	38.185
n-H ₂			
Kritischer Punkt	33.145	1.296 4	15.508
Tripelpunkt	13.957	0.007 36	38.2

Tabelle A.2: Parameter und Koeffizienten zur Berechnung von α^{id} nach Gleichung (2.70) für p-H₂ ($n = 9$) und n-H₂ ($n = 7$) [52]

	p-H ₂		n-H ₂	
k	a_k	b_k	a_k	b_k
1	-1.448 589 113 4	-	-1.457 985 647 5	-
2	1.884 521 239	-	1.888 076 782	-
3	4.302 56	-15.149 675 147 2	1.616	-16.020 515 914 9
4	13.028 9	-25.092 598 214 8	-0.411 7	-22.658 017 800 6
5	-47.736 5	-29.473 556 378 7	-0.792	-60.009 051 138 9
6	50.001 3	-35.405 914 141 7	0.758	-74.943 430 381 7
7	-18.626 1	-40.724 998 482	1.217	-206.939 206 516 8
8	0.993 973	-163.792 579 998 8	-	-
9	0.536 078	-309.217 317 384 2	-	-

Tabelle A.3: Parameter und Koeffizienten zur Berechnung von α^r nach Gleichung (2.71) für p-H₂ und n-H₂ [52]

i	p-H ₂				n-H ₂			
	N_i	t_i	d_i	p_i	N_i	t_i	d_i	p_i
1	-7.3375	0.6855	1	0	-6.93643	0.6844	1	0
2	0.01	1	4	0	0.01	1	4	0
3	2.60375	1	1	0	2.1101	0.989	1	0
4	4.66279	0.489	1	0	4.52059	0.489	1	0
5	0.68239	0.774	2	0	0.732564	0.803	2	0
6	-1.47078	1.133	2	0	-1.34086	1.1444	2	0
7	0.135801	1.386	3	0	0.130985	1.409	3	0
8	-1.05327	1.619	1	1	-0.777414	1.754	1	1
9	0.328239	1.162	3	1	0.351944	1.311	3	1
10	-0.0577833	3.96	2	-	-0.0211716	4.187	2	-
11	0.0449743	5.276	1	-	0.0226312	5.646	1	-
12	0.0703464	0.99	3	-	0.032187	0.791	3	-
13	-0.0401766	6.791	1	-	-0.0231752	7.249	1	-
14	0.119510	3.19	1	-	0.0557346	2.986	1	-

Tabelle A.4: Weitere Parameter zur Berechnung von α^r nach Gleichung (2.71) für p-H₂ und n-H₂ [52]

i	φ_i	β_i	γ_i	D_i
p-H ₂				
10	-1.7437	-0.194	0.8048	1.5487
11	-0.5516	-0.2019	1.5248	0.1785
12	-0.0634	-0.0301	0.6648	1.28
13	-2.1341	-0.2383	0.6832	0.6319
14	-1.777	-0.3253	1.493	1.7104
n-H ₂				
10	-1.685	-0.171	0.7164	1.506
11	-0.489	-0.2245	1.3444	0.156
12	-0.103	-0.1304	1.4517	1.736
13	-2.506	-0.2785	0.7204	0.67
14	-1.607	-0.3967	1.5445	1.662

A.2 Ableitungen

Ableitung des Idealanteil α^{id} nach Gleichung (2.70):

$$\alpha^{id} = \ln \delta + 1.5 \ln \tau + a_1 + a_2 \tau + \sum_{k=3}^N a_k \ln [1 - \exp(b_k \tau)]$$

Erste Ableitung des fünften Terms in Gleichung (2.70):

$$a_k \left[\frac{1}{1 - \exp(b_k \tau)} (-b_k \exp(b_k \tau)) \right] \quad (\text{A.1})$$

Ergebnis:

$$\frac{d\alpha^{id}}{d\tau} = 1.5\tau^{-1} + a_2 - \sum_{k=3}^N a_k b_k \frac{\exp(b_k \tau)}{1 - \exp(b_k \tau)} \quad (\text{A.2})$$

Zweite Ableitung des fünften Terms in Gleichung (2.70) mit Quotientenregel:

$$\begin{aligned} & a_k b_k \frac{-b_k \exp(b_k \tau) [1 - \exp(b_k \tau)] + \exp(b_k \tau) [-b_k \exp(b_k \tau)]}{[1 - \exp(b_k \tau)]^2} \\ &= a_k b_k \frac{-b_k \exp(b_k \tau) + b_k \exp(2b_k \tau) - b_k \exp(2b_k \tau)}{[1 - \exp(b_k \tau)]^2} \\ &= a_k b_k^2 \frac{-\exp(b_k \tau)}{[1 - \exp(b_k \tau)]^2} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Ergebnis:

$$\frac{d^2 \alpha^{id}}{d\tau^2} = -1.5\tau^{-2} - \sum_{k=3}^N a_k b_k^2 \frac{\exp(b_k \tau)}{[1 - \exp(b_k \tau)]^2} \quad (\text{A.4})$$

