

Masterarbeit

THERMODYNAMISCHE ANALYSE EINES BETANKUNGSPROZESSES MIT DRUCKGAS

Verfasser:

Michael Striednig

**Eingereicht am Institut für Verbrennungskraftmaschinen
und Thermodynamik der Technischen Universität Graz**

Vorstand:

Univ.-Prof. DI Dr. Helmut Eichlseder

Betreuer:

Assoc.Prof. DI Dr. Manfred Klell

Graz, Mai 2013



Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz als Industriearbeit mit dem HyCentA – Hydrogen Center Austria – durchgeführt. Die experimentellen Untersuchungen wurden am HyCentA durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Manfred Klell für die zahlreichen Fachgespräche, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Herzlichen Dank auch an meine Kollegen Stefan Brandstätter und Markus Sartory für die vielen hilfreichen Ratschläge und die Unterstützung während der Prüfstandstätigkeiten.

Aus meinem persönlichen Umfeld möchte ich meiner Partnerin Marina und meinen Freunden für die mentale Unterstützung danken. Ein besonderer Dank gebührt auch meiner Familie – speziell meinen Eltern – für die finanzielle und moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums.

INHALT

VORWORT	III
FORMELZEICHEN, INDIZES UND ABKÜRZUNGEN	VII
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	XI
ZUSAMMENFASSUNG	XIII
ABSTRACT	XIV
1 EINLEITUNG	1
2 WASSERSTOFF ALS ENERGIETRÄGER	3
2.1 ERZEUGUNG, TRANSPORT UND SPEICHERUNG	3
2.1.1 Erzeugung von Wasserstoff	3
2.1.2 Speicherung von Wasserstoff	4
2.1.3 Transport von Wasserstoff in gasförmigem und flüssigem Zustand	6
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
3.1 THERMODYNAMIK	7
3.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik	7
3.1.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und Entropiebilanz	7
3.1.3 Realgasverhalten	9
3.1.4 Der Joule–Thomson–Effekt	14
3.2 MESSTECHNIK	16
3.3 BETANKUNGSPROZESSE – GRUNDLAGEN UND BEGRIFFE	17
3.4 NUMERIK	19
4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG VON BETANKUNGSVORGÄNGEN	21
4.1 PRÜFSTANDSAUFBAU UND INSTRUMENTIERUNG	21
4.1.1 Versuchsanordnung	21
4.1.2 Instrumentierung des Versuchsträgers	26
4.1.3 Signalverstärker und -aufbereitung	28
4.1.4 Kalibrierung der Sensoren	30
4.2 VERSUCHSPLANUNG	32
4.2.1 Messreihe 1: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff	32
4.2.2 Messreihe 2: Einfluss des Druckstoßes	33
4.2.3 Messreihe 3: Betankung mit Methan	34
4.2.4 Messreihe 4: Betankung eines Typ 3 Tanks mit Wasserstoff	34
5 NUMERISCHE SIMULATION EINES BETANKUNGSPROZESSES	35
5.1 ANFORDERUNGEN UND RANDBEDINGUNGEN	35
5.2 MODELLIERUNG DES BETANKUNGSPROZESSES	36
5.2.1 Gesamtmodell	36
5.2.2 Teilsystem Druckbehälter – Füllvorgang	37
5.2.3 Teilsystem Druckbehälter – Abkühlvorgang	46
5.2.4 Teilsystem Behälterwand	48
5.2.5 Teilsystem Drossel	50
5.2.6 Teilsystem Hochdruckbündel	51
5.2.7 Programmierte Differentialgleichungssysteme	55
5.3 MODELLIERUNG DER ENTROPIEBILANZ FÜR DAS TANKSYSTEM	58
5.3.1 Füllvorgang	58
5.3.2 Adiabater Füllvorgang	71
5.3.3 Abkühlvorgang	74
5.4 REALISIERUNG IN MATLAB–SIMULINK	80

6	ERGEBNISSE	83
6.1	MESSERGEBNISSE	83
6.1.1	<i>Messreihe 1: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff.....</i>	<i>83</i>
6.1.2	<i>Messreihe 2: Einfluss des Druckstoßes</i>	<i>91</i>
6.1.3	<i>Messreihe 3: Betankung mit Methan.....</i>	<i>93</i>
6.1.4	<i>Messreihe 4: Betankung eines Typ 3 Tanks mit Wasserstoff.....</i>	<i>95</i>
6.2	BERECHNUNGSERGEBNISSE	98
6.2.1	<i>Energetische Betrachtung</i>	<i>98</i>
6.2.2	<i>Entropiebilanz.....</i>	<i>101</i>
6.3	MODELLVALIDIERUNG	103
6.3.1	<i>Variation der Füllrate bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen.....</i>	<i>103</i>
6.3.2	<i>Variation des Anfangsdrucks</i>	<i>104</i>
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	107
	LITERATUR.....	109

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

$a = \lambda/(\rho \cdot c_p)$	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit
A	m^2	Fläche, Oberfläche, Querschnittsfläche
c	m/s	Geschwindigkeit
$c = dq_{\text{rev}}/dT$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spezifische Wärmekapazität
$c_p; c_v$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spezifische isobare; isochore Wärmekapazität
$C_{m,p}; C_{m,v}$	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	molare isobare; isochore Wärmekapazität
C	div	Konstante
d	m	Durchmesser
e_a	J/kg	spezifische äußere Energie
E_a	J	äußere Energie
E_V	J	Exergieverlust
h	J/kg	spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
H_m	J/mol	molare Enthalpie
H_m^0	J/mol	molare Enthalpie beim Standarddruck p^0
k	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
l	m	Länge
m	kg oder mol	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	molare Masse
n	–	Laufvariable; Polytropenexponent
p	bar, Pa	Druck
$p^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$		Standarddruck / häufig auch $p^0 = 1 \text{ bar}$
q	J/kg	spezifische Wärme(menge)
Q	J	Wärme
R	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spezifische Gaskonstante
$R_m = N_A \cdot k_B = 8,31447$	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	allgemeine (molare) Gaskonstante:
s	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spezifische Entropie
S	J/K	Entropie
S_m	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	molare Entropie
S_m^0	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	molare Standardentropie
t	$^{\circ}\text{C}$	Celsius-Temperatur
T	K	thermodynamische Temperatur
u	J/kg	spezifische innere Energie
U	J	innere Energie
U_m	J/mol	molare innere Energie
v	m^3/kg	spezifisches Volumen
V	m^3	Volumen
V_m	m^3/kmol	Molvolumen
w	J/kg	spezifische Arbeit
W	J	Arbeit
x	m	Koordinate
y	m	Koordinate
z	m	Koordinate
Z	–	Realgasfaktor, Kompressibilitätsfaktor

Griechische Formelzeichen

α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
η	N·s/m ²	(dynamische) Viskosität
κ	–	Isentropenexponent
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
μ_{JT}	K/Pa	Joule-Thomson-Koeffizient
$\nu = \eta/\rho$	m ² /s	kinematische Zähigkeit, Viskosität
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Zeit

Operatoren und Bezeichnungen

d	vollständiges Differential
δ	unvollständiges Differential
∂	partiell Differential
Π	Produkt
Σ	Summe
Δ	Differenz zweier Größen; Laplace-Operator
\cdot	zeitliche Ableitung

Weitere Indices und Abkürzungen

0	Bezugszustand
0	Standardzustand
1	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 1
2	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 2
0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
a	aus, außen, äußere
ab	abgeführt(e Wärme)
CFD	Computational Fluid Dynamics
DIN	Deutsches Institut für Normung
e	ein, (Behälter-) Eintritt; eingebracht, effektiv
EN	Europäische Norm
ges	gesamt
ggf	gegebenenfalls
GH2	gaseous hydrogen
CGH2	compressed gaseous hydrogen
i	Laufvariable (1, 2, ..., k), innere
k	Kilo (10 ³); Anzahl der Komponenten
konst	konstant
LH2	liquid hydrogen
m	mittel; molar
max	maximal
min	minimal
M	Mega (10 ⁶)
$Nu = \alpha l/\lambda$	Nußelt-Zahl, Nu

ÖNORM	Österreichische Norm
$Pr = \nu/a$	Prandtl-Zahl
$Re = w l/\nu$	Reynolds-Zahl
rev	reversibel
W	Widerstand, Wand
zu	zugeführt(e) (Wärme)

In Anlehnung an DIN 1304-1, DIN 1345, DIN 13 345 und ISO 80 0000-5

Anmerkung:

Abkürzungen sind in "Times New Roman" geschrieben,

Formelzeichen sind in "Times New Roman kursiv" bzw. "Cambria Math kursiv" geschrieben,

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 7.5.2013

Striednig Michael

Zusammenfassung

Die Anforderungen an einen normgerechten Betankungsprozess mit Druckgas sind vielfältig. Die Gastemperatur im Tanksystem darf während der gesamten Betankung 85 °C nicht überschreiten. Der Tankdruck ist mit 125 % des Nenndrucks beschränkt und der Druckbehälter darf nicht überfüllt werden. Darüber hinaus soll die Betankung auch in einer akzeptablen Dauer durchgeführt werden. Um diese Forderungen zu erfüllen, ist es notwendig, die während der Betankung ablaufenden physikalischen Prozesse zu berücksichtigen, die zu einer Erwärmung des Tankinhaltes führen. Dies wird durch eine eingehende thermodynamische Analyse bewerkstelligt.

Die vorliegende Arbeit besteht aus einem experimentellen und einem theoretischen Teil. Im ersten Teil wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss von Parametervariationen auf die maximale Gastemperatur im Tanksystem während einer Betankung zu quantifizieren. Dazu wurden mehr als 100 Betankungen untersucht und in 4 Messreihen gegliedert. In Messreihe 1 wurde ein Typ 1 Tank (Stahltank) mit Wasserstoff befüllt. Dabei wurden die Parameter Anfangsdruck, Anfangstemperatur bzw. Umgebungstemperatur sowie die Füllrate variiert. In Messreihe 2 wurde der Einfluss von Druckstößen zur Dichtheitsprüfung auf die maximale Tanktemperatur analysiert. In Messreihe 3 wurde ein Typ 1 Tank mit Methan gefüllt. Ziel dieser Messreihe war es, den Einfluss der unterschiedlichen Medien – speziell der unterschiedlichen Joule-Thomson-Koeffizienten – auf die Tanktemperatur zu bestimmen. Abschließend wurde in Messreihe 4 das Tanksystem variiert. Anstelle des Typ 1 Tanks wurde in dieser Messreihe ein Typ 3 Tanksystem (Aluminium Liner mit Kohlefaser-Netz) mit Wasserstoff betankt. Ziel war es, den Einfluss der unterschiedlichen Materialien und der daraus folgenden unterschiedlichen Wärmekapazitäten auf die Tanktemperatur zu quantifizieren.

Diese Messreihen zeigten, dass das Temperaturfeld im Tank während der Befüllung durch geringe örtliche Temperaturunterschiede gekennzeichnet ist. Des Weiteren wurde gezeigt, dass eine höhere Füllrate, eine höhere Umgebungstemperatur sowie ein niedrigerer Anfangsdruck – bei ansonst konstant gehaltenen Parametern – zu einer höheren Gastemperatur führen. Während sich der Einfluss des negativen Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasserstoff nur wenig auf die Gastemperatur auswirkt, beeinflusst der stark positive Joule-Thomson-Koeffizient von Methan die Tanktemperatur signifikant. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Betankungsprotokoll (Füllrate in Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und Anfangsdruck) für einen Typ 1 Tank ermittelt. Das in dieser Arbeit präsentierte Betankungsprotokoll erlaubt eine normgerechte Betankung des vorliegenden Tanksystems in etwas mehr als 2 Minuten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein nulldimensionales, thermodynamisches Modell erarbeitet, mit dessen Hilfe die Tanktemperatur zuverlässig abgeschätzt werden kann. Die beschreibenden Differentialgleichungssysteme wurden für die Stoffmodelle vollkommenes Gas, ideales Gas und reales Gas hergeleitet. Es wurde gezeigt, dass signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit idealem bzw. realem Gasverhalten bestehen. Nachdem bei einem nulldimensionalen Modell keine Informationen über das Strömungsfeld im Tanksystem zur Verfügung stehen, ist man bei der Formulierung der Wärmeübergangskoeffizienten auf geeignete Annahmen angewiesen. Es wurde gezeigt, dass diese Annahmen für die Modellqualität mitbestimmend sind.

Die berechneten Temperaturverläufe wurden anhand von Messungen validiert, wodurch die grundsätzliche Eignung eines nulldimensionalen, thermodynamischen Modells zur Abschätzung der maximalen Gastemperatur belegt werden konnte.

Abstract

There are manifold requirements regarding standardized fuelling processes with pressurized gas. Gas temperature inside the tank must not exceed 85 °C. The pressure is limited to 125 % of the nominal working pressure and the storage system must not be overfilled. Furthermore the refuelling procedure has to be completed in an acceptable amount of time. In order to meet these requirements, it is necessary to consider the physical processes which lead to a temperature rise inside the storage system during the fuelling procedure. This is accomplished by a thermodynamic analysis.

This thesis consists of an experimental and a theoretical part. In the first part experimental measurements were conducted to quantify the influences of parameter variations on the temperature rise inside the pressurized gas storage. Therefore more than 100 refuelling processes were examined and structured into 4 measurement series. In measurement series 1 a type 1 storage system (steel tank) was filled with hydrogen. Initial pressure, ambient temperature as well as fuelling rate were varied. In measurement series 2 the influence of pressure pulses for leak tightness integrity checks on the maximum tank-temperature was analyzed. In measurement series 3 a type 1 storage system was filled with methane to determine the influence of different fluids – especially different Joule-Thomson-coefficients – on the tank temperature. Finally a type 3 storage system (aluminium liner with carbon fibres) was filled with hydrogen to investigate the influence of different wall-materials and their specific heat capacities.

These experiments showed that the temperature-field inside the tank is characterized by slight local temperature differences. Additionally it was shown that higher filling rates, higher ambient temperatures as well as lower initial pressures lead to a higher tank-temperature. While the influence of hydrogen's negative Joule-Thomson-coefficient on the temperature rise is low, the positive Joule-Thomson-coefficient of methane affects the gas-temperature significantly. Based on these results a fuelling protocol for a type 1 storage system was developed. The fuelling protocol presented in this thesis allows the filling of the present storage system in approximately 2 minutes.

In the second part of this thesis, a zero dimensional thermodynamic model was developed to estimate the gas temperature inside the storage system. The differential equation systems were derived for perfect, ideal and real gas. It was shown that there are significant differences between the results with ideal and real gas behaviour. A zero dimensional model does not provide any information about the flow field inside the tank. Hence the formulation of the heat transfer coefficients is based on appropriate assumptions. It was shown that these assumptions have a determining influence on the quality of the model.

The calculated temperature curves were verified by measurements and it was shown that a zero dimensional thermodynamic model is suitable for estimating the maximum gas temperature in general.

1 Einleitung

Die zunehmende Weltbevölkerung und der wachsende Energieverbrauch – speziell in Schwellenländern wie China und Indien – führen zu einem exponentiell ansteigenden Energiebedarf. Aufgrund der endlichen Reichweite von fossilen Energieträgern kann der zukünftige Bedarf nur durch den Ausbau alternativer Energieerzeugung gedeckt werden. Ein mögliches Konzept ist der konsequente und flächendeckende Ausbau der regenerativen Stromerzeugung mit Sonne, Wind und Wasser. Energiespitzen können zur Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse genutzt werden. Dieser kann als Kraftstoff für mobile Anwendungen oder zur Rückverstromung in Brennstoffzellen eingesetzt werden [6].

Neben den technischen und wirtschaftlichen Herausforderungen in den Bereichen Herstellung, Verteilung und Speicherung von Wasserstoff, muss auch der Kunde für eine neue Technologie gewonnen werden. Im Bereich der mobilen Anwendung können die Kosten sowie die Reichweite als Gründe bzw. Hindernisse für die Kundenakzeptanz genannt werden. Auch der Komfort in Zusammenhang mit der Fahrzeugbetankung ist zu nennen. Es muss eine einfache Bedienung der Tankanlage sowie eine akzeptable Betankungsdauer sichergestellt werden. Um die Prozesse während der Füllung eines Druckspeichers besser zu verstehen, ist eine eingehende thermodynamische Analyse des Betankungsprozesses notwendig. Diese kann sowohl experimentell als auch durch numerische Simulation durchgeführt werden. Dabei ist zwischen nulldimensionalen, thermodynamischen Systembetrachtungen und CFD-Simulationen zu unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit werden experimentelle Untersuchungen sowie die nulldimensionale thermodynamische Modellierung eingesetzt.

Ziel dieser Untersuchungen ist, den Einfluss der Parameter Umgebungstemperatur, Anfangsdruck, Füllrate, Medium sowie Tanksystem auf die Temperaturerhöhung während der Betankung zu quantifizieren. Auf Basis dieser Ergebnisse wird ein Betankungsprotokoll für ein konkretes Tanksystem erstellt und präsentiert.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über Wasserstoff als Energieträger. Dabei werden die Bereiche Erzeugung, Transport sowie Speicherung genauer betrachtet.

Wichtige theoretische Grundlagen, welche in Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, werden in Kapitel 3 vorgestellt. Es werden Grundlagen aus den Bereichen Thermodynamik, Messtechnik und Numerik angeführt sowie der Ablauf eines normgerechten Betankungsprozesses beschrieben.

Kapitel 4 ist den experimentellen Untersuchungen von Betankungsvorgängen gewidmet. Zunächst werden der Prüfstands Aufbau und die Instrumentierung der Versuchsträger beschrieben. Darüber hinaus werden die einzelnen Messreihen und deren Ziel vorgestellt.

Die numerische Simulation von Betankungsprozessen ist Gegenstand von Kapitel 5. Zu Beginn werden die Anforderungen und Randbedingungen diskutiert. Darauf folgend wird auf die Modellierung des Prozesses eingegangen. Es werden die beschreibenden Gleichungssysteme für die Stoffmodelle vollkommenes Gas, ideales Gas und reales Gas hergeleitet. Abschließend wird noch die Entropiebilanz für das Tanksystem betrachtet und die Umsetzung in Matlab–Simulink beschrieben.

Die Ergebnisse von Messungen und Simulation werden in Kapitel 6 präsentiert und analysiert. Dabei wird sowohl auf den Einfluss der Modellierungstiefe des thermodynamischen Modells eingegangen als auch ein Vergleich zwischen Messung und Simulation gezeigt.

Kapitel 7 fasst abschließend die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere Betätigungsfelder im Zusammenhang mit diesem Thema.

2 Wasserstoff als Energieträger

2.1 Erzeugung, Transport und Speicherung

2.1.1 Erzeugung von Wasserstoff

Wasserstoff ist das häufigste Element des Universums. Auf der Erde kommt er in reiner Form natürlich nicht vor, da er sofort mit Sauerstoff zu Wasser reagiert. Reiner Wasserstoff muss aus Verbindungen gewonnen werden. Dies geschieht durch Energieeinsatz und ist bei vielen Verfahren mit CO₂ Emissionen verbunden. Abhängig von Ausgangsstoffen sowie der eingesetzten Primärenergieträger kann zwischen einer Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff unterschieden werden. Im Sinne einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft sind CO₂-freie Herstellungsverfahren zu bevorzugen [6].

Etwa 40 % des weltweit benötigten Wasserstoffes fallen als Nebenprodukt in Industrieprozessen an. Dazu zählen unter anderem Rohölraffinerieprozesse sowie die Ethen- oder Methanolherstellung. Die verbleibenden 60 % werden hauptsächlich durch Reformierung fossiler Kohlenwasserstoffe erzeugt. Die Dampfreformierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wie Methan erzielt Wirkungsgrade bis zu 80 %. Da fossile Kohlenwasserstoffe die Ausgangsstoffe darstellen, entsteht bei solchen Reformierungsverfahren CO₂. Im Vergleich zu emissionsfreien Verfahren sind diese jedoch wirtschaftlicher. Eine Möglichkeit den Reformierungsprozess CO₂-neutral darzustellen, ist die Verwendung von Biogas anstelle von Erdgas [6].

Die Vergasung fossiler Kohlenwasserstoffe ist ein weiteres thermochemisches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Seit langer Zeit wird bereits die Vergasung von Kohle eingesetzt. Die Vergasung von Biomasse wie Holz, Torf, Abfälle oder Klärschlamm hingegen wurde in den letzten Jahren vermehrt zum Gegenstand der Forschung. Neben Wasserstoff enthält das Produktgas allerdings auch andere Komponenten welche eine aufwendige Reinigung erforderlich machen [6].

Die Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Wasser sind im Allgemeinen CO₂-frei, werden aber zur Zeit aufgrund des hohen notwendigen Energieeinsatzes kaum genutzt. Die direkte thermische Spaltung erfordert hohe Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen ist die elektrochemische Spaltung von Wasser mittels Elektrolyse möglich. Sie zeichnet sich durch hohe Wirkungsgrade aus. Die chemische Spaltung von Wasser ist ebenfalls emissionsfrei, jedoch aufwendiger. Abbildung 2-1 gibt einen Überblick über die Wirkungsgrade verschiedener Herstellungsverfahren [6].

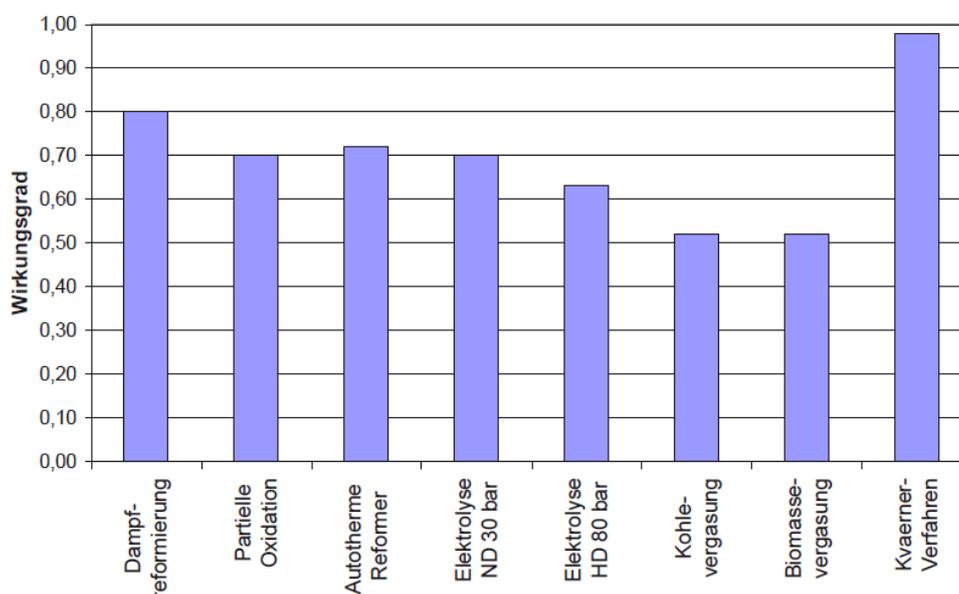


Abbildung 2-1: Wirkungsgrad verschiedener Herstellungsverfahren [6]

An dieser Stelle kann erwähnt werden, dass auch Verfahren zur Wasserstoffgewinnung durch biologische und photochemische Prozesse Gegenstand der Forschung sind. Die produzierten Mengen erfüllen jedoch derzeit die technischen Anforderungen noch nicht [6].

2.1.2 Speicherung von Wasserstoff

Wasserstoff wird sowohl gasförmig, flüssig, als auch in chemischen oder physikalischen Verbindungen gespeichert. Diese Methoden zeichnen sich durch unterschiedliche Speicherdichten sowie systembedingte Vor- und Nachteile aus. In diesem Kapitel werden die beiden häufigsten Speicherformen kurz betrachtet. Für zusätzliche Informationen zu weiteren Speicherformen kann wieder auf die Fachliteratur [6] verwiesen werden.

Abbildung 2-2 zeigt die volumetrischen Speicherdichten von gasförmigem Wasserstoff bei unterschiedlichen Drücken (GH₂) sowie von flüssigem, tiefkaltem Wasserstoff (LH₂). Zum Vergleich sind ebenfalls die Speicherdichte von Lithium Ionen Batterien, gasförmigem Erdgas (CNG), flüssigem Erdgas (LNG) und Benzin angegeben. Abbildung 2-3 zeigt die gravimetrische Energiedichte der genannten Speichersysteme.

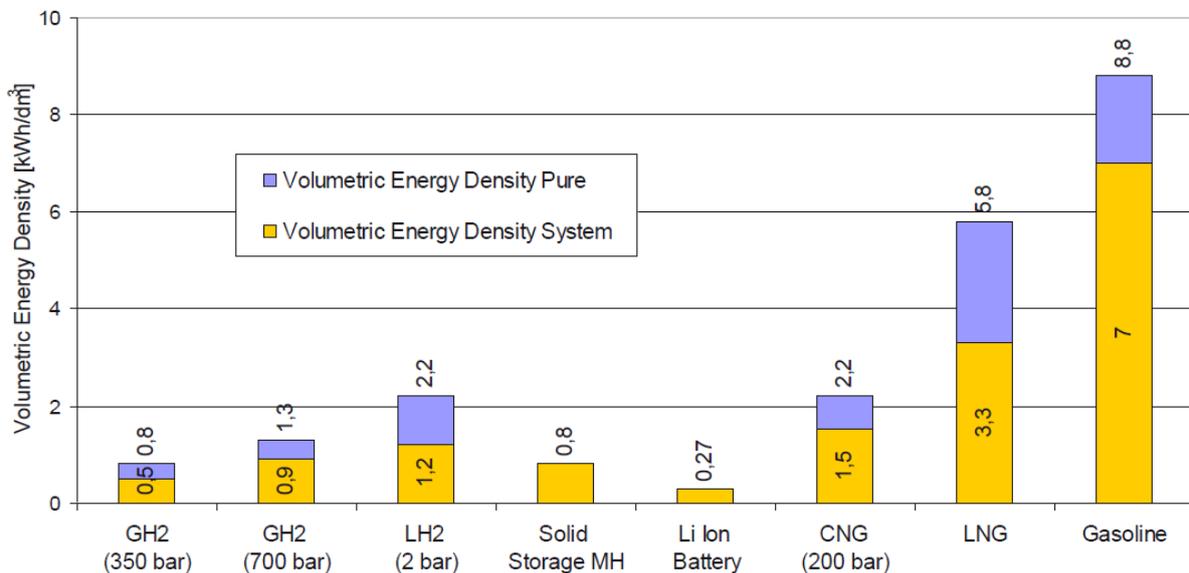


Abbildung 2-2: Volumetrische Energiedichte von Speichersystemen [6]

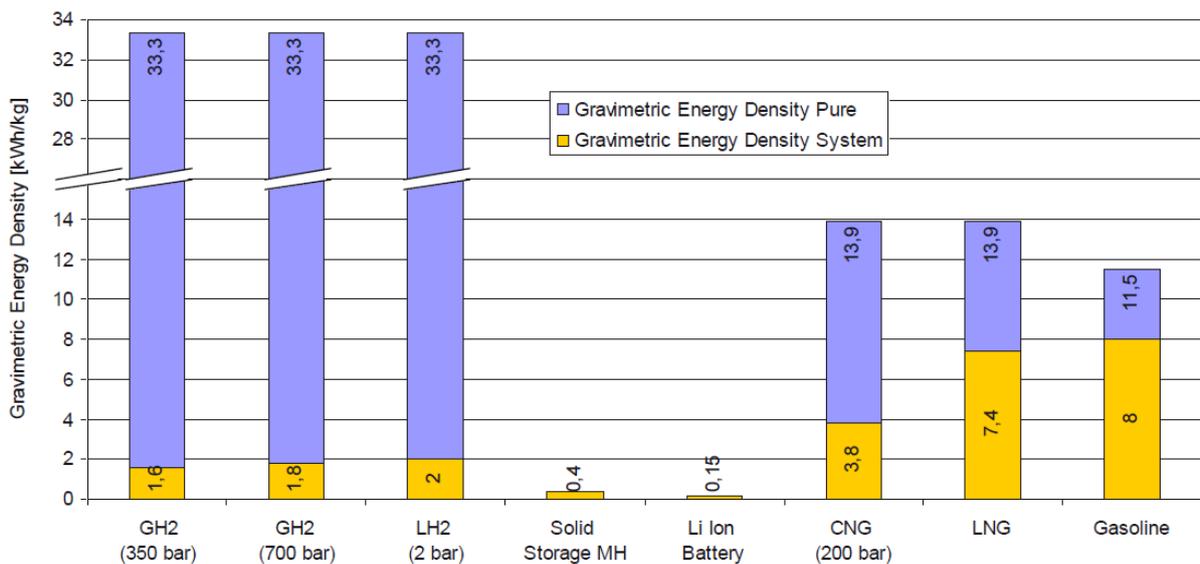


Abbildung 2-3: Gravimetrische Energiedichte von Speichersystemen [6]

Gasförmige Speicherung

Wasserstoff wird häufig gasförmig bei Drücken zwischen 200 und 900 bar gespeichert. Man spricht in diesem Zusammenhang von CGH₂ (compressed gaseous hydrogen). An die verwendeten Druckbehälter werden hohe Anforderungen hinsichtlich Material, Konstruktion und Sicherheit gestellt [6].

Es werden folgende Tanksysteme unterschieden:

- Typ 1: Stahltank.
- Typ 2: Liner (Innenbehälter) aus Metall, teilweise von Kohlefaser-Netz umgeben.
- Typ 3: Metall-Liner, vollständig von Kohlefaser-Netz umgeben.
- Typ 4: Kunststoff-Liner, vollständig von Kohlefaser-Netz umgeben.

Typ 1 Tanks zeichnen sich durch geringe Kosten aus, ihre Speicherdichte ist jedoch aufgrund des hohen Eigengewichts beschränkt. Im automotiven Bereich finden vorwiegend Typ 3 und Typ 4 Tanksysteme Anwendung [6].

Druckspeicher zur gasförmigen Speicherung von Wasserstoff sind geschlossene Systeme. Diese bringen den Vorteil mit sich, dass der Inhalt auch über längere Zeit verlustfrei gespeichert werden kann [6].

Aus thermodynamischer Sicht ist sowohl die notwendige Verdichtungsarbeit interessant, als auch die eigentliche Befüllung der Druckbehälter. Diese soll in möglichst kurzer Zeit erfolgen, wofür ein hohes Druckgefälle zwischen Hochdruck-Zwischenspeicher und Tanksystem notwendig ist. Trotzdem darf weder die maximal zulässige Gastemperatur noch der maximal zulässige Tankdruck überschritten werden [6]. Kapitel 3.3 beschreibt den Ablauf einer normgerechten Betankung im Detail.

Flüssige Speicherung

Da die Dichte von flüssigem Wasserstoff deutlich über jener von gasförmigem liegt, kann die Speicherdichte durch Verflüssigung erhöht werden. Der Energieaufwand zur Herstellung sowie die Komplexität hinsichtlich Transport, Speicherung und Abgabe sind jedoch beträchtlich. Der Energiebedarf für die Verflüssigung liegt bei etwa 30 % des Heizwerts [6].

Zur Verflüssigung muss die Siedetemperatur (20 K) erreicht werden. In großtechnischen Anlagen wird dazu meist folgendes Verfahren angewendet [6]:

1. Verdichtung auf etwa 30 bar.
2. Abkühlung mit flüssigem Stickstoff auf ca. 80 K.
3. Zwischen 80 K und 30 K wird mit Expansionsturbinen gekühlt.
4. Der letzte Schritt der Abkühlung auf 20 K erfolgt mit Joule-Thomson-Drosseln.

Als Tanksysteme für den tiefkalten Wasserstoff werden sogenannte Kryospeicher eingesetzt. Sie bestehen aus einem Innentank und einem Außenbehälter, welche durch eine Vakuum-Isolierung voneinander getrennt sind. Als Werkstoff wird meist austenitischer Edelstahl verwendet. Trotz der Isolierung kommt es zu unvermeidbarem Wärmeeintrag. Dieser führt zum Verdampfen des Wasserstoffs und zu einer daraus resultierenden Zunahme von Druck und Temperatur. Die Behälter müssen mit einem geeigneten Druckentlastungssystem ausgestattet sein. Es handelt sich hierbei um ein offenes System, mit dem eine verlustfreie Langzeitspeicherung nicht möglich ist [6].

2.1.3 Transport von Wasserstoff in gasförmigem und flüssigem Zustand

Wasserstoff kann gasförmig in Druckbehältern bei 200 oder 300 bar per LKW, Bahn oder Schiff transportiert werden [6]. Abbildung 2-4 zeigt beispielhaft einen Trailer für den Transport von gasförmigem Wasserstoff.



Abbildung 2-4: Trailer für den Transport von gasförmigem Wasserstoff [9]

Für größere Mengen ist der Transport in Pipelines am wirtschaftlichsten. Als weiterer Vorteil kann genannt werden, dass kein zusätzliches Verkehrsaufkommen entsteht. In Deutschland sind derzeit 2 Pipelines für gasförmigen Wasserstoff in Betrieb (240 km im Ruhrgebiet bei 30 bar; 100 km im Industriegebiet Lenau bei 24 bar). Das weltweit längste zusammenhängende Pipelinesystem reicht von Nord-Frankreich nach Belgien. Es ist 400 km lang und wird zwischen 65 und 100 bar betrieben. Weitere Pipelinesysteme für gasförmigen Wasserstoff werden in den USA, Brasilien, Thailand, Großbritannien, Schweden und Südafrika betrieben. Die meisten von ihnen werden von der chemischen Industrie gespeist [8].

Flüssiger Wasserstoff kann ebenfalls mit Trailern transportiert werden. Die Transportkapazität ist dabei bis zu 9 mal höher als bei gasförmiger Speicherung. Die hohe Temperaturdifferenz zur Umgebung führt zu hohen Anforderungen an das Material. Speziell Tankbehälter und Leitungen werden stark beansprucht [8].

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Thermodynamik

In den folgenden Kapiteln werden kurz die thermodynamischen Grundlagen und Zusammenhänge, welche für die Berechnungen in dieser Arbeit relevant sind, dargestellt. Für eine detailliertere Betrachtung kann an dieser Stelle auf die Fachliteratur [2], [19] verwiesen werden.

3.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt das Prinzip der Erhaltung der Energie. Die innere und äußere Energie eines Systems kann sich nur durch Transport von Energie über die Systemgrenze ändern. Dies kann durch Arbeit, Wärme oder Massentransport erfolgen [12].

Zur mathematischen Formulierung des 1. Hauptsatzes wird ein instationäres, offenes System (Abbildung 3-1) betrachtet, bei dem während des Zeitintervalls $d\tau$ Massenelemente dm_i , technische Arbeit δW_t und Wärme δQ_a über die Systemgrenze transportiert werden. Mit der Masse dm_i wird neben ihrer inneren und äußeren Energie auch die Einschiebearbeit $p_i v_i dm_i$ transportiert. Innere Energie und Einschiebearbeit der differentiellen Masse dm_i können zur spezifischen Enthalpie h_i zusammengefasst werden. Der Energietransport erhöht die innere und äußere Energie des Systems [12].

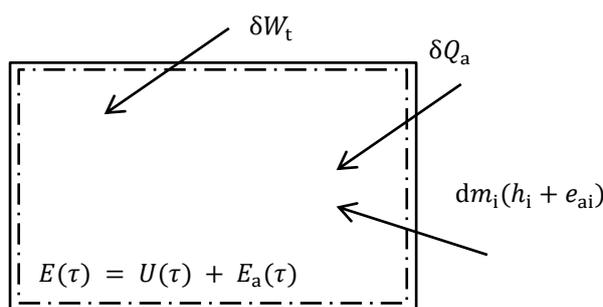


Abbildung 3-1: Instationäres, offenes System

Der erste Hauptsatz für instationäre, offene Systeme lautet somit:

$$\delta W_t + \delta Q_a + \sum_i dm_i (h_i + e_{ai}) = dU + dE_a \quad (3-1)$$

Betrachtet man ein geschlossenes System, so werden während des Zeitintervalls $d\tau$ nur technische Arbeit δW_t und Wärme δQ_a über die Systemgrenze transportiert.

Für den ersten Hauptsatz für geschlossene Systeme gilt demnach:

$$\delta W_t + \delta Q_a = dU + dE_a \quad (3-2)$$

3.1.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und Entropiebilanz

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik stellt einen Erfahrungssatz dar, der eine Aussage über den Ablauf eines Prozesses liefert. Er kann unter anderem folgend formuliert werden: "Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel". Zur quantitativen Formulierung wird an dieser Stelle die extensive Zustandsgröße Entropie S eingeführt [12].

$$dS := \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q_a + \delta Q_R}{T} \quad (3-3)$$

Die Entropie eines Systems ändert sich durch Wärmetransport und Stofftransport über die Systemgrenze sowie durch irreversible Prozesse im Inneren des Systems. Der Transport von Arbeit verändert die Entropie im System nicht. In jedem natürlichen System wird irreversibel Entropie erzeugt: $dS_{\text{irr}} \geq 0$. Für ein geschlossenes, adiabates System kann der zweite Hauptsatz folgend formuliert werden [12]:

$$dS = dS_{\text{irr}} \geq 0 \quad (3-4)$$

Bei nicht adiabaten oder offenen Systemen kann die Entropie sehr wohl durch Wärmeabfuhr oder Massenabfuhr abnehmen. Die Einschränkung des adiabaten, geschlossenen Systems ist jedoch nicht restriktiv, da die Systemgrenze so gelegt werden kann, dass kein merklicher Masse- bzw. Wärmefluss auftritt.

Zur Formulierung der Entropiebilanz wird wiederum ein instationäres, offenes System (Abbildung 3-2) betrachtet. Während des Zeitintervalls $d\tau$ wird Entropie mit der Wärme dS_Q und mit der Masse $dm_i s_i$ über die Systemgrenze transportiert. Im System wird irreversibel Entropie dS_{irr} erzeugt.

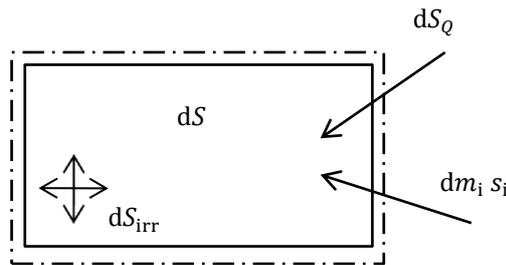


Abbildung 3-2: Entropiebilanz eines instationären, offenen Systems

Für die Entropiebilanz gilt also:

$$dS_Q + \sum_i dm_i s_i + dS_{\text{irr}} = dS \quad (3-5)$$

Für die Entropie der Wärme gilt:

$$dS_Q = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_{\text{wü},i}} \quad (3-6)$$

$T_{\text{wü},i}$ stellt darin die Temperatur an der Übergangsstelle des jeweiligen Wärmestroms δQ_i dar. Die Zustandsgröße Entropien der transportierten Massenströme s_i sowie die Entropieänderung im System dS lassen sich aus der Definitionsgleichung der Entropie (3-3) berechnen.

Für die intensive Zustandsgröße spezifische Entropie $s(p, T)$ gilt für Gase:

$$ds = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T} \quad (3-7)$$

Für geschlossene Systeme vereinfacht sich die Entropiebilanz (3-5) zu:

$$dS_Q + dS_{\text{irr}} = dS \quad (3-8)$$

Für den absoluten Nullpunkt der Temperatur gilt, dass sich die Entropie sowie ihre Änderung dem Wert Null annähern. Dieser Zusammenhang wird als 3. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet [12]. Für den Absolutwert der Entropie gilt also unter Einbeziehung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$s = 0 + \int_0^T \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (3-9)$$

Da die Integration von 0 bis T umständlich ist, wird in der Praxis als Integrationskonstante die molare Standardentropie S_m^0 bei Standardzustand (1 bar, 25 °C) aus Datenbanken verwendet:

$$s(p, T) = \frac{S_m^0(p^0, T^0)}{M} + \int_0^1 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (3-10)$$

3.1.3 Realgasverhalten

Bei idealen Gasen wird angenommen, dass keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen auftreten und das Volumen der Moleküle gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigbar klein ist. Beide Annahmen treffen nicht mehr zu, wenn die Dichte des Gases zunimmt. Bei hohen Drücken, hohen Temperaturen oder besonders hohen Genauigkeitsansprüchen kann das Gasverhalten durch so genannte Realgasansätze verbessert angenähert werden, wie etwa durch die van der Waals Gleichung oder den Realgasfaktor [12].

In weiterer Folge wird nur mehr auf den Realgasfaktor eingegangen, da dies der gewählte Ansatz für die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit ist. Außerdem ist die Genauigkeit der Van-der-Waals-Gleichung begrenzt.

Durch Verwendung des dimensionslosen Realgasfaktors bzw. Kompressibilitätsfaktors Z kann das Realgasverhalten beliebig genau angenähert werden. Die Abweichung von Z vom Wert 1 ist ein Maß für die Abweichung vom idealen Gaszustand. Der Realgasfaktor ist eine empirische Funktion von Druck und Temperatur. Abbildung 3-3 zeigt den Verlauf des Kompressibilitätsfaktors von Wasserstoff für unterschiedliche Temperaturen und Drücke. Der Realgasfaktor kann mithilfe der Virialgleichungen bestimmt werden [12].

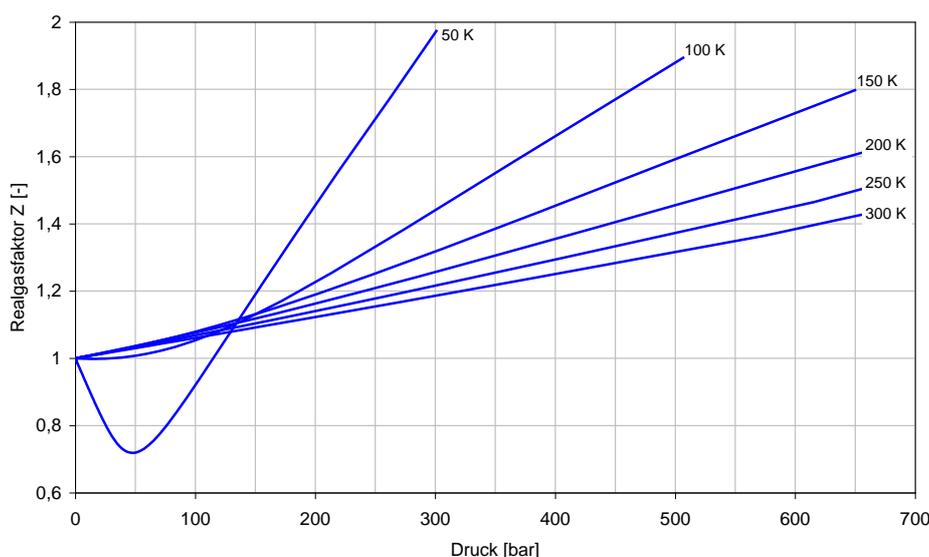


Abbildung 3-3: Realgasfaktor für Wasserstoff [12]

Die thermische Zustandsgleichung realer Gase kann folgend formuliert werden:

$$\frac{pv}{RT} = \frac{pV_m}{R_m T} = Z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (3-11)$$

$B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ werden dabei als zweiter, dritter bzw. vierter Virialkoeffizient bezeichnet. Der zweite Virialkoeffizient $B(T)$ ist im allgemeinen bei kleinen Temperaturen stark negativ und bei höheren Temperaturen leicht positiv. Der dritte Virialkoeffizient nimmt ebenso bei kleinen Temperaturen stark negative Werte und bei großen Temperaturen leicht positive Werte an, weist jedoch dazwischen ein Maximum auf. Abbildung 3-4 zeigt schematisch den Verlauf des zweiten und dritten Virialkoeffizienten über der Temperatur. In der Praxis werden die Virialkoeffizienten experimentell bestimmt und anschließend mit Polynomfunktionen angenähert [5].

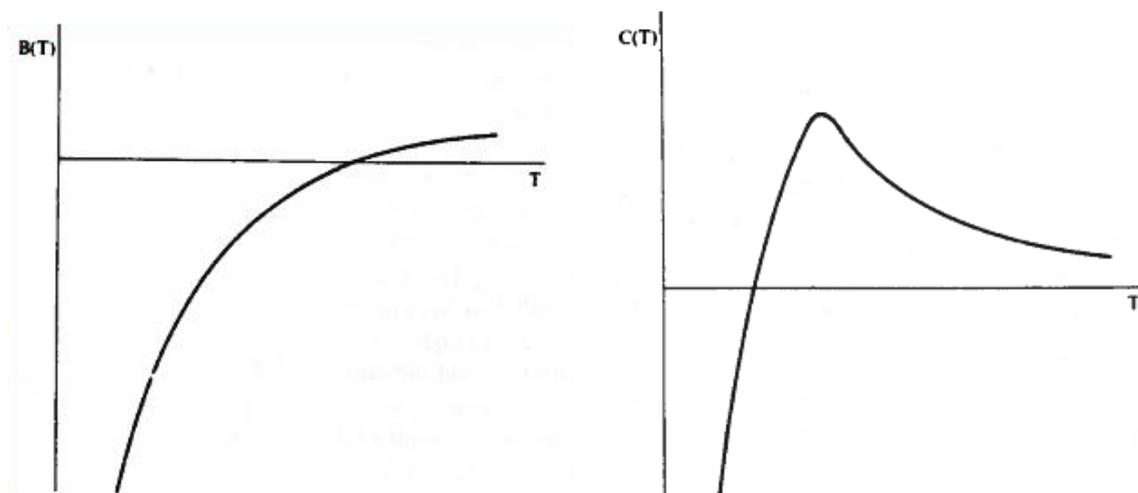


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des zweiten und dritten Virialkoeffizienten [5]

Der Realgasfaktor kann mithilfe der Virialgleichung ebenfalls als Reihe von Druck und Temperatur dargestellt werden. Es gelten die folgenden Zusammenhänge [5]:

$$Z = 1 + \frac{B}{RT} p + \frac{C^*}{RT} p^2 \quad (3-12)$$

$$\text{mit } C^* = \frac{C - B^2}{A} = \frac{C - B^2}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{RT} p + \frac{(C - B^2)p^2}{(RT)^2} \quad (3-13)$$

Zur Beschreibung der kalorischen Zustandsgleichungen für reale Gase werden zunächst die vollständigen Differentiale der spezifischen inneren Energie und der spezifischen Enthalpie betrachtet. Die folgenden Ausführungen sind zur Gänze der Literatur [2], [19] entnommen.

