

Steffen Menz

**Modellierung, Energieflussanalyse
und Prozessoptimierung eines
solarthermischen Reaktors zur
regenerativen Erzeugung von
Wasserstoff**

Herausgeber: Holger Foyi und Thomas Seeger

**Schriftenreihe der Lehrstühle für Strömungsmechanik
und technische Thermodynamik**

Band 10

**Modellierung, Energieflussanalyse und Prozessoptimierung eines
solarthermischen Reaktors zur regenerativen Erzeugung von Wasserstoff**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Steffen Menz

Eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen

Siegen 2023

Erster Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Seeger

Universität Siegen

Zweiter Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Jörg Lampe

Rheinische Fachhochschule Köln

Tag der mündlichen Prüfung

20.12.2023

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft“

Jules Verne (1828 - 1905)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen Mentoren Uwe Tröltzsch und Jörg Lampe von der Rheinischen Fachhochschule Köln bedanken. Uwe, du hast den Weg für diese Promotion geebnet und mich über die erste Hälfte mit voller Unterstützung begleitet. Jörg, du warst zur richtigen Zeit am richtigen Ort und hast die Betreuung dieser Arbeit in einer turbulenten Phase übernommen. Deine Faszination für die Forschung, deine Offenheit für neue Ideen und deine unendlich hohe Motivation haben mich darin bestärkt, auch an den schwierigsten Stellen mit vollem Einsatz weiterzumachen. Vielen Dank für euer Vertrauen und für alles, was ich von euch lernen durfte!

Ganz besonderer Dank geht an Thomas Seeger von der Universität Siegen, der sich als erster Gutachter dieser Arbeit bereit erklärt und somit die Voraussetzung für einen erfolgreichen Abschluss geschaffen hat. Neben der wichtigen Funktion als Gutachter haben Sie mit Ihren zahlreichen fachlichen und strategischen Hilfestellungen einen sehr wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Weiterer Dank geht an Thomas Fend und Krishna Thanda vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), die mir als Experten und zuverlässige Ansprechpartner stets zur Seite standen. Ebenso geht Dank an Johannes Hertel, der durch die Bereitstellung unzähliger Konstruktionsdetails eine realistische Modellbildung ermöglicht hat.

Weiterer Dank geht an die beteiligten Mitarbeiter:innen und Studierenden Sören Henke, Johann Krause, Philipp Weiler, Kai Böhm, Kander Akinci, Heiko Mieskes, Mikela Jozić, Marcel Kawohl, Jonas Kandt, Manuel Adler, Markus Herzog, Hannes Trumpf, Arne Pahl, Marcello Goller, Arya Parvaresch, Duilio Costa, Nicole Zemmin und Christopher Wett.

Besonders hervorheben möchte ich das angenehme Arbeitsklima mit allen erwähnten Personen, wodurch der Spaß auch an harten Arbeitstagen nie verloren gegangen ist.

Besonders herzlicher Dank geht an meine Familie, für die Unterstützung, das Vertrauen und die zahlreichen Aufmunterungen. Besonders danke ich meinem Sohn Lamin, der mich mit seinem unbeschwertem Kinderlachen jeden Tag auf andere Gedanken gebracht und mir damit viel Kraft gegeben hat.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR_ST, welches von der Europäischen Union im Klimaschutzwettbewerb NRW Hydrogen HyWay durch die LeitmarktAgentur.NRW gefördert wurde.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer, nicht angegebener Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde eingereicht.

Es wurden keine Dienste eines Promotionsvermittlungsinstitutes oder einer ähnlichen Organisation in Anspruch genommen.

Ort, Datum, Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	XIV
1 Kurzdarstellung	1
2 Grundlagen zum Stand der Technik	6
2.1 Solarthermische Kraftwerke.....	6
2.1.1 Linienfokussierende Systeme.....	6
2.1.2 Punktfokussierende Systeme	8
2.2 Solare Wasserstofferzeugung	10
2.2.1 Wasserelektrolyse in Verbindung mit Photovoltaik	11
2.2.2 Thermochemischer Kreisprozess mit Metalloxiden.....	13
2.2.3 Schwefelkreisprozesse.....	18
2.2.4 Solare Dampfreformierung	19
2.2.5 Photoelektrochemische und photokatalytische Wasserspaltung	19
2.2.6 Photobiologische Wasserspaltung.....	20
3 Spezifische Grundlagen zur Modellbildung.....	21
3.1 Solarstrahlung	21
3.2 Wärmeübertragung.....	22
3.2.1 Wärmeleitung	22
3.2.2 Wärmeströmung.....	23
3.2.3 Wärmestrahlung	24
3.3 Fluiddynamik	29
3.4 Wärme- und Stofftransport poröser Medien	34
3.5 Chemische Grundlagen.....	38
4 Versuchsanlage.....	45
4.1 Anlagenkonzept.....	45

4.2	Funktionsprinzip des Reaktors.....	47
4.3	Anlagenkomponenten.....	49
4.3.1	Solarfeld.....	49
4.3.2	Thermochemischer Reaktor.....	50
4.3.3	Wärmeaustauscher.....	53
4.3.4	Verdampfer.....	54
4.3.5	Ventile.....	54
5	Modellierung.....	56
5.1	Modellkonzept.....	59
5.2	Modellkomponenten.....	65
5.2.1	Solarfeld Modell.....	66
5.2.2	Reaktor-Modell.....	68
5.2.3	Wärmeübertrager-Modell.....	99
5.2.4	Verdampfer-Modell.....	101
5.2.5	Ventil-Modell.....	102
5.2.6	Stickstoffproduktion.....	103
5.3	Modellgrenzen.....	104
6	Modellanalyse.....	105
6.1	Mesh-Refinement.....	105
6.1.1	Sieben-Segment-Modell.....	107
6.1.2	Detaillierte örtliche Auflösung in orthogonale Richtung.....	115
6.2	Parameter – Unsicherheitsanalyse.....	118
6.3	Parameter – Sensitivitätsanalyse.....	121
7	Modellvalidierung.....	125
7.1	Versuchsaufbau.....	125
7.2	Messkampagnen.....	127
7.2.1	Messkampagne 1 „Thermischer Funktionstest“.....	128
7.2.2	Messkampagne 2 “Splitting Test“.....	130

7.3	Parameter-Matching.....	135
8	Energieflussanalyse.....	139
8.1	Methodik.....	139
8.2	Prozessanalyse.....	143
8.3	Einfluss des Anlagenkonzepts.....	152
8.3.1	Energiefluss des Reaktors ohne Wärmerückgewinnung.....	152
8.3.2	Energiefluss der Anlage mit Wärmerückgewinnung.....	154
8.3.3	Wärmeverluste der Anlage mit Wärmerückgewinnung.....	157
8.4	Einfluss operativer Betriebsparameter.....	162
8.5	Einfluss der Absorber-Materialstruktur.....	174
8.6	Ungleichmäßige Flussdichteverteilung auf dem Absorber.....	180
8.7	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	182
9	Optimierung der Betriebsstrategie.....	183
9.1	Methodik.....	183
9.2	Diskussion der Optimierungsergebnisse.....	191
9.2.1	Szenario 1: Anlage mit Wärmerückgewinnung.....	191
9.2.2	Szenario 2: Anlage ohne Wärmerückgewinnungssystem.....	199
9.2.3	Szenario 3: Wasserdampferzeugung aus Prozesswärme.....	201
9.2.4	Szenario 4: Erhöhter Wasserdampf-Massenfluss.....	202
9.2.5	Szenario 5: Erhöhung von Temperatur und Massenfluss.....	205
9.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	208
10	Fazit.....	209
11	Ausblick.....	211
12	Literaturverzeichnis.....	212
13	Anhang.....	230

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Aufbau und Funktion linienfokussierender Solarsysteme; Links: Parabolrinne; Rechts: Linear-Fresnel-Reflektor	7
Abbildung 2-2: Aufbau und Funktionsprinzip punktfokussierender Systeme; Links: Solarturmkraftwerk, Rechts: Parabol-Konzentrator	9
Abbildung 2-3: Produktionspfade zur regenerativen Wasserstoffherstellung	10
Abbildung 2-4: Funktionsprinzip wichtiger Elektrolyseverfahren; Links: Alkalischen Elektrolyse; Mitte: Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse; Rechts: Hochtemperaturelektrolyse	11
Abbildung 2-5: Zweistufiger solarbetriebener thermochemischer Metalloxid-Kreisprozess zur Wasserstoffherstellung mit den einzelnen Prozessschritten Reduktion und Oxidation	14
Abbildung 2-6: Schematisches Funktionsprinzip des Schwefelsäure-Iod-Verfahrens	18
Abbildung 2-7: Schematisches Funktionsprinzip des Schwefel-Hybrid-Prozesses	19
Abbildung 2-8: Funktionsprinzip der photoelektrochemischen Wasserspaltung	20
Abbildung 3-1: Geometrische Beziehung des diffusen Strahlungsaustausches zweier Flächenelemente	26
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Energiebilanz und Netto-Strahlungsmethode eines Flächenelements i	28
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung einer idealen Gasmischung aus drei Spezies	31
Abbildung 3-4: Modell einer offenporigen porösen Materialstruktur	34
Abbildung 3-5: Schematische Zusammenhänge des Energieverlaufs von chemischen Reaktionen: a) Aktivierungsenergie einer elementaren Hinreaktion, b) Einfluss katalytischer Materialien auf die Aktivierungsenergie, c) Zusammenhang von Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie am Beispiel einer Gleichgewichtsreaktion	39
Abbildung 3-6: Schematische Kristallstruktur von Cerium im oxidierten und reduzierten Zustand	42
Abbildung 3-7: Ellingham-Diagramm für pures und gedoptes Cerium für $\delta = 0,04$	44
Abbildung 4-1: Schematische Prozessübersicht der Gesamtanlage	45
Abbildung 4-2: Fließschema der ASTOR-Versuchsanlage.....	46
Abbildung 4-3: Reduktionsprozess des solarbetriebenen thermochemischen Reaktors	48
Abbildung 4-4: Oxidationsprozess des solarbetriebenen thermochemischen Reaktors	49
Abbildung 4-5: Solarturmkraftwerk, Jülich, Deutschland	50
Abbildung 4-6: Querschnitt des Reaktors mit den Hauptkomponenten: Absorber, Absorber- Einlass, Absorber Haltestruktur, Isolation, Fensterflansch, Fensterisolation, Gas-Einlass, Gas-Auslass, Innenkessel, Kühlkanäle (Wasserkühlung) und Quarzfenster	51
Abbildung 4-7: Anordnung der Metallschaumböcke im Absorber mit Fiberglas-basiertem Isolationsmaterial „Tape“ und Nahaufnahme der porösen Materialstruktur.....	52
Abbildung 5-1: Schematisches Funktionsprinzip der Trapezregel; Links: mit fester Schrittweite, rechts: mit variabler Schrittweite	57
Abbildung 5-2: Modellschema der physikalischen Domänenkopplung.....	60

Abbildung 5-3: Thermodynamische Eigenschaften der spezifischen Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Enthalpie und dynamischen Viskosität von Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 1700 °C	62
Abbildung 5-4: Wärmestrombilanzierung einer Komponente i	65
Abbildung 5-5: Bilanzierung des Wärmestroms zwischen zwei Komponenten i und j	66
Abbildung 5-6: Schematische Darstellung des Solarfeld-Modells und relevante Zusammenhänge im Gesamtmodell der Anlage	67
Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Quarzfenster-Modells und relevante Zusammenhänge im Gesamtmodell der Anlage	69
Abbildung 5-8: Spektrale Eigenschaften der Transmission, Reflexion und Absorption des genutzten Quarzfensters und spezifische spektrale Strahlung der Sonne angenommen als schwarzer Körper mit einer Temperatur von 5777 K	71
Abbildung 5-9: Thermische Eigenschaften des Quarzfensters; Links: Wärmeleitfähigkeit, Rechts: Spezifische Wärmekapazität.....	72
Abbildung 5-10: Schematische Gesamtübersicht der Absorber-Modellarchitektur.....	72
Abbildung 5-11: Schematische Darstellung des Modellkonzepts der radialen Absorber-Elemente	75
Abbildung 5-12: Optische Eigenschaften poröser Medien; Links: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Porosität, Rechts: Solarstrahlung in Abhängigkeit der Eindringtiefe	76
Abbildung 5-13: Thermische Materialeigenschaften von Cerium-Oxid und Zirkonium-Oxid; Links: Wärmeleitfähigkeit, Rechts: Spezifische Wärmekapazität.....	77
Abbildung 5-14: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Berechnung der eingehenden und ausgehenden Solarstrahlung eines bestrahlten Flächenelements	80
Abbildung 5-15: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Berechnung der eingehenden und ausgehende Wärmestrahlung eines Oberflächenelements	82
Abbildung 5-16: Temperaturabhängiges optisches Verhalten von Transmission, Reflexion und Absorption des Quarzfensters	84
Abbildung 5-17: Übersicht der Energieflüsse des Absorbers und des Quarzfensters	85
Abbildung 5-18: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Aufteilung der örtlichen Strahlungsverteilung über das Netto-Strahlungs-Netzwerk	86
Abbildung 5-19: Schematische Darstellung des Modellkonzepts der Reaktor-Außenhülle	88
Abbildung 5-20: Wärmeleitfähigkeit des Isolationsmaterials der Reaktor-Außenhülle	89
Abbildung 5-21: Schematische Darstellung des Fenster-Flansch Modells.....	89
Abbildung 5-22: Modellschema der chemischen Reaktion	91
Abbildung 5-23: Nicht-stöchiometrischer Koeffizient im chemischen Gleichgewicht; Reduktion: Stickstoffatmosphäre mit $p_{O_2,N_2} = 10^{-5}$ bar, Oxidation: 1 bar Wasserdampf-Atmosphäre	93
Abbildung 5-24: Temperaturabhängiger Sauerstoffpartialdruck in einer 1 bar Wasserdampf-Atmosphäre	94
Abbildung 5-25: Benötigte Wasserdampf-Stoffmenge für die Oxidation von einem Mol Cerium in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur, Oxidationstemperatur und des Oxidationsfortschrittes	96

Abbildung 5-26: Benötigte Stickstoff-Stoffmenge für die Reduktion von einem Mol $CeO_{2-\delta}$ in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur und δ	97
Abbildung 5-27: Schematische Darstellung des Gegenstrom-Wärmeaustauscher-Modells	100
Abbildung 5-28: Modellschema des elektrischen Verdampfers	101
Abbildung 5-29: Modellschema eines Ventils	102
Abbildung 5-30: Schaltcharakteristik eines Ventils mit PT1-Übertragungsfunktion	103
Abbildung 6-1: h-Refinement mit grob bis fein auflösendem Profil durch die Erhöhung der Anzahl der Elemente n als Beispiel an einem Sinus cardinalis	106
Abbildung 6-2: Querschnitt des Absorbers (links) und orthogonale Elemente für das Sieben- Segment-Modell (rechts) mit den orthogonalen Segmenten Abs_1 bis Abs_7	107
Abbildung 6-3: Örtliche Diskretisierung des Absorbers in orthogonale und radiale Elemente im Sieben-Ring-Modell.....	108
Abbildung 6-4: Konzept der örtlichen Netzverfeinerung des Absorbers in radialer Richtung ...	108
Abbildung 6-5: Simulationsbedingungen und Auswerteräume der radialen Netzverfeinerung	110
Abbildung 6-6: Konvergenzverläufe der mittleren Temperaturen in verschiedenen radialen Bereichen; Oben links: Zeitbereich t_1 , oben rechts: Zeitbereich t_2 , unten links: Zeitbereich t_3 , unten rechts: Zeitbereich t_4	111
Abbildung 6-7: Konvergenzverlauf der produzierten Wasserstoffmenge	113
Abbildung 6-8: Modell-Performance des 7-Segment-Modells in Abhängigkeit der Netzvariante	114
Abbildung 6-9: Modell-Performance in Abhängigkeit der orthogonalen Netzvariante	117
Abbildung 6-10: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation	121
Abbildung 6-11: Einfluss der spez. Wärmekapazität auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation.....	122
Abbildung 6-12: Einfluss des Fehlstrahlungsverlustes auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation.....	123
Abbildung 6-13: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors auf die erzeugte Wasserstoffmenge	123
Abbildung 7-1: Synlight (DLR); Blick auf das Strahler-Feld aus der rechten Prüfkammer	125
Abbildung 7-2: Schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus im Synlight	126
Abbildung 7-3: Experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperatur in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 1 .	128
Abbildung 7-4: Simulierte und messtechnisch ermittelte mittlere Temperatur an der Absorber- Rückseite in Messkampagne 1	129
Abbildung 7-5: Experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperatur in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 2 .	131
Abbildung 7-6: Infrarot-Aufnahme der Absorber-Oberfläche bei 125 kW Strahlerleistung	131
Abbildung 7-7: Simulierte und messtechnisch ermittelte mittlere Temperatur an der Absorber- Rückseite in Messkampagne 2	132
Abbildung 7-8: Gemessener und simulierter Wasserstoffmassenstrom in Messkampagne 2 .	133

Abbildung 7-9: Links: Nahaufnahme des gemessenen und simulierten Wasserstoffmassenstroms; Rechts: Kumulierter Verlauf des gemessenen und simulierten Wasserstoffs	134
Abbildung 8-1: Schematische Darstellung des Anlagenkonzepts mit den Wärme- und Stoffflüssen der Hauptanlagenkomponenten	140
Abbildung 8-2: Nicht-stöchiometrischer Koeffizient im thermochemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur mit einem Sauerstoff Partialdruck von 10^{-5} bar während der Reduktion und 1 bar Wasserdampf Atmosphäre während der Oxidation	143
Abbildung 8-3: Dynamisches Systemverhalten des Reaktors im Temperaturwechselbetrieb mit einer großen Temperaturdifferenz und einer langen Zykluszeit von 4 Stunden	145
Abbildung 8-4: Nicht-stöchiometrischer Zustand des Absorbers in Abhängigkeit der Temperatur	147
Abbildung 8-5: Dynamisches Systemverhalten des Reaktors im isothermen Betrieb	147
Abbildung 8-6: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB600 im eingeschwungenen Zustand.....	150
Abbildung 8-7: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB300 im eingeschwungenen Zustand.....	150
Abbildung 8-8: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB600	157
Abbildung 8-9: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB300	157
Abbildung 8-10: Sensitivitätsanalyse der potenziellen Effizienzsteigerung durch die Variation der spezifischen Wärmeverluste der gesamten Anlage für den Basisfall TWB600 (links) und den Basisfall TWB300 (rechts).....	161
Abbildung 8-11: Zusammensetzung der relativen Wärmeverluste des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur im thermischen Gleichgewicht.....	163
Abbildung 8-12: Einfluss der Temperatur und der Stickstoff-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Reduktion und den Reduktionsfortschritt für den Basisfall TWB600	165
Abbildung 8-13: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall TWB600	166
Abbildung 8-14: Einfluss der Temperatur und der Stickstoff-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Reduktion und den Reduktionsfortschritt für den Basisfall TWB300	167
Abbildung 8-15: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall TWB300	168
Abbildung 8-16: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate in einem erweiterten Bereich von \dot{m}_{H_2O} bis zu 100 kg/h auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall	173

Abbildung 8-17: Radiale Temperaturprofile des festen Materials und des strömenden Fluids innerhalb des Absorbers am Ende des Reduktionsschrittes in Abhängigkeit der Porosität; Links: Basisfall TWB600, rechts: Basisfall TWB300	176
Abbildung 8-18: Radiale Profile des Reduktionsfortschrittes und der erzeugten Wasserstoffmenge innerhalb des Absorbers in Abhängigkeit der Porosität; Links: Basisfall TWB600, rechts: Basisfall TWB300	177
Abbildung 8-19: Anlageneffizienz in Abhängigkeit der durchschnittlichen Wärmeleitfähigkeit des Absorbermaterials für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB 300	179
Abbildung 8-20: Temperaturprofil der Absorber-Oberfläche bei punktueller Bestrahlung	180
Abbildung 8-21: Temperaturprofil der Absorber-Oberfläche bei punktueller Bestrahlung mit Verwendung einer <i>Tape</i> -Wärmeleitfähigkeit von $10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	181
Abbildung 9-1: Exemplarischer Simulationsablauf während der Optimierungsroutine	188
Abbildung 9-2: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationstemperatur im optimalen Betriebspunkt bei festen Zykluszeiten und Massenflussraten	192
Abbildung 9-3: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationstemperatur im optimalen Betriebspunkt bei festen Zykluszeiten und Massenflussraten	193
Abbildung 9-4: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationsdauer im optimalen Betriebspunkt bei festen Temperaturen und Massenflüssen	193
Abbildung 9-5: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Temperaturen	194
Abbildung 9-6: Ergebnisse des neuronalen Netzwerks zur Korrelationsanalyse nahe des optimalen Betriebspunktes	195
Abbildung 9-7: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Aufheizdauer und Wasserdampf-Massenflussrate für eine Tagessimulation mit festen optimalen Temperaturen, Zykluszeiten und Stickstoff-Massenfluss.....	198
Abbildung 9-8: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Temperaturen für Szenario 2	200
Abbildung 9-9: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei festen Masseflussraten und Temperaturen für Szenario 3 .	202
Abbildung 9-10: Surrogate Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Temperaturen und Massenflussraten für Szenario 4.....	203
Abbildung 9-11: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Temperaturen im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Massenflussraten und Temperaturen für Szenario 4	204
Abbildung 9-12: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Zykluszeiten und Temperaturen für Szenario 4..	205

Abbildung 9-13: Surrogate Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Temperaturen im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Massenflussraten für Szenario 5	207
Abbildung 9-14: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Massenflussraten und Temperaturen für Szenario 5	207
Abbildung 13-1: Statische Auslegungspunkte, Toleranzbereiche und Simulationsergebnisse der verwendeten Wärmeaustauscher (AWS-Technik)	230
Abbildung 13-2: Thermochemische Umwandlungsraten von Wasserstoff und Wasserdampf ausgehend von verschiedenen Reduktionstemperaturen von 1000 °C bis 1500 °C	231
Abbildung 13-3: Thermochemische Umwandlungsraten von Stickstoff und Sauerstoff ausgehend von verschiedenen Oxidationstemperaturen von 1000 °C bis 1500 °C	232
Abbildung 13-4: Übersicht der relevanten Wärmeströme innerhalb des Reaktors	233
Abbildung 13-5: Übersicht der fluiddurchströmten Elemente innerhalb des Reaktors	233
Abbildung 13-6: Übersicht der Feststoff-Elemente innerhalb des Reaktors	233
Abbildung 13-7: Radiale Temperaturverläufe des Absorbers mit einer groben örtlichen Auflösung von 16 mm in vorderen Bereich und 44 mm im hinteren Bereich	234
Abbildung 13-8: Radiale Temperaturverläufe des Absorbers mit einer feinen örtlichen Auflösung von 0,1 mm in vorderen Bereich und 2,375 mm im hinteren Bereich, mit den gestrichelten Linien als Temperaturverläufe im Eindringbereich der Thermoelemente	234
Abbildung 13-9: Schematische Darstellung der orthogonalen Netzvarianten des Absorbers am Beispiel eines Segments des Sieben-Segment-Modells.....	239
<i>Abbildung 13-10: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa, p}$ auf das transiente Verhalten der Absorber Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite</i>	<i>240</i>
<i>Abbildung 13-11: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität $F_{c_{p,p}}$ auf das transiente Verhalten der Absorber-Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite</i>	<i>240</i>
<i>Abbildung 13-12: Einfluss des Fehlstrahlungsverlustes F_{Spill} auf das transiente Verhalten der Absorber-Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite</i>	<i>240</i>
Abbildung 13-13: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} auf das transiente Systemverhalten der Wasserstoffproduktion bei 20 Minuten Reduktion und 10 Minuten Oxidation.....	241
Abbildung 13-14: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} auf das transiente Systemverhalten der Wasserstoffproduktion bei 30 Minuten Reduktion und 30 Minuten Oxidation.....	241
Abbildung 13-15: Positionierung der Thermoelemente zur Temperaturmessung an der Absorber-Rückseite	242
Abbildung 13-16: Infrarot-Aufnahmen der Absorber-Oberfläche bei den Leistungsstufen 50 kW (links oben), 75 kW (rechts oben), 100 kW (links unten) und 125 kW (rechts unten).....	242
Abbildung 13-17: Gemessene Temperaturen an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 1	243

Abbildung 13-18: Gemessene Temperaturen an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 2	243
Abbildung 13-19: Simulierte und experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperaturen in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 1	244
Abbildung 13-20: Simulierte und experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperaturen in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 2	245
Abbildung 13-21: Materialtemperatur und Reduktionsfortschritt in den diskreten radialen Volumenelementen entlang der Absorberdicke für den Basisfall TWB600	246
Abbildung 13-22: Materialtemperatur und Reduktionsfortschritt in den diskreten radialen Volumenelementen entlang der Absorberdicke für den Basisfall TWB300	247
Abbildung 13-23: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB300 im eingeschwungenen Zustand mit $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h.....	248
Abbildung 13-24: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB300 mit $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h.....	248
Abbildung 13-25: Sensitivitätsanalyse der potenziellen Effizienzsteigerung durch die Variation der spezifischen Wärmeverluste der gesamten Anlage für den Basisfall TWB300 mit $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h.....	249
Abbildung 13-26: Radiale Verläufe der Material- und Fluidtemperaturen entlang der Absorberdicke für verschiedene Stickstoff-Massenflussraten am Ende des Reduktionsschrittes für den Basisfall TWB300	249
Abbildung 13-27: Radiale Verläufe des nicht-stöchiometrischen Zustands und der erzeugten Wasserstoffmenge entlang der Absorberdicke bei verschiedenen Stickstoff- und Wasserdampf-Massenflussraten für den Basisfall TWB300.....	250
Abbildung 13-28: Zusammensetzung der durchschnittlichen absoluten Wärmeverluste des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur im thermischen Gleichgewicht bei einem Stickstoff-Massenstrom von 100 kg/h	250
Abbildung 13-29: Funktionsprinzip des surrogateopt-Algorithmus; veranschaulicht anhand der iterativ berechneten Stützstellen in der Konstruktions- und Hauptphase	251

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Konstruktive Spezifikationen der verwendeten Wärmetauscher.....	53
Tabelle 5-1: Übersicht der Zustände und Eigenschaften relevanter Modellkomponenten	62
Tabelle 5-2: Übersicht der wichtigsten Modell-Eingabeparameter	64
Tabelle 5-3: Übersicht der Modellgrenzen	104
Tabelle 6-1: Mittlere relative Temperaturabweichungen der radialen Netzvarianten.....	112
Tabelle 6-2: Relative Abweichungen der produzierten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der radialen Netzvariante.....	113
Tabelle 6-3: Modellstatistik des 7-Segment-Modells.....	114
Tabelle 6-4: Relative Abweichungen der Temperatur der orthogonalen Netzvarianten	116
Tabelle 6-5: Modellstatistik der orthogonalen Netzvarianten	117
Tabelle 6-6: Übersicht der Varianzbereiche unsicherer Modellparameter	120
Tabelle 6-7: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit der Parameter- Unsicherheitsbereiche	124
Tabelle 7-1: Vergleich der Rückseiten-Temperatur für die Absorber-Segmente 1 bis 6 von simulierten und experimentellen Daten in Messkampagne 1.....	130
Tabelle 7-2: Vergleich der Rückseiten-Temperatur für die Absorber-Segmente 1 bis 6 von simulierten und experimentellen Daten in Messkampagne 2.....	133
Tabelle 7-3: Abweichungen des simulierten und gemessenen Wasserstoff Massenstroms	134
Tabelle 7-4: Unsichere Parameter der Modellvalidierung mit Initialwerten, Grenzbereiche und ermittelten Werten der Modellvalidierung	136
Tabelle 8-1: Übersicht der Betriebsparameter der Basis-Betriebsfälle und der Parameterbereiche zur Sensitivitätsanalyse der Steuerparameter.....	149
Tabelle 8-2: Übersicht der Simulationsergebnisse der Basisfälle TWB600, TWB300 und der maximal erreichbaren Werte der Anlage	151
Tabelle 8-3: Durchschnittliche Leistungen, Energieflüsse und Effizienzen der Anlage ohne Wärmerückgewinnung für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB300	153
Tabelle 8-4: Durchschnittliche Leistungen, Energieflüsse und Effizienzen der Anlage mit Wärmerückgewinnung für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB300	155
Tabelle 8-5: Detaillierte Zusammensetzung der Wärmeverluste von Reaktor, Wärmerückgewinnungssystem, Heliostatenfeld und Fluidströmungen beider Basisfälle .	158
Tabelle 8-6: Übersicht der wichtigsten Kennwerte beider Prozessschritte im Temperaterauslegungspunkt bei minimalen und maximalen Massenflussraten	169
Tabelle 8-7: Übersicht der Anlageneffizienz und der lokal hergestellten Wasserstoffmenge pro Zyklus innerhalb des Absorbers in Abhängigkeit der Porosität.....	178
Tabelle 9-1: Übersicht der Optimierungsparameter innerhalb der unteren und oberen Grenzen für das gegebene Anlagenkonzept.....	190
Tabelle 9-2: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 1	191
Tabelle 9-3: Pearson-Korrelations-Parameter Nahe des Optimums für Szenario 1	195

Tabelle 9-4: Optimale Betriebsparameter und Effizienz für Optimierungs-Szenario 1 unter Berücksichtigung der Aufheizphase und einer Betriebsdauer von acht Stunden	197
Tabelle 9-5: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 2	199
Tabelle 9-6: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 3	201
Tabelle 9-7: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 4	202
Tabelle 9-8: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 5	206
Tabelle 13-1: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 1.....	235
Tabelle 13-2: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 2.....	236
Tabelle 13-3: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 3.....	237
Tabelle 13-4: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 4.....	238

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbole

A	Fläche	m^2
A_0	Spezifische Oberfläche	m^{-1}
a	Absorptionskoeffizient	
b	Fitting-Parameter	
c	Volumenbezogene Stoffmengenkonzentration	mol/m^3
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$J/(kg \cdot K)$
d	Durchmesser	m
d_H	Hydraulischer Durchmesser/ Charakteristische Länge	m
d_p	Porendurchmesser	m
d_S	Stegbreite	m
E	Energie	J
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
e	Spezifische Energie	J/mol
F	Faktor	
F_C	Konzentrationsfaktor	
$F_{c_{p,p}}$	Faktor der spez. Wärmekapazität poröser und dichter Materialien	
F_G	Geometrischer Sichtfaktor	
F_{kin}	Materialspezifischer Geometriefaktor der Reaktionskinetik	
$F_{\kappa,p}$	Faktor der spez. Wärmeleitfähigkeit poröser und dichter Materialien	
F_{Spill}	Faktor für Fehlstrahlungsverlust (Spillage)	
ΔG	Gibbs Energie/ Freie Enthalpie	J
Δg	Molare Gibbs Energie/ Freie Enthalpie	J/mol
H	Helligkeit	W/m^2
ΔH	Reaktionsenthalpie	J
Δh	Molare Enthalpie	J/mol
I	Strahlstärke	W
K	Konstante bzw. Koeffizient	

K_1	Erste Plank'sche Strahlungskonstante	$W \cdot m^3$
K_2	Zweite Plank'sche Strahlungskonstante	$m \cdot K$
K_{GG}	Chemische Gleichgewichtskonstante	
K_{Lam}	Permeabilitätskoeffizient für laminare Strömung	m^2
K_{tur}	Permeabilitätskoeffizient für turbulente Strömung	m
k	Reaktionsrate	s^{-1}
k_{Red}	Teilreaktionsrate der Reduktion	s^{-1}
k_{Ox}	Teilreaktionsrate der Oxidation	$s^{-1} \cdot bar^{-\chi}$
L	Strahldichte	W/m^2
L_E	Bestrahlungsstärke	W/m^2
L_M	Spezifische Ausstrahlung	W/m^2
l	Länge	m
M	Molare Masse	kg/mol
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n	Stoffmenge	mol
n_{ppi}	Zelligkeit	Poren/Zoll
O_L	Sauerstoffleerstelle	
P	Leistung	W
p	Druck	bar
Q	Wärmemenge	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
R	Universelle Gaskonstante	$J/(mol \cdot K)$
R_S	Spezifische Gaskonstante	$J/(kg \cdot K)$
r	Reflexionskoeffizient	
S	Entropie	J/K
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Innere Energie	W
u	Geschwindigkeit	m/s

u_L	Lehrrohrgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
V_S	Steuerventil	
V_A	Regelventil	
w	Teildurchlässiges Medium	
x	Stoffmengenanteil	
\bar{x}	Thermochemische Umwandlungsrate (statisch)	$\text{mol}_{\text{Produkt}}/\text{mol}_{\text{Reaktant}}$
y	Massenanteil	
z	Weglänge	m

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2 \cdot K)$
α_p	Spezifischer Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2 \cdot K)$
β	Extinktionskoeffizient	1/m
γ	Thermochemische Umwandlungsrate (dynamisch)	$\text{mol}_{\text{Produkt}}/\text{mol}_{\text{Reaktant}}$
δ	Nicht-stöchiometrischer Koeffizient/ Reduktionsfortschritt	
ε	Porosität	
ϵ	Emissionsgrad	
ζ	Widerstandsbeiwert	
η	Effizienz/ Wirkungsgrad	%
θ	Oxidationszustand/ Reaktionsfortschritt	
ϑ	Temperatur	$^{\circ}C$
κ	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m \cdot K)$
λ	Wellenlänge	m
μ	Dynamische Viskosität	$Pa \cdot s$
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	
ϖ	Brechungsindex	
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$W/(m^2 \cdot K^4)$
τ	Transmissionskoeffizient	
ν	Reaktionsgeschwindigkeit	d_c/d_t

ϕ	Winkel	°
ϕ_β	Neigungswinkel	°
ϕ_Z	Zenit-Winkel	°
Φ	Energiefluss	W
χ	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Reaktionsrate	
ψ_{red}	Präexponentieller Faktor/ Frequenzfaktor für Reduktion	s^{-1}
ψ_{ox}	Präexponentieller Faktor/ Frequenzfaktor für Oxidation	$s^{-1} \cdot \text{bar}^{-\chi}$

Indizes

<i>abs</i>	Absoluter Wert
<i>b</i>	Fitting Parameter
<i>El</i>	Elektrisch
<i>eff</i>	Effektivwert
<i>F</i>	Fluid
<i>f</i>	Flüssige Phase
<i>g</i>	Gasförmige Phase
<i>G</i>	Grauer Strahler
<i>Helio</i>	Heliostat
<i>i</i>	Laufindex
<i>j</i>	Laufindex
<i>Kond</i>	Konduktion
<i>Konv</i>	Konvektion
<i>lam</i>	Laminar
<i>lat</i>	latent
<i>n</i>	Index
<i>orth</i>	Orthogonal
<i>Ox</i>	Oxidation
<i>p</i>	Poröses Medium
<i>Rad</i>	Wärmestrahlung
<i>rad</i>	Radial
<i>Red</i>	Reduktion

<i>rel</i>	Relativer Wert
<i>S</i>	Solides bzw. festes Material
<i>Seg</i>	Segment
<i>tape</i>	Faserbasiertes Verbundmaterial
<i>tur</i>	Turbulent
<i>U</i>	Umgebung
<i>V</i>	Verlust
'	Eingehende Größe
"	Ausgehende Größe

Abkürzungen

Abs	Absorber	
AEL	Alkalische Elektrolyse	
AES	Erdalkali-Silikat (engl.: Alkaline Earth Silicate)	
AH	Außenhülle	
AK	Aborberkammer	
Akt	Aktivität	
Ce	Cerium	
CSP	Konzentrierte Solarstrahlung (engl.: Concentrating Solar Power)	W/m ²
DAE	Differenziell-algebraische-Gleichung (engl.: Differential-Algebraic-Equation)	
DE	Dampferzeuger	
DGL	Differenzialgleichung (engl.: Ordinary-Differential-Equation)	
DHI	Diffuse Sonneneinstrahlung (engl.: Diffuse Horizontal Irradiance)	W/m ²
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt	
DNI	Direkte Sonneneinstrahlung (engl.: Direct Normal Irradiance)	W/m ²
FB	Vorderer radialer Bereich des Absorbers (Frontbereich)	
FS	Frontseite des Absorbers	
FL	Flansch	
GHI	Globale Sonneneinstrahlung (engl.: Global Horizontal Irradiance)	W/m ²

HiL	Hardware-in-the-Loop	
HHV	Brennwert (engl.: Higher Heating Value)	Wh
HTEL	Hochtemperaturelektrolyse	
IK	Innenkessel	
IR	Infrarot	
LTE	Thermisches Gleichgewicht (engl.: Local Thermal Equilibrium)	
LTNE	Thermisches Ungleichgewicht (engl.: Local Thermal Non-Equilibrium)	
MB	Mittlerer radialer Bereich des Absorbers	
MK	Messkampagne	
MO	Metalloxid	
Nu	Nußelt-Zahl	
ODE	Gewöhnliche Differenzialgleichung (engl.: Ordinary-Differential-Equation)	
PEMEL	Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse	
Pr	Prandtl-Zahl	
PSA	Druck-Wechsel-Absorption (engl.: Pressure Swing Absorption)	
PV	Photovoltaik	
QF	Quarzfenster	
R	Reaktor	
Re	Reynolds-Zahl	
RS	Rückseite des Absorbers/ Hinterer radialer Bereich des Absorbers	
RV	Regelventil	
RPC	Vernetzte poröse Keramik (engl.: Reticulate Porous Ceramic)	
SDE	Schwefelsäure-Hybrid-Prozess	
SIV	Schwefelsäure-Iod-Verfahren	
SV	Stellventil	
TRL	Technologie-Reifegrad (engl.: Technology Readiness Level)	
WRG	Wärmerückgewinnung/ Wärmeaustauscher	
WS	Wasserspaltung	
Zr	Zirkonium	

Summenformeln

CeO_2	Cerium-Oxid
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
ZrO_2	Zirkonium-Oxid

1 Kurzdarstellung

Motivation – Gegenwärtig werden rund 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe gedeckt [1, 2]. Die damit verbundenen CO₂-Emissionen sind die Hauptursache für den anthropogenen Treibhauseffekt und der damit verbundenen Klimaerwärmung. Bei einer globalen Klimaerwärmung von 1,5 °C bis 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau werden belastbare klimatische Veränderungen mit irreversiblen Folgen prognostiziert [2]. Demzufolge wurde im Pariser Klimaabkommen eine Begrenzung der globalen Klimaerwärmung auf deutlich unter 2 °C verabschiedet. Laut aktueller Studien ist dazu eine nahezu vollständige Reduktion der CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2050 erforderlich [2, 3].

Um dieses Ziel zu erreichen ist eine fundamentale Umstrukturierung des globalen Energiesystems erforderlich, indem auf fossile Energieträger verzichtet, und Erneuerbare Energien genutzt werden. Eine zentrale Herausforderung des zukünftigen Energiesystems wird die kostengünstige und stabile Bereitstellung der klimaneutralen Energie sein. Ein Kernaspekt der Umstrukturierung ist die Identifikation geeigneter Energieträger, Herstellungsverfahren, Transport und Speichertechnologien. In diesem Zusammenhang ist die Kopplung sämtlicher Energiesektoren in Verbindung mit synthetischen Kraftstoffen auf Basis Erneuerbarer Energien in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Forschung und Politik geraten. Grüner Wasserstoff wird aufgrund der klimaneutralen Erzeugung, der komplementären Nutzung im Strom-, Wärme- und Mobilitätssektor sowie einer Vielzahl von Industrieprozessen, und der Verwendung als saisonaler Energiespeicher als ein Schlüsselbaustein der Energiewende angesehen [3–9]. In diesem Zusammenhang wurden auf internationaler Ebene zahlreiche Strategiepläne zur Installation einer nachhaltigen Energiekreislaufwirtschaft erarbeitet, die zu einem großen Anteil auf grünen Wasserstoff basieren [6, 10–14].

Zurzeit basieren 95 % der globalen Wasserstoffherstellung auf fossilen Herstellungsverfahren wie der Methan-Dampf-Reformierung [4]. Grüner Wasserstoff kann jedoch bereits heute wirtschaftlich mittels Wasser-Elektrolyse in Kombination mit nachhaltiger Stromerzeugung aus Photovoltaik- oder Windkraftanlagen hergestellt werden [4, 15]. Parallel dazu werden alternative Herstellungsverfahren erforscht, mit denen perspektivisch deutlich höhere Effizienzen erreicht werden können, jedoch technisch noch nicht ausgereift sind [16]. Diese Arbeit befasst sich mit einem dieser vielversprechenden Verfahren. Im Folgenden wird die Zielsetzung und Methodik dieser Arbeit näher erläutert.

Kurzfassung – Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung und Weiterentwicklung eines alternativen Verfahrens zur regenerativen Erzeugung von Wasserstoff mittels eines thermochemischen Kreisprozesses unter Verwendung von Metalloxiden in Kombination mit konzentrierter Solarstrahlung. Aufgrund der geringen Anzahl von Prozessschritten liegt die theoretisch erreichbare thermodynamische Effizienz des Verfahrens in einem Bereich von 50 % bis 60 % [17–23]. In der Praxis wurden bis dato maximale Effizienzen von ca. 5 % bei einem Technologie-Reifegrad (TRL) von 5 bis 6 demonstriert [16, 24]. Zur technologischen Weiterentwicklung bis hin zu einer angestrebten wirtschaftlichen industriellen Anwendung besteht somit weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf. In einem internationalen Konsortium mit Beteiligung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurde eine Pilotanlage mit Verwendung eines thermochemischen Reaktors im 250 kW Maßstab entwickelt, welche in den Forschungsprojekten ASTOR und ASTOR_ST¹ im Detail untersucht und weiterentwickelt werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines flexiblen und akkuraten Simulationsmodells der gesamten Pilotanlage zur Analyse und Optimierung von Energiefluss, Reaktordesign und Betriebsstrategie. Um akkurate Simulationsergebnisse zu gewährleisten, werden die Simulationsergebnisse anhand von experimentellen Messwerten der Pilotanlage validiert. Mit Hilfe des validierten Simulationsmodells wird zunächst das komplexe physikalische Systemverhalten analysiert, um neue und detaillierte Einblicke in die dynamischen Prozessabläufe zu gewinnen. Basierend auf der Prozessanalyse werden Möglichkeiten zur potenziellen Effizienzsteigerung erarbeitet. Zur Qualifizierung und Quantifizierung möglicher Maßnahmen zur Effizienzsteigerung wird eine umfangreiche Energieflussanalyse der gesamten Anlage unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsstrategien durchgeführt. Im Anschluss wird der Zusammenhang zwischen der Betriebsstrategie und der Anlageneffizienz näher untersucht. Das Ziel hierbei ist die Maximierung der Anlageneffizienz anhand der Ermittlung optimaler operativer Betriebsparameter unter Berücksichtigung verschiedener Anlagenkonzepte.

Darüber hinaus soll das Simulationsmodell perspektivisch für eine techno-ökonomische Studie zur Ermittlung der Wasserstoffgestehungskosten sowie zur Echtzeit-Anlagensteuerung im Feldbetrieb verwendet werden. Die Voraussetzungen dazu wurden erfolgreich geschaffen, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail erläutert.

¹ Die Projekte wurden mittels Fonds der Europäischen Union für regionale Entwicklung durch die LeitmarktAgentur.NRW gefördert.

Abstract – The focus of this work is on the investigation and improvement of an alternative process for regenerative hydrogen production via two-step thermochemical redox cycles using metal oxides in combination with concentrated solar power. Due to the small number of process steps, highly attractive thermodynamic efficiencies in the range of 50% to 60% can be theoretically achieved [17–23]. Up to date, maximum practical efficiencies of around 5% have been demonstrated with a technology readiness level (TRL) of 5 to 6 [16, 24]. Thus, ongoing research and development for further technological development up to a desired economic industrial application is required. In an international consortium with the participation of the German Aerospace Center (DLR), a pilot plant has been developed using a large scale 250 kW thermochemical reactor which has been investigated and further developed in detail within the framework of the research projects ASTOR and ASTOR_ST².

In this work, a flexible and accurate simulation model of the entire pilot plant has been developed and used for the analysis and optimization of energy flow, reactor design and operational strategy. To ensure accurate simulation results, the model is validated using experimental measurement data of the current pilot plant. By use of the validated model, first the complex physical system behavior is analyzed to gain new and detailed insights into the dynamic process conditions. Based on the process analysis, several possibilities for potential efficiency improvement are developed. To qualify and quantify possible approaches for efficiency improvement, a holistic energy flow analysis of the entire system is carried out, by taking various operating strategies into account. Furthermore, the interactions of the operational strategy and system efficiency is examined in more detail. The aim here is to maximize the system efficiency by determining optimal operational process parameters, considering various plant concepts.

In addition, the simulation model is intended to be used for ongoing techno-economic analysis to determine the hydrogen production costs and for the development of a real-time system control in field test operation. The necessary requirements were successfully created in this work, but not explained in detail.

² The projects received funding by the LeitmarktAgentur.NRW with funds from the European Union for regional development.

Gliederung – Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

In Kapitel 2 werden aktuelle Produktionspfade zur Wasserstoffherstellung mit der Nutzung regenerativer Energiequellen und deren aktueller Stand der Technik erläutert. Dabei werden Technologien mit der Nutzung von Solarenergie wie die thermochemische Wasserspaltung mit Metalloxiden hervorgehoben und im Detail vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die physikalischen und technischen Grundlagen zur Modellbildung der zugrundeliegenden Pilotanlage zur thermochemischen Wasserstoffherstellung erläutert. Dabei werden die relevanten physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Solarstrahlung, der Wärmeübertragung, der Fluidodynamik, der Wärme- und Stoffübertragung in porösen Medien sowie der Thermochemie näher erläutert.

In Kapitel 4 wird der Aufbau und die Funktion der untersuchten Pilotanlage im Detail erläutert. Dabei werden die Anlagenauslegung, die technische Umsetzung der Prozessschritte sowie die technischen Spezifikationen sämtlicher Anlagenkomponenten bestehend aus Heliostatenfeld, thermochemischen Reaktor, Wärmerückgewinnungssystem, Verdampfer sowie Schalt- und Regelventilen im Detail erläutert.

In Kapitel 5 wird die Modellbildung sämtlicher Anlagenkomponenten anhand der vorher beschriebenen physikalischen und technischen Gesetzmäßigkeiten im Detail erläutert. Der Fokus liegt auf dem Reaktor, dessen Modellierung anhand der Baugruppen des Quarzfensters, des porösen Absorbers, der isolierten Außenhülle, dem wassergekühlten Fenster-Flansch, sowie der modelltechnischen Umsetzung der lokalen Strahlungsverteilung und der chemischen Reaktion im Detail beschrieben wird.

In Kapitel 6 wird das Simulationsmodell hinsichtlich der örtlichen Diskretisierung und der verwendeten Modellparameter analysiert. Im Rahmen einer Mesh-Refinement-Analyse werden zwei geeignete Modellvarianten in verschiedenen Komplexitätsstufen erarbeitet. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse werden Varianzbereiche unsicherer Modellparameter ermittelt und deren Einfluss auf die Simulationsergebnisse quantifiziert.

In Kapitel 7 wird eine Modellvalidierung mit Messdaten durchgeführt, um die korrekte Funktionsweise des Modells und die Aussagekraft der Simulationsergebnisse sicherzustellen. Mit der Verwendung einer Parameter-Matching-Routine werden unsichere Modellparameter innerhalb der Varianzbereiche variiert und unter Berücksichtigung der Modellgenauigkeit den tatsächlichen Werten angenähert. Die Evaluierung der Modellgüte erfolgt durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentell ermittelten Messdaten aus dem Sonnenlabor *Synlight* vom Projektpartner DLR.

In Kapitel 8 werden die Energieflüsse des gesamten Systems und die Auswirkung auf die Anlageneffizienz unter Berücksichtigung des Anlagenkonzepts, des Reaktordesigns und der operativen Steuerparameter im Detail untersucht. Dabei wird das dynamische Systemverhalten unter der Berücksichtigung verschiedener Betriebsstrategien analysiert und sämtliche Energieflüsse quantifiziert. Anhand von mehreren Basis-Betriebsfällen werden Möglichkeiten zur potenziellen Effizienzsteigerung durch die Anpassung des Anlagenkonzepts, des Reaktordesigns und der Modifikation der verwendeten Materialien ermittelt. Weiterhin wird der Einfluss operativer Steuerparameter im Hinblick auf das dynamische Systemverhalten und die Anlageneffizienz untersucht, wodurch Tendenzen für geeignete Betriebsstrategien und Steuerparameter identifiziert werden.

In Kapitel 9 wird der Zusammenhang zwischen der Betriebsstrategie und der Anlageneffizienz auf Basis der vorherigen Erkenntnisse näher untersucht. Im Rahmen mehrerer Optimierungskampagnen wird die Anlageneffizienz anhand der Ermittlung optimaler Steuerparameter maximiert. Mit der Nutzung zwei verschiedener Optimierungsalgorithmen werden optimale Prozesstemperaturen, Massenflussraten und Zykluszeiten beider Prozessschritte für einen unterbrechungsfreien Anlagenbetrieb mit voller solarer Einstrahlung ermittelt. Dabei werden verschiedene Szenarien in Bezug auf das Anlagenkonzept, sowie die Erweiterung der maximalen Temperaturen und Massenflussraten der Pilotanlage berücksichtigt.

In Kapitel 10 werden die Meilensteine und Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

In Kapitel 11 werden weitere Forschungs- und Entwicklungsvorhaben basierend auf dieser Arbeit skizziert sowie allgemeiner Forschungsbedarf adressiert.

