

Oktober 2017

Modellierung einer dreistufigen Wärmeübertrager- Kaskade zur Verflüssigung von Wasserstoff

Kimo Toema, David Gomse, Steffen Grohmann

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik
Kaiserstraße 12
76131 Karlsruhe

Institut für Technische Physik
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

www.kit.edu

Zusammenfassung

Die Bedeutung von Wasserstoff für die Energiewirtschaft nimmt seit einigen Jahren stetig zu. Er kann nicht nur aus erneuerbaren Energien gewonnen werden, sondern setzt bei der Verwendung auch keine schädlichen Emissionen frei. Für die Lagerung und den Transport im flüssigen Zustand ist die Abkühlung des Wasserstoffs auf ca. 20 K nötig. Dabei spielt die Energiefreisetzung infolge der Umwandlung von Ortho- in Parawasserstoff während der Verflüssigung eine wichtige Rolle, die durch den Einsatz von Katalysatoren realisiert wird. Ohne diese Ortho-Para-Konversion würde der verflüssigte Wasserstoff schnell wieder verdampfen.

Am Institut für Technische Physik des KIT wird eine bestehende Helium-Kälteanlage mit einem Wasserstoffverflüssiger erweitert. In diesem sollen pro Stunde ca. 100 L Wasserstoff in drei Stufen von 300 K auf 16 K abgekühlt und anschließend durch Expansion verflüssigt werden. Die Ortho-Para-Konversion erfolgt dabei an einem Eisenoxid-Katalysator.

Die Modellierung der Wärmeübertrager-Kaskade zur Wasserstoffverflüssigung erfordert sowohl die genaue Kenntnis der druck- und temperaturabhängigen Stoffdaten, als auch die Berücksichtigung der Kinetik der Ortho-Para-Konversion. In diesem Beitrag werden diese Aspekte der Auslegung genauer beleuchtet. Das um die Katalyse erweiterte Wärmeübertragermodell wird beschrieben und die Ergebnisse der Auslegung werden vorgestellt.

1 Einleitung

Bei der Verflüssigung des Wasserstoffs spielt die exotherme Konversion von Ortho- in Parawasserstoff eine wichtige Rolle. Bei der Konversion ändert sich die Ausrichtung der Kernspins im Wasserstoffmolekül, was zu einer Freisetzung von Energie führt. Findet der Prozess während der Lagerung oder dem Transport statt, so kommt es aufgrund der Wärmeentwicklung zu einer Teilverdampfung des flüssigen Wasserstoffs. Um dies zu verhindern, muss die Konversion bereits während der Verflüssigung mithilfe eines Katalysators erfolgen.

Ortho- und Parawasserstoff unterscheiden sich in allen ihren physikalischen Eigenschaften. Neben der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten ist daher auch eine genaue Kenntnis der Ortho-Para-Zusammensetzung des Wasserstoffs nötig. Aus diesem Grund muss bei der Auslegung eines Verflüssigers auch die Kinetik der Ortho-Para-Konversion berücksichtigt werden. Das am häufigsten eingesetzte Katalysatormaterial ist Eisenoxid. Es zeigt eine sehr hohe Aktivität bezüglich der Ortho-Para-Umwandlung und ist der am detailliertesten untersuchte Katalysator.

2 Ortho- und Parawasserstoff

2.1 Gleichgewichtszusammensetzung

Das Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Atomen mit jeweils einem Proton im Kern und einem Elektron in der Hülle. Betrachtet man die beiden Protonen des Wasserstoffmoleküls, so können deren Spins parallel oder antiparallel ausgerichtet sein. Sind die Kernspins parallel ausgerichtet, so bezeichnet man ihn als Orthowasserstoff (oH_2 , Index ortho bzw. o). Bei einer antiparallelen Ausrichtung spricht man von Parawasserstoff (pH_2 , Index para bzw. p) [1].

Bei Temperaturen oberhalb von 250 K setzt sich Wasserstoff zu 75 % aus Orthowasserstoff und zu 25 % aus Parawasserstoff zusammen. Liegt Wasserstoff in dieser Zusammensetzung vor, so spricht man unabhängig von der Temperatur von Normalwasserstoff (nH_2 , Index normal bzw. n). Da die antiparallele Ausrichtung der Kernspins niedrigere Energiezustände ermöglicht, als die parallele, wandelt sich Orthowasserstoff bei niedrigeren Temperaturen in Parawasserstoff um. Bei einer Lagertemperatur von ca. 20 K liegt der Paraanteil im Gleichgewicht bei nahezu 100 % [2]. Die temperaturabhängige Gleichgewichtszusammensetzung des Wasserstoffs lässt sich mittels der Boltzmann-Verteilung berechnen und ist in Abbildung 1 dargestellt [3]. Liegt Wasserstoff bei einer bestimmten Temperatur in seiner Gleichgewichtszusammensetzung vor, so spricht man von Gleichgewichts- oder Equilibriumwasserstoff (eH_2 , Index equi bzw. e).

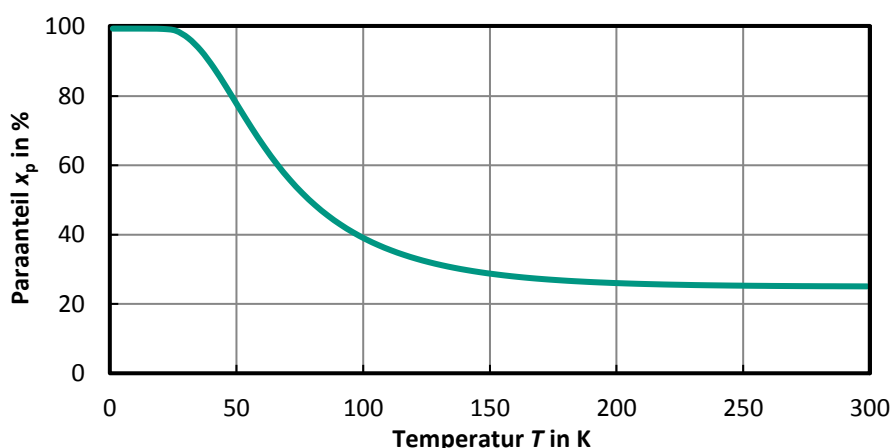


Abbildung 1: Temperaturabhängiger Paraanteil im Gleichgewicht.

2.2 Stoffeigenschaften

Für die Modellierung der Wärmeübertragerkaskade sind möglichst genaue Kenntnisse der Stoffeigenschaften des Wasserstoffs und deren Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Allotrope nötig. Eine wichtige Rolle spielen vor allem die Dichte, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität. Grundsätzlich sind alle Stoffeigenschaften von der Ortho-Para-Zusammensetzung abhängig. Einen signifikanten Einfluss auf die Auslegung hat diese Abhängigkeit jedoch nur bei der spezifischen Wärmekapazität. Die Dichte und die Viskosität der beiden Allotrope unterscheiden sich um weniger als 1 %, die Wärmeleitfähigkeit um weniger als 3 % [2].