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (3-14)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (3-15)$$

Für das vollständige Differential der spezifischen Entropie $s(T, v)$ bzw. $s(T, p)$ gilt:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (3-16)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \quad (3-17)$$

Die Gibbsschen Fundamentalgleichungen verknüpfen die totalen Differentiale der inneren Energie bzw. Enthalpie und der Entropie:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv \quad (3-18)$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dp \quad (3-19)$$

Setzt man (3-14) bzw. (3-15) in (3-18) bzw. (3-19) ein so folgt:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] dv \quad (3-20)$$

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \right] dp \quad (3-21)$$

Sowohl (3-16) und (3-17) als auch (3-20) und (3-21) beschreiben totale Differentiale der spezifischen Entropie. Ein Koeffizientenvergleich von (3-16) und (3-20) liefert:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (3-22)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] \quad (3-23)$$

Der Vergleich von (3-17) und (3-21) liefert:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (3-24)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v \right] \quad (3-25)$$

Laut dem Satz von Schwarz ist für vollständige Differentiale die Reihenfolge der Differentiation bei der Bildung der gemischten zweiten Ableitungen beliebig.

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} \quad (3-26)$$

Leitet man nun (3-22) nach v ab und (3-23) nach T , so können die gemischten zweiten Ableitungen gleichgesetzt werden und es folgt:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (3-27)$$

Auf gleiche Weise kann (3-24) nach p und (3-25) nach T abgeleitet werden. Gleichsetzen der gemischten zweiten Ableitungen liefert:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} \right) + \frac{v}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (3-28)$$

Durch Umsortierung erhält man die Ableitung der inneren Energie nach dem spezifischen Volumen sowie die Ableitung der Enthalpie nach dem Druck:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (3-29)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (3-30)$$

Setzt man (3-29) bzw. (3-30) in (3-14) bzw. (3-15) ein, so erhält man die vollständigen Differentiale der spezifischen inneren Energie und der spezifischen Enthalpie:

$$du = c_v(T, v) dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (3-31)$$

$$dh = c_p(T, p) dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-32)$$

Die Ausdrücke in eckiger Klammer können aus der thermischen Zustandsgleichung $p(T, v)$ bzw. $v(T, p)$ bestimmt werden. Die Integration der Gleichungen (3-31) und (3-32) erfolgt in mehreren Schritten. Da die innere Energie und die Enthalpie Zustandsgrößen sind, ist die Wahl des Integrationsweges beliebig.

Der für die Integration der Enthalpie gewählte Integrationsweg besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil verbindet den Bezugszustand (T_0, p_0) isobar mit einem Zwischenzustand (T, p_0) . Der zweite Teil verbindet diesen Zwischenzustand isotherm mit dem Zustand (T, p) .

$$h(T, p) = h(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T c_p(T, p_0) dT + \int_{p_0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-33)$$

Der Integrationsweg (Weg A) kann gemäß Abbildung 3-5 in einer p, T -Ebene dargestellt werden.

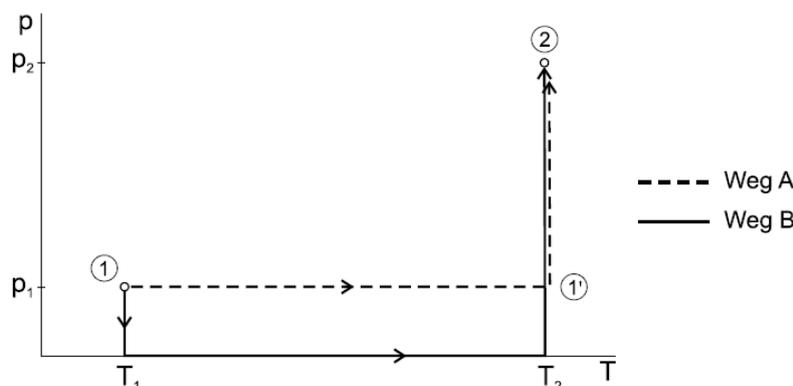


Abbildung 3-5: Integrationswege zur Berechnung einer Enthalpiedifferenz [19]

Gemäß (3-33) muss also der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität c_p nur für eine einzige Isobare bekannt sein um die kalorische Zustandsgleichung zu berechnen. Wählt man $p_0 = 0$ dann ist $c_p(T, 0)$ gerade die spezifische Wärmekapazität des idealen Gases c_p^0 . Somit folgt für die spezifische Enthalpie h :

$$h(T, p) = h_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-34)$$

Das erste Integral beschreibt dabei die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie des idealen Gases, das zweite Integral erweitert diese um die Druckabhängigkeit des realen Gases.

Die spezifische innere Energie ergibt sich durch stückweise Integration von (3-31) mit ähnlichen Überlegungen:

$$u(T, v) = u_0 + \int_{T_0}^T c_v^0(T) dT + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (3-35)$$

Das erste Integral gibt wiederum die Temperaturabhängigkeit der spezifischen inneren Energie für das ideale Gas an, das zweite Integral berücksichtigt die Volumenabhängigkeit der inneren Energie und somit die Abweichung vom idealen Gasverhalten.

Die spezifische Entropie $s(T, p)$ lässt sich ebenfalls mithilfe der thermischen Zustandsgleichung ausdrücken. Setzt man (3-32) in (3-19) so folgt:

$$ds = c_p(T, p) \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (3-36)$$

Für ein ideales Gas folgt daraus:

$$ds^{\text{id}} = c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (3-37)$$

Für die Differenz der Entropien eines realen und eines idealen Gases bei derselben Temperatur gilt mit $dT = 0$

$$ds - ds^{\text{id}} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + R \frac{dp}{p} = - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (3-38)$$

Integration zwischen $p = 0$ und p liefert:

$$s(T, p) - s^{\text{id}}(T, p) = - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (3-39)$$

Für die Entropie eines idealen Gases folgt aus der Definition der spezifischen Entropie:

$$ds = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T} \quad (3-40)$$

$$ds = \frac{dh}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (3-41)$$

Die Entropiedifferenz für ideale Gase folgt durch Integration:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (3-42)$$

Setzt man (3-42) in (3-39) ein, so folgt für die Entropie des realen Gases:

$$s(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (3-43)$$

3.1.4 Der Joule–Thomson–Effekt

Betrachtet man eine adiabate Drosselung eines realen Gases, so beobachtet man eine Temperaturänderung. Diese Erscheinung wird als Joule-Thomson–Effekt bezeichnet [2].

Mathematisch kann dieser Effekt mithilfe des Joule-Thomson-Koeffizienten beschrieben werden. Er beschreibt die Auswirkung einer kleinen (differenziellen) Druckänderung, bei konstanter spezifischer Enthalpie, auf die Temperatur. Er ist also definiert als die partielle Ableitung der Temperatur nach dem Druck bei konstanter Enthalpie. Ist der Joule-Thomson Koeffizient positiv, so sinkt die Temperatur bei einer isenthalpen Druckabnahme, ist er negativ, so steigt die Temperatur bei isenthalper Druckabnahme. Bei idealen Gasen ist die Enthalpie nur eine Funktion der Temperatur, bei isenthalper Druckänderung ändert sich die Temperatur also nicht. Somit ist der Joule-Thomson-Koeffizient für ideale Gase Null. Veranschaulicht wird dies dadurch, dass die Isenthalpen eines idealen Gases im Ts –Diagramm horizontal verlaufen [12].

$$\mu_{JT} := \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (3-44)$$

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist anzumerken, dass Wasserstoff im Hochdruckbereich einen negativen Joule-Thomson-Koeffizienten aufweist. Die Temperatur steigt also während der Drosselung in der Betankungsanlage. Methan hingegen weist in diesem Druckbereich einen positiven Joule-Thomson–Koeffizienten auf. Dies führt bei der Drosselung zu einer starken Temperaturabnahme, die sogar zu Vereisungen des Rohrsystems führen kann. Abbildung 3-6 zeigt eine isenthalpe Drosselung in einem für diese Arbeit relevanten Druck und Temperaturbereich für Wasserstoff. Abbildung 3-7 stellt die gleiche Zustandsänderung für Methan dar. Des Weiteren kann erwähnt werden, dass Wasserstoff bei tiefen Temperaturen einen positiven Joule Thomson-Koeffizienten aufweist. Dieser Effekt wird zu seiner Verflüssigung durch Drosselung in das Zweiphasengebiet verwendet (Joule-Thomson-Drossel) [12].

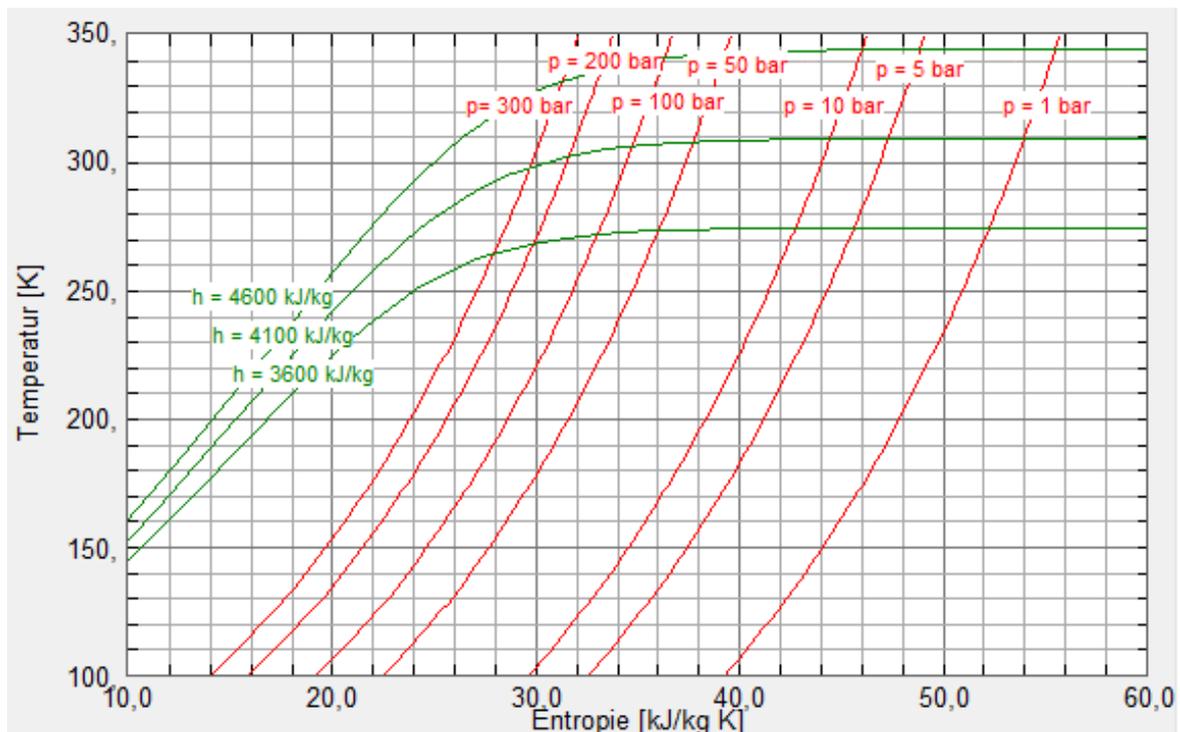


Abbildung 3-6: Ts –Diagramm Wasserstoff [15]

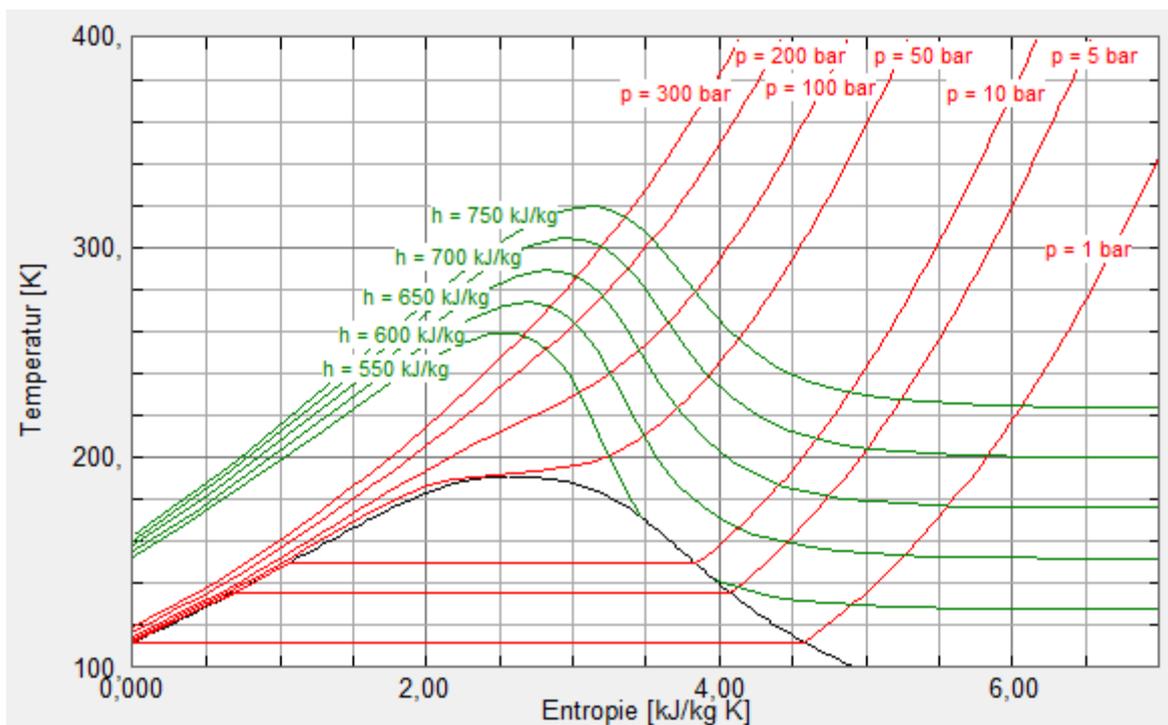


Abbildung 3-7: Ts -Diagramm Methan [15]

3.2 Messtechnik

An dieser Stelle werden einige wichtige Definitionen und Zusammenhänge aus dem Bereich der Messtechnik angeführt, die für den experimentellen Teil dieser Arbeit relevant sind.

Unter einer Messung versteht man die experimentelle Bestimmung der Quantität der zu messenden physikalischen Größe durch Vergleich mit einer Maßverkörperung. Die zu messende Größe (Messgröße) wird durch einen Aufnehmer in eine (meist elektrische) Ausgangsgröße umgewandelt, verstärkt und dargestellt bzw. gespeichert. Dies führt zum grundsätzlichen Aufbau einer Messkette, bestehend aus Aufnehmer, Messleitung, Signalkonditionierung und Datenerfassung [22].

Die folgenden Definitionen sind der Literatur [22] entnommen:

Messgröße: Eine physikalische Größe, die durch Messung erfasst wird.

Aufnehmer: Eine Einrichtung welche ein eindeutiges Ausgangssignal in Funktion einer bestimmten, wirkenden Messgröße ausgibt.

Ausgangssignal: Diejenige elektrische Größe bzw. deren Änderung, welche ein Aufnehmer in Funktion der wirkenden Messgröße erzeugt.

Messbereich: Jener Bereich von Messgrößen, in dem der Aufnehmer die angegebenen Spezifikationen erfüllt und in dem die garantierten Fehlergrenzen nicht überschritten werden dürfen.

Ansprechschwelle: Die kleinste Änderung der Messgröße, welche eine messbare Änderung des Ausgangssignals verursacht.

Hysterese: Die größte Differenz im Ausgangssignal bei irgendeinem Messgrößenwert innerhalb des Messbereiches eines Aufnehmers, wenn dieser Wert zuerst mit zunehmender und dann mit abnehmender Messgröße erreicht wird.

Empfindlichkeit: Das Verhältnis der Änderung des Ausgangssignals zu einer Änderung der Messgröße.

Ansprechzeit: Die Zeit, welche das Ausgangssignal eines Aufnehmers benötigt, um als Folge einer sprunghaften Änderung der Messgröße auf einen angegebenen Prozentsatz seines Endwertes anzusteigen.

Im Zusammenhang mit der Kalibrierung der Messkette sind noch folgende Begriffe anzuführen. Diese sind wiederum aus [22] entnommen:

Kalibrierung: Eine Prüfung während der bekannte Werte der Messgröße auf den Aufnehmer aufgebracht werden und die entsprechenden Ausgangssignale aufgezeichnet werden.

Kalibrierzyklus: Das Aufbringen bekannter Werte der Messgröße und das Aufzeichnen der entsprechenden Ausgangssignale über den vollen (oder angegebenen Teil-) Bereich eines Aufnehmers in aufsteigender und absteigender Richtung.

Kennlinie, Kalibrierkurve: Die grafische Darstellung des in der Kalibrierung ermittelten Zusammenhanges zwischen Messgröße und Ausgangssignal.

Linearität: Die Abweichung einer Kalibrierkurve von einer spezifischen Geraden.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung der Betankungsprozesse wurden zur Temperaturmessung sowohl Thermoelemente als auch Widerstandstemperaturlaufnehmer verwendet. Hinsichtlich der Grundlagen der verwendeten Messprinzipien kann auf die Fachliteratur [22], [11] verwiesen werden.

3.3 Betankungsprozesse – Grundlagen und Begriffe

Grundsätzlich ist zwischen Betankungsprozessen mit bzw. ohne Tankstellen-Fahrzeug-Kommunikation zu unterscheiden. Abbildung 3-8 gibt einen Überblick über den Ablauf der unterschiedlichen Betankungsprozeduren. Im weiteren Verlauf wird nur mehr auf Betankungsprozesse ohne Kommunikationssignal eingegangen, da diese Variante bei den untersuchten Betankungen eingesetzt wird.

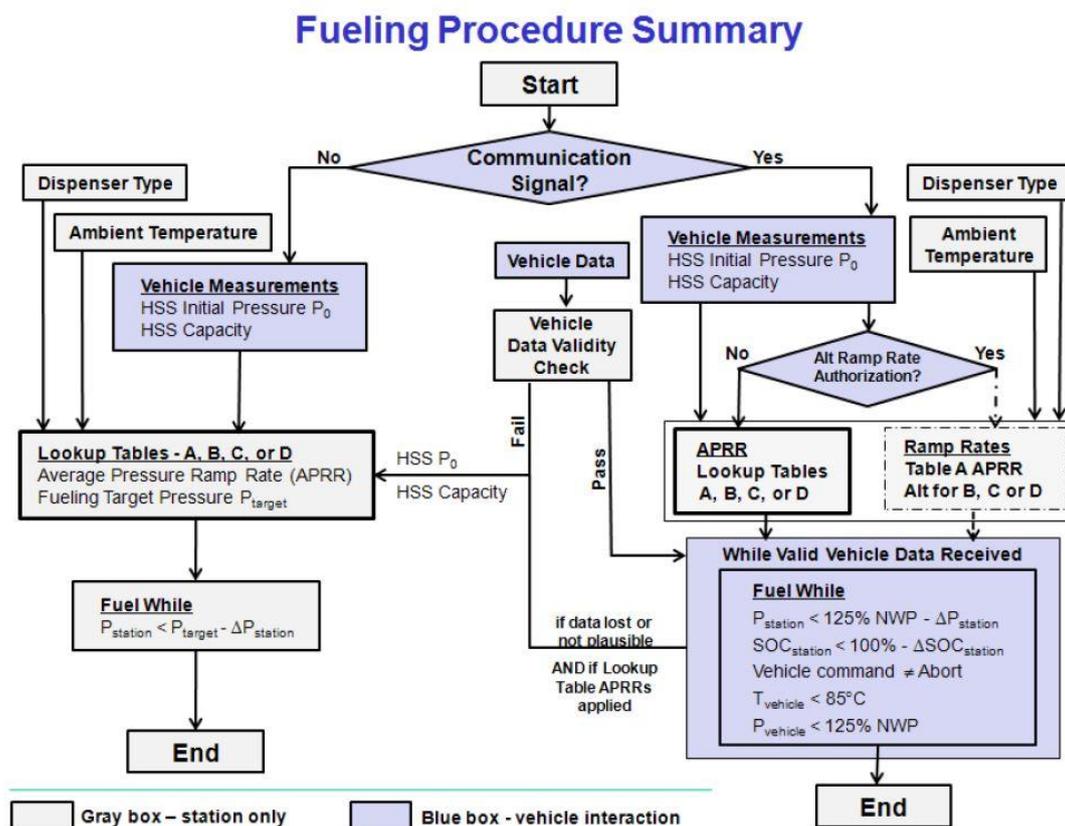


Abbildung 3-8: Überblick Betankungsprozeduren [17]

Abhängig von Umgebungstemperatur und Anfangsdruck im Tank, werden aus einem Kennfeld die mögliche Füllrate, sowie der Enddruck ausgelesen. Der SAE Standard J2601 [17] schlägt Kennfelder für 350 bar und 700 bar Tanksysteme vom Typ 3 für unterschiedliche Dispensertypen vor. Abbildung 3-9 zeigt auszugsweise den Aufbau eines solchen Kennfeldes. Für Typ 1 Tanksysteme (Stahltank) sind hingegen keine Kennfelder angegeben. Dies liegt daran, dass diese Druckbehälterklasse aufgrund ihrer großen Masse wenig Relevanz für den automotiven Bereich darstellt. Da in den Normen keine Betankungsprotokolle für Typ 1 Tanks verfügbar sind, wird im Rahmen dieser Arbeit ein solches erstellt.

Im Zusammenhang mit den Anforderungen an das Betankungsprotokoll werden an dieser Stelle die folgenden Begriffe definiert [17]:

Nominal Working Pressure (NWP): Beschreibt den nominalen Tankdruck bezogen auf 15 °C.

State of Charge (SOC): Beschreibt das Verhältnis der Gasdichte im Tank zur Dichte bei 15 °C und NWP. Er ist also ein Maß für den Füllzustand in Prozent.

$$\text{SOC} [\%] = \frac{\rho(p, T)}{\rho(\text{NWP}, 15^\circ\text{C})} \cdot 100 \quad (3-45)$$

Average Pressure Ramp Rate (APPR): Beschreibt die mittlere zeitliche Änderung des Tankdrucks. Im deutschen Sprachgebrauch ist der Begriff "Füllrate" gebräuchlich.

D-35		Average Pressure Ramp Rate, APRR (MPa/min)	Fueling Target Pressure, P_{target} (MPa)							
			Initial Tank Pressure, P_0 (MPa)							
			2	5	10	15	20	30	35	> 35
Ambient Temperature, T_{amb} (°C)	> 50	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling
	50	0.3	41.2	40.9	40.2	39.4	38.7	37.2	36.4	no fueling
	45	0.3	40.6	40.1	39.4	38.7	38.1	36.9	36.4	no fueling
	40	0.5	39.9	39.5	38.8	38.2	37.6	36.7	36.4	no fueling
	35	0.7	39.3	38.9	38.3	37.7	37.3	36.7	36.3	no fueling
	30	0.9	38.6	38.2	37.5	37.0	36.6	36.0	35.6	no fueling
	25	1.3	38.0	37.5	36.9	36.4	36.0	35.4	no fueling	no fueling
	20	1.8	37.3	36.9	36.3	35.8	35.4	34.8	no fueling	no fueling
	10	3.4	36.3	35.8	35.2	34.8	34.4	33.4	no fueling	no fueling
	0	6.4	35.6	35.1	34.5	34.0	33.4	31.9	no fueling	no fueling
	-10	10.4	35.0	34.5	33.7	33.1	32.3	30.5	no fueling	no fueling
	-20	15.1	34.3	33.7	32.8	32.0	31.0	no fueling	no fueling	no fueling
	-30	15.1	33.0	32.4	31.4	30.5	29.4	no fueling	no fueling	no fueling
	-40	15.1	32.4	31.9	31.0	30.3	29.3	no fueling	no fueling	no fueling
< -40	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	no fueling	

Abbildung 3-9: Aufbau eines Betankungskennfeldes [17]

Die folgenden Anforderungen werden an das Betankungsprotokoll gestellt [17]:

- Der Maximaldruck im Tanksystem darf 125 % NWP nicht überschreiten.
- Die maximale Gastemperatur im Tanksystem darf 85 °C nicht überschreiten.
- Der Füllzustand (SOC) darf 100 % nicht überschreiten.
- Die maximale Betankungsrate darf 3,6 kg/min H₂ nicht überschreiten.

Hinsichtlich weiterer Anforderungen an die Dispenser-Einheit kann auf die gültige Norm [17] verwiesen werden. Diese Anforderungen ergeben einen möglichen Einsatzbereich der Betankung. Abbildung 3-10 zeigt dieses sogenannte Betankungsfenster für ein 700 bar System.

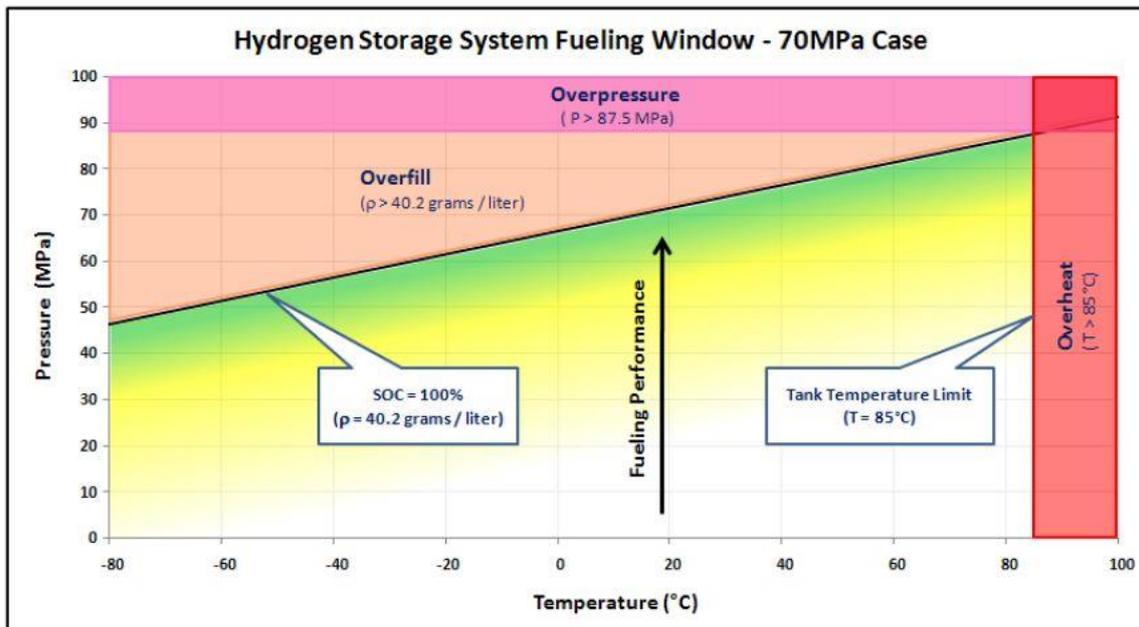


Abbildung 3-10: Betankungsfenster für ein 700 bar Tanksystem [17]

Zu Beginn des Betankungsprozesses wird ein Druckstoß durchgeführt. Dieser dient dazu, den Tankdruck zu ermitteln. Im Fall des verwendeten Dispensers wird direkt im Anschluss ein Dichtheitstest durchgeführt. Dabei wird der Druck über ein definiertes Zeitintervall überwacht. Während dieses Intervalls darf der Druck im Tanksystem nicht merklich abfallen. Grundsätzlich können diese Dichtheitsüberprüfungen zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Betankung durchgeführt werden. Nach durchgeführtem Druckstoß und Dichtheitstest wird mit der vorgegebenen Druckrate gefüllt. Sobald der definierte Enddruck erreicht wird, ist der Betankungsvorgang beendet. Abbildung 3-11 zeigt schematisch den Druckverlauf während eines Betankungsvorganges.

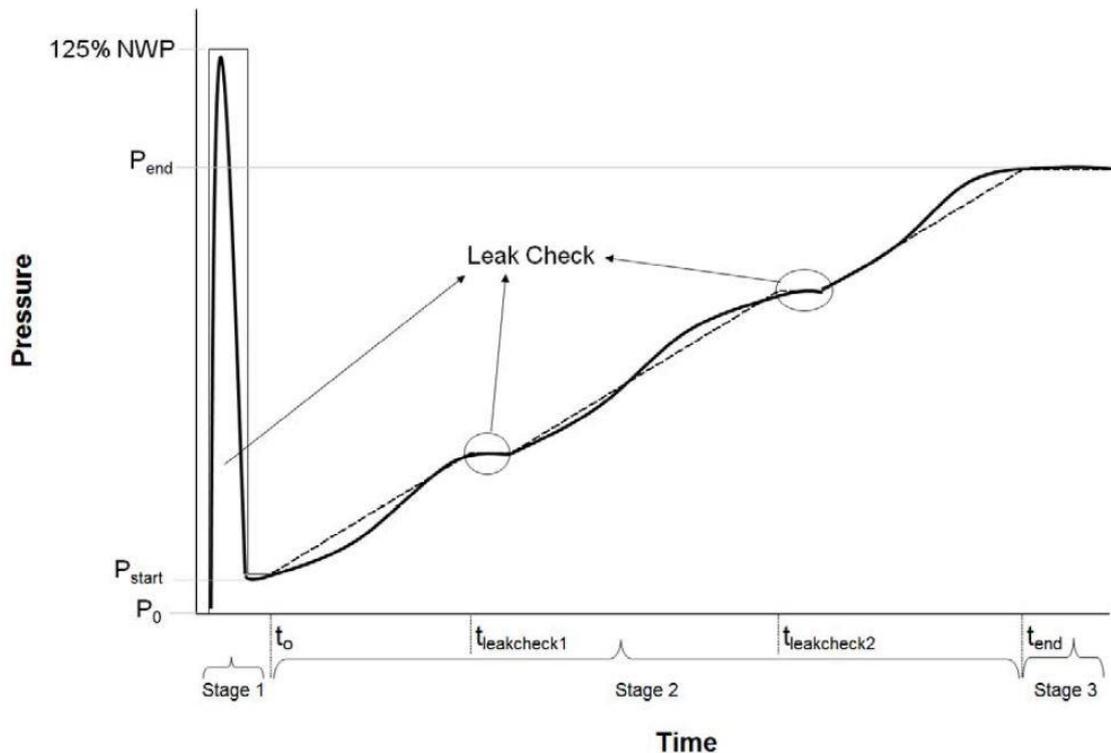


Abbildung 3-11: Schematischer Druckverlauf während der Betankung [17]

3.4 Numerik

Zur Lösung der in Kapitel 5 hergeleiteten Differentialgleichungssysteme wird der in Matlab–Simulink implementierte Solver *ode45* (ordinary differential equations 4th and 5th order) verwendet. Er basiert auf einem expliziten Runge-Kutta-Verfahren der Ordnung 4 und 5 mit automatischer Schrittweitensteuerung, der sogenannten "Dormand-Prince Methode" [13].

An dieser Stelle werden kurz die Grundlagen des verwendeten Verfahrens erläutert. Die folgenden Zusammenhänge sind zur Gänze aus [7] und [10] entnommen.

Runge-Kutta-Verfahren stellen die wichtigsten Einschrittverfahren zur Lösung von Anfangswertproblemen der Form (3-46) dar:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{f}(x, \mathbf{y}) \quad (3-46)$$

$$\mathbf{y}(x_0) = \mathbf{y}_0 \quad (3-47)$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1(x) \\ y_2(x) \\ \vdots \\ y_n(x) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \vdots \\ f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{pmatrix}$$

Das Integrationsintervall der Differentialgleichung wird in ein Gitter mit lokalen Schrittweiten h_i zerlegt:

$$x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n \quad (3-48)$$

$$h_i := x_{i+1} - x_i \quad (3-49)$$

Gesucht sind an den diskreten Gitterpunkten x_i Näherungswerte Y_i für die exakten Lösungen $y(x_i)$:

$$Y_i = Y(x_i) \approx y(x_i) = y_i \quad (3-50)$$

Einschrittverfahren verwenden zur Berechnung eines weiteren Näherungswertes Y_{i+1} nur einen vorangehenden Wert Y_i .

Ein explizites m -stufiges Runge-Kutta-Verfahren hat die folgende, allgemeine Form:

$$Y_{i+1} = Y_i + h_i \sum_{j=1}^m A_j k_j(x_i, Y_i, h_i) \quad (3-51)$$

$$k_1 = (x, Y, h) := f(x, Y) \quad (3-52)$$

$$k_j(x, Y, h) := f\left(x + a_j h, Y + h \sum_{s=1}^{j-1} b_{js} k_s(x, Y, h)\right) \quad (3-53)$$

Die Methode von Dormand und Prince berechnet zwei unterschiedliche Approximationen des nächsten Punktes Y_{i+1} . Einmal mit der Ordnung $O(h^4)$ und einmal mit der Ordnung $O(h^5)$. Die Differenz der beiden Näherungen ist ein Maß für den Fehler und kann zur Bestimmung der optimalen Schrittweite herangezogen werden. Die Koeffizienten des Dormand-Prince-Schemas können aus dem sogenannten "Butcher-Tableau" abgelesen werden (vgl. Tabelle 3-1). Für eine detailliertere Betrachtung kann auf die Fachliteratur verwiesen werden.

Tabelle 3-1: Butcher Tableau für die Dormand-Prince-Methode [10]

0								
$\frac{1}{5}$	1							
$\frac{3}{10}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$						
$\frac{4}{5}$	$\frac{11}{9}$	$-\frac{14}{3}$	$\frac{40}{9}$					
$\frac{8}{9}$	$\frac{4843}{1458}$	$-\frac{3170}{243}$	$\frac{8056}{729}$	$-\frac{53}{162}$				
1	$\frac{9017}{3168}$	$-\frac{355}{33}$	$\frac{46732}{5247}$	$\frac{49}{176}$	$-\frac{5103}{18656}$			
1	$\frac{35}{384}$	0	$\frac{500}{113}$	$\frac{125}{192}$	$-\frac{2187}{6784}$	$\frac{11}{84}$		
	$\frac{5179}{57600}$	0	$\frac{7571}{16695}$	$\frac{393}{640}$	$-\frac{92097}{339200}$	$\frac{187}{2100}$	$\frac{1}{40}$	$O(h^4)$
	$\frac{35}{384}$	0	$\frac{500}{1113}$	$\frac{125}{192}$	$-\frac{2187}{6784}$	$\frac{11}{84}$	0	$O(h^5)$

4 Experimentelle Untersuchung von Betankungsvorgängen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehr als 100 Betankungsvorgänge experimentell untersucht. Dabei wurden die Parameter Umgebungstemperatur, Anfangsdruck, Füllrate, Medium und Tanksystem variiert.

Hauptziel dieser Untersuchungen war es, ein Betankungsprotokoll für einen Typ 1 Tank mit einem Volumen von 23,5 l zu erstellen und experimentell abzusichern. Des Weiteren wurde die axiale Temperaturverteilung im Fahrzeugtank während der Betankung und anschließender Abkühlung gemessen. Zum Vergleich wurde ebenfalls ein Typ 3 Tank vermessen, um den Einfluss des unterschiedlichen Wärmeübergangs zu beschreiben. Eine weitere Messreihe wurde mit Methan durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlichen Stoffwerte, insbesondere der unterschiedlichen Joule-Thomson-Koeffizienten, zu quantifizieren. Darüberhinaus dienen die Messungen zur Verifikation des in Kapitel 5 vorgestellten numerischen Simulationsmodells.

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über den Prüfstands Aufbau und die Instrumentierung des Versuchsträgers. Des Weiteren wird die Versuchsplanung der vier Messreihen beschrieben.

4.1 Prüfstands Aufbau und Instrumentierung

Die gesamten Versuche wurden auf den Prüfständen des HyCentA – Hydrogen Center Austria durchgeführt. Die Prüfstände sind mit Standardmesstechnik zur Datenerfassung, -aufbereitung und -verarbeitung ausgestattet. Des Weiteren sind die Prüfstände mit einem integrierten Sicherheitssystem ausgestattet, welches die Anlage im Störfall stromlos schaltet und in einen sicheren Zustand versetzt.

4.1.1 Versuchsanordnung

Die untersuchte Anlage besteht aus einem Hochdruckbündel zur Wasserstoffspeicherung, einem Dispenser zur geregelten Betankung und dem Fahrzeugtank.

Hochdruckbündel

Das Hochdruckbündel dient als Wasserstoffspeicher. Tabelle 4-1 fasst die wichtigsten Kennzahlen des Bündels zusammen.

Tabelle 4-1: Kennzahlen Hochdruckbündel

Hochdruckbündel	
Gasart:	H ₂
Nominaldruck:	500 bar
Prüfdruck:	715 bar
Max. Betriebstemperatur:	-40 °C bis +65 °C
Leergewicht:	2100 kg
Volumen:	600 l



Dispensersystem

Das Dispensersystem besteht aus einem Elektronikschrank (1) und einem weiteren Schrank der die Sensoren und Aktuatoren beherbergt (2), sowie einem Betankungsschlauch (3) samt Kopplung (4). Der Sensor- und Aktuatorschrank kann in einer Explosions-Schutzzone angebracht werden, der Elektronikschrank muss hingegen in einer nicht explosionsgefährdeten Umgebung aufgestellt werden. Abbildung 4-1 zeigt das Dispensersystem.

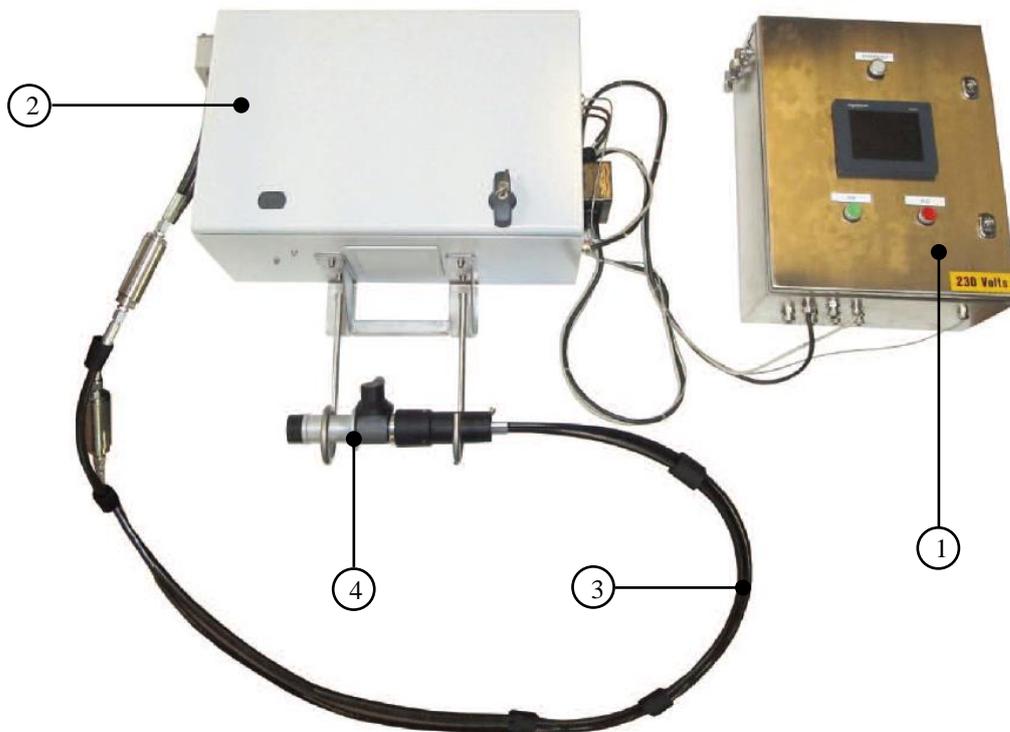


Abbildung 4-1: Überblick Dispensersystem [3]

Der Elektronikschrank beinhaltet ein Netzteil, zwei Messumformer für Temperatursensoren sowie einen PLC (Programmable Logic Controller), der die Programme zur Regelung des Systems verarbeitet. Des weiteren beinhaltet der Elektronikschrank zwei elektrisch angesteuerte Ventile zur Regelung des Pneumatikdrucks. Die elektrischen Komponenten werden an dieser Stelle nicht detaillierter betrachtet, da die Relevanz für diese Arbeit gering ist. Die Aufgabe der beiden Ventile wird im Zuge der Funktionsbeschreibung auf den folgenden Seiten genauer erläutert. Es kann angemerkt werden, dass die wichtigsten Betankungsparameter über ein Touchscreen-Display an der Vorderseite des Elektronikschrankes eingegeben, sowie wichtige Sensordaten abgerufen werden können. Tabelle 4-2 zeigt einen Auszug der einstellbaren Betankungsparameter.

Tabelle 4-2: Auszug der Betankungsparameter.

Betankungsparameter

Druckstoß [bar]	Maximal erlaubter Druckabfall [bar]
Druck-Stabilisierungs-Intervall [s]	Maximal erlaubte Gastemperatur [°C]
Dauer der Dichtheitsprüfung [s]	Füllrate bei 15 °C [bar/min]
Änderung der Füllrate je 10 °C Temperaturänderung [(bar/min)/10 °C]	Erlaubte Abweichung der Füllrate [bar/min]

Abbildung 4-2 zeigt den Sensor- und Aktuatorschrank. Die einzelnen Baugruppen werden in Tabelle 4-3 angeführt.



Abbildung 4-2: Sensor- und Aktuatorschrank [3]

Tabelle 4-3: Baugruppen des Sensor- und Aktuatorschranks

Baugruppen	
(1) Pneumatik-Ventil	(6) Schalldämpfer
(2) Proportional-Ventil	(7) Haupt-Absperrventil
(3) Druckaufnehmer	(8) Elektronik für 3-Wege-Ventil
(4) Block zur Sensoraufnahme	(9) 3-Wege-Ventil
(5) Lüftungsgitter	(10) Filter

Das Funktionsprinzip des Dispensers kann am einfachsten mit dem in Abbildung 4-3 dargestellten Pneumatikschema beschrieben werden.

Der Dispenser muss sowohl mit Steuerluft für die Ansteuerung der pneumatischen Ventile (Inlet Air) als auch mit Wasserstoff aus dem Hochdruckbündel (Inlet Hydrogen) versorgt werden. Verfolgt man den in Abbildung 4-3 blau markierten Wasserstoffpfad, so wird zunächst das Hauptabsperventil (PCV700) durchströmt. Dieses pneumatisch betätigte Ventil ist im drucklosen Zustand geschlossen und wird nur während der Betankung geöffnet. Die Versorgung mit Steuerluft wird durch das elektrisch betätigte Drei-Wege-Ventil (ECV700) gesteuert. Nach Durchströmen eines Filters (Fi700) erreicht das Gas das Proportionalventil (PRV700). Dieses dient zur Regelung des Durchflusses und somit zur Einstellung der vorgegebenen Füllrate. Es wird ebenfalls pneumatisch angesteuert. Der Druck der Steuerluft wird mithilfe des elektrischen Proportionalventils (NCS700) geregelt, welches sich im Elektronikschrank befindet.

Am Austritt des Proportionalventils sind der Temperatursensor (TT702) sowie die beiden Drucksensoren (PT701) und (PT702) appliziert. Die Drucksensoren sind aus sicherheitstechnischen Gründen redundant ausgeführt, so kann auf ein mechanisches Sicherheitsventil verzichtet werden. Der Wasserstoff strömt schließlich über den Tankschlauch mit integrierter Abreißkupplung (BRW710) und die genormte Tankkupplung (HV715) in den angeschlossenen Fahrzeugtank.

Die in Abbildung 4-3 blau strichliert dargestellte Ventilationsleitung dient zur Entlüftung der Dispenserleitungen. Dies kann durch Öffnen der Ventile (HV710) bzw. (HV711) geschehen. Diese Ventile werden ebenfalls pneumatisch betätigt und sind im drucklosen Zustand geöffnet. Ihre Versorgung erfolgt mittels des elektrisch betätigten Drei-Wege-Ventils (ECV701), welches sich im Elektronschrank befindet. Während des normalen Betriebs ist es geöffnet und somit sind die Entlüftungsventile (HV710) und (HV711) geschlossen. Bei einer Notabschaltung oder bei Netzausfall werden die beiden elektrisch betätigten Ventile (ECV700) und (ECV701) geöffnet. Dadurch werden die Pneumatikleitungen entlüftet und das Hauptabsperrentventil geschlossen, bzw. die Entlüftungsventile geöffnet. So kann sichergestellt werden, dass sich in sicherheitskritischen Situationen kein Wasserstoff in den Dispenserleitungen hinter dem Hauptabsperrentventil befindet. Des Weiteren dient die Ventilationsleitung dazu, den Betankungsschlauch nach Abkoppeln der Betankungskupplung zu entlüften, da dieser im gefüllten Zustand nur eingeschränkt bewegt werden kann. Die Entlüftungsleitung muss an einen geeigneten Kamin angeschlossen werden (Outlet Vent).