Ableitung des residualen Anteils α^r nach Gleichung (2.71):

Dritter Term in Gleichung (2.71):

$$N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \quad (\text{A.5})$$

Erste Ableitung des dritten Terms nach τ mit Kettenregel und Produktregel::

$$\begin{aligned} & N_i \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \\ &+ N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] (2\beta_i \tau - 2\gamma_i \beta_i) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Ergebnis:

$$\frac{d\alpha^r}{d\tau} = \sum_{i=1}^7 N \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} + \sum_{i=8}^9 N \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \exp(-\delta^{p_i}) \quad (\text{A.7})$$

$$+ \sum_{i=10}^{14} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \quad (\text{A.8})$$

$$\cdot \left[\frac{t_i}{\tau} + 2\beta_i \tau - 2\gamma_i \beta_i \right] \quad (\text{A.9})$$

Zweite Ableitung des dritten Terms mit Produktregel:

$$\begin{aligned} & N_i \delta^{d_i} t_i \tau^{t_i-1} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \left(\frac{t_i}{\tau} + 2\beta_i \tau - 2\gamma_i \beta_i \right) \\ & + N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] (2\beta_i \tau - 2\gamma_i \beta_i) \\ & \left(\frac{t_i}{\tau} + 2\beta_i \tau - 2\gamma_i \beta_i \right) + N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \\ & \cdot \left(\frac{-t_i}{\tau^2} + 2\beta_i \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

vereinfachen zu

$$\begin{aligned} & N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \left(\frac{t_i^2}{\tau^2} + 2\beta_i t_i - \frac{2\gamma_i \beta_i t_i}{\tau} \right) \\ & + N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \\ & \cdot \left(2\beta_i t_i + 4\beta_i^2 \tau^2 - 4\beta_i^2 \tau \gamma_i - \frac{2\gamma_i \beta_i t_i}{\tau} - 4\gamma_i \beta_i^2 \tau + 4\gamma_i^2 \beta_i^2 \right) \\ & + N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \\ & \cdot \left(-\frac{t_i}{\tau^2} + 2\beta_i \right) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} & N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \\ & \cdot \left(\frac{t_i^2}{\tau^2} + 4\beta_i t_i + 4\beta_i^2 \tau^2 - 8\beta_i^2 \tau \gamma_i - \frac{4t_i \beta_i \gamma_i}{\tau} + 4\gamma_i^2 \beta_i^2 - \frac{t_i}{\tau^2} + 2\beta_i \right) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Ergebnis:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\alpha^r}{d\tau^2} &= \sum_{i=1}^7 N \delta^{d_i} (t_i^2 - t_i) \tau^{t_i-2} + \sum_{i=8}^9 N \delta^{d_i} (t_i^2 - t_i) \tau^{t_i-2} \exp(-\delta^{p_i}) + \\
&\sum_{i=10}^{14} \left(N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[\varphi_i (\delta - D_i)^2 + \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \right. \\
&\cdot \left. \left(\frac{t_i}{\tau} + 2\beta_i (\tau - \gamma_i)^2 - \frac{t_i}{\tau^2 + 2\beta_i} \right) \right)
\end{aligned} \tag{A.13}$$

B Bewertung des Einflusses der Wärmestrahlung

Auf die theoretischen Hintergründe der Wärmestrahlung soll in dieser Arbeit nicht detailliert eingegangen werden. Stattdessen wird auf die einschlägige Literatur wie zum Beispiel [27, 71, 31] verwiesen. Zwar hat die Wärmestrahlung in vielen kryogenen Prozessen einen bedeutenden Einfluss, jedoch liegt sie im vorliegenden Fall um Größenordnungen unterhalb der Wärmeströme, die durch Wärmeleitung und Konvektion verursacht werden. Für die weiteren Berechnungen kann die Wärmestrahlung vernachlässigt werden, wie die folgenden Berechnungen belegen.