Die Verläufe der spezifischen Wärmekapazitäten von Normal- und Gleichgewichtswasserstoff sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Wärmekapazität gibt an, wie viel thermische Energie ein Stoff bei einer Änderung der Temperatur aufnimmt bzw. abgibt. Findet während der Verflüssigung keine Ortho-Para-Konversion statt, so folgt die Wärmekapazität dem Verlauf des Normalwasserstoffs. Befindet sich der Wasserstoff jedoch in seiner temperaturabhängigen Gleichgewichtszusammensetzung, so verläuft sie nach der Kurve für den Gleichgewichtswasserstoff.

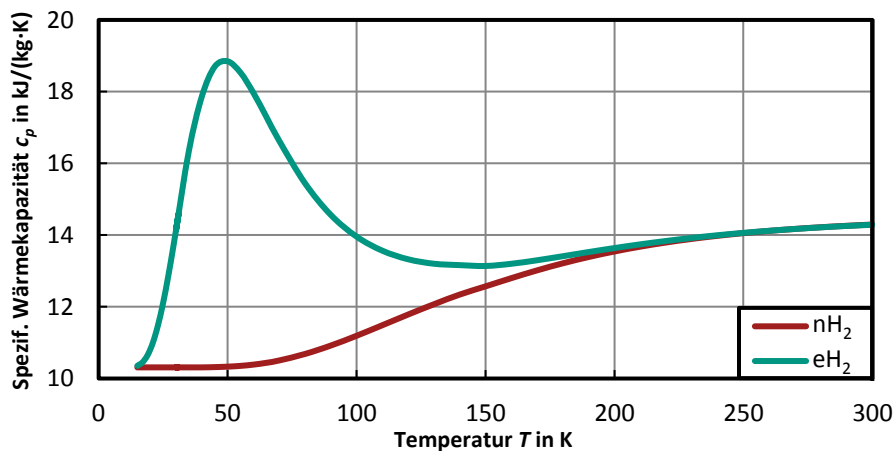


Abbildung 2: Spezif. Wärmekapazität von Normal- und Gleichgewichtswasserstoff bei $p = 1 \text{ Pa}$ [4].

Im Gegensatz zum Normalwasserstoff durchläuft die spezifische Wärmekapazität des Gleichgewichtswasserstoffs ein Maximum bei ca. 50 K. Neben den drei für die spezifische Wärmekapazität zur Verfügung stehenden Freiheitsgraden der Rotation, Translation und Vibration muss zusätzlich die Umwandlung zwischen den Allotropen als chemische Reaktion berücksichtigt werden [5]. Die Ortho-Para-Konversion geht in Form der Reaktionsenthalpie $\partial h/\partial T$ in die Wärmekapazität ein und kann mit Hilfe der temperaturabhängigen Änderung des Orthoanteils $\partial x_o/\partial T$ und der spezifischen Enthalpie der Allotrope h_o und h_p folgendermaßen berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{\text{Kon}} = \left(\frac{\partial x_o}{\partial T}\right) \cdot (h_o - h_p). \quad (1)$$

2.3 Ortho-Para-Konversion

Die Geschwindigkeit der Ortho-Para-Konversion ist stark von den äußeren Einflüssen auf das Wasserstoffmolekül abhängig. Betrachtet man ein einzelnes Molekül, welches keinen äußeren Einflüssen ausgesetzt ist, so ist die Wahrscheinlichkeit für eine Umwandlung und damit auch deren Geschwindigkeit mit ca. $6,20 \cdot 10^{-14} \text{ a}^{-1}$ sehr gering [6]. Bei der Betrachtung eines realen Systems mit mehreren Molekülen steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit zwar an, ist aber dennoch zu gering um eine signifikante Änderung der Zusammensetzung während der Verflüssigung zu erreichen. Bei einer Lagerung des Wasserstoffs über mehrere Tage wandelt sich jedoch der Großteil des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff um. Befindet sich die Zusammensetzung des Wasserstoffs nach der Verflüssigung nicht in ihrem Gleichgewicht, so stellt sich dieses während der Lagerung aufgrund der Eigenkatalyse ein. Bei Lagerbedingungen von ca. 20 K und 1 bar liegt die Umwandlungsenthalpie mit $527 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ über der Verdampfungsenthalpie von $446 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ [2]. Die bei der Ortho-Para-Konversion freiwerdende Energie führt daher zu einer Teilverdampfung des Flüssigwasserstoffs. In Abbildung 3 sind die Lagerverluste durch

Verdampfung von Flüssigwasserstoff bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an Parawasserstoff dargestellt. Je näher die Ausgangskonzentration am Gleichgewicht liegt, desto geringer ist der Flüssigkeitsverlust. Bei einer Lagerung von Normalwasserstoff verdampfen innerhalb von zwei Wochen über 60 % des Wasserstoffs. Bei einer Parakonzentration von > 95 % liegen die Verluste dagegen unterhalb von 1 %. Für die Lagerung bzw. den Transport von Flüssigwasserstoff ist es daher unabdingbar, dass die Zusammensetzung möglichst nahe dem Gleichgewicht liegt.

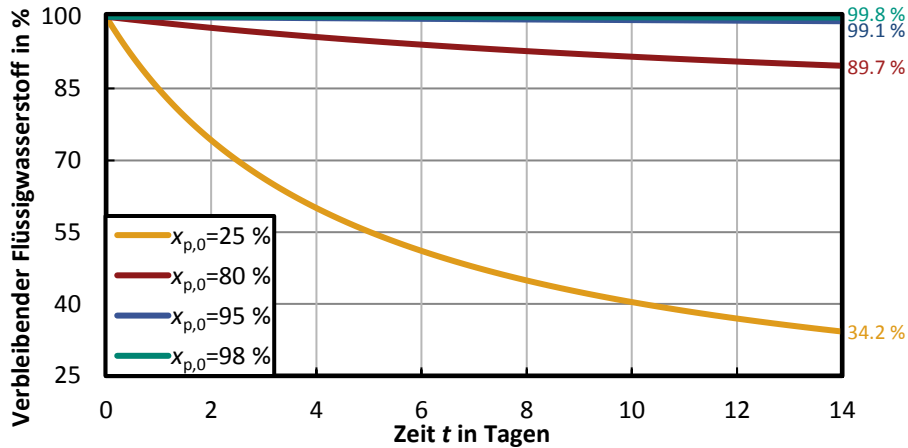
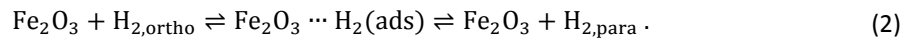


Abbildung 3: Verlust von Flüssigwasserstoff durch Verdampfung aufgrund des Wärmeeintrags durch die Ortho-Para-Konversion.