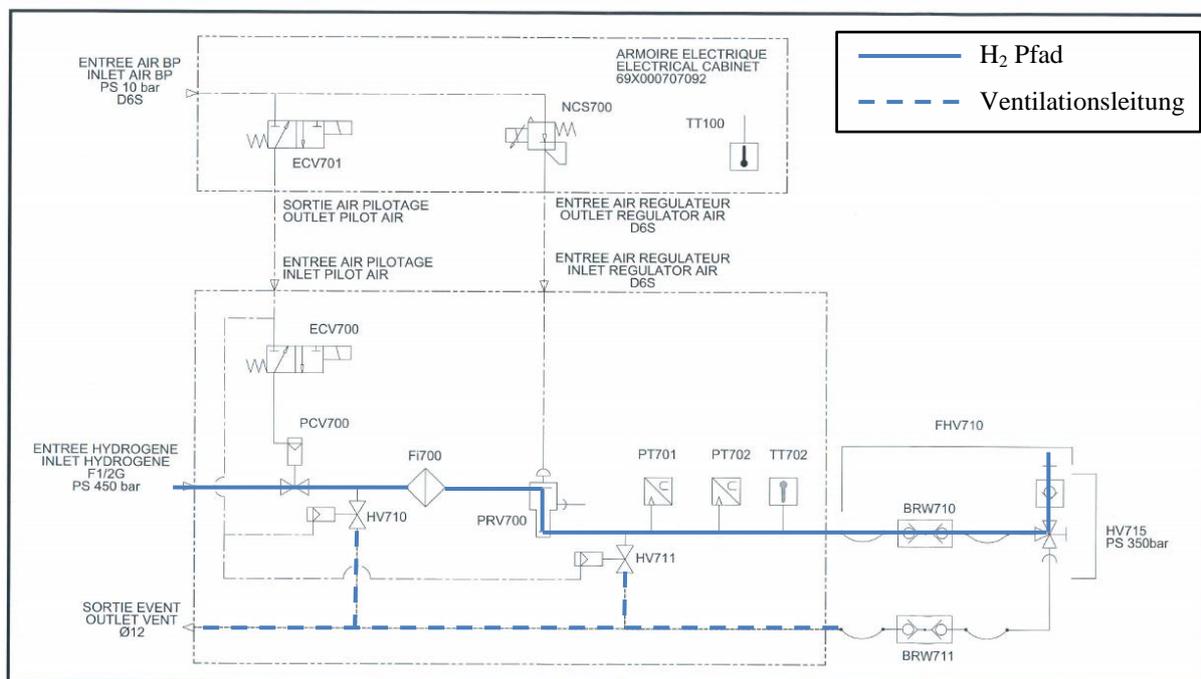


Abbildung 4-3: Pneumatischeschema Dispenser [3]

Die Dispenserelektronik hat neben der Überwachung von maximalen Temperaturen und Drücken die Aufgabe, die Füllrate während der Betankung konstant zu regeln. Als Messgröße dient dazu jedoch lediglich der Druck nach dem Proportionalventil. Hinsichtlich der Regelgüte kann angemerkt werden, dass die real ermittelten Druckraten von jenen, welche am Dispenser eingestellt wurden zum Teil sehr stark abwichen. Aufgrund der Vielzahl an durchgeführten Messungen konnte jedoch eine Ausgleichsfunktion bestimmt werden. Abbildung 4-4 zeigt die Mittelwerte der gemessenen Druckraten, sowie die dazugehörigen Standardabweichungen. Die ermittelte Ausgleichsgerade ist ebenfalls dargestellt. Es kann angemerkt werden, dass die Regelgüte durch Berücksichtigung des Drucks vor dem Proportionalventil signifikant erhöht werden könnte.

In den folgenden Kapiteln angegebene Füllraten beziehen sich auf die am Dispenser eingestellten Werte. Die tatsächliche Füllrate kann aus Abbildung 4-4 abgelesen werden.

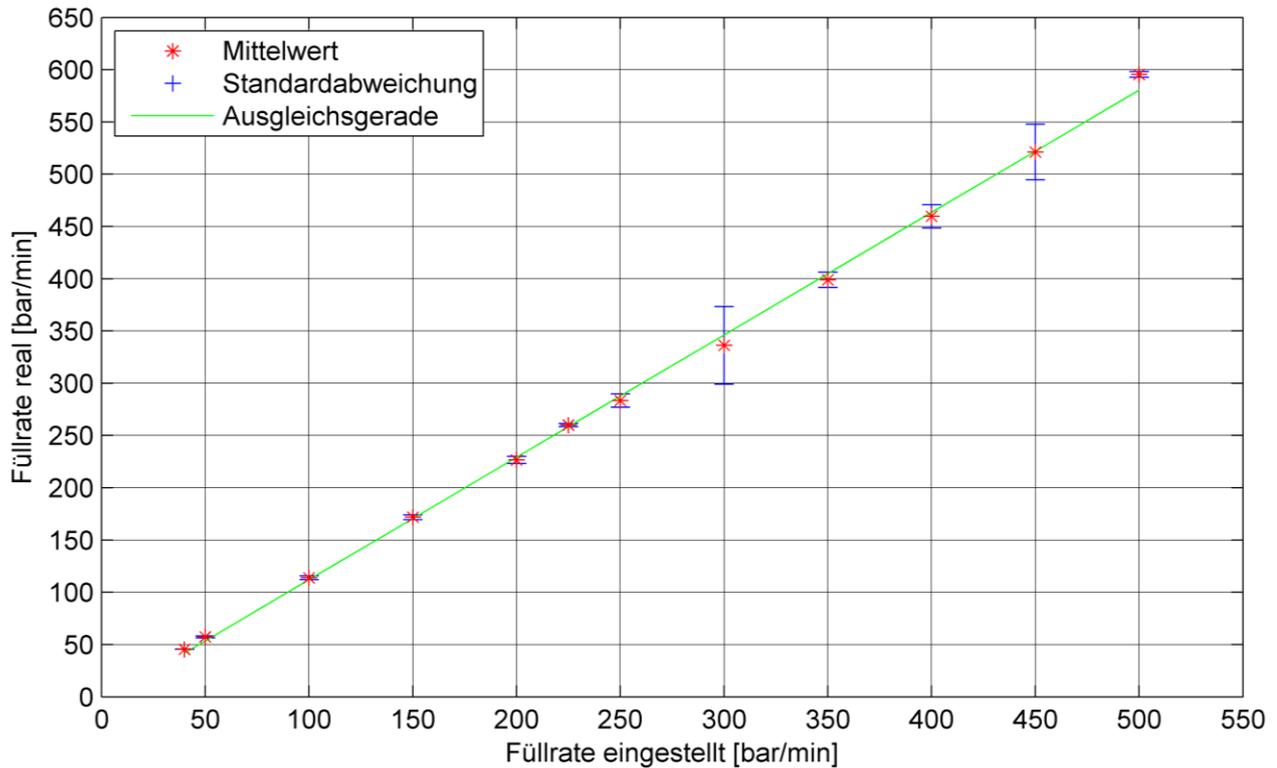


Abbildung 4-4: Vergleich der tatsächlichen und eingestellten Füllraten

Tanksystem

Als Fahrzeugtank dient im vorliegenden Fall eine nahtlose Stahlflasche aus 34CrMo4. Dieses einfache Tanksystem aus Stahl wird als Typ 1 Tank bezeichnet. Tabelle 4-4 fasst die wichtigsten Kennzahlen der Stahlflasche zusammen:

Tabelle 4-4: Kennzahlen des Tanksystems

Kennzahlen Tanksystem

Gasart: H ₂	Länge: 610 mm
Werkstoff: 34CrMo4	Wandstärke: min. 12,9 mm
Volumen: 23,5 l	Arbeitsdruck: 350 bar
Masse: ca. 70 kg	Prüfdruck: 525 bar
Durchmesser: 280 mm	Berstdruck: > 840 bar

Das Dispensersystem wurde auf einer einfachen Rahmenkonstruktion aufgebaut und samt Fahrzeugtank in der Prüfwelle untergebracht. Abbildung 4-5 zeigt ein Foto der geöffneten Prüfwelle.

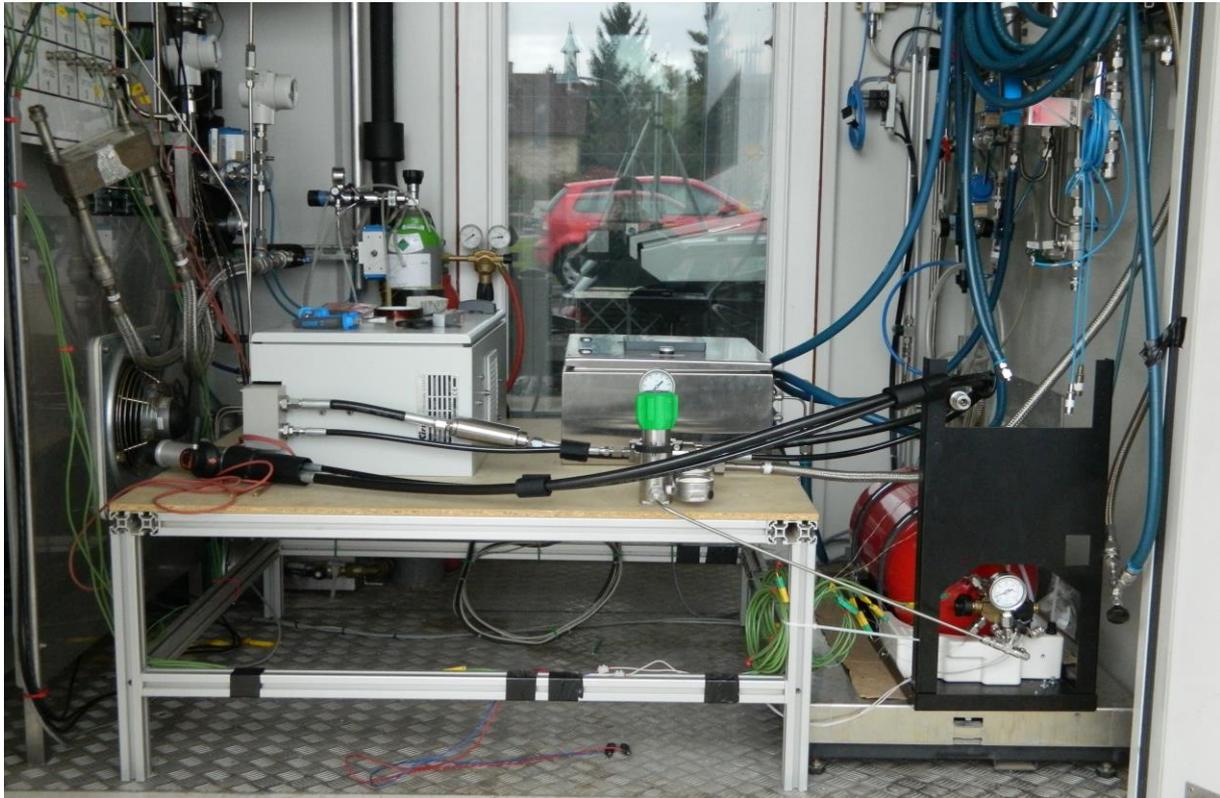


Abbildung 4-5: Versuchsaufbau in geöffneter Prüfwelle

4.1.2 Instrumentierung des Versuchsträgers

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden folgende Messgrößen aufgezeichnet:

- Gastemperaturen im Tank (axial)
- Oberflächentemperaturen von Tank und Hochdruckbündel
- Gastemperatur nach Hochdruckbündel
- Druck nach Hochdruckbündel
- Gastemperatur nach Proportionalventil (Dispenser)
- Druck nach Proportionalventil (Dispenser)
- Umgebungstemperatur

Im Folgenden werden kurz die notwendigen Adaptierungen des Versuchsträgers sowie die verwendeten Messaufnehmer beschrieben.

Axiale Temperaturverteilung im Tank

Zur Messung der Temperaturverteilung im Tank wurden 8 Thermoelemente (Typ K) axial im Tank appliziert. Zu diesem Zweck musste das originale Tankventil modifiziert werden. Abbildung 4-6 zeigt den Aufbau des verwendeten Tankventils. Aufgrund der kleinen Zugangsbohrungen und der Anforderung nach schneller Ansprechzeit wurden Mantelthermoelemente in Drahtbauweise mit einem Durchmesser von 1,5 mm eingesetzt.

Um die Thermoelemente in den Tank einzubringen, wurden zunächst die Schmelzsicherung und die Berstscheibe des Tankventils entfernt. Durch die vorhandenen Bohrungen konnten die Thermoelemente durchgeführt werden. Die Bohrungen wurden mit Druckdurchführungen abgedichtet. Abbildung 4-8 zeigt den Aufbau der verwendeten Durchführungen.

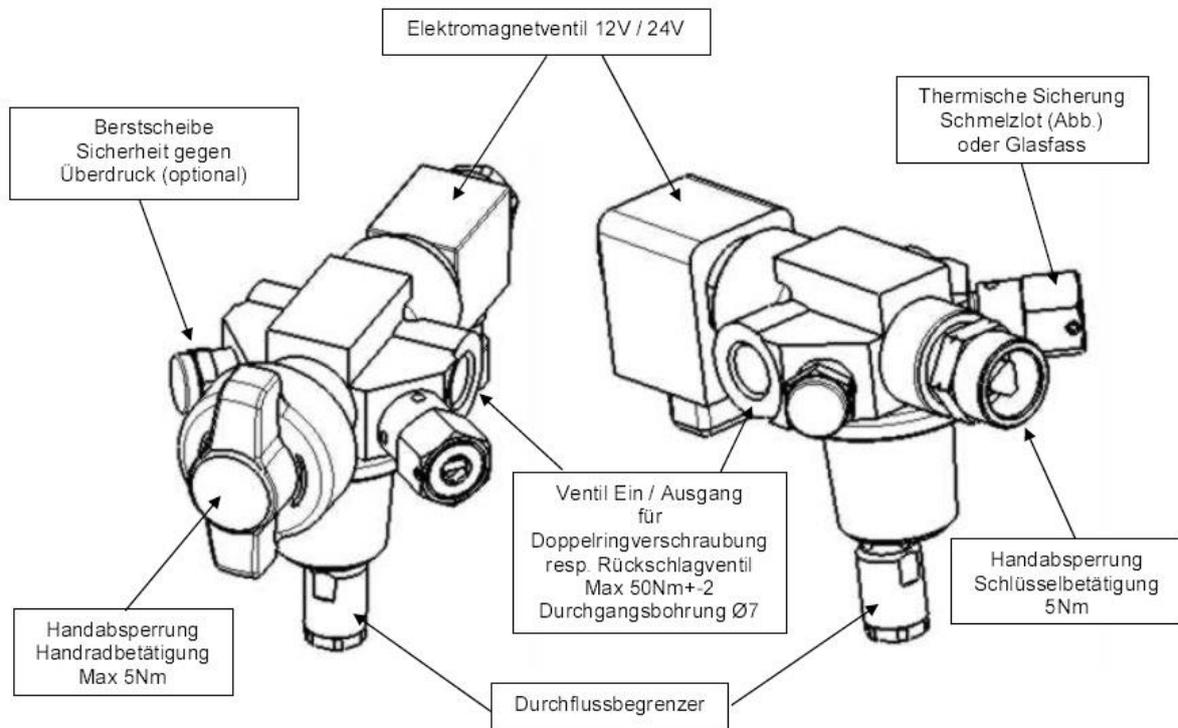


Abbildung 4-6: Aufbau des originalen Betankungsventils [16]

Um die Thermoelemente axial ausrichten zu können, wurde eine einfache Konstruktion aus Aluminium verwendet, die in ein vorhandenes Gewinde des Betankungsventils eingeschraubt werden konnte. Die Thermoelemente wurden darauf mit temperaturbeständigem Kapton-Klebeband befestigt. Die zulässige Messtoleranz eines Typ K Thermoelements beträgt nach EN 60584 $\pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $\pm 0,004 \cdot |t|$ (t entspricht darin der Temperatur in $^\circ\text{C}$). Abbildung 4-7 zeigt schematisch die Lage der Thermoelemente (TC1 bis TC8) im Tanksystem. Dabei wurde darauf geachtet, den Eintrittsbereich, sowie den Bereich nahe der Rückwand genauer aufzulösen, da an diesen Stellen die größten Temperaturgradienten zu erwarten sind.

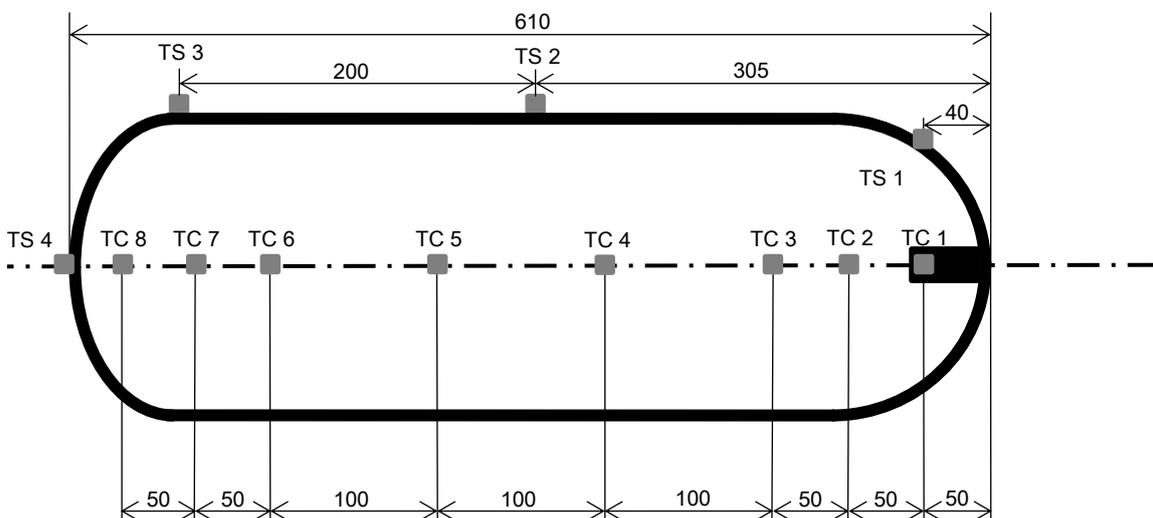


Abbildung 4-7: Lage der Thermoelemente und Widerstandstemperaturaufnehmer

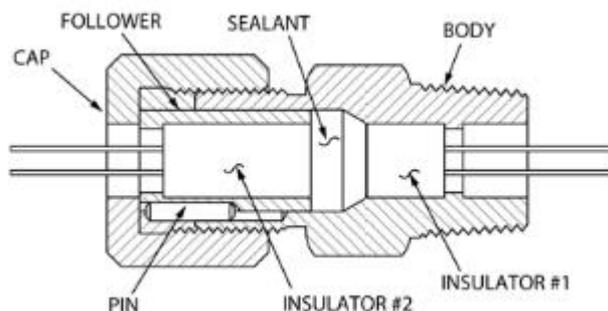


Abbildung 4-8: Skizze Druckdurchführungen [4]

Oberflächentemperaturen

Zur Messung der Oberflächentemperaturen wurden PT-100 Widerstandstemperaturnfühler in Folienausführung verwendet. Sie bestehen aus einer Messwicklung, die ohne Wickelkörper zwischen zwei Folien eingelegt ist. Aufgrund ihrer geringen Dicke von 0,13 mm konnten sie gut an die gekrümmte Tankoberfläche angepasst werden. (Minimaler Biegeradius ca. 10 mm) Des Weiteren folgen durch die geringe Dicke des Messfühlers gute dynamische Kennwerte. Die Messtoleranz beträgt nach DIN 60751 Kl. B im Temperaturbereich bis $100\text{ °C} \pm 0,8\text{ °C}$. Die Folienmesswiderstände konnten einfach auf die angeschliffene Tank- bzw. Bündeloberfläche geklebt werden und wurden zusätzlich gegenüber der Umgebung isoliert. Die Lage der Messstellen an der Tankoberfläche (TS1 bis TS4) ist wiederum Abbildung 4-7 zu entnehmen.

Gastemperatur und Druck nach Proportionalventil

Die Sensoren zur Messung von Gastemperatur und Druck nach dem Proportionalventil waren bereits Bestandteil des Dispenser-Systems. Die Messgrößen dienen der Dispenser-Elektronik zur Regelung der konstanten Füllrate. Die Ausgangssignale der Messaufnehmer konnten mithilfe von Signalverdopplern abgegriffen werden und wurden dem zentralen System zur Datenaufbereitung zugeführt. Die Lage der Messstellen ist in Abbildung 4-2 sowie im Pneumatikschema (vgl. Abbildung 4-3) ersichtlich.

Bündeldruck und Gastemperatur nach Hochdruckbündel

Zur Messung des Bündeldrucks wurde ein Druckaufnehmer verwendet. Die Temperatur wurde durch einen isolierten Rohranlegefühler ermittelt. Die Dynamik dieser Messanordnung ist zwar stark eingeschränkt, eignete sich aber aufgrund der einfachen Applikation gut zur Temperaturüberwachung.

4.1.3 Signalverstärker und -aufbereitung

Signalverstärker und Signalaufbereitung waren bereits Bestandteil der Prüfstandselektronik. Die wichtigsten Kenngrößen können den folgenden Tabellen entnommen werden.

Statische Eigenschaften	
Modultyp	B&R 2003 Anpassungsmodul
Anzahl der Eingänge	4
Fühler	Thermoelemente
Digitale Wandlerauflösung	16 Bit
Meßbereich Fühlertemperatur FeCuNi: Typ J NiCrNi: Typ K PtRhPt: Typ S Klemmentemperatur Rohwert	je nach Fühlertyp ¹⁾ -210 bis +1200 °C -270 bis +1372 °C -50 bis +1768 °C -55 bis +125 °C ±65534 µV
Auflösung Fühlertemperaturausgabe Klemmentemperaturausgabe Rohwertausgabe	0,1 °C / LSB 0,1 °C / LSB 2 µV / LSB
Klemmentemperaturkompensation	JA ¹⁾
Maximaler Fehler bei 25 °C	±(50 µV + 0,001 * U _{TH}) [µV] U _{TH} ... Thermospannung in µV
Maximale Temperaturdrift pro °C	±(1,7 µV + 0,0001 * U _{TH}) [µV] U _{TH} ... Thermospannung in µV
Fehler durch Klemmentemperatur	±1 °C nach 10 min

Statische Eigenschaften	
Modultyp	B&R 2003 Anpassungsmodul
Anzahl der Eingänge	2
Fühler Art Anschluß Norm	PT100 3-Leiteranschluß IEC/EN60751
Digitale Wandlerauflösung	16 Bit
Meßbereich kleiner Meßbereich Auflösung großer Meßbereich Auflösung	2 Bereiche einstellbar -200,00 bis +327,67 °C 0,01 °C -200,0 bis +850,0 °C 0,1 °C
Meßwertaktualisierung	20 bzw. 16,67 ms
Maximaler Temperaturmeßfehler bei 25 °C	±(0,17 + 0,0005 * T _F) [°C] T _F ... Fühlertemperatur in °C
Maximaler Temperaturmeßfehler durch Drift pro °C	±(0,01 + 0,000031 * T _F) [°C] T _F ... Fühlertemperatur in °C
Umrechnung der Meßwerte auf Temperaturwerte	automatisch im Modul
Meßstrom	2 mA
Leistungsaufnahme	max. 0,4 W

Statische Eigenschaften	
Modultyp	B&R 2003 Anpassungsmodul
Anzahl der Eingänge	4 Differenzeingänge
Eingangssignal	0 - 20 mA (auch ±20 mA)
Digitale Wandlerauflösung	12 Bit
Differenzeingangswiderstand (Bürde)	130 - 200 Ω
Meßgenauigkeit bei 25 °C Offset Gain Linearitätsfehler	max. ±5 µA max. 0,05 % vom Endwert max. 0,05 % vom Endwert
Temperaturdrift	±0,012 %/°C ±0,4 µA/°C
Leistungsaufnahme	max. 0,4 W

Abbildung 4-9: Kenngrößen der Eingangsmodule [1]

4.1.4 Kalibrierung der Sensoren

Um bestmögliche Messergebnisse zu erhalten wurde im Vorfeld die gesamte Messkette kalibriert. Diese umfasst Messaufnehmer, Messleitungen und Signalaufbereitung. Für die verwendeten Thermolemente und Widerstandstemperaturnaufnehmer wurde ein geeichter Kalibrierofen verwendet. Die Genauigkeit des Kalibrierofens beträgt $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Dazu wurde der Roh-Ausgabewert der Signalaufbereitung in einem Temperaturbereich zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $120 \text{ }^\circ\text{C}$, an 13 Stützstellen ermittelt. Zusätzlich wurde auch die Hystereseneigung überprüft, indem jeder Stützpunkt von beiden Seiten "angefahren" wurde. Schlussendlich wurde als Kalibrierkurve eine Ausgleichskurve nach dem Verfahren der kleinsten Summe der Fehlerquadrate ermittelt. Abbildung 4-10 zeigt beispielhaft die Kalibrierkurve eines Thermolements. Dazu kann angemerkt werden, dass der Signalverstärker die abgegebene Thermospannung bereits als digitalen Wert (Rohwert) ausgibt (vgl. Kapitel 4.1.3).

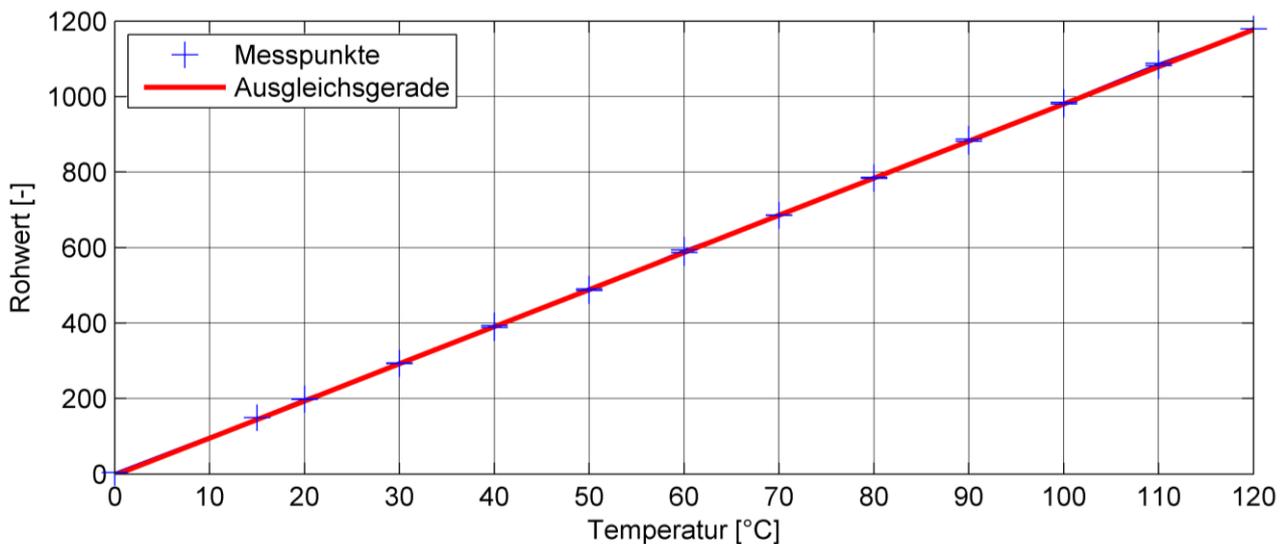


Abbildung 4-10: Kalibrierkurve Thermolement

Der Temperaturnaufnehmer und die beiden Druckaufnehmer im Aktuatorschrank des Dispensers wurden bereits vom Hersteller des Dispensers kalibriert. Da deren Signal mittels Signalverdoppler abgegriffen worden ist, wurde auf eine neuerliche Kalibrierung verzichtet. Ebenso wurde auf die Kalibrierung des Druckaufnehmers nach dem Hochdruckbündel verzichtet, da dieser Primär zur Drucküberwachung diente. Die Kennlinie wurde aus dem beiliegenden Datenblatt entnommen.

Reproduzierbarkeit

Um die Wiederholbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurde vor Beginn der eigentlichen Messreihen eine Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt. Dazu wurde eine Betankung mit gleichen Randbedingungen an zwei unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Abbildung 4-11 zeigt den Tankdruck. In Abbildung 4-12 sind die Temperaturverläufe von zwei Messstellen im Tankinnenraum dargestellt. Bis auf die zufälligen Schwankungen aufgrund der starken Turbulenz im Tanksystem sind die Messergebnisse vergleichbar. Auf die Darstellung der restlichen Messstellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Abbildung 4-13 zeigt den Vergleich der Oberflächentemperaturen des Tanks. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen gegeben ist.

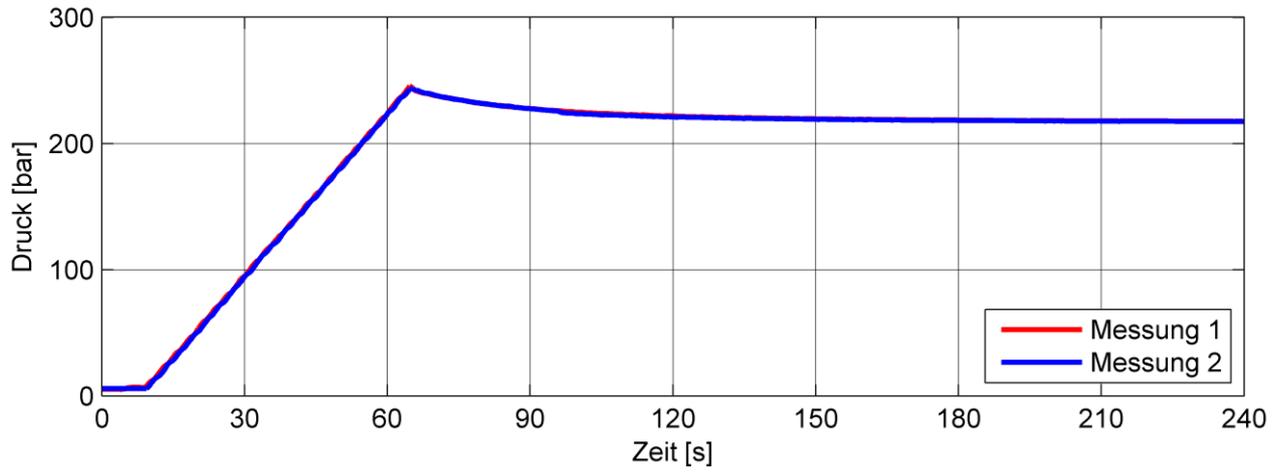


Abbildung 4-11: Reproduzierbarkeitsmessung – Tankdruck

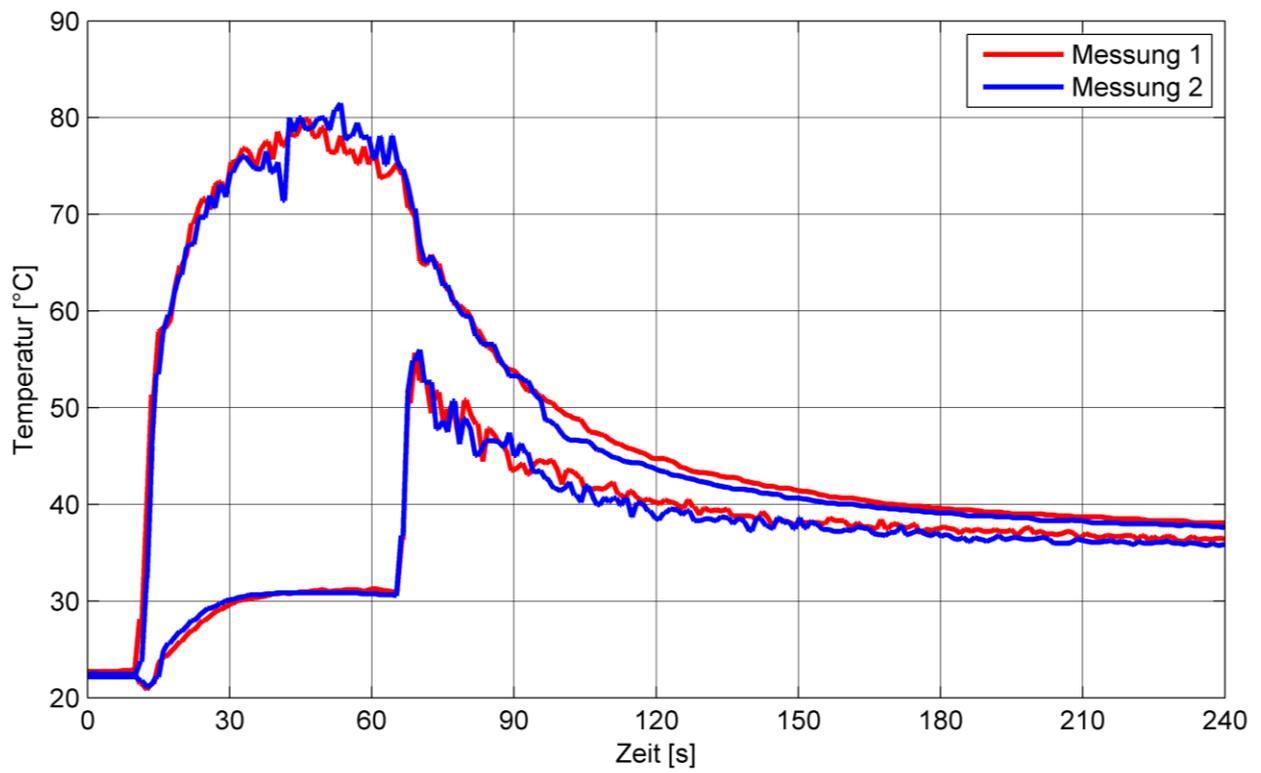


Abbildung 4-12: Reproduzierbarkeitsmessung – Tanktemperaturen

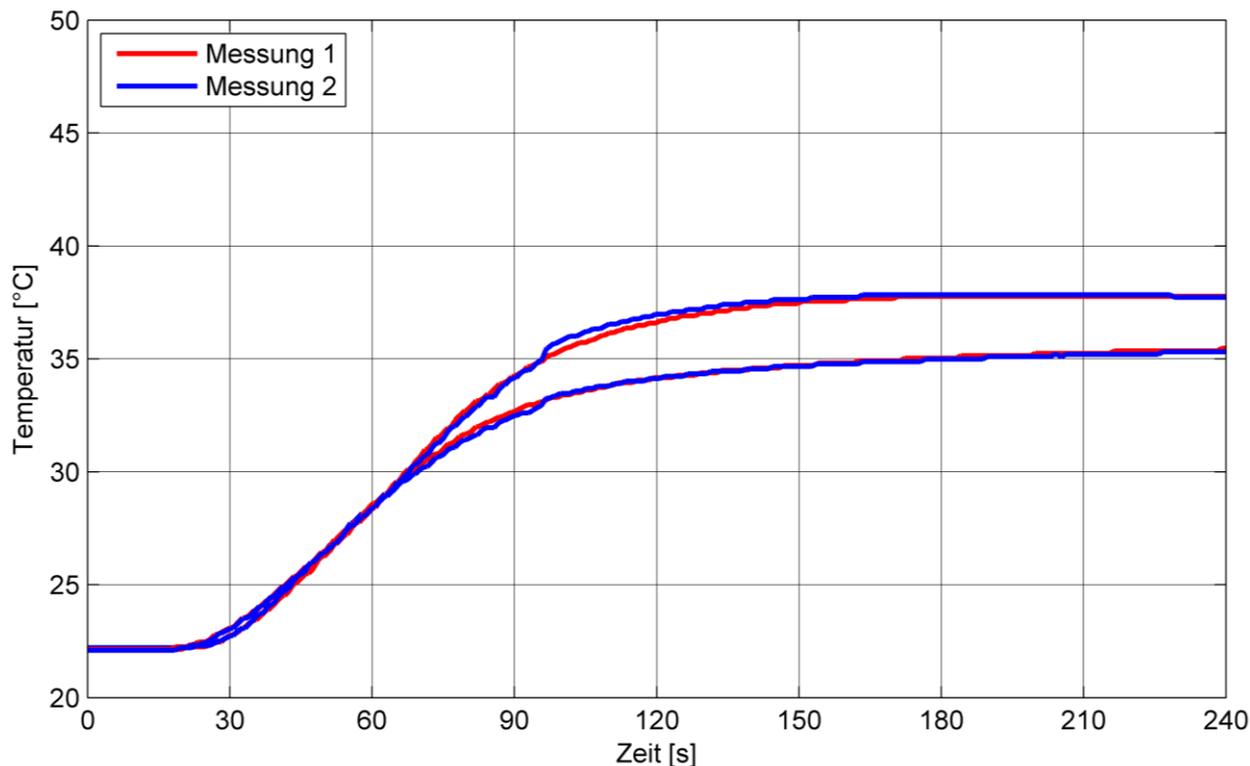


Abbildung 4-13: Reproduzierbarkeitsmessung – Oberflächentemperaturen

4.2 Versuchsplanung

Die Messungen wurden in die folgenden vier Messreihen gegliedert:

- Messreihe 1: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff.
Variation von Anfangsdruck, Umgebungstemperatur und Füllrate.
- Messreihe 2: Einfluss der Dichteheitsprüfung (Druckstoß) auf das in Messreihe 1 ermittelte Betankungsprotokoll.
- Messreihe 3: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff und Methan
Variation der Druckrate.
- Messreihe 4: Betankung eines Typ 3 Tanks mit Wasserstoff
Variation der Druckrate.

In den folgenden Kapiteln werden die vier Messreihen kurz beschrieben.

4.2.1 Messreihe 1: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff

Die Versuchsplanung wurde angelehnt an die SAE Norm J2601 [17] gestaltet, welche Betankungsprozeduren für 350 bar und 700 bar Systeme mit unterschiedlichen Dispensertypen vorschlägt.

Einerseits wurde eine Variation der Umgebungstemperatur T_u im Bereich 15 °C – 35 °C durchgeführt, andererseits wurde der Anfangsdruck p_0 zwischen 5 bar und 200 bar variiert. Bei jeder Kombination aus Umgebungstemperatur und Anfangsdruck wurden unterschiedliche Füllraten untersucht. Tabelle 4-5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen. Dabei wurde die Füllrate schrittweise erhöht, bis die maximal zulässige Temperatur im Tank erreicht wurde.

Der Enddruck wurde so gewählt, dass der Tank auf 200 bar NWP gefüllt wurde. Bei einem Enddruck von 250 bar wurde die Füllrate nicht mehr gesteigert.

Tabelle 4-5: Versuchsplanung – Messreihe 1

p_0 \ T_u	5 bar	50 bar	100 bar	150 bar	200 bar
15 °C	250 bar/min 300 bar/min 400 bar/min	300 bar/min 400 bar/min 450 bar/min	300 bar/min 400 bar/min 450 bar/min	300 bar/min 400 bar/min 500 bar/min 700 bar/min	
25 °C	50 bar/min 100 bar/min 225 bar/min	50 bar/min 100 bar/min 225 bar/min 300 bar/min	50 bar/min 100 bar/min 225 bar/min 300 bar/min 400 bar/min	50 bar/min 100 bar/min 225 bar/min 400 bar/min 500 bar/min	50 bar/min 100 bar/min 225 bar/min 700 bar/min
35 °C	100 bar/min 150 bar/min	100 bar/min 150 bar/min 200 bar/min	100 bar/min 150 bar/min 200 bar/min 250 bar/min	100 bar/min 150 bar/min 200 bar/min 300 bar/min	100 bar/min 150 bar/min 200 bar/min 500 bar/min

4.2.2 Messreihe 2: Einfluss des Druckstoßes

In Messreihe 2 wurde der Einfluss des Druckstoßes zur Ermittlung des Tankdrucks auf das in Messreihe 1 ermittelte Betankungsprotokoll untersucht. Zu diesem Zweck wurde der definitionsgemäß leere Tank (5 bar) bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen mit unterschiedlichen Druckraten inklusive Druckstoß befüllt. Tabelle 4-6 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 4-6: Versuchsplanung – Messreihe 2

T_u \ p_0	15 °C	25 °C	35 °C
5 bar	100 bar/min 225 bar/min 300 bar/min	300 bar/min 400 bar/min	100 bar/min 150 bar/min 250 bar/min

Für den Druckstoß samt Dichtheitsprüfung wurden die folgenden Parameter gewählt:

- Druckstoß: 50 bar
- Druck-Stabilisierungs-Intervall: 5 s
- Dauer Dichtheitsprüfung: 25 s
- Maximal erlaubter Druckabfall: 5 bar

4.2.3 Messreihe 3: Betankung mit Methan

Ziel dieser Messreihe war es, die Temperaturverteilung bzw. die maximale Temperatur und somit die maximal mögliche Füllrate bei der Verwendung von unterschiedlichen Druckgasen zu bestimmen. Es wurden drei unterschiedliche Betankungsraten mit Wasserstoff als auch mit Methan untersucht. Als Anfangsdruck wurde bei allen Messungen 5 bar gewählt. Des Weiteren dient diese Messreihe zur Quantifizierung der Temperaturveränderung nach der Drossel zufolge der unterschiedlichen Joule-Thomson Koeffizienten der beiden Gase. Tabelle 4-7 gibt einen Überblick über das Messprogramm.

Tabelle 4-7: Versuchsplanung – Messreihe 3

T_u \ p_0	5 bar Wasserstoff	5 bar Methan
15 °C	50 bar/min	50 bar/min
	150 bar/min	150 bar/min
	200 bar/min	200 bar/min

4.2.4 Messreihe 4: Betankung eines Typ 3 Tanks mit Wasserstoff

In Messreihe 4 wurde ein Typ 3 Tank (Aluminium Liner mit Kohlefaser-Netz) mit Wasserstoff betankt. Dabei wurde die Druckrate variiert. Ziel dieser Messreihe war es, den Einfluss des unterschiedlichen Werkstoffs des Tanksystems bzw. des daraus resultierenden unterschiedlichen Wärmeflusses an die Umgebung zu quantifizieren. Die Umgebungstemperatur betrug bei dieser Messreihe im Mittel etwa 10 °C. Da das Tanksystem in einem Fahrzeug integriert war konnte diese nicht konditioniert werden. Die Gastemperatur wurde mit einem, im Tankventil integrierten, Widerstandstemperaturlaufnehmer gemessen. Des Weiteren befand sich ein Druckaufnehmer im Tanksystem. Somit konnte der Differenzdruck zwischen Tank und Dispenser ermittelt werden. Tabelle 4-8 gibt einen Überblick über das Messprogramm. Von speziellem Interesse sind die Druckraten 150 bar/min und 300 bar/min. Sie entsprechen der Befüllung eines 350 bzw. 700 bar (NWP) Tanksystems in unter 3 Minuten.

Tabelle 4-8: Versuchsplanung – Messreihe 4

T_u \ p_0	5 bar
~10 °C	100 bar/min
	150 bar/min
	250 bar/min
	300 bar/min

5 Numerische Simulation eines Betankungsprozesses

In diesem Kapitel wird ein thermodynamisches Modell des Tanksystems vorgestellt, mit dem eine numerische Simulation eines Betankungsprozesses durchgeführt werden kann. Mithilfe des Modells kann zum einen die Eignung eines nulldimensionalen Systems überprüft werden, zum anderen kann der Einfluss unterschiedlicher Stoffmodelle auf die Genauigkeit des Ergebnisses gezeigt werden. Schlussendlich wird das Modell mit einigen Messungen parametrisiert und anhand von weiteren Messungen verifiziert.

5.1 Anforderungen und Randbedingungen

Die Hauptaufgabe des Modells liegt darin, die maximale Gastemperatur während des Betankungsvorganges sicher vorherzusagen, um eine Betankungsrate bestimmen zu können, mit der das Tanksystem in möglichst kurzer Zeit befüllt werden kann, ohne dabei die höchstzulässige Gastemperatur von 85 °C zu überschreiten..

Die axiale Temperaturdifferenz ist während des Betankungsvorganges – bis auf einen kühleren Einströmbereich – gering. Dies spricht gemeinsam mit der Anforderung nach kurzer Rechenzeit für eine nulldimensionale Systembetrachtung. In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Gleichungssysteme hergeleitet.

In Kapitel 3.1.3 wurde der Verlauf des Realgasfaktors von Wasserstoff im relevanten Druck- und Temperaturbereich bereits diskutiert. Bei Verwendung der idealen Gasgleichung ist von signifikanten Fehlern auszugehen. Der Einfluss unterschiedlicher Stoffmodelle (vollkommenes Gas, ideales Gas, reales Gas) wird gezeigt.

Des Weiteren kann an dieser Stelle erwähnt werden, dass sich für die zwei- und dreidimensionale Berechnung von Betankungsprozessen kommerzielle CFD-Programme sehr gut eignen. Die Berechnung unter Berücksichtigung von Wärmeübergang, turbulenter Strömung und Realgasverhalten ist jedoch komplex, führt zu langer Rechenzeit und ist für eine schnelle Analyse von Parametervariationen nicht geeignet.