Der über thermische Strahlung abgegebene Wärmestrom eines Körpers mit der Oberfläche A und der Emissivität ϵ der Oberfläche A berechnet sich nach [31]:

$$\dot{Q} = \epsilon \sigma A T^4. \quad (\text{B.1})$$

Die Stefan-Boltzmann-Konstante σ beträgt

$$\sigma = 56.69 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}.$$

Beispielhaft soll der Einfluss der Wärmestrahlung auf ein 77 K kaltes Rohr mit Außendurchmesser 0.0214 m und einer Länge von 1 m berechnet werden. Die Emissivität ϵ einer Edelstahloberfläche bei dieser Temperatur beträgt $\epsilon = 0.34$ [31].

$$\dot{Q} = 0.34 \cdot 56.69 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot 0.0214 \text{ m} \cdot 1 \text{ m} \cdot \pi \cdot (77 \text{ K})^4 = 0.46 \text{ W}. \quad (\text{B.2})$$

Vergleicht man dies z. B. mit der kurzzeitigen Wärmeübertragungsleistung von insgesamt ca. $\dot{Q}_i = 80 \text{ kW}$, die die beiden Wärmeübertrager im warmen Strang der H_2 -Tankstelle übertragen, wird deutlich, dass die Wärmestrahlung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamtenergiebilanz hat.

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung von Fundamentalgleichungen, abgeleiteten Zustandsgrößen und Maxwell-Beziehungen [50]	23
2.2	Gleichgewichts-Gemisch von p-H ₂ und o-H ₂ [65]	35
2.3	Charakteristische Stoffkonstanten von n-H ₂ [14, 52]	40
3.1	Technische Randbedingungen der Betankung nach SAE J2601 [7]	59
3.2	Leistungsparameter von H ₂ -Tankstellen gemäß H ₂ M-Definition [74]	59
3.3	Übersicht über die Modellobjekte	61
3.4	Gültigkeitsbereich des Modells	63
3.5	Berechnete Zustandsgrößen und Stoffwerte des H ₂	63
3.6	Stoffwerte der weiteren Stoffe	64
4.1	Fall I: Parameter für die analytische Berechnung der Wärmeleitung einer ebenen Wand als Annäherung für eine kleine Rohrwanddicke im Vergleich zum Rohrdurchmesser	92
4.2	Fall I: Parametrierung der Rohrleitung für die numerische Berechnung	93
4.3	Fall II: Parameter für die analytische Berechnung der Wärmeleitung einer ebenen Wand als Annäherung für eine große Rohrwanddicke im Vergleich zum Rohrdurchmesser	93
4.4	Fall II: Parametrierung der Rohrleitung für die numerische Berechnung	94
4.5	Tabelle Übersicht Messsensorik	95
4.6	Parametrierung der isolierten Rohrleitung A für die Validierung	98
4.7	Angepasste Parametrierung der isolierten Rohrleitung für die Validierung	102
4.8	Parametrierung des Luftwärmeübertragers für die Validierung	103
4.9	Parametrierung des Elektrowärmeübertragers für die Validierung	106
4.10	Parametrierung der Zapfsäulenzuleitung	108
4.11	Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule für die Validierung	109
4.12	Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule für die Validierung	109
4.13	Parametrierung der Anfangstemperaturen der Zapfsäulenzuleitung	109
5.1	Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert	129
5.2	Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert	129
5.3	Parametrierung der Nachkühlung	133
5.4	Parametrierung der angepassten Zapfsäulenzuleitung	135
5.5	Parametrierung der Nachkühlung mit praktikablen Geometrien	136
5.6	Parametrierung der Rohrleitung A im neuen Konzept	151
5.7	Parametrierung des Luftwärmeübertragers im neuen Konzept	151

5.8	Parametrierung des ersten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert	155
5.9	Parametrierung des zweiten Rohrleitungsteils in der Zapfsäule, verkürzt und isoliert	155
5.10	Fall I: Parametrierung der nachgeschalteten gekühlten, isolierten Rohrleitung	156
5.11	Fall II: Parametrierung der nachgeschalteten ungekühlten, isolierten Rohrleitung	156
A.1	Eigenschaften von p-H ₂ und n-H ₂ am kritischen Punkt und am Tripelpunkt [52]	163
A.2	Parameter und Koeffizienten zur Berechnung von α^{id} nach Gleichung (2.70) für p-H ₂ ($n = 9$) und n-H ₂ ($n = 7$) [52]	163
A.3	Parameter und Koeffizienten zur Berechnung von α^r nach Gleichung (2.71) für p-H ₂ und n-H ₂ [52]	164
A.4	Weitere Parameter zur Berechnung von α^r nach Gleichung (2.71) für p-H ₂ und n-H ₂ [52]	164