Da die Umwandlung durch Eigenkatalyse während der Verflüssigung keinen relevanten Einfluss auf die Zusammensetzung des Flüssigwasserstoffs hat, ist der Einsatz eines Katalysators notwendig. Das am häufigsten verwendete Katalysatormaterial ist Eisenoxid Fe_2O_3 . Schematisch läuft der Vorgang folgendermaßen ab [1]:



Nachdem das Wasserstoffmolekül an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert, werden dessen Kernspins durch das dort vorliegende inhomogene Magnetfeld entkoppelt. Bei der anschließenden Desorption können sich diese neu ausrichten. Das Verhältnis von Ortho- und Parawasserstoff nach der Desorption entspricht dabei dem Gleichgewichtsverhältnis bei der entsprechenden Temperatur (siehe Abbildung 1). Die Ortho-Para-Konversion am Eisenoxid-Katalysator kann in guter Näherung mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden [7,8]:

$$-\frac{dx_o}{d\tau} = k_{o \rightarrow p} \cdot x_o(\tau) - k_{p \rightarrow o} \cdot x_p(\tau) . \quad (3)$$

Die Änderung des Orthoanteils $x_o(\tau)$ ist dabei von zwei Geschwindigkeitskonstanten abhängig. $k_{o \rightarrow p}$ und $k_{p \rightarrow o}$ stehen hier für die Umsetzung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff bzw. umgekehrt.

3 Modellierung der Wärmeübertrager-Kaskade

3.1 Randbedingungen

Der grundlegende Aufbau der betrachteten Wärmeübertrager-Kaskade ist an den Wasserstoffverflüssiger der TU Dresden mit einer Verflüssigungsleistung von ca. $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ angelehnt [10,11]. Wasserstoff tritt mit 300 K und 25 bar in die Wärmeübertrager-Kaskade ein, welche aus drei Rohr-in-Rohr-Wärmeübertragern besteht. Zur Abkühlung steht Helium bei 7 K und 15 bar zur Verfügung. Es soll ein Wasserstoffvolumenstrom von ca. $100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ($\approx 7,31 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) verflüssigt werden. Dazu wird der in den Innenrohren strömende Wasserstoff in den drei Stufen über 98 K und 30 K auf 16 K abgekühlt (siehe Abbildung 4).

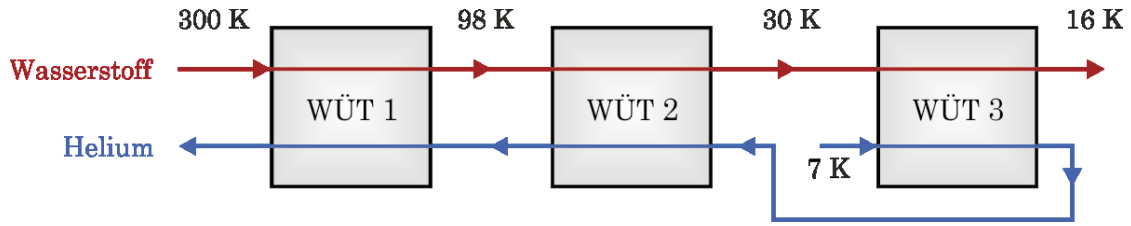


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Wärmeübertrager-Kaskade.

In Stufe 1 und 2 wird Helium im Gegenstrom geführt, in Stufe 3 im Gleichstrom. Letzteres verhindert ein Ausfrieren des Wasserstoffs, welcher bis knapp über seine Schmelztemperatur abgekühlt wird. Der Fe_2O_3 -Katalysator befindet sich in der zweiten und dritten Stufe der Kaskade. In Stufe 1 befindet sich kein Katalysatormaterial, da sich die Gleichgewichtszusammensetzung erst bei tiefen Temperaturen signifikant ändert.

Aufgrund der tiefen Temperatur, welche zur Verflüssigung erreicht werden muss, ist der Einbau der Kaskade in einen Kryostaten notwendig, um den Wärmeeintrag aus der Umgebung in das System zu verringern. Bei der Auslegung ist daher die Geometrie der Wärmeübertrager-Kaskade durch den Bauraum im Kryostaten beschränkt. Damit die benötigte Länge der Wärmeübertragerrohre in dem Behälter Platz findet, werden diese zu einer Rohrwendel geformt.

3.2 Temperaturverlauf

Die Berechnung des Temperaturverlaufs erfolgt für den stationären Betrieb. Unter der Annahme einer adiabaten Anlage findet die Wärmeübertragung ausschließlich zwischen den Fluiden über die Rohrwand statt. Im ersten Wärmeübertrager tritt noch keine Ortho-Para-Konversion auf. Der Verlauf der Wasserstofftemperatur kann daher in diesem über lokale (infinitesimale) Bilanzen berechnet werden:

$$d\dot{H}_{\text{H}_2} = -d\dot{Q}_{\text{H}_2} = \dot{M}_{\text{H}_2} \cdot c_{p,\text{H}_2} \cdot dT_{\text{H}_2}, \quad (4)$$

mit

$$dT_{\text{H}_2} = T_{\text{H}_2}(z) - T_{\text{H}_2}(z + \delta z) \quad (5)$$

und

$$d\dot{Q}_{\text{H}_2} = k \cdot dA \cdot (T_{\text{H}_2}(z) - T_{\text{He}}(z)). \quad (6)$$

Nach Gleichsetzen von Gleichung (5) und (6) ergibt sich folgende Differentialgleichung für den Temperaturverlauf des Wasserstoffstroms im ersten Wärmeübertrager:

$$\frac{\partial T_{\text{H}_2}}{\partial z} = \frac{k \cdot U}{\dot{M}_{\text{H}_2} \cdot c_{p,\text{H}_2}} \cdot (T_{\text{H}_2}(z) - T_{\text{He}}(z)). \quad (7)$$

Gleichung (4) kann analog für den Heliumstrom aufgestellt und nach dT_{He} umgestellt werden. Aufgrund der Energieerhaltung kann die Temperatur des Heliums entgegen der Stromrichtung folgendermaßen berechnet werden:

$$dT_{\text{He}} = \frac{d\dot{H}_{\text{H}_2}}{\dot{M}_{\text{He}} \cdot c_{p,\text{He}}}. \quad (8)$$

Durch den Wärmeeintrag der Ortho-Para-Konversion in der zweiten und dritten Stufe der Kaskade ist keine analytische Lösung der Differentialgleichung nach Gleichung (7) möglich. Die Berechnung erfolgt daher iterativ. Da der verwendete Eisenoxid-Katalysator eine hohe Aktivität besitzt und somit den Orthowasserstoff schnell umsetzen kann, kommt es bereits kurz nach Eintritt in den zweiten Wärmeübertrager zu einer starken Wärmeentwicklung auf der Wasserstoffseite. Dies führt zunächst zu einem Anstieg der Wasserstofftemperatur und zu einem Peak im Wärmestrom vom Wasserstoff zur Rohrwand (siehe Abbildung 5).