2 Grundlagen zum Stand der Technik

In diesem Kapitel werden aktuelle Produktionspfade zur Wasserstoffherstellung mit der Nutzung regenerativer Energiequellen erläutert. Dabei werden Technologien mit der Nutzung von Solarenergie hervorgehoben und im Detail vorgestellt. In Kapitel 2.1 werden solarthermische Kraftwerkstypen beschrieben, die zur solaren Wasserstoffherzeugung geeignet sind. In Kapitel 2.2 werden relevante Technologien der solaren Wasserstoffherzeugung, der aktuelle Stand der Forschung und deren Potenzial erläutert.

2.1 Solarthermische Kraftwerke

Solarthermische Kraftwerke sind bislang wenig verbreitet und tragen weltweit mit ca. 6 GW installierter Leistung einen geringen Anteil von <0,01 % zur Deckung des weltweiten Primärenergiebedarfs bei [25]. Perspektivisch können solarthermische Kraftwerke durch die Erzeugung von Strom, Hochtemperaturprozesswärme und synthetischen Kraftstoffen einen bedeutsamen Anteil zur klimaneutralen Umstrukturierung der Energieversorgung beitragen [26]. Praktische Anwendungen im Kilowatt- bis Megawatt-Bereich sind weltweit in diversen Projekten bereits umgesetzt und werden derzeit weiterentwickelt [26–28]. Die Solarthermie gehört zur Gruppe der regenerativen Energiesysteme und ermöglicht die technische Nutzung von Solarstrahlung durch die Umwandlung in Prozesswärme. Solarthermische Kraftwerke (engl.: CSP plants = Concentrating Solar Power plants), nutzen das Prinzip der konzentrierten Solarstrahlung. Zur Strahlungskonzentration werden Kollektoren genutzt, mit denen durch die Erhöhung der Strahlungs- bzw. Energiedichte hohe Temperaturen erzeugt werden, die u.a. zur Durchführung thermochemischer Kreisprozesse erforderlich sind. Zur Konzentration der Solarstrahlung werden linienfokussierende und punktfokussierende Systeme in verschiedenen Ausführungen eingesetzt, die im Folgenden erläutert werden.

2.1.1 Linienfokussierende Systeme

Bei linienfokussierenden Systemen wird zwischen Parabolrinnen-Kollektoren und Linear-Fresnel-Kollektoren unterschieden. Es werden Konzentrationsfaktoren von 15 bis 100 und Temperaturen von 400 °C bis 500 °C erreicht. Aktuelle Systeme werden vorwiegend zur Bereitstellung von Prozesswärme, als thermische Speicher und zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt. Die erreichbaren Temperaturen linienfokussierender Systeme sind zur Durchführung thermochemischer Kreisprozesse zu gering und können lediglich unterstützend zur Vorwärmung oder Dampferzeugung verwendet werden [26, 29].

Parabolrinnenkraftwerke – Parabolrinnensysteme stellen derzeit den größten Marktanteil solarthermischer Kraftwerke dar. Der Aufbau und die Funktion eines Parabolrinnenkraftwerks sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Bei dieser Technologie wird die direkte Solarstrahlung mittels parabolisch geformter Spiegelrinnen auf einen in der Brennlinie verlaufenden Absorber reflektiert. Der Absorber ist als selektiv beschichtetes Rohr ausgeführt, welches die Solarstrahlung absorbiert und gleichzeitig die Abstrahlung von Wärme mindert. Die absorbierte Solarstrahlung wird in Wärme umgesetzt und an ein zirkulierendes Wärmeträgermedium aus Wasser oder Thermoöl abgegeben. Parabolrinnen werden mit bis zu 200 Meter Länge und 7 Meter Breite ausgeführt. Die Kollektoren werden über den Tagesverlauf einachsrig nachgeführt, wodurch in Abhängigkeit des Standortes 40 bis 70 % der einfallenden Direktstrahlung als technisch nutzbare Wärme umgewandelt werden kann [26, 30].

Fresnel-Kollektor-Anlagen – Das Funktionsprinzip von Linear-Fresnel-Kollektor Anlagen ist vergleichbar zu Parabolrinnensystemen, der Aufbau und das Funktionsprinzip sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Hierbei ist der Konzentrator als Langstrecke aus horizontal angeordneten konkav gewölbten Hohlspiegelfacetten ausgeführt. Die Solarstrahlung wird zunächst vom Hohlspiegel auf einen Sekundärreflektor und anschließend auf das Absorberrohr konzentriert. Nachteile der Linear-Fresnel-Systeme im Vergleich zur Parabolrinne ist der geringere optische Wirkungsgrad aufgrund der zweistufigen Konzentration und erhöhte Verluste durch Blockung und Abschattung der Kollektoren, wodurch über den Tagesverlauf 30 bis 60 % der verfügbaren Direktstrahlung genutzt werden kann [26, 29].

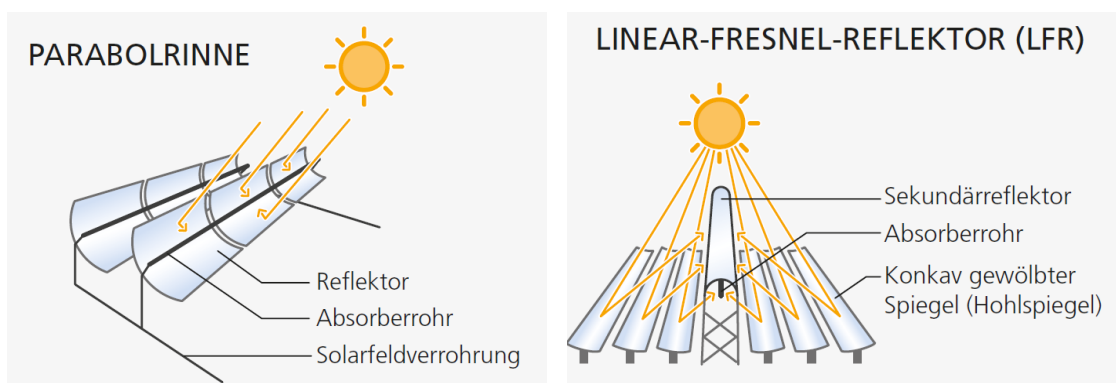


Abbildung 2-1: Aufbau und Funktion linienfokussierender Solarsysteme; Links: Parabolrinne; Rechts: Linear-Fresnel-Reflektor [26]

2.1.2 Punktfokussierende Systeme

Punktfokussierende Systeme werden entweder mit Spiegelkollektoren, auch Heliostaten genannt, oder mit Parabol-Konzentratoren ausgeführt. Um die direkte Solarstrahlung in einem Brennpunkt zu konzentrieren, werden die Kollektoren zweiachsig nachgeführt, wodurch Konzentrationsfaktoren von 500 bis 5000 ermöglicht werden.

Parabol-Konzentrator – Mit Parabol-Konzentratoren werden Konzentrationsfaktoren von bis zu 5000 und Temperaturen von über 3000 °C erreicht. Der schematische Aufbau und das Funktionsprinzip sind in Abbildung 2-2 dargestellt. Der Parabolspiegel wird zweiachsig der Sonne nachgeführt. Der Empfänger (engl.: Receiver) wird aufgrund der Brennweite mit geringem Abstand zentral vor dem Spiegel installiert. Parabol-Konzentratoren lassen sich aktuell technisch bedingt lediglich in kleinen Ausführungen mit einem Durchmesser von bis zu 25 Metern herstellen. Eine typische Anwendung ist die Ausführung als Dish-Stirling-System zur dezentralen Erzeugung elektrischer Energie mit einer Leistung von bis zu 10 kW [29, 30]. Diese Systeme sind für den großtechnischen Einsatz thermochemischer Kreisprozesse aufgrund der kleinen Bauform, der beweglichen Teile und der festen Lage zwischen Konzentrator und Receiver nicht geeignet.

Solarturmkraftwerke – Solarturmkraftwerke werden als großtechnische Anlagen ausgeführt und betrieben [28]. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Heliostatenfeld und einem Solarturm. Der schematische Aufbau und das Funktionsprinzip eines Solarturmkraftwerks sind in Abbildung 2-2 dargestellt. Die Heliostaten sind in Stückzahlen von bis zu mehreren 1000 als Halbfeld oder Rundfeld um den zentral positionierten Turm angeordnet. Mit den Heliostaten wird die direkte Solarstrahlung punktuell auf einen Receiver fokussiert, der auf dem Turm angebracht ist. Am Receiver wird die reflektierte Solarenergie absorbiert und in thermische Energie umgewandelt. Dabei lassen sich auch bei hochskalierten Feldern im Gigawatt- bis Megawatt-Bereich Konzentrationsfaktoren von 500 bis 1000 und Temperaturen von über 1500 °C erreichen [31].

Solarturmkraftwerke sind sehr gut zur Durchführung des thermochemischen Kreisprozesses geeignet, dessen Funktionsprinzip in Kapitel 2.2.2 erläutert wird. Durch ausreichend dimensionierte Heliostatenfelder kann genügend Solarleistung zum Betrieb großskaliger Reaktoren zur Verfügung gestellt werden. Mit der modularen Ansteuerung einzelner Heliostaten können gezielte Temperaturniveaus erzeugt werden, sowie Schwankungen durch fluktuierende Solarstrahlung ausgeglichen werden.

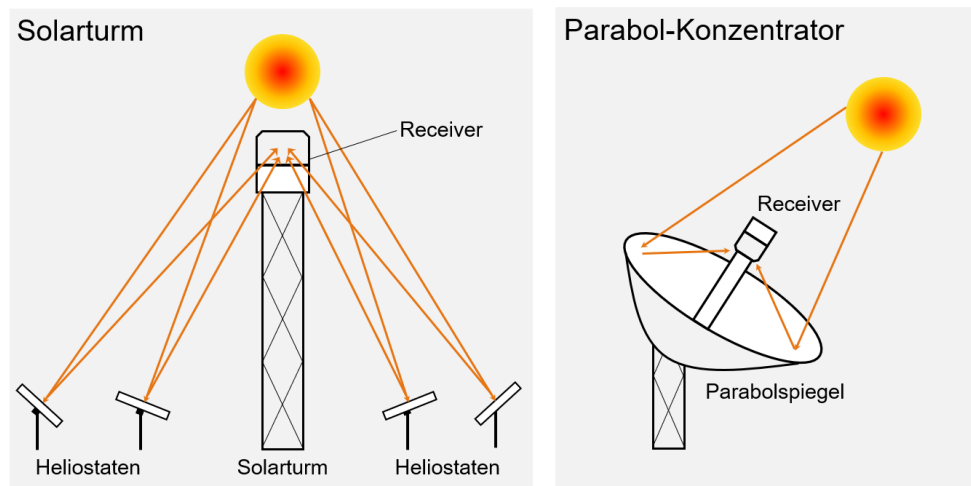


Abbildung 2-2: Aufbau und Funktionsprinzip punktfokussierender Systeme; Links: Solarturm-Kraftwerk, Rechts: Parabol-Konzentrator

Aufgrund der hohen technischen Anforderungen in Bezug auf Lebensdauer, optische Qualität und Zuverlässigkeit, macht das Heliostatenfeld einen Großteil der Anlagen-Investitionskosten aus. Zur Senkung der Herstellungskosten besteht aktueller Forschungsbedarf bei der Weiterentwicklung der Komponenten, Optimierung des Felddesigns und der Weiterentwicklung von Zielpunktstrategien [32–36]. Aktuell dominieren facettierte Glas-Metall-Heliostaten den Markt, welche üblicherweise in kleineren Bauformen von bis zu 7 m² ausgeführt sind [26]. Tendenziell wird von einer Kostensenkung von 40 % mit hochskalierten Bauformen von bis zu 200 m² ausgegangen [37].

Verluste – Beim Betrieb von Solarturm-Kraftwerken treten eine Reihe von natürlich und technisch bedingten Verlusten auf. Bei konzentrierenden Solarsystemen kann lediglich die senkrecht einfallende Strahlung auf die Spiegelfläche genutzt werden, wodurch die reflektierte Strahlung proportional im Verhältnis zur effektiv nutzbaren Spiegelfläche steht. Der daraus resultierende Kosinus-Verlust trägt durchschnittlich mit jährlich ca. 23,4 % den größten Anteil zu den Feldverlusten bei [34, 37]. Um die Verluste zu verringern, sollten die Heliostaten auf der Nordhalbkugel nördlich vom Turm (Nordfeld), und auf der Südhalbkugel südlich vom Turm (Südfeld) angeordnet werden. Weitere optische Verluste entstehen durch die Aufweitung der reflektierten Solarstrahlung am Spiegel, wodurch ein gewisser Anteil an Fehlstrahlung (engl.: Spillage) nicht auf den Receiver trifft. Der Effekt der Fehlstrahlung ist vom Konzentrationsfaktor der verwendeten Heliostaten und von atmosphärischen Streuungseffekten abhängig [30]. Optische und materialspezifische Defekte auf den Spiegeln können durch die Beeinträchtigung der optischen Güte zu einer weiteren Reduzierung der übertragbaren Leistung führen [29].

2.2 Solare Wasserstoffherzeugung

Zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen existieren unterschiedliche Verfahren, die sich in die Hauptkategorien Biomasse, Solarenergie, Windenergie, Wasserkraft und Geothermie aufgliedern. Eine Übersicht der wichtigsten Produktionspfade ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Die Nutzung von Solarenergie stellt aufgrund der hohen potenziellen Effizienzen einen vielversprechenden Produktionszweig dar, dessen Herstellungsverfahren im Folgenden näher beschrieben werden.

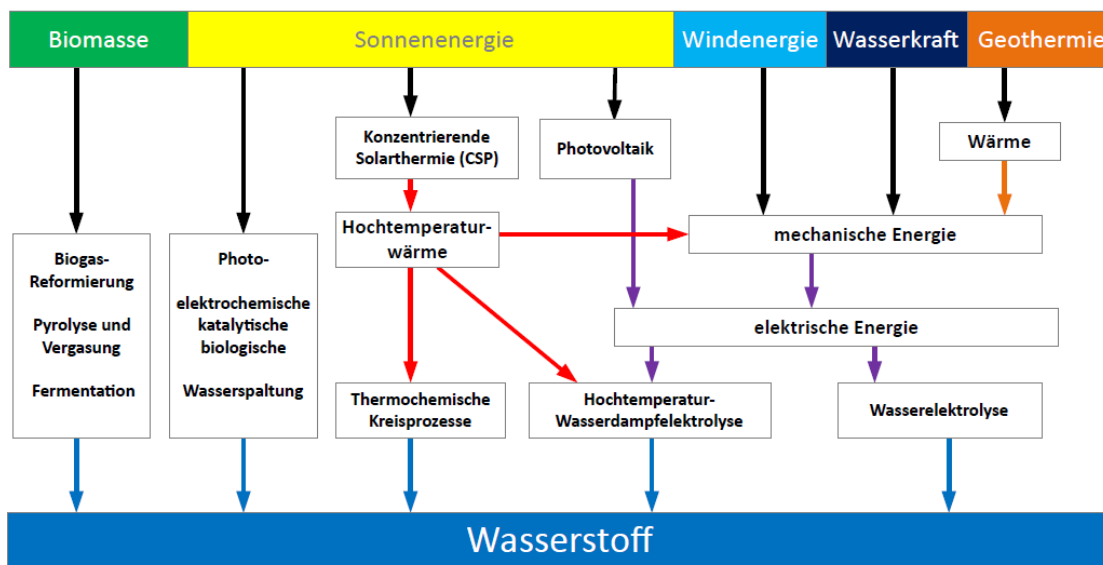


Abbildung 2-3: Produktionspfade zur regenerativen Wasserstoffherstellung [16]

Die direkte thermische Spaltung von Wasser in seine einzelnen Bestandteile – Wasserstoff und Sauerstoff – setzt Temperaturen von über 2500 °C voraus. Eine technisch wirtschaftliche Anwendung ist aufgrund der benötigten Temperatur und der Separation des Wasserstoffs als kritisch anzusehen. Die Elektrolyse von Wasser und thermochemische Kreisprozesse stellen potenziell effiziente Technologien zur regenerativen Wasserstoffherzeugung im industriellen Maßstab dar [16, 28, 38, 39]. Derzeit wird in Deutschland mit einem Gesamtmarktanteil von ca. 5 % der gesamten Wasserstoffproduktion ein Großteil des grünen Wasserstoffs mittels Elektrolyse in Verbindung mit Photovoltaik oder Windkraft hergestellt [16]. Ein zeitnahe Ausbau der Elektrolysekapazität im Rahmen einer internationalen regenerativen Wasserstoffstrategie ist geplant [6, 11, 13, 40]. Thermochemische Kreisprozesse haben aufgrund der geringen Anzahl von Prozessschritten einen potenziell höheren Wirkungsgrad und einen höheren Flächennutzungsgrad [16, 41]. Langfristig können thermochemische Kreisprozesse eine wichtige Rolle bei der regenerativen Wasserstoffproduktion übernehmen, dazu besteht weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

2.2.1 Wasserelektrolyse in Verbindung mit Photovoltaik

Photovoltaikzellen (PV-Zellen) wandeln Solarenergie in elektrische Energie und werden im industriellen Maßstab zur Energieversorgung eingesetzt. Die weltweit installierte Kapazität beläuft sich auf ca. 850 GW wodurch ca. 0,5 % des globalen Primärenergiebedarfs gedeckt werden [25]. Der Wirkungsgrad aktueller Zelltechnologie beläuft sich bei den etablierten monokristallinen Siliziumzellen auf ca. 18 % bis 24 % bei einem Technologie-Reifegrad (TRL) von 7 bis 9 [42]. Unter Berücksichtigung der Energieumwandlungskette mit zusätzlichen Peripheriekomponenten arbeiten aktuelle PV-Kraftwerke in mittleren Effizienzbereichen von 16 % bis 18 % [42]. Bei der Elektrolyse wird Wasser mit der Nutzung von elektrischer Energie in seine einzelnen Bestandteile gespalten. Zur regenerativen Wasserstofferzeugung wird das Elektrolyseverfahren häufig mit Solarenergie, Windenergie, Wasserkraft oder Geothermie kombiniert. Im Folgenden werden die perspektivisch wichtigsten Elektrolyseverfahren vorgestellt und deren Anlageneffizienzen in Kombination mit der gängigen PV-Zelltechnologie quantifiziert.

Prozessbeschreibung - Das Funktionsprinzip und die dazugehörigen Reaktionsgleichungen der alkalischen Elektrolyse, der Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse und Hochtemperaturelektrolyse sind in Abbildung 2-4 dargestellt. Die Gesamtreaktion



ist bei allen Zelltypen identisch, es entsteht jeweils an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Die Separation der Produktgase wird durch die Verwendung gasundurchlässiger Trennschichten in Form von Membranen oder Diaphragmen zwischen Anode und Kathode gewährleistet.

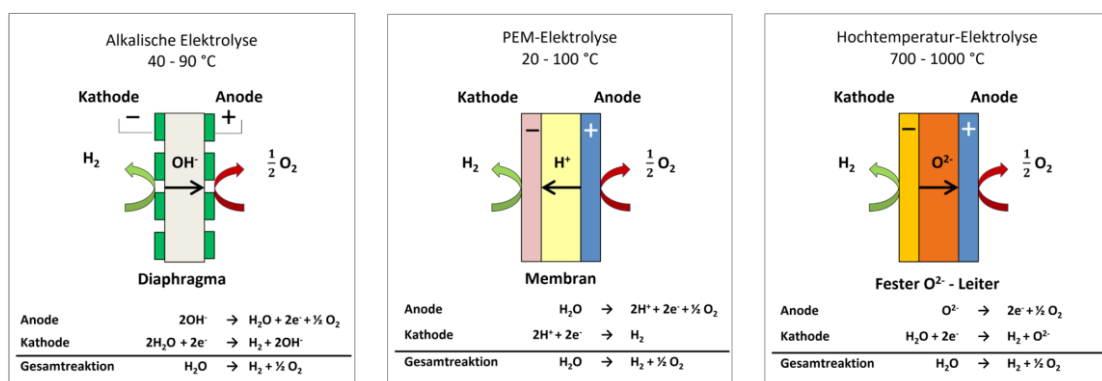


Abbildung 2-4: Funktionsprinzip wichtiger Elektrolyseverfahren; Links: Alkalischen Elektrolyse; Mitte: Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse; Rechts: Hochtemperaturelektrolyse [16]

Im Folgenden werden die Unterschiede der verschiedenen Verfahren näher erläutert.

Alkalische Elektrolyse (AEL) – Die AEL ist eine technisch ausgereifte und langjährig etablierte Technologie und wird im großtechnischen Maßstab eingesetzt. Dabei wird bei Temperaturen von 40 °C bis 90 °C flüssiges Wasser mit einem alkalischen Elektrolyten bei einer Zellenspannung von 1,23 Volt gespalten. Die Anlagenkapazitäten belaufen sich auf bis zu ca. 150 MW, die Effizienz großtechnischer Elektrolyseure liegt bei ca. 70 % bis 80 % [4]. In Kombination mit PV-Zellen lassen sich somit Anlageneffizienzen in einem Bereich von 11,2 % bis 14,4 % erreichen. Vorteile der AEL sind die geringen Investitionskosten und die lange Lebensdauer. Nachteile der AEL sind die träge Reaktion auf Laständerungen und die sinkende Gasreinheit im Teillastbereich, wodurch die Anbindung an PV-Anlagen zu ineffizienten Betriebszuständen führt [15, 16].

Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEMEL) – Die PEMEL ist eine junge Technologie und seit einigen Jahren als kommerzielle Anwendung verfügbar. Dabei wird bei Temperaturen von 20 °C bis 100 °C flüssiges Wasser mit einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) gespalten. Anlagen im industriellen Maßstab sind mit Nennleistungen im zweistelligen Megawatt-Bereich verfügbar, der Wirkungsgrad liegt in einen Bereich von 60 % bis 70 %. Aus der Kombination mit PV-Anlagen resultieren somit Gesamteffizienzen von 9,6 % bis 12,6 %. Die Vorteile der PEMEL zeichnen sich durch das dynamische Systemverhalten und die hohe Gasreinheit im Teillastbetrieb aus, wodurch sich der Zelltyp zur Kombination mit PV-Anlagen eignet [4, 16].

Hochtemperaturelektrolyse (HTEL) – Die HTEL befindet sich derzeit in der Entwicklungsphase, der praktische Einsatz beschränkt sich bislang auf Pilotanlagen. Bei der HTEL wird bei hohen Betriebstemperaturen von 700 °C bis 1000 °C Wasserdampf gespalten, wobei sich bei steigender Temperatur die erforderliche Zellspannung verringert. Perspektivisch können Effizienzen von 80 % bis 90 % erreicht werden. In Kombination mit PV-Anlagen liegt die potenzielle Anlageneffizienz somit in einem Bereich von 12,8 % bis 16,2 %. Ein weiterer Vorteil ist die Anwendung als Co-Elektrolyse zur direkten Erzeugung von Synthesegas, welches anschließend in gängigen Verfahren wie dem Fischer-Tropsch-Prozess zu Kohlenwasserstoff umgesetzt werden kann [4, 15, 16].

Wasserstoffgestehungskosten mit Elektrolyseverfahren – Neben den Investitions- und Betriebskosten haben die jährlichen Volllaststunden einen starken Einfluss auf die Wasserstoffgestehungskosten. In Kombination mit gängiger PV-Technologie belaufen sich die Herstellungskosten bei ca. 1500 bis 2250 Volllaststunden auf einen Bereich von ca. 3,50 bis 5,50 €/kg H₂. Mit einer Kombination aus Elektrolyse und PV/CSP Hybridanlagen lassen sich die Volllaststunden auf ca. 5700 bis 8100 erhöhen wodurch

perspektivisch Wasserstoffgestehungskosten von ca. 2,50 bis 3,80 €/kg H₂ realisiert werden können [16].

2.2.2 Thermochemischer Kreisprozess mit Metalloxiden

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung und Weiterentwicklung des zweistufigen thermochemischen Kreisprozesses mit Metalloxiden in Kombination mit solarer Hochtemperaturwärme, welcher in diesem Kapitel im Detail erläutert wird.

Aufgrund der geringen Anzahl von Prozessschritten liegt die theoretisch erreichbare Effizienz deutlich höher als bei konkurrierenden Verfahren wie der Elektrolyse von Wasser [16, 43]. Die theoretische erreichbare thermodynamische Effizienz liegt in einem Bereich von 50 % bis 60 % [17–23]. Unter Berücksichtigung der Anlagentechnik werden praktische Effizienzen von bis zu ca. 30 % als realistisch angesehen [16, 38, 44].

Die Machbarkeit eines geschlossenen Kreisprozesses mit der Nutzung konzentrierter Solarenergie konnte im Jahr 2004, im Rahmen des von der Europäischen Union geförderte Forschungsprojekt HYDROSOL erstmalig nachgewiesen werden. Eine kontinuierliche Wasserstofferzeugung über mehr als 50 Zyklen wurde im Jahr 2005 mit einer Pilotanlage demonstriert [41]. Seitdem wurden eine Reihe von verschiedenen Reaktorkonzepten entwickelt und getestet. Die maximale nachgewiesene Effizienz im praktischen Betrieb liegt aktuell bei ca. 5 % bei einem TRL von 5 bis 6 [24]. Eine kommerzielle industrielle Anwendung ist mit weiterem Forschungsbedarf auf den Gebieten des Anlagen- und Reaktordesigns, reaktive Materialien, Optimierung der Betriebsstrategie und technoökonomischen Analysen verbunden. Im Folgenden werden der Prozess der thermochemischen Wasserspaltung und die aktuellen Forschungsschwerpunkte näher erläutert.

Prozessbeschreibung – Beim zweistufigen thermochemischen Kreisprozesses wird einem metallischen Redox-Material zyklisch Sauerstoff entzogen und in einem weiteren Schritt wieder angereichert; die beiden Prozessschritte werden als Reduktion und Oxidation bezeichnet. Während des Prozesses nimmt das Material verschiedene Oxidationszustände an, wird jedoch selbst nicht verbraucht. Die erforderlichen Prozesstemperaturen sind vom eingesetzten reaktiven Material abhängig. Typische benötigte Temperaturbereiche liegen zwischen 800 °C bis 1500 °C und können mit punktkonzentrierenden Solarsystemen zur Verfügung gestellt werden, siehe Kapitel 2.1.2.

Eine schematische Übersicht des zweistufigen Kreisprozesses ist in Abbildung 2-5 illustriert. Die dazugehörigen Reaktionsgleichungen der beiden Prozessschritte sind in Gl. 2-2 für den Reduktionsschritt und in Gl. 2-3 für den Oxidationsschritt dargestellt.

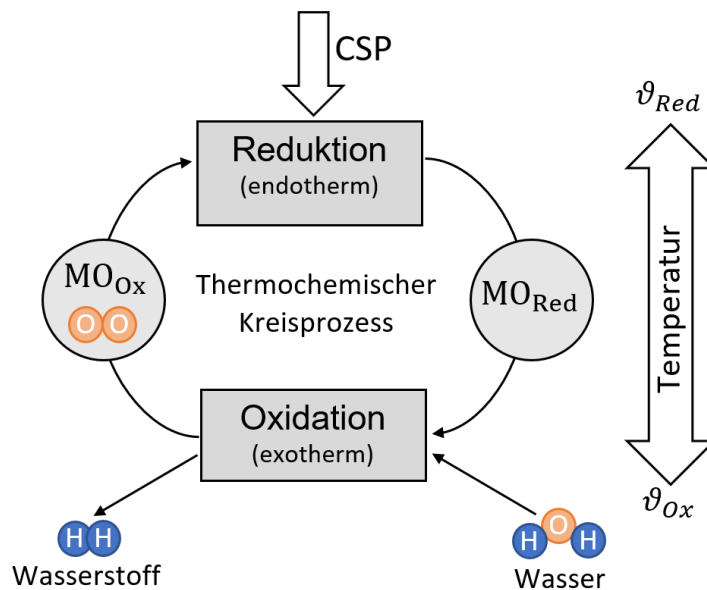
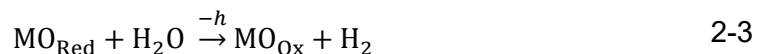


Abbildung 2-5: Zweistufiger solarbetriebener thermochemischer Metalloxid-Kreisprozess zur Wasserstoffherstellung mit den einzelnen Prozessschritten Reduktion und Oxidation [45]

Ausgehend vom oxidierten Zustand des Metalls (MO_{Ox}) wird zunächst der endotherme Reduktionsschritt durchgeführt, die dazugehörige Reaktionsgleichung ist in Gl. 2-2 dargestellt. Bei der Reduktion wird dem Metalloxid in einer sauerstoffarmen Umgebung und bei hohen Temperaturen ϑ_{Red} Sauerstoff entzogen. Es entstehen Sauerstoffleerstellen im Metalloxid; das Material befindet sich im reduzierten Zustand MO_{Red} . Der freigesetzte Sauerstoff wird abgeführt, um die Rekombination mit dem Metalloxid zu vermeiden.



Im exothermen Oxidationsschritt wird bei geringeren Temperaturen ϑ_{Ox} das vorher reduzierte Material (MO_{Red}) wieder oxidiert, die dazugehörige Reaktionsgleichung ist in Formel 2-3 dargestellt.



Dabei wird der Wasserdampf in seine einzelnen Bestandteile – Wasserstoff und Sauerstoff – gespalten. Das Metalloxid wird mit Sauerstoff angereichert und die Sauerstoffleerstellen werden wieder besetzt. Das Material befindet sich im oxidierten Zustand MO_{Ox} , womit der Kreisprozess geschlossen ist. Abschließend wird dem Prozess Wasserstoff als Produktgas entnommen. Nach der Durchführung des Oxidationsschrittes (Gl. 2-3) wird das Material in einem folgenden Reduktionsschritt (Gl. 2-2) wieder regeneriert, der reversible Kreisprozess kann erneut durchgeführt werden.

Die verwendeten Temperaturen der Prozessschritte sind vom verwendeten reaktiven Material und der Betriebsstrategie abhängig, welche als Gegenstand der aktuellen Forschungsschwerpunkte nachfolgend erläutert werden. Alternativ kann der Prozess zur Aufspaltung von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid verwendet werden [43].

Reaktordesign – Bei zweistufigen thermochemischen Kreisprozessen wird zwischen Systemen mit- und ohne Phasenübergang des Metalloxids unterschieden. Systeme mit Phasenübergang erscheinen thermodynamisch betrachtet vielversprechend, jedoch ist eine effiziente praktische Umsetzung als kritisch anzusehen [16, 43]. Reaktorkonzepte ohne Phasenübergang wurden in verschiedenen Größenordnungen entwickelt [20, 22, 43, 46, 47] und erfolgreich im Labor und unter realen Bedingungen getestet [48–51]. Dabei werden verstärkt die Konzepte des Festbett-Reaktors [24, 47, 52, 53], des Partikel-Bett-Reaktors [49, 54] und des Rotierenden-Partikel-Reaktors [20, 55] erforscht und weiterentwickelt. Weitere Konzepte mit der Nutzung von Wirbelschichtreaktoren [56] und Membranreaktoren [57] wurden ebenfalls erfolgreich getestet, haben jedoch aufgrund der geringen praktischen Effizienzen einen geringeren Stellenwert.

Das derzeit effizienteste Reaktorkonzept wurde im Jahr 2019 im 50 kW-Maßstab mit einem Festbett-Reaktor mit einem volumetrischen Metallschaum-Absorber aus Cerium-Oxid (CeO_2) mit einer Effizienz von ca. 5 % bei einem TRL von ca. 5 bis 6 demonstriert [16, 24, 58]. Mit einem Partikel-Bett-Reaktor mit der Verwendung mikroporöser CeO_2 -Partikel wurden vergleichbare praktische Effizienzen von ca. 4 % im kleinskaligen Maßstab demonstriert. Eine Hochskalierung des Systems wird als vielversprechend eingestuft [49]. Bei Reaktorkonzepten mit rotierenden Partikeln konnten bisher lediglich geringere Effizienzen von <1 % nachgewiesen werden [56]. Eine Feststoff-Wärmerückgewinnung (engl.: Solid-Solid Heat Recuperation) bietet theoretisch hohes Potenzial zur Effizienzsteigerung und befindet sich in der Entwicklung [55, 59].

Das reaktive Material wird häufig in Form von porösen Strukturen verwendet, deren geometrische Beschaffenheit ein wichtiges Kriterium für das Reaktordesign darstellt. Bei Festbettreaktoren ist die Verwendung von technisch hergestellten offenporigen Metallschäumen besonders attraktiv und wurde in zahlreichen Studien in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie das Stoff- und Wärmeübertragungsverhalten untersucht [43, 60–68]. Aufgrund des Fortschritts auf dem Gebiet der additiven Fertigung entstehen vielversprechende Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung mit der Verwendung optimierter Materialstrukturen [69].

Reaktive Materialien - Der dargestellte thermochemische Kreisprozess kann mit verschiedenen Metallen bzw. Metallverbindungen durchgeführt werden. Die technische Umsetzung und die potenzielle Effizienz sind maßgeblich vom reaktiven Material abhängig und somit ein entscheidendes Kriterium für die technologische Weiterentwicklung. Eine Übersicht vielversprechender Materialien wird im Folgenden näher erläutert.

Cerium-Oxid – CeO_2 hat sich aufgrund der positiven Eigenschaften wie der hohen Temperaturbeständigkeit, der hohen Zyklusfestigkeit, der stabilen Kristallstruktur, der hohen spezifischen Wasserstoffausbeute und der schnellen Reaktionskinetik als Benchmark-Material für die thermochemische Wasserspaltung etabliert [19, 43, 70–72]. Der typische Temperaturbereich liegt in einem technisch realisierbaren Bereich zwischen 800 °C bis 1500 °C. Die Kristallstruktur bleibt bei Normaldruck in hohen Temperaturbereichen bis zum Schmelzpunkt von 2400 °C über weite Bereiche des reduzierten Zustands stabil [70, 71]. Durch die Dotierung mit weiteren Materialien lassen sich die thermischen und reaktiven Eigenschaften gezielt anpassen, wodurch sich unter anderem der Temperaturbereich und die spezifische Sauerstoffabgabe modifizieren lassen. Verschiedene Verbindungen von CeO_2 mit Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf), Lanthan (La) und Samarium (Sm) wurden experimentell untersucht und werden derzeit weiter erforscht [73–78].

Ferrite – Mit der Verwendung von Ferriten lassen sich potenziell höhere spezifische Wasserstoffausbeuten erreichen als mit CeO_2 , jedoch ist die benötigte Reduktionstemperatur von Fe_3O_4 zu 3FeO von über 2000 °C als kritisch anzusehen. Diverse Studien zeigen, dass mit Materialmodifikationen aus Cobalt (Co), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Zink (Zn) und Zr die benötigte Temperatur verringert werden kann [79–81], es besteht jedoch weiterer Forschungsbedarf.

Perowskite – Perowskite gelten aufgrund der hohen Modifizierbarkeit und der Sauerstoffabgabe bei niedrigen Temperaturen als vielversprechende Materialien für die thermochemische Wasserspaltung. Mit verschiedenen Lanthan-Strontium-Metall-Verbindungen wurden geeignete Reduktionstemperaturen in einem Temperaturbereich von 800 °C bis 1150 °C ermittelt [82]. Mit verschiedenen Calcium-Strontium-Mangan-Verbindungen wurden bei niedrigen Temperaturen höhere Reduktionszustände erreicht als bei CeO_2 , jedoch ist die Wasserspaltung erst bei höheren Temperaturen möglich [83]. Die Nutzung von Perowskiten wird derzeit intensiv untersucht, zur technischen Anwendung besteht weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf [43].

Betriebsstrategie – Zusätzlich zu den konstruktiven Aspekten des Anlagendesigns hat die operative Betriebsstrategie einen starken Einfluss auf die Effizienz. Dabei wird in

Abhängigkeit der verwendeten Temperaturdifferenz der beiden Prozessschritte $\Delta\vartheta = \vartheta_{Red} - \vartheta_{Ox}$ zwischen drei Hauptkategorien unterschieden:

- Temperaturwechselbetrieb (engl.: Temperature Swing): $\Delta\vartheta \geq 150 \text{ °C}$,
- Nah-Isothermer Betrieb (engl.: Near-Isothermal): $\Delta\vartheta < 150 \text{ °C}$,
- Isothermer Betrieb (engl.: Isothermal): $\Delta\vartheta = 0 \text{ °C}$,

deren Vor- und Nachteile im Folgenden diskutiert werden.

Der Temperaturwechselbetrieb ermöglicht hohe Reduktions- und Oxidationszustände, wodurch die Menge des erzeugten Wasserstoffes pro Zyklus erhöht werden kann. Aufgrund des thermischen Managements des Reaktors ist diese Strategie üblicherweise mit langen Aufheiz- und Abkühlzeiten verbunden, wodurch bei steigendem Temperaturunterschied $\Delta\vartheta$ die Dauer der einzelnen Prozessschritte verlängert wird. Die Temperaturwechselstrategie wurde in einer Reihe von Studien als bevorzugte Betriebsweise identifiziert [23, 44, 53, 84, 85] sowie die höchste praktische Effizienz nachgewiesen [24].

Bei der isothermen Betriebsstrategie ist die Temperatur während beider Prozessschritte konstant, üblicherweise werden dabei möglichst hohe Temperaturen verwendet. Die Reaktion wird in diesem Fall durch den Unterschied des Sauerstoffpartialdrucks hervorgerufen, wodurch auch häufig die Bezeichnung Druckwechselbetrieb (engl.: Pressure Swing) verwendet wird. Aufgrund der konstanten Temperatur werden keine zyklischen Aufheiz- und Abkühlvorgänge benötigt. Im Vergleich zum Temperaturwechselbetrieb können die Prozessschritte in einem Bruchteil der Zeit durchgeführt werden. Dabei ist allerdings die Menge des erzeugten Wasserstoffs pro Zyklus geringer, da aufgrund des chemischen Gleichgewichts das reaktive Material bei zu niedrigen Temperaturen nur geringfügig reduziert wird und bei zu hohen Temperaturen nicht vollständig oxidiert wird. Dennoch wurden mit der isothermen Betriebsstrategie praktische Effizienzen von 4 %, vergleichbar zum Temperaturwechselbetrieb nachgewiesen [49]. Eine großtechnische effiziente Anwendung wird perspektivisch allerdings aufgrund der deutlich höheren Wasserdampfmenge zur Oxidation des reaktiven Materials und der daraus resultierenden Energie- und Stoffmengenbilanz als kritisch angesehen [23, 73, 84].

Die Nah-Isotherme Betriebsstrategie stellt einen Übergangsbereich zwischen dem Temperaturwechselbetrieb und der isothermen Betriebsweise dar, wodurch die Vorteile beider Strategien ausgenutzt werden können. Zum einen lassen sich aufgrund des geringen Temperaturunterschiedes die benötigten Aufheiz- und Abkühlzeiten im Vergleich zum Temperaturwechselbetrieb deutlich verkürzen. Zum anderen lassen sich im Vergleich

zum isothermen Betrieb höhere Reduktions- und Oxidationszustände erreichen, wodurch mehr Wasserstoff pro Zyklus hergestellt werden kann [86].

Wasserstoffgestehungskosten mit thermochemischen Kreisprozessen – Aktuelle techno-ökonomische Analysen für CeO_2 -basierte Anlagen prognostizieren Wasserstoffgestehungskosten von 6,68 bis 13,06 €/kg H_2 für Anlagen zur ausschließlichen Wasserstoffproduktion [39]. Mit der Verwendung von Hybrid-Anlagen zur zusätzlichen Erzeugung von elektrischer Energie aus Prozessabwärme werden Wasserstoffgestehungskosten von 1,96 bis 4,46 €/kg H_2 prognostiziert [38]. Es wird davon ausgegangen, dass der thermochemische Kreisprozess ab Effizienzen von 10 % bis 20 % kommerziell erfolgreich eingesetzt werden kann [16].

2.2.3 Schwefelkreisprozesse

Schwefelkreisprozesse stellen eine weitere attraktive Möglichkeit zur thermochemischen Wasserspaltung im großtechnischen Maßstab dar. Für eine potenzielle industrielle Anwendung beschäftigt sich die Forschung mit fundamentalen Fragestellungen wie der Entwicklung langlebiger Reaktoren, dem Umgang mit den stark korrosiven Stoffen und der Trennung der Reaktionsprodukte in den einzelnen Prozessschritten [87, 88]. Es stehen zwei Verfahren im Fokus, die im Folgenden näher erläutert werden.

Schwefelsäure-Iod-Verfahren (SIV) – Mit dem SIV sind thermodynamische Effizienzen von bis zu 47 % möglich [87], das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2-6 dargestellt. In drei Prozessschritten wird bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C mittels Hochtemperaturwärme Schwefelsäure gespalten. Das dabei entstehende Schwefeldioxid wird in der darauffolgenden Bunsenreaktion zur Erzeugung von Iodwasserstoff genutzt, welcher anschließend zu Wasserstoff zersetzt wird [16].

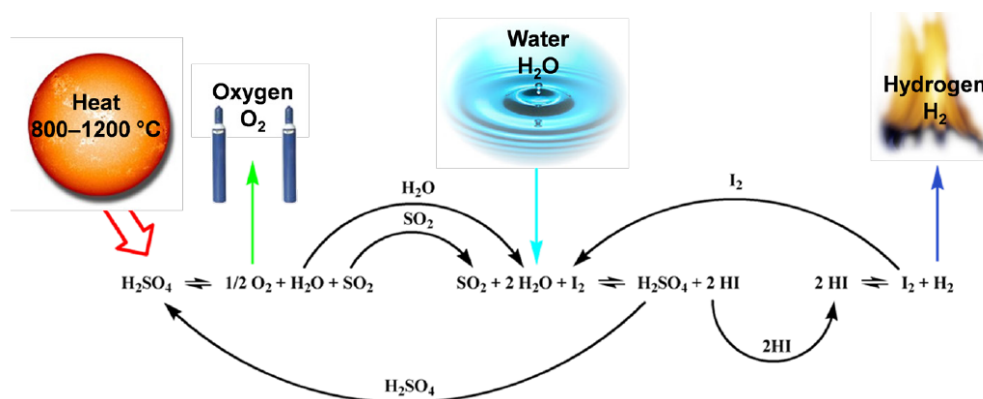


Abbildung 2-6: Schematisches Funktionsprinzip des Schwefelsäure-Iod-Verfahrens [16]

Schwefelsäure-Hybrid-Prozess (SDE) – Beim SDE, auch Westinghouse-Prozess genannt, liegt die theoretische thermodynamische Effizienz bei ca. 30 %. Dies ist zwar im

Vergleich zum SIV geringer, jedoch ist die prozesstechnische Umsetzung aufgrund der geringeren Anzahl von Prozessschritten deutlich einfacher. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Es kommt ein spezieller Elektrolyseur zum Einsatz, dem neben Wasser auch Schwefeldioxid zugeführt wird. Dadurch sinkt die theoretisch benötigte Zellspannung zur Wasserspaltung auf 0,17 Volt. Der Bedarf an elektrischer Energie liegt im Vergleich zur konventionellen alkalischen Elektrolyse auch bei pessimistischen Annahmen bei ca. 35 % [89]. Bei einer angestrebten thermischen Effizienz von 30 % wird perspektivisch von Wasserstoffgestehungskosten von 2 €/kg H₂ ausgegangen [16].

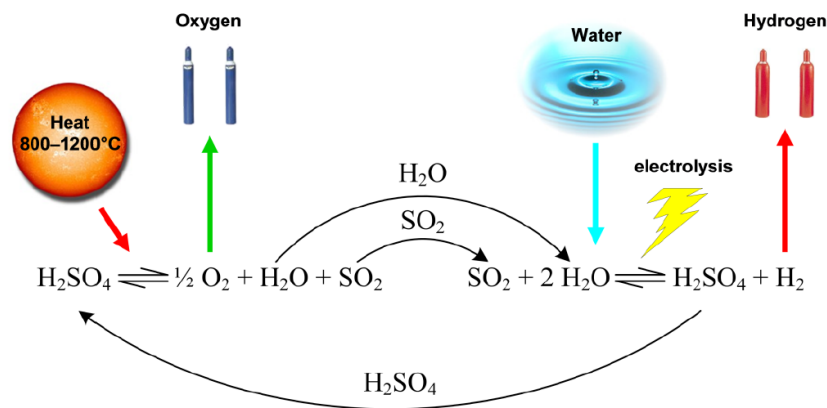


Abbildung 2-7: Schematisches Funktionsprinzip des Schwefel-Hybrid-Prozesses [16]

2.2.4 Solare Dampfreformierung

Das aktuell meistverbreitete Verfahren zur Wasserstoffherstellung ist die fossile Methan-Dampf-Reformierung. Die Herstellungskosten liegen bei 1 bis 2 €/kg H₂, die spezifischen Schadstoffemissionen liegen bei 12 kg CO₂/kg H₂ [5]. Bei der solaren Dampfreformierung wird ein Teil der Prozesswärme durch die Integration konzentrierender Solarsysteme in Kombination mit Luftpartikelrezeivern bei Temperaturbereichen von ca. 1000 °C zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zur konventionellen Methan-Dampf-Reformierung lassen sich mit der solaren Dampfreformierung bis zu 40 % der CO₂-Emissionen einsparen [90]. Aufgrund der aktuellen Preisentwicklung von Solarkomponenten wird davon ausgegangen, dass die Wasserstoffgestehungskosten der solaren Dampfreformierung nicht über den Kosten der konventionellen rein fossilen Methan-Dampf-Reformierung Wasserstoffs liegen [16].

2.2.5 Photoelektrochemische und photokatalytische Wasserspaltung

Weitere vielversprechende Möglichkeiten zur solaren Wasserstoffherzeugung sind die photoelektrochemische und photokatalytische Wasserspaltung. Die Verfahren basieren

auf dem Prinzip der direkten lichtinduzierten Wasserspaltung mit der Nutzung von Halbleitermaterialien [91], das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

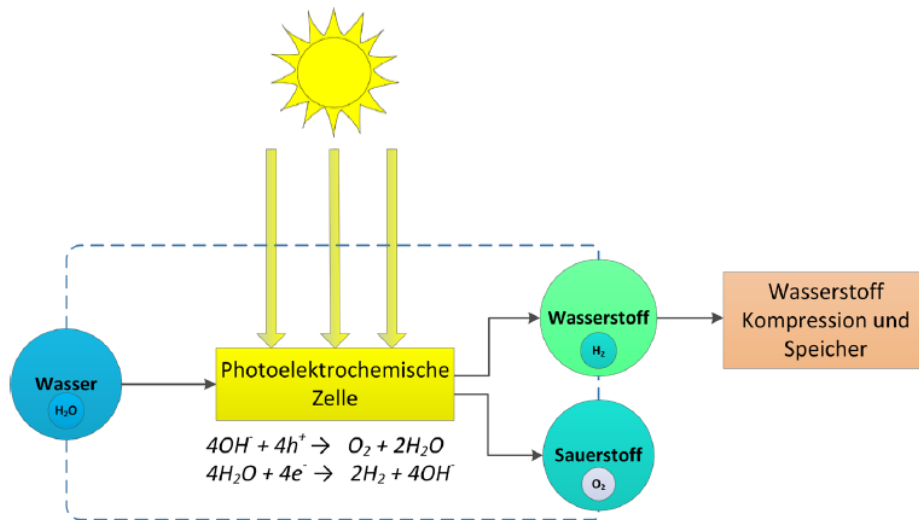


Abbildung 2-8: Funktionsprinzip der photoelektrochemischen Wasserspaltung [16]

Die praktische Umsetzung dieser Technologie befindet sich derzeit in der experimentellen Phase bei einem aktuellen TRL von 2 bis 4. In den vergangenen Jahren gab es bei der Weiterentwicklung aufgrund neuer Erkenntnisse in der Nanotechnologie vielversprechende Fortschritte. Mit kleinskaligen Pilotanlagen konnten stabile Betriebszustände und Rekordergebnisse von ca. 15 % nachgewiesen werden [92]. In einem weiteren Schritt soll die Machbarkeit hochskalierter Systeme praktisch erprobt werden. Weiterer signifikanter Forschungsbedarf besteht in der Entwicklung und Identifizierung langzeitgeeigneter Halbleitermaterialien [16].

2.2.6 Photobiologische Wasserspaltung

Die photobiologische Wasserspaltung basiert auf dem Effekt der Photosynthese und ist eine weitere vielversprechende Möglichkeit, Wasserstoff direkt aus Sonnenlicht zu produzieren. Bei dem Prozess wird Wasserstoff als Nebenprodukt beim Stoffwechsel von Mikroorganismen wie Cyanobakterien oder Grünalgen hergestellt [93, 94]. Der Vorteil ist die einfache verfahrenstechnische Umsetzbarkeit, da die Prozesse bei Umgebungsbedingungen ablaufen. Ein Nachteil ist die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Schwefelanteile, wodurch eine zusätzliche Gasreinigung erforderlich ist. Die theoretische Effizienz liegt bei 3 % bis 10 %, in der Praxis wurden bislang Effizienzen von ca. 1,5 % nachgewiesen [95]. Es wird davon ausgegangen, dass eine großtechnische Anwendung perspektivisch erst durch die biotechnologische Veränderung der eingesetzten Mikroorganismen möglich wird [16, 96].