Das hier vorgestellte Modell ist dabei nicht als Ersatz für eine CFD-Berechnung zu sehen, sondern versucht vielmehr durch geeignete Parametrierung ein ähnlich gutes Ergebnis hinsichtlich der maximalen Temperatur in einem Bruchteil der Rechenzeit zu erzielen.

Vergleicht man 3D CFD Berechnungen und Messungen der radialen Temperaturverteilung aus der Literatur, so erkennt man, dass die Gastemperatur bis auf den Bereich der direkten Einströmung im gesamten Druckbehälter annähernd konstant ist. Abbildung 5-1 zeigt publizierte Simulationsergebnisse.

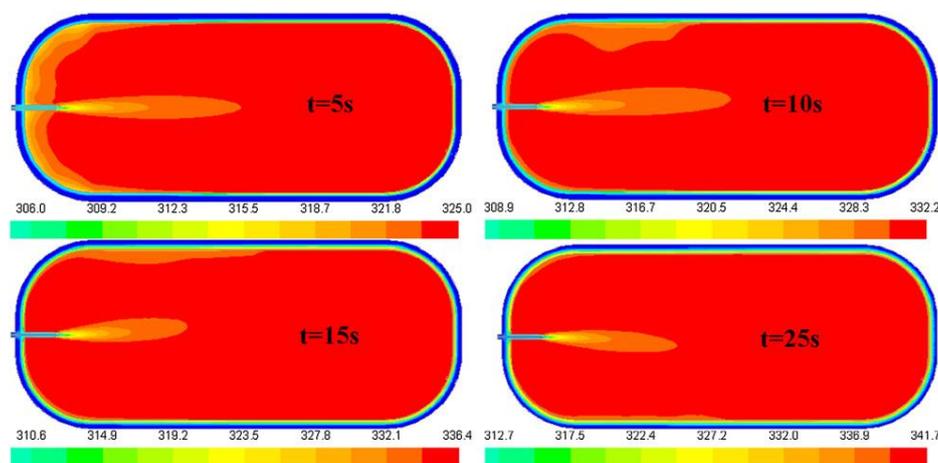


Abbildung 5-1: 3D CFD Simulation eines Betankungsvorgangs [20]

5.2 Modellierung des Betankungsvorganges

Die Modellierung des Betankungsvorganges geschieht derart, dass das in Kapitel 5.2.1 vorgestellte Gesamtmodell in mehrere Teilsysteme aufgeteilt wird. Für jedes dieser Teilsysteme lässt sich das Verhalten der thermodynamischen Zustandsgrößen während der Betankung mithilfe gewöhnlicher Differentialgleichungen beschreiben. Schlussendlich werden diese Teilsysteme miteinander verknüpft und es folgt ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen, welches das Verhalten des Gesamtsystems beschreibt. Kapitel 5.2.1 gibt einen kurzen Überblick über das Gesamtsystem, in den Kapiteln 5.2.2 – 5.2.6 wird dann die Modellierung der einzelnen Teilsysteme detailliert beschrieben.

5.2.1 Gesamtmodell

Das in Abbildung 5-2 dargestellte Gesamtmodell besteht aus einem Hochdruckbündel, einer Drossel sowie dem Tanksystem, bestehend aus Druckbehälter und Behälterwand.

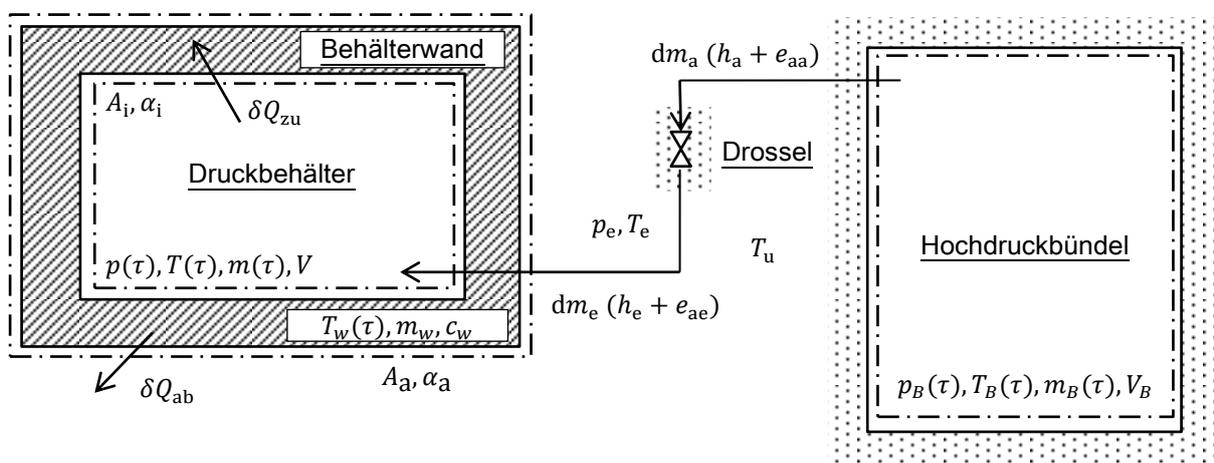


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung des Gesamtmodells

Während des Zeitintervalls $d\tau$ tritt die Masse dm_a mit der Temperatur T_B und dem Druck p_B aus dem Hochdruckbündel aus. Sie besitzt die spezifische Enthalpie h_a und die spezifische äußere Energie e_{aa} . Vereinfachend wird angenommen, dass dies auch dem Eintrittszustand in die Drossel entspricht. Druckverlust und Wärmetransport durch das Rohrleitungssystem werden vernachlässigt.

Das Proportionalventil des Dispensers kann vereinfacht als Drossel betrachtet werden, welche adiabatisch modelliert wird. Der Druck ändert sich durch die isenthalp angenommene Drosselung auf p_e und es stellt sich die Temperatur T_e ein. Diese ist bei idealen Gasen gleich der Eintrittstemperatur in die Drossel. Bei realen Gasen ist sie entsprechend des Joule-Thomson-Koeffizienten kleiner bzw. größer als die Bündeltemperatur. Vereinfacht wird angenommen, dass der Druck p_e dem Tankdruck p entspricht, da die kinetische Energie vernachlässigt wird.

Schließlich tritt die differentielle Masse dm_e mit der Temperatur T_e und dem Druck p_e in den Druckbehälter ein. Die differentielle Masse dm_e entspricht aufgrund der Massenerhaltung dm_a . Die eintretende Masse besitzt die spezifische Enthalpie h_e sowie die spezifische äußere Energie e_{ae} . Wie in Kapitel 5.2.2 im Detail erläutert wird, erhöht die zugeführte Masse mit ihrer inneren Energie sowie der verrichteten Einschiebearbeit die Temperatur im Druckbehälter. Die entstandene Temperaturdifferenz zur Behälterwand bewirkt einen Wärmestrom δQ_{zu} , der zur Erwärmung derselben führt. Die dadurch entstandene Temperaturdifferenz zur Umgebung bewirkt wiederum den Wärmestrom δQ_{ab} . Für die Umgebungstemperatur soll $T_u = const.$ gelten.

5.2.2 Teilsystem Druckbehälter – Füllvorgang

Der Druckbehälter kann während des Füllvorganges thermodynamisch als offenes System beschrieben werden. Abbildung 5-3 zeigt schematisch den Druckbehälter mit dem Transport von Masse und Wärme über die Systemgrenze.

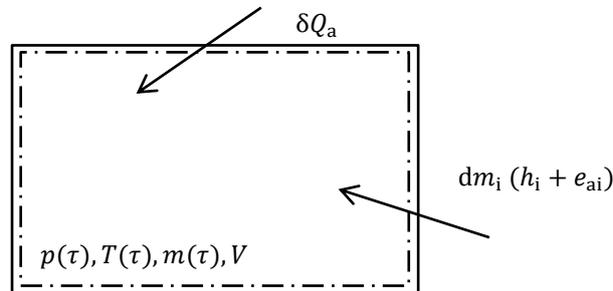


Abbildung 5-3: System Druckbehälter

Vollkommenes Gas – adiabat

Für vollkommenes Gasverhalten wird das Gleichungssystem zunächst für ein adiabates System aufgestellt, da dieser Fall analytisch gelöst werden kann. Somit kann er zur Verifikation des programmierten Lösungsalgorithmus für das vollkommene Gas herangezogen werden. Danach wird der adiabate Fall um die Terme des Wärmeübergangs erweitert.

Für ein vollkommenes Gas gilt für die thermische Zustandsgleichung und für deren totales Differential folgender Zusammenhang:

$$pV = mRT \quad (5-1)$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} + \frac{dm}{m} \quad (5-2)$$

Nach (3-1) gilt allgemein für den ersten Hauptsatz der Thermodynamik für offene Systeme:

$$\delta Q_a + \delta W_t + \sum dm_i (h_i + e_{ai}) = dU + dE_a \quad (5-3)$$

Für die Massenbilanz gilt, dass die Änderung der Masse im System der Summe der zu- und abfließenden Massen entspricht:

$$dm = \sum dm_i \quad (5-4)$$

Obwohl die Eintrittsgeschwindigkeit des Gases in den Druckbehälter speziell bei Füllbeginn sehr groß ist, kann die kinetische Energie des eintretenden Massenstromes vernachlässigt werden, da diese zufolge der großen spezifischen Wärmekapazität von Wasserstoff, klein gegenüber der Enthalpie des eintretenden Massenstroms ist. Die spezifische Wärmekapazität von Methan ist deutlich geringer. Der Fehler durch Vernachlässigung der kinetischen Energie ist jedoch auch für Methan im Mittel kleiner als 0,6 %.

Für offene Systeme ohne Transport von Arbeit oder Wärme über die Systemgrenze kann der erste Hauptsatz unter Vernachlässigung der äußeren Energie des eintretenden Massenstromes folgend formuliert werden:

$$dm h_{\text{ein}} = dU = mdu + udm \quad (5-5)$$

Für die kalorischen Zustandsgleichungen eines idealen Gases gilt:

$$du = c_v dT \quad (5-6)$$

$$dh = c_p dT \quad (5-7)$$

Für ein vollkommenes Gas gilt:

$$c_v = \text{const.} \quad c_p = \text{const.}$$

Für die spezifische innere Energie u und die spezifische Enthalpie h gilt mit dem Nullpunkt der inneren Energie bei 0 K:

$$u = c_v T \quad (5-8)$$

$$h = c_p T \quad (5-9)$$

(5-6), (5-8) und (5-9) eingesetzt in (5-5) und Division durch die Masse m liefert:

$$\frac{dm}{m} c_p T_{\text{ein}} = c_v dT + c_v T \frac{dm}{m} \quad (5-10)$$

Mit (5-2) und $dV = 0$ folgt:

$$\left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} \right) c_p T_{\text{ein}} = c_v dT + c_v T \left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} \right) \quad (5-11)$$

Für das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten eines idealen Gases gilt:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (5-12)$$

Durch Umformen und Einsetzen der Beziehung (5-12) folgt für die Änderung der Temperatur mit dem Druck:

$$\frac{(\kappa T_{\text{ein}} T - T^2)}{\kappa T_{\text{ein}} p} = \frac{dT}{dp} \quad (5-13)$$

Da die Betankung mit konstanter Füllrate R_f erfolgt, gilt für den zeitlichen Verlauf des Drucks und dessen totales Differential:

$$p = p_0 + R_f \tau \quad (5-14)$$

$$dp = R_f d\tau \quad (5-15)$$

Setzt man Gleichung (5-14) und (5-15) in (5-13) ein, so folgt für die zeitliche Änderung der Temperatur:

$$\boxed{\frac{dT}{d\tau} = \frac{(\kappa T_{\text{ein}} T - T^2) R_f}{\kappa T_{\text{ein}} (p_0 + R_f \tau)}} \quad (5-16)$$

Die Differentialgleichung (5-16) kann durch Trennung der Veränderlichen und anschließende Integration analytisch gelöst werden. Der Einfachheit halber wird Gleichung (5-13) integriert und der Druck anschließend wieder mit Beziehung (5-15) substituiert.

$$\int_{p_0}^p \frac{1}{\kappa T_{\text{ein}} p} dp = \int_{T_0}^T \frac{1}{\kappa T_{\text{ein}} T - T^2} dT \quad (5-17)$$

$$\frac{1}{\kappa T_{\text{ein}}} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\ln\left(\frac{T}{T - \kappa T_{\text{ein}}}\right) - \ln\left(\frac{T_0}{T_0 - \kappa T_{\text{ein}}}\right)}{\kappa T_{\text{ein}}} \quad (5-18)$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T - \kappa T_{\text{ein}}} \frac{T_0 - \kappa T_{\text{ein}}}{T_0} \quad (5-19)$$

$$T(pT_0 - p_0T_0 + p_0\kappa T_{\text{ein}}) = pT_0\kappa T_{\text{ein}} \quad (5-20)$$

$$T(p) = \frac{\kappa T_{\text{ein}}}{1 + \frac{p_0}{p} \left(\frac{\kappa T_{\text{ein}}}{T_0} - 1\right)} \quad (5-21)$$

Für den zeitlichen Temperaturverlauf folgt somit:

$$T(\tau) = \frac{\kappa T_{\text{ein}}}{1 + \frac{p_0}{p_0 + R_f \tau} \left(\frac{\kappa T_{\text{ein}}}{T_0} - 1\right)} \quad (5-22)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$T(\tau = 0) = T_0 \quad p(\tau = 0) = p_0$$

Erweiterung auf nicht-adiabates System

Durch Erweiterung mit dem Wärmetransportterm folgt für den ersten Hauptsatz:

$$\delta Q_a + dm h_{\text{ein}} = dU = mdu + udm \quad (5-23)$$

Für die transportierte Wärme gilt mit Newton'schem Ansatz:

$$\delta Q_a = \dot{Q} d\tau = \alpha_i A_i (T_w - T) d\tau \quad (5-24)$$

Setzt man (5-6), (5-8), (5-9) und (5-24) in (5-23) ein und dividiert durch die Masse m , so folgt:

$$\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{d\tau}{m} + \frac{dm}{m} c_p T_{\text{ein}} = c_v dT + c_v T \frac{dm}{m} \quad (5-25)$$

Mit (5-1) und (5-2) folgt:

$$\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RT}{pV} d\tau + \left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T}\right) c_p T_{\text{ein}} = c_v dT + c_v T \left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T}\right) \quad (5-26)$$

Setzt man die Beziehungen (5-14) und (5-15) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} \alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RT}{(p_0 + R_f \tau) V} d\tau + \left(\frac{R_f d\tau}{(p_0 + R_f \tau)} - \frac{dT}{T} \right) c_p T_{\text{ein}} \\ = c_v dT + c_v T \left(\frac{R_f d\tau}{(p_0 + R_f \tau)} - \frac{dT}{T} \right) \end{aligned} \quad (5-27)$$

Umformen liefert:

$$\left[\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RT}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{R_f c_p T_{\text{ein}} - R_f c_v T}{(p_0 + R_f \tau)} \right] d\tau = \frac{c_p T_{\text{ein}}}{T} dT \quad (5-28)$$

Division durch c_v liefert mit (5-12):

$$\left[\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{(\kappa - 1)T}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{R_f (\kappa T_{\text{ein}} - T)}{(p_0 + R_f \tau)} \right] d\tau = \frac{\kappa T_{\text{ein}}}{T} dT \quad (5-29)$$

Schlussendlich folgt für die zeitliche Änderung der Gastemperatur:

$$\boxed{\frac{dT}{d\tau} = \frac{T}{\kappa T_{\text{ein}}} \left[\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{(\kappa - 1)T}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{R_f (\kappa T_{\text{ein}} - T)}{(p_0 + R_f \tau)} \right]} \quad (5-30)$$

Ideales Gas

Im Gegensatz zum vollkommenen Gas sind die spezifischen Wärmekapazitäten eines idealen Gases temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit kann mittels Polynomansatz abgebildet werden. Für die molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck C_{mp} gilt:

$$C_{mp} = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (5-31)$$

Folgende Koeffizienten gelten für Wasserstoff im Temperaturbereich 298 - 1000 K [14]:

$$A = 33,066178 \quad B = -11,363417 \cdot 10^{-3} \quad C = 11,432816 \cdot 10^{-6}$$

$$D = -2,772874 \cdot 10^{-9} \quad E = -0,158558 \cdot 10^2$$

Für Methan hingegen gelten in obigem Temperaturbereich folgende Koeffizienten [14]:

$$A = -0,703029 \quad B = 108,4773 \cdot 10^{-3} \quad C = -42,52157 \cdot 10^{-6}$$

$$D = 5,862788 \cdot 10^{-9} \quad E = 0,678565 \cdot 10^2$$

Für den Zusammenhang zwischen den molaren Wärmekapazitäten gilt:

$$C_{mp} = C_{mv} + R_m \quad (5-32)$$

Mit der molaren Masse M gilt für die kalorischen Zustandsgleichungen:

$$du = c_v(T) dT = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right) dT \quad (5-33)$$

$$dh = c_p(T) dT = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) dT \quad (5-34)$$

Für die spezifische Enthalpie h folgt durch Integration:

$$h = \int c_p(T) dT = h_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \int_{T_0}^T \left[A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right] dT \quad (5-35)$$

$$h = h_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) \quad (5-36)$$

Für die Integrationskonstante F gilt mit $T_0 = 298,15$ K:

$$\text{Für Wasserstoff: } F = -9980,797 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Für Methan: } F = -1970,66 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Für die spezifische innere Energie gilt:

$$u = \int c_v(T) dT = u_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \int_{T_0}^T \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right) dT \quad (5-37)$$

$$u = u_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} - R_m T + G \right) \quad (5-38)$$

Für die Integrationskonstante G gilt mit $T_0 = 298,15$ K:

$$\text{Für Wasserstoff: } G = -7501,989 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{Für Methan: } G = 1768,59 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Für den ersten Hauptsatz gilt wiederum (3-1):

$$\delta Q_a + \delta W_t + \sum dm_i (h_i + e_{ai}) = dU + dE_a \quad (5-39)$$

Mit der Massenbilanz (3-4) und unter Vernachlässigung der äußeren Energie des einströmenden Mediums gilt:

$$\delta Q_a + dm h_{\text{ein}} = dU = mdu + udm \quad (5-40)$$

Für den infinitesimalen Wärmestrom δQ_a gilt wiederum mittels Newton'schem Ansatz:

$$\delta Q_a = \dot{Q} d\tau = \alpha_i A_i (T_w - T) d\tau \quad (5-41)$$

Setzt man (5-41), (5-33) und (5-2) in (5-40) ein, dann folgt nach Division durch die Masse m :

$$\frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT}{pV} d\tau + \frac{h_{\text{ein}}}{p} dp - \frac{h_{\text{ein}}}{T} dT = c_v(T) dT + \frac{u(T)}{p} dp - \frac{u(T)}{T} dT \quad (5-42)$$

Durch Umformen und einsetzen von (5-14) und (5-15) folgt für die zeitliche Änderung der Gastemperatur T :

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R T^2}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{[h_{\text{ein}} - u(T)] R_f T}{(p_0 + R_f \tau)}}{c_v(T) T - u(T) + h_{\text{ein}}} \quad (5-43)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Beziehungen für h_{ein} , $u(T)$ und $c_v(T)$ nicht explizit in obige Formulierung eingesetzt. Es gelten entsprechend die Formulierungen (5-36), (5-38) und (5-33).

Gemeinsam mit der in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Differentialgleichung für das Wandmodell folgt ein System von Differentialgleichungen, mit dem die zeitlichen Verläufe der Gastemperatur T und der Wandtemperatur T_w beschrieben werden können.

Reales Gas

Ausgehend von den in Kapitel 3.1.3 angeführten Zusammenhängen wird zunächst der Realgasfaktor Z als Funktion von Druck und Temperatur bestimmt.

Nach (3-13) gilt für den Realgasfaktor Z mit der Virialgleichung:

$$Z = 1 + \frac{B}{RT} p + \frac{(C - B^2)}{(RT)^2} p^2 \quad (5-44)$$

Die temperaturabhängigen Virialkoeffizienten werden im betrachteten Temperaturbereich mittels eines Polynoms zweiter Ordnung angenähert. Für die Virialkoeffizienten $B(T)$ bzw. $C(T)$ und die Koeffizienten a_i, b_i, c_i gilt somit:

$$B = a_1 T^2 + b_1 T + c_1 \quad (5-45)$$

$$C = a_2 T^2 + b_2 T + c_2 \quad (5-46)$$

Für Wasserstoff wurden im Temperaturbereich 15 °C – 100 °C folgende Koeffizienten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a_1 = -3,694172494172333 \cdot 10^{-8} & a_2 = -3,506993006991895 \cdot 10^{-11} \\ b_1 = 3,189634592074488 \cdot 10^{-5} & b_2 = -1,696430419581131 \cdot 10^{-8} \\ c_1 = 9,834748827973704 \cdot 10^{-4} & c_2 = 7,669611281232630 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Für Methan gilt für oben genannten Temperaturbereich:

$$\begin{array}{ll} a_1 = -6,694696969697060 \cdot 10^{-8} & a_2 = 1,370568181818192 \cdot 10^{-10} \\ b_1 = 6,312828106060667 \cdot 10^{-5} & b_2 = -1,206818064393947 \cdot 10^{-7} \\ c_1 = 0,015547693554034 & c_2 = 3,356382336900583 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Setzt man nun die Beziehungen (5-45) und (5-46) in Gleichung (5-44) ein, so folgt für den Realgasfaktor Z :

$$Z = 1 + \frac{a_1}{R} T p + \frac{b_1}{R} p + \frac{c_1}{R} \frac{p}{T} - \frac{a_1^2}{R^2} T^2 p^2 - \frac{2a_1 b_1}{R^2} T p^2 - \frac{2a_1 c_1 + b_1^2 - a_2}{R^2} p^2 + \frac{b_2 - 2b_1 c_1}{R^2} \frac{p^2}{T} + \frac{(c_2 - c_1^2)}{R^2} \frac{p^2}{T^2} \quad (5-47)$$

Durch Zusammenfassen der konstanten Koeffizienten kann die Gleichung folgendermaßen vereinfacht werden:

$$Z = 1 + K_1 T p + K_2 p + K_3 \frac{p}{T} - K_4 T^2 p^2 - K_5 T p^2 - K_6 p^2 + K_7 \frac{p^2}{T} + K_8 \frac{p^2}{T^2} \quad (5-48)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } K_1 &= \frac{a_1}{R} & K_5 &= \frac{2a_1 b_1}{R^2} \\ K_2 &= \frac{b_1}{R} & K_6 &= \frac{2a_1 c_1 + b_1^2 - a_2}{R^2} \\ K_3 &= \frac{c_1}{R} & K_7 &= \frac{b_2 - 2b_1 c_1}{R^2} \\ K_4 &= \frac{a_1^2}{R^2} & K_8 &= \frac{c_2 - c_1^2}{R^2} \end{aligned}$$

Vergleicht man die Ergebnisse von (5-48) im relevanten Druck- und Temperaturbereich mit tabellierten Stoffwerten [15], so beträgt die maximale Abweichung weniger als 0,2 %. Die Approximation der Virialkoeffizienten mit Polynomen zweiter Ordnung ist also genügend genau.

Für das vollständige Differential des Realgasfaktors gilt:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial p} dp + \frac{\partial Z}{\partial T} dT = Z_p dp + Z_T dT \quad (5-49)$$

Für die partiellen Ableitungen des Realgasfaktors nach dem Druck bzw. nach der Temperatur gilt:

$$\begin{aligned} Z_p = \frac{\partial Z}{\partial p} &= K_1 T + K_2 + \frac{K_3}{T} - 2K_4 p T^2 - 2K_5 p T - 2K_6 p + 2K_7 \frac{p}{T} \\ &\quad + 2K_8 \frac{p}{T^2} \end{aligned} \quad (5-50)$$

$$Z_T = \frac{\partial Z}{\partial T} = K_1 p - K_3 \frac{p}{T^2} - 2K_4 p^2 T - K_5 p^2 - K_7 \frac{p^2}{T^2} - 2K_8 \frac{p^2}{T^3} \quad (5-51)$$

Eingesetzt in (5-49) folgt:

$$\begin{aligned} dZ &= \left(K_1 T + K_2 + \frac{K_3}{T} - 2K_4 p T^2 - 2K_5 p T - 2K_6 p + 2K_7 \frac{p}{T} + 2K_8 \frac{p}{T^2} \right) dp \\ &\quad + \left(K_1 p - K_3 \frac{p}{T^2} - 2K_4 p^2 T - K_5 p^2 - K_7 \frac{p^2}{T^2} - 2K_8 \frac{p^2}{T^3} \right) dT \end{aligned} \quad (5-52)$$

In einem nächsten Schritt wird die Enthalpie des einströmenden Mediums bestimmt. Nach (3-34) gilt für die Enthalpie eines realen Gases:

$$h(T, p) = h_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (5-53)$$

Da die Enthalpie des idealen Gases bereits bekannt ist, fehlt noch die Integration des Ausdrucks in der eckigen Klammer. Mit der thermischen Zustandsgleichung realer Gase (3-11) folgt für das spezifische Volumen:

$$v = \frac{RTZ}{p} \quad (5-54)$$

Für die partielle Ableitung des spezifischen Volumens nach der Temperatur bei konstantem Druck kann also Folgendes angeschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \frac{RTZ}{p}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left(\frac{\partial (TZ)}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left(T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p + Z\right) = (T Z_T + Z) \quad (5-55)$$

Setzt man (5-51) und (5-48) in (5-55) ein und fasst den Ausdruck zusammen, so folgt:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left(1 + 2K_1 p T + K_2 p - 3K_4 T^2 p^2 - 2K_5 T p^2 - K_6 p^2 - \frac{K_8 p^2}{T^2}\right) \quad (5-56)$$

Mit (5-54) und (5-56) kann das Integral in (5-53) folgend angeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp \\ = R \int_0^p \left(-K_1 T^2 + K_3 + 2K_4 T^3 p + K_5 T^2 p + K_7 p + 2K_8 \frac{p}{T} \right) dp \end{aligned} \quad (5-57)$$

Die Integration liefert:

$$\int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp = R \left[(K_3 - K_1 T^2) p + \left(2K_4 T^3 + K_5 T^2 + K_7 + \frac{2K_8}{T} \right) \frac{p^2}{2} \right] \quad (5-58)$$

Setzt man nun (5-58) und die Enthalpie des idealen Gases (5-36) in (5-53) ein, so folgt für die Enthalpie des realen Gases:

$$\begin{aligned} h(T, p) = h_0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) \\ + R \left(K_3 p - K_1 p T^2 + K_4 p^2 T^3 + K_5 \frac{T^2 p^2}{2} + K_7 \frac{p^2}{2} + K_8 \frac{p^2}{T} \right) \end{aligned} \quad (5-59)$$

Vergleicht man die Ergebnisse wiederum mit tabellierten Stoffwerten [15], so ist der maximale Fehler im betrachteten Temperatur- und Druckbereich kleiner als 0,14 %.

Die innere Energie kann auf analoge Weise aus (3-35) bestimmt werden. Da jedoch für den Lösungsalgorithmus ein Ausdruck der Form $u = u(p, T)$ bevorzugt wird, wird die spezifische innere Energie an dieser Stelle einfach mittels der Definitionsgleichung der spezifischen Enthalpie bestimmt:

$$h := u + pv = u + RTZ \quad (5-60)$$

$$u(p, T) = h(p, T) - RTZ(p, T) \quad (5-61)$$

Setzt man nun (5-48) und (5-59) in (5-61) ein, so folgt für die spezifische innere Energie:

$$u(p, T) = h_0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) + R \left(-2K_1 p T^2 - K_2 p T + 2K_4 T^3 p^2 + \frac{3}{2} K_5 T^2 p^2 + K_6 T p^2 - \frac{K_7}{2} p^2 - T \right) \quad (5-62)$$

Der Vergleich mit tabellierten Stoffwerten [15] liefert im relevanten Temperatur- und Druckbereich einen maximalen Fehler von 0,16 %.

Für das totale Differential der inneren Energie gilt:

$$du = \frac{\partial u}{\partial T} dT + \frac{\partial u}{\partial p} dp \quad (5-63)$$

Differenziert man (5-62) partiell nach Druck bzw. Temperatur, so folgt für das totale Differential der spezifischen inneren Energie:

$$du = \left[\frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) + R(-4K_1 p T - K_2 p + 6K_4 T^2 p^2 + 3K_5 T p^2 + K_6 p^2 - 1) \right] dT + [R(-2K_1 T^2 - K_2 T + 4K_4 T^3 p + 3K_5 T^2 p + 2K_6 T p - K_7 p)] dp \quad (5-64)$$

Vereinfacht mit den Funktionen f_1 und f_2 folgt:

$$du = f_1 dT + f_2 dp \quad (5-65)$$

$$f_1 = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) + R(-4K_1 p T - K_2 p + 6K_4 T^2 p^2 + 3K_5 T p^2 + K_6 p^2 - 1) \quad (5-66)$$

$$f_2 = R(-2K_1 T^2 - K_2 T + 4K_4 T^3 p + 3K_5 T^2 p + 2K_6 T p - K_7 p) \quad (5-67)$$

Für den ersten Hauptsatz gilt wiederum (3-1):

$$\delta Q_a + dm h_{\text{ein}} = dU = mdu + udm \quad (5-68)$$

Division durch die Masse m liefert:

$$\frac{\delta Q_a}{m} + \frac{dm}{m} h_{\text{ein}} = du + u \frac{dm}{m} \quad (5-69)$$

Für das totale Differential der thermischen Zustandsgleichung gilt:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} - \frac{dZ}{Z} \quad (5-70)$$

mit $dV = 0$ folgt:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} - \frac{dZ}{Z} \quad (5-71)$$

Eingesetzt in (5-69) folgt:

$$\frac{\delta Q_a}{m} + \left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} - \frac{dZ}{Z} \right) h_{\text{ein}} = u \left(\frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} - \frac{dZ}{Z} \right) + du \quad (5-72)$$

mit dem Newton'schen Ansatz für den differentiellen Wärmestrom (5-24) und mit (5-15) folgt:

$$\begin{aligned} \alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} d\tau + \frac{h_{\text{ein}}}{p} R_f d\tau - \frac{h_{\text{ein}}}{T} dT - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} dZ \\ = \frac{u}{p} R_f d\tau - \frac{u}{T} dT - \frac{u}{Z} dZ + f_1 dT + f_2 dp \end{aligned} \quad (5-73)$$

Für das totale Differential des Realgasfaktors Z gilt nach (5-52):

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial p} dp + \frac{\partial Z}{\partial T} dT = Z_p dp + Z_T dT \quad (5-74)$$

Eingesetzt in (5-73) folgt:

$$\begin{aligned} \alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} d\tau + \frac{h_{\text{ein}}}{p} R_f d\tau - \frac{h_{\text{ein}}}{T} dT \\ - \left(\frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T dT + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p R_f d\tau \right) \\ = \frac{u}{p} R_f d\tau - \frac{u}{T} dT - \left(\frac{u}{Z} Z_T dT + \frac{u}{Z} Z_p R_f d\tau \right) + f_1 dT + f_2 dp \end{aligned} \quad (5-75)$$

Durch Umformen erhält man schließlich für die zeitliche Änderung der Temperatur:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} + R_f \left(\frac{h_{\text{ein}}}{p} - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p - \frac{u}{p} + \frac{u}{Z} Z_p - f_2 \right)}{\frac{h_{\text{ein}}}{T} + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T + f_1 - \frac{u}{T} - \frac{u}{Z} Z_T} \quad (5-76)$$

Für die Ausdrücke $h_{\text{ein}}, u, Z, Z_p, Z_T, f_1, f_2$ gelten die Zusammenhänge (5-48), (5-52), (5-59), (5-62), (5-66) und (5-67).

5.2.3 Teilsystem Druckbehälter – Abkühlvorgang

Während des Abkühlvorganges kann der Druckbehälter als geschlossenes System betrachtet werden. Es wird keine Arbeit verrichtet und die Änderung der äußeren Energie ist ebenfalls Null. Der erste Hauptsatz liefert somit:

$$\delta Q_a = dU = m du + u dm \quad (5-77)$$

Mit $dm = 0$ gilt:

$$\delta Q_a = m du \quad (5-78)$$

Vollkommenes Gas

Für vollkommene Gase gilt wiederum:

$$du = c_v dT \quad (5-79)$$

$$\text{mit } c_v = \text{const.} \quad (5-80)$$

Für die Masse folgt mithilfe der thermischen Zustandsgleichung:

$$m = \frac{pV}{RT} \quad (5-81)$$

Mit (5-24) eingesetzt in (5-78) folgt für den ersten Hauptsatz:

$$\alpha_i A_i (T_w - T) d\tau = \frac{pV}{RT} c_v dT \quad (5-82)$$

Für die zeitliche Änderung der Temperatur folgt:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT}{pV c_v} \quad (5-83)$$

Die Änderung des Drucks folgt aus dem totalen Differential der thermischen Zustandsgleichung:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T} \quad (5-84)$$

Mit $dV = dm = 0$ folgt:

$$dp = p \frac{dT}{T} \quad (5-85)$$

Mit (5-83) folgt:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R}{V c_v} \quad (5-86)$$

Ideales Gas

Für die Änderung der spezifischen inneren Energie idealer Gase gilt nach (5-33):

$$du = c_v(T) dT = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right) dT$$

Eingesetzt in (5-83) folgt für die zeitliche Änderung von Temperatur und Druck:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R_m T}{pV \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right)} \quad (5-87)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R_m}{V \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right)} \quad (5-88)$$

Reale Gase

Für die Änderung der spezifischen inneren Energie eines realen Gases gilt nach (5-65):

$$du = f_1 dT + f_2 dp \quad (5-89)$$

Eingesetzt in den ersten Hauptsatz folgt:

$$\alpha_i A_i (T_w - T) d\tau = \frac{pV}{RTZ} (f_1 dT + f_2 dp) \quad (5-90)$$

Das vollständige Differential des Drucks folgt aus der thermischen Zustandsgleichung:

$$pV = mRTZ \quad (5-91)$$

$$\begin{aligned} p dV + V dp &= R(mZdT + mTdZ + TZdm) \\ &= R(mZdT + mTZ_T dT + mTZ_p dp + TZdm) \end{aligned} \quad (5-92)$$

Umgeformt und mit $dV = 0$ und $dm = 0$ folgt:

$$dp = \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) dT \quad (5-93)$$

Setzt man (5-93) in (5-90) ein so folgt:

$$\alpha_i A_i (T_w - T) d\tau = \frac{pV}{RTZ} \left[f_1 + f_2 \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) \right] dT \quad (5-94)$$

Umgeformt folgt für die zeitliche Änderung der Gastemperatur:

$$\boxed{\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RTZ}{pV \left[f_1 + f_2 \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) \right]}} \quad (5-95)$$

Die zeitliche Änderung des Drucks folgt durch Einsetzen von (5-95) in (5-93):

$$\boxed{\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RTZ}{pV \left[f_1 + f_2 \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) \right]}} \quad (5-96)$$

5.2.4 Teilsystem Behälterwand

Die Wand des Druckbehälters hat aufgrund ihrer thermischen Trägheit einen großen Einfluss auf die Gastemperatur während des Befüllungsvorganges und muss somit im Simulationsmodell berücksichtigt werden. Aufgrund ihrer geringen Stärke wird die Wand ebenfalls nulldimensional, also mit örtlich konstanter Temperatur modelliert. Abbildung 5-4 zeigt das thermodynamische Modell der Behälterwand.

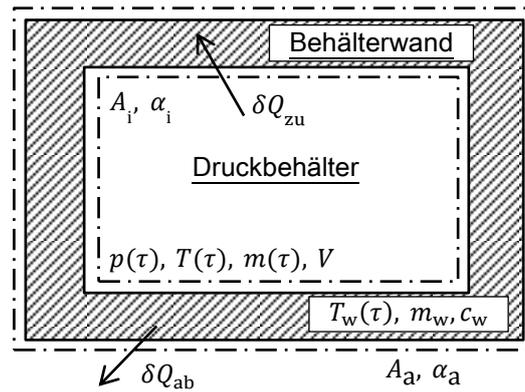


Abbildung 5-4: Thermodynamisches Modell der Behälterwand

Der erste Hauptsatz für geschlossene Systeme ohne Arbeitstransport und Änderung der äußeren Energie kann für die Wand folgend angeschrieben werden:

$$\delta Q_a = dU \quad (5-97)$$

$$\delta Q_a = \dot{Q} d\tau \quad (5-98)$$

Der Wärmestrom lässt sich mittels dem Newton'schen Ansatz folgend formulieren:

$$\dot{Q}_{zu} = \alpha_i A_i (T - T_w) \quad (5-99)$$

$$\dot{Q}_{ab} = \alpha_a A_a (T_w - T_u) \quad (5-100)$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} \quad (5-101)$$

mit: T ... Gastemperatur α_i ... Wärmeübergangskoeffizient innen
 T_w ... Wandtemperatur α_a ... Wärmeübergangskoeffizient außen
 T_u ... Umgebungstemperatur A_i ... Oberfläche innen
 A_a ... Oberfläche außen

Für Festkörper kann gezeigt werden, dass isobare und isochore spezifische Wärmekapazität übereinstimmen [2]. Es gilt also:

$$du = c_w dT \quad (5-102)$$

Mit konstanter Masse m_w folgt:

$$dU = u dm + m_w du = m_w du \quad (5-103)$$

Und schließlich kann der erste Hauptsatz folgend angeschrieben werden:

$$\dot{Q} d\tau = m_w c_w dT_w \quad (5-104)$$

$$[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)] d\tau = m_w c_w dT_w \quad (5-105)$$

Für die zeitliche Änderung der Wandtemperatur folgt:

$$\frac{dT_w}{d\tau} = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} \quad (5-106)$$

Für den Wärmeübergang an die Umgebung gilt freie Konvektion. Die mittlere Nusselt-Zahl $Nu_{m,a}$ kann als Funktion von Gr und Pr bestimmt werden [18].

$$Nu_{m,i} = f(Gr, Pr) \quad (5-107)$$

Für horizontale Zylinder gilt nach [21]:

$$Nu_{m,i} = \left\{ 0,752 + 0,387 [Ra \cdot f_3(Pr)]^{\frac{1}{6}} \right\}^2 \quad (5-108)$$

Mit der Rayleigh Zahl und f_3 :

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (5-109)$$

$$f_3(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0,559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{-\frac{16}{9}} \quad (5-110)$$

An der Innenseite des Behälters herrscht während des Betankungsvorganges erzwungene Konvektion. Die mittlere Nusseltzahl $Nu_{m,i}$ kann als Funktion von Re und Pr bestimmt werden [18].

$$Nu_{m,i} = C_1 Re^{C_2} Pr^{C_3} \quad (5-111)$$

Für voll ausgebildete, turbulente Strömung gilt der Ansatz von Dittus-Boelter:

$$Nu_{m,i} = 0,023 Re^{4/5} Pr^{0,4} \quad (5-112)$$

Während des Ausgleichsprozesses herrscht auch an der Innenseite freie Konvektion.

5.2.5 Teilsystem Drossel

Wie bereits in Kapitel 5.2.1 erwähnt wird die Drossel adiabat modelliert. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik kann für stationäre Fließprozesse folgend angeschrieben werden:

$$q_a + w_t + h_1 + \frac{c_1^2}{2} - h_2 - \frac{c_2^2}{2} = 0 \quad (5-113)$$

Da weder Wärme noch Arbeit über die Systemgrenze transportiert werden, gilt für die adiabte Drossel:

$$h_2 + \frac{c_2^2}{2} = h_1 + \frac{c_1^2}{2} \quad (5-114)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt:

$$\frac{c_2}{v_2} A_2 = \frac{c_1}{v_1} A_1 \quad (5-115)$$

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Volumina am Ein- und Austritt der Drossel zufolge der unterschiedlichen Drücke sind die Geschwindigkeiten c_1 und c_2 nicht gleich groß. Wie bereits erwähnt ist jedoch die kinetische Energie klein gegenüber der Enthalpie und kann vernachlässigt werden. Die Drossel wird isenthalp modelliert.

Es gilt:

$$h_2 = h_1 \quad (5-116)$$

Ideales Gas

Für vollkommene bzw. ideale Gase gilt, dass die Enthalpie nur eine Funktion der Temperatur ist $h = h(T)$. Bei einer isenthalpen Zustandsänderung ändert sich die Temperatur nicht.

$$T_2 = T_1 \quad (5-117)$$

Um den Einfluss des Joule-Thomson-Effekts bei einer adiabaten Drosselung abbilden zu können, muss reales Gasverhalten modelliert werden.

Reales Gas

Für die Enthalpie des realen Gases gilt nach (5-59):

$$h(T, p) = h_0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) + R \left(K_3 p - K_1 p T^2 + K_4 p^2 T^3 + K_5 \frac{T^2 p^2}{2} + K_7 \frac{p^2}{2} + K_8 \frac{p^2}{T} \right) \quad (5-118)$$

Eingesetzt in (5-116) folgt:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{M} \left(AT_2 + B \frac{T_2^2}{2} + C \frac{T_2^3}{3} + D \frac{T_2^4}{4} - \frac{E}{T_2} + F \right) \\ & + R \left(K_3 p_2 - K_1 p_2 T_2^2 + K_4 p_2^2 T_2^3 + K_5 \frac{T_2^2 p_2^2}{2} + K_7 \frac{p_2^2}{2} + K_8 \frac{p_2^2}{T_2} \right) \\ & = \frac{1}{M} \left(AT_1 + B \frac{T_1^2}{2} + C \frac{T_1^3}{3} + D \frac{T_1^4}{4} - \frac{E}{T_1} + F \right) \\ & + R \left(K_3 p_1 - K_1 p_1 T_1^2 + K_4 p_1^2 T_1^3 + K_5 \frac{T_1^2 p_1^2}{2} + K_7 \frac{p_1^2}{2} + K_8 \frac{p_1^2}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (5-119)$$

Mit bekannter Eintrittstemperatur T_1 , bekanntem Eintrittsdruck p_1 und bekanntem Austrittsdruck p_2 kann aus Gleichung (5-119) die Austrittstemperatur T_2 der Drossel numerisch bestimmt werden.

5.2.6 Teilsystem Hochdruckbündel

Obwohl das Volumen des Hochdruckbündels groß gegenüber dem Volumen des Tanks ist, nimmt sowohl die Temperatur, als auch der Druck des Gases im Bündel während des Betankungsvorganges ab. Diese Abnahme bedeutet aber auch gleichzeitig eine Abnahme der Enthalpie des in das Tanksystem einströmenden Massenstroms. Dieser Effekt und dessen Einfluss auf die Tanktemperatur während des Betankungsprozesses wird mithilfe des Bündelmodells abgebildet.

Da die Temperaturdifferenz zwischen Bündel und Umgebung gering ist, ist auch der zu erwartende Wärmestrom trotz relativ großer Oberfläche gering. Aus diesem Grund wird das Bündel adiabatisch modelliert. Abbildung 5-5 zeigt das betrachtete System.

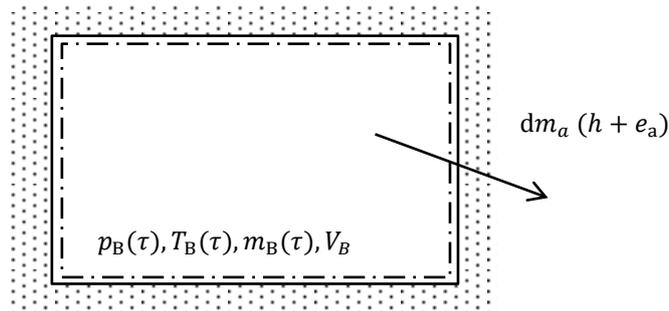


Abbildung 5-5: Teilsystem Hochdruckbündel.

Der erste Hauptsatz für adiabate, offene Systeme ohne Transport von Arbeit über die Systemgrenzen lautet:

$$\sum dm_i (h_i + e_{ai}) = dU \quad (5-120)$$

Die Massenbilanz liefert:

$$\sum dm_i = dm_B \quad (5-121)$$

Somit folgt für einen austretenden Massenstrom unter Vernachlässigung der kinetischen Energie:

$$dm_B h_{aus} = dU = m_B du + u dm_B \quad (5-122)$$

Aufgrund der Massenerhaltung entspricht die Änderung der Masse des Hochdruckbündels der Änderung der Masse des Tanksystems:

$$dm_B = -dm_T \quad (5-123)$$

Vollkommenes Gas

Für die innere Energie gilt:

$$du = c_v dT_B \quad (5-124)$$

$$u = c_v T_B \quad (5-125)$$

Für die Enthalpie des austretenden Massenstroms gilt:

$$h_{aus} = c_p T_B \quad (5-126)$$

Eingesetzt in (5-122) folgt für den ersten Hauptsatz:

$$dm_B c_p T_B = -dm_T c_p T_B = m_B c_v dT_B - c_v T_B dm_T \quad (5-127)$$

Für die differentielle Masse gilt:

$$dm_T = \dot{m}_{T,\text{ein}} d\tau \quad (5-128)$$

Für die Bündelmasse gilt:

$$m_B = \frac{p_B V_B}{RT_B} \quad (5-129)$$

Setzt man (5-128) und (5-129) in (5-127) ein und dividiert durch c_v , folgt durch Umformen für die zeitliche Änderung der Bündeltemperatur:

$$\boxed{\frac{dT_B}{d\tau} = -\frac{R T_B^2 \dot{m}_{T,\text{ein}}}{p_B V_B} (\kappa - 1)} \quad (5-130)$$

Der Ausdruck $\dot{m}_{T,\text{ein}}$ kann für das jeweilige Stoffmodell aus Kapitel 5.2.2 entnommen werden.