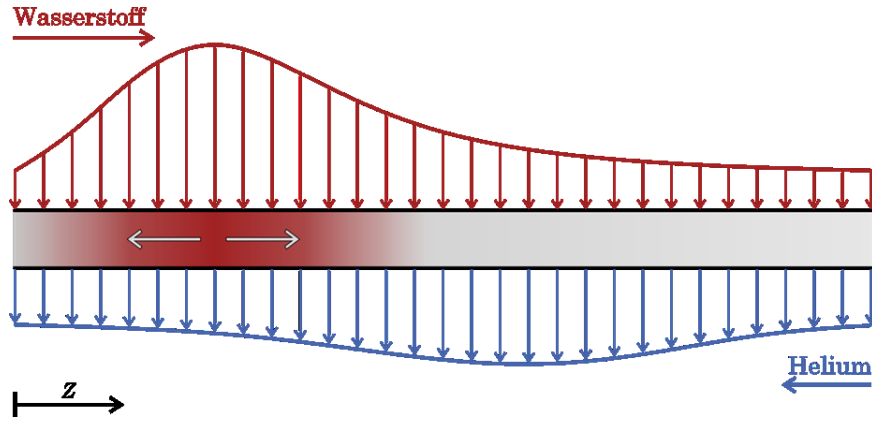


Abbildung 5: Qualitativer Verlauf der Wärmelast auf die Rohrwand.

Im instationären Zustand wird die an einer Stelle z vom Wasserstoff an die Rohrwand übertragene Wärme nicht an derselben Stelle vom Helium aufgenommen, sondern in der Rohrwand durch Wärmeleitung in axialer Richtung verteilt. Dies bedeutet, dass $d\dot{Q}_{\text{H}_2}(z) \neq d\dot{Q}_{\text{He}}(z)$ und $d\dot{H}_{\text{H}_2}(z) \neq d\dot{H}_{\text{He}}(z)$. Dieser Zustand liegt zu Beginn der Iteration vor, da als Startwert ein geschätzter Temperaturverlauf vorgegeben wird. Im stationären Zustand sind $T_{\text{H}_2}(z)$ und $T_{\text{He}}(z)$ konstant und somit ist $d\dot{Q}_{\text{H}_2}(z) = d\dot{Q}_{\text{He}}(z)$ nach Gleichung (6) wieder erfüllt. Es gilt jedoch weiterhin $d\dot{H}_{\text{H}_2}(z) \neq d\dot{H}_{\text{He}}(z)$. In Gleichung (4) kann der Beitrag der Umwandlungsenthalpie nicht berücksichtigt werden, da sich diese nicht gleichmäßig auf die beiden Ströme verteilt. Somit kann die Heliumtemperatur nicht mehr nach Gleichung (8) berechnet werden. Man benötigt zusätzlich die Wandtemperatur T_w aus

$$d\dot{Q}_{\text{H}_2} = \alpha_i \cdot dA_i \cdot (T_{\text{H}_2}(z) - T_w(z)), \quad (9)$$

bzw.

$$d\dot{Q}_{\text{He}} = \alpha_a \cdot dA_a \cdot (T_w(z) - T_{\text{He}}(z)). \quad (10)$$

Nach Gleichsetzen von Gleichung (9) und (10) ergibt sich für die Wandtemperatur folgende Gleichung:

$$T_w(z) = \frac{\alpha_i \cdot dA_i \cdot T_{\text{H}_2}(z) + \alpha_a \cdot dA_a \cdot T_{\text{He}}(z)}{\alpha_i \cdot dA_i + \alpha_a \cdot dA_a}. \quad (11)$$

Unter Vorgabe der Eintrittstemperaturen der beiden Fluide in den Wärmeübertrager und einem Startverlauf der Wandtemperatur, können die Gleichungen (9) bis (11) iterativ gelöst werden, bis $d\dot{Q}_{\text{H}_2} = d\dot{Q}_{\text{He}}$ an jeder Stelle z erfüllt ist.

3.3 Ortho-Para-Konversion

In Gleichung (3) wird die Änderung des Anteils an Orthowasserstoff über der Zeit bestimmt. Da Temperatur und Druck jedoch ortsabhängig berechnet werden, muss auch der Anteil an Ortho- bzw. Parawasserstoff als Funktion von z in die Berechnungen eingehen. Mit der lokalen Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ergibt sich für den Verlauf des Anteils an Orthowasserstoff folgende Differentialgleichung:

$$-\frac{\partial x_o}{\partial z} = \frac{k_{o \rightarrow p} \cdot x_o(z) - k_{p \rightarrow o} \cdot (1 - x_o(z))}{w(z)}. \quad (12)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{o \rightarrow p}$ und $k_{p \rightarrow o}$ sind stark temperatur- und konzentrationsabhängig und müssen daher in Abhängigkeit von $T(z)$ und $c(z)$ in Gleichung (12) eingehen. Für diese Abhängigkeiten existieren jedoch noch keine Berechnungsvorschriften, sodass sie zur Modellierung der Kaskade aus Messreihen interpoliert bzw. extrapoliert werden müssen. Dazu wurden die Messungen von Weitzel et al. aus [7] und [8] herangezogen. Diese decken einen Temperaturbereich von 23,4 K bis 85,6 K bei einem konstanten Druck von 2,39 bar ab. Mit Gleichung (3) als Fitfunktion können die Geschwindigkeitskonstanten $k_{o \rightarrow p}$ und $k_{p \rightarrow o}$ näherungsweise für die Temperaturen der einzelnen Messungen bestimmt werden. In Abbildung 6 sind die berechneten Werte durch

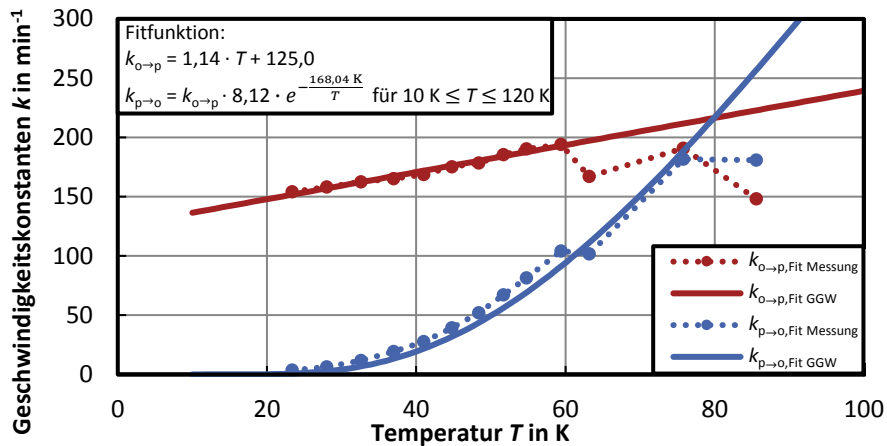


Abbildung 6: Geschwindigkeitskonstanten der Ortho-Para-Umwandlung für die Messreihen aus [7] und die daraus abgeleiteten Fitfunktionen für die Temperaturabhängigkeit.