3 Spezifische Grundlagen zur Modellbildung

In diesem Kapitel werden die physikalischen und technischen Grundlagen erläutert, die bei der Modellbildung und den darauffolgenden Analysen berücksichtigt werden. Das Simulationsmodell besteht aus drei gekoppelten physikalischen Domänen, in denen die Aspekte der Thermodynamik, der Fluidodynamik und der chemischen Reaktion im Einzelnen implementiert sind. In Kapitel 3.1 werden zunächst die natürlich- und technisch bedingten Aspekte zur Nutzung konzentrierter Solarstrahlung eingeführt. Daraufhin werden in Kapitel 3.2 die drei Hauptmechanismen der Wärmeübertragung erläutert, die sich maßgeblich auf das transiente thermische Verhalten des Reaktors auswirken. In Kapitel 3.3 werden die Aspekte der Fluidodynamik beschrieben, wobei insbesondere auf den Stofftransport idealer Gase und auf die Zusammenhänge in Bezug auf die Wärmeübertragung eingegangen wird. In Kapitel 3.4 werden ergänzend zu den Kapiteln 3.2 und 3.3 die spezifischen Eigenschaften der Wärmeübertragung und des Stofftransports in porösen Medien beschrieben, welche zur Modellierung des Absorbers genutzt werden. In Kapitel 3.5 werden thermochemische Grundlagen erläutert, die im direkten Zusammenhang mit der dynamischen Charakteristik der Wasserstofferzeugung stehen.

3.1 Solarstrahlung

Die Sonne emittiert mit einer Oberflächentemperatur von 5776 K elektromagnetische Strahlung zur Erde, die mit einer durchschnittlichen Strahlungsleistung von 1367 W/m^2 in die Erdatmosphäre eintrifft. Die technisch nutzbare Solarstrahlung von konzentrierenden Solarsystemen an der Erdoberfläche unterliegt räumlich, zeitlich und technisch bedingten Einflüssen, welche in diesem Kapitel näher erläutert werden.

Beim Durchqueren der Atmosphäre treten Streuungseffekte durch Rayleigh-Streuung und Mie-Streuung auf. Aufgrund dessen wird ein Teil der direkten Solarstrahlung DNI in W/m^2 in diffuse Solarstrahlung DHI in W/m^2 umgewandelt. Die resultierende globale Solarstrahlung GHI in W/m^2 setzt sich somit zusammen aus

$$GHI \approx DHI + DNI \cdot \cos(\phi_z), \quad 3-1$$

wobei der Zenit-Winkel ϕ_z den Winkel zwischen der Sonne und der Normalen der bestrahlten Fläche bei horizontaler Ausrichtung definiert [29]. Die verfügbare DNI an der Spiegelfläche eines Heliostaten ist vom Standort und der Ausrichtung des Solarfeldes sowie vom zeitlichen Verlauf des Sonnenstandes abhängig. Diese Aspekte sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant und werden daher nicht im Detail erläutert.

Für weiterführende Untersuchungen, wie einer techno-ökonomischen Analyse zur Bestimmung der Wasserstoffgestehungskosten an verschiedenen Standorten, wird der Algorithmus aus [97] verwendet. Mit dem Algorithmus wird die verfügbare DNI eines Heliostaten unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs des Sonnenstandes und der Ausrichtung des Solarfeldes an einem beliebigen geographischen Standort bestimmt.

Der abgegebene Wärmestrom bzw. die abgegebene thermische Leistung eines Heliostaten \dot{Q}_{Solar} in W ist definiert als

$$\dot{Q}_{Solar} = DNI_{Helio} \cdot r_{Helio} \cdot A_{Helio}, \quad 3-2$$

mit DNI_{Helio} als die verfügbare DNI an der Spiegelfläche des Heliostaten, r_{Helio} als der Reflexionsgrad und A_{Helio} als die Spiegelfläche des Heliostaten in m^2 [98].

3.2 Wärmeübertragung

Wärmeübertragung beschreibt den Transport thermischer Energie zwischen Festkörpern und/oder Fluiden aufgrund einer Temperaturdifferenz. Während des Wärmeaustauschs bildet sich ein instationäres Temperaturfeld aus, welches in Richtung des Temperaturgefälles gerichtet ist. Der thermische Zustand des solarbetriebenen Reaktors ist stark von den Wärmeübertragungs-Mechanismen der Wärmeleitung, Wärmeströmung und Wärmestrahlung abhängig, welche in diesem Kapitel im Einzelnen erläutert werden. Die resultierende Gesamtcharakteristik eines Systems kann durch die Überlagerung der einzelnen Mechanismen beschrieben werden [99].

3.2.1 Wärmeleitung

Zur Erwärmung eines Körpers um eine Temperaturdifferenz ΔT wird die Wärmemenge

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad 3-3$$

in J benötigt, wobei m die Masse in kg, c_p die spezifische Wärmekapazität in $J/(kg \cdot K)$ und ΔT die Temperaturdifferenz in K angibt. Während des instationären Zustands fließt der Wärmestrom \dot{Q} in W gemäß

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t} \quad 3-4$$

wobei t die Zeit in Sekunden angibt. Als Wärmeleitung, oder auch Konduktion, wird der Energietransport innerhalb eines Materials aufgrund eines Temperaturgradienten bezeichnet. Der Wärmestrom ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit κ in $W/(m \cdot K)$, der

Fläche und der Temperaturdifferenz über die charakteristische Länge d des Materials in m. Bei der eindimensionalen Wärmeleitung nach dem Fourierschen Gesetz ist der konduktive Wärmestrom

$$\dot{Q}_{Kond} = -\frac{\kappa}{d} \cdot A \cdot \Delta T \quad 3-5$$

in Richtung des Temperaturgefälles gerichtet. Zur Beschreibung der Wärmeleitung verschiedener geometrischer Anordnungen wie Schüttungen usw., können zusätzliche spezifische Formfaktoren aus der Literatur verwendet werden [100].

3.2.2 Wärmeströmung

Die Wärmeströmung, oder auch Konvektion, bezeichnet die Übertragung von Wärme aufgrund von Temperaturgradienten und Energietransport durch ein strömendes Fluid. Dabei wird zwischen freier und erzwungener Konvektion unterschieden. Freie Konvektion beschreibt den natürlichen hervorgerufenen Energieaustausch, wie z.B. aufgrund von Luftströmungen durch Dichteunterschiede. Die erzwungene Konvektion wird durch äußere Einwirkungen hervorgerufen, wie z.B. durch Druckunterschiede beim Verrichten von Pumparbeit.

Von technischer Bedeutung, insbesondere in Bezug auf die betrachtete Anlage, ist vor allem die Grenzschicht zwischen einem festen Material und einem strömenden Fluid, in dessen Bereich sich die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur des Fluids ändern. Aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Feststoff und Fluid findet in diesem Bereich ein Wärmetransport statt. Der konvektive Wärmestrom

$$\dot{Q}_{Konv} = \alpha \cdot A \cdot (T_S - T_F) \quad 3-6$$

lässt sich mithilfe des Wärmeübergangskoeffizienten α in $W/(m^2 \cdot K)$, der Oberfläche der Grenzschicht zwischen Feststoff und Fluid A in m^2 und des mittleren Temperaturunterschiedes zwischen der Fluidtemperatur T_F in K und der Materialtemperatur T_S in K beschreiben. Der Wärmeübergangskoeffizient α ist vom Temperaturprofil sowie vom Geschwindigkeitsprofil des Fluids abhängig. Die Zusammenhänge dieser Schnittstelle lassen sich nach der Ähnlichkeitstheorie mit Verwendung der dimensionslosen Kennzahlen Nußelt-Zahl (Nu), Reynolds-Zahl (Re) und Prandtl-Zahl (Pr) charakterisieren [99]. Dabei steht die Nußelt-Zahl gemäß

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\kappa} \quad 3-7$$

in direktem Zusammenhang mit dem Wärmeübergangskoeffizienten, wobei l die charakteristische Länge in m angibt. Die Allgemeine Beziehung zwischen Nußelt-Zahl, Reynolds-Zahl und Prandtl-Zahl ist definiert als [99]

$$Nu = f(Re, Pr), \quad 3-8$$

weitere Zusammenhänge der dimensionslosen Kennzahlen im Zusammenhang mit der Strömungscharakteristik werden in Kapitel 3.3 näher erläutert. Typische Kennzahlen für den Wärmeübergangskoeffizienten α liegen zwischen 1 bis 5 $W/(m^2 \cdot K)$ für freie Konvektion und 5 bis 30 $W/(m^2 \cdot K)$ für erzwungene Konvektion [100].

3.2.3 Wärmestrahlung

Als Wärmestrahlung wird im Allgemeinen der Energietransport durch elektromagnetische Wellen bezeichnet. In Abgrenzung zu den Mechanismen der Wärmeleitung und der Wärmeströmung benötigt die Wärmestrahlung kein Trägermedium. Die transportierte Energie elektromagnetischer Strahlung ist wellenlängenabhängig und findet hauptsächlich zwischen 0,1 bis 1000 μm statt.

Trifft die Wärmestrahlung auf die Oberfläche eines Körpers, wird diese entweder absorbiert, reflektiert, oder transmittiert. Die jeweiligen Anteile werden über den Absorptionsgrad a , den Reflexionsgrad r und den Transmissionsgrad τ ausgedrückt, es gilt

$$a + r + \tau = 1. \quad 3-9$$

Ein schwarzer Körper, oder auch schwarzer Strahler genannt, absorbiert und emittiert den gesamten Anteil der Energie und wird mit den idealisierten Eigenschaften $a = 1$ und $r = \tau = 0$ charakterisiert [99]. Um den spektralen Charakter der abgestrahlten Wärmestromdichte eines schwarzen Körpers zu beschreiben, wird das Planck'sche Strahlungsgesetz zur Ermittlung der spezifischen spektralen Ausstrahlung in W/m^2 gemäß

$$L_{M,0}(\lambda, T) = \frac{K_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{K_2}{\lambda \cdot T}\right) - 1 \right]} \quad 3-10$$

verwendet [99], wobei λ die Wellenlänge in m und K_1 und K_2 die Plank'schen Strahlungskonstanten in $W \cdot m^3$ und in $m \cdot K$ beschreiben. Die spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Körpers $L_{M,S}(T)$ in W/m^2 bei einer Temperatur T wird durch Integration der spektralen spezifischen Ausstrahlung gemäß

$$L_{M,S}(T) = \int_{\lambda} L_{M,0}(\lambda, T) d\lambda \quad 3-11$$

berechnet und wird folgend nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz vereinfacht zu

$$L_{M,S}(T) = \dot{q}_S = \sigma \cdot T^4, \quad 3-12$$

wobei \dot{q}_S die Wärmestromdichte in W/m^2 und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante in $W/(m^2 \cdot K^4)$ darstellen [99]. Bei einem grauen Strahler verringert sich die spezifische spektrale Ausstrahlung $L_{M,G}(T)$ in W/m^2 , bzw. die Wärmestromdichte \dot{q}_G in W/m^2 in Abhängigkeit des Emissionsgrades ϵ , zwischen den Eigenschaften idealer weißer und schwarzer Strahler in einem Wertebereich zwischen $0 < \epsilon \leq 1$ [99], es gilt

$$L_{M,G}(T) = \epsilon \cdot L_{M,S}(T) \text{ bzw. } \dot{q}_G = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4. \quad 3-13$$

Strahlungsaustausch zwischen mehreren Flächenelementen – Beim Strahlungsaustausch zwischen mehreren Flächenelementen, treten Wechselwirkungen in Abhängigkeit der optischen Materialeigenschaften und der geometrischen Verhältnisse auf. Ein Körper mit der Fläche A_1 emittiert den Wärmestrom in W gemäß

$$\dot{Q}_{Rad,\epsilon} = A_1 \cdot \epsilon \cdot \sigma \cdot T_1^4, \quad 3-14$$

mit der Temperatur des Körpers T_1 in K in die Umgebung. Gleichzeitig absorbiert das Flächenelement A_1 den eintreffenden Wärmestrom in W aus der Umgebung gemäß

$$\dot{Q}_{Rad,a} = A_1 \cdot a \cdot \sigma \cdot T_2^4, \quad 3-15$$

mit der Temperatur T_2 in K. Aufgrund der Netto-Strahlung ergibt sich für einen grauen Körper mit den Eigenschaften $a = \epsilon \leq 1$ der überlagerte Wärmestrom gemäß

$$\dot{Q}_{Rad} = \dot{Q}_{Rad,\epsilon} - \dot{Q}_{Rad,a} = A_1 \cdot \sigma \cdot (\epsilon \cdot T_1^4 - a \cdot T_2^4) \text{ [99]}. \quad 3-16$$

Die geometrischen Verhältnisse des Strahlungsaustausches zwischen zwei Flächenelementen mit beliebiger Position zueinander werden nach dem photometrischen Grundsatz definiert. Die Strahlungsleistung von einem Flächenelement dA_1 auf ein Flächenelement dA_2 ist abhängig von der ausgehenden Strahldichte, dem Abstand l in m und den Neigungswinkeln φ_{β_1} und φ_{β_2} der Elemente. Die geometrischen Verhältnisse des Strahlungsaustausches zweier Flächenelemente sind in Abbildung 3-1 dargestellt.

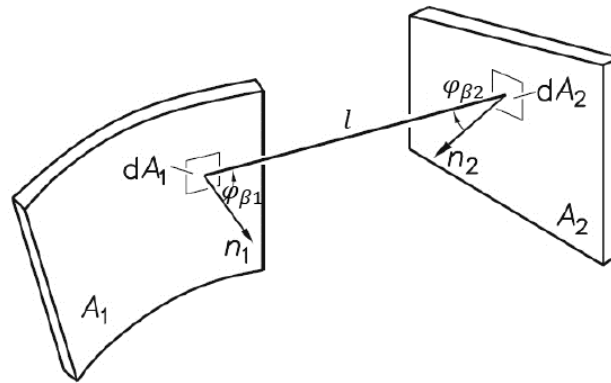


Abbildung 3-1: Geometrische Beziehung des diffusen Strahlungsaustausches zweier Flächenelemente [99]

Nach der Integration über beide Flächen wird der Sichtfaktor $F_{G,1,2}$ von Fläche A_1 zu Fläche A_2 definiert

$$F_{G,1,2} = \frac{\varphi_{12}}{\varphi_1} = \frac{1}{\pi A_1} \cdot \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \varphi_{\beta_1} \cdot \cos \varphi_{\beta_2}}{r^2} dA_1 dA_2, \quad 3-17$$

womit sämtliche geometrische Zusammenhänge berücksichtigt werden. Aufgrund der Reziprozitätsbeziehung

$$A_1 \cdot F_{G,1,2} = A_2 \cdot F_{G,2,1} \quad 3-18$$

gilt analog für Fläche A_2 zu Fläche A_1 die geometrische Beziehung

$$F_{G,2,1} = \frac{\varphi_{21}}{\varphi_2} = \frac{1}{\pi A_2} \cdot \int_{A_2} \int_{A_1} \frac{\cos \varphi_{\beta_1} \cdot \cos \varphi_{\beta_2}}{r^2} dA_1 dA_2. \quad 3-19$$

Umschließen eine beliebige Anzahl Flächenelemente einen geschlossenen Raum, folgt aus der Strahlungsbilanz einer Fläche i die Summationsregel für die Sichtfaktoren als

$$\sum_{j=1}^n F_{G,i,j} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad 3-20$$

Die Gesamtanzahl der Sichtfaktoren n_{FG} eines Systems aus n Flächen ist definiert als

$$n_{FG} = n_{dA}^2, \quad 3-21$$

mit n_{dA} als die Anzahl der berücksichtigten Flächenelemente. Mit Berücksichtigung der Reziprozitätsbeziehung und der Summationsregel lässt sich in Abhängigkeit der

geometrischen Verhältnisse eine Vielzahl an Sichtfaktoren eines Systems bestimmen, ohne jeden einzelnen Faktor durch die Doppelintegration zu berechnen [101, 102].

Strahlungsaustausch zwischen grauen Lambert-Strahlern – Nach dem Lambertschen-Kosinusetz ist die Strahldichte bzw. die Ausstrahlung eines grauen Körpers diffus, bzw. vollkommen gleichmäßig über den Raum verteilt. Die Bilanzierung der Wärmestrahlung eines Flächenelements i nach der Netto-Strahlungsmethode erfolgt anhand der ausgehenden und eingehenden Strahlungsanteile. Die Temperaturen und Wärmeströme in einem Hohlraum aus n Zonen können somit anhand der Netto-Strahlungsmethode basierend auf Gl. 3-16 ff. berechnet werden. Dazu wird das System in beliebig viele isotherme Flächenelemente aufgeteilt. Die Helligkeit H_i in W/m einer Fläche A_i ergibt sich aus der Summe der emittierten und reflektierten Strahlung gemäß

$$H_i = L_{M,i} + r_i \cdot L_{E,i} = L_{M,i} + (1 - \epsilon_i) \cdot L_{E,i}, \quad 3-22$$

mit $L_{E,i}$ als die Bestrahlungsstärke in W/m^2 und $L_{M,i}$ als die emittierte Strahlung in W/m^2 des Flächenelementes. Das resultierende Gesamtprofil der lokalen Wärmestrahlungsverteilung mit Berücksichtigung aller Flächenelemente kann durch die Lösung des Gleichungssystems aus Gl. 3-23 und Gl. 3-24 berechnet werden. Die Energiebilanz für ein Oberflächenelement i ist definiert als

$$\dot{Q}_{H,Rad,i} = A_i \cdot \epsilon_i / (1 - \epsilon_i) \cdot (\sigma \cdot T_i^4 - H_i), \quad 3-23$$

womit das Verhältnis aus emittierter und reflektierter Strahlung eines Flächenelements i unter Berücksichtigung der Helligkeit des Elements H_i beschrieben wird. Eine Verknüpfung der Reziprozitätsbeziehung 3-18 und der Summationsregel 3-20 liefert eine weitere Energiebilanz für die Fläche i , mit Berücksichtigung der Helligkeit der umgebenen Flächen H_j und der geometrischen Verhältnisse mit Einbezug der Sichtfaktoren $F_{G,i,j}$ des Gesamtsystems [101–103], es gilt

$$\dot{Q}_{H,Rad,H,i} = A_i \sum_{j=1}^n F_{G,i,j} (H_i - H_j). \quad 3-24$$

Die Zusammenhänge der Energiebilanz eines Flächenelementes i anhand der Netto-Strahlungsmethode sind in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt. Ist $\dot{Q}_{H,Rad,i}$ in der Gesamtbilanz positiv, wird Wärmestrahlung vom Element i aufgenommen.

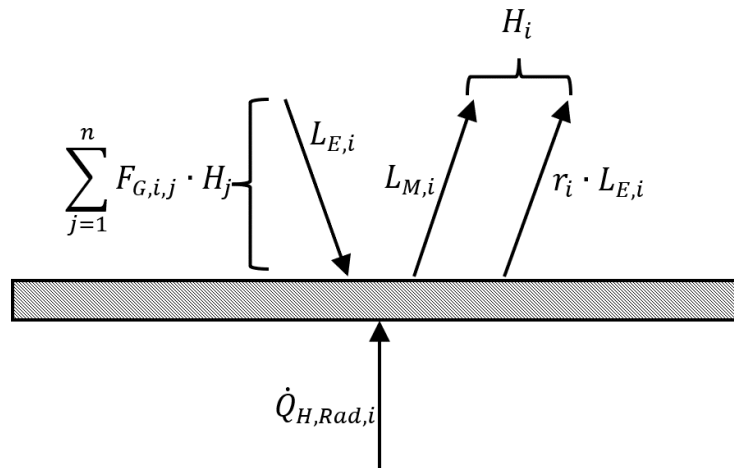


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Energiebilanz und Netto-Strahlungsmethode eines Flächenelements i [45]

Strahlungsaustausch mit teildurchlässigen Medien – Zur Bilanzierung teildurchlässiger Medien wird die Netto-Strahlungsmethode durch eine transmittierende Komponente erweitert. Dazu wird der Transmissionseffekt des teildurchlässigen Mediums w berücksichtigt und ein zusätzliches System als äußere Umgebung U definiert. Unter der Annahme eines grauen teildurchlässigen Körpers gilt $\epsilon = a = 1 - r - \tau$.

Analog zu Gl. 3-23 und Gl. 3-24 wird die Energiebilanz anhand der Netto-Strahlungsmethode für teildurchlässige Medien für ein Flächenelement i definiert als

$$\begin{aligned} \dot{q}_{H,Rad,i} - \epsilon_{w,i} \cdot \sigma \cdot T_i^4 + (1 - r_{w,i}) \cdot \dot{q}_{Rad,U,i} = \\ \frac{\epsilon_{w,i}}{r_{w,i}} \cdot [(1 - \tau_{w,i}) \cdot \sigma \cdot T^4 - H_i] + (1 - \tau_{w,i}) \cdot \frac{\tau_{w,i}}{r_{w,i}} \cdot \dot{q}_{U,i} \quad \text{und} \end{aligned} \quad 3-25$$

$$\dot{q}_{H,Rad,i} - \epsilon_{w,i} \cdot \sigma \cdot T_i^4 + (1 - r_{w,i}) \cdot \dot{q}_{Rad,U,i} = H_i - (1 - \tau_{w,i}) \sum_{j=1}^n H_j \cdot F_{G,i,j}, \quad 3-26$$

wobei die linke Seite der Formeln jeweils mit Termen zur Beschreibung des Wärmeaustausches zur Umgebung erweitert sind. Dabei repräsentiert $\dot{q}_{H,Rad,i}$ die Wärmestromdichte des Elements i in W/m^2 , $\epsilon_{w,i} \cdot \sigma \cdot T_i^4$ die emittierte Wärmestromdichte an die Umgebung und $(1 - r_{w,i}) \cdot \dot{q}_{Rad,U,i}$ beschreibt die Bestrahlungsstärke in W/m^2 , die aus der Umgebung auf das Flächenelement i trifft. Die rechte Seite der Gleichungen wurde jeweils um die transmittierende Komponente τ erweitert [104].

3.3 Fluiddynamik

Die Fluiddynamik beschreibt die Gesetzmäßigkeiten der Bewegungen und des Kräftegleichgewichtes von ruhenden und bewegten Fluiden. In diesem Zusammenhang sind die Eigenschaften idealer Gase, die Strömungsmechanik und damit verbundene Wärmeübergänge zwischen strömenden Fluiden und festen Materialien von großer Bedeutung, da diese das örtliche Temperaturprofil des Reaktors und die Energiebilanz der gesamten Anlage beeinflussen. Weiterführende spezifische Zusammenhänge des Wärme- und Stofftransports in porösen Medien werden in Kapitel 3.4 erläutert.

Ideale Gase – Die thermischen Eigenschaften eines Gases werden von der Geschwindigkeit der Moleküle und deren Stoßvorgängen bestimmt. Die mathematische Beschreibung eines Gases kann unter der Modellvorstellung eines realen Gases oder eines idealen Gases erfolgen. Das Modell des idealen Gases stellt eine Vereinfachung dar und lässt sich auf Systeme mit niedrigem Druck und hohen Temperaturen anwenden. Zur Einhaltung des Gültigkeitsbereichs müssen folgende Randbedingungen erfüllt sein:

- der tatsächliche Druck des Gases muss viel kleiner als der kritische Druck sein,
- die tatsächliche Temperatur des Gases muss oberhalb der Kondensationstemperatur liegen [105, 106],

welche beide auf den gegebenen Prozess zutreffen.

Die Modellvorstellung des idealen Gases folgt den Gesetzen von *Boyle*, *Charles* und dem *Avogadro*-Prinzip, woraus sich allgemeingültig die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase formulieren lässt. Es gilt

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad p \cdot V = m \cdot R_S \cdot T, \quad 3-27$$

wobei der Zusammenhang zwischen dem Druck p in bar, dem Volumen V in m^3 , der Temperatur, der universellen Gaskonstante $R = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ und der Stoffmenge n in mol, bzw. der spezifischen Gaskonstante R_S in $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ und der Masse m in kg formuliert ist [106]. Das Verhältnis von Stoffmenge und Masse ist als molare Masse als

$$M = \frac{m}{n} \quad 3-28$$

in kg/mol definiert.

Gasmischungen – Bei der Durchführung des gegebenen thermochemischen Kreisprozesses treten Mischungen aus mehreren Fluid- bzw. Gas-Spezies auf. Bei der Beschreibung anhand des idealen Gasmodells werden die Annahmen getroffen, dass einzelne Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht sind und nicht miteinander reagieren. Zur Bestimmung der resultierenden Gesamteigenschaften eines Gasgemisches, muss die Zusammensetzung der einzelnen Spezies bekannt sein. Die Zusammensetzung kann entweder mittels des Massenanteils oder des Stoffmengenanteils beschrieben werden.

Die Masse bzw. Stoffmenge einer Gasmischung aus einer Anzahl von j Spezies ist gleich der Summe der einzelnen Massen, bzw. der einzelnen Stoffmengen. Es gilt die Massenbilanz bzw. Stoffmengenbilanz gemäß

$$m = \sum_{i=1}^j m_i = m_1 + \dots + m_j, \quad n = \sum_{i=1}^j n_i = n_1 + \dots + n_j. \quad 3-29$$

Somit lassen sich die Massenanteile y und Stoffmengenanteile x der einzelnen Spezies angeben. Für eine Gesamtmischung bestehend aus j Spezies gilt

$$\sum_{i=1}^j y_i = y_1 + \dots + y_j = 1, \quad \sum_{i=1}^j x_i = x_1 + \dots + x_j = 1 \quad 3-30$$

und für den Anteil einer einzelnen Spezies i gilt das Verhältnis

$$y_i = \frac{m_i}{m}, \quad x_i = \frac{n_i}{n}. \quad 3-31$$

Befindet sich ein Gasgemisch innerhalb eines freien Volumens, herrscht im Gesamtsystem eine einheitliche Temperatur und ein übergeordneter Gesamtdruck p . Dabei besitzt jede Spezies eine eigene spezifische Gaskonstante $R_{S,i}$ und übt einen anteiligen Partialdruck p_i auf das Gesamtvolumen aus. Der Gesamtdruck p des Systems lässt sich nach dem Dalton'schen Gesetz als Summe der einzelnen Partialdrücke beschreiben und ist somit definiert als [105]

$$p = \sum_{i=1}^j p_i = p_1 + \dots + p_j. \quad 3-32$$

Der Partialdruck einer einzelnen Spezies entspricht dem Druck, den eine einzelne Spezies bei alleinigem Vorhandensein im Volumen ausüben würde. Für die Partialdrücke der einzelnen Spezies gilt analog zu den Gleichungen 3-27 bis 3-31 die Beziehung

$$p_i = \frac{m_i \cdot R_{S,i} \cdot T}{V} \quad 3-33$$

Die übergeordnete spezifische Gaskonstante des gesamten Systems resultiert aus den jeweiligen Gaskonstanten und den Massenanteilen der einzelnen Spezies

$$R_S = y_1 \cdot R_{S,1} + \dots + y_j \cdot R_{S,j} = \sum_{i=1}^j y_i \cdot R_{S,i} \quad 3-34$$

Die Zusammenhänge einer idealen Gasmischung in einem adiabaten System sind in Abbildung 3-3 beispielhaft anhand von drei Spezies dargestellt.

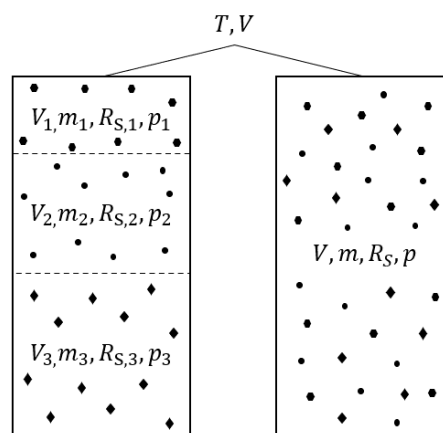


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung einer idealen Gasmischung aus drei Spezies

Wärme- und Stofftransport von Fluiden – In Ergänzung zu den Erläuterungen der Wärmeströmung in Kapitel 3.2.2 werden zunächst die dimensionslosen Kennzahlen Prandtl-Zahl, Reynolds-Zahl und Nußelt-Zahl eingeführt, welche eine Verknüpfung zwischen Geschwindigkeitsfeld und Temperaturfeld darstellen. Die Prandtl-Zahl Pr beschreibt das Verhältnis von Impulstransport aufgrund von Reibung und Wärmetransport infolge von Wärmeleitung und ist definiert als

$$Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\kappa}, \quad 3-35$$

wobei das Verhältnis abhängig von den Stoffeigenschaften der dynamischen Viskosität μ in $\text{Pa} \cdot \text{s}$, der spezifischen Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit des Fluids ist. Die Reynolds-Zahl Re beschreibt das Strömungsprofil als Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und ist definiert als

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot l}{\mu}, \quad 3-36$$

wobei der Strömungszustand abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u in m/s der charakteristischen Länge, sowie von den Stoffeigenschaften der Dichte ρ in kg/m³ und der dynamischen Viskosität ist.

Bei der Betrachtung von Strömungsprofilen wird zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden, da sich in den beiden Bereichen die Charakteristik der Wärmeübertragung und des Druckverlustes ändert. Der Übergangszustand der Strömungsform wird anhand der kritischen Reynoldszahl beschrieben. Allgemein gilt

- $Re < 2300$: Laminare Strömung,
- $2300 \leq Re \leq 10^4$: Übergangsbereich laminarer/ turbulenter Strömung,
- $Re > 10^4$: Voll ausgebildete turbulente Strömung,

wobei der Übergangsbereich bis hin zu einer voll ausgebildeten turbulenten Strömung in Abhängigkeit der gegebenen Rahmenbedingungen abweichen kann [100].

Mit der Nußelt-Zahl Nu wird der konvektive Wärmeübergang zwischen einer festen Oberfläche und einem strömenden Fluid beschrieben, siehe Gl. 3-7. Die Berechnung ist vom Fließverhalten sowie der Geometrie des durchströmten Körpers abhängig und wurde in zahlreichen empirischen Studien untersucht. Gängige Beschreibung für die Nußelt-Zahl einer laminaren Strömung Nu_{lam} ($Re < 2300$), im Übergangsbereich $Nu_{lam/tur}$ ($2300 \leq Re \leq 10^4$), und der voll ausgebildeten turbulenten Strömung Nu_{tur} ($Re > 10^4$), sind im Folgenden für die Geometrie eines zylindrischen Körpers dargestellt

$$Nu_{lam} = 3,66, \quad 3-37$$

$$Nu_{lam/tur} = \frac{(0,0308/8) \cdot 10^4 \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{0,0308/8} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_H}{l} \right)^{2/3} \right], \quad 3-38$$

$$Nu_{tur} = \frac{(\zeta/8) \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\zeta/8} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_H}{l} \right)^{2/3} \right], \quad 3-39$$

wobei der hydraulische Durchmesser d_H in m und der Widerstandsbeiwert ζ berücksichtigt werden [100]. Mathematische Zusammenhänge für weitere Geometrien wie z.B. Hohlzylinder und Schüttungen sind in der Literatur zu finden [100].

Bei der Beschreibung des betrachteten Systems wird der Energieerhaltungssatz

$$\frac{\partial U}{\partial p, c} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial T, c} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \Phi' + \Phi'' + \Phi_i \quad 3-40$$

als fundamentale Grundgleichung der Thermodynamik berücksichtigt. Dabei ist U die innere Energie des Fluids in J, der Term $\partial U/\partial p, c$ beschreibt die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Druck bei konstanter Temperatur und der Term $\partial U/\partial T, c$ die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur bei konstantem Druck. Die Variablen Φ' und Φ'' beschreiben den eintretenden und austretenden Energiefluss des Fluids in W und Φ_i beschreibt den Energiefluss externer Energiequellen bzw. Senken durch äußere Einflüsse wie z.B. Wärmeaustausch. Dabei werden eingehende Größen als positiv und austretende Größen als negativ bilanziert. Der Massenerhaltungssatz beschreibt den konstanten Massenstrom stationärer Strömungen und wird unter Berücksichtigung des Drucks und Temperatur als

$$\frac{\partial M}{\partial p, c} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial T, c} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{m}' + \dot{m}'' \quad 3-41$$

definiert. Dabei beschreibt der Term $\partial M/\partial p, c$ die partielle Ableitung der Fluidmasse nach dem Druck bei konstanter Temperatur und der Term $\partial M/\partial T, c$ beschreibt die partielle Ableitung der Fluidmasse nach der Temperatur bei konstantem Druck. Der eintretende Massenstrom \dot{m}' in kg/s in ein Element entspricht dem austretenden Massenstrom \dot{m}'' in kg/s des Elements, wobei eintretende Ströme positive und austretende Ströme negativ bilanziert werden. Weiterhin wird die Impulserhaltung definiert als

$$p' - p'' = \left(\frac{\dot{m}' + \dot{m}''}{A} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'} \right) + \Delta_{p, \zeta} \quad 3-42$$

wobei p' und p'' den Druck in bar, ρ' und ρ'' die Dichte in kg/m³ jeweils am Fluideintritt- und Austritt beschreiben und $\Delta_{p, \zeta}$ den zusätzlichen Druckverlust durch Reibung und Dissipation innerhalb des durchströmten Volumens. Der Druckverlust durch Reibung $\Delta_{p, \zeta}$ in bar lässt sich in Abhängigkeit vom Strömungszustand allgemeingültig für eine gerade Rohrleitung beschreiben mit

$$\Delta_{p, \zeta} = \zeta \cdot \frac{l}{d_H} \cdot \frac{u^2 \cdot \rho}{2}. \quad 3-43$$

Der Widerstandsbeiwert ζ wird in Abhängigkeit der Strömungsform definiert. Während der laminare Widerstandsbeiwert ζ_{lam} hauptsächlich von der Reynolds-Zahl abhängig ist, hängt der turbulente Widerstandsbeiwert ζ_{tur} zusätzlich von der mittleren Rauheit des durchströmten Mediums ab [45, 105].

3.4 Wärme- und Stofftransport poröser Medien

Poröse Materialstrukturen, in der Technik oft auch als “Schäume“ bezeichnet, lassen sich aufgrund der Wärme- und Stofftransporteigenschaften vorteilhaft in Hochtemperaturanwendungen nutzen. Mit der Verwendung von Metallschäumen lassen sich durch die Erhöhung der spezifischen Materialoberfläche u.a. der Wärmeübergang zwischen Fluid und Feststoff erhöhen und der Ablauf chemischer Reaktionen verbessern, die häufig bevorzugt an der Materialoberfläche ablaufen [60, 61, 107–109]. Am Beispiel der thermochemischen Wasserspaltung mit der Verwendung von CeO_2 -basierten Absorbentien, wurde für eine offenporige Materialstruktur eine vierfache Effizienzsteigerung im Vergleich zu einer mikroporösen Materialstruktur nachgewiesen [60]. Zur Charakterisierung des Wärme- und Stofftransports in porösen Medien werden verschiedene Eigenschaften wie z.B. das Strömungsprofil, die effektive Wärmeleitfähigkeit und der effektiver Wärmeübergangskoeffizient benötigt, die maßgeblich von der Materialstruktur abhängig sind [60, 61, 63, 64, 110]. Im Folgenden wird die theoretische Charakterisierung von Metallschäumen zur Modellierung des Absorbers im Detail erläutert. Dafür werden hauptsächlich empirisch ermittelte Beziehungen aus der Literatur verwendet, die oftmals für spezifische Anwendungsfälle gelten und zum Teil signifikant voneinander abweichen. Um eine hohe Genauigkeit zu gewährleisten, werden in dieser Arbeit ausschließlich empirische Beziehungen vergleichbarer Anwendungen und Materialstrukturen verwendet.

In Abbildung 3-4 ist das Modell einer offenporigen Materialstruktur und den charakteristischen geometrischen Parametern, Porendurchmesser d_p in m, Stegbreite d_s in m und Porendichte bzw. Zelligkeit n_{ppi} als Anzahl von Poren pro Längeneinheit in der Einheit “Poren pro Zoll“ (engl.: „Pores per Inch“ bzw. ppi) dargestellt. Bei technisch hergestellten Metallschäumen werden die Poren näherungsweise gleichmäßig verteilt, um homogene Bedingungen für den Wärme- und Stofftransport zu gewährleisten.

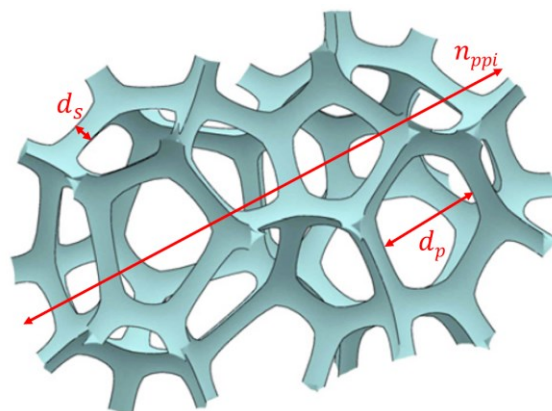


Abbildung 3-4: Modell einer offenporigen porösen Materialstruktur [Vgl. 62]

Die Porosität ε beschreibt den Anteil des spezifischen Hohlraums im Verhältnis zum Gesamtvolumen eines Körpers und ist definiert als

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V}, \quad 3-44$$

mit dem Porenvolumen V_p in m^3 und dem Gesamtvolumen der Materialstruktur V in m^3 .

Stofftransport – Unter der Annahme homogener Bedingungen, wird nach dem Reynold'schen Ähnlichkeitsgesetz das Strömungsprofil poröser Medien nach Gl. 3-36 als

$$Re_p = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\eta} \quad 3-45$$

definiert, indem der Porendurchmesser d_p als hydraulischer Durchmesser verwendet wird. In Abhängigkeit der geometrischen Eigenschaften und der Strömungsgeschwindigkeit kann es in porösen Medien zu einem erhöhten Druckabfall kommen. Der spezifische Druckverlust ∇p in Pa/m ist nach Darcy-Forchheimer definiert als

$$\nabla p = \frac{\mu}{K_{lam}} \cdot u_L + \frac{\rho_F}{K_{tur}} \cdot |u_L| \cdot u_L, \quad 3-46$$

mit K_{lam} in m^2 und K_{tur} in m als Permeabilitätskoeffizienten für laminare und turbulente Strömungsanteile, u_L als Leerrohrgeschwindigkeit in m/s und ρ_F als die Dichte des Fluids in kg/m^3 . Der erste laminare Term nach Darcy berücksichtigt geringe Strömungsgeschwindigkeiten mit hoher Genauigkeit. Mit der Erweiterung nach Forchheimer wird zusätzlich der turbulente Term berücksichtigt, wodurch hohe Strömungsgeschwindigkeiten und die damit verbundene Impulsänderung akkurat beschrieben wird [63, 64].

Wärmetransport – Zur Beschreibung des Wärmetransports in porösen Medien wird allgemeingültig, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, die Überlagerung von Wärmeleitung, Wärmerströmung und Wärmestrahlung berücksichtigt. Weiterhin hat die eintreffende Solarstrahlung auf die offenporige Materialstruktur des Absorbers aufgrund der Extinktion einen erheblichen Einfluss auf das Temperaturprofil innerhalb des Materials und wird deshalb ebenfalls berücksichtigt.

Wärmeleitung (Konduktion) - Allgemein lässt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit in porösen Medien als Überlagerung der Wärmeleitfähigkeit der fluiden und der festen Phase beschreiben. Für den Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit gilt allgemein

$$\kappa_{eff} = \varepsilon \cdot \kappa_{F,eff} + (1 - \varepsilon) \cdot \kappa_{S,eff}, \quad 3-47$$

mit $\kappa_{F,eff}$ als die effektive Wärmeleitfähigkeit der fluiden Phase und $\kappa_{S,eff}$ als die effektive Wärmeleitfähigkeit der festen Phase, jeweils in $W/(m \cdot K)$. In porösen Medien ist die effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials allerdings nicht identisch mit festen Strukturen, sondern wird maßgeblich durch die geometrischen Eigenschaften der Poren und Stege beeinflusst. Aufgrund typischer geringer Stegdicken im μm - bis mm - Bereich ist die Wärmeleitung poröser Materialstrukturen tendenziell geringer als in dichten Materialien. Es lässt sich jedoch ein Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit dichter und poröser Materialien ableiten, der in einer Reihe von Messungen nachgewiesen wurde [66, 111–113]. Aufgrund der unterschiedlichen Angaben der verwendeten Literatur wird der Zusammenhang in Kapitel 6.2 im Rahmen einer Unsicherheitsanalyse näher untersucht.

Wärmefluss (Konvektion) – In Abhängigkeit der geometrischen Materialeigenschaften wird in porösen Medien eine spezifische innere Oberfläche erzeugt, die um einige Größenordnungen höher liegen kann als die Mantelfläche eines Vollkörpers mit äquivalenten Abmessungen [60]. Aufgrund der somit deutlich größeren Kontaktfläche zwischen fluiden und fester Phase, lassen sich hohe Wärmeübertragungsraten realisieren. Der volumenbezogene konvektive Wärmestrom $\dot{q}_{Konv,p}$ in W/m^3 ist basierend auf Gl. 3-6 definiert als

$$\dot{q}_{Konv,p} = \alpha_p \cdot A_0 \cdot (T_F - T_S), \quad 3-48$$

mit α_p als der spezifische Wärmeübergangskoeffizient poröser Medien in $W/(m^2 \cdot K)$ an der inneren spezifischen Grenzfläche bzw. der Kontaktfläche zwischen fluiden und fester Phase und A_0 als die spezifische innere Oberfläche in m^{-1} [60, 63, 113]. Der Wärmeübergangskoeffizient an der spezifischen inneren Oberfläche wird unter der Annahme homogener Bedingungen basierend auf Gl. 3-7 definiert als

$$\alpha_p = Nu_p \cdot \frac{\kappa_F}{d_p}, \quad 3-49$$

wobei die modifizierte Nußelt-Zahl für poröse Medien Nu_p , der Porendurchmesser d_p als charakteristische Länge und κ_F als die Wärmeleitfähigkeit des Fluids in $W/(m \cdot K)$ verwendet wird. In [60] werden umfangreiche Untersuchungen zu den geometrischen Zusammenhängen und Wärmetransport in CeO_2 -basierten Metallschäumen für Solaranwendungen in einem Porositätsbereich von 0,45 bis 0,85 durchgeführt, welche für die Modellierung des genutzten Metallschaums in dieser Arbeit verwendet werden.

Wärmestrahlung – Aufgrund des Hohlraumvolumens der Poren kommt es zu weiteren Überlagerungseffekten durch Wärmestrahlung im Inneren des porösen Materials, wodurch die effektive Wärmeleitfähigkeit beeinflusst wird. Die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Wärmestrahlung innerhalb der Hohlräume κ_{Rad} in $W/(m \cdot K)$ wird anhand der Rosseland Diffusionsgleichung gemäß

$$\kappa_{Rad} = - \frac{16 \cdot \sigma \cdot \varpi^2 \cdot T_S^3}{3 \cdot \beta} \quad 3-50$$

approximiert [49]. Dabei ist ϖ der optische Brechungsindex [114] und β der Extinktionskoeffizient in m^{-1} , als Maß für die Intensitätsschwächung elektromagnetischer Wellen aufgrund von Streuung und Absorption in einem optisch teildurchlässigen Medium in Abhängigkeit der Weglänge [60].

Extinktion – Bei der Anwendung im solarthermischen Reaktor wird der poröse Absorber mit konzentrierter Solarstrahlung bestrahlt. Aufgrund der Extinktion dringt ein Teil der Strahlung in die poröse Materialstruktur ein und verliert bei fortschreitender Weglänge stetig an Intensität. Die Abschwächung der eindringenden solaren Strahlung wird nach dem Beer-Lambert Gesetz definiert als

$$L_{E,solar}(z) = L_{E,solar,z_0} \cdot e^{-\beta \cdot z}, \quad 3-51$$

wobei $L_{E,solar}(z)$ die Bestrahlungsstärke nach der Weglänge z , $L_{E,solar,z_0}$ die Bestrahlungsstärke an der Materialoberfläche, β den Extinktionskoeffizienten und z die Weglänge bzw. Eindringtiefe der Strahlung im Inneren des porösen Mediums in m beschreibt.

Energietransport – Zur Beschreibung des überlagerten Energietransports in porösen Medien werden im Allgemeinen zwei verschiedene Modellvorstellungen herangezogen. Die Modellvorstellung eines lokalen thermischen Gleichgewichtes (engl.: Local Thermal Equilibrium – LTE) geht von einer identischen Temperatur der fluiden und festen Phase in einem diskreten lokalen Element aus. Die Modellvorstellung eines lokalen thermischen Ungleichgewichtes (engl.: Local Thermal Non-Equilibrium - LTNE) berücksichtigt verschiedene Temperaturen der fluiden und festen Phase innerhalb eines diskreten Volumenelementes. Der Vorteil des LTE liegt in der einfachen Umsetzung und geringeren Rechenaufwand für rechnergestützte Simulationen. Für die Simulation von Hochtemperatur- und Solaranwendungen wird aufgrund der höheren Genauigkeit jedoch der Ansatz nach LTNE-Definition empfohlen [63, 107, 110, 113] und deshalb in dieser Arbeit verwendet; dieser ist allerdings mit höherem Rechenaufwand verbunden.

Der Energietransport unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Aspekte wird daher als Zwei-Gleichungs-Modell anhand der LTNE-Definition anhand der Gleichungen 3-52 und 3-53 definiert, in denen der volumenbezogene konvektive Wärmehaustausch $\dot{q}_{konv,p}$ anhand Gl. 3-48 als Koppelterm zwischen fluider und fester Phase verwendet wird. Die volumenbezogene Energieerhaltung der festen Phase ist definiert als

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_S \cdot c_{p,S,eff} \cdot \frac{\partial T_S}{\partial t} = \nabla((\kappa_{S,eff} + \kappa_{Rad}) \cdot \nabla T_S) + \dot{q}_{konv,p}, \quad 3-52$$

wobei der Term auf der linken Seite der Gleichung die Enthalpie der festen Phase in Abhängigkeit der Temperaturänderung pro Zeit mit $c_{p,S,eff}$ als die effektive spezifische Wärmekapazität des festen Materials in J/(kg · K) beschreibt. Auf der rechten Seite der Gleichung werden die Effekte des Wärmetransports durch die Wärmeleitung im Material mit $\kappa_{S,eff}$ und Strahlung innerhalb der Poren mit κ_{Rad} , sowie der konvektive Wärmeaustausch zwischen fluider und solider Phase anhand $\dot{q}_{konv,p}$ berücksichtigt. Die volumenbezogene Energieerhaltung der fluiden Phase wird definiert als

$$\varepsilon \cdot \rho_F \cdot c_{p,F} \cdot \frac{\partial T_F}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \cdot \rho_F \cdot c_{p,F} \cdot u \cdot T_F) = \nabla(\kappa_F \cdot \nabla T_F) + \dot{q}_{konv,p}, \quad 3-53$$

mit Berücksichtigung der Totalenthalpie auf der linken Seite, sowie der Wärmeleitung des Fluids anhand $\nabla(\kappa_F \cdot \nabla T_F)$ und dem konvektiven Wärmeaustausch zwischen Fluid und Material anhand $\dot{q}_{konv,p}$ auf der rechten Seite der Gleichung.

3.5 Chemische Grundlagen

Der dynamische Verlauf der Reaktionsrate während des thermochemischen Kreisprozesses ist vom thermodynamischen Zustand des Systems und der Reaktionskinetik des reaktiven Materials abhängig. Die chemische Thermodynamik beschreibt den möglichen Ablauf einer chemischen Reaktion und wird häufig zur statischen Systemanalyse verwendet [71, 75]. Anhand der Reaktionskinetik wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des thermodynamischen Zustandes und der reaktiven Materialeigenschaften charakterisiert, wodurch dynamische Systemanalysen möglich sind [86, 109]. Zur dynamischen Modellierung der Reaktionsabläufe im thermochemischen Reaktor werden beide o.g. Einflussbereiche berücksichtigt und im Folgenden näher beschrieben.

Beim thermochemischen Kreisprozess handelt sich um eine Redoxreaktion gemäß



wobei der Reduktions- und Oxidationsprozess entgegengesetzt ablaufen und das gebildete Produkt wieder zum Reaktant zurück reagieren kann. Das chemische Potential gibt den möglichen Ablauf und die Richtung einer Reaktion an und wird mit der Gleichgewichtskonstante K_{GG} beschrieben. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$K_{GG} = \prod_i Akt_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p}\right)^{v_i}, \quad 3-55$$

wobei Akt_i die Aktivität und v_i die stöchiometrischen Koeffizienten einer Komponente i beschreibt. Ferner kann für ideale Gase nach dem Gesetz von Dalton anhand Gl. 3-32 die Gleichgewichtskonstante anhand der Partialdruckverhältnisse bestimmt werden.

Chemische Thermodynamik – Nach dem Heß'schen Gesetz entspricht die Reaktionsenthalpie ΔH in J eines Gesamtprozesses der Enthalpieänderung der einzelnen Prozessschritte. Unter Standardbedingungen setzt sich die Reaktionsenthalpie ΔH° aus der Differenz der Enthalpie ΔH° der Produkte und Reaktanten zusammen, es gilt [106]

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{Produkte } i} v_i \Delta H_i^\circ - \sum_{\text{Reaktanten } j} v_j \Delta H_j^\circ. \quad 3-56$$

Die Reaktionsenthalpie ist abhängig von der Aktivierungsenergie E_a in J/mol, welche erforderlich ist, um ein Molekül von einem niedrigen in ein höheres Energieniveau zu überführen und somit die Reaktion ablaufen zu lassen. In Abbildung 3-5 a) ist der energetische Verlauf einer Reaktion mit der benötigten Aktivierungsenergie dargestellt; der höchste energetische Punkt repräsentiert den Übergangszustand zwischen Reaktant und Produkt.