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der H ₂ -Infrastruktur (ohne zentrale H ₂ -Erzeugung) [3]	2
1.2	Verallgemeinertes Schema der Hauptkomponenten einer H ₂ -Tankstelle .	2
1.3	Studie einer H ₂ -Tankstelle für 60 Busse mit Flüssigwasserstoffversorgung (linke Darstellung) oder Vor-Ort-Elektrolyse (rechte Darstellung) [4] . .	4
1.4	Übersicht der wichtigsten H ₂ -Initiativen weltweit [5]	4
1.5	Typische Aufteilungen der Investitions- und Betriebskosten einer H ₂ -Tankstelle mit Kryopumpentechnologie [8]	7
1.6	Arbeitsschritte des Modellierungszyklus nach [10] mit Beschreibung und Kapitelverweis	8
2.1	Offenes instationäres Einkomponentensystem mit Wärme- und Arbeitszufuhr sowie Stoffzufuhr und -abfuhr	17
2.2	Vergleich der eigenen Dichteberechnungen nach PR-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken	28
2.3	Vergleich der eigenen Dichteberechnungen nach L-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken	32
2.4	Vergleich der eigenen Berechnungen der spezifischen Enthalpie nach L-ZGL mit der NIST-Referenz [58] bei verschiedenen Drücken	33
2.5	Realgasfaktor von p-H ₂ bei verschiedenen Temperaturen	34
2.6	Berechnungen mit L-ZGL	36
2.7	Stoffwerte aus NIST-Referenz [58]	36
2.8	Stoffwerte aus NIST-Datenbank [58]	38
2.9	Wärmeleitfähigkeiten aus NIST-Datenbank [58]	40
2.10	Veranschaulichung der Wärmestromdichte im zweidimensionalen Koordinatensystem; angelehnt an [71]	42
2.11	Veranschaulichung des Temperaturverlaufs in Platte und Zylinder; angelehnt an [27]	43
2.12	Vergleich des Temperaturverlaufs in verschiedenen Volumenkörpern ; angelehnt an [27]	44
2.13	Diskretisierte Wand mit Kontrollvolumen, Temperaturknoten und Energiebilanzen; angelehnt an [21]	48
2.14	Temperaturfeld in der ebenen Wand mit Außenbedingungen [71]	52
3.1	3-D Grafik des Anlagenaufbaus [73]	56
3.2	Schema des Standard-Aufbaus einer H ₂ -Tankstelle mit Kryopumpentechnologie	57
3.3	Benutzerdefinierte Matlab-Simulink-Bibliothek „Zustandsberechnung und Stoffwerte“	65
3.4	Kontrollraum über ein Rohrleitungssegment der Länge l	66
3.5	Diskretisierung der Rohrleitung	67
3.6	Diskretisierung der unisolierten Rohrleitungswand in 5 Elemente	71

3.7	Diskretisierung der isolierten Rohrleitung	73
3.8	Diskretisierung der isolierten Rohrleitungswand in 6 Elemente	74
3.9	Benutzerdefinierte Matlab-Simulink-Bibliothek „Rohrleitungen“	75
3.10	Programmablaufplan	76
3.11	Modellobjekt Rohrleitung	76
3.12	Modellobjekt Kryotank	77
3.13	Modellobjekt Kryopumpe	78
3.14	Modellobjekt Kryopumpe	79
3.15	Modellobjekt Luftwärmeübertrager	80
3.16	Modellobjekt Elektrowärmeübertrager	81
3.17	Diskretisierung der Rohrleitungswand mit Aluminiumwandung	81
3.18	Schema der geregelten Mischstrecke	83
3.19	Modellobjekt geregelte Mischstrecke	83
3.20	Eingabeparameter, Signale und Zustandsgrößen der Modellobjekte Massenstromaufteilung und -mischung	84
3.21	3D-Darstellung der Zapfsäulenzuleitung [80]	85
3.22	Diskretisierung der Rohrleitungswand mit Kühlung und Isolation	86
3.23	3D-Darstellung der Zapfsäule [81]	87
3.24	Schema der Zapfsäule	88
3.25	Modells des Gesamtsystems (Ausschnitt) in Matlab-Simulink aufgebaut mit Modellobjekten	90
4.1	Vergleich von analytischer und numerischer Berechnung der Rohrwandaußentemperaturen	94
4.2	H ₂ -Zentrum der Linde AG mit H ₂ -Fahrzeugen [82]	95
4.3	Schematische Darstellung des Teststands	96
4.4	Aufbau des Teststands zur Validierung des Modellobjekts Rohrleitung	97
4.5	Temperaturmessstelle T5303 des Teststandes	98
4.6	Radiale und axiale Diskretisierung des Modellobjekts Rohrleitung	99
4.7	Validierung des Modellobjekts Rohrleitung	100
4.8	Vergleich der simulierten Temperatur an der äußeren Rohrwand mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T5303, Parameter aus Tabelle 4.7	101
4.9	Axiale Diskretisierung des Modellobjekts Luftwärmeübertrager	104
4.10	Validierung des Modellobjekts Luftwärmeübertrager	105
4.11	Validierung des Modellobjekts Elektrowärmeübertrager	105
4.12	Vergleich der simulierten Temperatur an der äußeren Rohrwand mit den Messwerten an der Temperaturmessstelle T5304	107
4.13	Validierung der Modellobjekte Zapfsäulenzuleitung und Zapfsäule	110
4.14	Vergleich der simulierten H ₂ -Temperatur mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T7109, Parameter aus Tabellen 4.10 bis 4.13	111
4.15	Vergleich der simulierten, verzögerten H ₂ -Temperatur mit den Messwerten der Temperaturmessstelle T7109, Parameter aus Tabellen 4.10 bis 4.13	111
4.16	Validierung des Gesamtmodells	113