Punkte dargestellt. Auffällig ist, dass der Verlauf von $k_{o \rightarrow p}$ zunächst näherungsweise dem einer linearen Funktion folgt und der Verlauf von $k_{p \rightarrow o}$ dem einer exponentiellen. Ab der Messreihe bei 63,2 K setzt sich dieser Trend jedoch nicht fort. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Messungen im Temperaturbereich von 23,4 K bis 59,4 K in einem durch Wasserstoffgas gekühlten Reaktorrohr stattfanden. Die Messungen bei höheren Temperaturen wurden in einem mit Flüssigstickstoff gekühlten Reaktorrohr durchgeführt.

Da sich im Gleichgewicht die Anteile der Allotrope nicht mehr ändern, geht $dx_o/d\tau$ gegen Null und Gleichung (3) kann daher wie folgt umgestellt werden:

$$\frac{x_p}{x_o} = \frac{k_{o \rightarrow p}}{k_{p \rightarrow o}} \quad (13)$$

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten zueinander wird durch die Gleichgewichtszusammensetzung vorgegeben. Extrapoliert man die in Abbildung 6 dargestellten Punkte aus dem Temperaturbereich von 23,4 K bis 59,4 K linear bzw. exponentiell, so weicht das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten stark von dem durch Gleichung (13) geforderten ab. Eine Extrapolation ist jedoch notwendig, da der Wasserstoff bei Temperaturen außerhalb des durch Weitzel et al. abgedeckten Messbereichs mit dem Katalysator in Kontakt kommt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde daher anders vorgegangen. Es wurde die lineare Abhängigkeit von $k_{o \rightarrow p}$ aus Abbildung 6 verwendet und zu jeder Temperatur das entsprechende $k_{p \rightarrow o}$ zur Erfüllung von Gleichung (13) berechnet. Die in Abhängigkeit des Gleichgewichts gefitteten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 6 als durchgezogene Linien dargestellt.

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlung wurde näherungsweise angenommen, dass sich $dx_o/d\tau$ umgekehrt proportional zur Wasserstoffkonzentration verhält. Da sich die Teilchenzahl während der Reaktion nicht ändert, ist die Konzentration lediglich von der Dichte abhängig, welche wiederum über Druck und Temperatur bestimmt werden kann. Da der Druck für alle in Abbildung 6 ermittelten Werte 2,39 bar beträgt, muss in Gleichung (12) die veränderte Wasserstoffkonzentration berücksichtigt werden. Für die Modellierung der Ortho-Para-Konversion in der Kaskade ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$-\frac{\partial x_o}{\partial z} = \frac{\rho(T(z); 2,39 \text{ bar})}{\rho(T(z); p(z))} \cdot \frac{k_{o \rightarrow p} \cdot x_o(z) - k_{p \rightarrow o} \cdot (1 - x_o(z))}{w(z)} \quad (14)$$

Gleichung (14) setzt voraus, dass eine Druckänderung nur durch die daraus resultierende Konzentrationsänderung einen Einfluss auf die Kinetik hat.

3.4 Druckverlust

Der Druckverlust auf der Wasserstoff- bzw. Heliumseite setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

- 1) Druckverlust durch Reibung an der Rohrwand
- 2) Druckverlust durch Reibung an den Katalysatorpartikeln der Schüttung

Helium strömt in allen drei Stufen in einem freien Rohr, wodurch die Druckverluste nur aufgrund der Rohrreibung entstehen. Im Fall des Wasserstoffs treten in den Wärmeübertragern 2 und 3 zusätzliche Verluste aufgrund des Durchströmens der Katalysatorschüttung auf. Zur Berechnung der beiden Anteile wurden die Korrelationen aus den Kapiteln L1.2 und L1.6 des VDI-Wärmeatlas (11.Auflage) herangezogen. Die Porosität der Schüttung wurde mit 0,45 angenommen. Dieser Wert wurde bei Druckverlustmessungen mit dem gleichen Katalysatormaterial ermittelt [10].

3.5 Entropieproduktion

Bei der Auslegung der Wärmeübertrager-Kaskade kann sowohl mit unterschiedlichen Rohrgeometrien, als auch mit unterschiedlichen Heliummassenströmen die gewünschte Abkühlung eines festgelegten Wasserstoffmassenstroms erreicht werden. Zur Optimierung dieser Parameter kann die Entropieproduktionsrate der Wärmeübertrager betrachtet werden. Diese setzt sich aus vier Beiträgen zusammen [9]:

- 1) Wärmeübergang zwischen Fluid und Rohrwand
- 2) Druckverlust
- 3) Axiale Wärmeleitung in den Rohren
- 4) Axiale Wärmeleitung in den Fluiden

Den größten Einfluss auf die Entropieproduktion haben der Wärmeübergang und der Druckverlust. Zur Optimierung müssen daher diese beiden Beiträge möglichst klein gehalten werden. Um den Beitrag des Wärmeübergangs zu minimieren, müssen hohe Strömungsgeschwindigkeiten realisiert und/oder lange Wärmeübertragerrohre verwendet werden. Die Begrenzung des Beitrags des Druckverlusts erfordert dagegen geringe Strömungsgeschwindigkeiten bzw. kurze Strömungslängen. Mithilfe der Entropieproduktionsrate kann für diese gegensätzlichen Kriterien die optimale Rohrgeometrie der Wärmeübertrager ermittelt werden.

4 Ergebnisse

Temperaturverlauf:

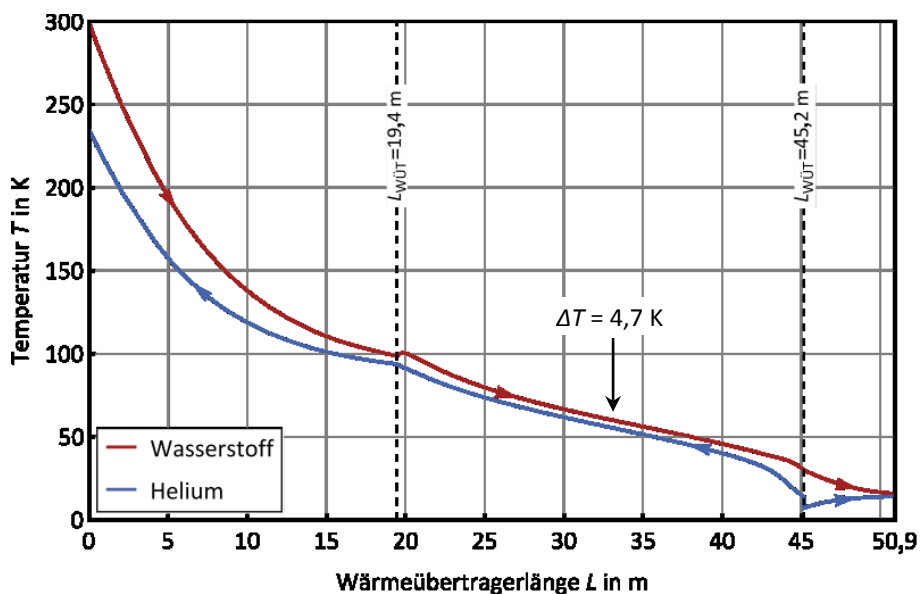


Abbildung 7: Temperaturverläufe der beiden Fluide über die gesamte Kaskade in Strömungsrichtung des Wasserstoffs aufgetragen.