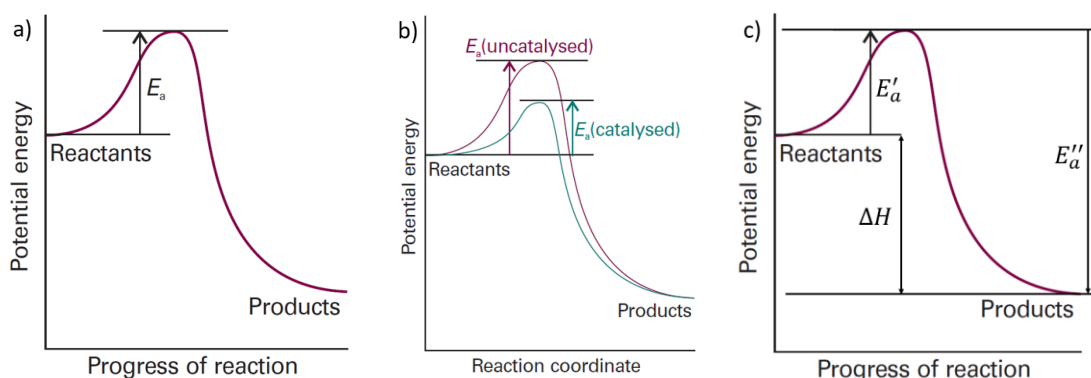


Abbildung 3-5: Schematische Zusammenhänge des Energieverlaufs von chemischen Reaktionen: a) Aktivierungsenergie einer elementaren Hinreaktion, b) Einfluss katalytischer Materialien auf die Aktivierungsenergie, c) Zusammenhang von Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie am Beispiel einer Gleichgewichtsreaktion [Vgl. 106]

Der benötigte Energiebedarf für den Übergangszustand lässt sich durch den Einsatz von katalytischen Materialien verringern, wie in Abbildung 3-5 b) dargestellt ist. Das katalytische Prinzip wird auch bei der thermochemischen Wasserspaltung angewendet, wodurch die Wasserspaltung bei deutlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur direkten Wasserspaltung mittels Thermolyse ermöglicht wird.

In Bezug auf die Reaktionsenthalpie wird der Reaktionsverlauf nach Abbildung 3-5 c) betrachtet. Es gilt

$$\Delta H = E'_a - E''_a, \quad 3-57$$

wobei E'_a und E''_a die Aktivierungsenergie der Hin- und Rückreaktion in J/mol darstellen [106, 115]. In Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie gilt für die freigesetzte bzw. aufgenommene Reaktionswärme

- $\Delta H < 0$: exotherme Reaktion (Wärme wird freigesetzt),
- $\Delta H > 0$: endotherme Reaktion (Wärme wird aufgenommen).

Die Gibbs-Energie oder auch freie Enthalpie ΔG in J beschreibt den generellen Ablauf und die Richtung einer Reaktion. Nach dem Heß'schen Gesetz gilt analog zu Gl. 3-56 für die Gibbs-Energie unter Standardbedingungen

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{Produkte } i} \nu_i \Delta G_i^\circ - \sum_{\text{Reaktanten } j} \nu_j \Delta G_j^\circ, \quad 3-58$$

wobei ΔG° die Änderung der freien Enthalpie der Produkte und Reaktanten angibt. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG in J ist definiert als

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad 3-59$$

wobei ΔS die Änderung der Reaktionsentropie in J/K darstellt. Ferner gilt für die Betrachtung idealer Gase gemäß dem idealen Gasgesetz

$$\Delta G = \Delta G^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln(K_{GG}). \quad 3-60$$

Im chemischen Gleichgewicht gilt $\Delta G = 0$, woraus sich der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionsenthalpie anhand

$$\Delta G^\circ = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln(K_{GG}) \text{ bzw. } K_{GG} = e^{-(\Delta G^\circ / n \cdot R \cdot T)} \quad 3-61$$

ergibt und die Bedingungen des Reaktionsablauf charakterisiert werden können. Es gilt

- $\Delta G = 0$: Die Reaktion ist im Gleichgewicht,
- $\Delta G < 0$: Die Reaktion verläuft exergonisch bzw. ohne Energiezufuhr,
- $\Delta G > 0$: Die Reaktion verläuft endergonisch bzw. benötigt Energiezufuhr,
- $\Delta G^\circ < 0$: Die Reaktion läuft in Richtung der Produkte ab,
- $\Delta G^\circ > 0$: Die Reaktion läuft in Richtung der Reaktanten ab [106].

Reaktionskinetik – Die Reaktionskinetik beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration eines Stoffes. Nach dem Geschwindigkeitsgesetz gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit v bzw. die Änderung der Stoffkonzentration pro Zeit das Verhältnis

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}, \quad 3-62$$

wobei c_i die Stoffmengenkonzentration eines Stoffes in mol/m³ angibt. Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gilt darüber hinaus für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k \prod_i c_i^{n_i}, \quad 3-63$$

wobei k die Reaktionsrate in 1/s und n_i die Teilreaktionsordnung des jeweiligen Reaktanten beschreibt [106, 115, 116]. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate k ist nach Arrhenius definiert als

$$k = \psi \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}, \quad 3-64$$

wobei ψ den präexponentiellen Faktor darstellt, der für Reaktionen erster Ordnung die Einheit 1/s hat. Der präexponentielle Faktor ist nach der Stoßtheorie definiert und gibt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion beim Zusammenstoß zwischen den Molekülen in der Gasphase an. Die Zusammenstöße sind weiterhin von der Ausrichtung der Moleküle abhängig, wodurch die Berechnung nach der Stoßtheorie sowie auch empirisch ermittelte Werte in Abhängigkeit experimenteller Bedingungen toleranzbehaftet sein können. Aus diesem Grund wird in der Praxis häufig die erweiterte Arrhenius Gleichung

$$k = \frac{\psi}{F_{kin}} \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}, \quad 3-65$$

mit dem zusätzlichen Geometriefaktor der Materialstruktur F_{kin} genutzt, wodurch Toleranzen durch empirische Ermittlung des Faktors korrigiert werden können [116].

Anwendung auf den thermochemischen Kreisprozess – CeO_2 gehört zu den Materialien, die sowohl stöchiometrisch als auch nicht-stöchiometrisch reduziert werden können. Jedoch beträgt die benötigte Temperatur zur stöchiometrischen Reduktion je nach Druckverhältnissen mehr als 2000 K und wird in der Praxis nicht durchgeführt und somit in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Für den thermochemischen Kreisprozess mit der Verwendung von CeO_2 gilt die nicht-stöchiometrische Reaktionsgleichung



wobei δ den nicht-stöchiometrischen Koeffizienten darstellt. In Abbildung 3-6 ist die dazugehörige Kristallstruktur für den vollständig oxidierten Zustand CeO_2 (links) und den nicht-stöchiometrisch reduzierten Zustand $\text{CeO}_{2-\delta}$ (rechts) dargestellt.

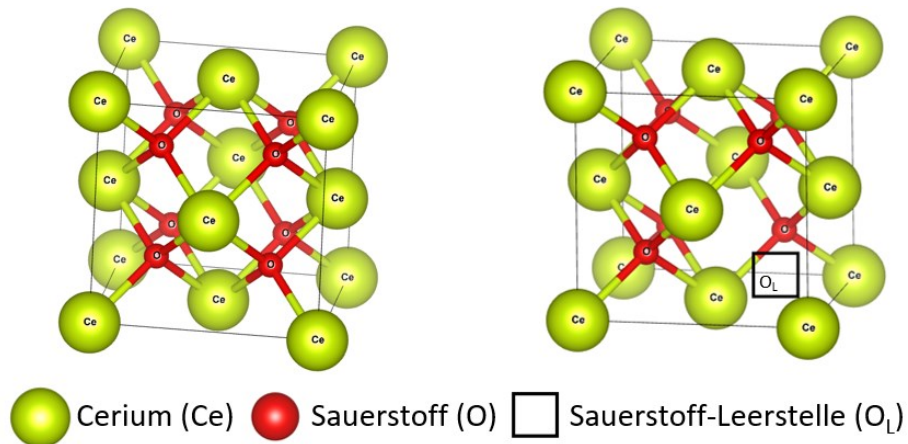


Abbildung 3-6: Schematische Kristallstruktur von Cerium im oxidierten und reduzierten Zustand

Mit Erhöhung der Temperatur beginnt CeO_2 Sauerstoff an die Umgebung abzugeben und dabei Sauerstoffleerstellen (O_L) im Kristallgitter zu bilden, siehe Abbildung 3-6. Basierend auf der allgemeinen Gleichgewichtsreaktion mit Berücksichtigung der Stoffmengenkonzentration nach Gl. 3-62 und dem Geschwindigkeitskoeffizienten nach 3-63 gilt

$$\frac{1}{c_{\text{Ce}}} \cdot \frac{dc_{O_L}}{dt} = \frac{c_O}{c_{\text{Ce}}} \cdot k_{\text{Red}} - \frac{c_{O_L}}{c_{\text{Ce}}} \cdot p_{\text{O}_2}^\chi \cdot k_{\text{Ox}}, \quad 3-67$$

wobei c_{Ce} , c_O und c_{O_L} die Stoffmengenkonzentrationen des Ceriums, des Sauerstoffs sowie die Sauerstoffleerstellen im Cerium jeweils in mol/m^3 darstellen, k_{Red} und k_{Ox} die Teilreaktionsraten der Reduktion in s^{-1} und der Oxidation in $\text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\chi}$, p_{O_2} den Sauerstoffpartialdruck der Umgebung in bar und χ einen dimensionslosen Faktor für die Interaktion des Umgebungsdrucks mit der Reaktion repräsentieren [109].

Die Geschwindigkeitskoeffizienten im angewendeten Kreisprozess sind maßgeblich von der bereitgestellten Solarstrahlung abhängig, da diese im direkten Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie und der Temperatur steht, siehe Gl. 3-64. Es wird weiterhin ersichtlich, dass bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck im Gasgemisch der Oxidations-term begünstigt wird, wohingegen der Reduktionsprozess durch geringe Sauerstoffpartialdrücke begünstigt wird. Um die Rekombination des abgegebenen Sauerstoffs mit dem Cerium zu verhindern, wird im angewendeten Prozess hochreiner Stickstoff als Spülgas verwendet. Zur Quantifizierung des Oxidationszustand wird der nicht-stöchiometrische Koeffizient gemäß

$$\delta = \frac{c_{O_L}}{c_{Ce}} \quad 3-68$$

als Stoffmengenverhältnis der erzeugten Sauerstoffleerstellen und des Ceriums definiert [70, 109]. Allgemein gilt: Je größer die stöchiometrische Abweichung im Reduktionsprozess ist, desto mehr Wasserstoff kann potenziell im Oxidationsprozess erzeugt werden.

Die Änderung der molaren freien Enthalpie während des thermochemischen Kreisprozesses $\Delta g_{O,Red/Ox}^\circ$ in J/mol bezogen auf ein Mol Sauerstoff entspricht der aufsummierten Änderung der einzelnen Prozessschritte

$$\Delta g_{O,Red/Ox}^\circ = \Delta g_{O,Red}^\circ + \Delta g_{O,Ox}^\circ, \quad 3-69$$

wobei $\Delta g_{O,Red}^\circ$ und $\Delta g_{O,Ox}^\circ$ die Änderung der molaren freien Reaktionsenthalpie des Reduktionsschrittes und des Oxidationsschrittes darstellen. Unter der Annahme idealer Gase gelten weiterhin die thermodynamischen Zustandsgleichungen

$$\Delta g_{O,Red}(\delta, T) = \Delta g_{O,Red}^\circ + \frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}/p), \quad 3-70$$

$$\Delta g_{O,Ox}(\delta, T) = \Delta g_{O,Ox}^\circ + R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2}/p_{H_2O}), \quad 3-71$$

wodurch der Zusammenhang zwischen der Temperatur, dem stöchiometrischen Zustand und der Druckverhältnisse p_{O_2}/p bzw. p_{H_2}/p_{H_2O} berücksichtigt wird [71, 84].

Ausgehend von Gl. 3-70 und 3-71 lässt sich in Ellingham-Diagrammen der statische Zusammenhang der freien Gibbs-Energie, der Temperatur und des Drucks bei einem gegebenen nicht-stöchiometrischen Koeffizienten δ qualitativ beschreiben. Darin kann abgelesen werden, bei welchen thermodynamischen Bedingungen die Reaktion im Gleichgewicht ist, bzw. wann die Reaktion thermodynamisch begünstigt wird.

In Abbildung 3-7 wird zur Verdeutlichung der Vorgänge ein Beispiel für verschiedene Cerium Kompositionen bei $\delta = 0,04$ eingeführt [71]. Dabei ist die freie Gibbs-Energie verschiedener Materialkompositionen und der Gase H_2O und CO_2 im thermodynamischen Gleichgewicht aufgetragen. An der roten vertikalen Linie an den Schnittpunkten der freien Gibbs-Energie des Materials und dem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$ bar wird ersichtlich, dass für reines CeO_2 eine Reduktionstemperatur von 1580°C erforderlich ist. Am Schnittpunkt der Material- und H_2O -Kennlinie wird ersichtlich, dass für die Wasserspaltung für reines CeO_2 in einer Wasserdampfatmosphäre eine Temperatur unterhalb 1080°C benötigt wird. Durch die Modifikation mit anderen Materialien wie Zr, Sm und La, lassen sich die erforderlichen Reduktions- und Oxidationstemperaturen verringern [71].

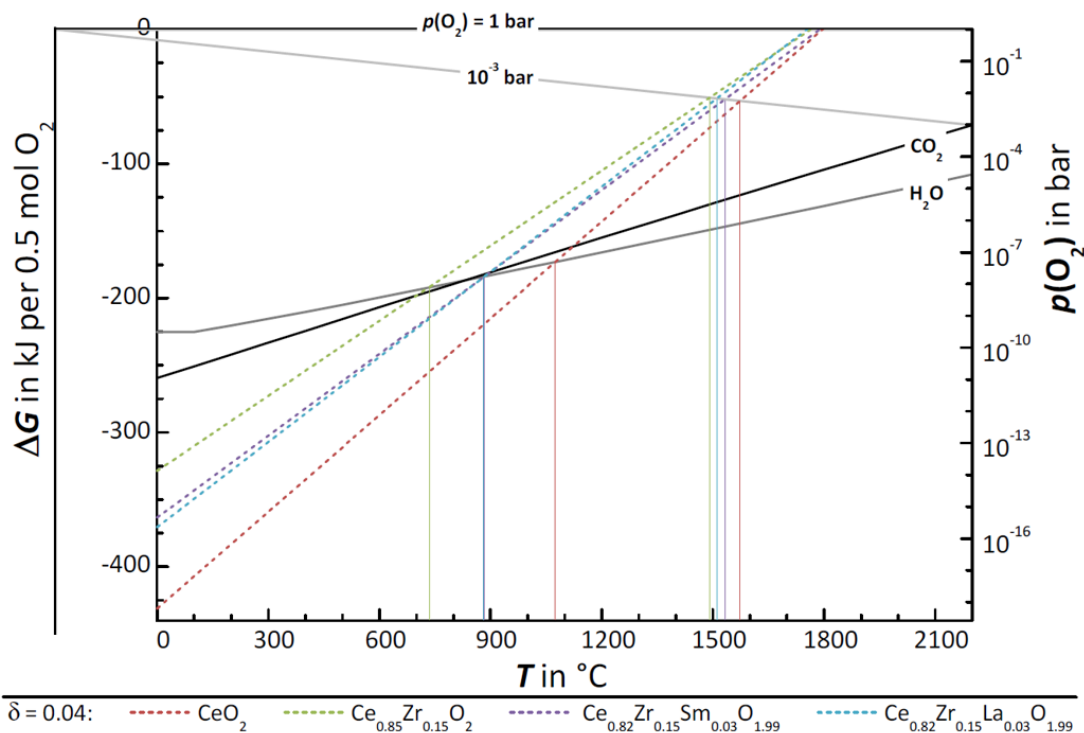


Abbildung 3-7: Ellingham-Diagramm für reines und gedoptes Cerium für $\delta = 0,04$ [71]

4 Versuchsanlage

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktion der Versuchsanlage erläutert. Die dargestellten Anlagenkomponenten, Prozessschritte, Energie- und Stoffflüsse bilden die Basis des entwickelten Simulationsmodells in Kapitel 5 und den darauf aufbauenden Analysen in den Kapiteln 8 und 9. Zunächst wird in Kapitel 4.1 die technische Umsetzung des geplanten Anlagenkonzept anhand des Rohrleitungs- und Instrumentenfließschemas (R&I) mit den dazugehörigen Auslegungspunkten beschrieben. Daraufhin wird in Kapitel 4.2 die technische Umsetzung der Redox-Reaktion im spezifischen Anwendungsfall mit Nutzung des thermochemischen Reaktors erläutert. In Kapitel 4.3 werden die Spezifikationen, die Auslegung und die zulässigen Betriebsbereiche der Anlagenkomponenten im Detail beschrieben.

4.1 Anlagenkonzept

Prozessbeschreibung – Die Zusammenhänge der vier Hauptbestandteile des Anlagenkonzepts sind in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt.

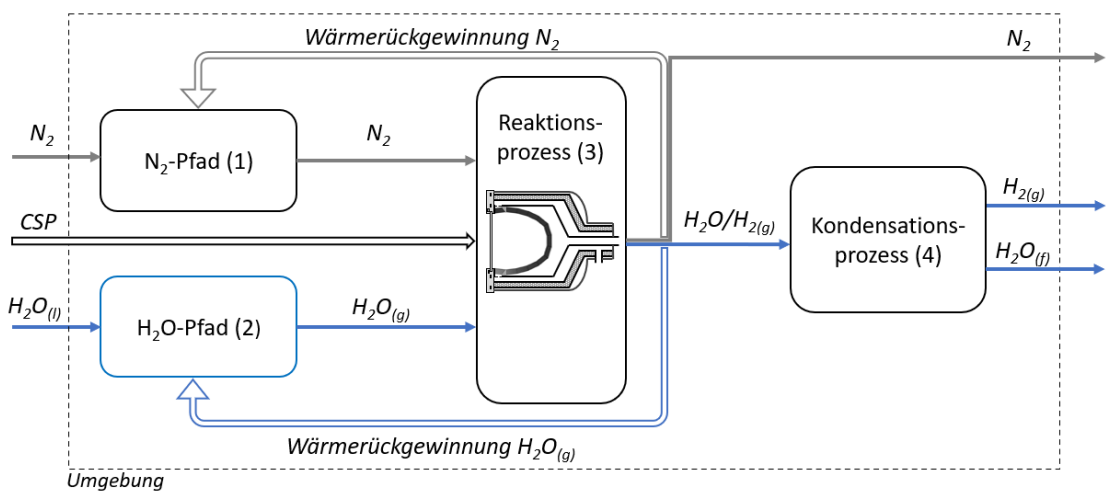


Abbildung 4-1: Schematische Prozessübersicht der Gesamtanlage

Die konzentrierte Solarstrahlung zur Erzeugung der benötigten Temperatur im Reaktor wird über ein Heliostatenfeld (bzw. zu Testzwecken mit einem Sonnensimulator) bereitgestellt. Zur Durchführung des thermochemischen Kreisprozesses (siehe Kapitel 4.2, Gl. 4-1 und 4-2) wird dem Reaktionsprozess (3) im Reduktionsschritt über den N_2 -Pfad (1) Stickstoff als inertes Spülgas hinzugefügt. Im Oxidationsschritt wird Wasserdampf als Oxidationsmittel über den H_2O -Pfad (2) bereitgestellt. Ein Teil der Abwärme des verwendeten Stickstoffs und des Wasserdampfes wird nach dem Reaktionsprozess zurückgewonnen und dem Reaktionsprozess (3) über das einströmende Fluid zugeführt.

Der verwendete Stickstoff wird nach dem Reaktionsprozess zur Umgebung abgeführt bzw. kann optional gereinigt und erneut verwendet werden [117]. Das Produktgas aus gasförmigem Wasserdampf und Wasserstoff wird dem Kondensationsprozess (4) zugeführt, in dem der Wasserdampf kondensiert und zur Umgebung abgeführt wird. Der erzeugte Wasserstoff wird somit separiert und kann daraufhin gereinigt und gespeichert werden.

Technische Umsetzung – Das vorliegende Anlagen- und Reaktorkonzept wurde von einem internationalen Forschungskonsortium mit Beteiligung vom DLR in diversen vorangegangenen Projekten entwickelt [31, 50, 118, 119] und wird im Folgenden erläutert. Die angegebenen Temperaturen und Stoffflüsse beziehen sich auf die Auslegungspunkte der geplanten Pilotanlage und können in Abhängigkeit der Betriebsweise abweichen. Das Fließschema der Versuchsanlage mit den wichtigsten Anlagenkomponenten und dazugehöriger Peripherie ist in Abbildung 4-2 dargestellt, dabei ist der Stickstoffkreislauf in grau und der Wasserdampfkreislauf in blau markiert. An sämtlichen Anlagenkomponenten werden der Druck, der Massenstrom und die Temperatur messtechnisch überwacht; die dazu verwendete Messtechnik wird in Kapitel 7 näher erläutert.

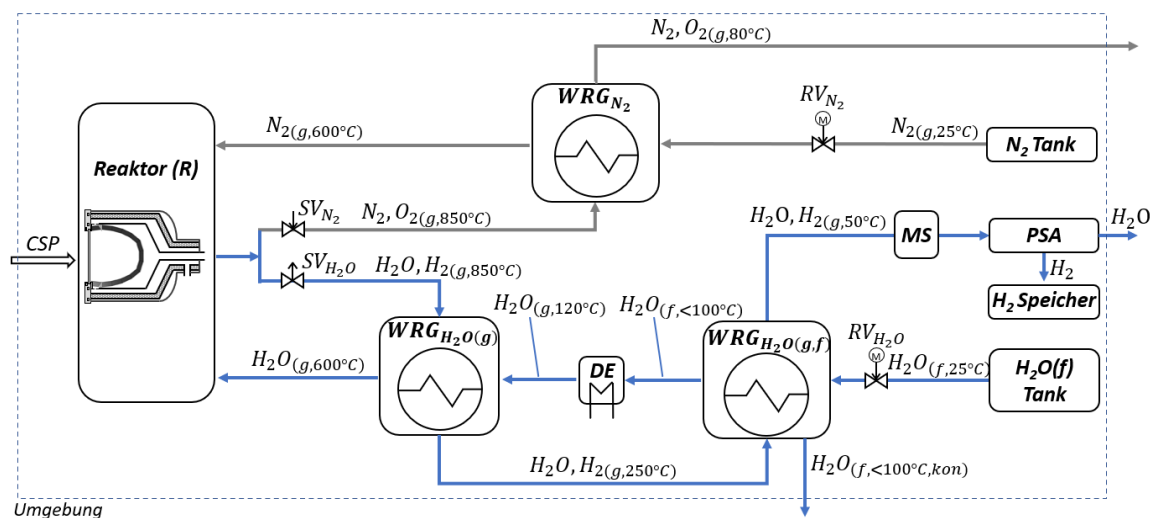


Abbildung 4-2: Fließschema der ASTOR-Versuchsanlage

Über ein Heliostatenfeld wird dem Reaktor konzentrierte Solarstrahlung (CSP) zur Verfügung gestellt. Die maximale thermische Leistung des Reaktors ist auf 250 kW ausgelegt, welche in erster Linie für schnelle Aufheißvorgänge benötigt wird. Die durchschnittliche benötigte Leistung im Normalbetrieb liegt deutlich darunter und variiert mit der eingestellten Solltemperatur und den verwendeten Massenflussraten.

Im Reduktionsschritt wird gasförmiger Stickstoff ($N_2(g, 25^\circ C)$) über einen Druckbehälter (N_2 Tank) bei Umgebungstemperatur zur Verfügung gestellt. Mit einem geregelten

Massenstromventil (RV_{N_2}) kann die Massenflussrate zwischen 20 kg/h bis 250 kg/h stufenlos eingestellt werden. Im Wärmeaustauscher (WRG_{N_2}) wird der zugeführte Stickstoff von Umgebungstemperatur auf ca. 600 °C erwärmt ($N_{2(g,600^\circ C)}$) und anschließend dem Reaktor zugeführt, um den Reduktionsprozess durchzuführen. Am Ausgang des Reaktors befindet sich ein Zwei-Wege Ventil, welches in Abhängigkeit des Prozessschrittes das ausströmende Gas am Reaktor-Auslass entweder in den Stickstoffpfad (SV_{N_2}) oder in den Wasserdampfpfad (SV_{H_2O}) leitet. Das ausströmende Gasgemisch aus Stickstoff und Sauerstoff ($N_2, O_{2(g,850^\circ C)}$) verlässt den Reaktor mit ca. 850 °C, wird im Wärmeaustauscher WRG_{N_2} auf ca. 80 °C abgekühlt und anschließend zur Umgebung abgeführt.

Im Oxidationsschritt wird aus einem Wassertank ($H_2O_{(f)}$ Tank) deionisiertes Wasser ($H_2O_{(f,25^\circ C)}$) bei Umgebungstemperatur zur Verfügung gestellt. Mit dem geregelten Massenstromventil (RV_{H_2O}) können Flussraten von 5 kg/h bis 25 kg/h stufenlos eingestellt werden. Das bereitgestellte Wasser wird zunächst mit dem Wärmeaustauscher bzw. Kondensator ($WRG_{H_2O(g,f)}$) auf Temperaturen von unter 100 °C vorgewärmt ($H_2O_{(f,<100^\circ C)}$) und anschließend dem elektrisch betriebenen Dampferzeuger (DE) zugeführt. Die einstellbaren Temperaturen und Masseflussbereiche des Dampferzeugers liegen bei 120 °C bis 200 °C und 5 kg/h bis 25 kg/h. Anschließend wird der erzeugte Wasserdampf ($H_2O_{(g,120^\circ C)}$) mit dem Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g)}$ auf ca. 600 °C erwärmt und dem Reaktor am Einlass zugeführt ($H_2O_{(g,600^\circ C)}$), um den Oxidationsprozess durchzuführen. Das ausströmende Produktgas aus Wasserdampf und Wasserstoff ($H_2O, H_{2(g,850^\circ C)}$) am Reaktorauslass wird mit einer Temperatur von ca. 850 °C in den Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g)}$ geleitet und auf ca. 250 °C gekühlt ($H_2O, H_{2(g,250^\circ C)}$). Im Kondensator ($WRG_{H_2O(g,f)}$) wird das Gasgemisch auf ca. 50 °C heruntergekühlt ($H_2O, H_{2(g,50^\circ C)}$), wodurch der Wasserdampf kondensiert und zur Umgebung abgeführt wird ($H_2O_{(f,<100^\circ C, kon)}$). Mit einem Massenspektrometer (MS) wird der Wasserstoffanteil im ausströmenden Gasgemisch messtechnisch ermittelt.

Im Anschluss erfolgt eine Reinigung des Wasserstoffs mittels Druckwechselabsorption (PSA), die in dieser Arbeit nicht näher betrachtet wird. Der gereinigte Wasserstoff (H_2) wird gespeichert (H_2 Speicher), verbleibendes Abgas wird zur Umgebung abgeführt.

4.2 Funktionsprinzip des Reaktors

Die technische Umsetzung des thermochemischen Kreisprozesses (siehe Kapitel 2.2.2) in der Versuchsanlage erfolgt anhand des vorliegenden Anlagenkonzeptes mit Nutzung eines solarbetriebenen Festbett-Reaktors mit Anwendung des Spülgaskonzeptes.

Das Reaktordesign und die Rahmendbedingungen der beiden Prozessschritte sind schematisch in Abbildung 4-3 für die Reduktion und Abbildung 4-4 für die Oxidation dargestellt.

Zur Erzeugung der benötigten Temperaturen wird konzentrierte Solarstrahlung zur Verfügung gestellt, welche durch das Quarzfenster in den Reaktor eintritt und den Absorber erhitzt. Der Absorber besteht aus einem offenporigen Metallschaum mit einer Beschichtung aus reaktivem Cerium-Oxid (CeO_2), welches für die Redox-Reaktion genutzt wird. Im endothermen Reduktionsprozess wird dem Cerium-Oxid bei hohen Temperaturen von planmäßig bis zu 1400 °C Sauerstoff entzogen, die dazugehörige Reaktionsgleichung ist in Formel 4-1 dargestellt. Über den Gas-Einlass des Reaktors wird hochreiner Stickstoff mit einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}\text{ bar}$ als Spülgas zur Verfügung gestellt, welches über den äußeren Zulauf durch den Absorber-Einlass in die Absorberkammer geleitet wird. Beim Durchströmen des porösen Absorbers wird dem reaktivem Cerium-Oxid Sauerstoff entzogen, wodurch Sauerstoffleerstellen im Material entstehen. Der freigesetzte Sauerstoff wird zusammen mit dem Stickstoff-Massenstrom durch den Auslass abtransportiert. Das Ceroxid befindet sich im reduzierten Zustand $\text{CeO}_{2-\delta_{\text{Red}}}$.

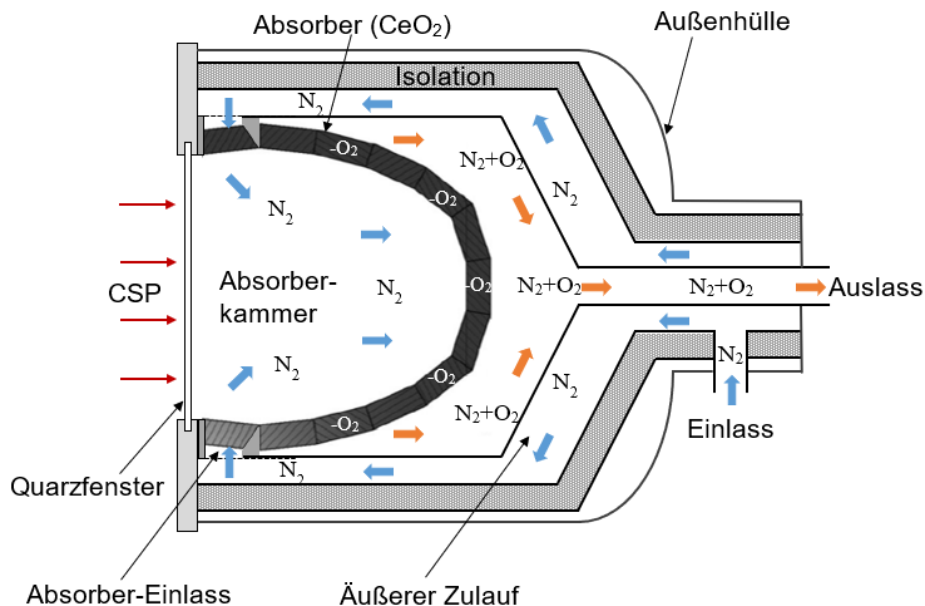
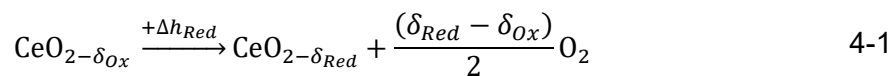


Abbildung 4-3: Reduktionsprozess des solarbetriebenen thermochemischen Reaktors

Im exothermen Oxidationsprozess wird bei Temperaturen von 800 °C bis 1400 °C das reaktive Material oxidiert, die dazugehörige Reaktionsgleichung ist in Gl. 4-2 dargestellt. Dabei wird am Einlass Wasserdampf in den Reaktor geleitet, welcher auf gleichem Weg

zum Absorber gelangt wie der Stickstoff im vorigen Reduktionsschritt. Mit steigender Temperatur wird der Wasserdampf partiell in seine einzelnen Bestandteile – Sauerstoff und Wasserstoff – gespalten. Beim Durchströmen des Absorbers lagern sich Sauerstoffatome aus dem Wasserdampf im Cerium-Oxid an, wodurch die vorher erzeugten Sauerstoffleerstellen wieder besetzt werden, und das Cerium-Oxid oxidiert wird. Die aufgenommenen Sauerstoffatome verbleiben im Cerium-Oxid, freigesetzte Wasserstoffatome werden mit der Gasströmung abtransportiert. Als Produktgas strömt eine Mischung aus Wasserdampf und Wasserstoff aus dem Reaktor-Auslass.

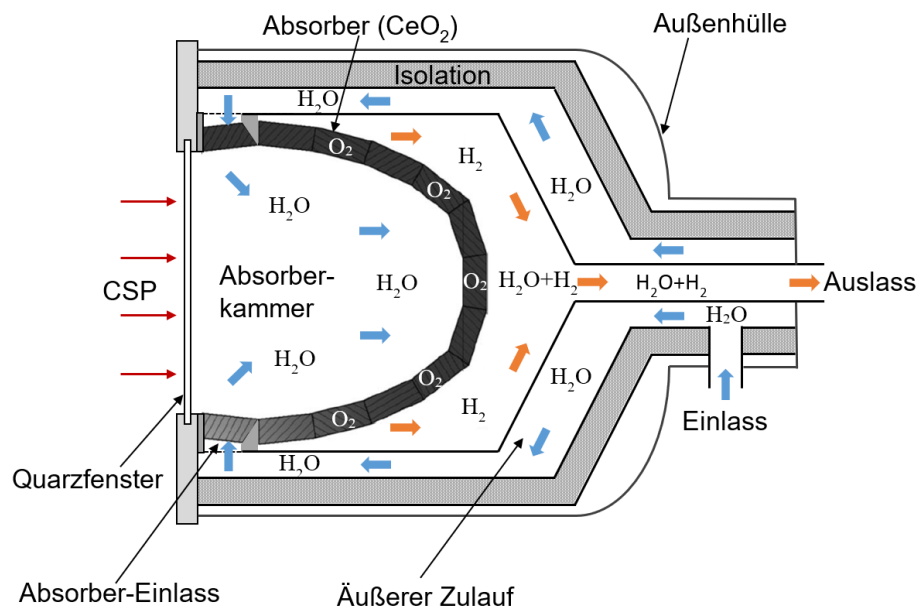
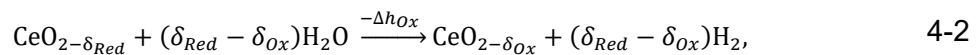


Abbildung 4-4: Oxidationsprozess des solarbetriebenen thermochemischen Reaktors

4.3 Anlagenkomponenten

Im Folgenden werden die technischen Spezifikationen und die Funktionen der genutzten Anlagenkomponenten für den Versuchsaufbau bestehend aus Solarfeld, thermochemischem Reaktor, Wärmeaustauscher und Verdampfer im Detail erläutert.

4.3.1 Solarfeld

Zum praktischen Test des Reaktors im Feldbetrieb soll das Solarturm-Kraftwerk in Jülich genutzt werden, welches vom DLR zur Erforschung und Weiterentwicklung solarer Kraftwerke, solarer Treibstoffe, CO₂-freier Industrieprozesse und Materialtests genutzt wird. Auf dem Solarfeld sind auf einer Fläche von ca. 10 Hektar über 2000 zweiachsig nachgeführte Heliostaten mit einer Spiegelfläche von jeweils 7 m² pro Heliostaten angeordnet. Weiterhin verfügt das Feld über zwei Solartürme. Im größeren der beiden Türme ist

in 60 Metern Höhe ein funktionierendes Solarturmkraftwerk mit einer elektrischen Nennleistung von 1,5 GW installiert [26]. Auf halber Höhe steht eine Forschungsebene für Material und Anlagentests zur Verfügung. Seit 2020 steht ein weiterer sogenannter Multifokusturm zur Verfügung, welcher über drei weitere Forschungsebenen verfügt. In Abbildung 4-5 ist das Solarturmkraftwerk Jülich abgebildet.



Abbildung 4-5: Solarturmkraftwerk, Jülich, Deutschland [120]

4.3.2 Thermochemischer Reaktor

Die einzelnen Reaktorkomponenten wurden zum Großteil aus vorangegangenen Projekten [31, 50, 118, 119] übernommen und wurden für den spezifischen Anwendungsfall zur Durchführung des thermochemischen Kreisprozesses modifiziert. Der schematische Aufbau des Reaktors und dessen Hauptkomponenten sind in Abbildung 4-6 dargestellt.

Das äußere Gehäuse besteht aus einer modifizierten Gasturbine aus austenitischem hitzebeständigem Edelstahl 1.4828 mit einem Gesamtgewicht von 328 kg. Der thermische Anwendungsbereich des verwendeten Edelstahls 1.4828 liegt bei 800 °C bis 1000 °C und wird für mehrere Reaktorkomponenten verwendet. Das Gehäuse ist innen mit mikroporösen Formplatten auf Al/Si Basis, mit einem thermischen Anwendungsbereich von bis zu 1600 °C isoliert [121].

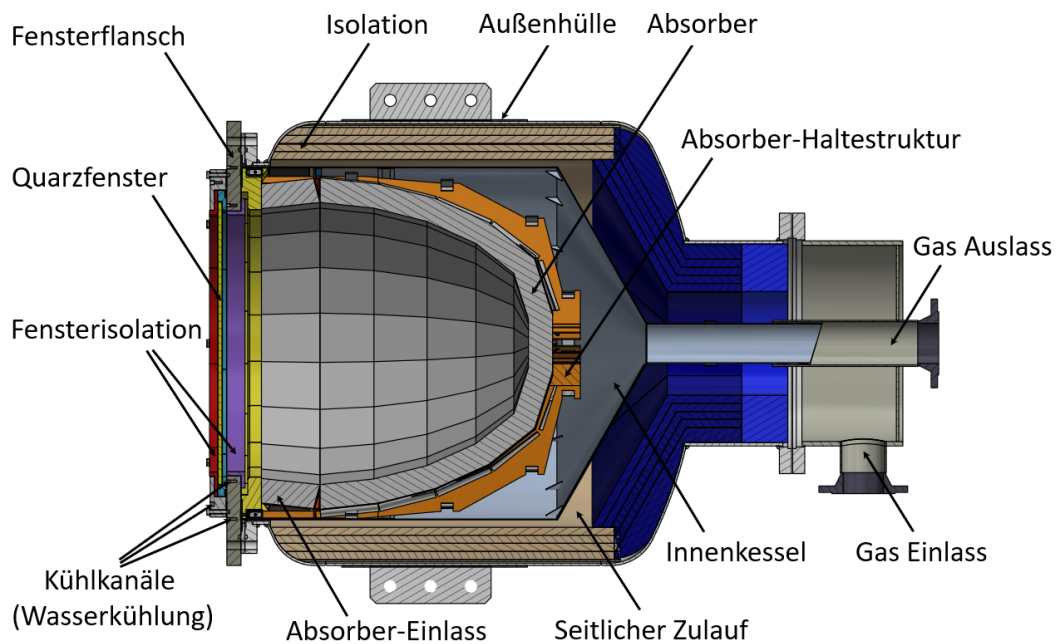


Abbildung 4-6: Querschnitt des Reaktors mit den Hauptkomponenten: Absorber, Absorber-Einlass, Absorber Haltestruktur, Isolation, Fensterflansch, Fensterisolation, Gas-Einlass, Gas-Auslass, Innenkessel, Kühkanäle (Wasserkühlung) und Quarzfenster [122]

An der Frontseite des Reaktors ist ein flaches Quarzfenster mit einem durchlässigen Wellenlängenbereich von bis zu 4000 nm montiert [123]. Das Quarzfenster hat eine Materialstärke von 10 mm und eine Querschnittsfläche von $0,32 \text{ m}^2$, wodurch konzentrierte Solarstrahlung in das Reaktorinnere eindringen kann. Der thermische Anwendungsbereich liegt bei 950 °C für langfristige Belastungen und bei bis 1200 °C für kurzfristige Belastungen [123]. Das Quarzfenster ist über ein hochqualitatives Isolationsmaterial *Dothem* [124] auf Erdalkali-Silikat-Basis (AES) mit dem Fensterflansch verbunden, wodurch die Erwärmung des Fensters und thermische Belastungen bei schnellen Erhitzungs- und Abkühlvorgängen verringert werden. Der Fensterflansch besteht aus Edelstahl 1.4828 mit einem Gesamtgewicht von 50 kg. Im Flansch ist ein Wasserkühlsystem mit insgesamt drei Kühkanälen mit einem durchschnittlichen Querschnittsfläche von 120 mm^2 und einer durchschnittlichen Länge von 2,6 m pro Kanal integriert, wodurch der Überhitzung des Flansches vorgebeugt und indirekt das Quarzfenster gekühlt wird.

Der hemisphärisch geformte Absorber hat eine Gesamtoberfläche von ca. $1,2 \text{ m}^2$ und eine durchschnittliche Materialstärke von 60 mm mit einem resultierenden Gesamtgewicht von 217 kg. Die Materialstruktur besteht aus einem offenporigen RPC-Metallschaum, welcher in Abbildung 4-7 dargestellt ist. Zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität wird eine innere Trägerstruktur aus Zirkonoxid (ZrO_2) mit einem Volumenanteil von 75 % und einer resultierenden Masse von 153 kg verwendet.

Die Oberflächenbeschichtung des Metallschaums besteht aus reaktivem Cerium-Oxid (CeO_2) mit einem Volumenanteil von 25 %, worin die chemische Reaktion stattfindet. Die Masse des CeO_2 beträgt 64 kg mit einer resultierenden Stoffmenge von 377 mol. Die charakteristischen geometrischen Materialparameter der Metallschaums liegen durchschnittlich bei einer Porosität von 0,65, einer Zelligkeit von 10 ppi, einem Porendurchmesser von 2,3 mm und einer Stegbreite von 0,9 mm. Der zulässige thermische Anwendungsbereich des verwendeten Absorbermaterials beträgt bis zu 2000 °C.

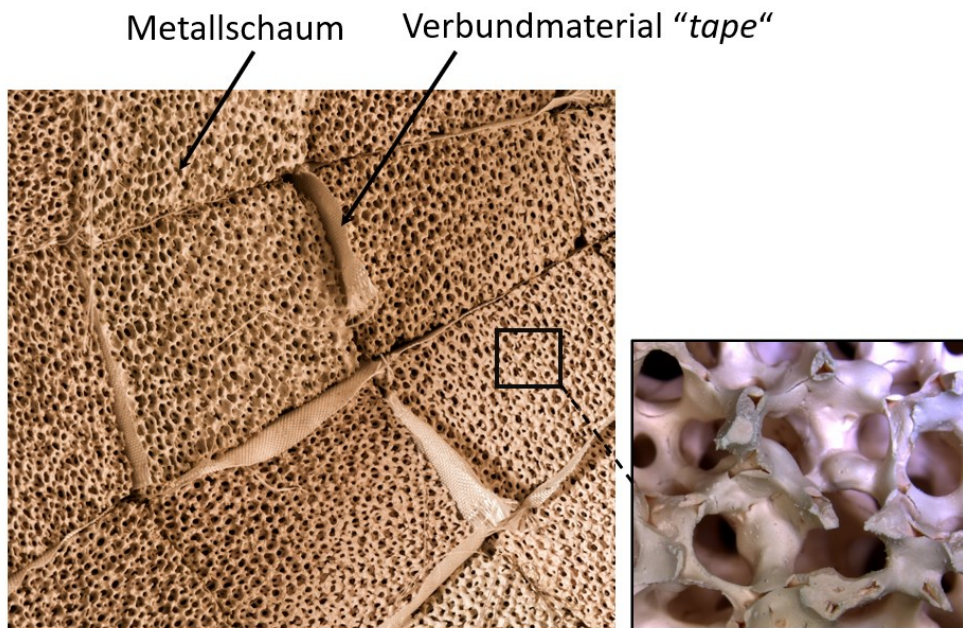


Abbildung 4-7: Anordnung der Metallschaumblöcke im Absorber mit Fiberglas-basiertem Isolationsmaterial „Tape“ und Nahaufnahme der porösen Materialstruktur [125]

Die Gesamtkonstruktion des Absorbers besteht insgesamt aus 109 separaten kegelförmigen Metallschaum-Blöcken, welche auf einer rippenförmigen Haltestruktur aus Keramikblech mit einem Anwendungsbereich von bis zu 1300 °C angebracht sind. Der Aufbau besteht aus 6 ringförmigen Baugruppen, in denen jeweils 18 einzelne Metallschaum-Blöcke angeordnet sind, sowie einem zentral angeordneten zylinderförmigen Element. Durch das Absorber-Einlasselement gelangen die Prozessgase vom seitlichen Zulauf in die Absorber-Kammer, womit dieser als einzige Absorber-Baugruppe von der Rückseite mit den Prozessgasen durchströmt wird.

Um Beschädigungen durch mechanische Spannungen zu verhindern sind die einzelnen Metallschaumblöcke des Absorbers durch ein hochtemperaturbeständiges Material auf Fiberglas-Basis (*Tape*) mit einer durchschnittlichen Materialstärke von 2,5 mm und einer typischen Wärmeleitfähigkeit von 0,4 bis 2,7 W/(m · K) voneinander getrennt.

Zwischen dem seitlichen Zulauf und der Außenhülle des Reaktors ist ein hochisolierender mikroporöser Werkstoff auf Aluminium-Oxid Basis mit einer durchschnittlichen Materialstärke von 85 mm und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,1 bis 0,35 W/(m · K) montiert, um Wärmeverluste des Reaktors zur Umgebung zu verringern [121].

An der Rückseite des Reaktors sind der Gas-Einlass und der Gas-Auslass angeordnet, an denen die verwendeten Prozessgase eingespeist und abgeführt werden. Zur Separation der Gasströme innerhalb des Reaktors wird ein dünnwandiger Innenkessel aus Edelstahl 1.4828 mit einer Materialstärke von 5 mm verwendet. Somit wird das einströmende Gas vom Einlass durch den seitlichen Zulauf (zwischen der Außenseite des Innenkessels und der Innenseite der Isolierung) zum Absorber geleitet, während das ausströmende Gas innerhalb des Innenkessels zum Auslass strömt.

4.3.3 Wärmeaustauscher

Im verwendeten Anlagenschema werden drei Wärmeübertrager genutzt, um einen Teil der Prozessgas-Abwärme zurückzugewinnen und somit die Effizienz zu steigern. Allgemein wird bei Wärmeübertragern zwischen den Baugruppen Parallelstrom-Übertrager (Gleich- bzw. Wechselstrom) und Kreuzstrom-Übertrager unterschieden. Das Wärmeübertragungsverhalten ist von der Bauart und der Auslegung für den spezifischen Anwendungsfall abhängig, welche im Folgenden für die verwendeten Komponenten erläutert wird. Eine Übersicht der konstruktiven Parameter³ ist in Tabelle 4-1 dargestellt.

Tabelle 4-1: Konstruktive Spezifikationen der verwendeten Wärmetauscher

Spezifikation/ Komponente	$WRG_{H_2O(g,f)}$	$WRG_{H_2O(g)}$	WRG_{N_2}
Rohrlänge [mm]	1000	1740	1470
Rohrdicke [mm]	0,6	1	1
Rohrinnendurchmesser [mm]	8	8	8
Rohraußendurchmesser [mm]	8,6	9	9
Manteldicke [mm]	5	5	5
Mantelinnendurchmesser [mm]	102	89	168
Wärmeleitfähigkeit der Rohre (bei 20°C) [W/m · K]	44	19	19
Spez. Wärmekapazität der Rohre (bei 20°C) [J/kg · K]	500	472	472

³ Weitere interne Details zu technischen Zeichnungen, verwendeten Materialien, Wärmeübertragungsflächen, Rohranzahl, usw. werden bei der Modellierung berücksichtigt, jedoch aus urheberrechtlichen Gründen in dieser Arbeit nicht im Detail dargestellt.

Kondensator $WRG_{H_2O(g,f)}$ – Der Kondensator im Wasserdampf-Pfad ist als Gegenstrom- Wärmeübertrager mit spiralförmig gewickelten Rohren mit einer Rohrlänge von 1000 mm ausgeführt. Der erhitzte Wasserdampf vom Reaktor strömt als Heizmedium mit einer Eintrittstemperatur von 250 °C durch den Mantel. Das Wasser fließt in flüssiger Phase mit einer Eintrittstemperatur von 25 °C durch die innliegenden Rohre und wird auf Temperaturen bis maximal 99 °C erwärmt.

Wasserdampf-Überhitzer $WRG_{H_2O(g)}$ – Der Wasserdampf-Überhitzer $WRG_{H_2O(g)}$ ist als Gegenstrom-Rohrbündel-Wärmeübertrager mit einer Gesamtlänge von 1740 mm ausgeführt. Wasserdampf vom Reaktor-Auslass strömt mit einer Eintrittstemperatur von 850 °C als Heizmedium durch die innenliegenden geraden Rohrbündel. Der Wasserdampfstrom im Mantel wird mit einer Eintrittstemperatur von 120 °C bereitgestellt und auf ca. 650 °C erwärmt. Zur Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche sind die Rohrbündel mit Spiraleinbauten aus Edelstahl mit einer Materialstärke von 1 mm versehen.

Stickstoff Wärmeübertrager WRG_{N_2} – Der Stickstoff Wärmeübertrager ist als Rohrbündel-Gegenstrom-Wärmeübertrager mit einer Gesamtlänge von 1470 mm ausgeführt. Stickstoff vom Reaktor-Auslass strömt als Heizmedium mit einer Eintrittstemperatur von ca. 850 °C durch die innenliegenden geraden Rohrbündel, welche ebenfalls mit Spiraleinbauten versehen sind. Der zu erwärmende Stickstoff strömt mit einer Eintrittstemperatur von ca. 25 °C in den Mantel und wird auf ca. 600 °C erwärmt.

4.3.4 Verdampfer

Zur Erzeugung des Wasserdampfes wird der elektrisch betriebene Verdampfer GE-20 der Firma ATTSU verwendet. Mit einer elektrischen Anschlussleistung von 18 kW können in Abhängigkeit der Zulauftemperatur maximale Dampfströme von 24 kg/h bis 28 kg/h erzeugt werden. Der gesamte Kessel ist mit einer 100 mm dicken Mineralwoldecke isoliert und mit einem lackierten Stahlblech abgedeckt, um Wärmeverluste zur Umgebung zu reduzieren [126].