4.17	Validierung des Gesamtmodells mit Messdaten einer vollständigen Betankung	114
4.18	Validierung des Gesamtmodells bei Unterschreiten der Zieltemperatur .	115
4.19	Unterschreiten der Zieltemperatur: Vergleich simulierte H ₂ -Temperatur und Messung T7109	115
4.20	Validierung des Gesamtmodells bei Nicht-Einhalten der Zeitvorgabe . .	116
4.21	Nicht-Einhalten der Zeitvorgabe: Vergleich simulierte H ₂ -Temperatur und Messung T7109	117
5.1	TMS in der Ausgangssituation [83]	120
5.2	TMS in der Ausgangssituation [84]	120
5.3	TMS im Mischkonzept [85]	121
5.4	Schematische Darstellung des Mischkonzepts	122
5.5	Eingangssignale Druck und Massenstrom für die Simulation des Mischkonzepts	123
5.6	Simulierte H ₂ -Temperaturen	124
5.7	Simulierte Massenströme	125
5.8	Simulierte H ₂ -Temperaturen	125
5.9	Simulierte H ₂ -Temperaturen	126
5.10	Fall II: Äußere Rohrwandtemperaturen in den diskretisierten Elementen $n = 1$, $n = 8$ und $n = 15$ der Zapfsäulenzuleitung (20 m)	127
5.11	Simulierte H ₂ -Temperaturen am Austritt der Zapfsäule	128
5.12	Analyse einer Zapfsäulenzuleitung (20 m) ohne thermische Vorkonditionierung	131
5.13	H ₂ -Temperatur an der Mischstelle sowie am Austritt nach 20 m Zapfsäulenzuleitung bei zu kalter Vorkonditionierung	132
5.14	H ₂ -Temperatur am Austritt des Nachkühlers mit 15 m bzw. 30 m Länge	133
5.15	Thermodynamische Analyse des Nachkühlers	134
5.16	Thermodynamische Analyse eines Nachkühlers mit praktikablen geometrischen Daten	135
5.17	Eingangssignale für die Simulationen zur Auslegung des Luftwärmeübertrager und des Elektrowärmeübertragers für maximalen Lastfall	137
5.18	Simulationsergebnisse für Fall I	138
5.19	Simulationsergebnisse für Fall I	139
5.20	Simulationsergebnisse für Fall II	140
5.21	Simulationsergebnisse für Fall II	140
5.22	Simulationsergebnisse für Fall III	141
5.23	Simulationsergebnisse für Fall III	142
5.24	Eingangssignale für die Simulationen zur Berechnung des Strombedarfs des Elektrowärmeübertragers für mittleren Lastfall	142
5.25	Simulationsergebnisse für Fall III für mittleren Lastfall	143
5.26	Schematische Darstellung des Teststands	144
5.27	Thermodynamische Größen im Verlauf einer Betankung	145
5.28	Stoffwerte im Verlauf einer Betankung	146

5.29	Thermodynamische Größen im Verlauf einer Betankung	146
5.30	Temperaturverläufe im maximalen Lastfall	147
5.31	Schematische Darstellung einer neuen Anlagenkonfiguration	149
5.32	Eingangssignale für die Simulationen zur Auslegung von Luftwärmeübertragers und Elektrowärmeübertrager für maximalen Lastfall	150
5.33	H ₂ -Temperatur am Austritt des Luftwärmeübertragers und des Elektrowärmeübertragers	152
5.34	Simulationen zur Auslegung des Luftwärmeübertragers und Elektrowärmeübertragers	153
5.35	Schema eines neuen Konzepts für die Zapfsäule	154
5.36	3D-Darstellung eines neuen Konzepts für die Zapfsäule [86]	154
5.37	Simulation der Austrittstemperaturen aus der Zapfsäule	157
5.38	Simulation der äußeren Rohrwandtemperaturen in der nachgeschalteten Rohrleitung	157