Die Temperaturverläufe der beiden Fluide sind in Abbildung 7 dargestellt. Für die Berechnungen wurde am Austritt des ersten und dritten Wärmeübertragers eine Temperaturdifferenz von 5 K bzw. 2 K festgelegt. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang zwischen den einzelnen Stufen. Wasserstoff tritt mit 300 K in den ersten Wärmeübertrager ein. An dieser Stelle beträgt die Temperaturdifferenz zur Austrittstemperatur des Heliums fast 65 K. Diese wird über eine Länge von 19,4 m bis auf 5 K abgebaut. Der Wasserstoff hat am Austritt der ersten Stufe eine Temperatur von 98,7 K erreicht. Kurz nach Eintritt in den zweiten Wärmeübertrager durchläuft der Wasserstoff nach einem Anstieg der Temperatur ein Maximum von 100,4 K. Nach 13,8 m nähern sich die Temperaturen der beiden Fluide im Pinch-Point auf 4,7 K an. Der Wasserstoffstrom wird bis zu dieser Stelle auf 59,7 K abgekühlt. Die Austrittstemperatur von 29,9 K wird nach weiteren 11,9 m erreicht. Im dritten Wärmeübertrager wird der Wasserstoff im Gleichstrom mit Helium geführt. Für die Abkühlung des Wasserstoffs auf die geforderten 16 K wird in der letzten Stufe der Kaskade eine Länge von 5,7 m benötigt.

Der Anstieg der Temperatur im Wasserstoff nach Eintritt in den zweiten Wärmeübertrager ist auf die Umwandlung des Orthowasserstoff und die dabei freiwerdende Energie zurückzuführen. Da im ersten Wärmeübertrager kein Katalysator vorhanden ist, befindet sich die Zusammensetzung des Wasserstoffs am Austritt von diesem nicht im Gleichgewicht. Am Eintritt des zweiten Wärmeübertragers kommt der Wasserstoffstrom mit dem Katalysator in Kontakt. Aufgrund der hohen Aktivität von diesem wird die Differenz zum Gleichgewicht sehr schnell abgebaut. Die Reaktionsenthalpie kann jedoch auf Grund der begrenzten Wärmeübertragungskinetik nicht direkt abgeführt werden, sodass die Temperatur im Wasserstoff zunächst ansteigt.

Unter Betrachtung der relativen Wärmeübertragerlänge zeigen die Temperaturverläufe eine gute qualitative Übereinstimmung mit Berechnungen aus der Literatur [10].

Ortho-Para-Konversion:

In Abbildung 8 ist der Verlauf des Paraanteils im Wasserstoffstrom sowie der von der lokalen Temperatur abhängige Gleichgewichtsanteil dargestellt. Wasserstoff tritt mit einem Paraanteil von 25 % in den ersten Wärmeübertrager ein. Da noch kein Katalysator vorhanden ist, bleibt der Anteil unverändert. Bis zum Austritt aus der ersten Stufe baut sich dadurch eine Differenz von 14,6 % zum Gleichgewicht auf. Diese Differenz wird kurz nach Eintritt in den zweiten Wärmeübertrager abgebaut und der Paraanteil im Wasserstoffstrom verläuft nahe dem Gleichgewicht. Am Austritt des zweiten Wärmeübertragers beträgt der Paraanteil ca. 96,8 %. Im dritten Wärmeübertrager wird der verbliebene Orthowasserstoff vollständig umgewandelt und der Wasserstoff verlässt die Kaskade im Gleichgewicht als reiner Parawasserstoff. Auch der Verlauf des Paraanteils zeigt eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen der TU Dresden [10].

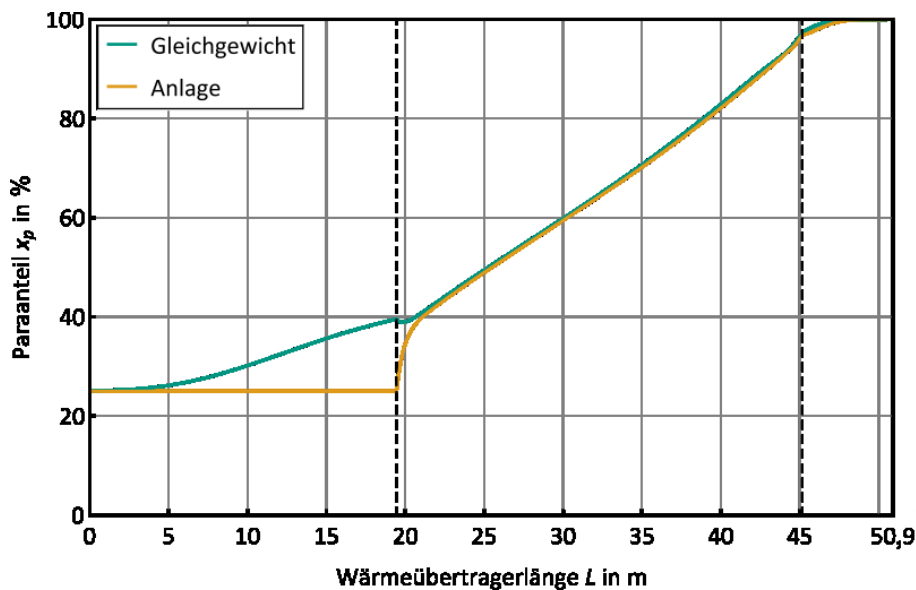


Abbildung 8: Verlauf des temperaturabhängigen Anteils an Parawasserstoff im Gleichgewicht, sowie der Anteil im Wasserstoffstrom.

Druckverlauf:

In Abbildung 9 sind die Druckverläufe der beiden Ströme abgebildet. Während im ersten Wärmeübertrager der Druckverlust auf der Wasserstoffseite noch sehr gering ist, so steigt er beim Durchströmen der Katalysatorschüttung in der zweiten und dritten Stufe stark an. Der steilere Verlauf des Druckgradienten im dritten Wärmeübertrager gegenüber dem zweiten ist auf den starken Anstieg der Dichte des Wasserstoffs sowie dessen erhöhter Strömungsgeschwindigkeit aufgrund des geringeren Rohrdurchmessers zurückzuführen. Über die gesamte Kaskade beträgt der Druckverlust auf der Wasserstoffseite ca. 10,3 bar. Helium strömt durchgängig in einem freien Rohr, daher beträgt der Druckverlust über die gesamte Kaskade lediglich 0,09 bar.