4.3.5 Ventile

Regelventile – Zur Regelung der Massenflüsse werden digitale Massendurchfluss-Regelventile RV_{N_2} und RV_{H_2O} verwendet. Die Vorgabe des Massenstroms erfolgt mittels elektrischem Steuersignal in einem Spannungsbereich von 0 bis 10 Volt. Die Anwendungsbereiche liegen für Stickstoff (RV_{N_2}) bei 10 kg/h bis 250 kg/h und für Wasser bei (RV_{H_2O}) bei 5 kg/h bis 25 kg/h. Die Öffnungs- und Schließzeiten wurden experimentell im Anlagenbetrieb mit ca. 5 Sekunden ermittelt.

Steuerventile - Zur Leitung der Fluide vom Reaktor-Auslass in den Stickstoff bzw. den Wasserdampf-Pfad werden 5/2 Wege-Magnetventile für die Komponenten SV_{N_2} und SV_{H_2O} verwendet. Die Vorgabe der Schalterstellung erfolgt mittels Druckluft, die Öffnungs- und Schließvorgänge erfolgen unmittelbar.

5 Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein komplexes dynamisches Simulationsmodell mit der ganzheitlichen und akkuraten Berücksichtigung der thermischen, chemischen und fluidtechnischen Gesetzmäßigkeiten, den temperaturabhängigen Eigenschaften der verwendeten Materialien und Fluiden, sowie den technischen Spezifikationen und der Geometrie der Anlagenkomponenten entwickelt. Im Folgenden wird einführend die verwendete Simulationssoftware und die damit zusammenhängenden simulationstechnischen Rahmenbedingungen erläutert. In Kapitel 5.1 wird das Modellkonzept der multiphysikalischen Domänenkopplung, sowie eine Übersicht der wichtigsten Modellvariablen und Modellparameter erläutert. In Kapitel 5.2 wird die Modellierung der verwendeten Anlagenkomponenten der Pilotanlage beschrieben, deren technische Details bereits in Kapitel 4.3 beschrieben wurden. Dabei liegt der Fokus auf der Implementierung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten anhand der spezifischen physikalischen Grundlagen aus Kapitel 3, sowie der örtlichen Diskretisierung der Komponentengeometrie basierend auf der Finite-Volumen-Methode. In Kapitel 5.3 werden gültige Anwendungsbereiche anhand der Modellgrenzen definiert, welche im Wesentlichen durch die zulässigen thermischen Anwendungsbereiche der verwendeten Materialien vorgegeben werden.

Rahmenbedingungen und Einstellungen der Simulationsumgebung – Um ein geeignetes Programm auszuwählen, wurden die Programme Aspen Plus® [127], Comsol Multiphysics® [128], SimulationX® [129] und Matlab® [130] in Betracht gezogen. Im Vergleich bietet Matlab® für die vorliegende Aufgabenstellung das breiteste Anwendungsspektrum und wird deshalb zur Modellbildung und Systemanalyse verwendet.

Zur Modellierung wird das Simulationsprogramm Matlab® mit Nutzung der Versionen 2017b – 2021b verwendet. Die physikalische Modellierung der Anlage wird größtenteils in der physikalischen Entwicklungsumgebung Simulink/Simscape [131] durchgeführt, in der eine Reihe von Toolboxen, u.a. in den Bereichen Fluidodynamik und Wärmeübertragung zur Verfügung stehen. Die darin vorhandenen Modellbibliotheken enthalten physikalische Basis-Modellkomponenten, die individuell durch den Benutzer angepasst und durch neue Komponenten erweitert werden können.

Das Simulationsmodell führt auf ein großes differentiell-algebraisches Gleichungssystem (DAE) mit $n = 2\,000$ bis $50\,000$ Variablen bzw. Zuständen. Die Anzahl der Zustände ist von der örtlichen Diskretisierung abhängig, welche in Kapitel 6.1 näher erläutert wird. Dabei besteht das zu lösende DAE aus einem großen System gekoppelter gewöhnlicher

Differenzialgleichungen (DGL; engl.: Ordinary-Differential-Equation bzw. ODE) der Ordnung $n - m$, wobei m (typischerweise einige Hundert) zusätzliche nichtlineare Gleichungs-Nebenbedingungen darstellen. Das zugrundeliegende DGL-System ist aufgrund einer Reihe von unterschiedlichen Zeitkonstanten, wie der schnelleren Reaktionskinetik und Umschaltvorgängen der Stoffflüsse, sowie gleichzeitig ablaufenden trägen thermischen Vorgängen von mittlerer Steifheit geprägt.

Zur numerischen Lösung des Simulationsmodells wird der ode23t-Löser von Matlab verwendet [132, 133]. Dieser beinhaltet ein implizites Lösungsverfahren mit Schrittweitensteuerung, welcher aufgrund der Genauigkeit, Ergebnisstabilität, Berechnungsgeschwindigkeit und Robustheit zur Lösung mäßig steifer DAE-Systeme empfohlen wird [134, 135]. Die Lösung des Gleichungssystems basiert auf der numerischen Integration mit Verwendung der Trapezregel, dem Newton-Verfahren, sowie der zeitlichen Diskretisierung mittels Schrittweitensteuerung [132, 133]. Im Folgenden werden die zugrundeliegenden Algorithmen des ode23t-Lösers in Kürze erläutert, welche im weiteren Verlauf der Arbeit zur Analyse der Modell-Performance in Kapitel 6.1 relevant sind.

Die Trapezregel beschreibt ein mathematisches Verfahren zur numerischen Integration einer Funktion, durch die Annäherung mittels trapezförmiger Flächen. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Für die Annäherung der Funktion $Y = \int f(x)$ im Zeitintervall t_0 bis t_1 wird der Flächeninhalt des Trapezes A_{Trapez} mit

$$A_{Trapez} = (t_1 - t_0) \cdot \frac{f(x_0) + f(x_1)}{2} \quad 5-1$$

berechnet, wobei $f(x_0)$ und $f(x_1)$ die wahren Werte der Funktion $y = f(x)$ zu den diskreten Zeitpunkten t_0 und t_1 beschreiben [136].

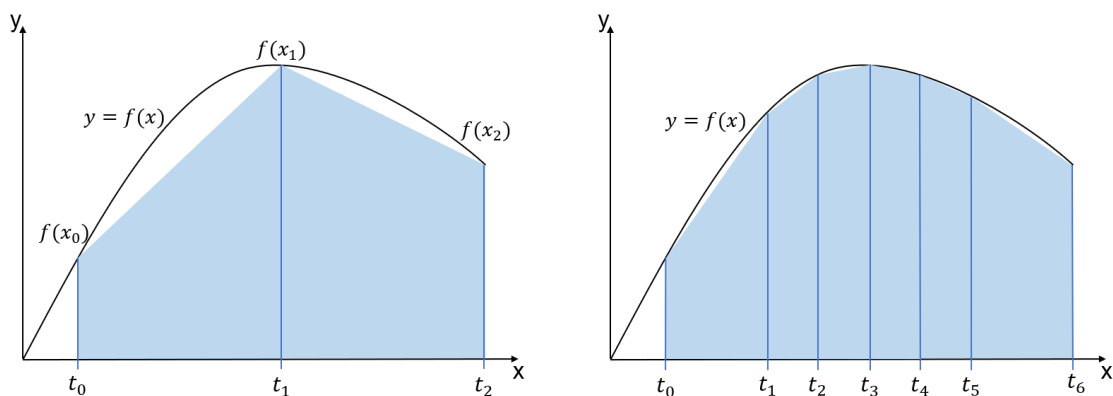


Abbildung 5-1: Schematisches Funktionsprinzip der Trapezregel; Links: mit fester Schrittweite, rechts: mit variabler Schrittweite

Die entstehenden nichtlinearen Gleichungssysteme innerhalb eines Integrations-Zeitschritts werden iterativ mit den Newton-Verfahren bzw. dem vereinfachten Newton-Verfahren approximativ gelöst [132, 137]. Das Newton Verfahren ist ein iterativer Approximationsalgorithmus zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme, bei dem die Nullstelle einer Funktion asymptotisch bis zu einer vorgegebenen Genauigkeit angenähert wird. Die Annäherung der gesuchten Nullstelle X^* des Gleichungssystems $f(X) = 0$, mit $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ erfolgt mit

$$X_{i+1} = X_i - (J(X_i))^{-1} \cdot f(X_i), \quad 5-2$$

wobei X einen Vektor der Länge $n = \text{Anzahl der Variablen}$ und $f(X)$ einen Vektor der Länge $n = \text{Anzahl der Gleichungen}$ darstellt [137]. Die Jacobi-Matrix $J(X)$ ist eine Matrix der Dimension $n \times n$, die sämtliche partiellen Ableitungen erster Ordnung des DAE-Systems des Simulationsmodells an der Stelle X enthält. Die Approximation von X_i erfordert nach der Newton-Formel Gl. 5-2 in jedem Iterationsschritt die Neuberechnung von $J(X_i)$, was für große Gleichungssysteme zu aufwändigen Rechenoperationen führt. Daher wird für die Lösung von $f(X) = 0$, auf das vereinfachte Newton-Verfahren zurückgegriffen, bei dem $J(X_i)$ vereinfacht durch $J(X_0)$ ersetzt wird [137]. Dies geschieht falls möglich über mehrere Zeitschritte hinweg, wodurch wesentlich weniger Neuberechnungen der Jacobi-Matrix benötigt werden. Dabei fällt allgemein die lokale Konvergenz-Geschwindigkeit von quadratischer auf lineare Konvergenz [136, 137]. Stagniert die Konvergenz wird die Jacobi-Matrix aktualisiert, dies ist in Matlab ein sogenanntes Jacobi-Update.

Bei Lösern mit variablem Zeitschritt wird das Prinzip der automatischer Schrittweitensteuerung angewendet. Die zeitliche Diskretisierung erfolgt gemäß

$$t_{i+1} = t_0 + i \cdot h_i \quad ; \text{ (mit } i = 0, 1, 2, \dots, n), \quad 5-3$$

wobei t_0 den initialen Startzeitpunkt und h_i den i -ten diskreten Zeitschritt der Simulation darstellen. Die Anpassung der Schrittweite des ode23t-Lösers erfolgt bei sensitiven Gradientenänderungen durch die Abschätzung des lokalen Fehlers innerhalb eines diskreten Zeitschrittes. Bei der Überschreitung der zulässigen Abweichungen Δ_{rel} bzw. Δ_{abs} wird das Diskretisierungsintervall h_i und somit die Schrittweite automatisch verringert [133, 136, 137]. Durch die Verringerung der Schrittweite wird unter erhöhtem Rechenaufwand der lokale Fehler verringert, wie in Abbildung 5-1 anhand der Trapezregel im Vergleich einer festen und variablen Schrittweite veranschaulicht ist. Mit einer Begrenzung der minimalen Schrittweite t_{Min} und maximalen Schrittweite t_{Max}

können potenziell lange Rechenzeiten vermieden werden, sowie ein ausreichender Informationsgehalt der Modellergebnisse entlang der Zeitachse sichergestellt werden [134]. Für die durchgeführten Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wird die Schrittweite innerhalb des folgenden Bereichs eingegrenzt:

- Minimale Schrittweite $t_{Min,Sim}$: $1 \cdot 10^{-6}$ s,
- Maximale Schrittweite $t_{Max,Sim}$: 1 s.

Die absolute Abweichung Δ_{abs} ist allgemein definiert als

$$\Delta_{abs} = x - x_w \quad 5-4$$

und beschreibt die Differenz zwischen dem gemessenen (bzw. simulierten) Istwert x und dem wahren Wert x_w . Die relative Abweichung Δ_{rel} in % ist definiert als

$$\Delta_{rel} = \frac{\Delta_{abs}}{x_w} \cdot 100 \% = \frac{x - x_w}{x_w} \cdot 100 \%. \quad 5-5$$

Zur Ermittlung des lokalen Fehlers während eines diskreten Zeitschrittes entspricht der Istwert x dem berechneten Simulationsergebnis des Löser und x_w entspricht dem wahren Funktionswert, welcher in Matlab mittels einem genaueren Löser (einem sogenannten Standard Kontroll-Algorithmus) approximiert wird [133]. Für die Simulationen im Rahmen dieser Arbeit gelten die zulässigen Modelltoleranzen:

- Absolute Toleranz $\Delta_{abs,Sim}$: 0,1
- Relative Toleranz $\Delta_{rel,Sim}$: 0,1 %.

5.1 Modellkonzept

Die physikalische Modellierung der Anlage wird in drei physikalischen Modell-Domänen realisiert und dabei in die Hauptkategorien Wärmefluss (Thermische Domäne), Fluidodynamik (Fluid Domäne) und chemische Reaktion (Chemische Domäne) unterteilt. Um das komplexe Systemverhalten mit der Interaktion von gekoppelten Massen- und Energieflussbilanzen akkurat abzubilden, werden die Modelldomänen über Koppelgleichungen miteinander verbunden. Somit wird konvektiver Wärmefluss des festen Materials und des Fluids zwischen der thermischen- und Fluiddomäne ausgetauscht, Reaktionswärme zwischen der chemischen- und thermischen Domäne, sowie Massenfluss von Wasserstoff- und Sauerstoff zwischen der chemischen und der Fluiddomäne ausgetauscht. Die Kopplung der Domänen bzw. die Verbindung der Modellkomponenten erfolgt bidirektional, wobei eingehende Größen als positiv- und ausgehende Größen als negativ auf

Komponentenebene bilanziert werden. Eine Übersicht der physikalischen Domänen und der Übergabevariablen ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

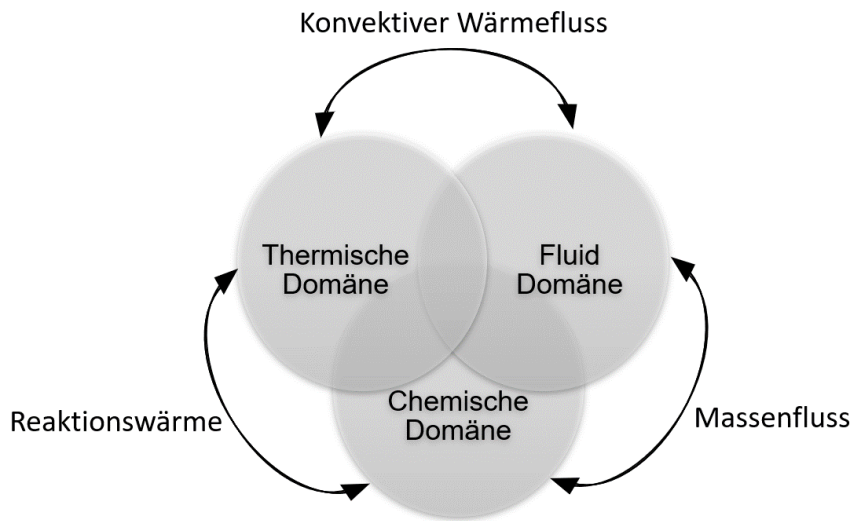


Abbildung 5-2: Modellschema der physikalischen Domänenkopplung

Die programmiertechnische Umsetzung erfolgt in der multiphysikalischen Entwicklungsumgebung Simscape, in deren Modellbibliothek Basis-Modellkomponenten für Fluid- und Wärmeflussberechnungen beinhaltet sind. In den Basis-Modellkomponenten sind u.a. physikalische Grundgesetze wie die Energie-, Massen- und Impulserhaltung berücksichtigt, wodurch eine Grundlage zur Erstellung physikalischer Modelle bereitgestellt wird. Zur detaillierten Modellierung der betrachteten Anlage und der darin ablaufenden physikalischen Prozesse werden die Basis-Modellkomponenten erweitert und neue Komponenten entwickelt. Für ein besseres Verständnis ist im Folgenden eine vereinfachte Übersicht der wichtigsten Modellkomponenten mit den grundlegenden Eigenschaften dargestellt. Weitere spezifische Details der entwickelten Modellkomponenten werden im weiteren Verlauf des Kapitels erläutert.

Thermische Domäne – Die thermische Domäne beschreibt sämtliche Aspekte der Wärmeübertragung, deren wichtigsten Zusammenhänge in Kapitel 3.2 dargestellt sind. Die Modellierung ist auf Basis der Matlab® *Thermal* Modellbibliothek umgesetzt, in der Basis-Modellkomponenten zur Berechnung von Wärmeaustausch mittels *Konduktion* (Gl. 3-5), *Konvektion* (Gl. 3-6), und *Wärmestrahlung* (Gl. 3-16) vorhanden sind [138]. Feste Materialien werden als *thermische Masse* modelliert, wodurch der Energiegehalt und die Temperatur anhand Gl. 3-3 berücksichtigt werden. Bei den Berechnungen werden die temperaturabhängigen Materialeigenschaften der verwendeten Werkstoffe berücksichtigt, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher erläutert werden.

Fluid Domäne – Die Fluid Domäne beschreibt die physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Fluidodynamik, deren Zusammenhänge in Kapitel 3.3 näher erläutert sind. Die Berücksichtigung von Gasmischungen erfolgt anhand der idealen Gastheorie, welche in den vorliegenden Temperatur- und Druckbereichen im Anlagenbetrieb akkurate Ergebnisse liefert [100]. Die Implementierung der Fluidodynamik ist größtenteils mit Nutzung der *Moist Air* Modellbibliothek umgesetzt, in der drei Fluid-Spezies hinterlegt werden können [139]. Strömungsquellen- und -senken werden mit der *Reservoir*-Komponente implementiert, in der ein unendliches Gasvolumen mit internem Druck und Temperatur abgebildet ist. Fluidströmungen werden mit dem *pipe*-Element implementiert, in dessen Basisvariante die Strömung eines zylindrischen Rohrstückes hinterlegt ist. Zur Simulation der Strömung in verschiedenen geometrischen Anordnungen und in porösen Medien wird das Element erweitert, wie in den folgenden Kapiteln näher beschrieben wird. In sämtlichen Elementen der Fluid-Domäne werden die temperaturabhängigen Fluideigenschaften berücksichtigt, welche in Abbildung 5-3 für die verwendeten Fluide bzw. Gase dargestellt sind.

Da in der *Moist Air*-Toolbox die Eigenschaften von bis zu drei Spezies hinterlegt werden können, wird aufgrund der prozessrelevanten Eigenschaften und des vergleichbar geringen Einflusses auf die Energiebilanz des Gasgemisches die Charakteristik der Sauerstoffströmung separat berechnet. Stickstoff, Wasser und Wasserstoff werden in vollem Umfang in den Zustandsgleichungen der Fluiddomäne berücksichtigt.

Aufgrund des hohen Rechenaufwands werden keine dynamischen Zustandsänderungen von Phasenübergängen zwischen flüssiger- und Gasphase innerhalb einzelner Komponenten betrachtet. Flüssiges Wasser ist auf Basis der *Thermal liquid* Toolbox bis zu einer maximalen Temperatur von bis zu 100 °C implementiert.

Chemische Domäne – Die chemische Domäne bildet den Prozess der thermochemischen Wasserspaltung mit den dazugehörigen Wärme- und Massenflüssen ab, deren physikalischen Zusammenhänge in Kapitel 3.5 erläutert sind. Eine chemische Modellbibliothek steht in den verwendeten Programmversionen von Matlab® bislang nicht zu Verfügung und wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und programmiertechnisch umgesetzt. In der Komponente *Reaktion* ist die Berechnung der chemischen Reaktion und die resultierende Charakteristik des Oxidationszustandes des reaktiven Materials, der ausgetauschten Reaktionswärme und der resultierende Wasserstoff und Sauerstoff Flussraten implementiert und wird in Kapitel 5.2.2.6 im Detail beschrieben.

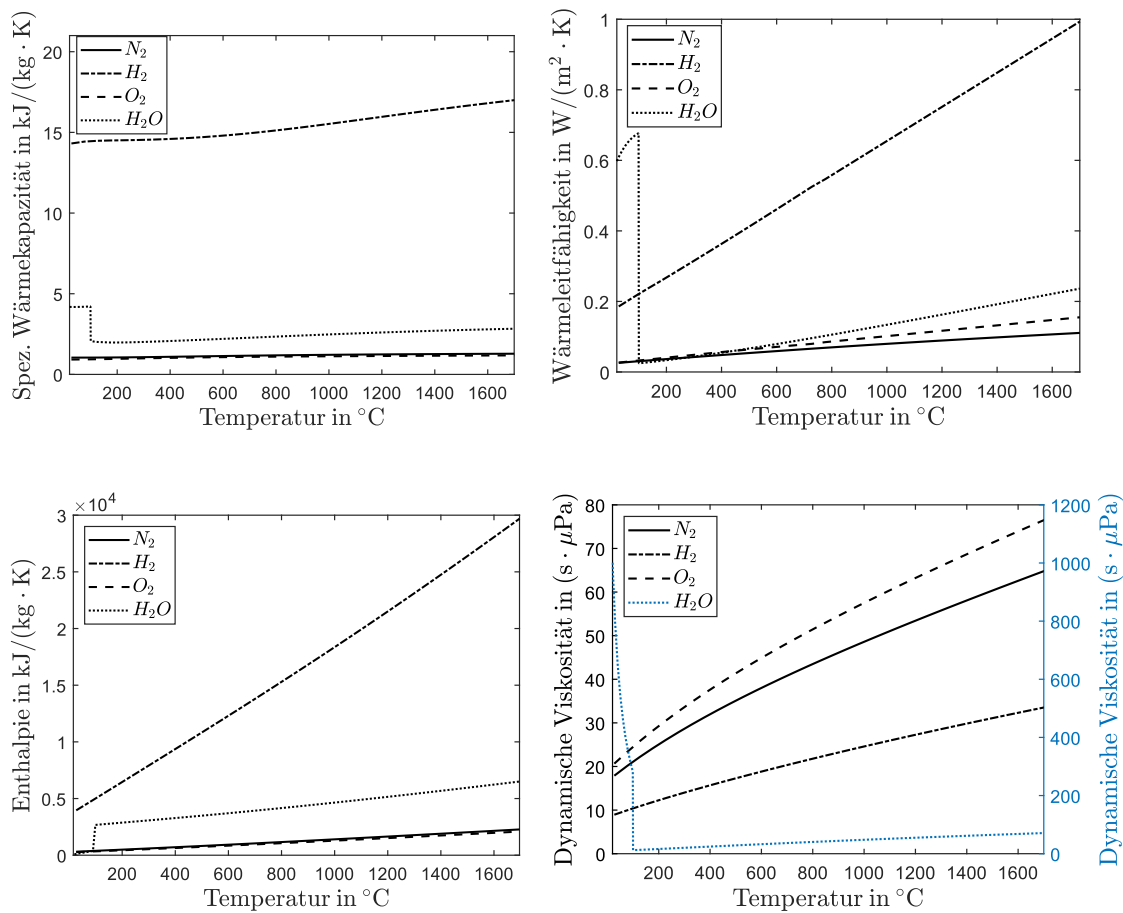


Abbildung 5-3: Thermodynamische Eigenschaften der spezifischen Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Enthalpie und dynamischen Viskosität von Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 1700 °C

In Tabelle 5-1 ist eine Übersicht der relevantesten Modellkomponenten und den jeweils wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Zuständen dargestellt, mit denen im weiteren Verlauf der Arbeit die Modellierung im Detail beschrieben wird.

Tabelle 5-1: Übersicht der Zustände und Eigenschaften relevanter Modellkomponenten

Komponente/ Variable für	innere Zustände	ausgetauschte Energie u. Masse	gespeicherte Energie u. Masse	Material/ Fluid Eigenschaften
Thermische Masse	T	T_S, \dot{Q}_S	Q_S, m_S	c_p, κ
Konduktion	$T, \Delta T$	T_S, \dot{Q}_S	/	κ
Konvektion	$T, \Delta T$	T_S, T_F, \dot{Q}_S	/	α
Wärmestrahlung	$T, \Delta T$	T_S, \dot{Q}_S	/	ϵ
Fluidströmung	T, p	$T_F, T_S, \dot{Q}_{Konv}, \dot{m}_F, \Phi$	Q_F, m_F	$c_p, \kappa, \mu, h, \rho$
Reservoir	T, p	T_F, \dot{m}_F, Φ	Q_F, m_F	$c_p, \kappa, \mu, h, \rho$
Reaktion	T, p, δ	$T_F, T_S, p_{O_2}, \dot{m}_F, \Delta H$	Q_{chem}, m_F	E_a, k

Innere Zustände werden zur Berechnung der physikalischen Zustände auf Komponentenebene in Abhängigkeit sämtlicher physikalischer und technischer Eingabeparameter, sowie der Energie- und Massenbilanz des Systems berechnet. Die Energie- und Massenbilanz wird in Abhängigkeit der gespeicherten Energie bzw. Masse eines Elementes, der ausgetauschten Energie bzw. Masse mit interagierenden Elementen und den temperaturabhängigen Material- und Fluideigenschaften berücksichtigt.

Auf Basis einer vorherigen Prozessanalyse wird die Geometrie der einzelnen Systemkomponenten anhand der technischen Zeichnungen mit diskreten Volumenelementen diskretisiert und mit den beschriebenen Modellkomponenten im Modell abgebildet. Somit wird ein komplexes, transientes, örtlich detailliert aufgelöstes Simulationsmodell unter Berücksichtigung sämtlicher relevanter physikalischer Prozesse und der Anlagengeometrie entwickelt. Durch die flexible Parametrierung des Modells können alternative geometrische Abmessungen sowie technische Spezifikationen der Anlagenkomponenten und Materialparameter hinterlegt werden, wodurch Analysen des Anlagenkonzepts durchgeführt werden können und das Modell bei Bedarf auf vergleichbare Anwendungen adaptiert werden kann.

In Tabelle 5-2 ist eine Übersicht der wichtigsten Modellparameter für die folgenden Erläuterungen zur Modellierung der Anlagenkomponenten dargestellt. Darin werden allgemeine Annahmen, die geometrischen Abmessungen und optischen Eigenschaften des Quarzfensters, die geometrischen Abmessungen und materialspezifischen Eigenschaften des porösen Absorbers, die reaktiven Parameter der chemischen Reaktion, die Kenngrößen der verwendeten Gase und Annahmen für den elektrischen Verdampfer aufgeführt.

Tabelle 5-2: Übersicht der wichtigsten Modell-Eingabeparameter

Beschreibung	Parameter	Wert	Einheit	Ref.
Allgemein				
Umgebungstemperatur	T_U	298	K	
Wärmeübergangskoeffizient für natürliche Konvektion	α_n	5	W/(m ² · K)	
Emissionskoeffizient von Edelstahl	ϵ_R	0,6		
Maximale Heliostatenfeldeistung	$\dot{Q}_{Solar,max}$	362	kW	
Faktor für Spillage-Verlust des Solarfelds	F_{Spill}	0,25		
Quarzfenster				
Transmissionsgrad des Quarzfensters	τ_{QF}	0,918		[123]
Absorptionsgrad des Quarzfensters	α_{QF}	0,014		[123]
Reflexionsgrad des Quarzfensters	r_{QF}	0,068		[123]
Fensterfläche	A_{QW}	0,283	m ²	
Absorber/ Metallschaum				
Absorptionskoeffizient des Absorbers	α_{Abs}	0,6		
Reflexionskoeffizient des Absorbers	r_{Abs}	0,4		
Bestrahlte Oberfläche des Absorbers	A_{Abs}	1,707	m ²	
Emissionskoeffizient des Absorbers	ϵ_{Abs}	0,6		
Extinktionskoeffizient des Absorbers	β_{Abs}	460	m ⁻¹	[60, 140]
Porosität des Absorbers	ϵ	0,65		
Mittlerer Porendurchmesser des Absorbers	d_p	2,27	mm	
Gesamte Cerium Masse im Absorber	n_{Ce}	377	mol	
Permeabilität des Metallschaums	K_{lam}	$3,61 \cdot 10^{-7}$	m ²	
Forchheimer Koeffizient des Metallschaums	K_{tur}	$3,7 \cdot 10^{-2}$	m	
Chemische Reaktion				
Max. nicht-stöchiometrischer Koeffizient	δ_{max}	0,35		[109]
Präexponentieller Faktor der Reduktion	ψ_{Red}	720000	s ⁻¹	[109]
Präexponentieller Faktor der Oxidation	ψ_{Ox}	82	s ⁻¹ · bar ⁻¹	[109]
Aktivierungsenergie der Reduktion	$E_{a,Red}$	232	kJ/mol	[109]
Aktivierungsenergie der Oxidation	$E_{a,Ox}$	36	kJ/mol	[109]
Faktor für den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die chemische Reaktion	χ	0,218		[109]
Kinetischer Geometriefaktor	F_{kin}	45		
Gas				
N ₂ Sauerstoffpartialdruck	P_{O_2,N_2}	10 ⁻⁵	bar	
Molare Masse von Sauerstoff	M_O	15,999	u	
Molare Masse von Wasserstoff	M_H	1,00784	u	
N ₂ spezifische Produktionskosten	e_{N_2}	15	kJ/mol	[73]
H ₂ Brennwert	HHV_{H_2}	39,41	kWh/kg	
Dampferzeuger				
Effizienz des Dampferzeugers	$\eta_{EL,DE}$	0,98		
Auslasstemperatur des Dampferzeugers	$T_{H_2O,DE}$	398	K	

5.2 Modellkomponenten

Im Folgenden wird die Modellierung der einzelnen Anlagenkomponenten in Bezug auf die technischen Spezifikationen, die physikalischen Eigenschaften und die Methodik zur örtlichen Diskretisierung im Detail erläutert. Zunächst werden Begriffsdefinitionen und Annahmen zur Beschreibung der Modellierung eingeführt.

Bezeichnungen für die örtliche Diskretisierung – Die Hinterlegung der Komponentengeometrie erfolgt durch die örtliche Diskretisierung mit der Nutzung von diskreten Volumenelementen, welche entweder parallel (nebeneinander) oder in Reihe (hintereinander) miteinander verknüpft werden können. Diese sind definiert als

- Orthogonal (*orth*) = Parallel verknüpfte Elemente, z.B. zur Beschreibung des aufgeteilten Massenstroms nebeneinanderliegender durchströmter Hohlräume,
- Radial (*rad*) = In Reihe verknüpfte Elemente, z.B. zur Beschreibung des Temperaturprofils entlang eines durchströmten Hohlraums.

Richtungskonventionen für Energie- und Massenflussbilanzen – Energie- und Massenströme werden bidirektional zwischen den Modellkomponenten ausgetauscht, siehe Tabelle 5-1. Zur Definition von Energie- und Massenflussbilanzen wird in den folgenden Schemaskizzen die Flussrichtungen festgelegt, wobei jeweils vom Szenario des bestrahlten Reaktors ausgegangen wird. In Abbildung 5-4 ist das Schema zur Bilanzierung der Komponente i mit dem eintretenden Wärmestrom \dot{Q}'_i , dem austretenden Wärmestrom \dot{Q}''_i und dem resultierenden gesamten Wärmestrom $\dot{Q}_{i,ges}$ dargestellt.

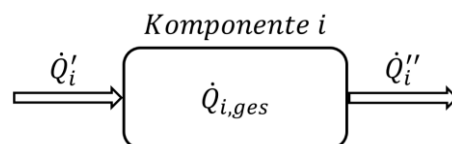


Abbildung 5-4: Wärmestrombilanzierung einer Komponente i

Für den Wärmestrom \dot{Q}_i der Komponente i gilt die Richtungskonvention

- $\dot{Q}'_i > 0$: Wärmestrom \dot{Q}'_i tritt in Element i ein,
- $\dot{Q}'_i < 0$: Wärmestrom \dot{Q}'_i tritt aus Element i aus,
- $\dot{Q}''_i > 0$: Wärmestrom \dot{Q}''_i tritt aus Element i aus,
- $\dot{Q}''_i < 0$: Wärmestrom \dot{Q}''_i tritt in Element i ein.

Für die Bilanzierung des resultierenden Wärmestroms $\dot{Q}_{i,ges}$ gilt

- $\dot{Q}_{i,ges} = \dot{Q}'_i - \dot{Q}''_i$,
- $\dot{Q}_{i,ges} > 0$: Wärmestrom wird zugeführt (Komponente wird erwärmt),
- $\dot{Q}_{i,ges} < 0$: Wärmestrom wird abgeführt (Komponente wird abgekühlt),

jeweils unter der Bedingung, dass innerhalb der Komponente keine weiteren Wärmequellen bzw. Senken, wie durch endotherme oder exotherme Reaktionen existieren.

Der Energiefluss zwischen zwei Komponenten i und j wird im weiteren Verlauf mit dem Index $i \rightarrow j$ beschrieben. In Abbildung 5-5 ist das Schema zur Bilanzierung des ausgetauschten Wärmestroms $\dot{Q}_{i \rightarrow j}$ zwischen den Komponenten i und j dargestellt.

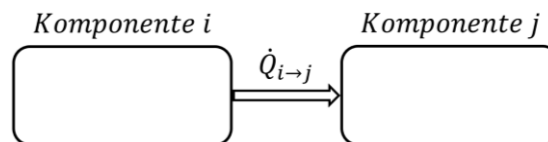


Abbildung 5-5: Bilanzierung des Wärmestroms zwischen zwei Komponenten i und j

Für den Wärmestrom $\dot{Q}_{i \rightarrow j}$ gilt

- $\dot{Q}_{i \rightarrow j} > 0$: Wärmestrom $\dot{Q}_{i \rightarrow j}$ fließt von Komponente i zu Komponente j ,
- $\dot{Q}_{i \rightarrow j} < 0$: Wärmestrom $\dot{Q}_{i \rightarrow j}$ fließt von Komponente j zu Komponente i .

5.2.1 Solarfeld Modell

In der Modellkomponente *Solarfeld* wird die konzentrierte Solarstrahlung und der damit bereitgestellte Wärmestrom für den Reaktor anhand der physikalischen und technischen Aspekte aus Kapitel 2.1.2 und 3.1 modelliert. Mit dem Modellkonzept können Heliostaten optional als Gruppen zusammengefasst oder einzeln simuliert werden, wodurch je nach Anwendungszweck des Modells verschiedenen Komplexitätsstufen umgesetzt werden können. Durch die flexible Parametrierung des Modells können verschiedene Felddesigns und Standorte berücksichtigt werden. Eine Übersicht des Heliostatenfeld-Modells sowie relevante Zusammenhänge im übergeordneten Gesamtmodell sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Darüber hinaus wird das Modell zur Auslegung von Regelalgorithmen im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR_ST genutzt, welche in dieser Arbeit nicht weiter beschrieben werden.

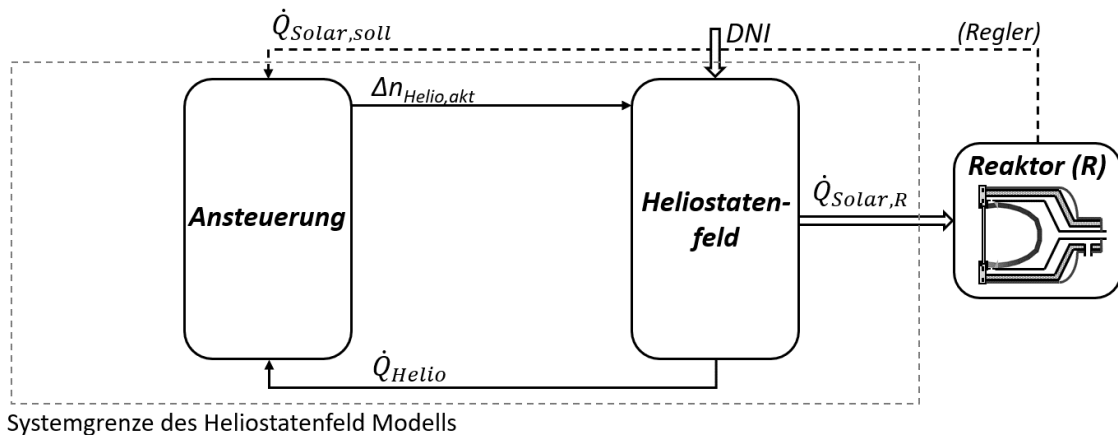


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung des Solarfeld-Modells und relevante Zusammenhänge im Gesamtmodell der Anlage

In der Komponente *Ansteuerung* wird die zeitlich abhängige Ausrichtung der Heliostaten modelliert. In Abhängigkeit der Soll-Leistung $\dot{Q}_{Solar,soll}$ und der momentanen Leistung eines einzelnen Heliostaten \dot{Q}_{Helio} , wird die Leistungsdifferenz und die daraus resultierende Anzahl der aktuell auszurichtenden Strahler $\Delta n_{Helio,akt}$ berechnet. Die aktuelle Ausrichtung der Heliostaten wird unter Berücksichtigung der Gesamtanzahl der Module $n_{Feld,max}$ als obere Grenze, der Ausrichtungsdauer eines Heliostaten t_{akt} und des Gleichzeitigkeitsfaktors $n_{akt,max}$ berechnet und als Eingangsvariable an das Heliostatenfeld-Modell übergeben. Der Gleichzeitigkeitsfaktor $n_{akt,max}$ gibt die maximal zulässige Anzahl der zeitgleich ausrichtbaren Module an. Bei der Ausrichtung von Heliostaten auf den Receiver (zur Temperaturerhöhung) wird im Feldbetrieb eine Begrenzung der Erhitzungsrate empfohlen, um die Überhitzung der bestrahlten Applikation zu verhindern [31]. Bei der Deaktivierung von Modulen zur Temperaturverringerung gilt keine Limitierung, womit der Gleichzeitigkeitsfaktor nicht berücksichtigt wird. Liegt die benötigte Leistungsdifferenz während des Aufheizvorgangs unter der aktuellen Abgabeleistung eines einzelnen Moduls, wird kein weiteres Modul aktiviert und somit die Leistung nicht erhöht.

In der Modellkomponente *Heliostatenfeld* wird die reflektierte Leistung vom Feld zum Reaktor $\dot{Q}_{Solar,R}$, unter Berücksichtigung der örtlich und zeitlich verfügbaren Solarstrahlung nach, der technischen Spezifikationen der verwendeten Anlagenkomponenten und des Felddesigns berechnet. Die Eingabeparameter der Heliostatenfeld-Komponente sind in zwei Kategorien aufgeteilt. Zur Berücksichtigung der technischen Komponenten die Spiegelfläche A_{Helio} und der Reflexionsgrad r_{Helio} verwendet.

Anmerkung: Für die optionale Berücksichtigung der räumlichen und zeitlichen Einflüsse basierend auf dem Algorithmus aus [97] wird zusätzlich die Höhe des Reaktors, die Höhe der Heliostaten, die Distanz der Heliostaten zum Turm, sowie die örtlich und zeitlich abhängigen Sonnenposition berücksichtigt; die verfügbare DNI wird in diesem Fall als Datenimport aus [141] eingelesen.

Die reflektierte Strahlung vom Heliostatenfeld zum Solarturm \dot{Q}_{Solar} in W wird basierend auf Gl. 3-2, sowie der Ausrichtung der einzelnen Heliostaten berechnet mit

$$\dot{Q}_{Solar} = \min \left[DNI_{Helio} \cdot r_{Helio} \cdot A_{Helio} \cdot \left(n_{Helio,akt} + \Delta n_{Helio,akt}(t) \right); \dot{Q}_{Solar,max} \right], \quad 5-6$$

wobei die Anzahl der vollständig aktivierten Module $n_{Helio,akt}$ und die Anzahl der aktuell ausgerichteten Module während eines Zeitschrittes $\Delta n_{Helio,akt}$ berücksichtigt werden, und die zeitliche Ausrichtung der Module anhand der Ausrichtungszeit t_{akt} in s als Rampenfunktion hinterlegt ist. Die maximale abgegebene Leistung wird anhand der verfügbaren Gesamtleistung des Heliostatenfeldes $\dot{Q}_{Solar,max}$ begrenzt.

Die eintreffende Leistung am Receiver $\dot{Q}_{Solar,R}$ in W ist definiert als

$$\dot{Q}_{Solar,R} = \dot{Q}_{Solar} \cdot (1 - F_{Spill}), \quad 5-7$$

wobei zusätzlich der Fehlstrahlungsverlust F_{Spill} aufgrund der Strahlaufweitung vom Heliostatenfeld zum Receiver berücksichtigt wird, siehe Kapitel 2.1.2. Das beschriebene Solarfeld-Modell kann ebenfalls zur Simulation des Sonnenlabors *Synlight* [142] verwendet werden, indem die verfügbare DNI anhand der maximalen Leistung der Strahler festgelegt wird.

5.2.2 Reaktor-Modell

Im Folgenden wird die Modellierung der physikalischen Vorgänge innerhalb des Reaktors anhand der berücksichtigten Systemkomponenten beschrieben. Die konstruktiven Hauptkomponenten des Reaktors bestehen aus dem Quarzfenster, dem Fensterflansch inkl. Wasserkühlsystem, dem Absorber und der äußeren Isolation. Zur Hinterlegung der Geometrie wurde die technische Zeichnung des Reaktors mit Autodesk® Inventor vermessen und mit Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Baugruppen örtlich diskretisiert.

5.2.2.1 Quarzfenster

Das Quarzfenster (QF) ermöglicht den Eintritt der Solarstrahlung in den Reaktor und hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Energiebilanz und das Temperaturprofil des Reaktors. Die optische Effizienz des Strahlungseintrittes ist maßgeblich von den optischen Materialeigenschaften des Fensters abhängig. Aufgrund der materialbedingten maximalen Temperatur von 1200 °C stellt das Quarzfenster ein temperaturkritisches Bauteil dar. Zur akkuraten Berechnung der Temperatur des Fensters werden die thermischen Materialeigenschaften und der Wärmeaustausch mit beteiligten Komponenten des Reaktors im Detail hinterlegt. Die Schemaskizze des Quarzfenster-Modells und relevante Zusammenhänge im Gesamtmodell sind in Abbildung 5-7 dargestellt.

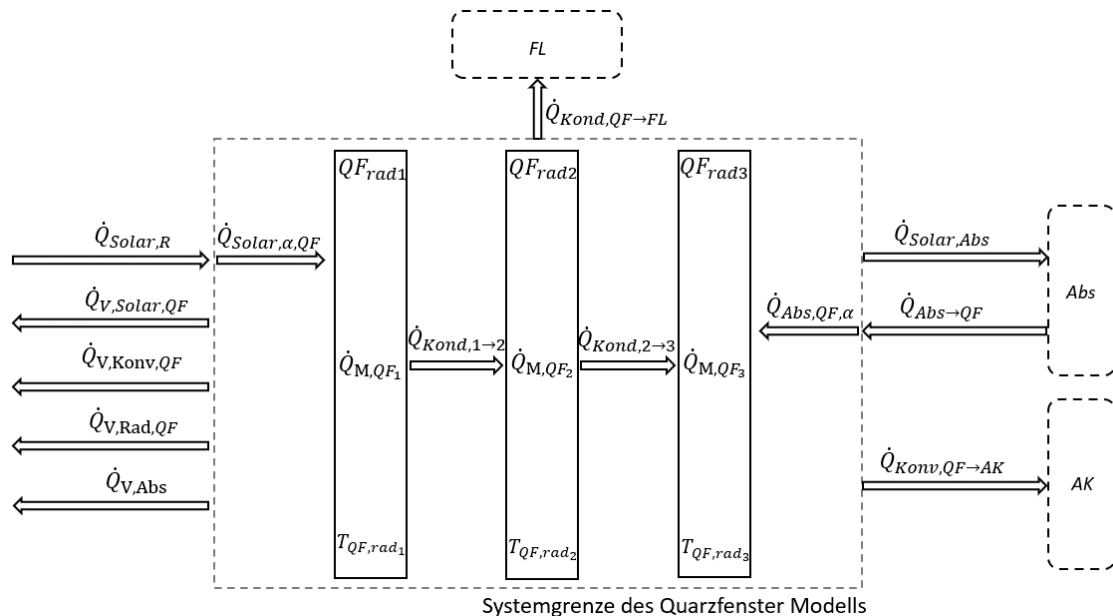


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Quarzfenster-Modells und relevante Zusammenhänge im Gesamtmodell der Anlage

Die Geometrie des Quarzfensters ist mittels der diskreten Volumenelemente QF_{rad1} bis QF_{rad3} , in drei Schichten mit jeweils identischer Querschnittsfläche und Materialstärke entlang der Scheibendicke diskretisiert. Das Element QF_{rad1} repräsentiert die Außenseite des Fensters mit Kontakt zur Umgebung, QF_{rad3} liegt an der Innenseite zur gasdurchströmten Absorberkammer (AK).

Die eintreffende Solarstrahlung auf das Fenster $\dot{Q}_{Solar,R}$ wird in Abhängigkeit der spektralen optischen Materialeigenschaften des Quarzfensters aufgeteilt in

$$\dot{Q}_{V,Solar,QF} = \dot{Q}_{Solar,R} \cdot r_{QF}, \quad 5-8$$

$$\dot{Q}_{Solar,\alpha,QF} = \dot{Q}_{Solar,R} \cdot \alpha_{QF}, \quad 5-9$$

$$\dot{Q}_{Solar,Abs} = \dot{Q}_{Solar,R} \cdot \tau_{QF}, \quad 5-10$$

wobei r_{QF} den Reflexionsgrad, α_{QF} den Absorptionsgrad und τ_{QF} den Transmissionsgrad des Fensters darstellen, siehe Tabelle 5-2; es gilt $r_{QF} + \alpha_{QF} + \tau_{QF} = 1$.

Der reflektierte Strahlungsanteil an der Außenseite des Fensters $\dot{Q}_{V,Solar,QF}$ dringt nicht in den Reaktor ein und wird als Verlust an die Umgebung abgegeben. Der absorbierte Anteil des Quarzfensters $\dot{Q}_{Solar,\alpha,QF}$ wird gleichmäßig von den Materialschichten des Quarzfensters als $\dot{Q}_{M,QF}$ aufgenommen, die transmittierte Strahlung $\dot{Q}_{Solar,Abs}$ wird dem Reaktorinnenraum zur Verfügung gestellt und trifft auf den Absorber (*Abs*). Der transmittierte Strahlungsanteil wird wiederum vom Absorber absorbiert oder reflektiert, wodurch ein permanenter Wärmeaustausch zwischen dem Quarzfenster und dem Absorber $\dot{Q}_{Abs \rightarrow QF}$ entsteht. Der eintreffende Wärmestrom vom Absorber zur Innenseite des Quarzfensters wird wiederum am Quarzfenster anteilig absorbiert $\dot{Q}_{Abs,QF,\alpha}$ und zur Umgebung transmittiert $\dot{Q}_{V,Abs}$. Die Modellierung des örtlich aufgelösten Strahlungsverteilung und des resultierenden Wärmestroms zwischen Quarzfenster und Absorber (hier vereinfacht als $\dot{Q}_{Abs \rightarrow QF}$ zusammengefasst), wird in Abschnitt 5.2.2.3 detailliert erläutert.

Innerhalb des Fensters wird zwischen den Materialschichten aufgrund des Temperaturunterschieds Energie in Form von Wärme von den konduktiven Wärmeströmen $\dot{Q}_{Kond,1 \rightarrow 2}$ und $\dot{Q}_{Kond,2 \rightarrow 3}$ ausgetauscht. An der Grenzschicht zwischen der Innenseite des Quarzfensters und dem Fluid in der Absorberkammer (*AK*) wird aufgrund erzwungener Konvektion der Wärmestrom $\dot{Q}_{Konv,QF \rightarrow AK}$ ausgetauscht. Der Wärmeaustausch zwischen dem Quarzfenster und dem Fenster-Flansch (*FL*) wird mit $\dot{Q}_{Kond,QF \rightarrow FL}$ berücksichtigt. An der Außenseite des Quarzfensters werden Wärmeverluste zur Umgebung aufgrund von Wärmestrahlung $\dot{Q}_{V,Rad,QF}$ nach Gl. 3-16 und freier Konvektion $\dot{Q}_{V,Konv,QF}$ nach Gl. 3-6, anhand der Außentemperatur des Fensters T_{QF,rad_1} , sowie der Fensterfläche A_{QF} und der Umgebungstemperatur T_U berücksichtigt, siehe Tabelle 5-2.

Materialeigenschaften des Quarzfensters – Die optischen Eigenschaften des Quarzfensters resultieren aus den hemisphärischen Gesamtgrößen des Absorptionsgrads α_λ , des Transmissionsgrads τ_λ und des Reflexionsgrads r_λ . Diese Größen sind von der Charakteristik der einfallenden Solarstrahlung und den spektralen Materialeigenschaften des Quarzglases abhängig. Die spektralen Eigenschaften des verwendeten Quarzglases werden in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 5000 nm mit einer Auflösung von

1 nm berücksichtigt [123] und sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Anhand der spektralen Eigenschaften und der Charakteristik der eintreffenden Solarstrahlen werden die durchschnittlichen optischen Eigenschaften nach dem Planck'schen Gesetz 3-11 berechnet

$$i = \int_{250 \text{ nm}}^{5000 \text{ nm}} i_{\lambda} \cdot L_{M_{\lambda,S}}(T) d\lambda; \quad i = \tau_{QF}, \alpha_{QF}, r_{QF}, \quad 5-11$$

wobei i den Absorptionsgrad, Transmissionsgrad und Reflexionsgrad angibt.