Für die zeitliche Änderung des Bündeldrucks folgt aus der Ableitung der thermischen Zustandsgleichung:

$$\frac{dp_B}{p_B} + \frac{dV_B}{V_B} = \frac{dm_B}{m_B} + \frac{dT_B}{T_B} \quad (5-131)$$

Mit $dV_B = 0$ folgt:

$$dp_B = p_B \left[-\frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} RT_B}{p_B V_B} - \frac{R T_B \dot{m}_{T,\text{ein}}}{p_B V_B} (\kappa - 1) \right] d\tau \quad (5-132)$$

$$\boxed{\frac{dp_B}{d\tau} = -\frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} RT_B}{V_B} \kappa} \quad (5-133)$$

Mit (5-130) und (5-133) liegen somit zwei Differentialgleichungen für die beiden Unbekannten Bündeldruck und Bündeltemperatur vor.

Ideales Gas

Für ideale Gase gelten wiederum die folgenden Ansätze:

$$du = c_v(T) dT = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right) dT \quad (5-134)$$

$$u = u_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} - R_m T + G \right) \quad (5-135)$$

$$h = h_{298,15}^0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) \quad (5-136)$$

Setzt man diese in den ersten Hauptsatz (5-122) ein, so folgt mit (5-128):

$$-\dot{m}_{T,\text{ein}} h_B(T_B) d\tau = m_B c_v(T_B) dT_B - u_B(T_B) \dot{m}_{T,\text{ein}} d\tau$$

Umgeformt folgt für die zeitlich Änderung der Bündeltemperatur:

$$\frac{dT_B}{d\tau} = -\frac{\dot{m}_{T,\text{ein}}RT_B}{p_B V_B c_v(T_B)} [h_B(T_B) - u_B(T_B)] \quad (5-137)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ausdrücke spezifische Wärmekapazität, spezifische Enthalpie und spezifische innere Energie nicht in (5-137) eingesetzt. Es gelten entsprechend die obigen Formulierungen.

Für die zeitliche Änderung des Bündeldrucks folgt aus (5-131):

$$\frac{dp_B}{d\tau} = -\frac{\dot{m}_{T,\text{ein}}RT_B}{V_B} - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}}R}{V_B c_v(T_B)} [h_B(T_B) - u_B(T_B)] \quad (5-138)$$

Es liegen wiederum zwei Differentialgleichungen für die beiden Unbekannten Bündeldruck und Bündeltemperatur vor.

Reales Gas

Für reale Gase gelten die bereits hergeleiteten Beziehungen (5-48), (5-59), (5-62) und (5-65):

$$Z = 1 + K_1 T p + K_2 p + K_3 \frac{p}{T} - K_4 T^2 p^2 - K_5 T p^2 - K_6 p^2 + K_7 \frac{p^2}{T} + K_8 \frac{p^2}{T^2} \quad (5-139)$$

$$h(p, T) = h_0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) + R \left(K_3 p - K_1 p T^2 + K_4 p^2 T^3 + K_5 \frac{T^2 p^2}{2} + K_7 \frac{p^2}{2} + K_8 \frac{p^2}{T} \right) \quad (5-140)$$

$$u(p, T) = h_0 + \frac{1}{M} \left(AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F \right) + R \left(-2K_1 p T^2 - K_2 p T + 2K_4 T^3 p^2 + \frac{3}{2} K_5 T^2 p^2 + K_6 T p^2 - \frac{K_7}{2} p^2 - T \right) \quad (5-141)$$

$$du = f_1 dT + f_2 dp \quad (5-142)$$

Eingesetzt in (5-122) folgt für den ersten Hauptsatz mit (5-128):

$$-\dot{m}_{T,\text{ein}} h_B(p_B, T_B) d\tau = m_B (f_1(p_B, T_B) dT_B + f_2(p_B, T_B) dp_B) - u_B(p_B, T_B) \dot{m}_{T,\text{ein}} d\tau \quad (5-143)$$

Für das vollständige Differential des Drucks gilt nach (5-93):

$$dp_B = \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) dT_B \quad (5-144)$$

Eingesetzt in (5-143) folgt:

$$\begin{aligned}
& -\dot{m}_{T,\text{ein}} [h_B(p_B, T_B) - u_B(p_B, T_B)] d\tau \\
& = \frac{p_B V_B}{RT_B Z(p_B, T_B)} \left[f_1(p_B, T_B) + f_2(p_B, T_B) \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \right] dT_B \quad (5-145)
\end{aligned}$$

Für die zeitliche Änderung der Bündeltemperatur folgt:

$$\boxed{\frac{dT_B}{d\tau} = - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} [h_B(p_B, T_B) - u_B(p_B, T_B)]}{\frac{p_B V_B}{RT_B Z(p_B, T_B)} \left[f_1(p_B, T_B) + f_2(p_B, T_B) \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \right]} \quad (5-146)}$$

Die Beziehungen für innere Energie, Enthalpie, sowie Realgasfaktor wurden wiederum aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingesetzt. Es gelten dafür die Beziehungen (5-48), (5-59) und (5-62).

Die zeitliche Änderung des Bündeldrucks kann durch Einsetzen von (5-146) in (5-144) bestimmt werden:

$$\boxed{\frac{dp_B}{d\tau} = - \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} [h_B(p_B, T_B) - u_B(p_B, T_B)]}{\frac{p_B V_B}{RT_B Z(p_B, T_B)} \left[f_1(p_B, T_B) + f_2(p_B, T_B) \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \right]} \quad (5-147)}$$

Die Gleichungen (5-146) und (5-147) stellen wieder ein System aus zwei Differentialgleichungen für die beiden Unbekannten Bündeltemperatur und Bündeldruck dar.

Verknüpft man nun die Differentialgleichungen der Teilsysteme Hochdruckbündel, Drossel, Tanksystem und Behälterwand miteinander, so erhält man ein System von Differentialgleichungen, welches mittels geeigneter Verfahren gelöst werden kann. Schlussendlich erhält man den zeitlichen Verlauf der beschreibenden Zustandsgrößen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in Kapitel 6.2 präsentiert und diskutiert.

5.2.7 Programmierte Differentialgleichungssysteme

An dieser Stelle werden die programmierten Differentialgleichungssysteme des Gesamtmodells für vollkommene Gase, ideale Gase und reale Gase zusammengefasst.

Vollkommenes Gas

Das Tankmodell liefert während des Füllvorgangs die Beziehungen (5-15) und (5-30). Aus dem Wandmodell folgt Gleichung (5-106). Das Bündelmodell liefert die Gleichungen (5-130) und (5-133). Das Drosselmodell liefert Beziehung (5-116).

Somit folgt für das beschreibende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{T}{\kappa T_{\text{ein}}} \left[\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{(\kappa - 1)T}{(p_0 + R_f \tau)V} + \frac{R_f(\kappa T_{\text{ein}} - T)}{(p_0 + R_f \tau)} \right] \quad (5-148)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = R_f \quad (5-149)$$

$$\frac{dT_w}{d\tau} = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} \quad (5-150)$$

$$\frac{dT_B}{d\tau} = - \frac{R T_B^2 \dot{m}_{T,\text{ein}}}{p_B V_B} (\kappa - 1) \quad (5-151)$$

$$\frac{dp_B}{d\tau} = - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} R T_B}{V_B} \kappa \quad (5-152)$$

$$h_2 = h_1 \quad (5-153)$$

Ideales Gas

Das Tankmodell liefert während des Füllvorgangs die Beziehungen (5-15) und (5-43). Aus dem Wandmodell folgt Gleichung (5-106). Das Bündelmodell liefert die Gleichungen (5-137) und (5-138)(5-133). Das Drosselmodell liefert wieder Beziehung (5-116).

Somit folgt für das beschreibende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R T^2}{(p_0 + R_f \tau)V} + \frac{[h_{\text{ein}} - u(T)] R_f T}{(p_0 + R_f \tau)}}{c_v(T)T - u(T) + h_{\text{ein}}} \quad (5-154)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = R_f \quad (5-155)$$

$$\frac{dT_w}{d\tau} = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} \quad (5-156)$$

$$\frac{dT_B}{d\tau} = - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} R T_B}{p_B V_B c_v(T_B)} [h_B(T_B) - u_B(T_B)] \quad (5-157)$$

$$\frac{dp_B}{d\tau} = - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} R T_B}{V_B} - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} R}{V_B c_v(T_B)} [h_B(T_B) - u_B(T_B)] \quad (5-158)$$

$$h_2 = h_1 \quad (5-159)$$

Reales Gas

Das Tankmodell liefert während des Füllvorgangs die Beziehungen (5-15) und (5-76). Aus dem Wandmodell folgt Gleichung (5-106). Das Bündelmodell liefert die Gleichungen (5-146) und (5-147). Das Drosselmodell liefert wiederum (5-116).

Somit folgt für das beschreibende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} + R_f \left(\frac{h_{\text{ein}}}{p} - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p - \frac{u}{p} + \frac{u}{Z} Z_p - f_2 \right)}{\frac{h_{\text{ein}}}{T} + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T + f_1 - \frac{u}{T} - \frac{u}{Z} Z_T} \quad (5-160)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = R_f \quad (5-161)$$

$$\frac{dT_w}{d\tau} = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} \quad (5-162)$$

$$\frac{dT_B}{d\tau} = - \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} [h_B(p_B, T_B) - u_B(p_B, T_B)]}{\frac{p_B V_B}{RT_B Z(p_B, T_B)} \left[f_1(p_B, T_B) + f_2(p_B, T_B) \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \right]} \quad (5-163)$$

$$\frac{dp_B}{d\tau} = - \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \frac{\dot{m}_{T,\text{ein}} [h_B(p_B, T_B) - u_B(p_B, T_B)]}{\frac{p_B V_B}{RT_B Z(p_B, T_B)} \left[f_1(p_B, T_B) + f_2(p_B, T_B) \left(\frac{Z + T_B Z_T}{\frac{T_B Z}{p_B} - T_B Z_p} \right) \right]} \quad (5-164)$$

$$h_2 = h_1 \quad (5-165)$$

Es liegen nun für jedes Stoffmodell 5 Differentialgleichungen zur Bestimmung der folgenden 5 Unbekannten vor.

- Tanktemperatur T
- Tankdruck p
- Wandtemperatur T_w
- Bündeltemperatur T_B
- Bündeldruck p_B

Die zur Berechnung notwendigen Eingangsgrößen werden in Kapitel 5.4 zusammengefasst.

5.3 Modellierung der Entropiebilanz für das Tanksystem

In diesem Kapitel wird die Entropiebilanz für das Tanksystem bestehend aus Druckbehälter und Behälterwand aufgestellt. Dies geschieht zunächst für den allgemeinen Fall mit Wärmetransport und wird danach für den Sonderfall des adiabaten Betankungsprozesses vereinfacht. Dabei werden wieder die drei Stoffmodelle vollkommenes Gas, ideales Gas und reales Gas angewendet und die Ergebnisse verglichen. Ziel ist es, den zeitlichen Verlauf der einzelnen Terme der Entropiebilanz zu bestimmen.

5.3.1 Füllvorgang

Zunächst wird der Füllvorgang betrachtet. Die Entropie des Systems dS ändert sich durch Massentransport $dm_i s_i$, Transport von Wärme dS_Q und durch im System irreversibel erzeugte Entropie dS_{irr} . Abbildung 5-6 zeigt schematisch das Tanksystem.

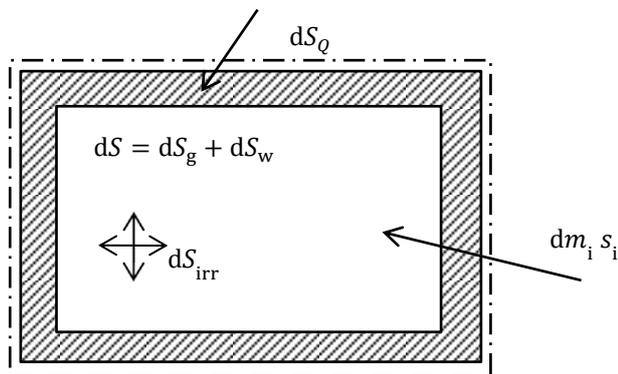


Abbildung 5-6: Entropiebilanz Tanksystem

Die Entropiebilanz offener, instationärer Systeme lautet nach (3-5):

$$dS_Q + \sum dm_i s_i + dS_{\text{irr}} = dS \quad (5-166)$$

Entropie der transportierten Wärme

Die Entropie des Wärmestroms kann zunächst unabhängig vom gewählten Stoffmodell formuliert werden. Es gilt nach (3-6):

$$dS_Q = \sum \frac{\delta Q_i}{T_{\text{wü},i}} \quad (5-167)$$

Hinsichtlich der Wahl der Temperatur $T_{\text{wü},i}$ für die Stelle des Übertritts des Wärmestroms über die Systemgrenze gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Wählt man die Wandtemperatur T_w , so ist der Wärmeübergang reversibel. Man müsste ebenfalls das Zielsystem (Umgebung) in die Entropiebetrachtung miteinbeziehen. Alternativ kann man für T_i die Temperatur des Zielsystems wählen. Der Wärmeübergang ist dann irreversibel und die Betrachtung der Umgebung entfällt. Dies ist der übliche Weg und auch diejenige Variante die in dieser Berechnung angewendet wird [12].

Für die zwischen Behälterwand und Umgebung ausgetauschte Wärme gilt:

$$\delta Q = \dot{Q} d\tau = \alpha_a A_a (T_u - T_w) d\tau \quad (5-168)$$

Für die Entropie der transportierten Wärme gilt also:

$$dS_Q = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau \quad (5-169)$$

Es folgt für die zeitliche Änderung der Entropie der transportierten Wärme:

$$\boxed{\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u}} \quad (5-170)$$

Diese Differentialgleichung kann einfach in das in Kapitel 5.2.7 vorgestellte Differentialgleichungssystem aufgenommen werden. Somit kann der zeitliche Verlauf der Entropieänderung durch Transport von Wärme bestimmt werden. Die weiteren Terme der Entropiebilanz werden nun zunächst für vollkommene Gase bestimmt.

Vollkommenes Gas

a) Entropie des eintretenden Massenstroms

Ausgangspunkt ist die Definition der spezifischen Entropie:

$$ds = \frac{dh - v dp}{T} \quad (5-171)$$

Für ideale Gase folgt mit der thermischen Zustandsgleichung:

$$ds = \frac{dh}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (5-172)$$

Für die kalorische Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases gilt:

$$dh = c_p dT \quad (5-173)$$

Eingesetzt in (5-172) folgt:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (5-174)$$

Mit der für vollkommene Gase gültigen Annahme $c_p = \text{const.}$ liefert die Integration von (5-174):

$$s - s_0 = c_p \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} - R \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (5-175)$$

Die molare Standardentropie S_m^0 bei 25 °C und 1 bar (Standardzustand) ist aus Datenbanken bekannt. Somit folgt für die spezifische Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$s_{\text{ein}} = \frac{S_m^0}{M} + c_p \ln \left(\frac{T_{\text{ein}}}{T_0} \right) - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (5-176)$$

Es wird vereinfacht angenommen, dass die differentielle Masse dm mit Systemdruck p eintritt.

Für die Massenbilanz gilt, dass die Änderung der Masse im System der Summe der über die Systemgrenze zu- und abgeführten differentiellen Massen entspricht:

$$dm = \sum dm_i \quad (5-177)$$

Somit folgt für einen eintretenden Massenstrom:

$$\sum dm_i s_i = dm s_{\text{ein}} \quad (5-178)$$

Das vollständige Differential der Masse dm folgt durch Differenzieren der thermischen Zustandsgleichung:

$$pdV + Vdp = R(mdT + Tdm) \quad (5-179)$$

Mit $dV = 0$ folgt:

$$dm = \frac{V}{RT} dp - \frac{pV}{RT^2} dT \quad (5-180)$$

Somit folgt:

$$dm s_{\text{ein}} = \left(\frac{V}{RT} dp - \frac{pV}{RT^2} dT \right) s_{\text{ein}} \quad (5-181)$$

$$dm s_{\text{ein}} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} dp - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} dT \quad (5-182)$$

Für die differentielle Temperaturänderung dT gilt nach (5-30):

$$dT = \frac{T}{\kappa T_{\text{ein}}} \left(\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{(\kappa - 1)T}{(p_0 + R_f t)V} + \frac{R_f (\kappa T_{\text{ein}} - T)}{(p_0 + R_f t)} \right) d\tau = f_{10} d\tau \quad (5-183)$$

Mit der Abkürzung f_{10} :

$$f_{10} = \frac{T}{\kappa T_{\text{ein}}} \left(\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{(\kappa - 1)T}{(p_0 + R_f t)V} + \frac{R_f (\kappa T_{\text{ein}} - T)}{(p_0 + R_f t)} \right) \quad (5-184)$$

Während des Füllvorgangs gilt für die differentielle Druckänderung mit der Annahme einer konstant geregelten Füllrate R_f :

$$dp = R_f d\tau \quad (5-185)$$

Mit (5-185) und (5-183) eingesetzt in (5-182) folgt:

$$dm s_{\text{ein}} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f d\tau - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{10} d\tau = \left(\frac{V}{RT} R_f - \frac{pV}{RT^2} f_{10} \right) s_{\text{ein}} d\tau \quad (5-186)$$

Somit folgt für die zeitliche Änderung der Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$\boxed{\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{10} \right) s_{\text{ein}}} \quad (5-187)$$

Für die Ausdrücke s_{ein} und f_{10} gelten die Beziehungen (5-176) und (5-184).

b) Entropieänderung im System

Die Entropieänderung im System setzt sich aus den Entropieänderungen der Teilsysteme Druckbehälter und Behälterwand zusammen:

$$dS = dS_g + dS_w \quad (5-188)$$

Zunächst wird die Entropieänderung des Druckbehälters betrachtet. Es gilt:

$$dS_g = m ds_g + s_g dm \quad (5-189)$$

Für die Masse m folgt aus der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase:

$$m = \frac{pV}{RT} \quad (5-190)$$

Mit (5-174), (5-175) und (5-190) eingesetzt in (5-189) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT} \left(c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right) + s \frac{V}{RT} dp - s \frac{pV}{RT^2} dT \quad (5-191)$$

$$dS_g = \left(\frac{pV}{RT^2} c_p - \frac{pV}{RT^2} s \right) dT + \left(\frac{V}{RT} s - \frac{V}{T} \right) dp \quad (5-192)$$

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) dT + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) dp \quad (5-193)$$

Mit (5-183) und (5-185) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f d\tau \quad (5-194)$$

$$dS_g = \left[\frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \right] d\tau \quad (5-195)$$

Für s gilt der Ausdruck (5-175).

Für die Entropieänderung der Behälterwand gilt:

$$dS_w = m_w ds_w + s_w dm_w \quad (5-196)$$

Mit $dm_w = 0$ folgt:

$$dS_w = m_w ds_w = m_w \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T_w} = \frac{m_w c_w dT_w}{T_w} \quad (5-197)$$

Für das Differential der Wandtemperatur folgt aus (5-106):

$$dT_w = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} d\tau = f_{11} d\tau \quad (5-198)$$

Mit der Abkürzung f_{11} :

$$f_{11} = \frac{[\alpha_i A_i (T - T_w) + \alpha_a A_a (T_u - T_w)]}{m_w c_w} \quad (5-199)$$

Eingesetzt in (5-197) folgt:

$$dS_w = \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-200)$$

Setzt man (5-195) und (5-200) in (5-188) ein, so folgt für die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$dS = \left[\frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \right] d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-201)$$

Für die zeitliche Änderung der Entropie des Systems gilt also:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-202)$$

Für die Ausdrücke s , f_{10} und f_{11} gelten die Beziehungen (5-175), (5-184) und (5-199).

c) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Die im System irreversibel erzeugte Entropie dS_{irr} folgt aus der Entropiebilanz.

$$dS_Q + \sum dm_i s_i + dS_{\text{irr}} = dS \quad (5-203)$$

Mit der Massenbilanz (5-178) folgt durch Umformen:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dS_Q - dm s_{\text{ein}} \quad (5-204)$$

Die Ausdrücke auf der rechten Seite sind bereits bekannt und so folgt mit (5-170), (5-187) und (5-202):

$$dS_{\text{irr}} = \left[\frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \right] d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{10} \right) s_{\text{ein}} d\tau \quad (5-205)$$

Somit folgt für die zeitliche Änderung der im System irreversibel erzeugten Entropie:

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{10} \right) s_{\text{ein}} \quad (5-206)$$

Für die Ausdrücke s , s_{ein} , f_{10} und f_{11} gelten entsprechend (5-175), (5-176), (5-184) und (5-199).

d) Differentialgleichungssystem für vollkommene Gase

Das Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der Entropiebilanz mit vollkommenen Gasverhalten lautet somit zusammengefasst:

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-207)$$

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{10} \right) s_{\text{ein}} \quad (5-208)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-209)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{10} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \\ & - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{10} \right) s_{\text{ein}} \end{aligned} \quad (5-210)$$

Ideales Gas
a) Entropie des einströmenden Mediums

Ausgangspunkt ist auch hier wieder die Definitionsgleichung der Entropie in massenspezifischer Form:

$$ds = \frac{dh}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (5-211)$$

Für die Änderung der spezifischen Enthalpie eines idealen Gases gilt:

$$dh = c_p(T) dT = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) dT \quad (5-212)$$

Setzt man (5-212) in (5-211) ein und integriert zwischen Bezugszustand und Temperatur T , so folgt:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5-213)$$

Die Auswertung des Integrals liefert:

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} &= \int_{T_0}^T \frac{1}{M} \left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + \frac{E}{T^3} \right) dT \\ &= \frac{1}{M} \left(A \ln T + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} \right) \Big|_{T_0}^T \end{aligned} \quad (5-214)$$

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} &= \left[\left(A \ln T + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(A \ln T_0 + BT_0 + \frac{CT_0^2}{2} + \frac{DT_0^3}{3} - \frac{E}{2T_0^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (5-215)$$

Durch Einführen der Integrationskonstante C_{int} folgt:

$$\int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} = \frac{1}{M} \left(A \ln T + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} - C_{\text{int}} \right) \quad (5-216)$$

Mit der Integrationskonstante C_{int} :

$$C_{\text{int}} = A \ln T_0 + BT_0 + \frac{CT_0^2}{2} + \frac{DT_0^3}{3} - \frac{E}{2T_0^2} \quad (5-217)$$

Eingesetzt in (5-213) folgt für die spezifische Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$s_{\text{ein}} = s_0 + \frac{1}{M} \left(A \ln T_{\text{ein}} + BT_{\text{ein}} + \frac{CT_{\text{ein}}^2}{2} + \frac{DT_{\text{ein}}^3}{3} - \frac{E}{2T_{\text{ein}}^2} - C_{\text{int}} \right) - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5-218)$$

Auch hier gilt wieder die Annahme:

$$p_{\text{ein}} = p \quad (5-219)$$

Für das vollständige Differential der Masse gilt:

$$dm = \frac{V}{RT} dp - \frac{pV}{RT^2} dT \quad (5-220)$$

Mit (5-220) und (5-218) folgt:

$$dm s_{\text{ein}} = \left(\frac{V}{RT} dp - \frac{pV}{RT^2} dT \right) s_{\text{ein}} \quad (5-221)$$

Für das Differential der Temperatur dT folgt aus (5-43):

$$dT = \frac{\frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT^2}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{[h_{\text{ein}} - u(T)] R_f T}{(p_0 + R_f \tau)}}{c_v(T) T - u(T) + h_{\text{ein}}} d\tau = f_{12} d\tau \quad (5-222)$$

Mit der Abkürzung f_{12} :

$$f_{12} = \frac{\frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT^2}{(p_0 + R_f \tau) V} + \frac{[h_{\text{ein}} - u(T)] R_f T}{(p_0 + R_f \tau)}}{c_v(T) T - u(T) + h_{\text{ein}}} \quad (5-223)$$

Für das Differential des Drucks gilt mit der Annahme einer linearen Druckzunahme wiederum:

$$dp = R_f d\tau \quad (5-224)$$

Setzt man (5-57) und (5-59) in (5-56) ein, so folgt:

$$dm s_{\text{ein}} = \frac{V}{RT} \left(R_f d\tau - \frac{p}{T} f_{12} d\tau \right) s_{\text{ein}} \quad (5-225)$$

Somit folgt für die zeitliche Änderung der Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$\boxed{\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{12} \right) s_{\text{ein}}} \quad (5-226)$$

Für f_{12} und s_{ein} gelten entsprechend die Ausdrücke (5-223) und (5-218).

b) Entropieänderung im System

Die Entropieänderung im Gesamtsystem setzt sich aus der Entropieänderung des Druckbehälters und der Entropieänderung der Behälterwand zusammen:

$$dS = dS_g + dS_w \quad (5-227)$$

Für die Entropieänderung des Gasraumes gilt nach (5-193):

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) dT + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) dp \quad (5-228)$$

Für die spezifische Wärmekapazität und die spezifische Entropie gelten die Formulierungen für ideale Gase:

$$c_p(T) = \frac{1}{M} \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) \quad (5-229)$$

$$s = s_0 + \frac{1}{M} \left(A \ln T + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} - C_{\text{int}} \right) - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5-230)$$

Mit (5-222) und (5-224) eingesetzt in (5-228) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f d\tau \quad (5-231)$$

Für die Entropieänderung der Behälterwand gilt nach (5-200):

$$dS_w = \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-232)$$

Somit folgt für die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$dS = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-233)$$

Für die zeitliche Änderung gilt:

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11}} \quad (5-234)$$

Für die Ausdrücke c_p , s , f_{12} und f_{11} gelten entsprechend (5-229), (5-230), (5-223) und (5-199).

c) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Die irreversibel im System erzeugte Entropie folgt wieder aus der Entropiebilanz:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dS_Q - dm s_{\text{ein}} \quad (5-235)$$

Für die Ausdrücke auf der rechten Seite gelten die Formulierungen (5-169), (5-225) und (5-233).

Es folgt:

$$\begin{aligned} dS_{\text{irr}} = & \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \\ & - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{12} \right) s_{\text{ein}} d\tau \end{aligned} \quad (5-236)$$

Somit folgt für die zeitliche Änderung der im System irreversibel erzeugten Entropie:

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{12} \right) S_{\text{ein}} \quad (5-237)$$

Für die Ausdrücke c_p , s , S_{ein} , f_{12} und f_{11} gelten die Beziehungen (5-229), (5-230), (5-218), (5-223) und (5-199).

d) Differentialgleichungssystem für ideale Gase

Das Differentialgleichungssystem für ideale Gase lautet zusammengefasst:

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-238)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-239)$$

$$\frac{dm S_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{12} \right) S_{\text{ein}} \quad (5-240)$$

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{12} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{12} \right) S_{\text{ein}} \quad (5-241)$$

Reales Gas

a) Entropie des eintretenden Massenstroms

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 gezeigt gilt für die spezifische Entropie eines realen Gases Gleichung (3-43):

$$s(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (5-242)$$

Das erste Integral ist bereits aus dem Ansatz für ideale Gase bekannt. Nun wird das zweite Integral genauer betrachtet. Nach (5-56) gilt:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \left(1 + 2K_1 p T + K_2 p - 3K_4 T^2 p^2 - 2K_5 T p^2 - K_6 p^2 - \frac{K_8 p^2}{T^2} \right) \quad (5-243)$$

Somit folgt für den Integranden:

$$\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] = \frac{R}{p} \left(2K_1 p T + K_2 p - 3K_4 T^2 p^2 - 2K_5 T p^2 - K_6 p^2 - \frac{K_8 p^2}{T^2} \right) \quad (5-244)$$

Die Integration liefert schließlich:

$$\int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp = R \left(2K_1 T p + K_2 p - 3K_4 T^2 \frac{p^2}{2} - 2K_5 T \frac{p^2}{2} - \frac{K_6 p^2}{2} - \frac{K_8 p^2}{T^2 \cdot 2} \right) \quad (5-245)$$

Nach (5-216) gilt für das erste Integral:

$$\int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} = \frac{1}{M} \left(A \ln T_{\text{ein}} + B T_{\text{ein}} + \frac{C T_{\text{ein}}^2}{2} + \frac{D T_{\text{ein}}^3}{3} - \frac{E}{2 T_{\text{ein}}^2} - C_{\text{int}} \right) \quad (5-246)$$

Setzt man (5-245) und (5-246) in (5-242) ein, so folgt für die Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$s_{\text{ein}} = s_0 + \frac{1}{M} \left(A \ln T_{\text{ein}} + B T_{\text{ein}} + \frac{C T_{\text{ein}}^2}{2} + \frac{D T_{\text{ein}}^3}{3} - \frac{E}{2 T_{\text{ein}}^2} - C_{\text{int}} \right) - R \ln \frac{p}{p_0} - R \left(2K_1 T_{\text{ein}} p + K_2 p - 3K_4 T_{\text{ein}}^2 \frac{p^2}{2} - 2K_5 T_{\text{ein}} \frac{p^2}{2} - \frac{K_6 p^2}{2} - \frac{K_8 p^2}{T_{\text{ein}}^2 \cdot 2} \right) \quad (5-247)$$

Auch hier gilt wieder die Annahme, dass die Masse mit Systemdruck p in den Druckbehälter eintritt.

Für das totale Differential der Masse dm gilt:

$$pdV + Vdp = R(mZdT + TZdm + mTdZ) \quad (5-248)$$

Mit $dV = 0$ folgt:

$$dm = \frac{V}{RTZ} dp - \frac{pV}{RT^2 Z} dT - \frac{pV}{RTZ^2} dZ \quad (5-249)$$

Für das vollständige Differential des Realgasfaktors gilt:

$$dZ = Z_p dp + Z_T dT \quad (5-250)$$

Eingesetzt in (5-249) folgt:

$$dm = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) dp - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) dT \quad (5-251)$$

Somit folgt für die Entropieänderung durch Massetransport:

$$dm s_{\text{ein}} = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} dp - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} dT \quad (5-252)$$

Für das Differential der Temperatur dT gilt nach (5-76):

$$dT = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} + R_f \left(\frac{h_{\text{ein}}}{p} - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p - \frac{u}{p} + \frac{u}{Z} Z_p - f_2 \right)}{\frac{h_{\text{ein}}}{T} + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T + f_1 - \frac{u}{T} - \frac{u}{Z} Z_T} d\tau = f_{13} d\tau \quad (5-253)$$

Mit der Abkürzung f_{13} :

$$f_{13} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) \frac{RTZ}{pV} + R_f \left(\frac{h_{\text{ein}}}{p} - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p - \frac{u}{p} + \frac{u}{Z} Z_p - f_2 \right)}{\frac{h_{\text{ein}}}{T} + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T + f_1 - \frac{u}{T} - \frac{u}{Z} Z_T} \quad (5-254)$$

Mit (5-224) und (5-253) gilt:

$$dm s_{\text{ein}} = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f d\tau - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13} d\tau \quad (5-255)$$

Für die zeitliche Entropieänderung durch den eintretenden Massenstrom folgt:

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13} \quad (5-256)$$

Für die Ausdrücke Z_p , Z_T , f_{13} und s_{ein} gelten entsprechend (5-50), (5-51), (5-254) und (5-247).

b) Entropieänderung im System

Für die Entropieänderung des Druckbehälters gilt:

$$dS_g = m ds_g + s_g dm \quad (5-257)$$

Für das vollständige Differential der Masse gilt nach (5-251):

$$dm = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) dp - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) dT \quad (5-258)$$

Für die spezifische Entropie s gilt (5-247):

$$s = s_0 + \frac{1}{M} \left(A \ln T + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} - C_{\text{int}} \right) - R \ln \frac{p}{p_0} - R \left(2K_1 T p + K_2 p - 3K_4 T^2 \frac{p^2}{2} - 2K_5 T \frac{p^2}{2} - \frac{K_6 p^2}{2} - \frac{K_8 p^2}{T^2} \right) \quad (5-259)$$

Die Masse m folgt aus der thermischen Zustandsgleichung:

$$m = \frac{pV}{RTZ} \quad (5-260)$$

Das vollständige Differential der Entropie folgt durch Differentiation von (5-259):

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial p} dp = s_T dT + s_p dp \quad (5-261)$$

$$s_T = \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{M} \left(\frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + \frac{E}{T^3} \right) - R \left(2K_1 p - 3K_4 T p^2 - K_5 p^2 + \frac{K_8 p^2}{T^3} \right) \quad (5-262)$$

$$s_p = \frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{R}{p} - R \left(2K_1 T + K_2 - 3K_4 T^2 p - 2K_5 T p - K_6 p - \frac{K_8 p}{T^2} \right) \quad (5-263)$$

Eingesetzt in (5-257) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RTZ} s_T dT + \frac{pV}{RTZ} s_p dp + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s dp - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s dT \quad (5-264)$$

$$dS_g = \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] dT + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] dp \quad (5-265)$$

Mit (5-224) und (5-253) gilt:

$$dS_g = \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} d\tau + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f d\tau \quad (5-266)$$

Für die Entropieänderung der Behälterwand gilt bekanntlich:

$$dS_w = \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-267)$$

Somit folgt für die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$dS = \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} d\tau + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-268)$$

Für die zeitliche Änderung gilt entsprechend:

$$\frac{dS}{d\tau} = \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-269)$$

Für die Ausdrücke s_T , s_p , Z_T , Z_p , s , f_{11} und f_{13} gelten entsprechend (5-262), (5-263), (5-50), (5-51), (5-259), (5-199) und (5-254).

c) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Die irreversibel im System erzeugte Entropie berechnet sich auch für reale Gase aus der Entropiebilanz.

$$dS_{irr} = dS - dS_Q - dm s_{ein} \quad (5-270)$$

Durch Einsetzen von (5-169), (5-255) und (5-268) folgt:

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{irr}} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} d\tau \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \\
 & - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau - \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f d\tau \\
 & - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13} d\tau
 \end{aligned} \tag{5-271}$$

Somit folgt für den zeitlichen Zuwachs der im System irreversibel produzierten Entropie:

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \\
 & - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} - \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f \\
 & - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13}
 \end{aligned} \tag{5-272}$$

Für die Ausdrücke s_T , s_p , Z_T , Z_p , s , f_{11} und f_{13} gelten die Beziehungen (5-262), (5-263), (5-50), (5-51), (5-259), (5-199) und (5-254).

d) Differentialgleichungssystem für reale Gase

Das Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der Entropiebilanz kann für reale Gase folgendermaßen zusammengefasst werden:

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \tag{5-273}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11}
 \end{aligned} \tag{5-274}$$

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13} \tag{5-275}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{13} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \\
 & - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} - \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f \\
 & - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{13}
 \end{aligned} \tag{5-276}$$

5.3.2 Adiabater Füllvorgang

An dieser Stelle wird die adiabte Befüllung des Druckbehälters betrachtet. Sie stellt einen Sonderfall des in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Modells dar. Abbildung 5-7 zeigt das betrachtete System.

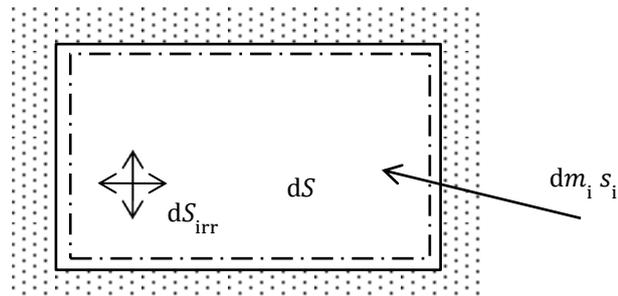


Abbildung 5-7: Entropiebilanz für den adiabaten Druckbehälter

Das adiabate System ist per Definition dicht gegenüber Wärme. Es gilt:

$$\delta Q_a = 0 \quad (5-277)$$

Daraus folgt aber auch gleichzeitig für die Änderung der Entropie durch Wärmetransport:

$$dS_Q = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (5-278)$$

Die Entropiebilanz für das adiabte System vereinfacht sich somit zu:

$$\sum dm_i s_i + dS_{\text{irr}} = dS \quad (5-279)$$

Die einzelnen Terme werden in den folgenden Kapiteln wiederum für die Stoffmodelle vollkommenes Gas, ideales Gas und reales Gas beschrieben.

Vollkommenes Gas

a) Entropie des eintretenden Massenstroms

Nach (5-182) gilt für die Entropie des eintretenden Massenstroms:

$$dm s_{\text{ein}} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} dp - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} dT \quad (5-280)$$

Für das Differential der Temperatur des adiabten Systems gilt nach (5-16) jedoch:

$$dT = \frac{(\kappa T_{\text{ein}} T - T^2) R_f}{\kappa T_{\text{ein}} (p_0 + R_f \tau)} d\tau = f_{20} d\tau \quad (5-281)$$

Mit f_{20} :

$$f_{20} = \frac{(\kappa T_{\text{ein}} T - T^2) R_f}{\kappa T_{\text{ein}} (p_0 + R_f \tau)} \quad (5-282)$$

Mit (5-185) und (5-281) folgt:

$$dm s_{\text{ein}} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f d\tau - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{20} d\tau \quad (5-283)$$

Für die zeitliche Änderung gilt somit:

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{20} \quad (5-284)$$

Für s_{ein} und f_{20} gelten (5-176) und (5-282).

b) Entropieänderung im System

Für die Entropieänderung des Druckbehälters gilt nach (5-193):

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) dT + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) dp \quad (5-285)$$

Mit (5-185) und (5-281) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{20} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f d\tau \quad (5-286)$$

Für die zeitliche Entropieänderung im System folgt:

$$\frac{dS_g}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{20} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \quad (5-287)$$

c) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Aus der Entropiebilanz folgt für die im System irreversibel erzeugte Entropie:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dm s_{\text{ein}} \quad (5-288)$$

Mit (5-283) und (5-286) folgt für die zeitliche Änderung der, im System irreversibel erzeugten Entropie:

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \left[\frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{20} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \right] - \left[\frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{20} \right] \quad (5-289)$$

d) Differentialgleichungssystem für vollkommene Gase

Das beschreibende Differentialgleichungssystem für vollkommene Gase kann folgend zusammengefasst werden:

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{20} \quad (5-290)$$

$$\frac{dS_g}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{20} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \quad (5-291)$$

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \left[\frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{20} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \right] - \left[\frac{V}{RT} s_{\text{ein}} R_f - \frac{pV}{RT^2} s_{\text{ein}} f_{20} \right] \quad (5-292)$$

Ideales Gas

Für ideale Gase vereinfachen sich die Ausdrücke aus Kapitel 5.3.1 folgend:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{22} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f \quad (5-293)$$

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{22} \right) s_{\text{ein}} \quad (5-294)$$

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{22} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) R_f - \frac{V}{RT} \left(R_f - \frac{p}{T} f_{22} \right) s_{\text{ein}} \quad (5-295)$$

Mit der Abkürzung f_{22} :

$$f_{22} = \frac{\frac{[h_{\text{ein}} - u(T)] R_f T}{(p_0 + R_f \tau)}}{c_v(T) T - u(T) + h_{\text{ein}}} \quad (5-296)$$

Reales Gas

Für reale Gase vereinfachen sich die Ausdrücke aus Kapitel 5.3.1 folgend:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{23} \\ & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f \end{aligned} \quad (5-297)$$

$$\frac{dm s_{\text{ein}}}{d\tau} = \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{23} \quad (5-298)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{23} \\ & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] R_f \\ & - \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s_{\text{ein}} R_f + \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s_{\text{ein}} f_{23} \end{aligned} \quad (5-299)$$

Mit der Abkürzung f_{23} :

$$f_{23} = \frac{R_f \left(\frac{h_{\text{ein}}}{p} - \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_p - \frac{u}{p} + \frac{u}{Z} Z_p - f_2 \right)}{\frac{h_{\text{ein}}}{T} + \frac{h_{\text{ein}}}{Z} Z_T + f_1 - \frac{u}{T} - \frac{u}{Z} Z_T} \quad (5-300)$$

5.3.3 Abkühlvorgang

In diesem Kapitel wird der Abkühlvorgang betrachtet. In der Entropiebilanz entfällt der Term des eintretenden Massensstroms, da das System geschlossen ist. Abbildung 5-8 zeigt das betrachtete System.

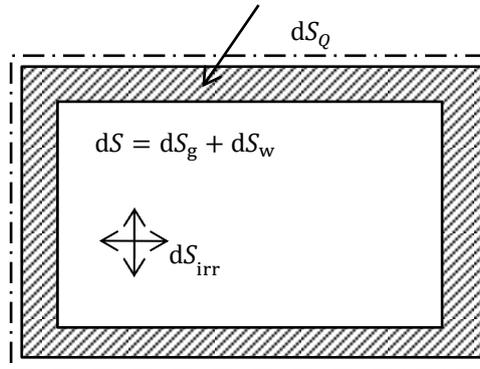


Abbildung 5-8: Entropiebilanz für ein geschlossenes System

Für die Entropiebilanz gilt:

$$dS_Q + dS_{\text{irr}} = dS \quad (5-301)$$

Für die Entropie der Wärme gilt entsprechend (5-169):

$$dS_Q = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau \quad (5-302)$$

Für die zeitliche Entropieänderung durch Wärmetransport folgt somit:

$$\boxed{\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u}} \quad (5-303)$$

Vollkommenes Gas

a) Entropieänderung im System

Die Berechnung der Entropieänderung im System geschieht ähnlich wie in Kapitel 5.3.1. Es müssen jedoch die unterschiedlichen Terme für die Differentiale von Druck und Temperatur berücksichtigt werden.

Nach (5-193) gilt für die Entropieänderung des Druckbehälters:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) dT + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) dp \quad (5-304)$$

Die differentielle Druckänderung folgt aus der idealen Gasgleichung.