Literaturverzeichnis

- [1] HIL SPIEGEL ONLINE: *Alternative Antriebe: BMW stellt Wasserstoff-Testflotte ein.* <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/alternative-antriebe-bmw-stellt-wasserstoff-testflotte-ein-a-665549.html>, 07.12.2009, Zugriff am 21.08.2014.
- [2] SAH - ZEIT ONLINE: *Toyota will ab 2015 Brennstoffzellen-Autos verkaufen.* <http://www.zeit.de/mobilitaet/2014-06/toyota-brennstoffzellen-auto-elektromobilitaet>, 25.06.2014, Zugriff am 22.08.2014.
- [3] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial.* Pullach, 2013.
- [4] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial.* Pullach, 2015.
- [5] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial.* Pullach, 2013.
- [6] HANS-JOACHIM BUNGARTZ, MARTIN BUCHHOLZ, DIRK PFLÜGER und STEFAN ZIMMER: *Modellbildung und Simulation: Eine anwendungsorientierte Einführung.* Modellbildung und Simulation, 2009.
- [7] SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS: *Technical Information Report - Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydroge Surface Vehciles.* Technischer Bericht TIR J 2601, Society of Automotive Engineers, 2010.
- [8] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Interne Berechnungen.* Pullach, 2014.
- [9] KLAUS EHRENSPIEL, ALFONS KIEWERT, UDO LINDEMANN und MARKUS MÖRTL: *Kostengünstig Entwickeln und Konstruieren: Kostenmanagement bei der integrierten Produktentwicklung.* Kostengünstig Entwickeln und Konstruieren, 2014.
- [10] JOHN INGHAM: *Chemical engineering dynamics.* Wiley-VCH and John J. Wiley, Weinheim and Chichester, 3 Auflage, 2007.
- [11] ROGER G. E. FRANKS: *Mathematical Modeling in Chemical Engineering.* John Wiley & Sons, INC., New York and London and Sydney, 1967.
- [12] MICHAEL BALL und MARTIN WIETSCHEL (Herausgeber): *The hydrogen economy: Opportunities and challenges.* Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1 Auflage, 2010.
- [13] JOHANNES TÖPLER und JOCHEN LEHMANN (Herausgeber): *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg and s.l, 2014.
- [14] MANFRED KLELL: *Thermodynamik des Wasserstoffs: Erzeugung, Speicherung und Verbrennung.* Dissertation, Technische Universtität Graz, 2010.

- [15] ROBERT EDWARDS, JEAN-FRANÇOIS LARIVÉ, DAVID RICKEARD, HEATHER HAMJE, SIMON GODWIN, HEINZ HASS, ALOIS KRASENBRINK, LAURA LONZA, HEIKO MAAS, ROBIN NELSON und KENNETH D. ROSE: *Well-to-wheels report version 4.a: JEC well-to-wheels analysis : well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context*, Band 26236 der Reihe *EUR, Scientific and technical research series*. Publications Office, Luxembourg, 2014.
- [16] MCKINSEY & COMPANY: *Ein Portfolio von Antriebssystemen für Europa: Eine faktenbasierte Analyse*. n. a., n. a., 2010.
- [17] ROGER G. E. FRANKS: *Modeling and simulation in chemical engineering*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [18] D. M. HIMMELBLAU und K. B. BISCHOFF: *Process Analysis and Simulation-Deterministic Systems*. John Wiley & Sons Inc., New York and London and Sydney, 1968.
- [19] FRANK HAUSSEER und JURIJ F. LUČKO: *Mathematische Modellierung mit MATLAB: Eine praxisorientierte Einführung*. Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg, 2011.
- [20] ISMAIL TOSUN: *Modeling in transport phenomena: A conceptual approach*. Elsevier, Amsterdam [etc.], 2 Auflage, 2007.
- [21] GREGORY NELLIS und SANFORD A. KLEIN: *Heat transfer*. Cambridge University Press, Cambridge and New York, 2009.
- [22] CLAUDIUS DIETER MUNZ und THOMAS WESTERMANN: *Numerische Behandlung gewöhnlicher und partieller Differenzialgleichungen: Ein interaktives Lehrbuch für Ingenieure ; [mit CD-ROM]*. Springer, Berlin and Heidelberg, 2 Auflage, 2009.
- [23] WOLF DIETER PIETRUSZKA: *MATLAB in der Ingenieurpraxis: Modellbildung, Berechnung und Simulation : mit 18 Tabellen und zahlreichen Beispielen*. Teubner, Stuttgart and Leipzig and Wiesbaden, 1 Auflage, 2005.
- [24] HANS DIETER BAEHR und STEPHAN KABELAC: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer, Berlin and Heidelberg, 14 Auflage, 2009.
- [25] FRANK P. INCROPERA und DAVID B. DEWITT: *Fundamentals of heat and mass transfer*. Wiley and John Wiley [distributor], Hoboken and N.J and Chichester, 6 Auflage, 2006.
- [26] R. BYRON BIRD, WARREN E. STEWART und EDWIN N. LIGHTFOOT: *Transport phenomena*. J. Wiley, New York, 2 Auflage, 2002.
- [27] HANS DIETER BAEHR und KARL STEPHAN: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, Berlin and Heidelberg, 6 Auflage, 2008.
- [28] H. S. CARSLAW und J. C. JAEGER: *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press and Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire] and New York, 2 Auflage, 1986, c1959.