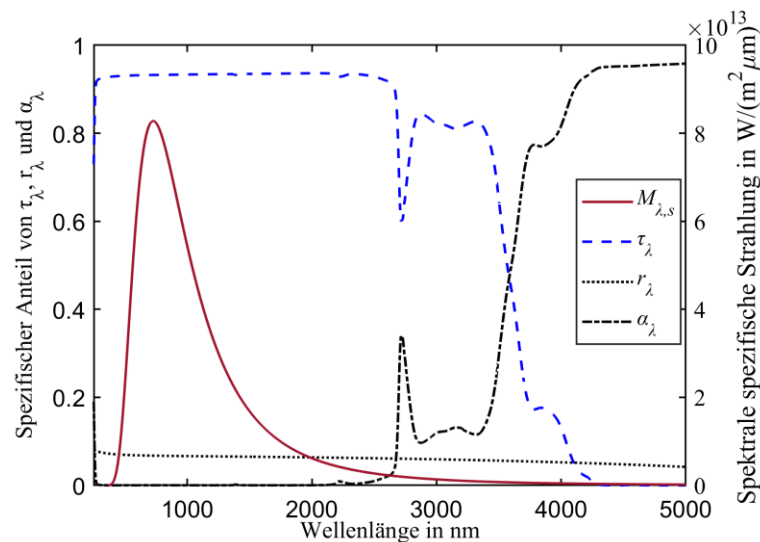


Abbildung 5-8: Spektrale Eigenschaften der Transmission, Reflexion und Absorption des genutzten Quarzfensters und spezifische spektrale Strahlung der Sonne angenommen als schwarzer Körper mit einer Temperatur von 5777 K [45]

Aufgrund der Entfernung der Heliostaten zum Turm in einem Solarturmkraftwerk wird von einem Einfallswinkel kleiner als 20° ausgegangen, wodurch die Polarisation der eintreffenden Strahlung vernachlässigt wird. Für das verwendete Quarzfenster werden nach Gl. 5-11 die spezifischen Strahlungsanteile der Transmission mit $\tau_{QF} = 0,918$, der Absorption mit $\alpha_{QF} = 0,014$ und der Reflexion mit $r_{QF} = 0,068$ ermittelt, siehe Tabelle 5-2. Die optische Effizienz des Fensters wird als Verhältnis der gesamten auftreffenden Strahlung und der Summe der transmittierten und absorbierten Strahlung mit

$$\eta_{QF} = (1 - r_{QF}) = 0,93 \quad 5-12$$

bestimmt, wodurch die hohe optische Qualität des Fensters ersichtlich wird.

Die thermischen Eigenschaften des verwendeten Quarzglases sind im Modell als Kurvenfit hinterlegt und in Abbildung 5-9 in einem Temperaturbereich von 10°C bis zur maximal zulässigen Temperatur von 1200°C dargestellt [123].

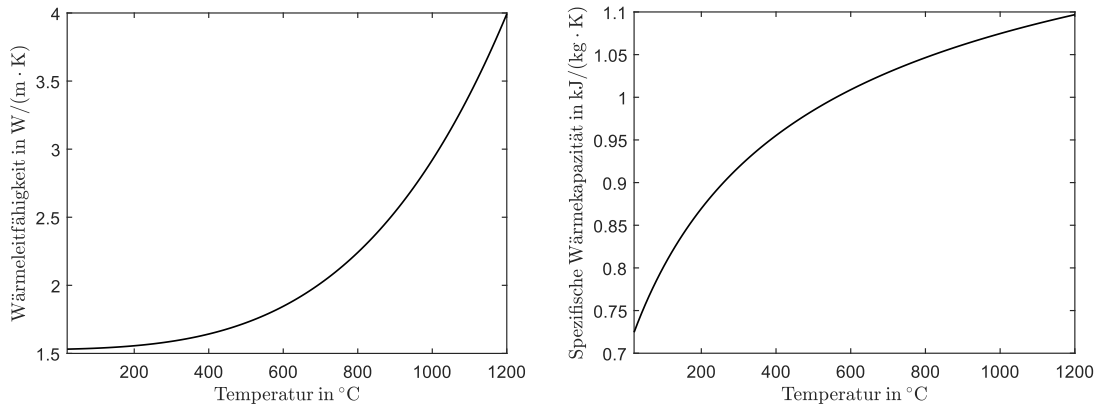


Abbildung 5-9: Thermische Eigenschaften des Quarzfensters; Links: Wärmeleitfähigkeit, Rechts: Spezifische Wärmekapazität

5.2.2.2 Absorber

Der Absorber stellt eine zentrale Systemkomponente dar, in der aufgrund der überlagerten physikalischen Mechanismen des Stofftransports, des Wärmetransports und der chemischen Reaktion sämtliche Modelldomänen miteinander gekoppelt sind, siehe Kapitel 5.1. Um das komplexe Systemverhalten und das örtlich aufgelöste Temperaturprofil akkurat abzubilden, wird die Geometrie des Absorbers mit orthogonalen und radialen Volumenelementen diskretisiert. Eine schematische Übersicht des Gesamtmodells des Absorbers ist in Abbildung 5-10 dargestellt, die einzelnen Komponenten werden im Folgenden detailliert erläutert.

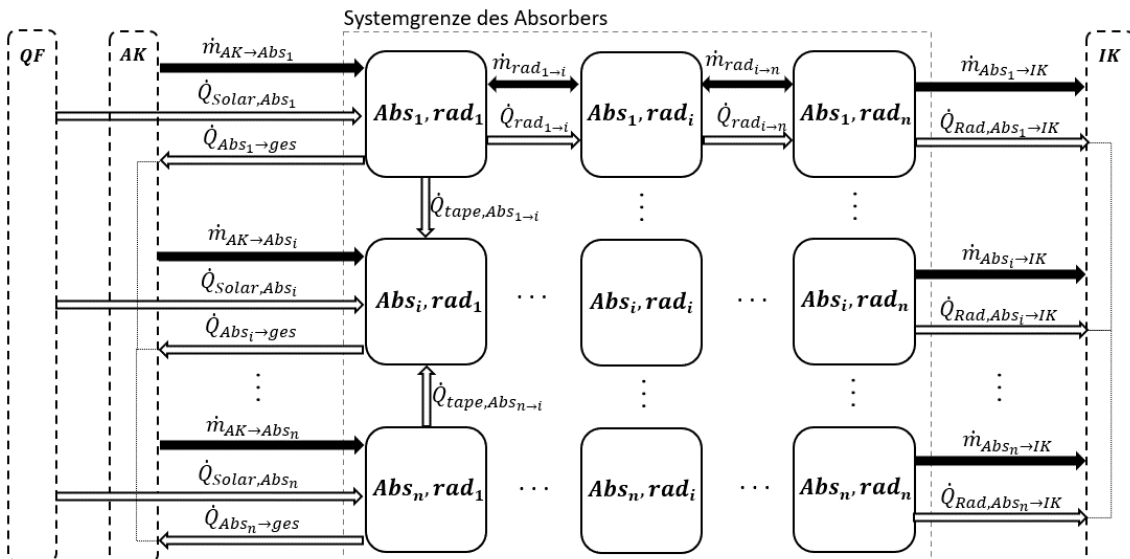


Abbildung 5-10: Schematische Gesamtübersicht der Absorber-Modellarchitektur

Gesamtkonzept – Die Geometrie des Absorbers ist in orthogonal und radial angeordnete diskrete Volumenelemente unterteilt. Orthogonale Elemente Abs_1 bis Abs_n sind parallel zueinander angeordnet und beschreiben einzelne oder in Gruppen zusammengefasste Metallschaumplatten des Absorbers, womit verschiedene Flussdichteprofile der eintreffenden Strahlung berücksichtigt werden können. Jedes orthogonale Element ist zusätzlich in radiale Elemente rad_1 bis rad_n unterteilt, um den Stoff- und Wärmetransport innerhalb des Metallschaums von der Front- zur Rückseite des Absorbers zu charakterisieren. Dabei stellt das radiale Element rad_1 das erste Element der bestrahlten Frontseite dar und rad_n das letzte Element an der Rückseite, siehe Kapitel 6.1.1.

Zwischen den orthogonalen Elementen wird innerhalb des Absorbers der Wärmestrom $\dot{Q}_{tape,Abs}$ über das Verbundmaterial *tape* ausgetauscht. Zwischen den radialen Elementen wird der Massenstrom \dot{m}_{rad} und Wärmestrom \dot{Q}_{rad} ausgetauscht. Der ausgetauschte Wärmestrom zwischen den radialen Elementen \dot{Q}_{rad} beschreibt sämtliche Einflüsse der Wärmeübergänge im porösen Material aufgrund Konvektion, Konduktion und Wärmestrahlung, sowie das Diffusionsverhalten der ein- und austretenden Strahlung; weitere Details werden nachfolgend anhand Abbildung 5-11 erläutert.

Die Frontseite des Absorbers wird mit konzentrierter Solarstrahlung $\dot{Q}_{Solar,Abs}$ bestrahlt. Die Front- und Rückseite des Absorbers stehen aufgrund reflektierter Solarstrahlung und emittierter Wärmestrahlung im permanenten Strahlungsaustausch mit weiteren Komponenten des Reaktorinnenraums. An der Frontseite des Absorbers wird der Wärmestrom $\dot{Q}_{Abs_i \rightarrow ges}$ zwischen einem orthogonalen Element Abs_i und allen weiteren orthogonalen Elementen des Absorbers sowie dem Quarzfenster ausgetauscht. Analog dazu wird der Wärmestrom $\dot{Q}_{Rad,Abs \rightarrow IK}$ zwischen der Rückseite des Absorbers und der Wand des Innenkessels (*IK*) berücksichtigt. Weitere Details zur Modellierung des örtlich aufgelösten Strahlungsaustausch werden in Kapitel 5.2.2.3 erläutert.

Beim Durchströmen des Absorbers wird dem Fluid in Abhängigkeit der chemischen Reaktion Sauerstoff entzogen oder zugeführt, wodurch sich die Gaszusammensetzung des einströmenden Fluids von der Absorberkammer (*AK*) in den Absorber $\dot{m}_{AK \rightarrow Abs}$ und des ausströmenden Fluids vom Absorber in den Innenkessel $\dot{m}_{Abs \rightarrow IK}$ ändert, weitere Details werden in Kapitel 5.2.2.6 beschrieben.

Sämtliche Fluid- und Wärmeströme der orthogonalen und radialen Elemente werden in Abhängigkeit der örtlichen physikalischen Zustände und der geometrischen Verhältnisse berechnet und im Folgenden näher erläutert.

Verteilung des Fluidstroms - Der gesamte Fluidstrom einer zusammenhängenden Gruppe orthogonaler Elemente, wie z.B. im Hohlraum der Absorberkammer, wird beim Eintritt in ein orthogonales Element in Abhängigkeit der fluiddurchströmten Fläche der einzelnen orthogonalen Elemente aufgeteilt. Als Beispiel für den resultierenden eingehenden Massenstrom für ein orthogonales Element Abs_i gilt dabei

$$\dot{m}_{AK \rightarrow Abs_i} = \dot{m}_{AK \rightarrow Abs} \cdot \frac{A_{F, Abs_i}}{A_{F, Abs}}, \quad 5-13$$

mit $\dot{m}_{AK \rightarrow Abs}$ als der gesamte eingehende Massenstrom in den Absorber und $A_{F, Abs}$ als die durchströmte Fläche der orthogonalen Elemente in den Porenhöhlräumen.

Flussdichteverteilung der eintreffenden Solarstrahlung – Um die örtliche Flussdichteverteilung der eintreffenden Solarstrahlung vom Heliostatenfeld auf der Oberfläche des Absorbers zu berücksichtigen, wird die transmittierte Solarstrahlung durch das Quarzfenster diskretisiert und auf die einzelnen orthogonalen Elemente des Absorbers aufgeteilt. Für die Bestrahlung eines orthogonalen Elements Abs_i gilt

$$\dot{Q}_{Solar, Abs_i} = \dot{Q}_{Solar, R} \cdot \tau_{QF} \cdot \frac{A_{Abs_i}}{A_{Abs}} \cdot \frac{F_{C, Solar, Abs_i}}{\sum_j F_{C, Solar, Abs_j}}, \quad 5-14$$

mit A_{Abs_i} als die bestrahlte Oberfläche des betrachteten Elements Abs_i , A_{Abs} als die gesamte bestrahlte Oberfläche des Absorbers (siehe Tabelle 5-2) und $F_{C, Solar, Abs_i}$ als der lokale Konzentrationsfaktor der Solarstrahlung auf das Element Abs_i . Für den gesamten Absorber gilt $\sum_j F_{C, Solar, Abs_j} = 1$ und $(\sum_i A_{Abs_i})/A_{Abs} = 1$. Durch die Anpassung der Konzentrationsfaktoren können verschiedene solare Flussdichteprofile abgebildet werden.

Radiale Absorber-Elemente – In Abbildung 5-11 ist das Modellkonzept der radialen Elemente zur Berücksichtigung des Stoff- und Wärmetransports sowie der chemischen Reaktion innerhalb des Absorbers dargestellt. Die Modellierung der überlagerten Wärmeübertragung mittels Konvektion, Konduktion, Wärmestrahlung und Extinktion innerhalb des Metallschaums erfolgt anhand der dargestellten Grundlagen in Kapitel 3.2 und 3.4. Die Modellierung des Stofftransports basiert auf Kapitel 3.3 und 3.4.

Die internen Vorgänge in einem radialen Element bestehen jeweils aus einer Modellkomponente des durchströmten Metallschaums mit Berücksichtigung des Stofftransports in der fluiden Phase, der Wärmeübertragung in der festen Phase, der chemischen Reaktion und dem Extinktionsmodell zur Berücksichtigung der Strahlungskonzentration in Abhängigkeit der Eindringtiefe. Über die seitlich angebrachte Isolationsschicht *tape*, wird die thermische Verbindung zu anliegenden orthogonalen Elementen umgesetzt.

Die Modellarchitektur innerhalb eines radialen Elements wird exemplarisch am Element Abs_i, rad_1 erläutert, welches in diesem Beispiel die bestrahlte Frontseite des Absorbers darstellt. Zwischen der Frontseite rad_1 und der Rückseite des Absorbers rad_n können beliebig viele radiale Elemente implementiert werden. Eine detaillierte Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Modellgenauigkeit und Anzahl der radialen Elemente wird in Kapitel 6.1 näher erläutert.

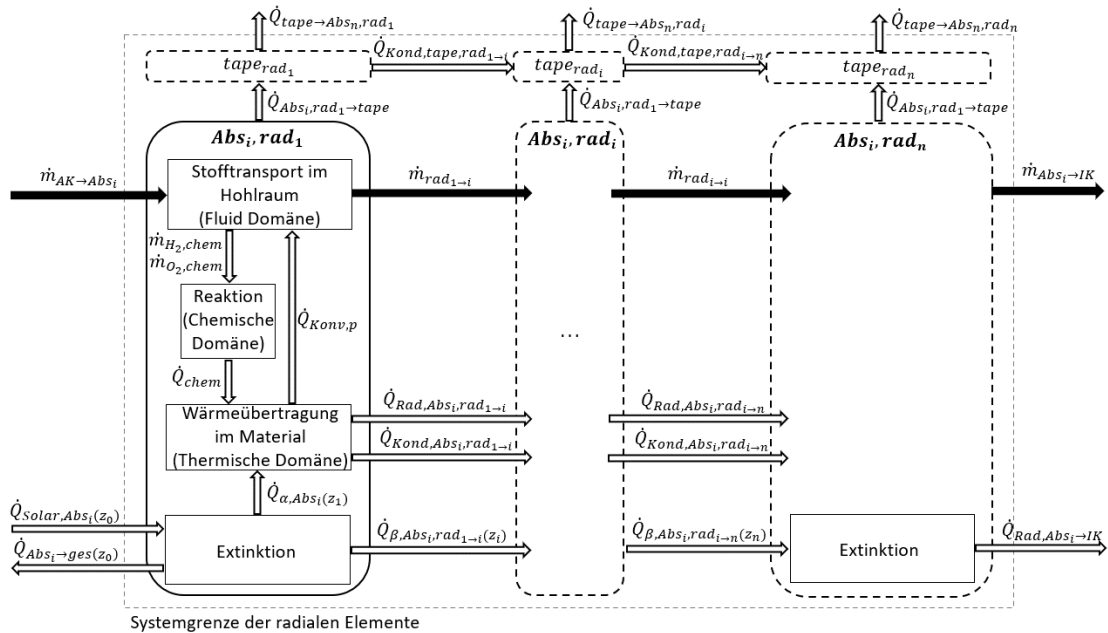


Abbildung 5-11: Schematische Darstellung des Modellkonzepts der radialen Absorber-Elemente

Extinktion – An der Oberfläche eines orthogonalen Elements Abs_i mit der Eindringtiefe z_0 , wird die eintreffende Solarstrahlung $\dot{Q}_{Solar,Abs_i(z_0)}$ und der Anteil der ausgetauschten Strahlung mit dem gesamten Absorber und dem Quarzfenster $\dot{Q}_{Abs_i \rightarrow ges(z_0)}$ anteilig reflektiert oder vom porösen Material aufgenommen. Der aufgenommene Anteil wird innerhalb der radialen Elemente zum Teil vom festen Material absorbiert, oder durch die Porenhohlräume transmittiert und tritt in das dahinterliegende radiale Element ein. Der resultierende Wärmefluss innerhalb der radialen Schichten wird im Extinktionsmodell in Abhängigkeit der Eindringtiefe nach Gl. 3-51 berechnet. Für das Element Abs_i, rad_1 gilt

$$\dot{Q}_{Solar,Abs_i(z_0)} = \dot{Q}_{Abs_i \rightarrow ges(z_0)} + \dot{Q}_{\alpha,Abs_i(z_1)} + \dot{Q}_{\beta,Abs_i,rad_1 \rightarrow i(z_i)}, \quad 5-15$$

wobei $\dot{Q}_{Abs_i \rightarrow ges(z_0)}$ den ausgehenden Wärmestrom des Absorbers aufgrund reflektierter Solarstrahlung und emittierter Wärmestrahlung darstellt, $\dot{Q}_{\alpha,Abs_i(z_1)}$ die absorbierte Energie im radialen Element rad_1 , und $\dot{Q}_{\beta,Abs_i,rad_1 \rightarrow i(z_i)}$ den transmittierten Wärmestrom vom radialen Element rad_1 zu einem dahinterliegenden Element rad_i beschreibt.

Der Wärmestrom aufgrund des Wärmeaustauschs mit den beteiligten Elementen des Reaktors $\dot{Q}_{Abs_i \rightarrow ges(z_0)}$ kann in Abhängigkeit des lokalen Temperaturprofils in ein Element eintreten oder austreten. Eintretende Wärmeströme in den Absorber diffundieren unter Abnahme der Strahlungsintensität in den Metallschaum hinein, während austretende Wärmeströme, z.B. aufgrund von Wärmestrahlung vom Absorber durch das Quarzfenster, in Abhängigkeit des Abstands zur Materialoberfläche z , aus dem Material austreten. Analog zur Frontseite wird der Wärmeaustausch zwischen der Rückseite des Absorbers und der Wand des Innenkessels der Wärmestrom $\dot{Q}_{Rad,Abs_i \rightarrow IK}$ anhand des Extinktionsmodells berücksichtigt, wobei lediglich Wärmestrahlung und keine Solarstrahlung vorhanden ist. Der Extinktionskoeffizient β in m^{-1} für das verwendete poröse Material wird in Abhängigkeit der Porosität berücksichtigt [60, 140], es gilt

$$\beta = 1,765 \cdot \frac{\sqrt{1 - \varepsilon}}{d_p} \quad 5-16$$

Der Porendurchmesser d_p des verwendeten Metallschaums wurde vom Projektpartner DLR geometrisch vermessen, siehe Tabelle 5-2. Alternativ wird zur Berücksichtigung anderer Materialstrukturen der Porendurchmesser in Abhängigkeit der Porosität mittels

$$d_p = \varepsilon \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} + 7,59 \cdot 10^{-4} \quad 5-17$$

berechnet [60], welcher mit dem ermittelten Porendurchmesser des verwendeten Metallschaums gut übereinstimmt, siehe Tabelle 5-2. Die optischen Eigenschaften in Bezug auf die Extinktion sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Der Extinktionskoeffizient bei einer Porosität von $\varepsilon = 0,65$ entspricht einem Wert von $\beta_{Abs} = 460 m^{-1}$, die resultierende maximale Eindringtiefe der Solarstrahlung in das poröse Material beträgt ca. 15 mm.

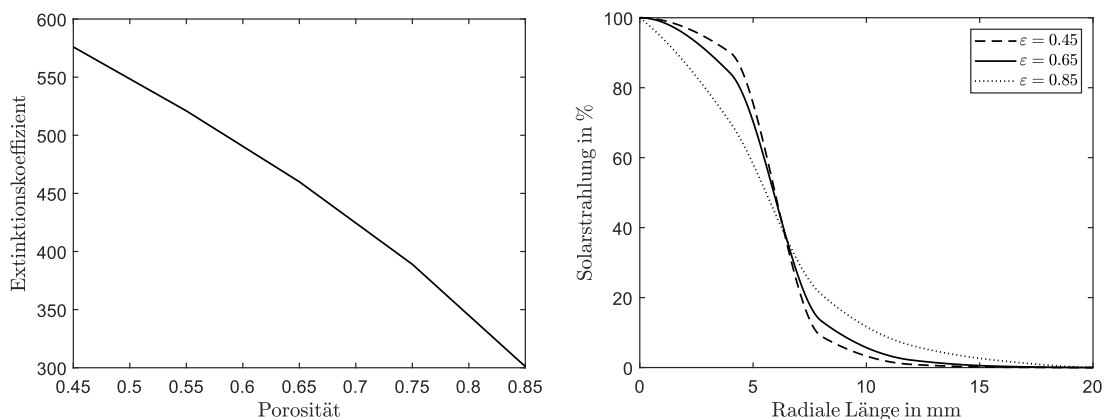


Abbildung 5-12: Optische Eigenschaften poröser Medien; Links: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Porosität, Rechts: Solarstrahlung in Abhängigkeit der Eindringtiefe

Stoff- und Wärmetransport im Metallschaum – Die Energiebilanz des überlagerten Stoff- und Wärmetransports ist basierend auf dem Zwei-Gleichungs-Modell anhand Gl. 3-52 und Gl. 3-53 umgesetzt. Im festen Material wird zwischen den radialen Elementen rad_1 und rad_i der konduktive Wärmestrom $\dot{Q}_{Kond,Abs_i,rad_1 \rightarrow i}$ und Wärmestrahlung innerhalb der Poren $\dot{Q}_{Rad,Abs_i,rad_1 \rightarrow i}$ ausgetauscht. Zwischen der Fluidströmung durch die Porenhohlräume und dem festen Material wird der konvektive Wärmestrom $\dot{Q}_{Konv,p}$ basierend auf Gl. 3-48 ausgetauscht. Dafür wird die Nußelt-Zahl für die offenporige Materialstruktur des verwendeten Metallschaums definiert als

$$Nu_p = b_0 + (b_1 \varepsilon^2 - b_2 \varepsilon + b_3) Re^{\sqrt{b_4 - b_5 \varepsilon}} Pr^{0,6}, \quad 5-18$$

wobei $b_0 = 5,54$, $b_1 = 7,09 \cdot 10^{-1}$, $b_2 = 6,31 \cdot 10^{-1}$, $b_3 = 2,98 \cdot 10^{-1}$, $b_4 = 1,70$ und $b_5 = 1,39$ als empirisch ermittelte Fitting-Parameter verwendet werden [60]. Die volumenbezogene spezifische innere Oberfläche A_0 in m^{-1} wird definiert als

$$A_0 = -b_6 \cdot \varepsilon^2 + b_7 \cdot \varepsilon + b_8, \quad 5-19$$

mit den Fitting-Parametern $b_6 = 2277,8$, $b_7 = 2533,0$ und $b_8 = 263,3$ [60].

Die Materialeigenschaften des Metallschaums haben starken Einfluss auf das Temperaturprofil, insbesondere von der Frontseite zur Rückseite des Absorbers. Die thermischen Eigenschaften für Cerium und Zirkonium werden aus der Literatur für dichtes Material entnommen und als Mittelwert der Referenzen [111, 143–145] gefittet. Die daraus resultierenden temperaturabhängigen Verläufe der Wärmeleitfähigkeit und der spezifische Wärmekapazität sind in Abbildung 5-13 für dichtes Material dargestellt.

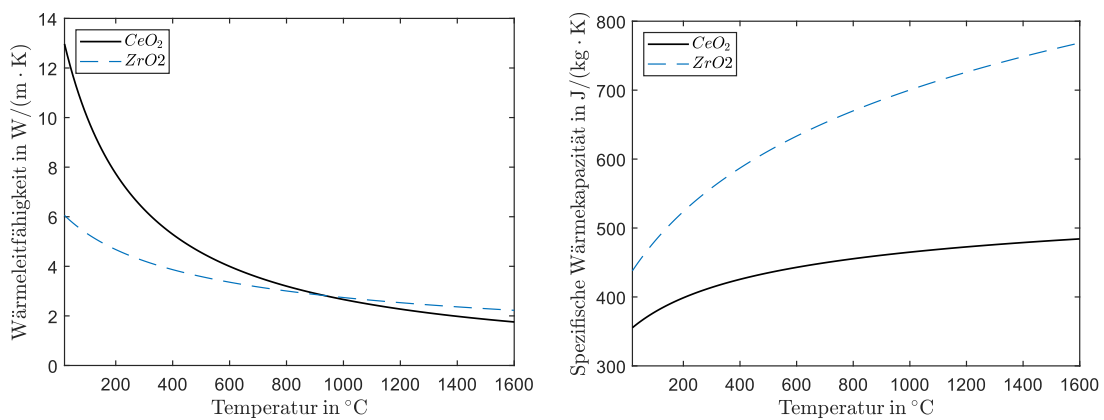


Abbildung 5-13: Thermische Materialeigenschaften von Cerium-Oxid und Zirkonium-Oxid;
Links: Wärmeleitfähigkeit, Rechts: Spezifische Wärmekapazität

Die effektiven thermischen Materialeigenschaften poröser Medien hängen stark von der individuellen Materialstruktur ab. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dichtem und porösem Material werden die dargestellten Eigenschaften des dichten Materials mit empirisch ermittelten Beziehungen aus [66, 111, 112] beaufschlagt, die in Kapitel 6.2 im Rahmen einer Unsicherheitsanalyse näher untersucht werden.

Der Druckverlust aufgrund der Fluidströmung durch das poröse Material wird nach Gl. 3-46 berücksichtigt. Die benötigten Parameter der Permeabilität K_{lam} und des Forchheimer-Koeffizienten K_{tur} wurden messtechnisch vom Projektpartner DLR für das verwendete Material ermittelt und sind in Tabelle 5-2 angegeben. Zur Berücksichtigung verschiedener Materialstrukturen werden die Koeffizienten alternativ als

$$K_{lam} = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_p^{0,264}}{1,36 \cdot 10^8 \cdot (1 - \varepsilon)^2}; K_{tur} = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_p^{0,24}}{1,8 \cdot 10^4 \cdot (1 - \varepsilon)}, \quad 5-20$$

in Abhängigkeit der Porosität nach Ergun berücksichtigt [146].

Sowohl die Fluidströmung als auch das feste Material sind mit dem Reaktionsmodell gekoppelt, dessen Modellierung in Kapitel 5.2.2.6 detailliert erläutert wird. Aufgrund der endothermen bzw. exothermen Reaktion wird in Abhängigkeit der Reaktionsrate der Wärmestrom \dot{Q}_{chem} zwischen dem Reaktionsmodell und dem festen Material ausgetauscht. Zwischen dem Reaktionsmodell und der Fluidströmung werden in Abhängigkeit der Reaktionsrate die Massenströme von Wasserstoff $\dot{m}_{H_2,chem}$ und Sauerstoff $\dot{m}_{O_2,chem}$ ausgetauscht.

Verbundmaterial – Das faserbasierte Verbundmaterial *tape* ist jeweils direkt mit dem durchströmten Metallschaum der orthogonalen Elemente verbunden und stellt somit die Schnittstelle zwischen benachbarten orthogonalen Elementen des Absorbers dar. Der Wärmeübergang zwischen Metallschaum und Isolationsschicht innerhalb eines orthogonalen Elements $\dot{Q}_{Abs_i,rad_i \rightarrow tape}$ und der Wärmeübergang zu einem angrenzenden orthogonalen Element $\dot{Q}_{tape \rightarrow Abs_n,rad_i}$ werden jeweils mit der halben Materialstärke des Verbundmaterials *Tape* berücksichtigt. Dabei werden sowohl der konvektive Wärmeübergang zum strömenden Fluid als auch der konduktive Wärmeübergang zum festen Material des zugehörigen orthogonalen Elements berücksichtigt. In Strömungsrichtung wird die Wärmeleitung innerhalb des Verbundmaterials mit $\dot{Q}_{Kond,tape,rad_{1 \rightarrow i}}$ berücksichtigt. Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundmaterials wird anhand projektinterner Informationen mit einem konstanten Wert von 0,5 W/(m · K) hinterlegt, die spezifische Wärmekapazität ist mit 300 J/(kg · K) hinterlegt.

5.2.2.3 Lokale Strahlungsverteilung

Die Charakterisierung der eintreffenden Solarstrahlung und der Materialeigenschaften des Quarzglases und des Absorbers wurden bereits in Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.2.2 beschrieben. In diesem Kapitel wird ergänzend dazu die örtliche Strahlungsverteilung zwischen den orthogonalen Absorber Elementen und dem Quarzfenster innerhalb des Reaktors erläutert. Zur Modellierung der örtlichen Verteilung der Solar- und Wärmestrahlung wird die Netto-Strahlungsmethode nach Kapitel 3.2.3 angewendet. Zur Berücksichtigung der geometrischen Abhängigkeiten werden die bestrahlten Oberflächen des Quarzfensters und der orthogonalen Elemente des Absorbers als finite Flächen hinterlegt und mit einem Netzwerk basierend auf Sichtfaktoren verbunden. Somit wird der Strahlungsaustausch unter Berücksichtigung der örtlichen Auflösung, vielfacher Mehrfachreflexionen und den Materialeigenschaften der Komponenten berücksichtigt.

Bei der Modellierung der Strahlungsverteilung wird zwischen optisch dichten und transparenten Medien unterschieden. Die eintreffende Solarstrahlung auf dem optisch dichten Absorber wird anteilig absorbiert oder reflektiert. Aufgrund der absorbierten Strahlung steigt die Temperatur des Absorbers, wodurch wiederum Wärmestrahlung emittiert wird. Die emittierte und reflektierte Strahlung wird in Abhängigkeit der geometrischen Bedingungen auf der gesamten Oberfläche des Absorbers verteilt, oder trifft zurück auf das Quarzfenster. Das transparente Quarzfenster stellt das Bindeglied zwischen Reaktorinnenraum und Umgebung dar, wodurch die eintreffende Strahlung aus dem Innenraum entweder vom Quarzglas absorbiert, zurück in den Reaktor reflektiert oder zur Umgebung transmittiert wird. Im Folgenden wird die Modellierung des Absorbers als optisch dichtes Medium mit der Annahme eines grauen Körpers, und darauf aufbauend die Erweiterungen zur Modellierung des transparenten Quarzfensters beschrieben.

Rahmenbedingungen – Für den Absorber wird die Annahme eines diffus strahlenden grauen Körpers getroffen, dessen Eigenschaften in Kapitel 3.2.3 erläutert wurden. Somit ist der spektrale Emissionsgrad und der Absorptionsgrad richtungs- und wellenlängenunabhängig und lediglich von der Oberflächentemperatur abhängig. Aufgrund der diffusen Ausstrahlung eines grauen Körpers verhält sich die Richtungsverteilung der Reflexion einer Fläche analog zur Richtungsverteilung der Emission, wodurch die örtliche Beschreibung mittels Sichtfaktoren angewendet werden kann [101]. Die realen optischen Eigenschaften des Quarzfensters weichen von den idealen Eigenschaften eines grauen Körpers ab, da eine ebene Glasplatte nicht diffus reflektiert. In einem komplexen Gesamtsystem mit einer Vielzahl von Mehrfachreflexionen verliert dieser Effekt bei einer einzelnen Komponente jedoch an Bedeutung, wodurch vereinfacht eine diffuse

Reflexion des Quarzfensters angenommen werden kann [147]. Der lokale Strahlungsaustausch wird aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften separat für Solar- und Wärmestrahlung modelliert und im Folgenden näher erläutert.

Solarstrahlung – Zur Bilanzierung der örtlichen Verteilung der Solarstrahlung wird die Netto-Strahlungsmethode verwendet. Das Modellschema ist in Abbildung 5-14 abgebildet. Die darin enthaltene Komponente der Transmission wird lediglich zur Beschreibung des Strahlungsaustauschs am Quarzfenster berücksichtigt. Der Index i steht für ein repräsentatives Element des Absorbers bzw. für das Quarzfenster. Im Folgenden wird der Austausch solarer Strahlung separat für den Absorber und das Quarzfenster erläutert.

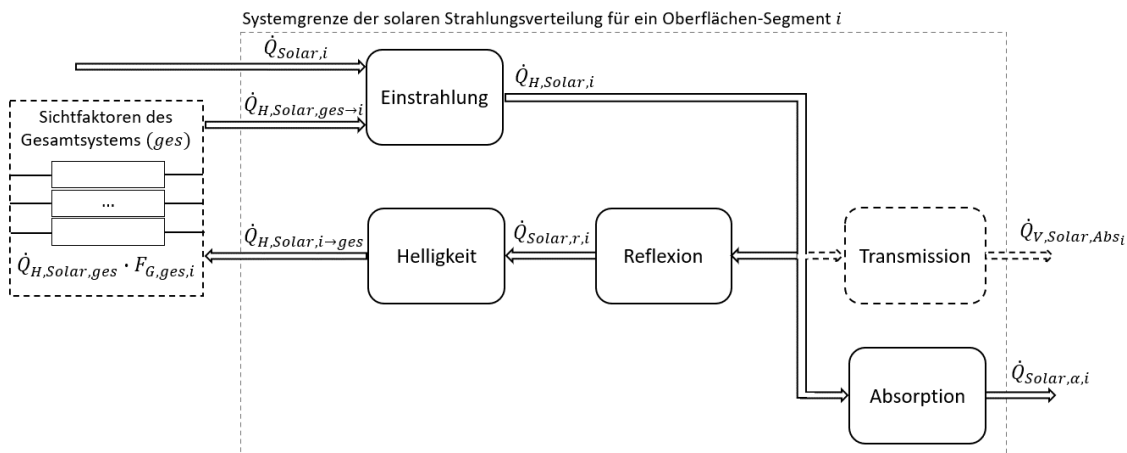


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Berechnung der eingehenden und ausgehenden Solarstrahlung eines bestrahlten Flächenelements

Die gesamte solare Einstrahlung auf ein orthogonales Element i des Absorbers bzw. des Quarzfensters ist definiert als

$$\dot{Q}_{H,Solar,i} = \dot{Q}_{Solar,i} + \dot{Q}_{H,Solar,ges \rightarrow i} \quad 5-21$$

und setzt sich aus der örtlich aufgelösten Einstrahlung vom Heliostatenfeld auf das betrachtete Element des Reaktors $\dot{Q}_{Solar,i}$ und der Summe der reflektierten Solarstrahlung aller beteiligten Elemente des Absorbers und dem Quarzfenster $\dot{Q}_{H,Solar,ges \rightarrow i}$ zusammen. Mit Berücksichtigung der geometrischen Lage gilt für die reflektierte Solarstrahlung

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{H,Solar,ges \rightarrow i} \\ = F_{G,ges,i} \cdot \dot{Q}_{H,Solar,ges} = F_{G,QF,i} \cdot \dot{Q}_{H,Solar,QF \rightarrow ges} + F_{G,Abs,i} \cdot \dot{Q}_{H,Solar,Abs \rightarrow ges} \end{aligned} \quad 5-22$$

mit $F_{G,ges,i}$ als die Summe der Sichtfaktoren zwischen dem Gesamtsystem und dem betrachteten Element i und $\dot{Q}_{H,Solar,ges}$ als der Wärmestrom aufgrund der Helligkeit und der

überlagerten Sichtfaktoren des Gesamtsystems, siehe Abbildung 5-18. Dabei wird $F_{G,QF,i}$ definiert als der geometrische Sichtfaktor zwischen dem Quarzfenster und einem Element i , $\dot{Q}_{H,Solar,QF \rightarrow ges}$ als der ausgehende Wärmestrom des Quarzfensters, $F_{G,Abs,i}$ als die Summe der Sichtfaktoren des gesamten Absorbers auf ein Element i und $\dot{Q}_{H,Solar,Abs \rightarrow ges}$ als der gesamte abgegebene Wärmestrom aufgrund der reflektierten Solarstrahlung des Absorbers. Aufgrund der konkaven Form des Absorbers können einzelne Elemente Strahlung mit sich selbst austauschen, wodurch zur Berechnung des Strahlungsaustausches jeweils alle Elemente des Absorbers, einschließlich des betrachteten Elements selbst, berücksichtigt werden. Weitere Details werden im Abschnitt „Örtliche Strahlungsverteilung mittels Sichtfaktoren“ erläutert.

Bezogen auf die Solarstrahlung entspricht der austretende Wärmestrom eines Elements i zum Gesamtsystem dem Anteil der reflektierten Solarstrahlung $\dot{Q}_{Solar,r,i}$, es gilt

$$\dot{Q}_{H,Solar,i \rightarrow ges} = \dot{Q}_{Solar,r,i} = \dot{Q}_{H,Solar,i} \cdot r_i, \quad 5-23$$

Solarer Strahlungsaustausch des Absorbers – Der Absorber wird als optisch dichtes Medium mit den Eigenschaften $\tau_{Abs} = 0$ und $r_{Abs} + \alpha_{Abs} = 1$ beschrieben, siehe Tabelle 5-2. Die eintreffende Solarstrahlung $\dot{Q}_{H,Solar,i}$ wird somit in den reflektierten Anteil $\dot{Q}_{Solar,r,i}$ und den absorbierten Anteil $\dot{Q}_{Solar,\alpha,i}$ aufgeteilt. Für ein Element Abs_i gilt

$$\dot{Q}_{H,Solar,Abs_i} = \dot{Q}_{Solar,\alpha,i} + \dot{Q}_{Solar,r,i} = \dot{Q}_{H,Solar,i} \cdot (\alpha_{Abs} + r_{Abs}). \quad 5-24$$

Der absorbierte Anteil wird unter Berücksichtigung der Extinktion vom porösen Material aufgenommen, wie im vorigen Kapitel 5.2.2.2 beschrieben wurde.

Solarer Strahlungsaustausch des Quarzfensters – Das Quarzfenster wird als transparentes Medium mit den optischen Eigenschaften $r_{QF} + \alpha_{QF} + \tau_{QF} = 1$ berücksichtigt. Dazu wird das Modellkonzept aus Abbildung 5-14 um die Eigenschaft der Transmission τ_{QF} anhand Gl. 3-25 und Gl. 3-26 erweitert, wodurch die Umgebung als weiteres partizipierendes System berücksichtigt wird. Zur Bilanzierung des Solarstrahlungsaustausches werden die spektralen Gesamtgrößen der Transmission, Absorption und Reflexion anhand Gl. 5-11 mit der Modellvorstellung der Sonne als schwarzer Strahler bei einer Temperatur von 5777 K berechnet, siehe Tabelle 5-2. Die solare Einstrahlung am Quarzfenster wird in reflektierte, absorbierte und transmittierte Anteile aufgeteilt, es gilt

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{H,Solar,QF} &= \dot{Q}_{Solar,\alpha,QF} + \dot{Q}_{Solar,r,QF} + \dot{Q}_{Solar,\tau,QF} \\ &= \dot{Q}_{H,Solar,QF} \cdot (\alpha_{QF} + r_{QF} + \tau_{QF}).\end{aligned}\quad 5-25$$

Der resultierende Wärmeverlust der transmittierten Solarstrahlung ausgehend vom gesamten Absorber durch das Quarzfenster zur Umgebung ist definiert als

$$\dot{Q}_{V,Solar,Abs} = \dot{Q}_{H,Solar,ges \rightarrow QF} \cdot \tau_{QF} = \dot{Q}_{Solar,r,Abs} \cdot F_{G,Abs,QF} \cdot \tau_{QF} \quad 5-26$$

wobei $F_{G,Abs,QF}$ den Sichtfaktor des gesamten Absorbers zum Quarzfenster darstellt.

Wärmestrahlung – Die örtliche Verteilung der Wärmestrahlung unterscheidet sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit von der örtlichen Verteilung der Solarstrahlung und wird somit in einer separaten Modellkomponente vorgenommen. Die Modellarchitektur entspricht einer modifizierten Version der zuvor beschriebenen Bilanzierung der Solarstrahlung, weshalb an dieser Stelle lediglich relevante Unterschiede bzw. Ergänzungen erläutert werden. Das Modellschema ist in Abbildung 5-15 dargestellt. Mit der zusätzlichen Komponente der Emission wird der Anteil des temperaturabhängigen emittierten Wärmestroms $\dot{Q}_{Rad,\epsilon,i}$ berücksichtigt.

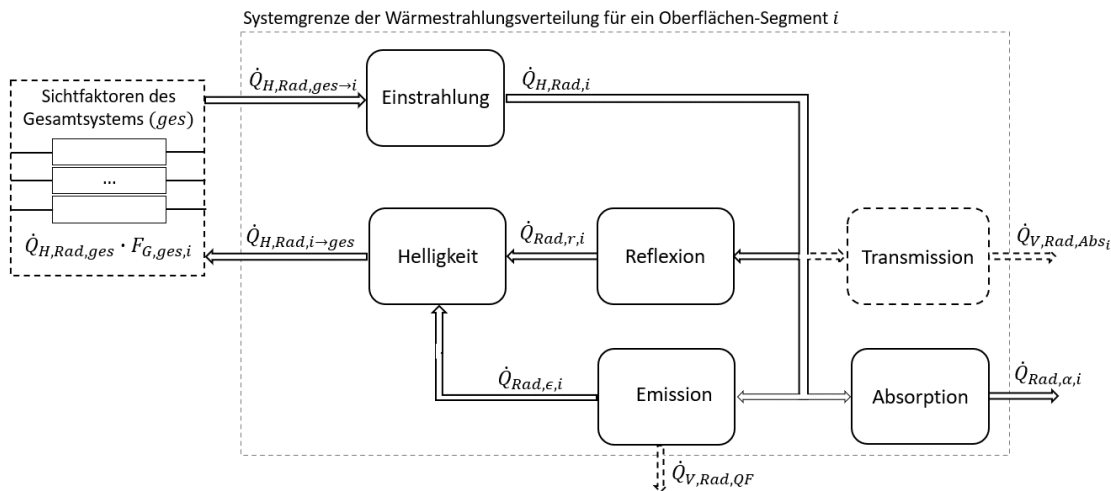


Abbildung 5-15: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Berechnung der eingehenden und ausgehenden Wärmestrahlung eines Oberflächenelements

Der eingehende Wärmestrom eines Elements i basierend auf der Bestrahlungsstärke durch Wärmestrahlung ist definiert als

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{H,Rad,ges \rightarrow i} &= F_{G,ges,i} \cdot \dot{Q}_{H,Rad,ges} = F_{G,QF,i} \cdot \dot{Q}_{H,Rad,QF \rightarrow ges} + F_{G,Abs,i} \\ &\quad \cdot \dot{Q}_{H,Rad,Abs \rightarrow ges},\end{aligned}\quad 5-27$$

wobei $\dot{Q}_{H,Rad,ges}$ die Wärmestrahlung aufgrund der Helligkeit des Gesamtsystems und $\dot{Q}_{H,Rad,QF \rightarrow ges}$ und $\dot{Q}_{H,Rad,Abs \rightarrow ges}$ die ausgehende Wärmestrahlung des Quarzfensters und des Absorbers aufgrund der Helligkeit darstellen. Im Vergleich zur Solarstrahlungsbilanzierung wird die direkte solare Einstrahlung hier nicht berücksichtigt. Die abgehende Wärmestrahlung aufgrund der Helligkeit eines Elementes i zum Gesamtsystem

$$\dot{Q}_{H,Rad,i \rightarrow ges} = \dot{Q}_{Rad,\epsilon,i} + \dot{Q}_{Rad,r,i}, \quad 5-28$$

setzt sich basierend auf Gl. 3-22 aus der emittierten Wärmestrahlung $\dot{Q}_{Rad,\epsilon,i}$ und der reflektierten Wärmestrahlung $\dot{Q}_{Rad,r,i}$ zusammen. Im Folgenden werden die Berechnungen des emittierten Wärmestroms für den Absorber und das Quarzfenster, sowie die Wärmeverluste aufgrund des Austauschs von Wärmestrahlung beschrieben.

Wärmestrahlungsaustausch des Absorbers – Der emittierte Wärmestrom eines Absorber Elements Abs_i ist definiert als

$$\dot{Q}_{Rad,\epsilon,Abs_i} = \epsilon_{Abs} \cdot \sigma \cdot A_{Abs_i} \cdot T_{Abs_i}^4, \quad 5-29$$

wobei T_{Abs_i} die Oberflächentemperatur und ϵ_{Abs} den Emissionskoeffizienten des Absorbers darstellt, siehe Tabelle 5-2.

Wärmestrahlungsaustausch des Quarzfensters – Aufgrund der transparenten Eigenschaften wird der emittierte Wärmestrom des Quarzfensters sowohl in den Reaktorinnenraum als auch zur Umgebung abgegeben, es gilt

$$\dot{Q}_{Rad,\epsilon,QF_i} = \epsilon_{QF}(T) \cdot \sigma \cdot A_{QF} \cdot T_{QF,rad_i}^4, \quad 5-30$$

wobei $\epsilon_{QF}(T)$ den temperaturabhängigen spektralen Emissionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur des Quarzfensters gemäß Abbildung 5-16, A_{QF} die Oberfläche des Quarzfensters gemäß Tabelle 5-2, und T_{QF,rad_i} die Temperatur des Quarzfensters an der Innen, bzw. an der Außenseite gemäß Kapitel 5.2.2.1 darstellen.

Zur Berücksichtigung der Energieverluste durch Wärmestrahlung wird die Umgebung als weiteres partizipierendes System mit der konstanten Umgebungstemperatur T_U zusätzlich berücksichtigt, siehe Tabelle 5-2. Der Energieverlust aufgrund der Wärmestrahlung von der Außenseite des Quarzfensters zur Umgebung ist definiert als

$$\dot{Q}_{V,Rad,QF} = \epsilon_{QF}(T) \cdot \sigma \cdot A_{QF} \cdot (T_{QF,rad_1}^4 - T_U^4), \quad 5-31$$

wobei T_{QF,rad_1} die Temperatur an der Außenseite des Quarzfensters darstellt. Der Wärmeverlust aufgrund der transmittierten Wärmestrahlung durch des Quarzfenster an die Umgebung aufgrund der Wärmestrahlung von der Absorber-Oberfläche ist definiert als

$$\dot{Q}_{V,Rad,Abs} = \epsilon_{Abs} \cdot \sigma \cdot A_{Abs} \cdot (T_{Abs}^4 - T_U^4) \cdot F_{G,Abs,QF} \cdot \tau_{QF}(T), \quad 5-32$$

wobei $F_{G,Abs,QF}$ den Sichtfaktor der gesamten Absorber-Oberfläche zum Quarzfenster, $\tau_{QF}(T)$ den temperaturabhängigen spektralen Transmissionskoeffizienten des Quarzfensters in Abhängigkeit der Absorber-Temperatur gemäß Abbildung 5-16, und A_{Abs} die Oberfläche des gesamten Absorbers darstellt, siehe Tabelle 5-2.

Die temperaturabhängigen spektralen Eigenschaften des Quarzfensters werden nach Gl. 5-11 im Modell implementiert, und sind in Abbildung 5-16 dargestellt.

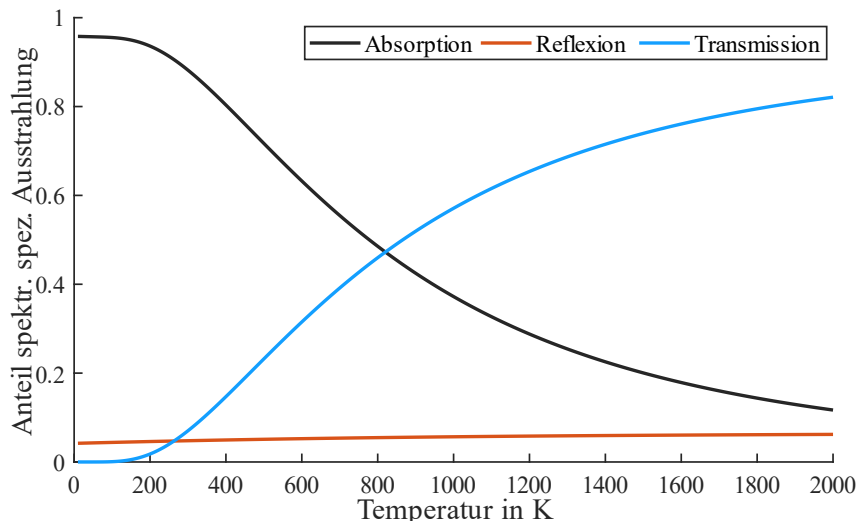


Abbildung 5-16: Temperaturabhängiges optisches Verhalten von Transmission, Reflexion und Absorption des Quarzfensters

Strahlungsaustausch zwischen Absorber-Rückseite und Innenkessel - Weiterhin wird Wärmestrahlung zwischen der Rückseite des Absorbers und der Wand des Innenkessels $\dot{Q}_{Rad,Abs \rightarrow IK}$ ausgetauscht. Die Modellierung erfolgt hier analog zum zuvor erläuterten Konzept für die Absorber-Frontseite für optisch dichte Medien.

Energiebilanz des Absorbers und Quarzfensters - Die beschriebenen Zusammenhänge der Wärme- und Stoffübertragung des Absorbers und des Quarzfensters, basierend auf die beschriebenen Eigenschaften der Kapitel 5.2.2.1, 5.2.2.2 und 5.2.2.3, sind in Abbildung 5-17 zusammengefasst. Mehrfachreflexionen auf der örtlich diskretisierten bzw. orthogonal aufgelösten Absorber Oberfläche werden aufgrund der hohen Anzahl nicht einzeln aufgeführt, sondern sind im Schema lediglich angedeutet.