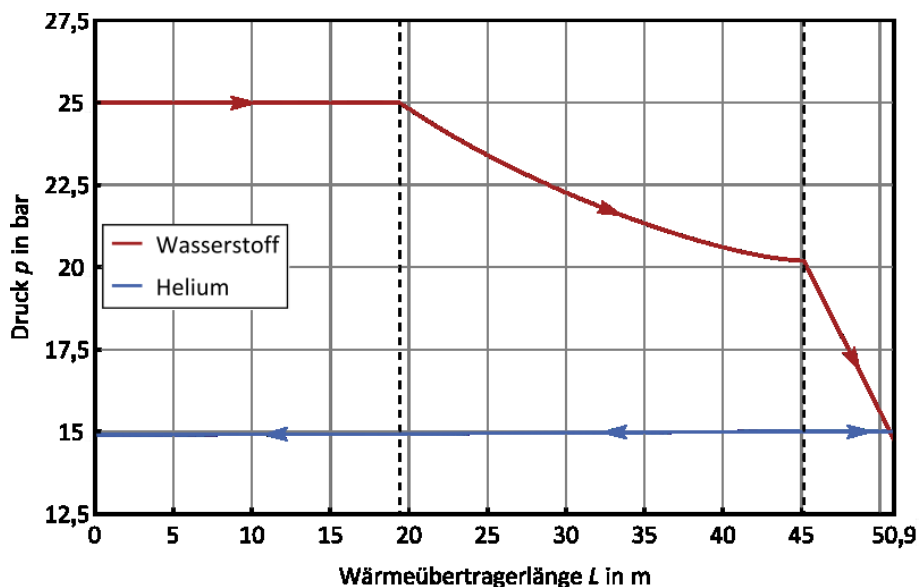


Abbildung 9: Druckverläufe der beiden Fluide über die gesamte Kaskade in Strömungsrichtung des Wasserstoffs aufgetragen.

Entropieproduktion:

Der minimale Heliummassenstrom ist durch den Pinch-Point im zweiten Wärmeübertrager festgelegt. Für die Auslegung der Anlage wurde ein erforderlicher Heliummassenstrom von $27,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ermittelt. In Abbildung 10 ist exemplarisch die Entropieproduktionsrate des dritten Wärmeübertragers für verschiedene Durchmesser des Innen- und Außenrohrs dargestellt. Die optimalen Durchmesser betragen bei diesem für das Innenrohr 0,0167 m und für das Außenrohr 0,0265 m.

In Tabelle 1 sind die optimalen Rohrgeometrien der drei Wärmeübertrager dargestellt. Für den ersten Wärmeübertrager ergibt sich ein sehr hohes Durchmesser Verhältnis von 32,1 und eine Rohrlänge von 114,6 m. Dies liegt daran, dass der Druckverlust in dieser Stufe sehr gering ist und daher erst bei sehr großen Rohrgeometrien einen Einfluss auf die Entropieproduktionsrate hat. Da sich diese Geometrie aufgrund des beschränkten Bauraums im Kryostaten nicht in der Praxis umsetzen lässt, wurde für die Auslegung der Kaskade für das Außenrohr ein Durchmesser von 0,02 m gewählt. Dadurch verringert sich die Länge des ersten Wärmeübertragers auf 19,4 m.

Tabelle 1: Optimale Rohrgeometrien für die einzelnen Wärmeübertrager.

Wärmeübertrager	L in m	d_i in m	D_i in m	D_i/d_i
1	114,6	0,0136	0,4370	32,13
2	25,8	0,0432	0,0465	1,08
3	5,7	0,0167	0,0265	1,59

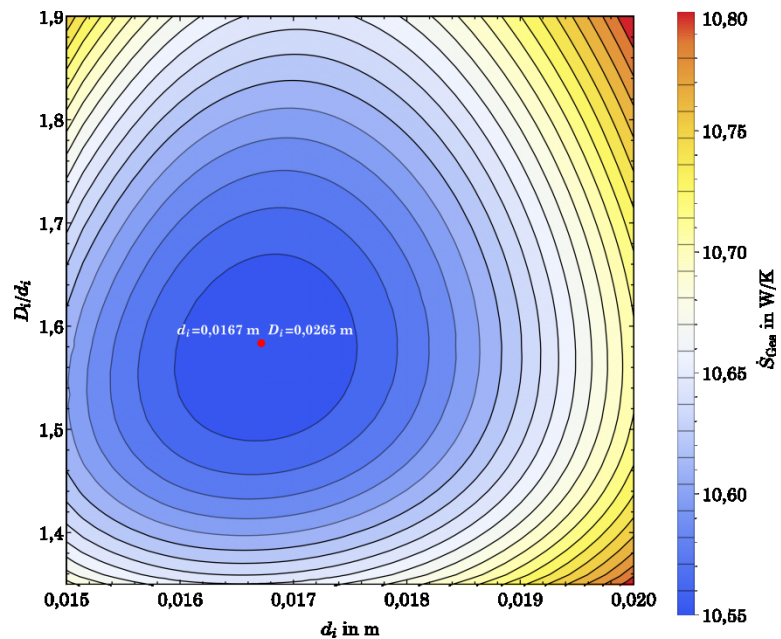


Abbildung 10: Entropieproduktionsrate in Abhängigkeit des Innenrohrdurchmessers und dem Durchmesser Verhältnis für den dritten Wärmeübertrager.

Im zweiten und dritten Wärmeübertrager ist der Einfluss des Druckverlusts aufgrund der zu durchströmenden Katalysatorschüttung größer, wodurch sich kleinere ideale Rohrgeometrien ergeben.

Für abweichende Randbedingungen, z.B. veränderter Bauraum des Kryostaten, zeigte sich zwischen dem Wasserstoffmassenstrom und dem Innenrohrdurchmesser sowie zwischen dem Heliummassenstrom und dem Durchmesser Verhältnis ein linearer Zusammenhang. Diese sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 dargestellt. Durch die ermittelten Fitfunktionen ist es möglich, näherungsweise für einen vorgegebenen Wasserstoffstrom den idealen Innenrohrdurchmesser

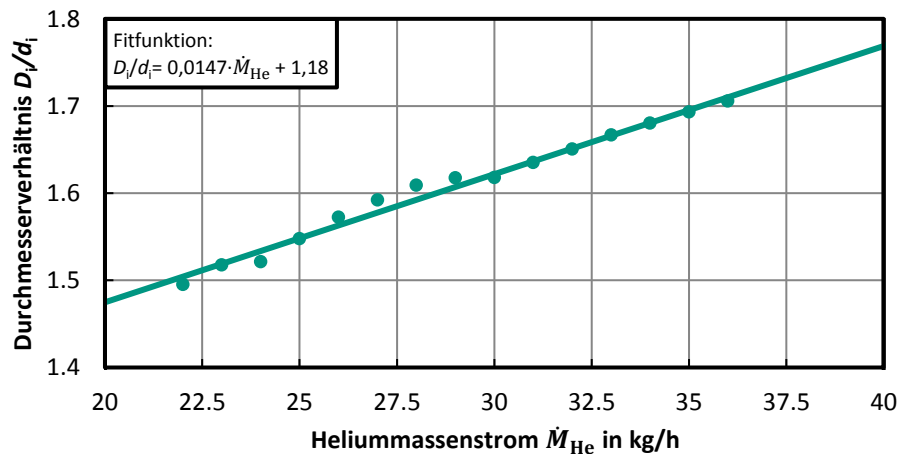


Abbildung 11: Optimales Durchmesser Verhältnis in Abhängigkeit des Heliummassenstroms für den dritten Wärmeübertrager.