- [29] SUHAS V. PATANKAR: *Numerical heat transfer and fluid flow*. Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Hemisphere Pub. Corp. and McGraw-Hill, Washington and New York, 1980.
- [30] J. G. WEISEND: *Handbook of cryogenic engineering*. Taylor & Francis, Philadelphia and PA, 1998.
- [31] RANDALL F. BARRON: *Cryogenic heat transfer*. Series in chemical and mechanical engineering. Taylor and Francis, Philadelphia and PA, 1999.
- [32] BRUCE E. POLING, J. M. PRAUSNITZ und JOHN P. O'CONNELL: *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill professional. McGraw-Hill, New York, 5 Auflage, 2001.
- [33] STEFAN WISCHHUSEN: *Dynamische Simulation zur wirtschaftlichen Bewertung von komplexen Energiesystemen*. Cuvillier, Göttingen, 1 Auflage, 2005.
- [34] DANIEL GHEBRU: *Modellierung und Analyse des instationären thermischen Verhaltens von Verbrennungsmotor und Gesamtfahrzeug*, Band 2/2013 der Reihe *Forschungsberichte aus dem Institut für Kolbenmaschinen*. s.n.], [S.1, 2013.
- [35] JINSONG ZHANG, TIMOTHY S. FISHER, P. VEERARAGHAVAN RAMACHANDRAN, JAY P. GORE und ISSAM MUDAWAR: *A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies*. Journal of Heat Transfer, 127(12):1391, 2005.
- [36] MASANORI MONDE, PETER WOODFIELD, TOSHIO TAKANO und MASATAKA KOSAKA: *Estimation of temperature change in practical hydrogen pressure tanks being filled at high pressures of 35 and 70 MPa*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(7):5723–5734, 2012.
- [37] C.J.B DICKEN und W. MÉRIDA: *Measured effects of filling time and initial mass on the temperature distribution within a hydrogen cylinder during refuelling*. Journal of Power Sources, 165(1):324–336, 2007.
- [38] C. B. J. DICKEN: *Temperature Distribution within a compressed gas cylinder during filling: Master Thesis*. UBC Retrospective Theses Digitization Project. 2006.
- [39] DAVID WENGER: *Metallhydridspeicher zur Wasserstoffversorgung und Kühlung von Brennstoffzellenfahrzeugen*, Band 699 der Reihe *Fortschrittberichte VDI / 12*. VDI-Verl, Düsseldorf, Als Ms. gedr. Auflage, 2009.
- [40] FERNANDO OLMOS und VASILIOS I. MANOUSIOUTHAKIS: *Hydrogen car fill-up process modeling and simulation*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(8):3401–3418, 2013.
- [41] E. ROTHUIZEN: *Hydrogen Fuelling Stations - A Thermodynamic Analysis of Fuelling Hydrogen Vehicles for Personal Transportation*. DK-2800 Kongens Lyngby, 2013.
- [42] E. ROTHUIZEN, W. MÉRIDA, M. ROKNI und M. WISTOFT-IBSEN: *Optimization of hydrogen vehicle refueling via dynamic simulation*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(11):4221–4231, 2013.

- [43] E. ROTHUIZEN und M. ROKNI: *Optimization of the overall energy consumption in cascade fueling stations for hydrogen vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy, 39(1):582–592, 2014.
- [44] STEFFEN MAUS: *Modellierung und Simulation der Betankung von Fahrzeugbehältern mit komprimiertem Wasserstoff*. VDI-Verl., Düsseldorf, Als Ms. gedr. Auflage, 2007.
- [45] AIR PRODUCTS: *Air Products to Highlight Cryogenic Hydrogen Compressor System at 2013 NORA Annual Recycling Conference & Trade Show*.
- [46] SALVADOR M. ACEVES, FRANCISCO ESPINOSA-LOZA, ELIAS LEDESMA-OROZCO, TIMOTHY O. ROSS, ANDREW H. WEISBERG, TOBIAS C. BRUNNER und OLIVER KIRCHER: *High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(3):1219–1226, 2010.
- [47] GUILLAUME PETITPAS, SALVADOR M. ACEVES, MANYALIBO J. MATTHEWS und JAMES R. SMITH: *Para-H₂ to ortho-H₂ conversion in a full-scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar*. International Journal of Hydrogen Energy, 39(12):6533–6547, 2014.
- [48] THOMAS EICHNER: *Kryoverdichtung - Erzeugung von Hochdruckwasserstoff: Diplomarbeit*. 2005.
- [49] PETER STEPHAN: *Einstoffsysteme*. Springer, Berlin [u.a.], 18 Auflage, 2009.
- [50] H. KLEIN: *Vorlesungsskript Thermische Verfahrenstechnik I: Wintersemester 2010/2011*. Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik. Technische Universität München, 2010.
- [51] N. SAKODA, K. SHINDO, K. SHINZATO, M. KOHNO, Y. TAKATA und M. FUJII: *Review of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Based on Existing Equations of State*. International Journal of Thermophysics, 31(2):276–296, 2010.
- [52] J. W. LEACHMAN, R. T. JACOBSEN, S. G. PENONCELLO und E. W. LEMON: *Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 38(3):721, 2009.
- [53] B.A YOUNGLOVE: *Thermophysical properties of fluids. I. Argon, ethylene, parahydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11(1), 1982.
- [54] OLIVER KUNZ: *The GERG-2004 wide range equation of state for natural gases and other mixtures: GERG TM15 2007*. VDI-Verl, Düsseldorf, Als Ms. gedruckt Auflage, 2007.
- [55] O. KUNZ und W. WAGNER: *The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004*. Journal of Chemical & Engineering Data, 57(11):3032–3091, 2012.