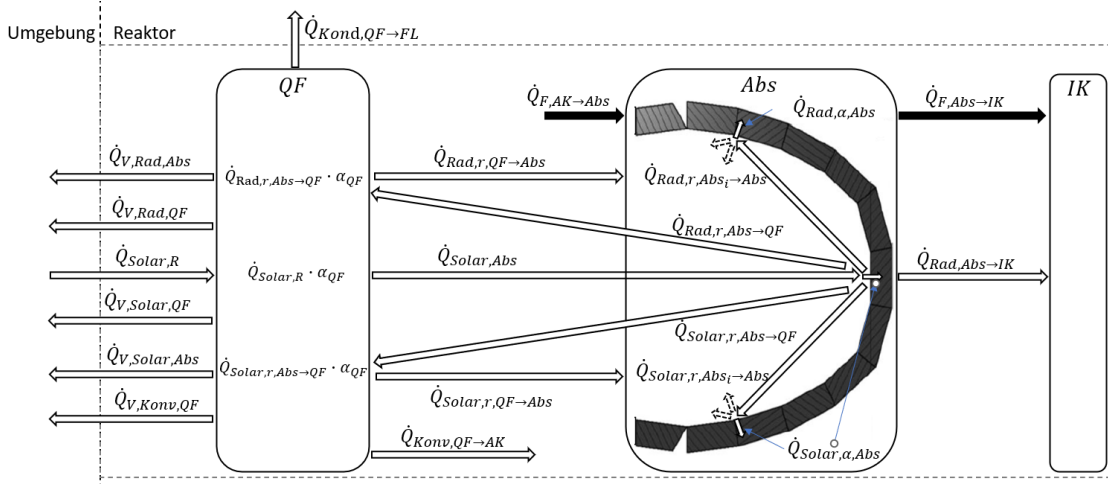


Abbildung 5-17: Übersicht der Energieflüsse des Absorbers und des Quarzfensters

Die Energieflüsse am Quarzfenster basierend auf dem Strahlungsaustausch mit sämtlichen beteiligten Komponenten des Gesamtsystems setzen sich zusammen aus

$$\begin{aligned}
 & \dot{Q}_{Solar,R} + \dot{Q}_{Rad,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,r,Abs \rightarrow QF} \\
 & = (\dot{Q}_{Rad,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,R}) \cdot \alpha_{QF} + \dot{Q}_{Solar,Abs} \\
 & + \dot{Q}_{Rad,r,QF \rightarrow Abs} + \dot{Q}_{Solar,r,QF \rightarrow Abs} + \dot{Q}_{V,Rad,Abs} + \dot{Q}_{V,Rad,QF} + \dot{Q}_{V,Solar,QF} \\
 & + \dot{Q}_{V,Solar,Abs} + \dot{Q}_{V,Konv,QF} + \dot{Q}_{Kond,QF \rightarrow FL} + \dot{Q}_{Konv,QF \rightarrow AK},
 \end{aligned} \tag{5-33}$$

mit den zusammengefassten Wärmeeflüssen $\dot{Q}_{Solar,r,Abs \rightarrow QF}$ und $\dot{Q}_{Rad,r,Abs \rightarrow QF}$ als die reflektierte Solar- und Wärmestrahlung vom gesamten Absorber zum Quarzfenster, $(\dot{Q}_{Rad,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,R}) \cdot \alpha_{QF}$ als der gesamte absorbierte Energiefluss im Quarzfenster aufgrund der eintreffenden Solar- und Wärmestrahlung des Helio- statenfeldes und des Absorbers, $\dot{Q}_{Solar,Abs}$ als die gesamte transmittierte Strahlung vom Helio- statenfeld, durch das Quarzfenster zum Absorber, $\dot{Q}_{Solar,r,QF \rightarrow Abs}$ und $\dot{Q}_{Rad,r,QF \rightarrow Abs}$ als die reflektierte Solar- und Wärmestrahlung vom Quarzfenster zum Absorber, $\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$ und $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$ als die Energieverluste zur Umgebung aufgrund transmittierter Solar- und Wärmestrahlung am Quarzfenster, ausgehend von der Absorber Oberfläche. Die Energieverluste des Quarzfensters wurden in Kapitel 5.2.2.1 näher erläutert.

Die Energieflussbilanz des Absorbers in Bezug auf die Solar- und Wärmestrahlung so- wie der Fluidströmung beträgt

$$\begin{aligned}
 & \dot{Q}_{Solar,Abs} + \dot{Q}_{Rad,r,QF \rightarrow Abs} + \dot{Q}_{Solar,r,QF \rightarrow Abs} + \dot{Q}_{F,AK \rightarrow Abs} \\
 & = \dot{Q}_{Rad, \alpha, Abs} + \dot{Q}_{Solar, \alpha, Abs} + \dot{Q}_{Rad,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Solar,r,Abs \rightarrow QF} + \dot{Q}_{Rad, Abs \rightarrow IK} \\
 & + \dot{Q}_{F, Abs \rightarrow IK},
 \end{aligned} \tag{5-34}$$

mit $\dot{Q}_{Solar,\alpha,Abs}$ und $\dot{Q}_{Rad,\alpha,Abs}$ als der absorbierte Energiefluss der auftreffenden Solar- und Wärmestrahlung am Absorber, $\dot{Q}_{Rad,Abs\rightarrow IK}$ als die gesamte ausgehende Wärmestrahlung der Absorber Rückseite zum Innenkessel, sowie $\dot{Q}_{F,AK\rightarrow Abs}$ und $\dot{Q}_{F,Abs\rightarrow IK}$ als der gesamte eingehende und ausgehende Wärmestrom des Fluids.

Örtliche Strahlungsverteilung mittels Sichtfaktoren – Die lokale Verteilung der Solar- und Wärmestrahlung im Gesamtsystem zwischen sämtlichen orthogonalen Oberflächenelementen des Absorbers und dem Quarzfenster basiert auf den zuvor erläuterten Modellkomponenten, die über ein Netto-Strahlungs-Netzwerk mit Berücksichtigung der Sichtfaktoren verknüpft werden. Das Modellkonzept ist in Abbildung 5-18 dargestellt und wird vereinfacht am Beispiel des Quarzfensters und einem Absorber Element beschrieben. Durch eine Erweiterung des Netto-Strahlungs-Netzwerks lässt sich der Strahlungsaustausch zwischen einer beliebigen Anzahl von Elementen berücksichtigen.

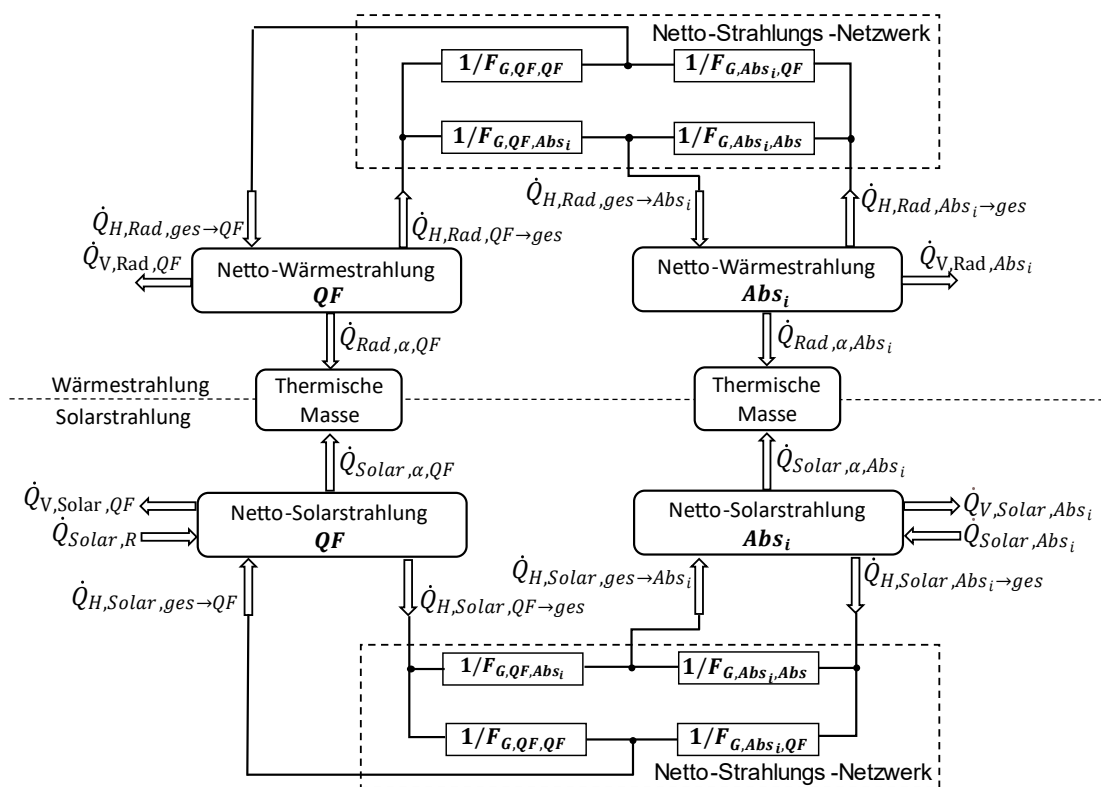


Abbildung 5-18: Schematische Darstellung des Modellkonzepts zur Aufteilung der örtlichen Strahlungsverteilung über das Netto-Strahlungs-Netzwerk

Die örtliche Verteilung der Strahlungsanteile erfolgt über das Netto-Strahlungs-Netzwerk, welches mit sämtlichen beteiligten Komponenten des Absorbers und des Quarzfensters verbunden ist. Das Modell basiert auf dem Stromteiler-Prinzip, wobei die ermittelten Sichtfaktoren analog zum thermischen Leitwert fungieren. Die Summe der Sichtfaktoren ausgehend von einem Element entspricht dabei jeweils einem Gesamtwert

von 1. Diese werden mittels Kehrwertbildung in der thermischen Modell-Domäne als *thermische Widerstände* hinterlegt [138].

Mit dem Modellkonzept werden multiple Wärmeströme aufgrund von Mehrfachreflexionen zwischen den Elementen lediglich als überlagerte Gesamtgrößen über das Netto-Strahlungs-Netzwerk ausgetauscht, wodurch der Rechenaufwand deutlich reduziert und eine performante Berechnung des komplexen Systemverhaltens angestrebt wird. Die gesamte Anzahl der Sichtfaktoren und daraus resultierender Knotenpunkte ergibt sich aus

$$n_{FG} = n_{Seg}^2 = \sum_i n_{Seg,i} = 1, 2, \dots, n_{Abs_i} + 1, \quad 5-35$$

wobei n_{Seg} die Anzahl der beteiligten Segmente ist und sich für den Reaktor aus der Anzahl der orthogonalen Oberflächenelemente des Absorbers n_{Abs_i} und dem Quarzfenster zusammensetzt, siehe Gl. 3-21. Für die Standard-Modellvariante (siehe Kapitel 6.1.1) ergibt sich somit ein Netto-Strahlungs-Netzwerk aus insgesamt 64 Sichtfaktoren. Die Ermittlung der Sichtfaktoren erfolgt über die geometrische Vermessung des Reaktorinnenraums mit der Software ANSYS® 2021-R [148] anhand der Finite-Elemente Methode.

5.2.2.4 Isolation und Außenhülle

Die Außenhülle des Reaktors besteht aus einem Stahlkessel, welcher innenseitig mit einer mikroporösen Isolationsschicht auf Al/Si-Basis isoliert ist. Das Modellschema zur Modellierung der Außenhülle und die relevanten Zusammenhänge zu den angrenzenden Baugruppen des Reaktors und der Umgebung ist in Abbildung 5-19 dargestellt.

Die Isolationsschicht wird entlang der Fluidströmung \dot{m} im seitlichen Zulauf (SZ) in orthogonale Elemente $iso_1 - iso_n$ aufgeteilt, womit das Temperaturprofil an der Grenzschicht zwischen der Fluidströmung und dem festen Material berücksichtigt wird. Zwischen dem seitlichen Zulauf (SZ) und der Reaktor-Außenhülle (RH) wird die Isolationsschicht in radiale Elemente $rad_1 - rad_n$ unterteilt, wodurch das Temperaturprofil innerhalb der Isolationsschicht abgebildet wird. Innerhalb der Isolationsschicht werden zwischen den diskreten Volumenelementen sowohl in radiale als auch in orthogonale Richtung die konduktiven Wärmeströme $\dot{Q}_{Kond,Iso,rad}$ und $\dot{Q}_{Kond,Iso}$ ausgetauscht, wodurch verschiedene Geometrien der Isolation akkurat abgebildet werden. Für zylindrische Bereiche der Außenhülle wird von einem homogenen Wärmeströmungsprofil von der Innenseite zur Reaktorhülle ausgegangen, wodurch der Wärmestrom in orthogonale Richtung vernachlässigt werden kann, und somit das Modellkonzept simplifiziert wird.

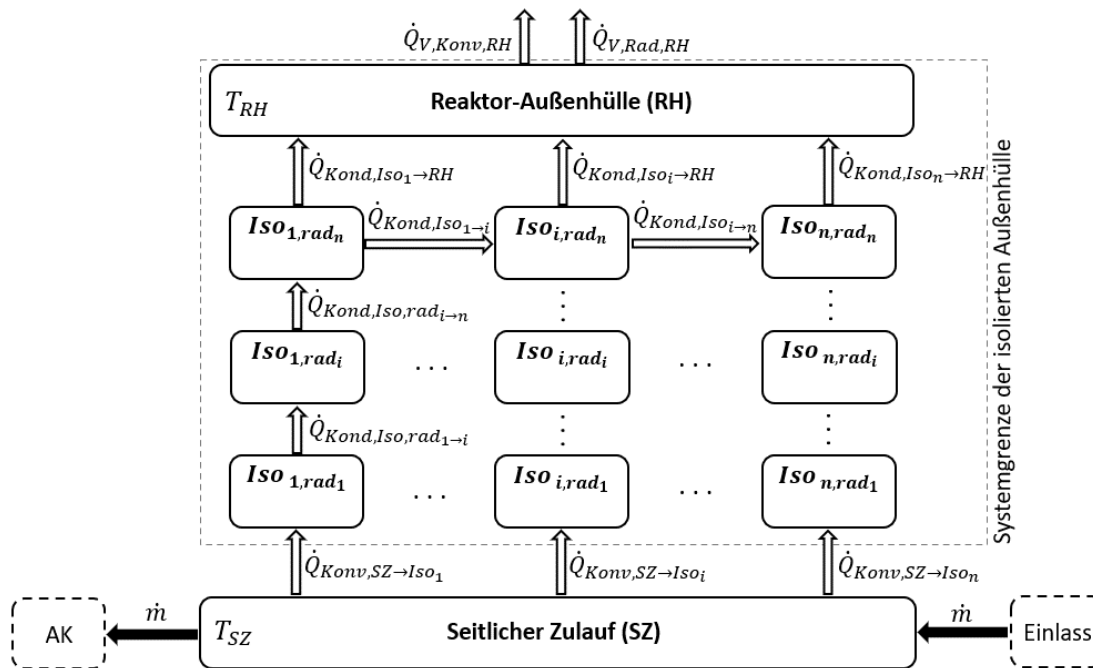


Abbildung 5-19: Schematische Darstellung des Modellkonzepts der Reaktor-Außenhülle

An der inneren Grenzfläche des Isolationsmaterials und dem durchströmten seitlichen Zulauf (SZ) entsteht der Wärmeübergang $\dot{Q}_{Kond,SZ \rightarrow Iso}$ aufgrund erzwungener Konvektion. An der äußeren Grenzfläche des Isolationsmaterials und der stählernen Reaktorhülle wird der konduktive Wärmeübergang $\dot{Q}_{Kond,Iso \rightarrow RH}$ berücksichtigt. An der Reaktor-Außenhülle werden die Wärmeverluste zur Umgebung aufgrund von Wärmestrahlung $\dot{Q}_{V,Rad,RH}$ nach Gl. 3-16 und freier Konvektion $\dot{Q}_{V,Konv,RH}$ nach Gl. 3-6, anhand der Oberfläche, der Temperatur der Reaktor-Außenhülle T_{RH} , sowie der Umgebungstemperatur T_U und des Emissionsgrades der Außenhülle ε_R berücksichtigt, siehe Tabelle 5-2. Die Energieflussbilanz der isolierten Außenhülle ist definiert als

$$\dot{Q}_{Kond,SZ \rightarrow Iso} = \dot{Q}_{V,Konv,RH} + \dot{Q}_{V,Rad,RH} \quad 5-36$$

Materialeigenschaften – Die spezifische Wärmekapazität des Isolationsmaterials ist mit 1,04 kJ/(kg · K) im Modell hinterlegt, die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5-20 dargestellt [121].

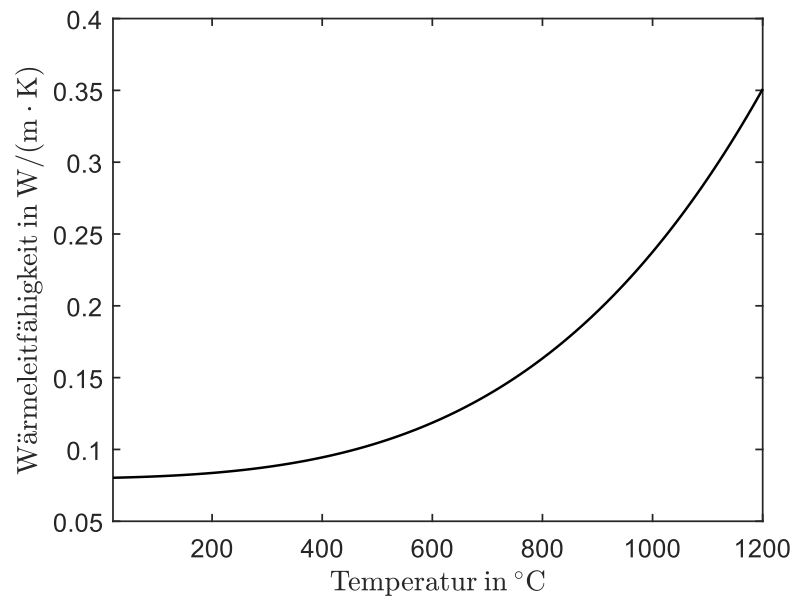


Abbildung 5-20: Wärmeleitfähigkeit des Isolationsmaterials der Reaktor-Außenhülle

5.2.2.5 Fenster-Flansch mit Wasserkühlsystem

Der Fenster-Flansch (FL) ist an der Vorderseite des Reaktors montiert und dient zur Fixierung des Quarzfensters (QF). Um die Überhitzung des Quarzfensters zu verhindern, ist zwischen dem Flansch und dem Reaktor das thermisch isolierende Material *Dothem* angebracht, sowie ein Wasserkühlsystem (WK) mit insgesamt drei Kühlkanälen integriert, siehe Kapitel 4.3. Das Modellkonzept ist in Abbildung 5-21 dargestellt.

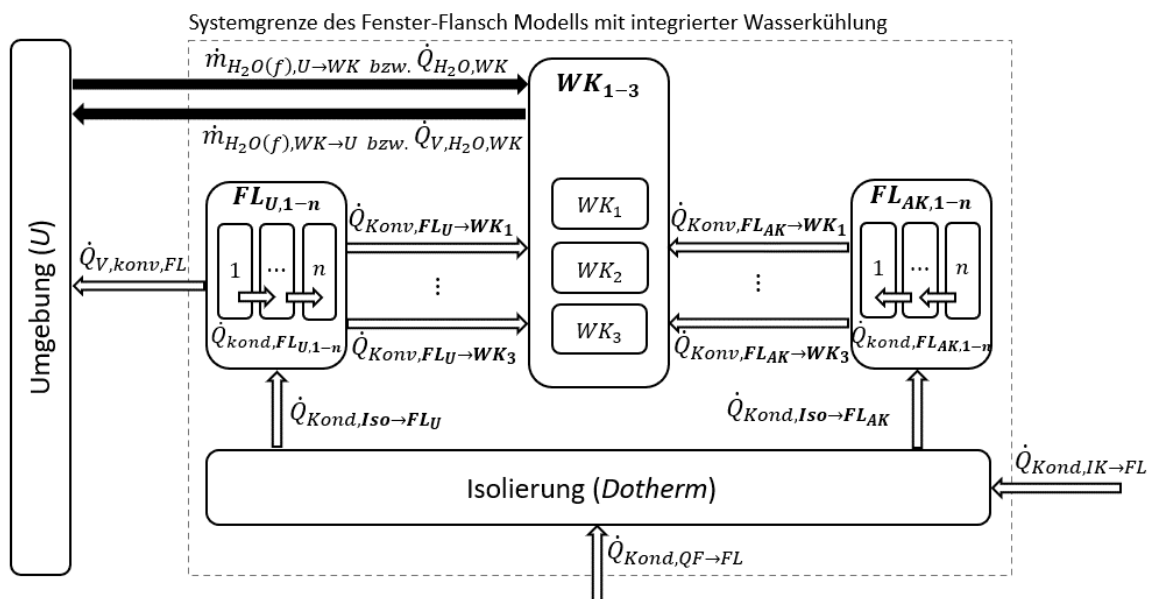


Abbildung 5-21: Schematische Darstellung des Fenster-Flansch Modells

Die Kühlkanäle WK_1 bis WK_3 sind mittig im Flansch angeordnet und werden mit flüssigem Wasser $\dot{m}_{H_2O(f)}$ durchströmt. Das feste Material des Flansches ist ausgehend von den Kühlkanälen in mehrere diskrete Volumenelemente in Richtung des Reaktor-Innenraums $FL_{AK,1-n}$ und zur Außenseite $FL_{U,1-n}$ unterteilt, wobei die Wärmeleitung \dot{Q}_{Kond,FL_U} bzw. $\dot{Q}_{Kond,AK}$ zwischen den einzelnen Schichten berücksichtigt wird. An der Grenzfläche der durchströmten Kühlkanäle und des festen Materials, wird der Wärmeaustausch zur Innenseite $\dot{Q}_{Konv,FL_{AK} \rightarrow WK}$ und zur Außenseite $\dot{Q}_{Konv,FL_U \rightarrow WK}$ berücksichtigt. An der Grenzfläche zwischen dem Flansch und der Isolierschicht werden die konduktiven Wärmeübergänge $\dot{Q}_{Kond,Iso \rightarrow FL_U}$ und $\dot{Q}_{Kond,Iso \rightarrow FL_{AK}}$ berücksichtigt. An den Grenzflächen des Flansches zum Reaktor wird der Wärmeaustausch $\dot{Q}_{Kond,QF \rightarrow FL}$ mit dem Quarzfenster und $\dot{Q}_{Kond,IK \rightarrow FL}$ mit dem Reaktorinnenraum ausgetauscht. An der Oberfläche des Flansches werden konvektive Wärmeverluste $\dot{Q}_{V,Konv,FL}$ nach Gl. 3-6 unter Berücksichtigung der Oberfläche und der Temperatur des Flansches, sowie dem Emissionsgrad ϵ_R und der Umgebungstemperatur T_U berücksichtigt. Wärmeverluste aufgrund von Wärmestrahlung werden aufgrund eines verwendeten Strahlenschutzes nicht berücksichtigt. Die Energieflussbilanz des gesamten Fenster-Flansches mit Kühlsystem ist definiert als

$$\dot{Q}_{Kond,QF \rightarrow FL} + \dot{Q}_{Kond,IK \rightarrow FL} + \dot{Q}_{H_2O,WK} = \dot{Q}_{V,Konv,FL} + \dot{Q}_{V,H_2O,WK}, \quad 5-37$$

mit $\dot{Q}_{H_2O,WK}$ als die einströmende Wärmemenge des flüssigen Wassers mit der Umgebungstemperatur T_U (siehe Tabelle 5-2) und $\dot{Q}_{V,H_2O,WK}$ als die erwärmte ausströmende Wärmemenge des Kühlsystems zur Umgebung.

Die Energieflussbilanz des Flansch Kühlsystems ist definiert als

$$\dot{Q}_{V,H_2O,WK} = \dot{Q}_{H_2O,WK} + \dot{Q}_{Konv,FL_U \rightarrow WK} + \dot{Q}_{Konv,FL_{AK} \rightarrow WK}, \quad 5-38$$

mit $\dot{Q}_{Konv,FL_U \rightarrow WK}$ und $\dot{Q}_{Konv,FL_{AK} \rightarrow WK}$ als die gesamte übertragene Wärmemenge aufgrund der Konvektion zwischen dem festen Material und den Kühlkanälen WK_1 bis WK_3 .

5.2.2.6 Chemische Reaktion

In diesem Kapitel wird die Modellierung des dynamischen Verlaufs der chemischen Reaktion beschrieben. Dabei wird das chemische Gleichgewicht, die Reaktionsgeschwindigkeit und die stoffmengenbezogenen thermochemischen Umwandlungsraten anhand der Erläuterungen in Kapitel 3.5 berücksichtigt. Das dazugehörige Modellschema ist in Abbildung 5-22 dargestellt.

In der Komponente *Umwandlungsrate* wird die stoffmengenbezogene thermochemische Umwandlungsrate γ des erzeugten Wasserstoffs und des ausgetauschten Sauerstoffs in Abhängigkeit des benötigten und vorhandenen Oxidations- bzw. Reduktionsmittels ermittelt [73, 84, 149]. In der Komponente *Reaktionskinetik* wird die theoretisch mögliche kinetische Reaktionsrate k_{Arr} anhand des Arrhenius-Ansatz unter Berücksichtigung der reaktiven Materialparameter berechnet [109]. In der Komponente *Gesamtreaktion* wird die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit k der Gesamtreaktion durch die Überlagerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der thermochemischen Umwandlungsrate in Abhängigkeit der aktuellen thermodynamischen Bedingungen des Systems berechnet.

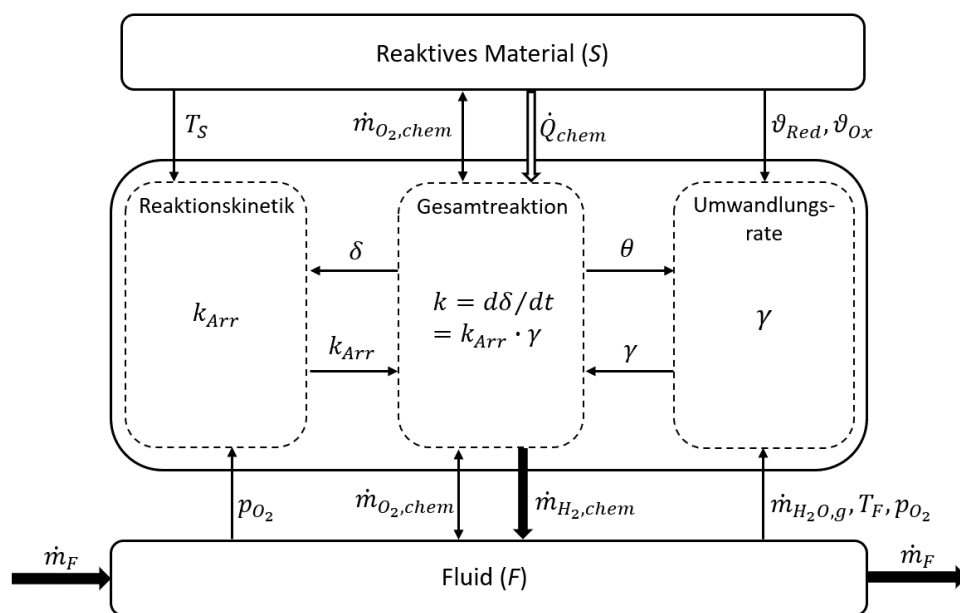


Abbildung 5-22: Modellschema der chemischen Reaktion

Reaktionskinetik – Zur Berechnung der kinetischen Reaktionsrate wird ein analytischer Modellansatz zur Beschreibung der Reduktion und Oxidation von Cerium-Oxid verwendet [109]. Mit dem Modell lässt sich die Reaktionsrate und die Gleichgewichtszusammensetzung von $CeO_{2-\delta}$ in einem Temperaturbereich von 1000 bis 1900 °C und Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-8} bis 10^{-2} bar akkurat bestimmen. Unter der Voraussetzung einer Gleichgewichtsreaktion (Gl. 3-54) wird der Arrhenius-Ansatz (Gl. 3-64) zur Beschreibung der Gesamtreaktion (Gl. 3-66) verwendet. Die kinetische Reaktionsrate der Gesamtreaktion ist somit definiert als

$$k_{Arr} = (\delta_{max} - \delta) \cdot \frac{\psi_{Red}}{F_{kin}} \cdot e^{-E_{a,Red}/(R \cdot T_S)} - \delta \cdot p_{O_2}^{-\chi} \cdot \frac{\psi_{Ox}}{F_{kin}} \cdot e^{-E_{a,Ox}/(R \cdot T_S)}, \quad 5-39$$

wobei der erste Term, der Reduktionsterm, dem zweiten Term, dem Oxidationsterm, der Gleichung entgegenwirkt. Dabei ist δ_{max} der maximale nicht-stöchiometrische Koeffizient im validen Bereich des Modells, δ der momentane nicht-stöchiometrische Koeffizient in einem diskreten Zeitschritt, ψ_{Red} und ψ_{Ox} die präexponentiellen Faktoren gemäß Gl. 3-64, $E_{a,Red}$ und $E_{a,Ox}$ die Aktivierungsenergien jeweils für Reduktion und Oxidation gemäß Gl. 3-57, p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches gemäß Gl. 5-43 und χ ein empirischer Faktor für den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidation.

Die Modellparameter wurden mit der Verwendung von mikroporösen Cerium-Oxid Pellets messtechnisch ermittelt [109]. Die präexponentiellen Faktoren der Reduktion $\psi_{Red} = 720000 \pm 360000 \text{ s}^{-1}$ und der Oxidation $\psi_{Ox} = 82 \pm 42 \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$ sind bereits mit hohen messtechnischen Toleranzen von $\pm 50 \%$ verbunden und können bei unterschiedlichen Materialstrukturen wesentlich stärker voneinander abweichen, wie in Kapitel 3.5 beschrieben wurde. Zur Anwendung des analytischen Modells auf die offenporige Materialstruktur wird die ursprüngliche Modellgleichung um den kinetischen Geometriefaktor F_{Kin} erweitert, welcher im weiteren Verlauf als unbekannter Modellparameter in Kapitel 7 ermittelt wird. Die Parameter der Aktivierungsenergie sind mit hoher Genauigkeit angegeben und entsprechen den allgemeinen Werten aus der Literatur [71, 108]. Eine Übersicht der verwendeten reaktiven Parameter ist in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Ausgehend vom Gleichgewichtszustand der Reaktion mit $k_{Arr} = 0$ wird durch die Umformung von Gl. 5-39 der nicht-stöchiometrische Koeffizient im dynamischen thermochemischen Gleichgewicht δ_{GG} ermittelt [109], es gilt

$$\delta_{GG}(T, P_{O_2}) = \frac{\delta_{max} \cdot \frac{\psi_{Red}}{\psi_{Ox}} \cdot p_{O_2} \chi \cdot e^{-(\psi_{Red}-\psi_{Ox})/(R \cdot T_S)}}{1 + \frac{\psi_{Red}}{\psi_{Ox}} \cdot p_{O_2} \chi \cdot e^{-(\psi_{Red}-\psi_{Ox})/(R \cdot T_S)}}. \quad 5-40$$

Der Reduktionsterm wird durch hohe Temperaturen und einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck begünstigt. Überwiegt der Einfluss des Reduktionsterms wird die Reaktionsrate positiv, wodurch δ_{GG} steigt und respektive dem reaktiven Material Sauerstoff entzogen wird. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken überwiegt der Oxidationsterm, wodurch die Reaktionsrate negativ wird und δ_{GG} abnimmt, bzw. das reaktive Material Sauerstoff aufnimmt und die Sauerstoffleerstellen besetzt werden. Der nicht-stöchiometrische Koeffizient im chemischen Gleichgewicht δ_{GG} in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Dabei entspricht der Sauerstoffpartialdruck während des Reduktionsschrittes $p_{O_2, N_2} = 10^{-5} \text{ bar}$, für die Oxidation wird der

temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruck einer reinen Wasserdampfatmosfera gemäß Gl. 5-41 verwendet.

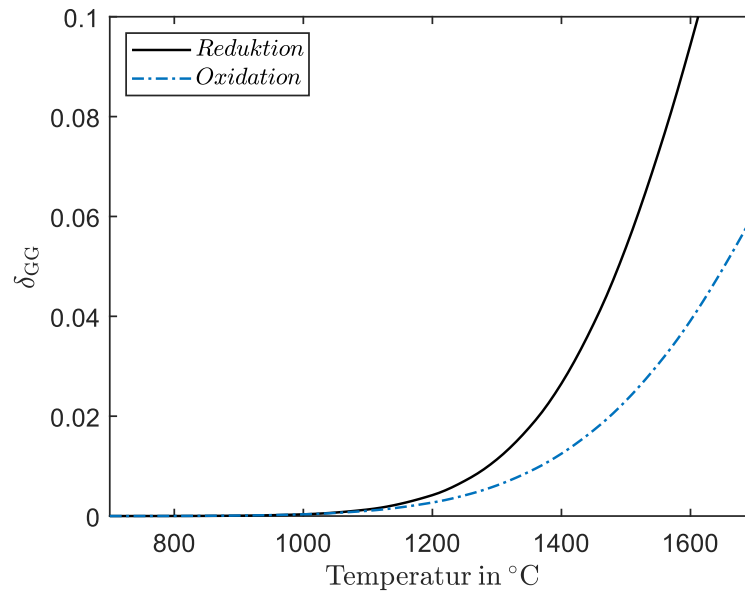


Abbildung 5-23: Nicht-stöchiometrischer Koeffizient im chemischen Gleichgewicht; Reduktion: Stickstoffatmosphäre mit $p_{O_2,N_2} = 10^{-5}$ bar, Oxidation: 1 bar Wasserdampfatmosfera

Der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches ist von der Gaszusammensetzung und der Temperatur abhängig. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten K_{GG} nach Gl. 3-55 wird der Stoffmengenanteil im Wasserdampf nach [73, 149] gemäß

$$p_{O_2,H_2O} = \left(K_{WS}(T) \cdot \frac{1 - 3 \cdot x_{O_2}}{2} \right)^{1/1,5} \cdot p \quad 5-41$$

berechnet, wobei $K_{WS}(T)$ die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für den Wasserspaltungsprozess [73, 149] und p den Druck in bar darstellt. Um den Rechenaufwand während der Simulation zu reduzieren, wird der Sauerstoffpartialdruck im Wasserdampf in Abhängigkeit der Temperatur mit der Beziehung

$$p_{O_2,H_2O} = 10^{-7562 \cdot (T_F/K)^{-0,9776} + 1,924} \quad 5-42$$

als Kurvenfit im Modell hinterlegt. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2,H_2O} in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Der resultierende Sauerstoffpartialdruck einer Mischung aus Wasserdampf und Stickstoff p_{O_2} wird in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung basierend auf Gl. 3-32 bestimmt mit

$$p_{O_2} = x_{H_2O} \cdot p_{O_2,H_2O} + x_{N_2} \cdot p_{O_2,N_2} \quad 5-43$$

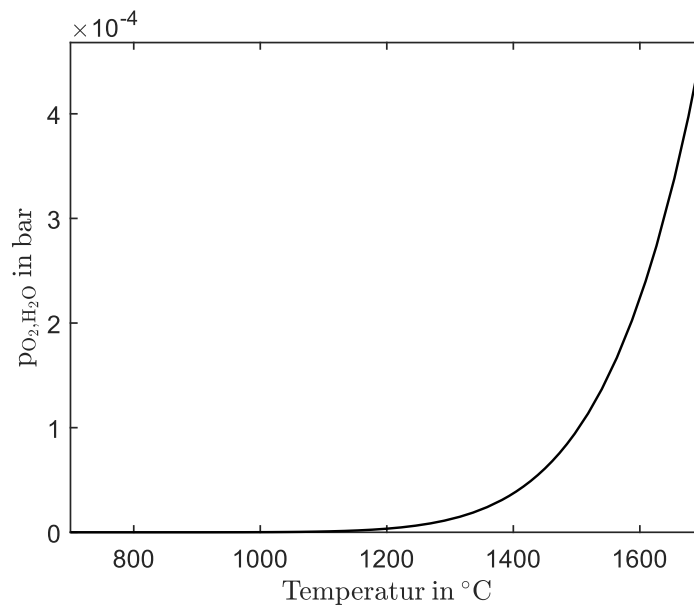


Abbildung 5-24: Temperaturabhängiger Sauerstoffpartialdruck in einer 1 bar Wasserdampf-atmosphäre

Thermochemische Umwandlungsrate – Die thermochemische Umwandlungsrate beschreibt das molare Verhältnis des erzeugten Produktes in Relation zum genutzten Reaktanten. Für die erzeugten und zugeführten Stoffmengen gilt allgemein das Verhältnis

$$\bar{x} = \frac{\dot{n}''_{\text{Produkt}}}{\dot{n}'_{\text{Reaktant}}}, \quad 5-44$$

wobei $\dot{n}'_{\text{Reaktant}}$ den zugeführten Stoffmengenstrom des Reaktanten in mol/s und $\dot{n}''_{\text{Produkt}}$ den Stoffmengenstrom des erzeugten Produktes in mol/s darstellt, wodurch \bar{x} die Einheit mol_{Produkt}/mol_{Reaktant} besitzt, bzw. allgemein als dimensionslosen Faktor angegeben wird [150].

Die benötigte Stoffmenge zur Reduktion bzw. zur Oxidation des Cerium-Oxids mit der Verwendung von Wasserdampf und Stickstoff ist vom thermodynamischen Zustand und vom Reaktionsverlauf abhängig. Im Folgenden werden die benötigten Stoffmengen zur Oxidation und zur Reduktion, bzw. die thermochemischen Umwandlungsraten in Abhängigkeit der Temperatur und des nicht-stöchiometrischen Koeffizienten quantifiziert, weitere detaillierte Hintergründe zur Berechnung sind in [84, 149] erläutert.

Benötigtes Oxidationsmittel – Das benötigte Oxidationsmittel wird basierend auf dem Massenwirkungsgesetz nach Gl. 3-55 und der Reaktionsenthalpie nach Gl. 3-61 im thermochemischen Gleichgewicht quantifiziert [84, 149]. Die benötigte Wasserdampfmenge zur Oxidation bezogen auf ein Mol ausgetauschten Sauerstoff ist definiert als

$$\frac{\partial n_{H_2O, Ox}(\delta, T)}{\partial \delta} = \frac{1}{\bar{x}_{H_2}(\delta, T)}, \quad 5-45$$

wobei $\bar{x}_{H_2}(\delta, T)$ die thermochemische Umwandlungsrate von Wasserdampf in Wasserstoff in mol_{H_2}/mol_{H_2O} darstellt. Die Verläufe der Umwandlungsrate $\bar{x}_{H_2}(\delta, T)$ über einen Temperaturbereich von 1000 °C bis 1500 °C sind in Anhang A, Abbildung 13-2 dargestellt [149]. Die Stoffmenge des benötigten Oxidationsmittels $n_{H_2O, Ox}$ bezogen auf ein Mol Cerium ist definiert als

$$n_{H_2O, Ox} = \int_{\delta(\theta)}^{\delta_{Red}} \frac{\partial n_{H_2O, Ox}(\delta, T)}{\partial \delta} d\delta, \quad 5-46$$

wobei δ_{Red} den finalen nicht-stöchiometrischen Zustand am Ende des Reduktionsprozesses und $\delta(\theta)$ den stöchiometrischen Zustand bei einem bestimmten Oxidationszustand θ darstellt [84]. Der Oxidationszustand θ beschreibt das Verhältnis der durchgeführten Oxidation zum Zeitpunkt t und des maximal erreichbaren Oxidationszustands im chemischen Gleichgewicht als

$$\theta = 1 - \frac{|\delta - \delta_{GG}|}{\delta_{Red} - \delta_{GG}}, \quad 5-47$$

wobei δ_{Red} den final erreichten stöchiometrischen Zustand während des vorangegangenen Reduktionsschrittes in Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften nach Gl. 5-52 darstellt und das dynamische Gleichgewicht δ_{GG} in Abhängigkeit der aktuellen Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks nach Gl. 5-40 berücksichtigt wird.

Für den Oxidationsprozess wird die dynamische thermochemische Umwandlungsrate γ_{Ox} als das molare Stoffmengenverhältnis der vorhandenen und benötigten Dampfmenge bezogen auf ein Mol Cerium berücksichtigt. Es gilt

$$\gamma_{Ox}(T, \vartheta_{Red}, p_{O_2}, \theta) = \frac{n_{H_2O, Akt}}{n_{H_2O, Ox}}, \quad 5-48$$

wobei $n_{H_2O, Akt}$ die Menge des aktuell verfügbaren Wasserdampfs in Kontakt mit dem reaktiven Material in einem diskreten Zeitschritt darstellt und $n_{H_2O, Ox}$ die benötigte Dampfmenge gemäß Gl. 5-46 angibt.

Die benötigte Wasserdampfmenge wird ausgehend von verschiedenen Reduktionstemperaturen in einem Bereich von 1000 °C bis 1500 °C in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur und des Oxidationszustands θ als Look-Up-Tabelle im Modell hinterlegt. In Abbildung 5-25 ist die benötigte Wasserdampfmenge für typische Reduktionstemperaturen

ϑ_{Red} in einem Bereich von 1200 °C bis 1400 °C in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur ϑ_{Ox} bei verschiedenen Oxidationszuständen $\theta = 0,25$ und $\theta = 1$ dargestellt.

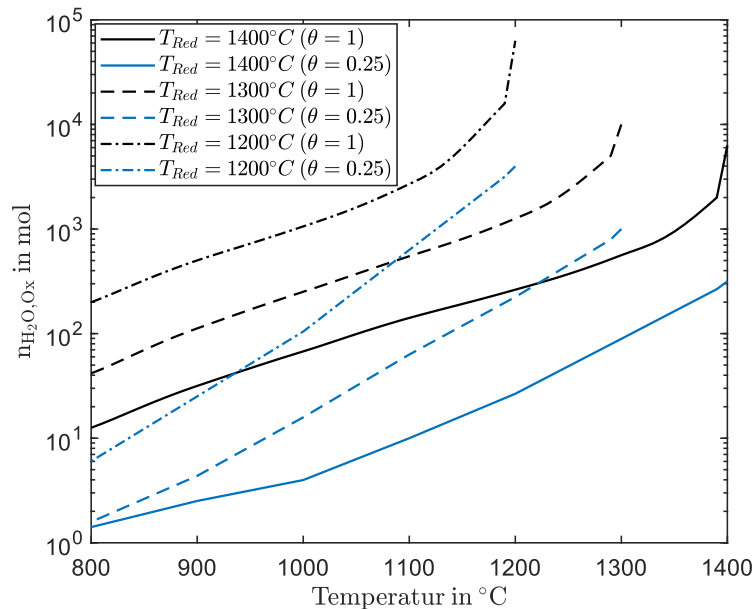


Abbildung 5-25: Benötigte Wasserdampf-Stoffmenge für die Oxidation von einem Mol Cerium in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur, Oxidationstemperatur und des Oxidationsfortschrittes

In Bezug auf die Temperatur wird deutlich, dass durch die Absenkung der Oxidationstemperatur, bzw. durch die Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen dem Reduktions- und Oxidationsprozess, die benötigte Dampfmenge $n_{H_2O,Ox}$ signifikant verringert wird. In Bezug auf den Oxidationszustand θ wird ersichtlich, dass die benötigte Dampfmenge beim fortschreitenden Oxidationsprozess von $\theta = 0,25$ bis hin zur vollständigen Oxidation bei $\theta = 1$ um etwa eine Größenordnung ansteigt.

Benötigtes Reduktionsmittel – Zur Ermittlung des benötigten Reduktionsmittels, in diesem Fall Stickstoff, wird die Annahme einer instantanen Sauerstoffabgabe getroffen. Die benötigte Menge Stickstoff zur Reduktion bezogen auf ein Mol Sauerstoff ist definiert als

$$\frac{\partial n_{N_2}}{\partial \delta} = \frac{1}{2 \cdot \bar{x}_{O_2}(\delta, T)}, \quad 5-49$$

wobei $\bar{x}_{O_2}(\delta, T)$ das Stoffmengenverhältnis von Stickstoff und ausgetauschten Sauerstoff während der Reaktion darstellt. Die Verläufe der Umwandlungsrate $\bar{x}_{O_2}(\delta, T)$ über einen Temperaturbereich von 1000 °C bis 1500 °C sind in Anhang A, Abbildung 13-3 dargestellt [149]. Mit dem Faktor 2 wird berücksichtigt, dass lediglich ein Sauerstoffatom zum Besetzen einer Sauerstoffleerstelle im reaktiven Material benötigt wird [84, 149].

Die Stoffmenge des benötigten Stickstoffs zur Reduktion bezogen auf ein Mol Cerium ist definiert als

$$n_{N_2,Red} = \int_{\delta(\theta)}^{\delta_{Red}} \frac{\partial n_{N_2,Red}(\delta, T)}{\partial \delta} d\delta. \quad 5-50$$

In Abbildung 5-26 ist die benötigte Spülgasmenge in Abhängigkeit des Reduktionsfortschrittes bis $\delta = 0,02$ und der Reduktionstemperatur ϑ_{Red} von 1300 °C bis 1500 °C dargestellt.

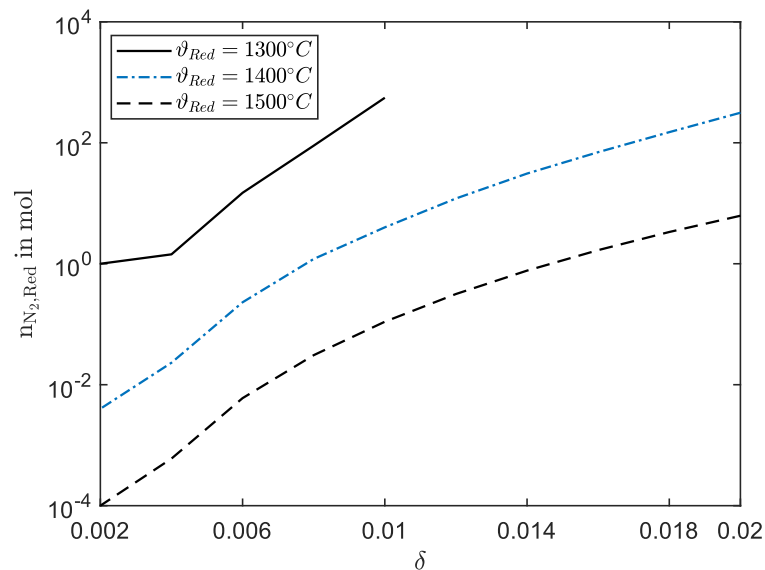


Abbildung 5-26: Benötigte Stickstoff-Stoffmenge für die Reduktion von einem Mol $CeO_{2-\delta}$ in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur und δ

Der Verlauf für eine Reduktionstemperatur von 1300 °C endet beim Erreichen des chemischen Gleichgewichts $\delta_{GG}(T, P_{O_2})$, da an diesem Punkt keine weitere Reduktion möglich ist. Es wird ersichtlich, dass sich Cerium über weite Bereiche von δ mit geringen Spülgas Mengen in Abhängigkeit der Temperatur reduzieren lässt. Die Verläufe der Umwandlungsraten von Stickstoff und Sauerstoff über den gesamten berücksichtigten Temperaturbereich basierend auf [149] sind in Anhang A, Abbildung 13-3 dargestellt.

Für den Reduktionsprozess beschreibt die dynamische thermochemische Umwandlungsrate γ_{Red} das molare Verhältnis von aktuell vorhandenem und benötigtem Stickstoff. In Bezug auf ein Mol Cerium gilt

$$\gamma_{Red}(T, \vartheta_{Red}, p_{O_2}, \theta) = \frac{n_{N_2,Akt}}{n_{N_2,Red}}, \quad 5-51$$

wobei $n_{N_2,Akt}$ die Stoffmenge des vorhandenen Stickstoffs in Kontakt mit dem reaktiven Material darstellt und $n_{N_2,Red}$ die benötigte Menge Stickstoff anhand Gl. 5-50.

Gesamtreaktion – Die Dynamik der Gesamtreaktion wird unter Berücksichtigung der kinetischen Reaktionsgeschwindigkeit k_{Arr} und der dynamischen thermochemischen Umwandlungsrate γ berechnet. Die Reaktionsrate der Gesamtreaktion ist definiert als

$$k = \frac{d\delta}{dt} = k_{Arr} \cdot \min(\gamma; 1), \text{ mit } \begin{cases} \gamma = \gamma_{Red} \text{ wenn } k_{Arr} \geq 0 \\ \gamma = \gamma_{Ox} \text{ wenn } k_{Arr} < 0 \end{cases}, \quad 5-52$$

wobei bezüglich der Umwandlungsrate γ mehrere Fallunterscheidungen berücksichtigt werden. In Abhängigkeit des Vorzeichens von k_{Arr} wird entweder für den Reduktionsvorgang γ_{Red} (falls $k_{Arr} \geq 0$) oder für den Oxidationsvorgang γ_{Ox} (falls $k_{Arr} < 0$) zur Berechnung der Gesamtreaktionsrate k herangezogen. Falls in einem Prozessschritt während eines diskreten Zeitschrittes weniger Stoffmenge zur Verfügung steht als nach 5-46 bzw. 5-50 benötigt wird $\left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O,Ox}} < 1 \text{ bzw. } \frac{n_{N_2}}{n_{H_2,Red}} < 1 \right)$, so wird die kinetische Reaktionsrate um den Faktor $\gamma < 1$ abgeschwächt, wodurch die Gesamtreaktion verlangsamt wird. Wird die benötigte Stoffmenge zur Verfügung gestellt $\left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O,Ox}} \geq 1 \text{ bzw. } \frac{n_{N_2}}{n_{H_2,Red}} \geq 1 \right)$ gilt der maximale Wert $\gamma = 1$, wodurch die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ausschließlich von der kinetischen Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist.