Mit $dm = 0$ und $dV = 0$:

$$V dp = mR dT \quad (5-305)$$

$$dp = \frac{mR}{V} dT = \frac{p}{T} dT \quad (5-306)$$

Für die differentielle Temperaturänderung dT während der Abkühlung gilt nach (5-83):

$$dT = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT}{pV c_v} d\tau = f_{30} d\tau \quad (5-307)$$

Mit der Abkürzung f_{30} :

$$f_{30} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT}{pV c_v} \quad (5-308)$$

Eingesetzt in (5-304) folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{30} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) \frac{p}{T} f_{30} d\tau \quad (5-309)$$

Für die Entropieänderung der Behälterwand gilt nach (5-200):

$$dS_w = \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-310)$$

Somit folgt für die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$dS = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{30} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) \frac{p}{T} f_{30} d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-311)$$

Für die zeitliche Änderung gilt entsprechend:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{30} + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) \frac{p}{T} f_{30} + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-312)$$

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} f_{30} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11}} \quad (5-313)$$

b) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Aus der Entropiebilanz folgt:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dS_Q \quad (5-314)$$

Durch Einsetzen von (5-302) und (5-313) folgt:

$$dS_{\text{irr}} = \frac{pV}{T^2} f_{30} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau \quad (5-315)$$

Für die zeitliche Änderung der im System irreversibel erzeugten Entropie folgt:

$$\boxed{\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} f_{30} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u}} \quad (5-316)$$

c) Differentialgleichungssystem für vollkommene Gase

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-317)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} f_{30} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-318)$$

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} f_{30} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-319)$$

Ideales Gas

a) Entropieänderung im System

Nach (5-228) folgt für die Entropieänderung des Druckbehälters:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) dT + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) dp \quad (5-320)$$

Für die differentielle Druckänderung gilt wieder (5-306):

$$dp = \frac{mR}{V} dT = \frac{p}{T} dT \quad (5-321)$$

Für die differentielle Temperaturänderung gilt (5-87):

$$dT = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R_m T_0}{p_0 V \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right)} d\tau = f_{31} d\tau \quad (5-322)$$

Mit der Abkürzung f_{31} :

$$f_{31} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R_m T_0}{p_0 V \left(A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} - R_m \right)} \quad (5-323)$$

Setzt man (5-321) und (5-322) in (5-320) ein, so folgt:

$$dS_g = \frac{pV}{RT^2} (c_p - s) f_{31} d\tau + \frac{V}{T} \left(\frac{s}{R} - 1 \right) \frac{p}{T} f_{31} d\tau \quad (5-324)$$

Für die zeitliche Änderung folgt:

$$\frac{dS_g}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} \quad (5-325)$$

mit (5-310) folgt für die Entropieänderung des Gesamtsystems:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-326)$$

b) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Aus der Entropiebilanz folgt:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dS_Q \quad (5-327)$$

Mit (5-302) und (5-326) folgt:

$$dS_{\text{irr}} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} d\tau + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau \quad (5-328)$$

Für die zeitliche Änderung folgt:

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-329)$$

c) Differentialgleichungssystem für ideale Gase

Das Differentialgleichungssystem für ideale Gase kann folgend zusammengefasst werden:

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-330)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \quad (5-331)$$

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = \frac{pV}{T^2} \left(\frac{c_p}{R} - 1 \right) f_{31} + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-332)$$

Reales Gas**a) Entropieänderung im System**

Nach (5-265) gilt für die Entropieänderung im System:

$$dS_g = \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2 Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] dT + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] dp \quad (5-333)$$

Für die differentielle Druckänderung dp gilt nach (5-93):

$$dp = \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) dT \quad (5-334)$$

Für die differentielle Temperaturänderung dT gilt nach (5-95):

$$dT = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) RT_0 Z_0}{p_0 V \left[f_1 + f_2 \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) \right]} d\tau = f_{32} d\tau \quad (5-335)$$

Mit der Abkürzung f_{32} :

$$f_{32} = \frac{\alpha_i A_i (T_w - T) R T_0 Z_0}{p_0 V \left[f_1 + f_2 \left(\frac{Z + T Z_T}{\frac{T Z}{p} - T Z_p} \right) \right]} \quad (5-336)$$

Setzt man (5-334) und (5-335) in (5-333) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} dS_g = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} d\tau \\ & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + T Z_T}{\frac{T Z}{p} - T Z_p} \right) f_{32} d\tau \end{aligned} \quad (5-337)$$

Für die Entropieänderung der Behälterwand gilt:

$$dS_w = \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \quad (5-338)$$

Daraus folgt für die Entropieänderung im Gesamtsystem:

$$\begin{aligned} dS = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} d\tau \\ & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + T Z_T}{\frac{T Z}{p} - T Z_p} \right) f_{32} d\tau \\ & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau \end{aligned} \quad (5-339)$$

Für die zeitliche Entropieänderung des Systems folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} \\ & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + T Z_T}{\frac{T Z}{p} - T Z_p} \right) f_{32} \\ & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} \end{aligned} \quad (5-340)$$

b) Irreversibel im System erzeugte Entropie

Die im System irreversibel erzeugte Entropie lässt sich wieder aus der Entropiebilanz berechnen:

$$dS_{\text{irr}} = dS - dS_Q \quad (5-341)$$

Mit (5-302) und (5-337) folgt:

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{irr}} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} d\tau \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) f_{32} d\tau \\
 & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} d\tau - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} d\tau
 \end{aligned} \quad (5-342)$$

Für die zeitliche Änderung folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) f_{32} \\
 & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u}
 \end{aligned} \quad (5-343)$$

c) Differentialgleichungssystem für reale Gase

Das Differentialgleichungssystem für reale Gase lässt sich folgend zusammenfassen:

$$\frac{dS_Q}{d\tau} = \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u} \quad (5-344)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) f_{32} \\
 & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11}
 \end{aligned} \quad (5-345)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{\text{irr}}}{d\tau} = & \left[\frac{pV}{RTZ} s_T - \left(\frac{pV}{RT^2Z} + \frac{pV}{RTZ^2} Z_T \right) s \right] f_{32} \\
 & + \left[\frac{pV}{RTZ} s_p + \left(\frac{V}{RTZ} - \frac{pV}{RTZ^2} Z_p \right) s \right] \left(\frac{Z + TZ_T}{\frac{TZ}{p} - TZ_p} \right) f_{32} \\
 & + \frac{m_w c_w}{T_w} f_{11} - \frac{\alpha_a A_a (T_u - T_w)}{T_u}
 \end{aligned} \quad (5-346)$$

5.4 Realisierung in Matlab–Simulink

Zur Lösung der Differentialgleichungssysteme aus Kapitel 5.2 und 5.3 wurde ein Programm in Matlab–Simulink geschrieben, welches den in Kapitel 3.4 beschriebenen Lösungsalgorithmus implementiert. Die Bedienung des Programms erfolgt über eine grafische Benutzeroberfläche (GUI), in welcher die Eingangsgrößen definiert werden können. Tabelle 5-1 fasst diese zusammen:

Tabelle 5-1: Eingangsgrößen

Druckbehälter	Behälterwand	HD-Bündel	Umgebung
Anfangstemperatur [°C]	Anfangstemperatur [°C]	Anfangstemperatur [°C]	Temperatur [°C]
Anfangsdruck [bar]	Masse [kg]	Anfangsdruck [bar]	
Füllrate [bar/min]	Spezifische Wärmekapazität [J/kg K]	Volumen [l]	
Enddruck [bar]	Oberfläche innen [m ²]		
Volumen [l]	Oberfläche außen [m ²]		
	Alpha innen Befüllung [W/m ² K]		
	Alpha innen Abkühlung [W/m ² K]		
	Alpha außen [W/m ² K]		

Ferner kann zwischen den Stoffmodellen vollkommenes Gas, ideales Gas und reales Gas gewählt werden. Hinsichtlich des Mediums kann zwischen Wasserstoff und Methan umgeschaltet werden. Darüber hinaus können folgende Optionen hinzugefügt werden:

- Adiabate Berechnung des Tankmodells
- Berechnung der Abkühlung des Tankinhaltes
- Berücksichtigung des Bündelmodells
- Reale Drossel (bei ansonsten idealem oder vollkommenen Gas) zur Berücksichtigung des Joule-Thomson-Effektes

Auf diese Art und Weise kann sehr einfach der Einfluss der unterschiedlichen Modellierungstiefen untersucht werden. Abbildung 5-9 zeigt die Benutzeroberfläche des entwickelten Programms.

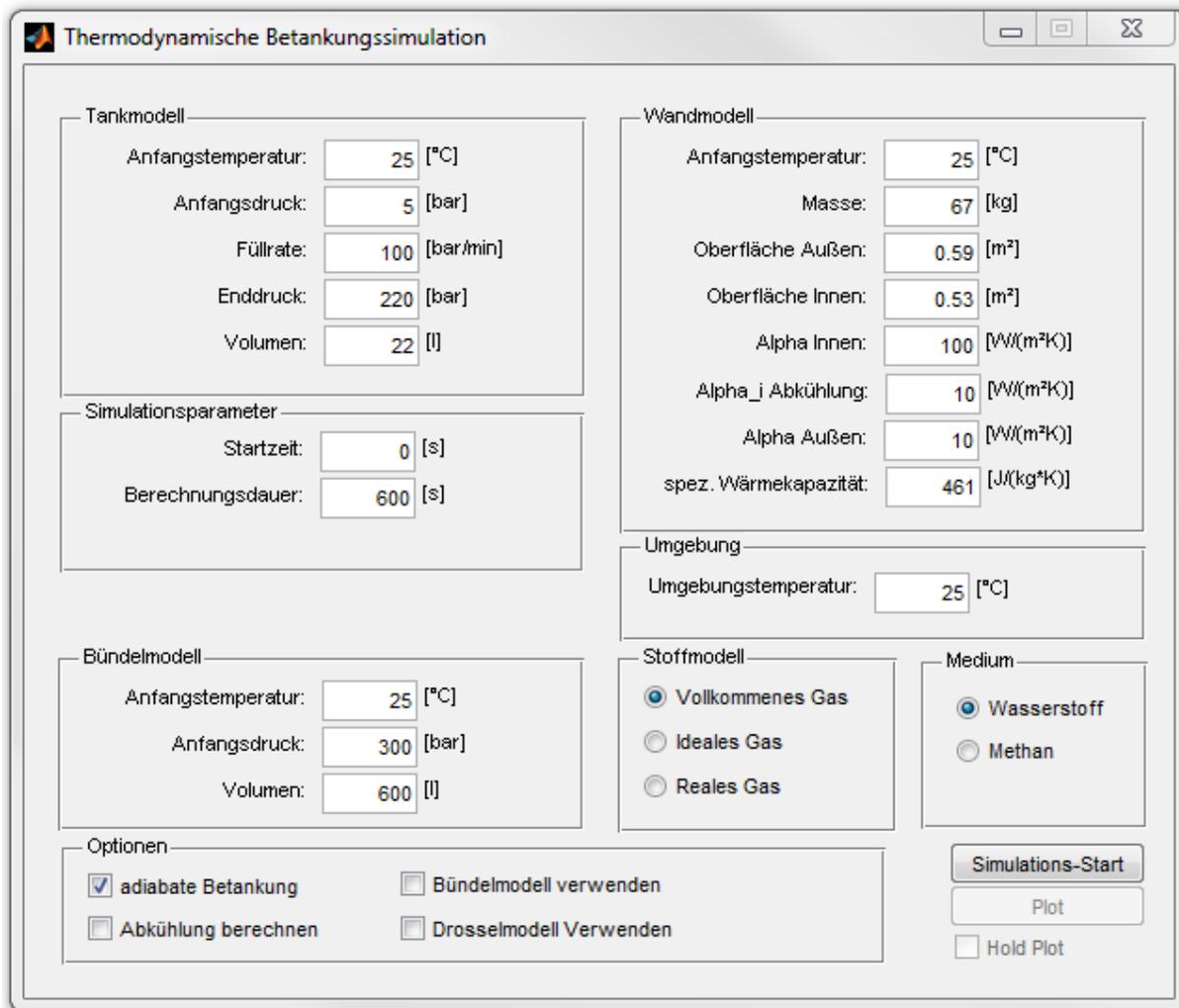


Abbildung 5-9: Grafische Benutzeroberfläche

Die folgenden Ausgabedaten (vgl. Tabelle 5-2) können sowohl als Matlab Datensatz (.mat) als auch in Form von Diagrammen ausgegeben werden:

Tabelle 5-2: Ausgabedaten des thermodynamischen Modells

Druckbehälter	Behälterwand	HD-Bündel
Temperaturverlauf	Temperaturverlauf	Temperaturverlauf
Druckverlauf		Druckverlauf
Entropieänderung im System		
Entropiezunahme durch Massetransport		
Entropiezunahme durch Wärmetransport		
Irreversibel im System erzeugte Entropie		

6 Ergebnisse

6.1 Messergebnisse

6.1.1 Messreihe 1: Betankung eines Typ 1 Tanks mit Wasserstoff

Im vorliegenden Kapitel wird ein Auszug der Messergebnisse der Betankungsvorgänge mit Wasserstoff präsentiert. Zunächst wird ein typisches Messergebnis gezeigt und analysiert. Danach werden die Auswirkungen der Parametervariation anhand von Beispielen dargestellt. Schlussendlich wird eine Matrix mit maximal erlaubten Druckraten und Enddrücken präsentiert.

Typische Messergebnisse

Abbildung 6-1 zeigt einen typischen Verlauf der Tanktemperaturen und des Tankdrucks über der Zeit. Die Parameter dieser Messung lauten:

$$p_0 = 5 \text{ bar}, T_u = 25 \text{ °C}, R_f = 260 \text{ bar/min}$$

Man erkennt sowohl den eigentlichen Füllvorgang im Bereich 20 – 70 Sekunden, mit linear geregelterm Druckanstieg, als auch den anschließenden Ausgleichsprozess mit der Umgebung.

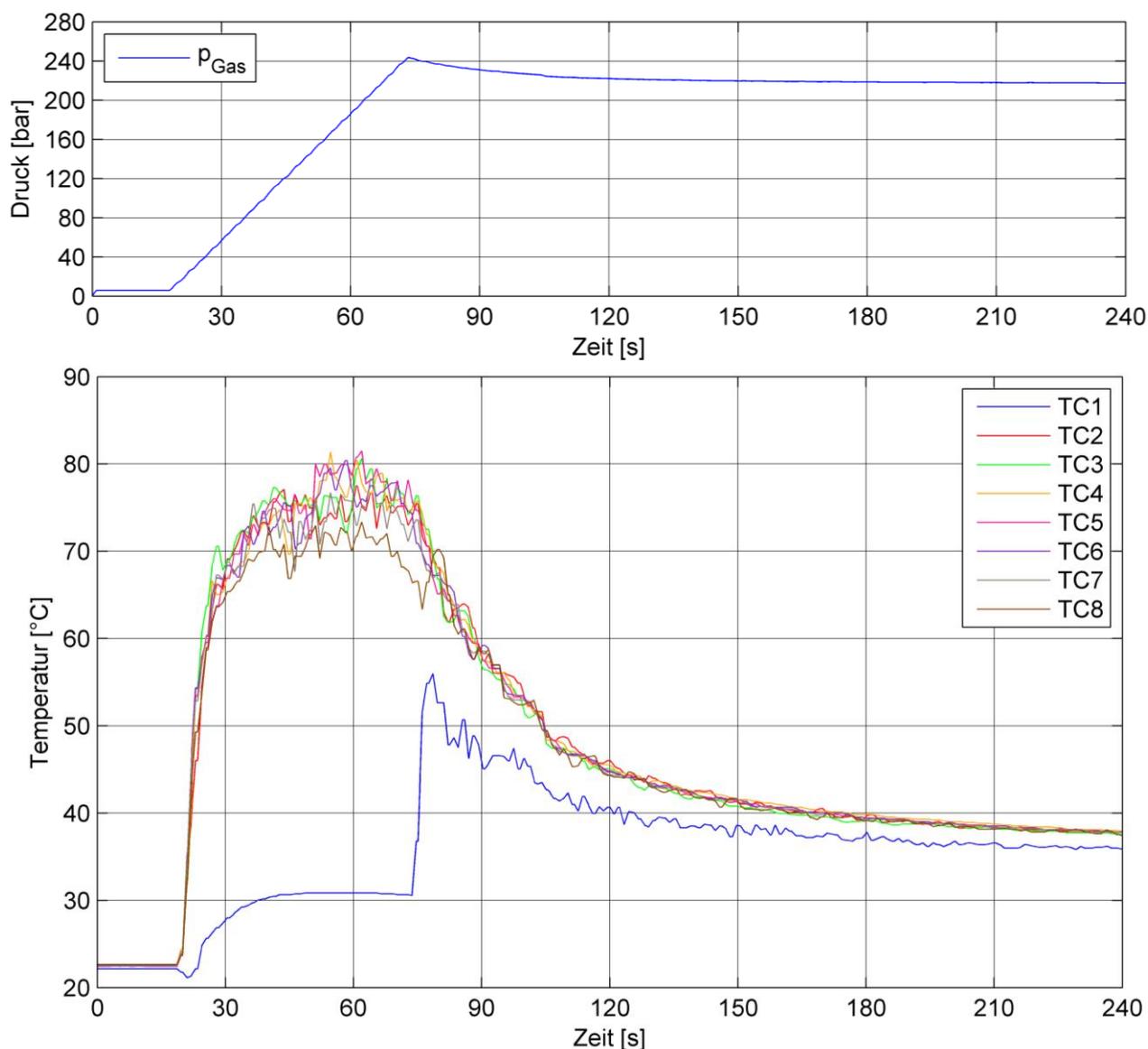


Abbildung 6-1: Druck- und Temperaturverlauf [$p_0 = 5 \text{ bar}, T_u = 25 \text{ °C}, R_f = 260 \text{ bar/min}$]

Betrachtet man den Temperaturverlauf, so erkennt man, dass der Tank in zwei grobe Zonen eingeteilt werden kann. Ein kleiner Bereich am Eintritt wird von der eintretenden Gastemperatur geprägt (TC1). Im Großteil des Tankvolumens (TC2 – TC7) liegt die Temperatur in einem schmalen Band. Die Temperatur am Ende des Tanks (TC8) liegt im Vergleich dazu etwas niedriger. Dies ist auf die zusätzliche Oberfläche der Tankrückwand und die daraus resultierende erhöhte Wärmeabfuhr zurückzuführen.

Abbildung 6-2 zeigt die zugehörigen Oberflächentemperaturen der Tankaußenwand. Man beachte den im Vergleich zu Abbildung 6-1 erweiterten Zeitbereich. Auch die Oberflächentemperaturen spiegeln die Einteilung in zwei grobe Zonen wieder. PT100 1 ist im Eintrittsbereich angebracht, PT100 2 in der Mitte des Tanks.

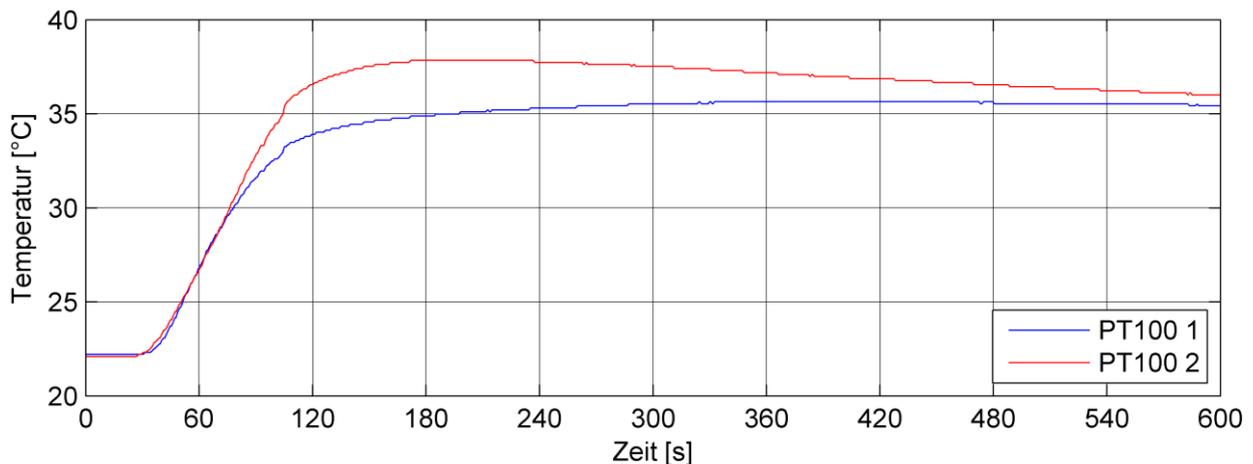


Abbildung 6-2: Oberflächentemperaturen [$p_0 = 5 \text{ bar}$, $T_u = 25 \text{ °C}$, $R_f = 260 \text{ bar/min}$]

Die eigentliche Befüllung findet, wie bereits erwähnt im Bereich 20 – 70 Sekunden statt. Aufgrund des heißen Gases im Inneren steigt die Wandtemperatur nach der Füllung jedoch noch weiter an, bis sich ein Gleichgewicht mit der Gastemperatur einstellt. Danach kühlen Wand und Gas bei annähernd gleicher Temperatur ab. Der gesamte Ausgleichsprozess mit der Umgebung dauert aufgrund der hohen Wärmekapazität des Behälters bis zu 60 Minuten. Abbildung 6-3 zeigt den beschriebenen Vorgang sehr gut. Oberflächentemperaturen und Gastemperaturen sind darin überlagert dargestellt.

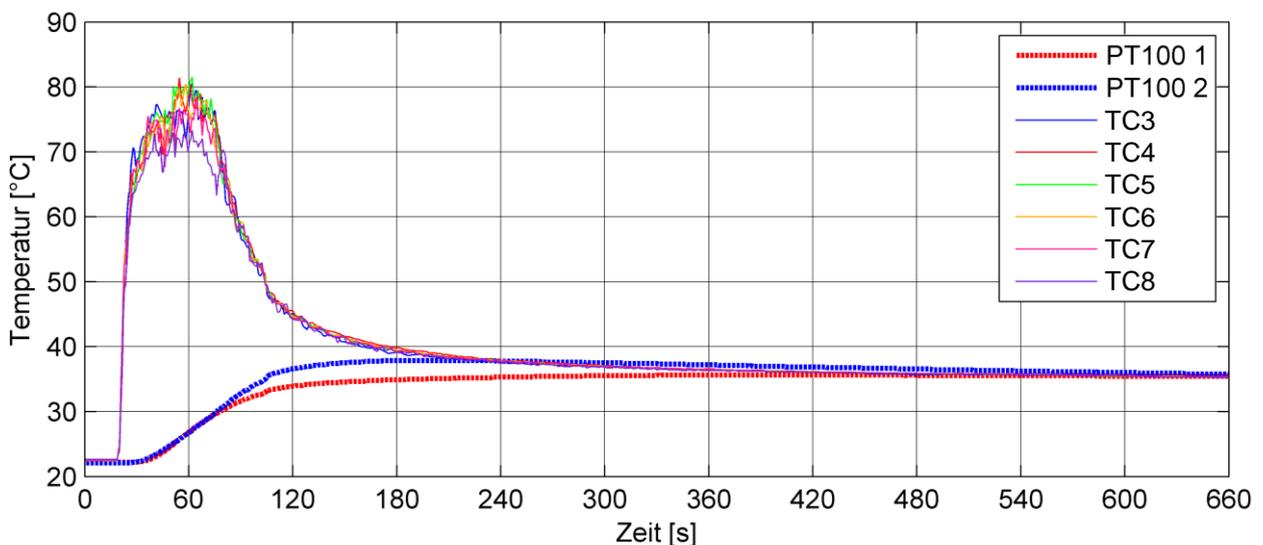


Abbildung 6-3: Oberflächentemperaturen und Gastemperaturen

Betrachtet man Abbildung 6-3 genauer, erkennt man dass die Temperaturen bei Messbeginn nicht exakt 25 °C entsprechen. Der Grund dafür ist, dass sich der Druckbehälter samt Wand während der Entleerung stark abkühlt. Der Ausgleichsprozess mit der Umgebung dauert aber, wie bereits angesprochen, sehr lange. Da zwischen den einzelnen Messreihen jedoch nicht unendlich Zeit zur Verfügung steht, wurde als praktisches Kriterium $t_u \pm 10\%$ eingehalten.

Variation der Füllrate

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Variation der Füllrate gezeigt. Es werden jeweils Messungen mit einer Umgebungstemperatur $T_u = 25\text{ °C}$ und Anfangsdrücken p_0 von 5 bzw. 50 bar verglichen. Die Füllrate wird dabei zwischen 50 und 300 bar/min variiert.

Hinsichtlich der Gastemperatur im Tank wird nur mehr der Bereich (TC3 bis TC8) genauer betrachtet, da der Eintrittsbereich keinen Einfluss auf die maximale Tanktemperatur hat. In den folgenden Diagrammen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit immer der Mittelwert \bar{T} der Temperaturen TC3 bis TC8 sowie die obere und untere Einhüllende (T_o, T_u) der Messwerte dargestellt.

$$\bar{T} = \frac{1}{6} \sum_{i=3}^8 T_i \quad (6-1)$$

$$T_o = \max_{i=3 \div 8} (T_i) \quad (6-2)$$

$$T_u = \min_{i=3 \div 8} (T_i) \quad (6-3)$$

Abbildung 6-4 zeigt Betankungen mit einem Anfangsdruck von 50 bar. Man erkennt, dass höhere Druckraten zu höheren Spitzentemperaturen führen. Betrachtet man den Temperaturverlauf, so sieht man, dass die Temperaturen bis Füllende kontinuierlich ansteigen. Das Maximum wird also am Ende des Füllvorgangs erreicht. Dies deckt sich gut mit publizierten Ergebnissen.

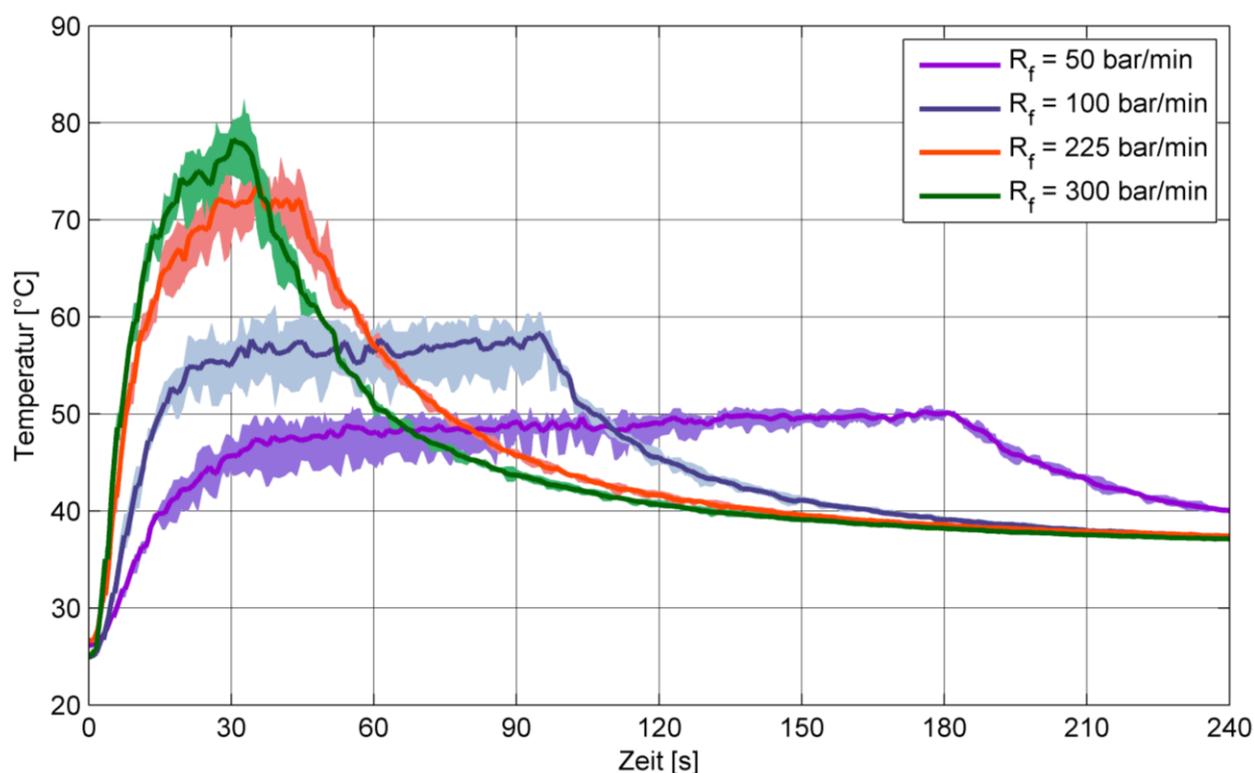


Abbildung 6-4: Variation der Füllrate [$p_0 = 50\text{ bar}$, $T_u = 25\text{ °C}$]

Hinsichtlich der Temperatur im Eintrittsbereich kann angemerkt werden, dass diese bei höheren Füllraten deutlich weniger vom Mittelwert abweicht, als bei niedrigen. Dies kann durch die bessere Durchmischung bei höheren Füllraten erklärt werden.

Abbildung 6-5 zeigt die Oberflächentemperatur in Tankmitte (TP100 2) bei Variation der Druckrate. Auffällig ist, dass die maximale Oberflächentemperatur von der Füllrate nahezu unabhängig ist. Die Oberflächentemperatur ist also kein geeignetes Maß zur Charakterisierung der maximalen Gastemperatur während der Füllung.

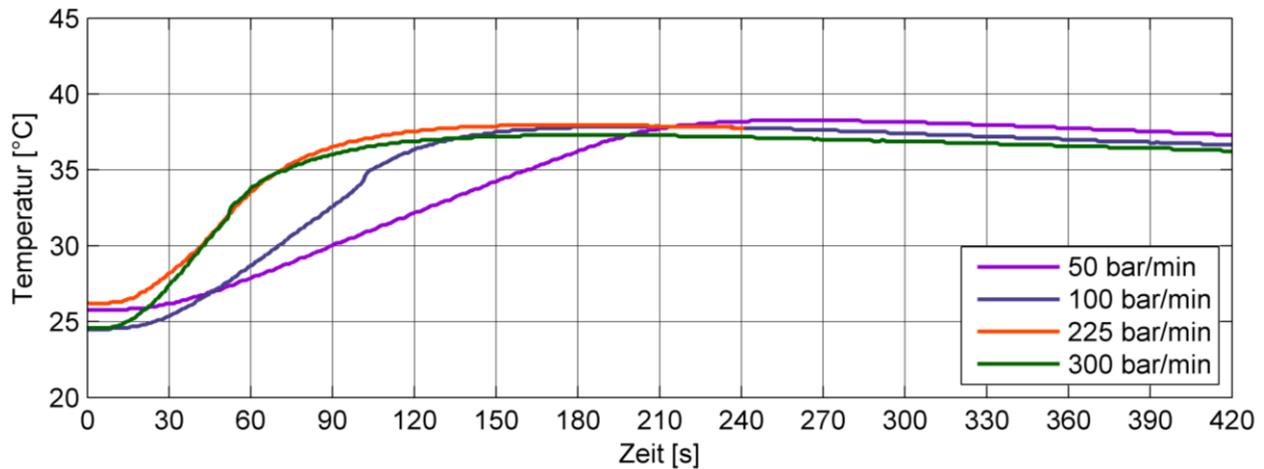


Abbildung 6-5: Oberflächentemperatur Tankmitte bei Variation der Füllrate

Betrachtet man hingegen einen Füllvorgang mit $p_0 = 5$ bar, so erkennt man, dass das Maximum der Temperatur bereits vor Füllende erreicht wird (vgl. Abbildung 6-6). Dies deckt sich weder mit den in Kapitel 6.1.4 vorgestellten Ergebnissen für Typ 3 Tanks, noch mit Publikationen zu Typ 3 Tanks. Dieser Effekt scheint charakteristisch für Typ 1 Tanks zu sein und kann mit der erhöhten thermischen Trägheit des Stahl tanks in Verbindung gebracht werden. Mit der nulldimensionalen Betrachtung des numerischen Modells konnte dieses Ergebnis jedoch nicht in dieser Ausprägung beschrieben werden.

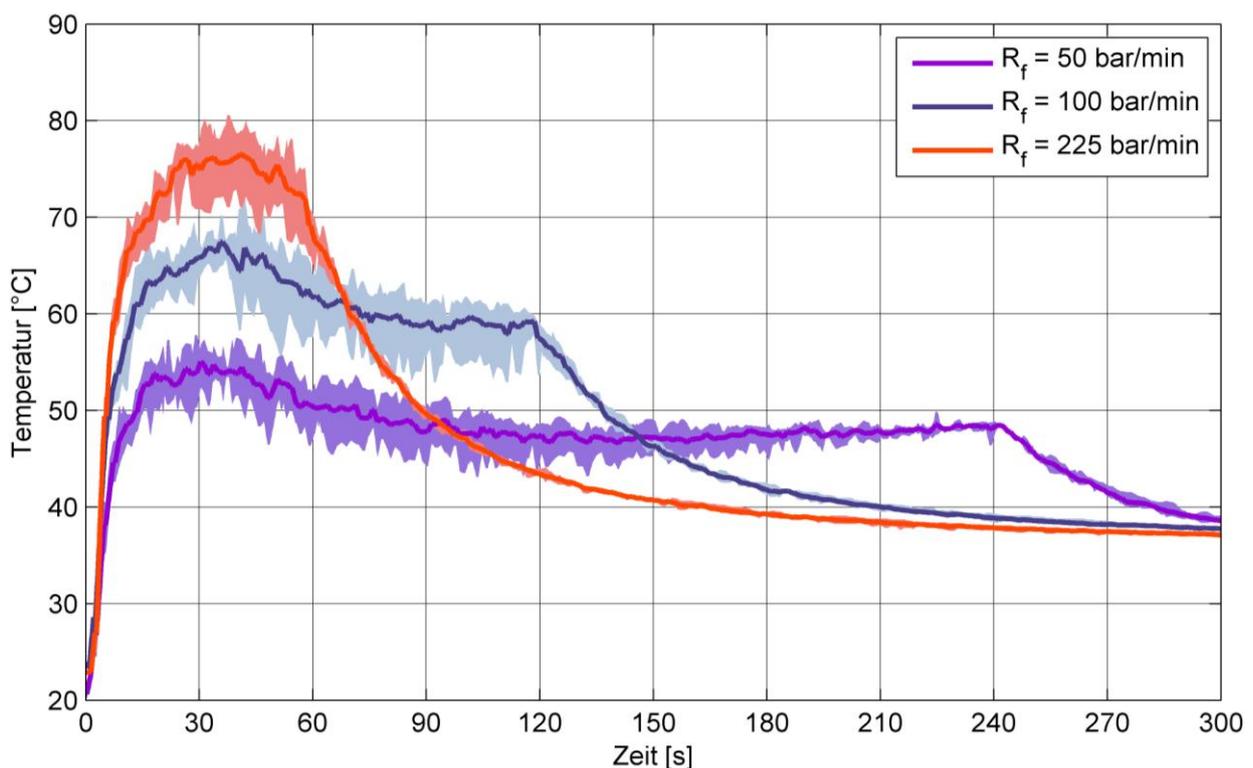


Abbildung 6-6: Variation der Füllrate [$p_0 = 5$ bar, $T_u = 25$ °C]

Variation des Anfangsdrucks

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Variation des Anfangsdrucks. Dazu wurden Messungen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C verglichen. Die Füllrate betrug bei den dargestellten Versuchen 100 bar/min. Der Anfangsdruck wurde im Bereich von 5 bis 200 bar variiert.

Betrachtet man Abbildung 6-7, so erkennt man, dass die Gastemperatur mit niedrigeren Anfangsdrücken steigt. Diese Darstellung verdeutlicht den bereits angesprochenen Effekt, dass die Temperatur bei höheren Anfangsdrücken ihr Maximum erst bei Füllende erreicht. Bei definitionsgemäß leerem Tank (5 bar Anfangsdruck) hingegen wird das Maximum bereits deutlich früher erreicht. Dieser Effekt trat bei allen untersuchten Druckraten und Umgebungstemperaturen auf.

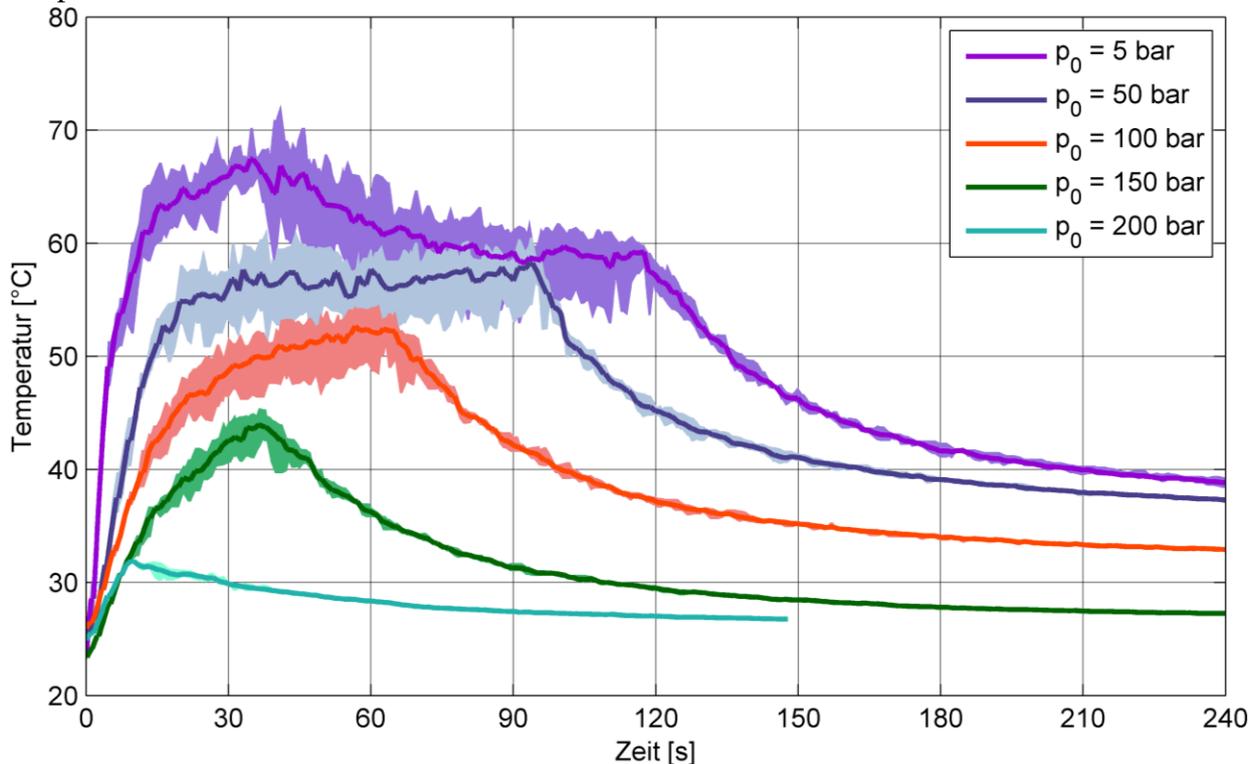


Abbildung 6-7: Variation des Anfangsdrucks [$T_u = 25$ °C, $R_f = 100$ bar/min]

Abbildung 6-8 zeigt wieder den Verlauf der Oberflächentemperatur in der Mitte des Tanks. Eine Variation des Anfangsdrucks wirkt sich im Gegensatz zu einer Variation der Füllrate sehr wohl auf die maximale Oberflächentemperatur aus.

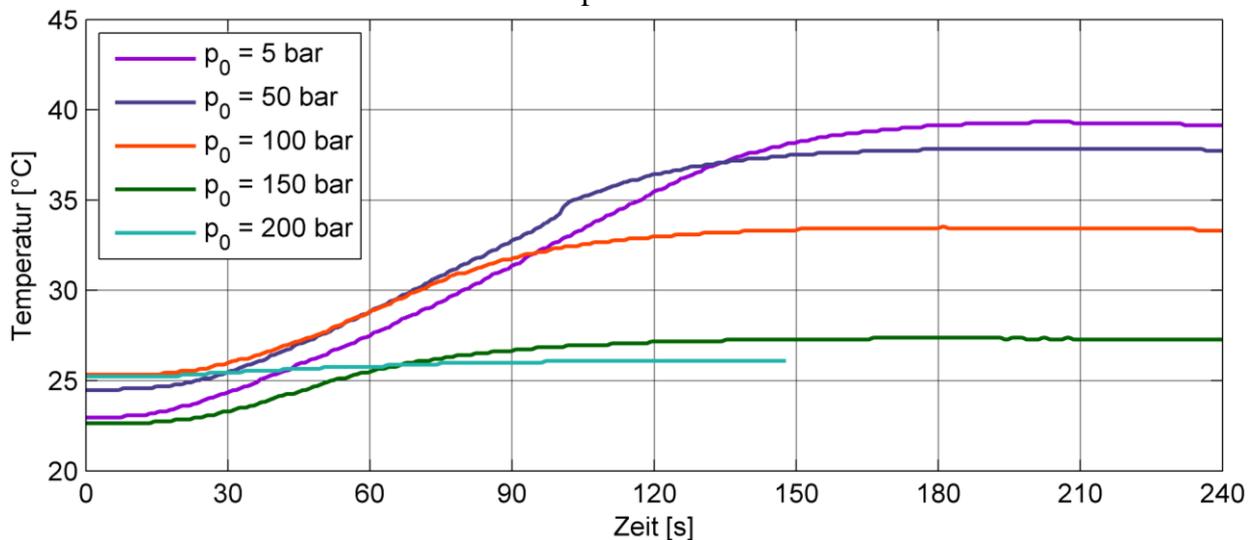


Abbildung 6-8: Oberflächentemperatur bei Variation des Anfangsdrucks

Variation der Umgebungstemperatur bzw. Anfangstemperatur

Schlussendlich wurde bei dieser Messreihe noch die Umgebungstemperatur variiert. Abbildung 6-9 zeigt den Verlauf der Gastemperatur bei einem Anfangsdruck p_0 von 5 bar und einer Füllrate von 100 bar/min. Die Umgebungstemperatur wurde zwischen 15 und 35 °C variiert. Betrachtet man die drei Messungen, so erkennt man, dass sie annähernd parallel und um die Differenz von etwa 10 °C versetzt verlaufen. Die Maximaltemperaturen können also näherungsweise um die Differenz der Umgebungstemperatur auf- bzw. abgewertet werden. Diese Aussage gilt analog für die Oberflächentemperatur in der Mitte des Tanks (vgl. Abbildung 6-10).

Des Weiteren zeigt Abbildung 6-9, dass der zuvor besprochene Effekt bzgl. des Zeitpunkts der maximalen Gastemperatur bei allen untersuchten Umgebungstemperaturen bzw. Anfangstemperaturen auftritt.

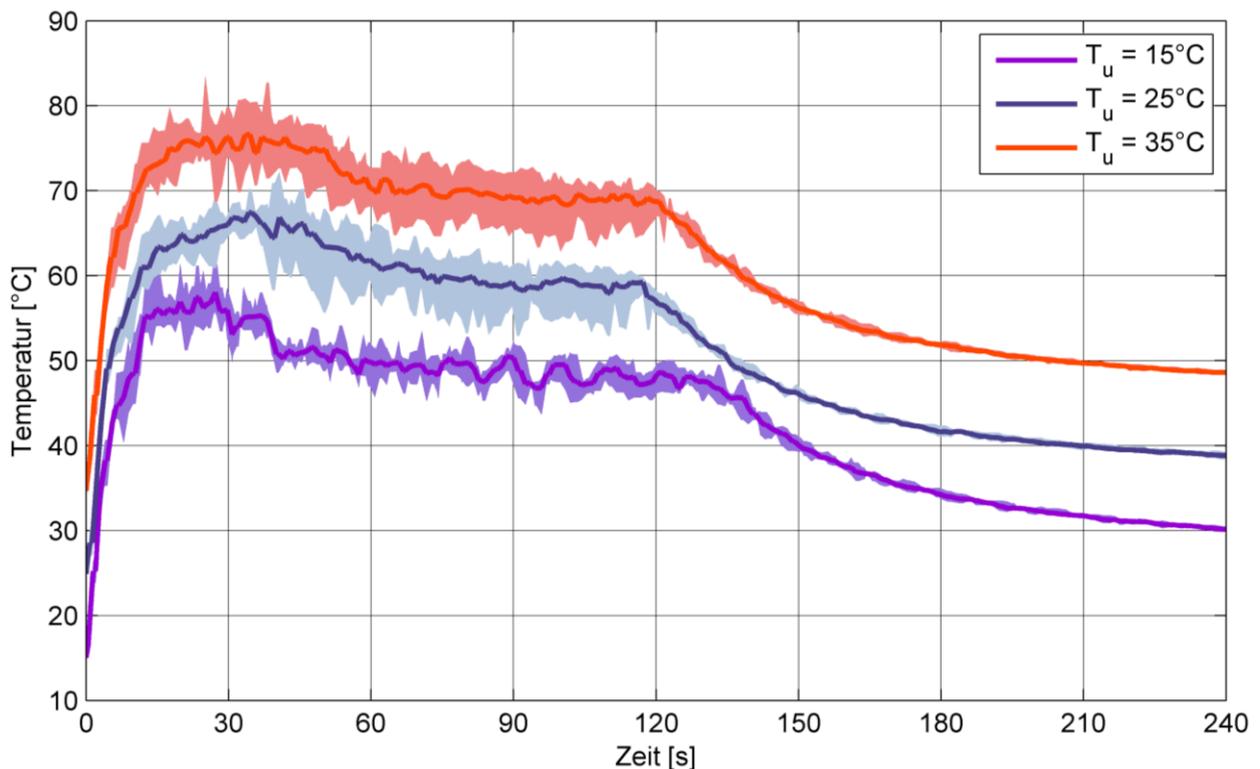


Abbildung 6-9: Gastemperatur bei Variation von T_u [$p_0 = 5$ bar, $R_f = 100$ bar/min]

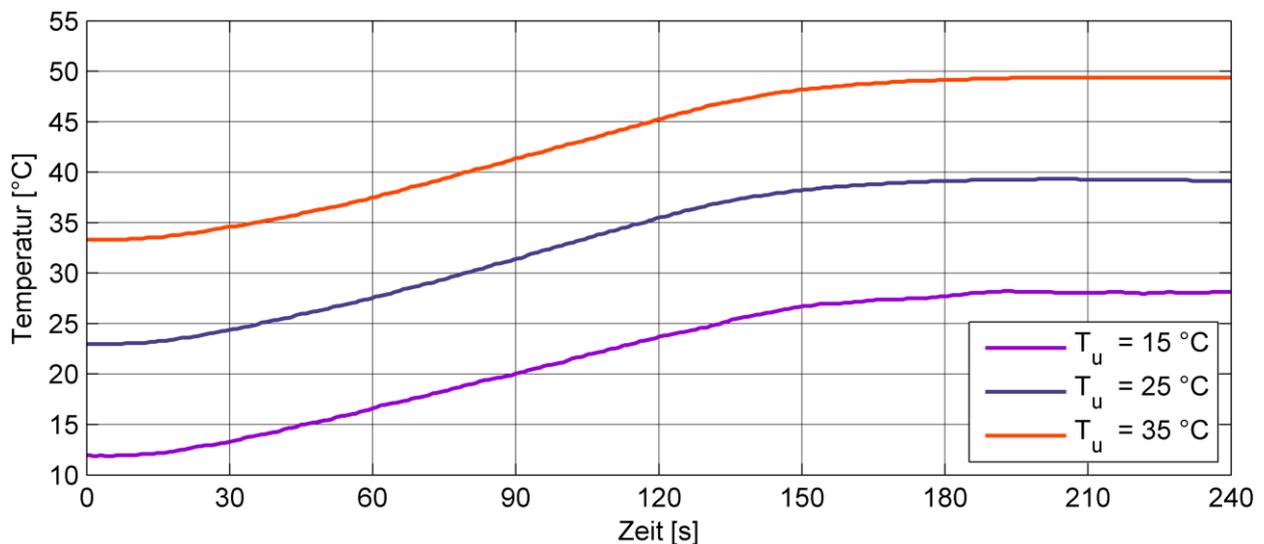


Abbildung 6-10: Oberflächentemperatur bei Variation von T_u [$p_0 = 5$ bar, $R_f = 100$ bar/min]

Ermittlung des Betankungsprotokolls

Für eine zulässige Betankung gelten nach SAE J2601 folgende Bedingungen (vgl. Kapitel 3.3):

- Der Maximaldruck im Tanksystem darf 125 % NWP nicht überschreiten.
- Die maximale Gastemperatur im Tanksystem darf 85 °C nicht überschreiten.
- Die Gasdichte im Tanksystem darf 100 % SOC nicht überschreiten.
- Die maximale Betankungsrate darf 3,6 kg/min H₂ nicht überschreiten.