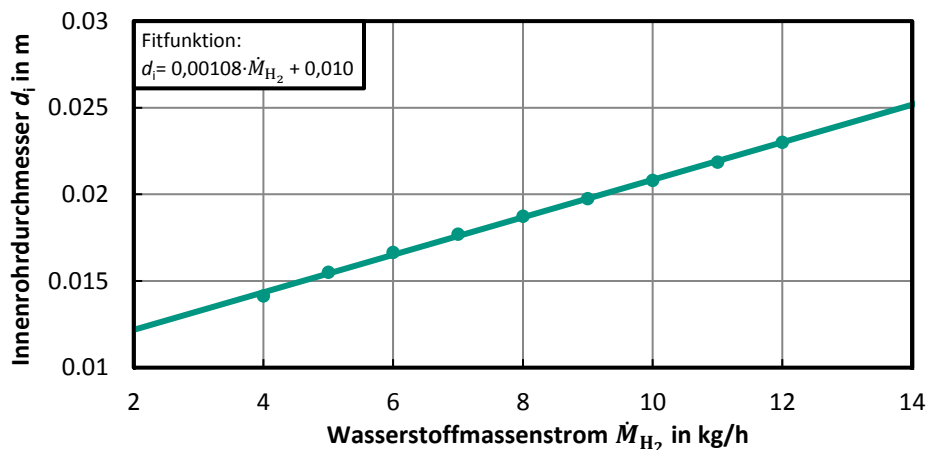


Abbildung 12: Optimaler Innenrohrdurchmesser in Abhängigkeit des Wasserstoffmassenstroms für den dritten Wärmeübertrager.

zu bestimmen. Im nächsten Schritt kann über einen vorgegebenen Heliummassenstrom das ideale Durchmesser Verhältnis und damit der Außenrohrdurchmesser berechnet werden. Für den zweiten Wärmeübertrager konnten ebenfalls Fitfunktionen für die optimale Rohrgeometrie ermittelt werden. Für den ersten war dies jedoch nicht möglich, da sich aufgrund des geringen Druckverlusts sehr große Rohrgeometrien ergaben, welche praktisch nicht umsetzbar sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurde die Modellierung einer dreistufigen Wärmeübertrager-Kaskade zur Verflüssigung von Wasserstoff vorgestellt. Das Modell ermöglicht es drei voneinander abhängige Wärmeübertrager mit variablen Randbedingungen und Geometrien zu berechnen. Neben den temperaturabhängigen Stoffdaten enthält dieses Modell auch eine Kinetik der Ortho-Para-Konversion, welche während der Verflüssigung stattfindet. Dazu wurden die in der Literatur verfügbaren Daten zusammengetragen und für eine Modellierung aufbereitet.

Über eine Betrachtung der Entropieproduktionsrate konnten die Geometrien der Wärmeübertrager optimiert werden. Darüber hinaus war es möglich Fitfunktionen zu ermitteln, um eine näherungsweise optimale Geometrie für abweichende Randbedingungen zu bestimmen.

Am „Tritiumlabor Karlsruhe“ wird derzeit die Kinetik des verwendeten Eisenkatalysators genauer untersucht. Durch neue Erkenntnisse zur Kinetik kann die Berechnungsvorschrift angepasst werden, um noch genauere Berechnungen zu ermöglichen.

6 Formelverzeichnis

Formelzeichen

	Bedeutung	Einheit
Parameter		
A_i	Fläche für Wärmeübertragung	m^2
c	Konzentration	$mol \cdot l^{-1}$
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$
D	Durchmesser Außenrohr	m

6 Formelverzeichnis

d	Durchmesser Innenrohr	m
\dot{H}	Enthalpiestrom	W
h	Spezifische Enthalpie	J·kg ⁻¹
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W·(m ² ·K) ⁻¹
$k_{o \rightarrow p}$	Geschwindigkeitskonstante für Reaktion Orthowasserstoff → Parawasserstoff	min ⁻¹
$k_{p \rightarrow o}$	Geschwindigkeitskonstante für Reaktion Parawasserstoff → Orthowasserstoff	min ⁻¹
\dot{M}	Massenstrom	kg·h ⁻¹
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{S}	Entropieproduktionsrate	W·K ⁻¹
T	Temperatur	K
U	Rohrumfang	m
w	Strömungsgeschwindigkeit	m·s ⁻¹
x	Anteil Ortho- bzw. Parawasserstoff	-
z	Ortskoordinate in der Wärmeübertrager-Kaskade	m
α	Wärmeübergangskoeffizient	W·(m ² ·K) ⁻¹
ρ	Dichte	kg·m ⁻³
τ	Verweilzeit	s

Index

a	Außenrohr
e	Gleichgewichtswasserstoff
He	Helium
H ₂	Wasserstoff
i	Innenrohr
o	Orthowasserstoff
p	Parawasserstoff
w	Rohrwand

7 Literatur

- [1] Souers, P. C. (1986). Hydrogen properties for fusion energy. University of California Press, Berkeley.
- [2] McCarty, R. D. (1981). Selected Properties Of Hydrogen (Engineering Design Data).
- [3] Jóhannesson, H. (2004). Transfer of para-hydrogen spin order into polarization by diabatic field cycling. *Comptes Rendus Physique* 5, 315–324.
- [4] Users Guide to GASPAK (2007, V.3.45). CRYODATA INC.
- [5] Scott, R. L. (2006). The Heat Capacity of Ideal Gases. *J. Chem. Educ.* 83/7, 1071.
- [6] Pachucki, K., Komasa, J. (2008). Ortho-para transition in molecular hydrogen. *Phys. Rev. A* 77/3.
- [7] Weitzel, D. H. (1960). Design Data For Ortho-Parahydrogen Converters. In: *Advances in Cryogenic Engineering Vol. 3. Proceedings of the 1957 Cryogenic Engineering Conference, National Bureau of Standards Boulder, Colorado, August 19-21, 1957.* Timmerhaus, K. D. (Hrsg.). Springer, Boston, MA, 73–84.
- [8] Weitzel, D. H. (1960). Flow Conversion Kinetics Of Ortho And Parahydrogen. In: *Advances in Cryogenic Engineering Vol. 4. Proceedings of the 1958 Cryogenic Engineering Conference.* Timmerhaus, K. D. (Hrsg.), 286–295.
- [9] Lerou, P., Veenstra, T. T., Burger, J. F., ter Brake, H., Rogalla, H. (2005). Optimization of counterflow heat exchanger geometry through minimization of entropy generation. *Cryogenics* 45/10-11, 659–669.
- [10] Eisel, Thomas (2002). Konstruktion einer einfachen Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff. Großer Beleg. TU Dresden, Dresden.
- [11] Kirsten, D., Haberstroh, Ch. (2005). Betriebserfahrungen mit einem Wasserstoff-Laborverflüssiger. DKV-Tagungsbericht Würzburg, Bd. I, 149–153.