- [56] CHRISTOPH GUDER: *Eine neue Zustandsgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Schwefelhexafluorid für Temperaturen von der Schmelzlinie bis 625 K und Drücke bis 150 MPa*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 25.08.2006.
- [57] J. W. LEACHMAN: *Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*. Dissertation, University of Idaho, Idaho, 2007.
- [58] M.O. McLINDEN E.W. LEMMON und D.G. FRIEND: *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, Band Nummer 69 der Reihe *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*, <http://webbook.nist.gov>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20899, heruntergeladen am 1. August 2013.
- [59] EUTECH SCIENTIFIC ENGINEERING GMBH: *Thermodynamic Systems Library: User Manual*, 2016.
- [60] ROBERT C. REID, J. M. PRAUSNITZ und BRUCE E. POLING: *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 4 Auflage, 1987.
- [61] BENJAMIN GAYLE KYLE: *Chemical and process thermodynamics*. Prentice-Hall International Series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice-Hall, Englewood Cliffs and NJ, 1984.
- [62] ROLAND SPAN: *A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 29(6):1361, 2000.
- [63] E. W. LEMMON: *Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications*. Journal of Research of NIST, (113):341–350, 2008.
- [64] HELMUT EICHLSEDER und MANFRED KLELL: *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung ; mit 29 Tabellen*. ATZ-MTZ-Fachbuch. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2 Auflage, 2010.
- [65] R. C. HENDRICKS, R. W. GRAHAM, Y. Y. HSU und FRIEDMAN R.: *Experimental Heat Transfer and Pressure Drop of Liquid Hydrogen Flowing Through a Heat Pipe*, 1961.
- [66] R. B. STEWART J. G. HUST: *Report No 8812*, 1982.
- [67] J. W. LEACHMAN, R. T. JACOBSEN, S. G. PENONCELLO und M. L. HUBER: *Current Status of Transport Properties of Hydrogen*. International Journal of Thermophysics, 28(3):773–795, 2007.
- [68] R. D. MCCARTY und WEBER L. A.: *Thermophysical Properties of Parahydrogen from the Freezing Liquid Line to 5000 R for Pressures to 10,000 Psia*, 1972.
- [69] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE GVC (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas: [Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübertragung]*. Springer, Berlin and Heidelberg [u.a.], 10 Auflage, 2006.

-
- [70] H. M. RODER: *Thermal conductivity of hydrogen for temperatures between 78 and 310 K with pressures to 70 MPa*. International Journal of Thermophysics, 5(4):323–350, 1984.
- [71] T. L. BERGMAN: *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, INC., Hoboken and NJ, 6 Auflage, 2011.
- [72] WOLFGANG POLIFKE und JAN KOPITZ: *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson, München [u.a.], 2 Auflage, 2009.
- [73] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2015.
- [74] H2 MOBILITY GERMANY GMBH: *70MPa Hydrogen Refuelling Station Standardization: Functional Description of Station Modules*, 2010.
- [75] I. VAJA: *Definition of an object oriented library for the dynamic simulation of advanced energy systems: methodologies, tools and application to comined ice-orc power plants*. 2009.
- [76] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2013.
- [77] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2013.
- [78] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2013.
- [79] THE MATHWORKS: *Handbuch: Simulink*, 2012.
- [80] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2013.
- [81] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2013.
- [82] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2014.
- [83] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2012.
- [84] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2012.
- [85] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2012.
- [86] LINDE AG ABTEILUNG HYDROGEN SOLUTIONS: *Bildmaterial*. Pullach, 2015.