Sicherheitskritisch sind vor allem die maximale Gastemperatur und der Maximaldruck. Diese sind mit der Gasdichte über die thermische Zustandsgleichung verknüpft.

Für das Tanksystem mit 200 bar NWP (200 bar bei 15 °C) gilt:

$$\frac{p}{\rho} = RT \tag{6-4}$$

$$\rho_{\text{voll}} = \frac{p}{RT} = \frac{200 \cdot 10^5 \text{ [Pa]}}{4124 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \cdot 288,15 \text{ [K]}} = 16,828 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \tag{6-5}$$

Somit kann der Enddruck zur jeweiligen Endtemperatur bei vollem Tank bestimmt werden:

$$p_{\text{voll}} = \rho_{\text{voll}}RT_{\text{voll}} \tag{6-6}$$

Tabelle 6-1 zeigt die experimentell ermittelten, maximalen Füllraten, bei welchen die Gastemperatur im Tank an keiner Stelle die Grenze von 85 °C überschritt. Die erste Spalte zeigt dabei den wichtigen Fall der Betankung eines definitionsgemäß leeren Fahrzeugtanks. Dabei ist hervorzuheben, dass auch im „Worst-Case“ (leerer Tank bei 35 °C Umgebungstemperatur) eine Betankung in etwas mehr als 2 Minuten möglich ist. Es kann angemerkt werden, dass bei den, mit * markierten Füllraten die Endtemperatur deutlich unter der Grenze lag. Auf eine weitere Erhöhung der Füllrate wurde jedoch verzichtet, da die praktische Relevanz gering ist.

Tabelle 6-1: Maximal zulässige Füllraten

p_0 \ T_u	5 bar	50 bar	100 bar	150 bar	200 bar
15 °C	345 bar/min	540 bar/min	641 bar/min *	859 bar/min *	
25 °C	261 bar/min	348 bar/min	460 bar/min	593 bar/min *	925 bar/min *
35 °C	115 bar/min	168 bar/min	285 bar/min	336 bar/min	701 bar/min *

Abbildung 6-11 zeigt die experimentell ermittelten maximalen Gastemperaturen als Funktion der Füllrate für unterschiedliche Anfangsdrücke. Man erkennt, dass der Verlauf mit einer Ausgleichskurve der Form (3-7) sehr gut angenähert werden kann. Eine Ausnahme bildet die Messreihe bei 5 bar Anfangsdruck. Dies liegt daran, dass die maximale Temperatur bei dieser Messreihe nicht bei Enddruck sondern bereits früher erreicht wird (vgl. Abbildung 6-9). Strichliert dargestellt sind mögliche Extrapolationen der ersten drei Messreihen bis 85 °C sowie der vierten Messreihe.

$$T_{\max} = C_1 \cdot R_f^{C_2} \quad (6-7)$$

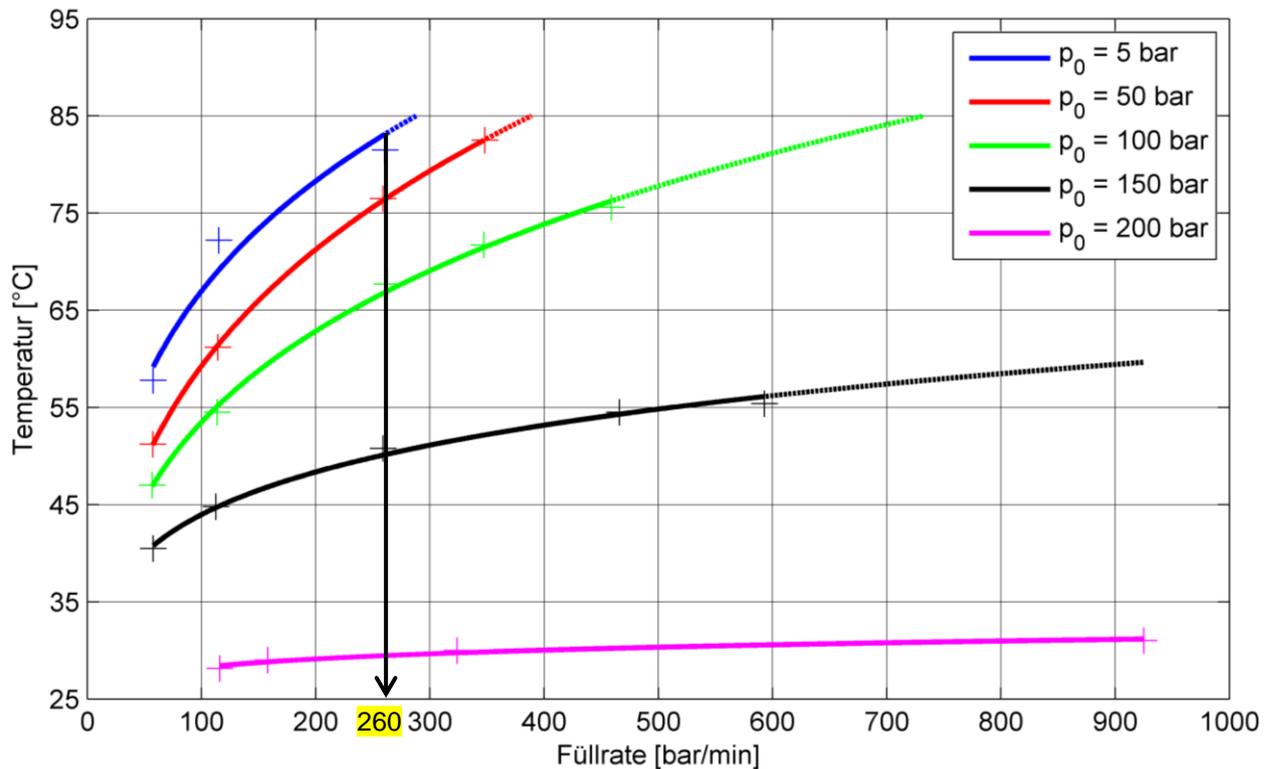


Abbildung 6-11: Experimentell ermittelte maximale Gastemperaturen [$T_u = 25 \text{ °C}$]

Ein praktischer Zugang ist, die Füllrate nur von der Umgebungstemperatur abhängig zu machen. Die Enddrücke werden dann in Abhängigkeit der maximalen Temperatur bestimmt. Tabelle 6-2 zeigt beispielhaft ein, auf diese Art bestimmtes Betankungsprotokoll für das vorliegende Tanksystem.

Tabelle 6-2: Betankungsprotokoll

p_0 \ T_u	APRR	5 bar	50 bar	100 bar	150 bar	200 bar
15 °C	345 bar/min	245 bar	236 bar	229 bar	215 bar	
25 °C	260 bar/min	246 bar	243 bar	239 bar	227 bar	220 bar
35 °C	115 bar/min	240 bar	238 bar	236 bar	231 bar	219 bar

6.1.2 Messreihe 2: Einfluss des Druckstoßes

Zunächst wurden für den Druckstoß die Standardparameter des Dispensers getestet. Dabei wird der Tank ungedrosselt auf 60 bar gefüllt. Abbildung 6-12 zeigt, dass bei einer Umgebungstemperatur von 35 °C die maximal zulässige Gastemperatur bereits während des Druckstoßes an einer Stelle überschritten wurde. Aus diesem Grund wurden die weiteren Messungen mit einem Druckstoß von 50 bar durchgeführt.

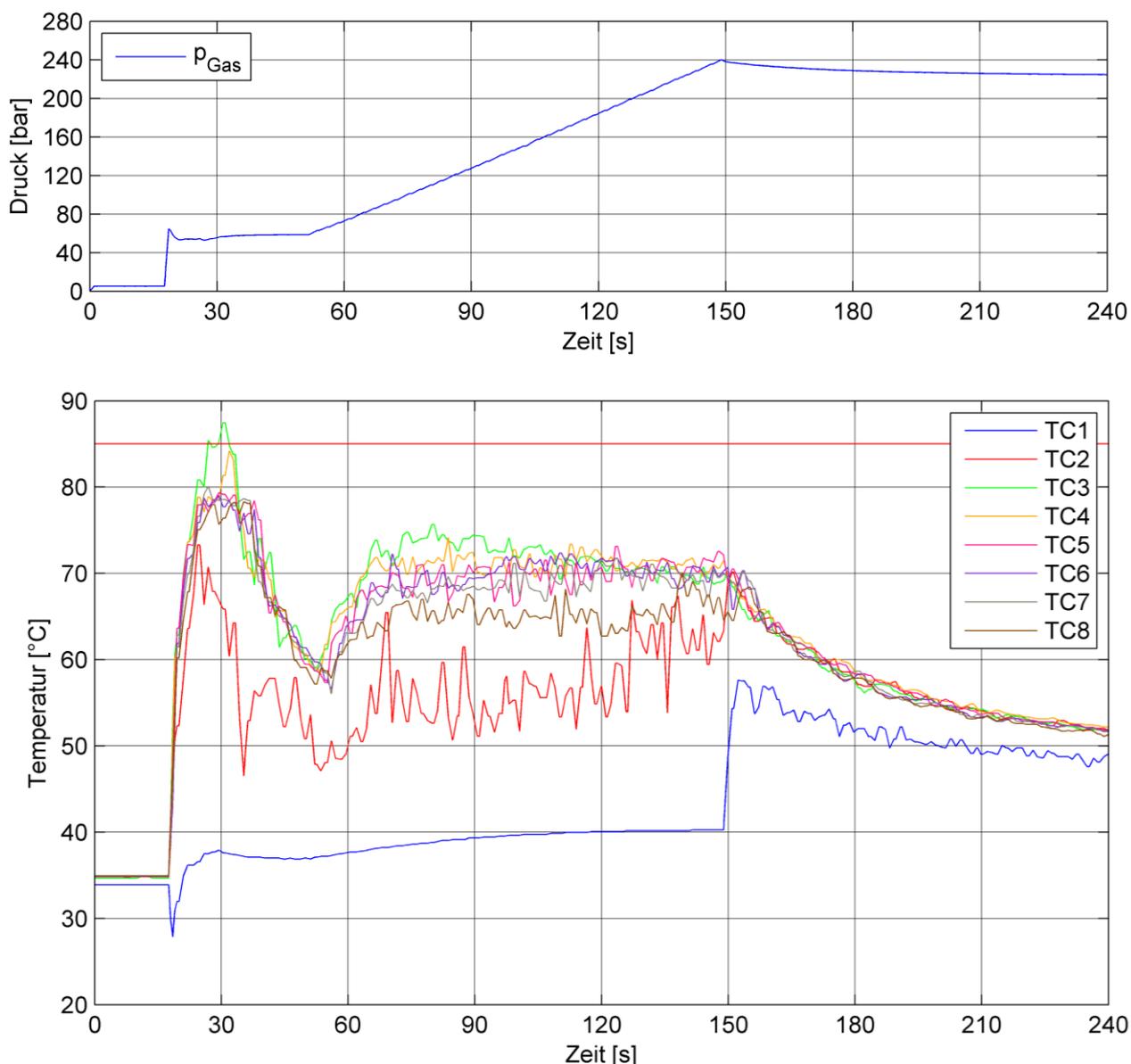


Abbildung 6-12: Messergebnisse mit Druckstoß [$p_0 = 5 \text{ bar}$, $T_u = 35 \text{ °C}$, $R_f = 100 \text{ bar/min}$]

Um die Auswirkungen des Druckstoßes auf die maximale Gastemperatur im Tankinneren zu untersuchen, wurden Betankungen mit gleicher Druckrate sowohl mit als auch ohne Druckstoß durchgeführt. Tabelle 6-3 zeigt einen Vergleich der maximalen Tanktemperaturen. Man erkennt, dass die maximale Temperatur mit Druckstoß meist im gleichen Bereich bzw. unter dem Maximum ohne Druckstoß liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass die in Kapitel 6.1.1 ermittelten Füllraten durch geeignete Wahl der Druckstoßparameter auch für Betankungen mit Dichtheitsprüfung zulässig sind.

Tabelle 6-3: Maximale Gastemperaturen mit bzw. ohne Druckstoß

p_0	T_0	R_f	T_{\max} mit DS	T_{\max} ohne DS
5 bar	15 °C	300 bar/min	71,2 °C	69,9 °C
	25 °C	100 bar/min	72,1 °C	72,2 °C
		225 bar/min	80,1 °C	80,5 °C
	35 °C	150 bar/min	84,3 °C	88,7 °C

Abbildung 6-13 zeigt den Vergleich des zeitlichen Temperatur- und Druckverlaufs mit bzw. ohne Druckstoß.

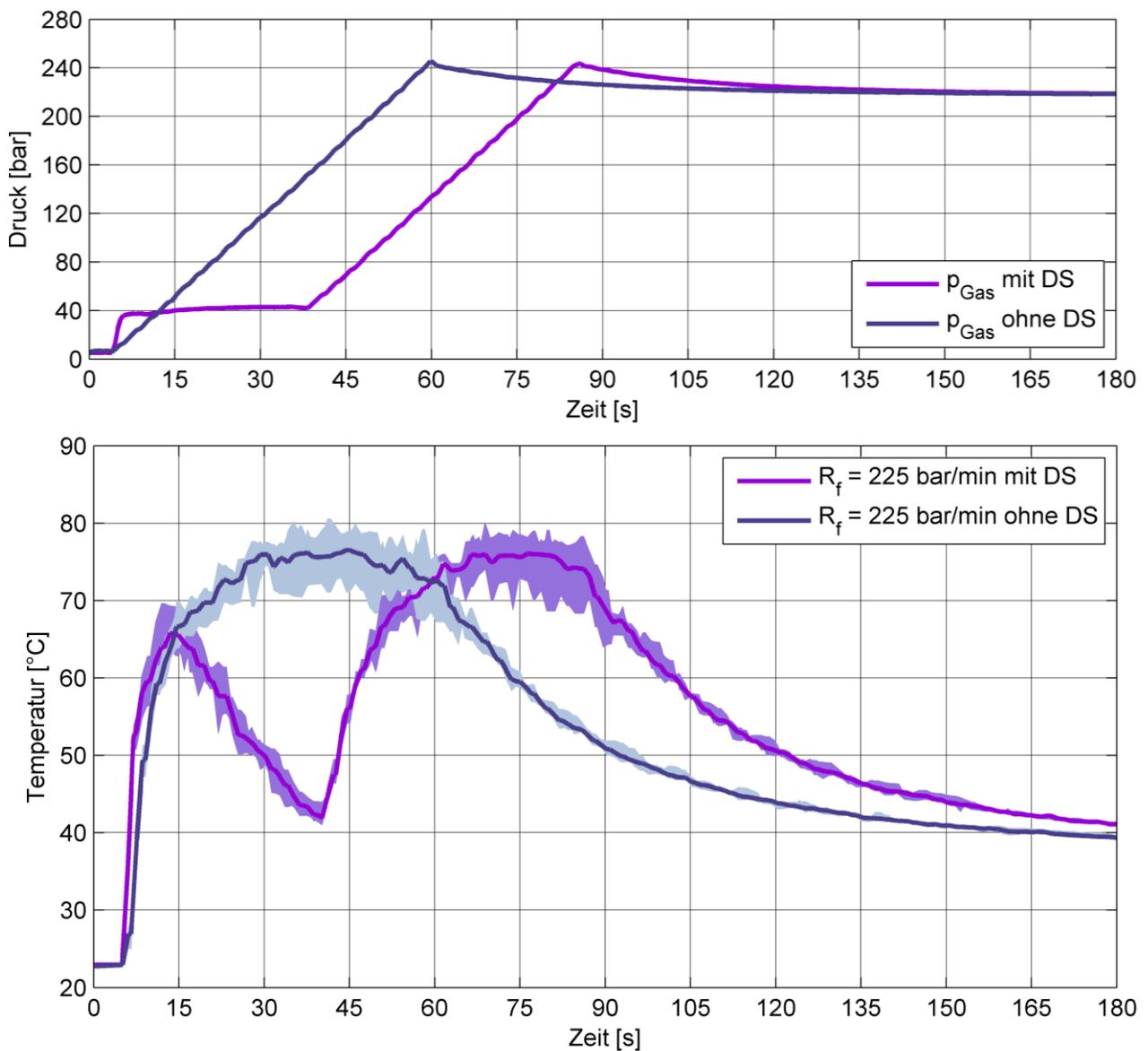


Abbildung 6-13: Druck- und Temperaturverlauf mit und ohne Druckstoß [$T_u = 25$ °C, $p_0 = 5$ bar]

6.1.3 Messreihe 3: Betankung mit Methan

Zunächst wird die Gastemperatur nach der Drosselstelle im Dispenser betrachtet, um den Einfluss des Joule-Thomson-Effekts zu zeigen. Der Differenzdruck zwischen Hochdruckbündel und Tank betrug zu Beginn der Messung bei Wasserstoff etwa 250 bar, bei Methan hingegen ca. 190 bar. Abbildung 6-14 zeigt den Temperaturverlauf nach der Drosselstelle über der Zeit. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Anfangstemperaturen bei den beiden Messungen, wurde die Temperaturveränderung normiert. Man erkennt die leichte Temperaturzunahme bei Wasserstoff aufgrund des negativen Joule-Thomson-Koeffizienten. Bei Methan zeichnet sich eine starke Temperaturabnahme aufgrund des positiven Joule-Thomson-Koeffizienten ab. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Joule-Thomson-Effekt nur sehr wenig zur Erwärmung während einer Betankung mit Wasserstoff beiträgt. Der Großteil der Temperaturzunahme findet aufgrund der Verdichtung des Gases im Tank statt. Aufgrund dieser Ergebnisse ist auch zu erwarten, dass die Gastemperatur im Tank bei der Verwendung von Methan deutlich niedriger ist, als jene bei Betankung mit Wasserstoff.

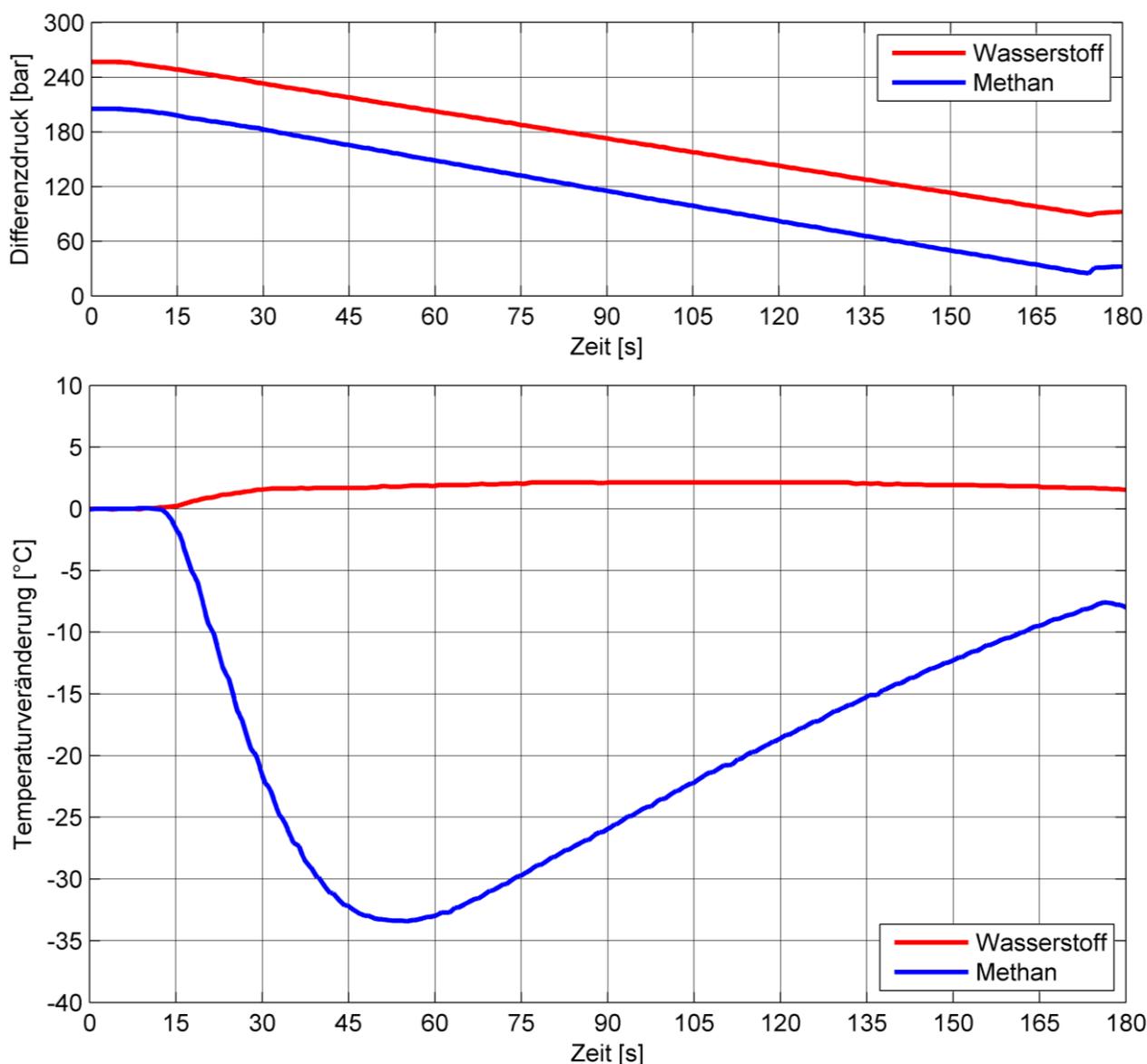


Abbildung 6-14: Gastemperatur nach Drosselstelle, Methan vs. Wasserstoff

Abbildung 6-15 zeigt die Temperaturverteilung im Tank mit Wasserstoff. Die maximale Temperatur beträgt 56 °C. Abbildung 6-16 betrachtet eine Betankung mit gleichem Anfangs-

druck, Umgebungstemperatur und Füllrate mit Methan. Die maximale Temperatur beträgt hier 45 °C. Für die unterschiedlichen Temperaturen ist jedoch nicht nur die deutlich niedrigere Eintrittstemperatur bei Methan verantwortlich, es müssen auch die stark unterschiedlichen Stoffwerte von Methan und Wasserstoff berücksichtigt werden.

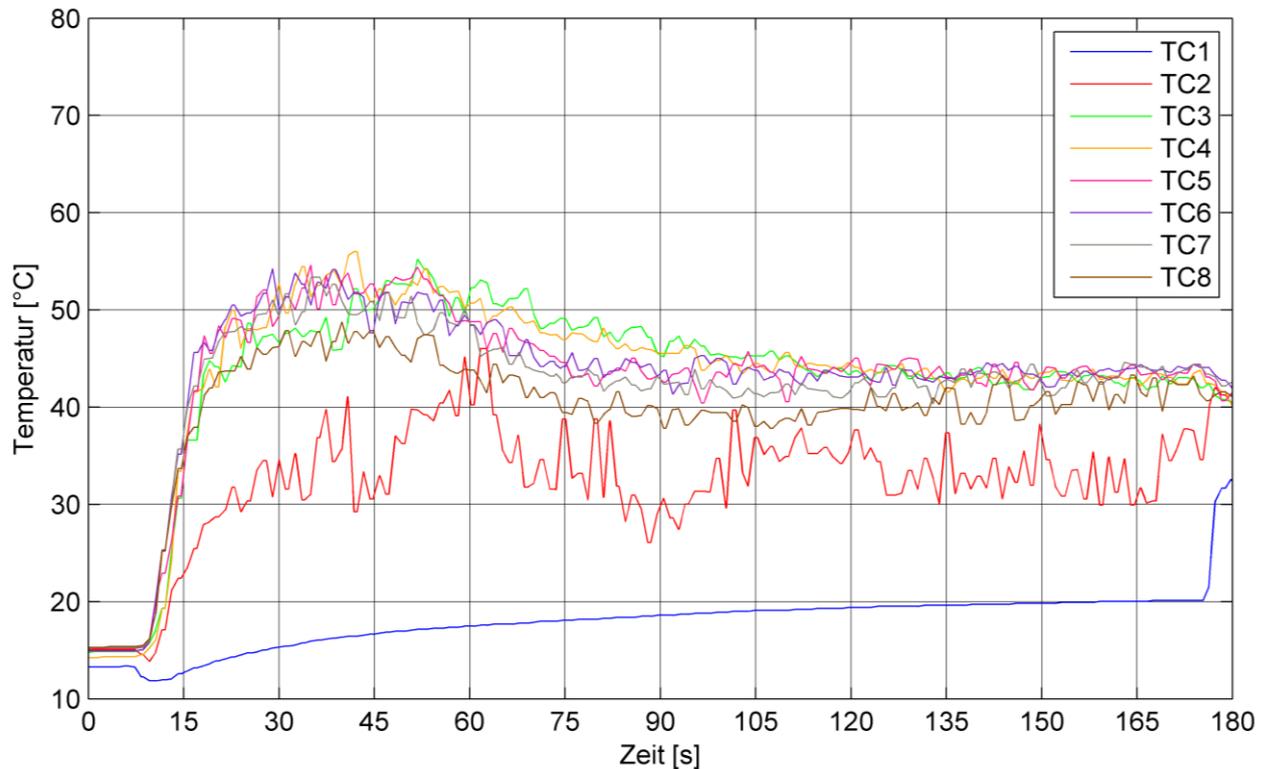


Abbildung 6-15: Temperaturverteilung im Tank – Wasserstoff

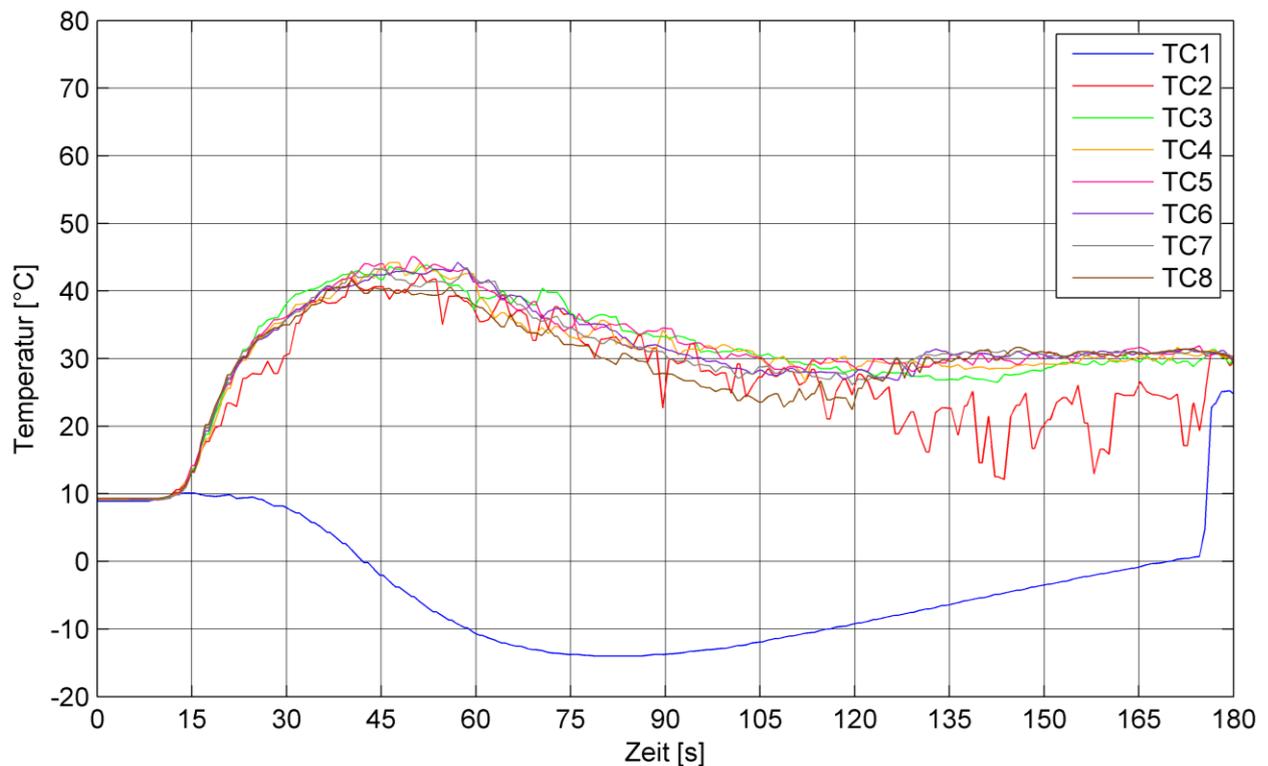


Abbildung 6-16: Temperaturverteilung im Tank – Methan

6.1.4 Messreihe 4: Betankung eines Typ 3 Tanks mit Wasserstoff

Typisches Messergebnis

In dieser Messreihe wurde ein Typ 3 Tank mit Variation der Füllrate betankt. Abbildung 6-17 zeigt die zeitlichen Verläufe von Tankdruck, Tanktemperatur und Oberflächentemperaturen. Zur Ermittlung des Tankdrucks und der Tanktemperatur wurden die, im Tankventil integrierten Sensoren ausgewertet.

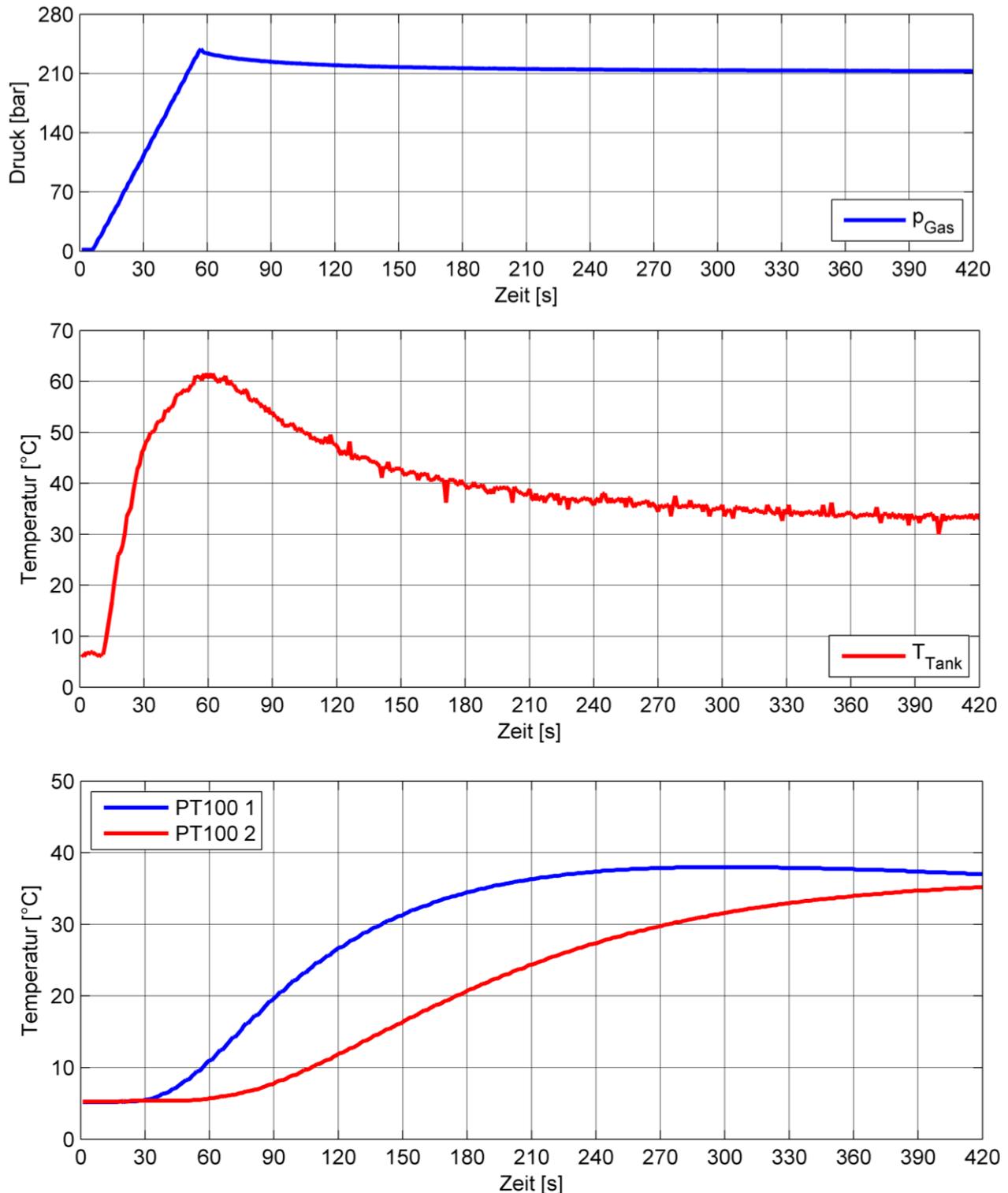


Abbildung 6-17: Typisches Messergebnis – Typ 3 Tank

Hinsichtlich der Tanktemperatur kann angemerkt werden, dass diese auch bei niedrigen Füllraten und niedrigen Anfangsdrücken kontinuierlich anstieg und das Maximum bei Füllende erreichte. Dies deckt sich mit publizierten Ergebnissen zu Betankungen von Typ 3 Tanks. Auffällig ist, dass die Oberflächentemperatur im Eintrittsbereich höher ist, als jene in Tankmitte. Bei der Untersuchung des Typ 1 Tanks (vgl. Kapitel 6.1.1) wurde genau der umgekehrte Effekt beobachtet.

Variation der Füllrate

Abbildung 6-18 zeigt den Einfluss von unterschiedlichen Füllraten auf die Tanktemperatur. Vergleicht man diese Ergebnisse mit Abbildung 6-4, so erkennt man, dass die maximalen Temperaturen bei niedrigen Füllraten etwa im gleichen Bereich wie jene des Typ 1 Tanks liegen. Bei höheren Füllraten hingegen sind die, knapp nach dem Tankventil gemessenen Temperaturen deutlich niedriger als jene im Typ 1 Tank.

Auf einen direkten Vergleich der Ergebnisse von Messreihe 1 und Messreihe 4 wird bewusst verzichtet, da sowohl Tankvolumen, Tankventil als auch die eingesetzten Messaufnehmer und deren Position zum Teil unterschiedlich waren.

Abbildung 6-19 zeigt die Oberflächentemperatur in Tankmitte bei Variation der Füllrate. Ähnlich wie in Kapitel 6.1.1 gezeigt ist die Oberflächentemperatur nicht von der Füllrate abhängig.

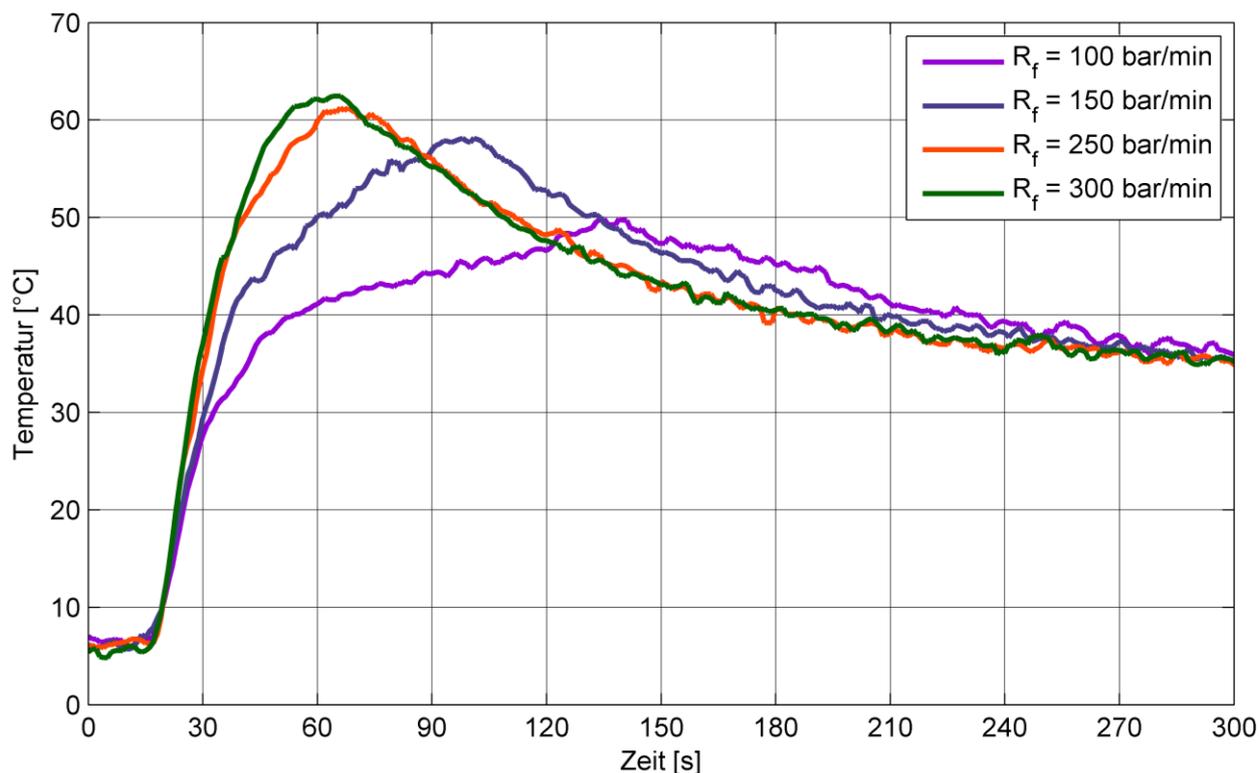


Abbildung 6-18: Tanktemperatur bei Variation der Füllrate [$p_0 = 5$ bar, $T_u = 8$ °C]

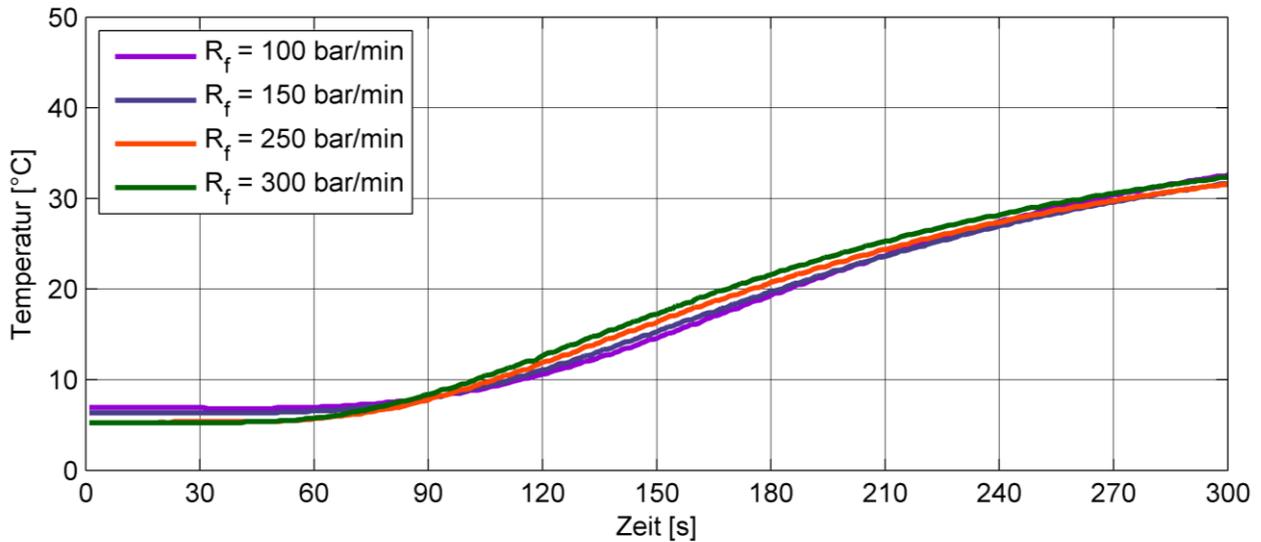


Abbildung 6-19: Oberflächentemperaturen bei Variation der Füllrate

Schlussendlich wird noch der Vergleich zwischen Tankdruck und Dispenserdruck betrachtet. Abbildung 6-20 zeigt die, während der Betankung aufgezeichneten Verläufe von Tankdruck und Dispenserdruck (nach Proportionalventil) bei unterschiedlichen Füllraten. Man erkennt, dass speziell hinsichtlich Maximaldruck, Zeitpunkt des maximalen Drucks und Enddruck keine signifikanten Unterschiede auftreten. Der Dispenserdruck nach dem Proportionalventil kann also sehr gut zur Charakterisierung des Tankdrucks herangezogen werden.

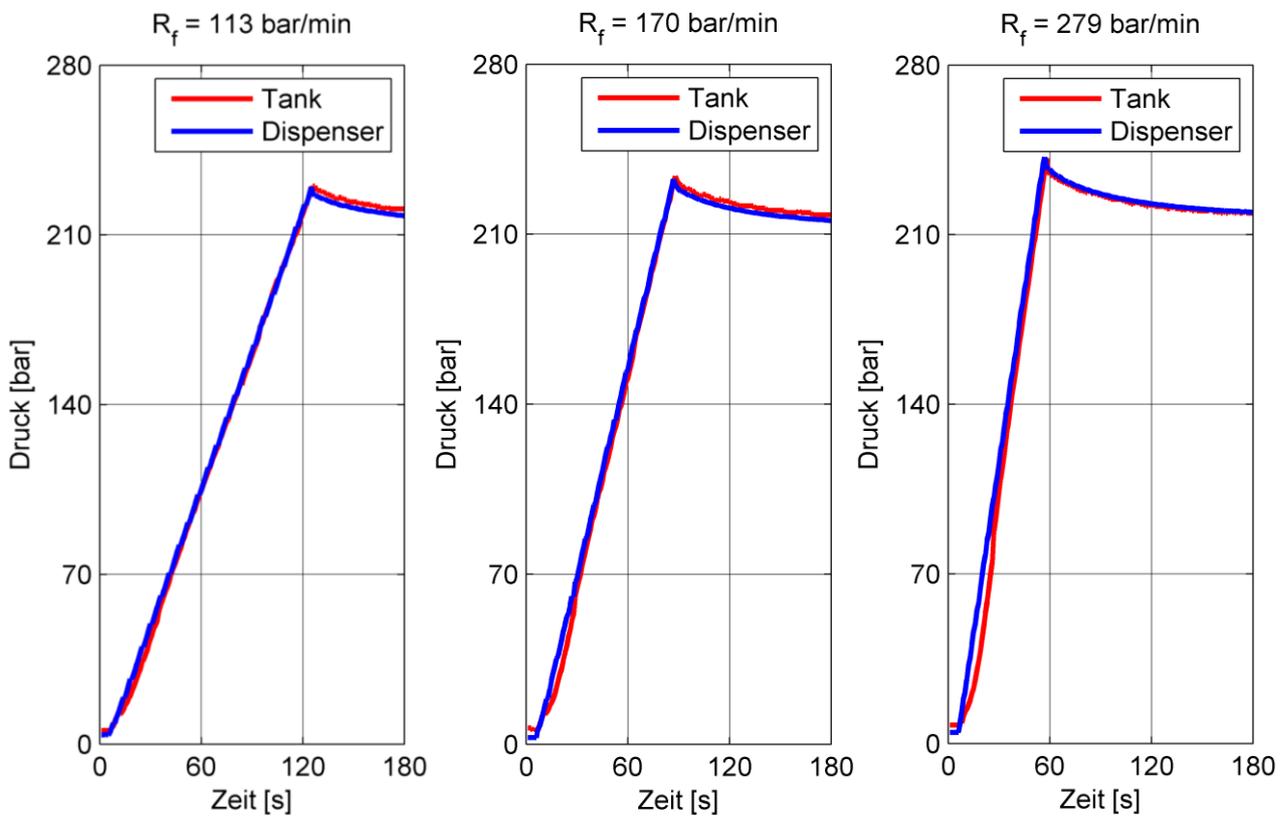


Abbildung 6-20: Vergleich Tankdruck – Dispenserdruck bei unterschiedlichen Füllraten

6.2 Berechnungsergebnisse

6.2.1 Energetische Betrachtung

In diesem Kapitel werden grundlegende Ergebnisse des numerischen Modells präsentiert. Dabei werden schrittweise der Detaillierungsgrad des Modells erhöht und die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt. Es werden folgende Varianten betrachtet:

- Adiabater Füllprozess mit konstanter Eintrittstemperatur mit vollkommenem, idealem und realem Gasverhalten.
- Nicht-adiabater Füllvorgang mit konstanter Eintrittstemperatur und anschließendem Abkühlvorgang für vollkommenes, ideales und reales Gasverhalten.
- Nicht-adiabater Füllvorgang mit variabler Eintrittstemperatur und variablem Eintrittsdruck für reale Gase.

Adiabater Füllvorgang

Den Berechnungen liegen folgende Eingangsgrößen zugrunde (vgl. Tabelle 6-4):

Tabelle 6-4: Eingangsgrößen

Verwendete Eingangsgrößen System Druckbehälter	
Anfangstemperatur: 25 °C	Anfangsdruck: 5 bar
Eintrittstemperatur: 25 °C	Umgebungstemperatur: 25 °C
Füllrate: 100 bar/min	Enddruck: 220 bar

Abbildung 6-21 zeigt die berechnete Tanktemperatur für die drei Stoffmodelle.

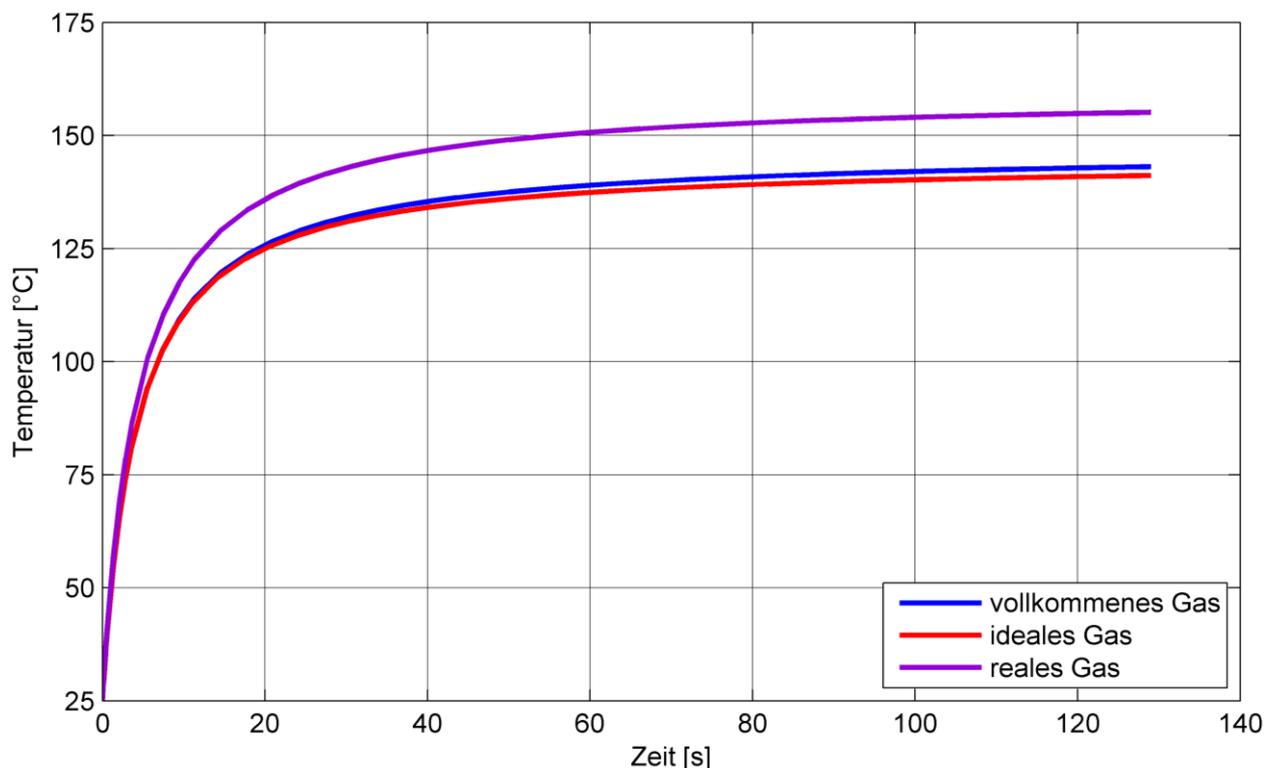


Abbildung 6-21: Ergebnisse – adiabate Betankung

Man erkennt, dass der Unterschied zwischen vollkommenem und idealem Gas sehr gering ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass aufgrund der geringen Temperaturvariationen die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazitäten nicht sehr ausgeprägt ist. Das Ergebnis für reale Gase weicht hingegen stark ab, da die Druckabhängigkeit der inneren Energie des Systems und der Enthalpie des eintretenden Massenstroms eine Rolle spielen. Allen drei Ergebnissen ist gemein, dass die berechneten Temperaturen im Vergleich zu den in Kapitel 6.1 vorgestellten Messergebnissen deutlich zu hoch sind. Dies liegt an der Vernachlässigung der Wärmeabfuhr an die Behälterwand. Eine adiabate Betrachtung des Druckbehälters ist somit für eine aussagekräftige Berechnung der Tanktemperatur nicht geeignet.

Nicht-adiabe Betankung und Abkühlvorgang

Zusätzlich zu den in Tabelle 6-4 angeführten Eingangsgrößen wurden für das Wandmodell noch folgende Parameter gewählt (vgl. Tabelle 6-5):

Tabelle 6-5: Eingangsgrößen Behälterwand

Verwendete Eingangsgrößen System Behälterwand	
Anfangstemperatur: 25 °C	Masse: 67 kg
Oberfläche innen: 0,53 m ²	Oberfläche außen: 0,59 m ²
Alpha innen: 100 W/m ² K	Alpha außen: 10 W/m ² K
spez. Wärmekapazität: 460 J/kgK	

Abbildung 6-22 zeigt die berechneten Tanktemperaturen. Der Unterschied zwischen vollkommenem und idealem Gas ist verschwindend gering, da die Temperaturen aufgrund der berücksichtigten Wärmeabfuhr an die Behälterwand noch geringer sind als im adiabaten System. Der Unterschied zwischen realem und idealem Gas bleibt erhalten, auch wenn er deutlich geringer ausfällt.

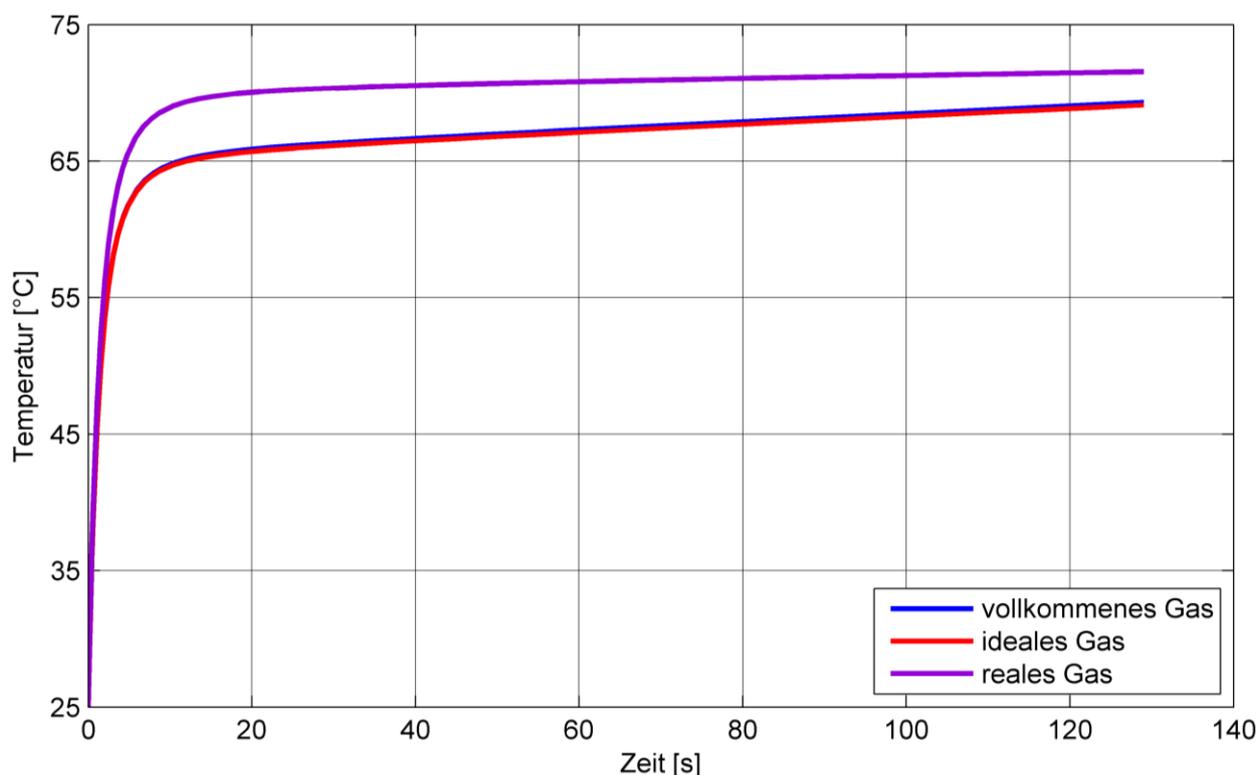


Abbildung 6-22: Ergebnisse – nicht-adiabates System

Abbildung 6-23 zeigt zusätzlich den Verlauf der simulierten Wandtemperatur. Diese steigt an, bis sich ein Gleichgewicht mit der Gastemperatur einstellt, danach folgt der Ausgleichsprozess mit der Umgebung.

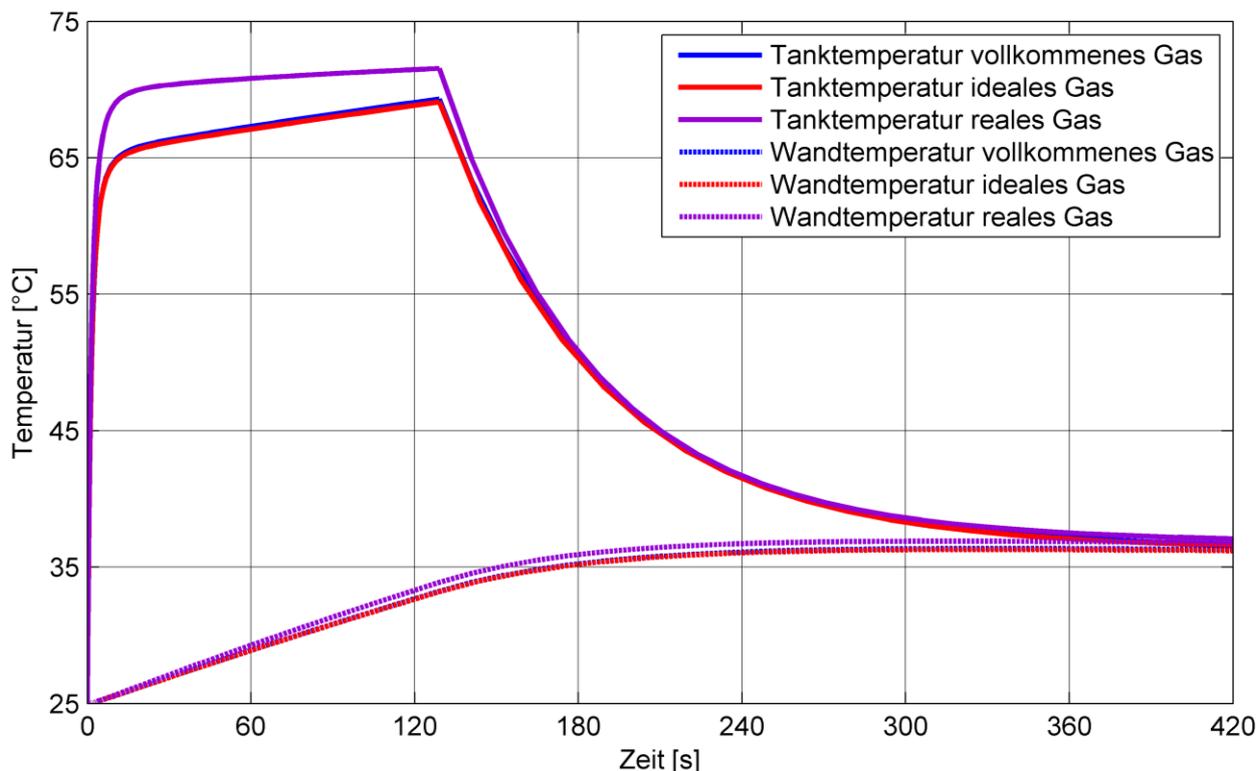


Abbildung 6-23: Nicht-adiabates System – Verlauf der Wand- und Gastemperaturen

Einfluss des Bündelmodells

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde die Enthalpie der zugeführten Masse während der Fülldauer konstant angenommen. Tatsächlich sinkt jedoch während der Betankung der Bündeldruck aufgrund der entnommenen Masse und damit auch die Temperatur. Dieser Effekt wird mithilfe des Bündelmodells simuliert.

Abbildung 6-24 zeigt die Verläufe der Tanktemperatur mit und ohne Bündelmodell. Die Kurve mit Bündelmodell verläuft etwas flacher und entspricht eher den gemessenen Ergebnissen. Grundsätzlich ist die Auswirkung des Bündelmodells im Vergleich zu Variationen des Stoffmodells oder des Wärmeübergangs jedoch gering. Je kleiner das Verhältnis von Bündelvolumen zu Tankvolumen und je größer die entnommene Masse, desto mehr fällt die Temperatur- und Druckabnahme ins Gewicht. Im Allgemeinen ist das Bündelvolumen jedoch groß gegenüber dem Tankvolumen. Daraus folgt, dass das Bündelmodell nicht zwingend notwendig ist, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse für die Tanktemperatur zu erhalten.

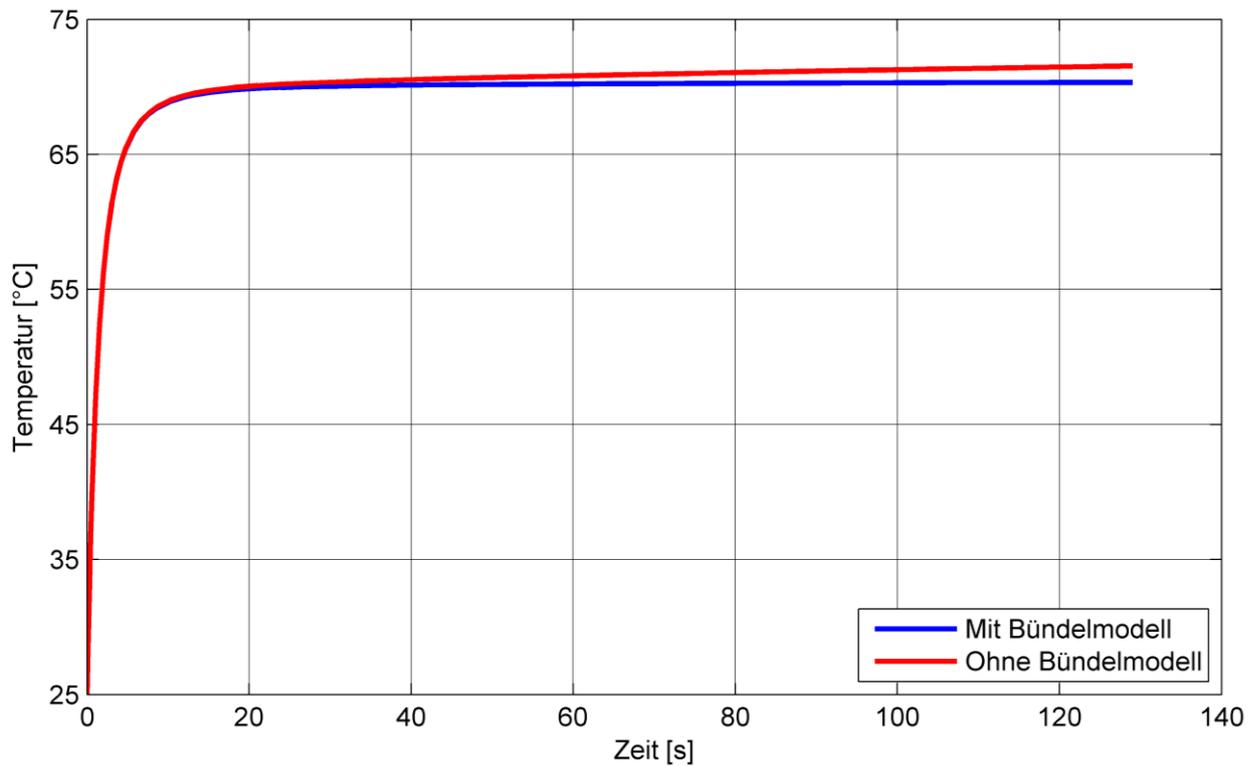


Abbildung 6-24: Einfluss des Bündelmodells auf die Tanktemperatur

6.2.2 Entropiebilanz

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Entropiebilanz für den adiabten Druckbehälter betrachtet. Abbildung 6-25 zeigt den integralen Verlauf der einzelnen Terme der Entropiebilanz. Dabei werden wieder die Stoffmodelle vollkommens Gas, ideales Gas und reales Gas verglichen.

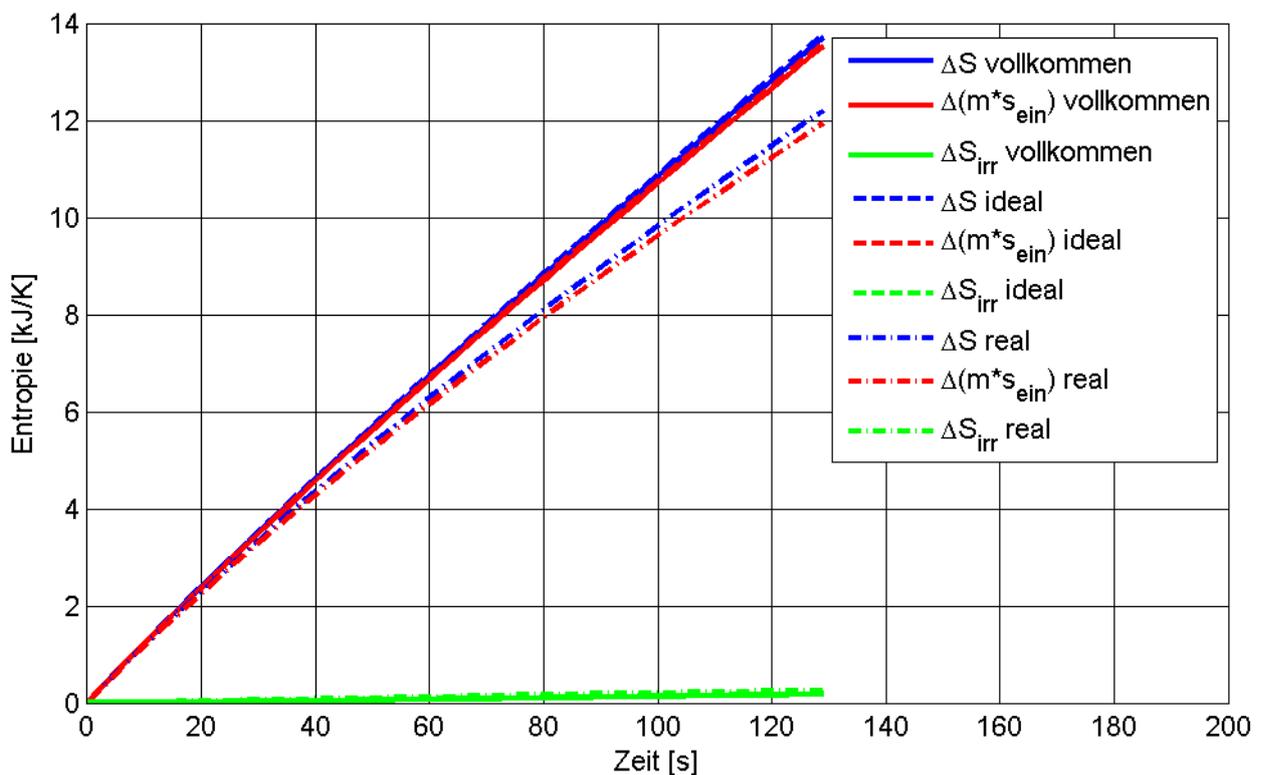


Abbildung 6-25: Integraler Verlauf der Terme der Entropiebilanz – adiabate Betankung

Die Ergebnisse von vollkommenem und idealem Gas stimmen wie bei den Temperaturverläufen nahezu überein. Die Ergebnisse für reale Gase weichen etwas ab. Dies ist einerseits durch die unterschiedliche Formulierung der einzelnen Terme zu erklären, andererseits hat auch die im Vergleich zum idealen Gas etwas höhere Temperatur eine Auswirkung auf das Ergebnis.

Des Weiteren erkennt man, dass der Großteil der Entropiezunahme im System durch den Transport von Masse über die Systemgrenze zustande kommt. Die im System irreversibel erzeugte Entropie ist klein gegenüber der Entropieänderung des Systems. Für die irreversibel erzeugte Entropie ist der Temperaturunterschied zwischen dem Gas im Tank und dem einströmenden Fluid verantwortlich. Es kommt zu einem irreversiblen Wärmeübergang (Temperaturausgleich) zwischen den beiden Gasströmen.

Abbildung 6-26 zeigt den integralen Verlauf der Terme der Entropiebilanz für das nicht adiabate System bestehend aus Druckbehälter und Behälterwand. Es ist auffällig, dass der Term der Entropieänderung durch Wärmeabfuhr sehr gering ist. Aufgrund der gewählten Skalierung ist kaum erkennbar, dass die Entropie des Systems durch Wärmeabfuhr abnimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Wärmestrom an die Umgebung sehr gering ist. An der Behälteraußenwand herrscht freie Konvektion. Der daraus resultierende geringe Wärmeübergangskoeffizient und die geringe Temperaturdifferenz zwischen Behälterwand und Umgebung führen zu dem verschwindend kleinen Wärmestrom und der daraus resultierenden geringen Entropieabnahme. Grundsätzlich sind alle Terme bei Füllende größer als im adiabaten Fall. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich bei geringerer Temperatur und gleichem Druck am Füllende mehr Masse im Tank befindet als im adiabaten Fall. Dies führt zu den etwas größeren Absolutwerten der Terme. An der grundsätzlichen Aussage ändert sich im Vergleich zum adiabaten Druckbehälter nichts. Der Großteil der Entropieänderung im System erfolgt auch hier durch Massetransport über die Systemgrenze.

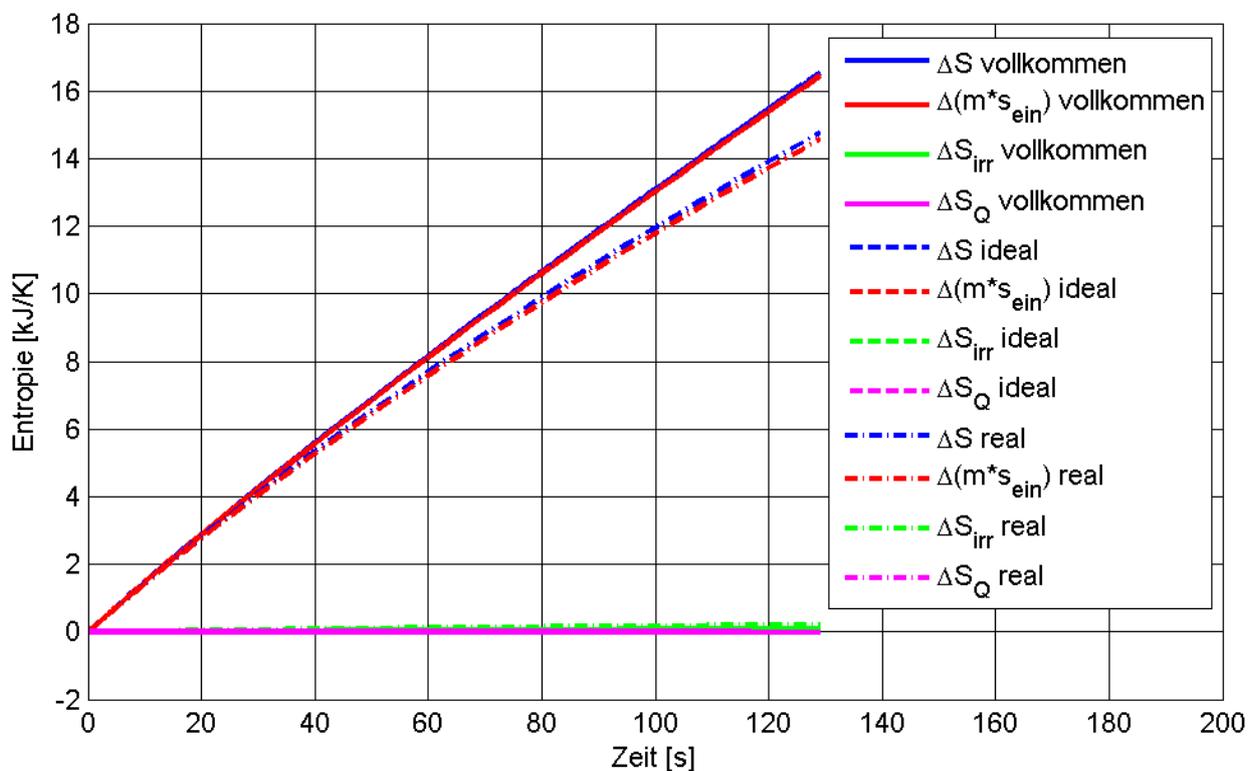


Abbildung 6-26: Integraler Verlauf der Terme der Entropiebilanz – Druckbehälter und Wand

6.3 Modellvalidierung

In diesem Kapitel werden die berechneten Ergebnisse mithilfe von Messungen validiert. Ein Großteil der Eingabedaten für das numerische Modell ist sehr genau bekannt. Etwas schwieriger stellt sich die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten – speziell an der Behälterinnenseite – dar, da die Strömungssituation im Druckbehälter nicht bekannt ist. Für eine Abschätzung muss eine Annahme über das Strömungsfeld getroffen werden. Für die hier präsentierten Ergebnisse gilt folgende Annahme:

Aufgrund des verwendeten Tankventils strömt das Gas radial in den Behälter ein. Es wird angenommen, dass dieses idealisiert in einem schmalen Bereich entlang der Behälterwand nach hinten strömt und sich dann in der Behältermitte mischt (vgl. Abbildung 6-27).



Abbildung 6-27: Idealisierte Annahme des Strömungsfeldes

Für die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten wurde die folgende empirische Korrelation für konzentrische Ringquerschnitte verwendet [21]:

$$Nu_{\text{Rohr}} = \frac{(\xi/8)Re Pr}{1 + 12,7 \sqrt{\xi/8} (Pr^{2/3} - 1)} \{1 + (d_h/l)^{2/3}\} \quad (6-8)$$

$$\xi = (1,8 \log(Re) - 1,5)^{-2} \quad (6-9)$$

6.3.1 Variation der Füllrate bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen

Abbildung 6-28 zeigt den Vergleich zwischen Messung und Simulation bei Variation der Füllrate.

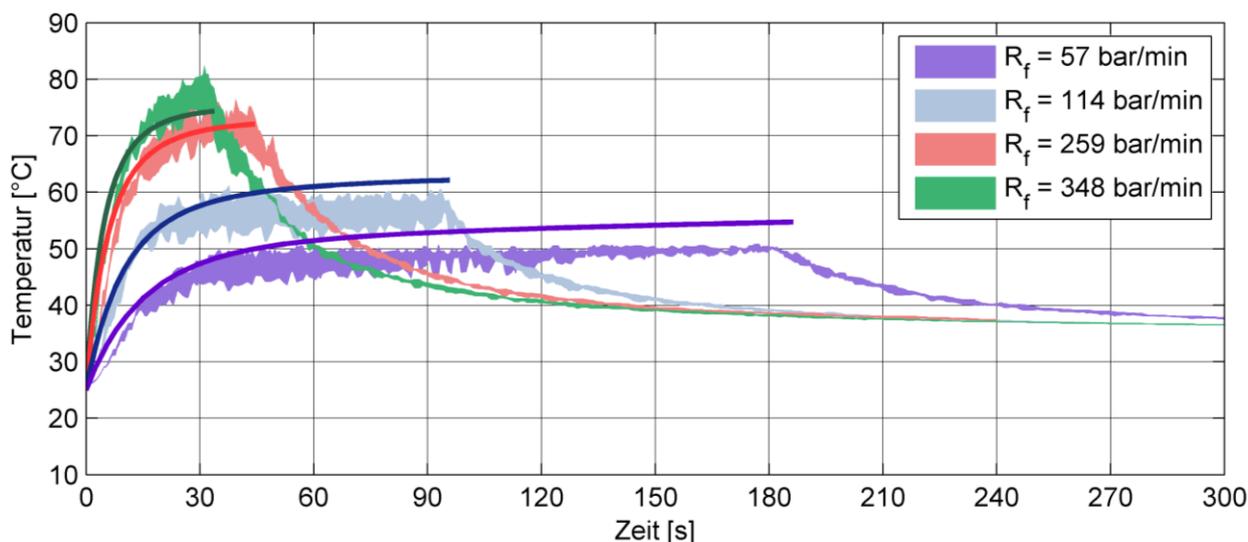


Abbildung 6-28: Variation der Füllrate [$T_u = 25 \text{ °C}$, $p_0 = 50 \text{ bar}$]

Man erkennt, dass trotz der sehr einfachen Korrelation für den Wärmeübergang durchaus brauchbare Abschätzungen für die Tanktemperatur berechnet werden. Mit den gewählten Annahmen wird die Temperatur bei geringen Füllraten etwas überschätzt, bei hohen Füllraten hingegen etwas unterschätzt.

Abbildung 6-29 und Abbildung 6-30 zeigen die Auswirkung der Füllratenvariation bei Umgebungstemperaturen von 35 °C bzw. 15 °C.

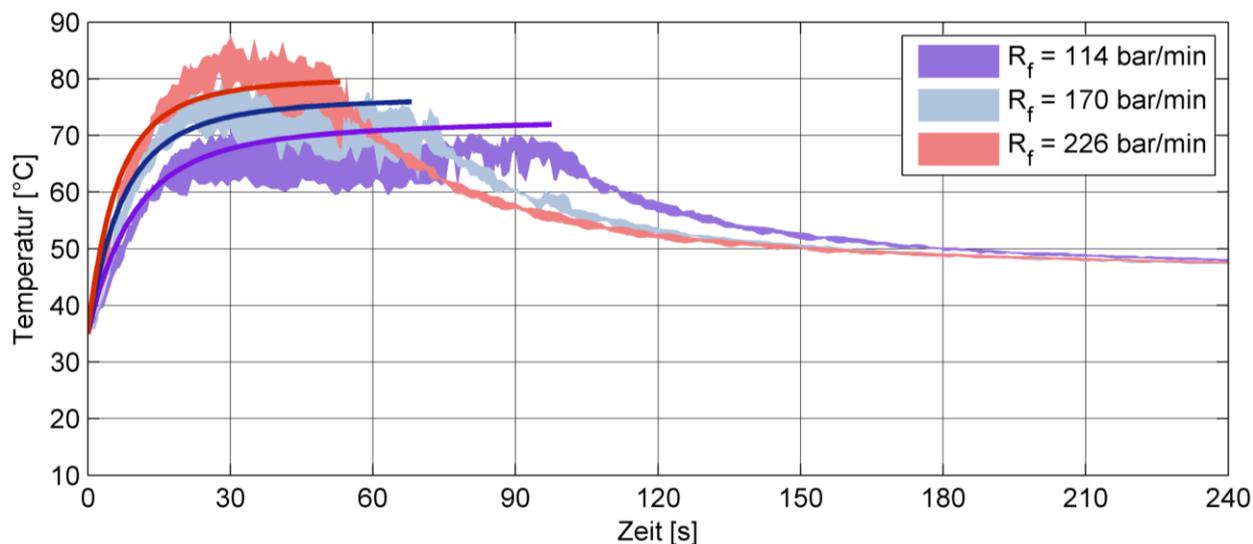


Abbildung 6-29: Ergebnisse bei 50 bar Anfangsdruck und 35 °C Umgebungstemperatur

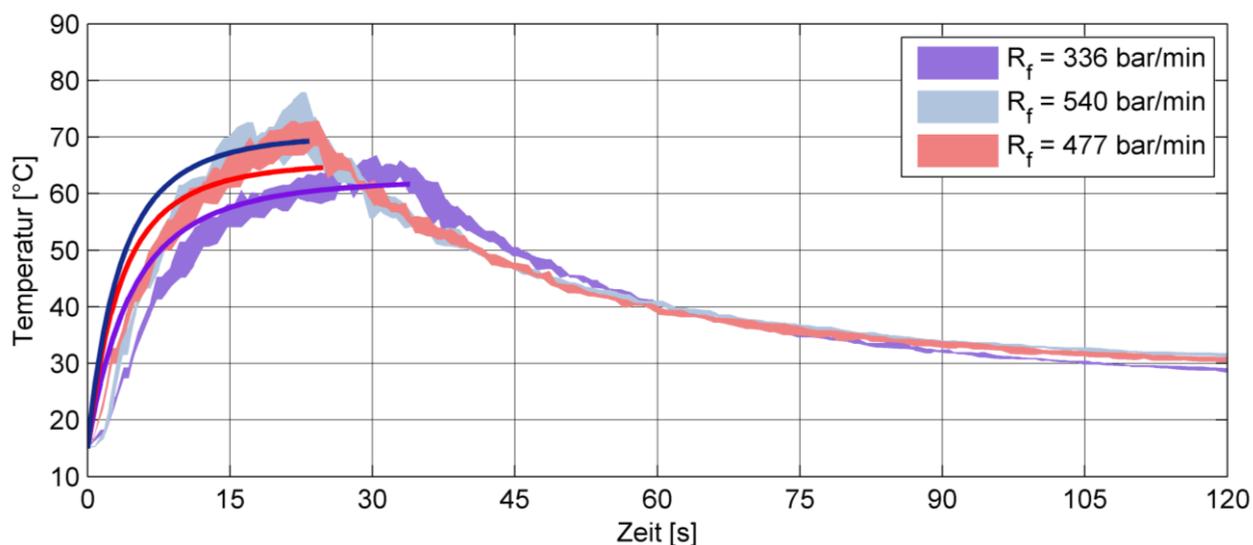


Abbildung 6-30: Ergebnisse bei 50 bar Anfangsdruck und 15 °C Umgebungstemperatur

6.3.2 Variation des Anfangsdrucks

Auch bei einer Variation des Anfangsdrucks liefert das Modell brauchbare Ergebnisse. Die Temperaturen in Abbildung 6-31 werden aufgrund der niedrigen Füllrate tendenziell etwas überschätzt. Problematisch stellt sich der Fall bei 5 bar Anfangsdruck dar. Die maximale Gas-temperatur wird zwar gut getroffen, der Effekt, dass das Maximum der Temperatur nicht bei Füllende auftritt, konnte jedoch nicht abgebildet werden.

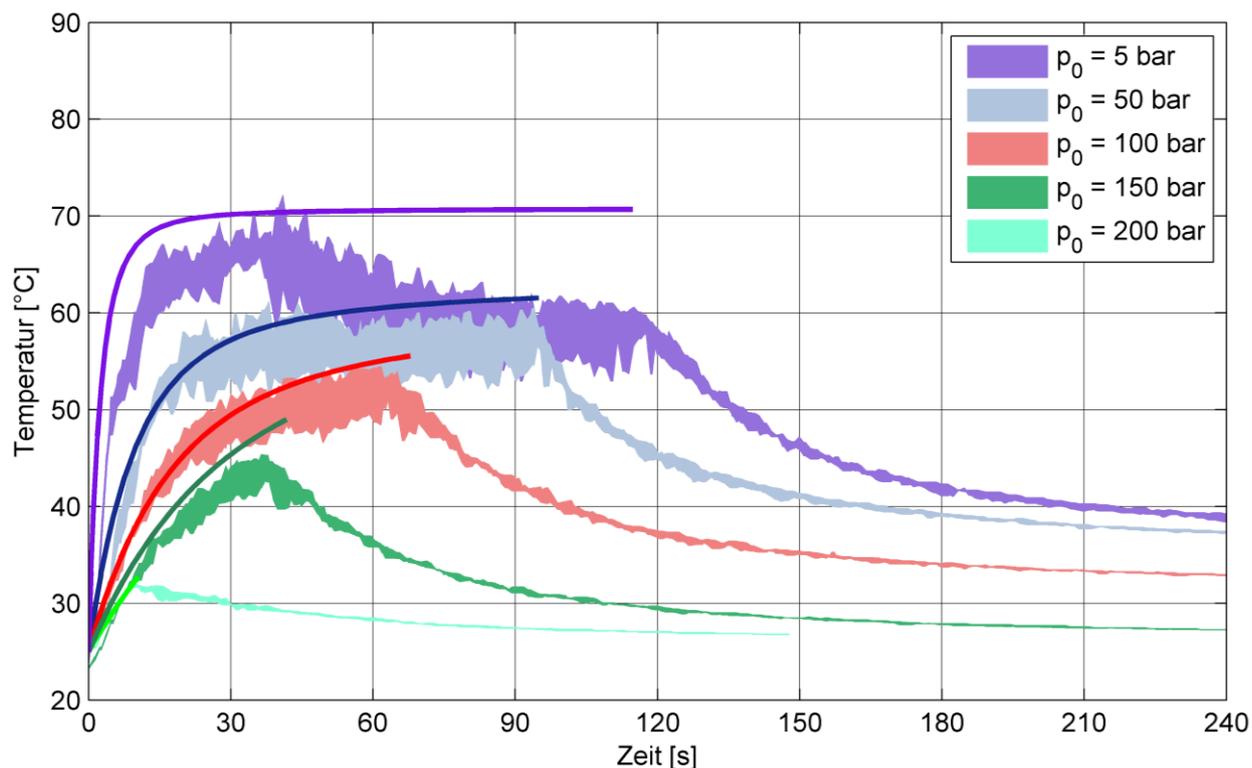


Abbildung 6-31: Variation des Anfangsdrucks [$R_f = 115 \text{ bar/min}$, $T_u = 25 \text{ °C}$]

Es kann angemerkt werden, dass eine bessere Kenntnis des Strömungsfeldes und des daraus resultierenden Wärmeübergangskoeffizienten die Modellqualität erheblich steigern kann. Bei der Berechnung der Verläufe in Abbildung 6-32 wurde eine Variation der bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten in einem Bereich von $\pm 10 \%$ zugelassen, was in etwa der Genauigkeit der Nusselt-Korrelationen entspricht. Man erkennt, dass dadurch die maximale Temperatur beliebig genau getroffen werden kann.

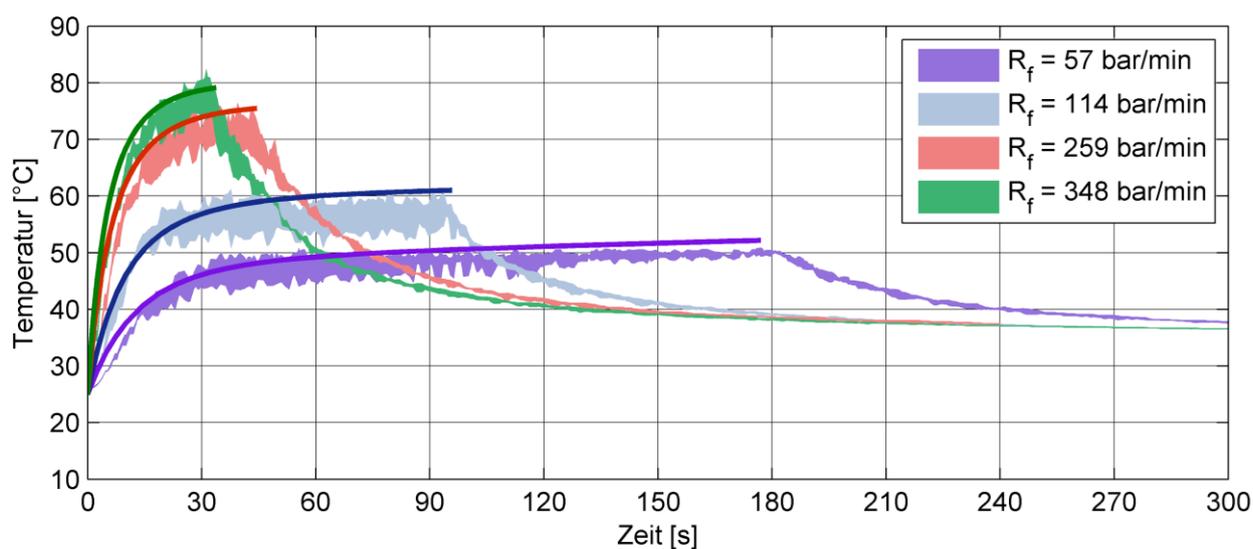


Abbildung 6-32: Ergebnisse mit Variation der Wärmeübergangskoeffizienten $\pm 10 \%$

7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Die durchgeführten Messungen liefern folgende allgemeine Zusammenhänge:

- Das Temperaturfeld im Tank ist abgesehen von einem kühleren Einströmbereich durch geringe örtliche Temperaturunterschiede gekennzeichnet.
- Eine höhere Füllrate, eine höhere Umgebungstemperatur sowie ein niedrigerer Anfangsdruck führen bei ansonst konstant gehaltenen Parametern zu einer höheren Gastemperatur.
- Die maximale Tanktemperatur tritt bei niedrigen Anfangsdrücken bei vorliegendem Typ 1 Tank nicht zwingend bei Füllende auf.
- Der Druckstoß samt Dichtheitsprüfung beeinflusst die maximale Tanktemperatur bei passender Wahl der Druckstoßparameter nicht.
- Die Tanktemperatur ist bei Betankungen mit Methan aufgrund der niedrigeren Eintrittstemperatur zufolge des Joule-Thomson-Effektes geringer als bei Betankungen mit Wasserstoff.

Aus der Validierung des Modells mithilfe von Messungen können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Die Modellierung des Wärmeübergangs in die Behälterwand ist zwingend notwendig, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.
- Die Druck- und Temperaturabnahme im Hochdruckbündel während der Betankung hat nur einen geringen Einfluss auf die berechneten Ergebnisse.
- Die Modellierung des realen Gasverhaltens hat wegen der Druckabhängigkeit einen signifikanten Einfluss auf die Genauigkeit des Ergebnisses.
- Die Unterschiede zwischen vollkommenem und idealem Gasverhalten sind aufgrund der geringen Temperaturvariationen nicht signifikant.
- Die Formulierung des Wärmeübergangs ist mitbestimmend für die Qualität des Modells.
- Ein nulldimensionales Modell ist grundsätzlich dafür geeignet, die maximale Temperatur im Tank abzuschätzen.

Abschließend kann gesagt werden, dass ein nulldimensionales thermodynamisches Modell nicht als Ersatz für CFD-Simulationen oder Versuche eingesetzt werden kann. Durch eine sichere Abschätzung der maximalen Gastemperatur können jedoch die zu untersuchenden Parametervariationen am Prüfstand eingeschränkt werden. Somit kann das Modell zu erheblichen Zeit- bzw. Kostenersparnissen beitragen.

Die anhaltenden Bemühungen zur Standardisierung von Betankungsprozessen sowie eine bessere Kenntnis der dabei ablaufenden physikalischen Prozesse führen zur Weiterentwicklung von Betankungsanlagen und Tanksystemen. Eine sichere, einfache und schnelle Betankung sowie eine erhöhte Reichweite können signifikant zur Akzeptanz von alternativen Antriebssystemen beitragen. Nichtsdestotrotz bleiben die Kosten einer solchen Technologie wohl noch für längere Zeit der limitierende Faktor.

Literatur

- [1] B&R Automation: Datenblatt Eingangsmodule System 2003, online abgerufen am 6.3.2013, <http://www.br-automation.com>
- [2] Baehr, H. D; Kabelac S.: Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendung. 13. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 9783540325130, 2006
- [3] Cirrus Compresseur: Bedienungsanleitung H2 Dispenser, Rev.: A, 2012
- [4] Conax Technologies: Datenblatt MHC Serie, online abgerufen am 8.3.2013, <http://www.conaxtechnologies.com>
- [5] Dymond, J. H; Smith, E.B.: The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures, A Critical Compilation. 1. Auflage, Oxford University Press Oxford New York, ISBN 0198553617, 1980
- [6] Eichlseder, H.; Klell, M.: Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, Erzeugung, Speicherung und Anwendung. 3. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, ISBN 9783834817549, 2012
- [7] Engeln-Müllges, G.;Niederdrenk, K.; Wodicka, R.: Numerik-Algorithmen. 10. Auflage, Springer Verlag Heidelberg Dordrecht London New York, ISBN 9783642134722, 2011
- [8] Geitmann, S.: Wasserstoff & Brennstoffzellen, Die Technik von Morgen, 1. Auflage, Hydrogeit Verlag Kremen, ISBN 3937863044, 2004
- [9] Gföllner Fahrzeugbau, online abgerufen am 5.4.2013, <http://www.gfoellner.at/>
- [10] Harder, D. W.: 4th-order Runge Kutta and the Dormand-Prince Methods, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2012
- [11] Hoffmann, J.: Taschenbuch der Messtechnik. 6. Auflage , Carl Hanser Verlag München, ISBN 9783446423916, 2011
- [12] Klell, M.: Höhere Thermodynamik. Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2011
- [13] MathWorks, MATLAB Documentation, <http://www.mathworks.de/de/help/matlab/>
- [14] National Institute of Standards and Technology NIST, NIST Chemistry WebBook, <http://www.nist.gov> , <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [15] REFPROP, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, Version 9.0, 2010
- [16] Rotarex Automotive S.A.: Bedienungsanleitung Erdgas-Multifunktionsventil Typ C350EVO, Rev.: 16, 2008

- [17] SAE International Standards.: Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles (J2601), 2010
- [18] Steiner, H.: Höhere Strömungslehre und Wärmeübertragung, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz. 2009
- [19] Stephan, P; et. al.: Thermodynamik. Band 1: Einstoffsysteme. 18. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 9783540928942, 2009
- [20] Suryan, A; et. al.: Three dimensional numerical computations on the fast filling of a hydrogen tank under different conditions. International Journal Of Hydrogen Energy 37 (7600-7611), 2012
- [21] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer Verlag Heidelberg London New York, ISBN 9783540255048. 2006
- [22] Wimmer, A.: Motorenmesstechnik. Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2009