Reaktionsenthalpie – Die Reduktion und Oxidation des reaktiven Materials ist mit einer Änderung der Reaktionsenthalpie verbunden (Gl. 3-56 f.), welche sich in Abhängigkeit des stöchiometrischen Zustands beschreiben lässt [70, 73]. Die molare Reaktionsenthalpie in J/mol für Cerium ist definiert als

$$\begin{aligned} \Delta h(\delta) &= \Delta h_{Red}(\delta) = -\Delta h_{Ox}(\delta) \\ &= (478 - 1158 \cdot \delta + 1790 \cdot \delta^2 + 23368 \cdot \delta^3 + 64929 \cdot \delta^4) \cdot 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad 5-53$$

[73] und wird als Kurvenfit im Modell hinterlegt. Der resultierende chemische Wärmestrom zwischen der chemischen und thermischen Modelldomäne ist definiert als

$$\dot{Q}_{chem} = \frac{d\delta}{dt} \cdot n_{ce} \cdot \Delta h, \quad 5-54$$

wobei n_{ce} die Stoffmenge des Ceriums in mol beschreibt und die Flussrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsrate abhängig ist [73]. Während des endothermen Reduktionsprozesses geht der Wärmestrom \dot{Q}_{chem} in die chemische Domäne ein, bzw. es wird gespeicherte thermische Energie des reaktiven Materials in chemische Energie umgewandelt. Während der Oxidation wird gespeicherte chemische Energie in thermische Energie

umgewandelt und von der chemischen Modelldomäne an die thermische Modelldomäne übergeben, siehe Abbildung 5-22.

Massenflussraten – Die Berechnung der resultierenden Stoffmengenflüsse in mol/s erfolgt in Abhängigkeit der Gesamtreaktionsrate und der Stoffmenge des reaktiven Materials. Für den molaren Sauerstoffstrom während beider Prozessschritte gilt

$$\dot{n}_{O,chem} = \frac{d\delta}{dt} \cdot n_{Ce}, \quad 5-55$$

wobei die Flussrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsrate abhängig ist. Für positive Reaktionsraten während des Reduktionsprozesses steigt die Anzahl der Sauerstoffleerstellen in der chemischen Modelldomäne, respektive wird Sauerstoff vom Cerium-Oxid abgegeben. Für negative Reaktionsraten während des Oxidationsprozesses verringert sich die Anzahl der Sauerstoffleerstellen in der chemischen Domäne, wodurch Sauerstoff vom reaktiven Material aufgenommen wird. Die Berechnung der molaren Flussrate von Wasserstoff erfolgt basierend auf Gl. 5-55 in Abhängigkeit der aufgenommenen Sauerstoffatome mittels

$$\dot{n}_{H_2,chem} = \frac{d\delta}{dt} n_{Ce} ; \text{ wobei } \frac{d\delta}{dt} < 0 \text{ und } \dot{m}_{H_2O,F} > 0, \quad 5-56$$

unter der Voraussetzung negativer Reaktionsraten für den Oxidationsprozess $\frac{d\delta}{dt} < 0$ und der Präsenz von Wasserdampf im Fluidgemisch $\dot{m}_{H_2O,F} > 0$ kg/s. Ist eine Bedingung nicht erfüllt, wird kein Wasserstoff erzeugt, wodurch $\dot{n}_{H_2,chem} = 0$ mol/s beträgt. Die Massenflussraten von Sauerstoff und Wasserstoff in kg/s ergeben sich analog basierend auf Gl. 3-28 anhand

$$\dot{m}_{O_2,chem} = 2 \cdot \dot{n}_{O,chem} \cdot M_O \text{ und } \dot{m}_{H_2,chem} = \dot{n}_{H_2,chem} \cdot 2 \cdot M_H \quad 5-57$$

und werden mit den durchströmten Volumenelementen der Fluid-Domäne gekoppelt, wie in Abbildung 5-11 am Modellkonzept des Absorbers dargestellt ist.

5.2.3 Wärmeübertrager-Modell

Zur Modellierung der Wärmeübertrager werden die geometrischen Abmessungen und Materialeigenschaften der verwendeten Wärmeaustauscher detailliert anhand der Zellenmethode implementiert, eine Übersicht der wichtigsten Parameter ist in Tabelle 4-1 dargestellt. Das Modellkonzept eines Rohrbündel Gegenstrom-Wärmeaustauschers ist exemplarisch in Abbildung 5-27 dargestellt. Dabei ist das wärmeabgebende Fluid mit

dem Index 1 und das wärmeaufnehmende Fluid mit dem Index 2 gekennzeichnet, wodurch sämtliche Flussrichtungen der dargestellten Wärmeströme positiv sind.

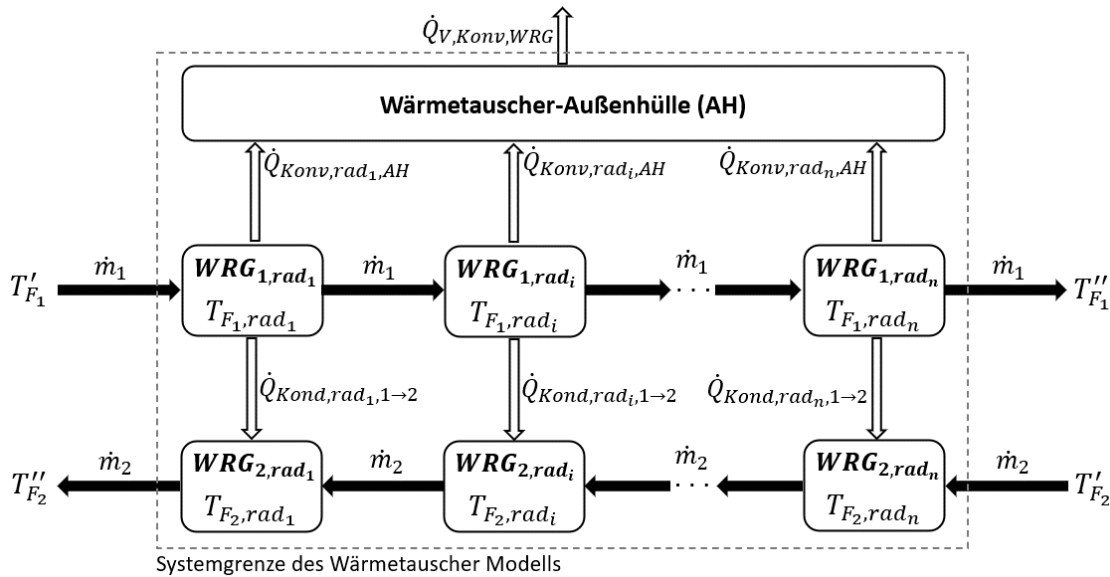


Abbildung 5-27: Schematische Darstellung des Gegenstrom-Wärmeaustauscher-Modells

Der ausgetauschte Wärmestrom zwischen dem wärmeabgebenden Fluid \dot{m}_1 und dem wärmeaufnehmenden Fluid \dot{m}_2 innerhalb der Rohre und im Mantel des Wärmeaustauschers in einer radialen Schicht ist definiert als

$$\dot{Q}_{Kond,rad,1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa_{Rohr}}{d_{Rohr}} \cdot A_{Rohr} \cdot (T_{F_1,rad} - T_{F_2,rad}) \cdot n_{Rohr}, \quad 5-58$$

wobei $T_{F_1,rad}$ und $T_{F_2,rad}$ die Fluidtemperaturen in K, A_{Rohr} die mittlere Kontaktfläche eines Rohres und den Fluidströmungen in m^2 , κ_{Rohr} die Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials in $W/(m \cdot K)$ und d_{Rohr} die Rohrdicke in m eines diskreten Volumenelementes darstellt. Die Anzahl der verbauten Rohre innerhalb eines Wärmeübertragers wird mit dem Faktor n_{Rohr} berücksichtigt.

Für das Gesamtsystem gilt

$$\dot{m}_1 \cdot (c_{p,F_1,T'_{F_1}} \cdot T'_{F_1} - c_{p,F_1,T''_{F_1}} \cdot T''_{F_1}) + \dot{m}_2 \cdot (c_{p,F_2,T'_{F_2}} \cdot T'_{F_2} - c_{p,F_2,T''_{F_2}} \cdot T''_{F_2}) - \dot{Q}_{Konv,WRG} = 0, \quad 5-59$$

wobei $\dot{Q}_{Konv,WRG}$ den Wärmeverlust der Außenhülle des Wärmeübertragers zur Umgebung darstellt. Der konvektive Wärmeübergang der Fluidströmung im Mantel und der Innenseite des Mantels wird mit $\dot{Q}_{Konv,rad,AH}$ berücksichtigt.

werden die Eigenschaften von Wasserdampf in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 1700 °C berücksichtigt, siehe Abbildung 5-3. Die benötigte Energie für den Phasenübergang wird anhand der latenten Verdampfungswärme L_{H_2O} berücksichtigt.

Flüssige Phase – Am Zulauf des Verdampfers wird vorgewärmtes flüssiges Wasser $\dot{m}_{H_2O(f)}$ mit der Temperatur $T_{H_2O(f),DE'}$ zur Verfügung gestellt und strömt in den Pufferspeicher (PS) des Verdampfers. Die Wassertemperatur im Speicher $T_{H_2O,PS}$ wird in Abhängigkeit des zugeführten Fluids und der Wärmeverluste des Pufferspeichers zur Umgebung $\dot{Q}_{V,Konv,DE}$ bilanziert. Bei der Entnahme von Wasserdampf strömt flüssiges Wasser $\dot{m}_{H_2O(f)}$ aus dem Pufferspeicher in die ideale Senke(f), siehe Abbildung 5-28.

Gasförmige Phase – Äquivalent zum fiktiven Massenfluss des flüssigen Wassers $\dot{m}_{H_2O(f)}$ in die Senke(f) wird von der idealen Quelle(g) gasförmiger Wasserdampf $\dot{m}_{H_2O(g)}$ mit der eingestellten Solltemperatur des Verdampfers $T_{H_2O(g),DE''}$ bereitgestellt und verlässt den Verdampfer am Auslass.

Die elektrische Leistung zur Erzeugung der abgegebenen Dampfmenge beträgt

$$P_{El} = \dot{m}_{H_2O} \left[c_{p,H_2O(g)} \cdot (T_{H_2O(g),DE''} - T_{H_2O,PS}) + \Delta H_{lat,H_2O} \right] \cdot \frac{1}{\eta_{DE}}, \quad 5-61$$

wobei \dot{m}_{H_2O} den Massenfluss des flüssigen und gasförmigen Wassers in kg/s, $c_{p,H_2O(g)}$ die spezifische Wärmekapazität des dampfförmigen Wassers in J/(kg · K), $\Delta H_{lat,H_2O}$ die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser in J/kg und η_{DE} den elektrischen Wirkungsgrad des Dampferzeugers darstellen, siehe Tabelle 5-2.

5.2.5 Ventil-Modell

Ventile werden nach der idealisierten Modellvorstellung einer veränderbaren durchströmten Querschnittsfläche basierend auf der Simscape Basiskomponente *Local Restriction* [139] implementiert. Das Modellschema ist in Abbildung 5-29 dargestellt.

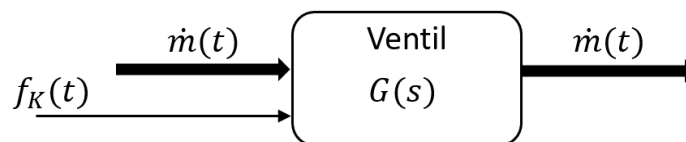


Abbildung 5-29: Modellschema eines Ventils

Die Simulation von Umschaltvorgängen in komplexen physikalischen Systemen stellt in Bezug auf die Rechenzeit eine Herausforderung dar, da sich eine Vielzahl thermodynamischer und fluiddynamischer Zustände in kurzer Zeit ändern [134].

Zur Gewährleistung performanter Berechnungen bei Schaltvorgängen ist die Schaltcharakteristik des Ventils als proportionale Übertragungsfunktion erster Ordnung (PT1-Glied) implementiert. Die Ansteuerung des Ventils erfolgt mit dem Schaltsignal $f_K(t)$, wobei ein Wert von $f_K = 0$ einem vollständig geschlossenen Ventil und $f_K = 1$ einem vollständig geöffneten Ventil entspricht. Die Übertragungsfunktion des Ventils ist definiert als $G(s) = 1/(1 + F_T \cdot s)$ und das Signal $F(t)$ am Ventilausgang ist somit

$$F(t) = \frac{1}{(1 + F_T \cdot s)} \cdot F_K(s), \quad 5-62$$

wobei $F_K(s)$ die Laplace-Transformierte der Sollwertvorgabe $f_K(t)$ darstellt. Die Schaltdauer des Ventils wird mit der Zeitkonstanten F_T in s berücksichtigt und auf die ermittelten Schaltdauern von ca. 5 s im praktischen Anlagenbetrieb festgelegt, wie in Kapitel 4.3.5 erläutert wurde. In Abbildung 5-30 ist ein exemplarischer Verlauf des Massenstroms des Ventils in Abhängigkeit des Schaltsignals $f_K(t)$ dargestellt, wobei der vorgegebene Massenstrom \dot{m} bei vollständig geöffnetem Ventil 10 kg/h entspricht.

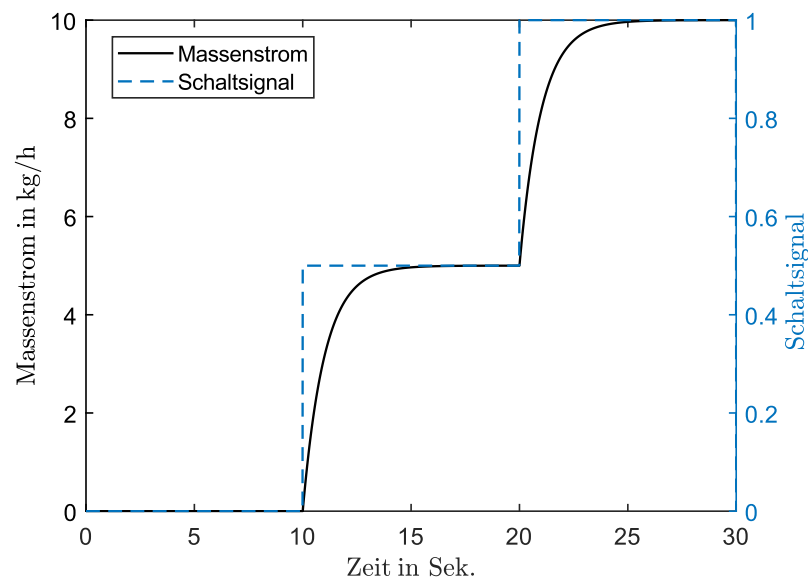


Abbildung 5-30: Schaltcharakteristik eines Ventils mit PT1-Übertragungsfunktion

5.2.6 Stickstoffproduktion

Die elektrische Energie zur Erzeugung des hochreinen Stickstoffs mittels kryogener Rektifikation mit einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 10^{-5}$ bar beträgt

$$P_{N_2,Prod} = \dot{n}_{N_2} \cdot e_{N_2}, \quad 5-63$$

wobei \dot{n}_{N_2} die molare Flussrate von Stickstoff in mol/s und e_{N_2} die benötigte spezifische Energie zur Stickstoffproduktion beschreiben [73], siehe Tabelle 5-2.

5.3 Modellgrenzen

Die Grenzbereiche des Simulationsmodells sind vom nicht-stöchiometrischen Koeffizienten des reaktiven Materials und den Temperaturen der verwendete Fluide und Materialien abhängig. Eine Übersicht der Modellgrenzen ist in Tabelle 5-3 dargestellt.

Die zulässige Temperatur sämtlicher Fluide ist auf Domänen-Ebene für alle Spezies in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 1700 °C hinterlegt, siehe Kapitel 5.1. Die maximale Temperatur der verwendeten festen Materialien wird anhand der zulässigen thermischen Anwendungsbereiche bzw. der Schmelz- und Erweichungspunkte festgelegt, welche in Kapitel 4.3.2 näher beschrieben sind. Das verwendete analytische Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik in Kapitel 5.2.2.6 wurde in [109] bei Temperaturen von 500 °C bis 1700 °C in einem Bereich von $\delta = 0$ bis $\delta_{max} = 0,35$ und Sauerstoffpartialdrücken in einem Bereich von $p_{O_2} = 10^{-8}$ bis 10^{-2} messtechnisch validiert, wodurch auch die Modellgrenzen des vorliegenden Modells definiert werden. Die obere Grenze von $\delta_{max} = 0,35$ wird bei den gegebenen technischen Rahmenbedingungen für diese Arbeit nicht erreicht, wodurch sämtliche Untersuchungen planmäßig durchgeführt werden können.

Tabelle 5-3: Übersicht der Modellgrenzen

Beschreibung	Parameter	Untere Grenze	Obere Grenze	Einheit
Fluid Temperatur H_2O	T_{H_2O}	283,15	1973,3	K
Fluid Temperatur H_2	T_{H_2}	283,15	1973,3	K
Fluid Temperatur N_2	T_{N_2}	283,15	1973,3	K
Fluid Temperatur O_2	T_{O_2}	283,15	1973,3	K
Cerium Temperatur	T_{Ce}	283,15	2273,3	K
Zirkonium Temperatur	T_{Zr}	283,15	2273,3	K
Edelstahl 1.4828 Temperatur	T_{Stahl}	283,15	1273,3	K
Isolation (Al/Si Basis) Temperatur	T_{Iso}	283,15	1873,3	K
Quarzglas Temperatur	T_{QW}	283,15	1483,3	K
Keramiklech Temperatur	T_{KB}	283,15	1573,3	K
Stöchiometrischer Koeffizient	δ	0	0,35	
Sauerstoff Partialdruck	p_{O_2}	10^{-8}	10^{-2}	bar
Reduktionstemperatur	T_{Red}	773,15	1973,15	K
Oxidationstemperatur	T_{Ox}	773,15	1973,15	K

6 Modellanalyse

Im zuvor beschriebenen Simulationsmodell wird die Geometrie der Anlagenkomponenten in einer örtlich aufgelösten Netzstruktur mit der Nutzung diskreter Volumenelementen angenähert und eine Vielzahl literaturbasierter, physikalischer Modellparameter verwendet. Sowohl die verwendete Netzstruktur als auch die Modellparameter haben Einfluss auf die Simulationsergebnisse und werden im Folgenden analysiert. Zunächst wird das Modell in einer Mesh-Refinement-Analyse im Hinblick auf die Ergebnisplausibilität und die Performance in Abhängigkeit der Netzstruktur untersucht. Als Ergebnis der Mesh-Refinement Analyse werden zwei Modellvarianten in verschiedenen Komplexitätsstufen mit akkuraten Netzstrukturen entwickelt, die zur Berechnung der Ergebnisse im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet werden. Weiterhin werden in einer Unsicherheitsanalyse toleranzbehaftete Modellparameter identifiziert und deren Grenzbereiche quantifiziert. In der nachfolgenden Sensitivitätsanalyse wird der Einfluss der unsicheren Modellparameter auf das physikalische Verhalten des Simulationsmodells quantifiziert, sowie Grenzbereiche zur Durchführung einer Modellvalidierung in Kapitel 7 identifiziert.

6.1 Mesh-Refinement

Die örtliche Diskretisierung geometrischer Anordnungen in Simulationsmodellen stellt eine Näherung der theoretischen Lösung dar. Das Mesh-Refinement, zu Deutsch netzstrukturelle Verfeinerung, ist im naturwissenschaftlichen Bereich eine bewährte Methodik, um Ergebnisse und Voraussagen für Simulationsmodelle zu präzisieren. Dies geschieht, indem zwei- oder dreidimensionale geometrische Strukturen im Simulationsmodell netzstrukturell feiner aufgelöst werden. Beim Mesh-Refinement wird allgemein zwischen den Methoden des *h-Refinements* und des *p-Refinements* unterschieden [151, 152].

Zur Analyse des vorliegenden Modells wird das *h-Refinement* genutzt. Dabei wird die numerische Integrationsmethodik angewendet, indem die Modellkomplexität stetig durch die Erhöhung der Elemente gesteigert wird. Als Resultat ergeben sich durch die netzstrukturelle Verfeinerung präzisere Ergebnisse [151]. Die methodische Vorgehensweise des *h-Refinements* wird in Abbildung 6-1 exemplarisch anhand des Sinus cardinalis veranschaulicht, wobei der Verlauf des Sinus cardinalis den wahren Funktionswerten entspricht, und die blauen Balken die angenäherten Ist-Werte in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Elemente n darstellen. Es wird ersichtlich, dass mit steigender Elementanzahl näherungsweise der tatsächliche Verlauf des Sinus cardinalis erreicht wird.

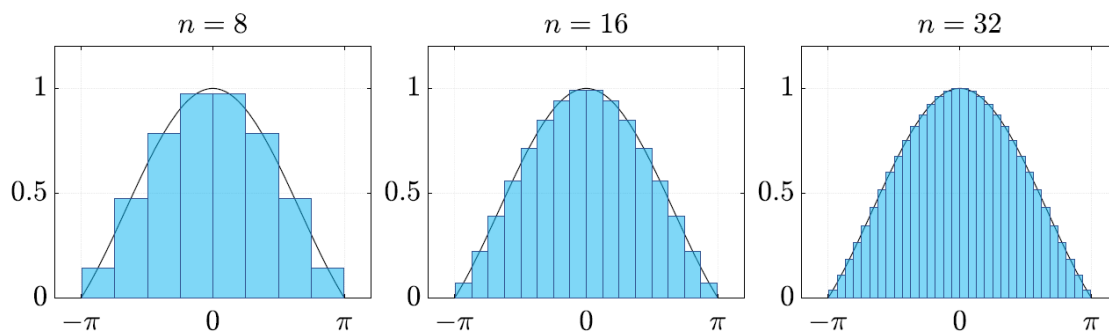


Abbildung 6-1: *h-Refinement mit grob bis fein auflösendem Profil durch die Erhöhung der Anzahl der Elemente n als Beispiel an einem Sinus cardinalis*

Zur Quantifizierung der Modellgenauigkeit in Abhängigkeit der verwendeten Netzstrukturen wird das Mehrfach-Konvergenzverfahren angewendet. Dabei werden die Abweichung der wahren Funktionswerte und der angenäherten Ist-Werte bei steigender Elementanzahl berechnet, bis ein festgelegtes Konvergenzkriterium erfüllt ist. Als Konvergenzkriterium wird die absolute und/oder relative Abweichung relevanter Simulationsergebnisse nach Gl. 5-4 und 5-5 in den verschiedenen Netzvarianten herangezogen. Treten in zwei aufeinanderfolgenden Netzstrukturen mit aufsteigender Elementanzahl keine Abweichungen auf, wird von einer exakten Lösung ausgegangen, worüber hinaus keine weitere numerische Verbesserung mehr erzielt werden kann. Zulässige Abweichungen sind individuell vom untersuchten System und dessen Anwendungsfall abhängig [151].

Anwendung – Zur Hinterlegung einer akkuraten Netzstruktur werden zunächst relevante physikalische Eigenschaften, Stoff- und Wärmeflüsse innerhalb des Reaktors identifiziert. Eine Übersicht der Haupteinflussfaktoren und der gesamten Zelleneinteilung des Reaktors für durchströmte Volumen und Feststoffe ist in Anhang B, Abbildung 13-4 bis Abbildung 13-6 dargestellt. Besonderer Fokus liegt dabei auf der akkuraten geometrischen Annäherung des Absorbers, welche im Folgenden näher beschrieben wird.

Um die Geometrie des hemisphärisch geformten Absorbers akkurat anzunähern, wird der Absorber örtlich in orthogonaler und radialer Richtung diskretisiert. Mit der orthogonalen Diskretisierung entlang der Oberfläche werden unterschiedliche Flussdichteprofile der solaren Einstrahlung und daraus resultierende Temperaturprofile berücksichtigt, siehe Anhang B, Abbildung 13-16. Mit der radialen örtlichen Diskretisierung wird der Temperaturgradient innerhalb des Absorbers von der bestrahlten Vorderseite bis zur Rückseite abgebildet, welcher aufgrund des überlagerten Stoff- und Wärmetransports innerhalb des porösen Materials entsteht. Sowohl das orthogonale als auch das radiale Temperaturprofil haben aufgrund der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsrate gemäß Gl. 5-39 starken Einfluss auf die Simulationsergebnisse.

Zur Gewährleistung einer geeigneten Netzstruktur wird eine Konvergenzanalyse durchgeführt, wobei der Zusammenhang zwischen der Zellenaufteilung, Zellenanzahl und Modellgenauigkeit quantifiziert wird. Aufgrund des allgemein steigenden Rechenaufwands bei steigender Modellkomplexität wird dabei ebenfalls die Modellperformance berücksichtigt, um praktikable Simulationszeiten für die modellbasierten Analysen in Kapitel 8 und Kapitel 9 zu gewährleisten.

Im Rahmen der Performanceanalyse wurde die Löser-Statistik im Detail analysiert, sowie umfangreiche Modellanpassungen zur Steigerung der Performance vorgenommen. Diese dienen hauptsächlich der Echtzeit-Lauffähigkeit des Modells auf einem HiL-System (Hardware-in-the-Loop) der Firma Speedgoat GmbH [153], welche im Forschungsprojekt ASTOR_ST verfolgt und in dieser Arbeit nicht im Detail erläutert wird.

6.1.1 Sieben-Segment-Modell

In der Ausgangssituation wird der Absorber in Anlehnung an die tatsächliche Konstruktion in sieben orthogonale Segmente unterteilt. In Abbildung 6-2 ist ein Querschnitt der Absorber-Konstruktion und die Aufteilung der orthogonalen Segmente Abs_1 bis Abs_7 für das Sieben-Segment-Modell dargestellt.

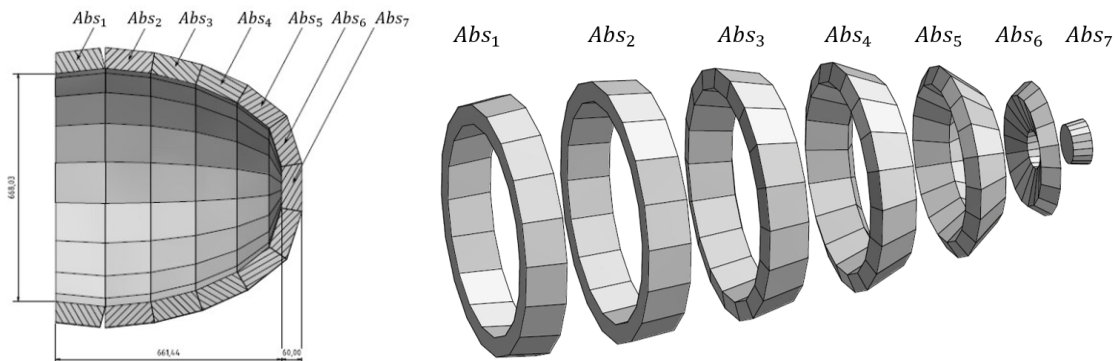


Abbildung 6-2: Querschnitt des Absorbers (links) und orthogonale Elemente für das Sieben-Segment-Modell (rechts) mit den orthogonalen Segmenten Abs_1 bis Abs_7 [122]

Dabei handelt es sich um sechs hohlzylinderförmige Segmente Abs_1 bis Abs_6 und ein zylinderförmiges zentrales Element im Zentrum des Absorbers Abs_7 . Jedes der hohlzylinderförmigen Segmente besteht in der Realität aus 18 einzelnen Metallschaumblocken, die in dieser Modellvariante jeweils zu einem Segment mit identischen Eigenschaften und Simulationszuständen zusammengefasst werden. Die separate Hinterlegung jedes einzelnen Metallschaumblocks erfolgt in einer Netzstruktur mit höherer Komplexitätsstufe, welche nachfolgend in Kapitel 6.1.2 beschrieben wird.

Jedes orthogonale Segment wird in Strömungsrichtung von der Front- zur Rückseite des Absorbers in weitere radiale Segmente $rad_{FB,1}$ bis rad_{RS} diskretisiert, um die komplexen physikalischen Einflüsse des überlagerten Stoff- und Wärmetransports und den resultierenden Temperaturgradienten zu berücksichtigen. Das Konzept zur Einteilung der orthogonalen und radialen diskreten Volumenelemente ist in Abbildung 6-3 dargestellt.

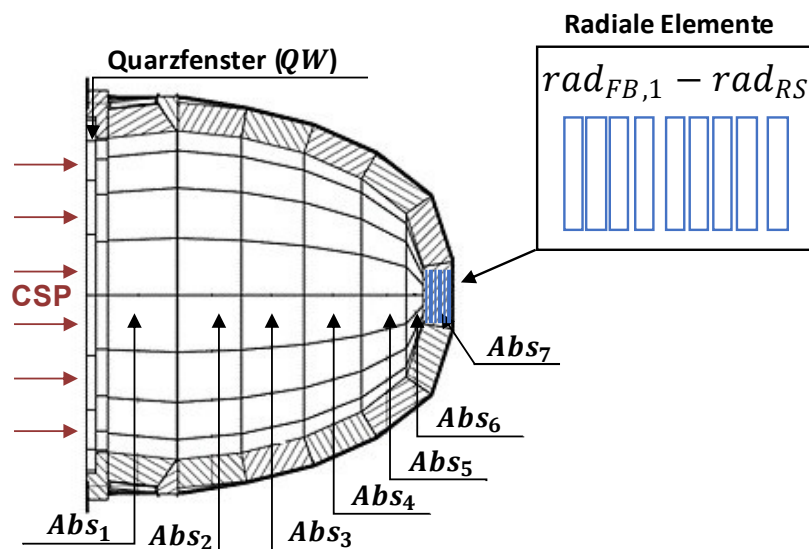


Abbildung 6-3: Örtliche Diskretisierung des Absorbers in orthogonale und radiale Elemente im Sieben-Ring-Modell [122]

Die Einteilung der radialen Elemente $rad_{FB,1}$ bis rad_{RS} erfolgt aufgrund der unterschiedlichen lokalen Einflüsse des Stoff- und Wärmetransports in drei verschiedenen Bereichen, welche in Abbildung 6-4 dargestellt sind. Das Konzept zur Einteilung der radialen Elemente in Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften wird im Folgenden erläutert.

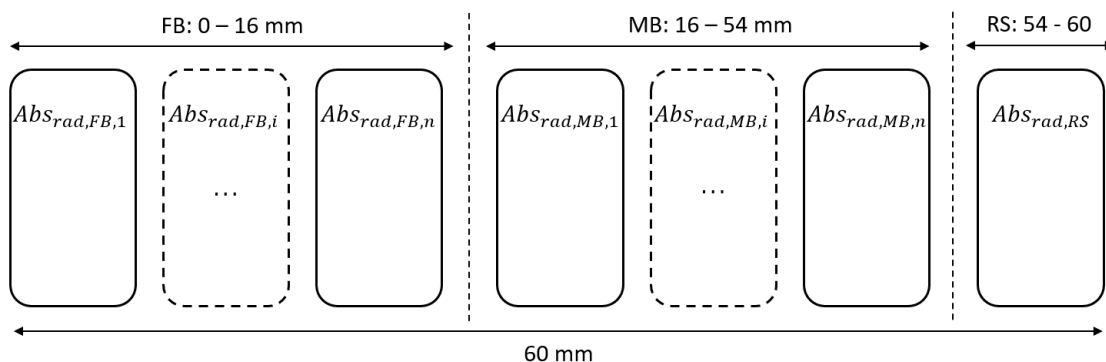


Abbildung 6-4: Konzept der örtlichen Netzverfeinerung des Absorbers in radialer Richtung

Frontbereich – Im bestrahlten Frontbereich des Absorbers (FB) tritt die Solarstrahlung aufgrund der Extinktion durch die Poren Hohlräume gemäß Gl. 3-51 in das offenporige Material ein, wodurch der Temperaturgradient im vorderen Bereich des Absorbers

stärker ausgeprägt ist als in dahinterliegenden, nicht bestrahlten Bereichen. Anhand des charakteristischen Verlaufs der Strahlungskonzentration in Abhängigkeit der radialen Länge in Abbildung 5-12 wird der vordere Bereich, ausgehend von der Absorber-Oberfläche, auf eine radiale Länge von insgesamt 0 mm bis 16 mm festgelegt, wodurch der Einfluss der Extinktion für die gegebene Porosität von 0,65 vollständig berücksichtigt wird. Lediglich marginale Strahlungskonzentrationen $<0,1\%$ werden dem ersten Element des dahinterliegenden mittleren Bereichs (MB) zur Verfügung gestellt. Um akkurate Ergebnisse zu gewährleisten, wird aufgrund des stark ausgeprägten Temperaturgradienten und der lokalen Strahlungsverteilung innerhalb des Reaktors im Frontbereich eine fein aufgelöste Netzstruktur hinterlegt.

Mittlerer Bereich – Im mittleren radialen Bereich des Absorbers (MB) ist der Einfluss der Extinktion nicht mehr vorhanden. Die Wärmeübertragung findet hier lediglich durch Konvektion, Konduktion und Wärmestrahlung statt, wodurch der Temperaturgradient schwächer ausgeprägt ist als im Frontbereich. Der mittlere Bereich des Absorbers ist von 16 mm bis 54 mm, mit einer gesamten radialen Länge von 38 mm hinterlegt.

Hinterer Bereich – An der Rückseite des Absorbers (RS) wird eine feste Schicht ($Ab_{rad.RS}$) von 54 mm bis 60 mm mit einer gesamten radialen Länge von 6 mm implementiert. Somit werden der Eindringbereich der Thermolemente zur Temperaturmessung (Kapitel 7.1) und der Einfluss der Extinktion auf die Wärmestrahlung zwischen der Absorber-Rückseite und dem Innenkessel (Abbildung 5-11) berücksichtigt.

Sowohl der vordere bestrahlte Bereich als auch der mittlere radiale Bereich des Absorbers werden, ausgehend von Netzvariante "1x1" jeweils mit einem radialen Volumenelement, bis zur feinsten Netzvariante "16x16", mit jeweils 16 radialen Volumenelementen netzstrukturell verfeinert. Im vorderen Bereich entspricht dies bei der feinsten Netzstruktur einer örtlichen radialen Auflösung von 1 mm pro Volumenelement, welche weniger als die Hälfte des mittleren Porendurchmessers d_p beträgt, siehe Tabelle 5-2. Im mittleren Bereich entspricht die feinste Auflösung einer radialen Länge von 2,375 mm pro Volumenelement, welche annähernd dem mittleren Porendurchmesser entspricht und somit keine weitere netzstrukturelle Verfeinerung vorgenommen wird. Der Zusammenhang zwischen der Netzstruktur und den simulierten Temperaturverläufen ist als Vergleich der größten und feinsten örtlichen Auflösung in Anhang B, Abbildung 13-7 und mit feiner radialer Auflösung in Abbildung 13-8 qualitativ dargestellt.

Simulation – Um den Zusammenhang zwischen der Netzstruktur und der Modellgenauigkeit zu analysieren, werden identische Solar- und Massenstromprofile für die Simulation sämtliche Netzvarianten verwendet. In Abbildung 6-5 ist das Solarprofil P_{Solar} , die

resultierenden Temperaturen an der Oberfläche $\vartheta_{FS} = \vartheta_{Abs_{rad,FB,1}}$ und der Rückseite ϑ_{RS} des Absorbers sowie die Auswertzeiträume t_1 bis t_4 dargestellt. Beim verwendeten Solarprofil wird nach der anfänglichen Aufheizphase die mittlere Temperatur der Absorber-Oberfläche zyklisch zwischen 1400 °C im Reduktionsschritt und 1000 °C im Oxidationsschritt variiert. Die verwendeten Massenflussraten betragen 100 kg/h Stickstoff während des Reduktionsschrittes und 15 kg/h Wasserdampf während des Oxidationsschrittes. Um den Einfluss von Einschwingvorgängen bzw. langen Zeitkonstanten aufgrund der Temperaturträgheit der Materialien zu minimieren, werden insgesamt vier Zyklen simuliert und ausgewertet.

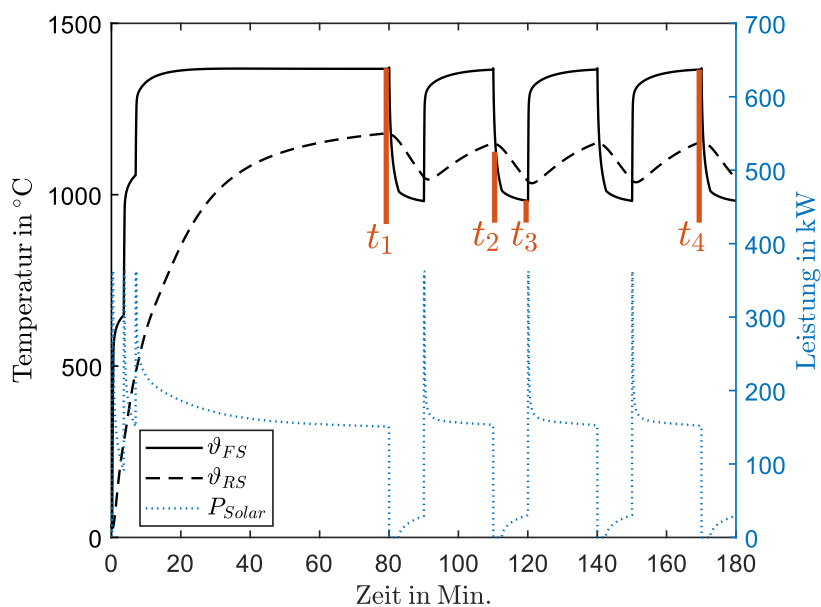


Abbildung 6-5: Simulationsbedingungen und Auswertzeiträume der radialen Netzverfeinerung

Auswertung des Temperaturprofils – Zur Quantifizierung des radialen Temperaturprofils des Absorbers in Abhängigkeit der Zellenanzahl werden vier Zeiträume von jeweils 60 Sekunden unter Berücksichtigung der Prozessbedingungen und des dynamischen Systemverhaltens definiert. Dabei werden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Zeitraum t_1 : Am Ende der anfänglichen Aufheizphase, zur Berücksichtigung des Temperaturprofils im annähernd thermischen Gleichgewicht,
- Zeitraum t_2 : Nach 25 % der Oxidationszeit, zur Berücksichtigung des dynamischen Temperaturprofils während des Abkühlvorgangs,
- Zeitraum t_3 : Am Ende des Oxidationsschrittes, zur Berücksichtigung der minimalen Temperatur während des zyklischen Anlagenbetriebs,
- Zeitraum t_4 : Am Ende des Reduktionsschrittes, zur Berücksichtigung der maximalen Temperatur während des zyklischen Anlagenbetriebs.

Die Konvergenzanalyse des radialen Temperaturprofils innerhalb des Absorbers wird unter Berücksichtigung der drei übergeordneten radialen Bereiche FB, MB und RS durchgeführt. Dabei wird jeweils die Temperatur der Absorber-Oberfläche bzw. des ersten radialen Elements im Frontbereich ϑ_{FS} , des letzten radialen Elements im mittleren Bereich ϑ_{MB} und das abschließende radiale Element an der Rückseite ϑ_{RS} in jedem orthogonalen Absorber-Segment zu den definierten Zeiträumen t_1 bis t_4 ausgewertet. In Abbildung 6-6 sind die gemittelten Temperaturen in den jeweiligen Auswertezwischenräumen für die verschiedenen Netzvarianten dargestellt. Eine ausführliche Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse ist in Anhang B, in Tabelle 13-1 bis Tabelle 13-4 abgebildet.

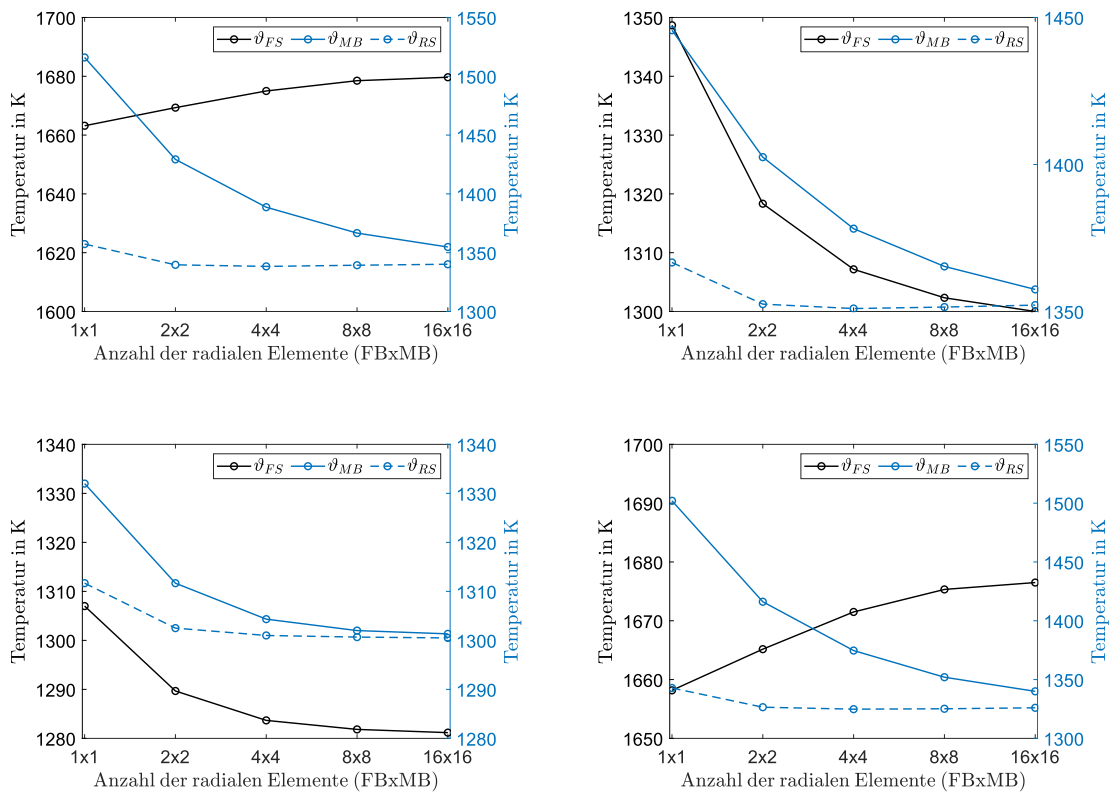


Abbildung 6-6: Konvergenzverläufe der mittleren Temperaturen in verschiedenen radialen Bereichen; Oben links: Zeitbereich t_1 , oben rechts: Zeitbereich t_2 , unten links: Zeitbereich t_3 , unten rechts: Zeitbereich t_4

Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen in den aufeinanderfolgenden Netzvarianten mit der Erhöhung der Elementanzahl sukzessive konvergieren. Die relativen Abweichungen in Abhängigkeit der radialen Netzvariante werden gemäß Gl. 5-5 berechnet mit

$$\Delta_{rel,rad} = \frac{x_i - x_{16 \times 16}}{x_{16 \times 16}} \cdot 100 \%, \quad 6-1$$

wobei für $x_{16 \times 16}$ die Simulationsergebnisse der feinsten Netzvariante "16x16" als wahre Werte bzw. exakte Lösung verwendet werden und x_i die jeweiligen Ergebnisse der Netzvarianten "1x1" bis "8x8" darstellen. Eine Übersicht der relativen Abweichungen der Temperatur in Abhängigkeit der radialen Netzvariante ist in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Mittlere relative Temperaturabweichungen der radialen Netzvarianten

Netzvariante/ Bereich	1x1	2x2	4x4	8x8
Relative Abweichung $\Delta_{rel,rad}$ in %				
Zeitbereich t_1				
FS	1,00	0,63	0,28	0,07
MB	15,46	6,60	2,86	0,97
RS	2,88	1,32	0,65	0,20
Ø	6,45	2,85	1,27	0,41
Zeitbereich t_2				
FS	3,74	1,40	0,55	0,18
MB	7,82	3,74	1,67	0,61
RS	2,80	1,20	0,54	0,17
Ø	4,79	2,11	0,92	0,32
Zeitbereich t_3				
FS	2,01	0,66	0,19	0,05
MB	4,59	2,00	0,90	0,30
RS	1,71	0,74	0,27	0,08
Ø	2,77	1,13	0,45	0,14
Zeitbereich t_4				
FS	1,11	0,69	0,30	0,07
MB	15,52	6,75	2,92	0,97
RS	2,76	1,24	0,58	0,17
Ø	6,47	2,89	1,27	0,40

Mittels der netzstrukturellen Verfeinerung wird die relative Abweichung von "1x1" bis "8x8" um etwas mehr als eine Größenordnung verringert. Charakteristisch treten dabei an der Frontseite FS und an der Rückseite RS geringere Abweichungen auf als im mittleren Bereich MB. Die Verwendung der Netzvarianten "1x1" und "2x2" werden für eine detaillierte Untersuchung des Systems aufgrund der hohen durchschnittlichen Abweichungen von 2,77 % bis 6,47 % und 1,13 % bis 2,89 % ausgeschlossen. In der Netzvariante "4x4" treten im Durchschnitt deutlich geringere Abweichungen von 0,45 % bis 1,27 % über den gesamten Zeitraum, und 0,45 % bis 0,92 % während des zyklischen Betriebs auf. In Netzvariante "8x8" lassen sich die geringsten durchschnittlichen Abweichungen von 0,14 % bis 0,41 % über den gesamten Zeitraum und 0,14 % bis 0,32 % während des zyklischen Anlagenbetriebs feststellen. In den Netzvarianten "4x4" und "8x8" wird im Durchschnitt ein zufriedenstellendes Konvergenzkriterium von < 1 %

während des zyklischen Betriebs erreicht. Im Hinblick auf die Genauigkeit des Temperaturverlaufs werden die Netzvarianten “4x4“ und “8x8“ und “16x16“ als geeignet eingestuft.

Auswertung der Wasserstoffproduktion – Zur Auswertung der Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit der örtlichen radialen Auflösung des Absorbers wird der Massenfluss des erzeugten Wasserstoffs während des letzten simulierten Zyklus kumuliert und anschließend die resultierende Menge verglichen. Die Charakteristik der produzierten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der Netzvarianten ist in Abbildung 6-7 dargestellt.

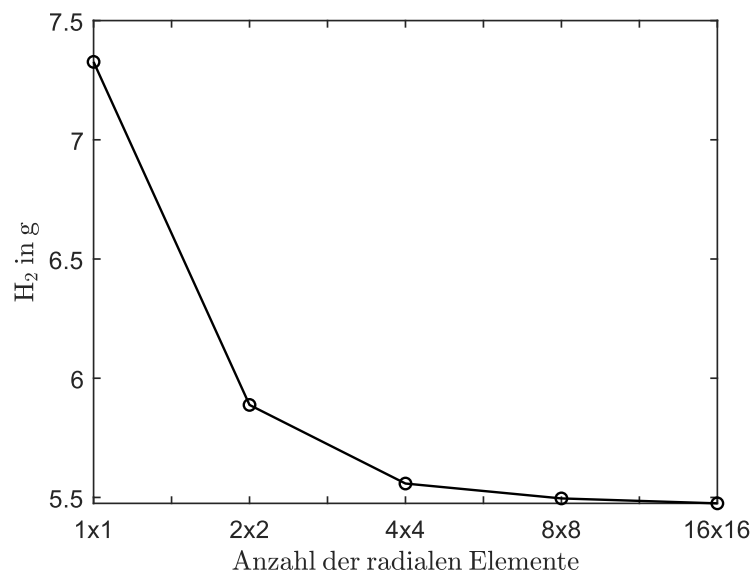


Abbildung 6-7: Konvergenzverlauf der produzierten Wasserstoffmenge

Mit zunehmender Netzverfeinerung lässt sich eine charakteristische Verringerung der produzierten Wasserstoffmenge feststellen, was aufgrund der ebenfalls abnehmenden Temperaturen bei feineren Netzvarianten resultiert, siehe Abbildung 6-6. Die relativen Abweichungen der produzierten Wasserstoffmengen sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2: Relative Abweichungen der produzierten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der radialen Netzvariante

Netzvariante	1x1	2x2	4x4	8x8
Rel. Abweichung $\Delta_{rel,rad}$ in %	34,57	7,54	1,50	0,38

Aufgrund der Fehlerfortpflanzung durch den nichtlinearen Einfluss der Temperatur auf die Redox-Reaktion (Gl. 5-39) lassen sich hier höhere Abweichungen feststellen als bei den vorher betrachteten Temperaturverläufen. Aufgrund der geringen Abweichungen von $\leq 1,5\%$ werden jedoch ebenfalls die Netzvarianten “4x4“ und “8x8“ und “16x16“ als geeignet eingestuft.

Modell-Performance – Ergänzend zur Genauigkeit der Simulationsergebnisse wird im Folgenden die Performance des Simulationsmodells in Abhängigkeit der Netzvarianten untersucht. Dabei sollen praktikable Rechenzeiten zur Durchführung von umfangreichen Optimierungskampagnen, sowie Parameter- und Designstudien gewährleistet werden, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Um Aussagen zur Modell-Performance zu treffen, wird die Statistik des verwendeten Löses *ode23t* betrachtet, dessen Berechnungsmethoden und Algorithmen in Kapitel 5 näher erläutert wurden. In Abbildung 6-8 ist eine Übersicht relevanter Performance-Indikatoren dargestellt, eine vollständige Darstellung ist in Tabelle 6-3 abgebildet. Die Ergebnisse wurden auf einem Intel Core i7 Prozessor, mit 4×3,60 GHz CPU und 32 GB DDR4-2133 MHz RAM berechnet.

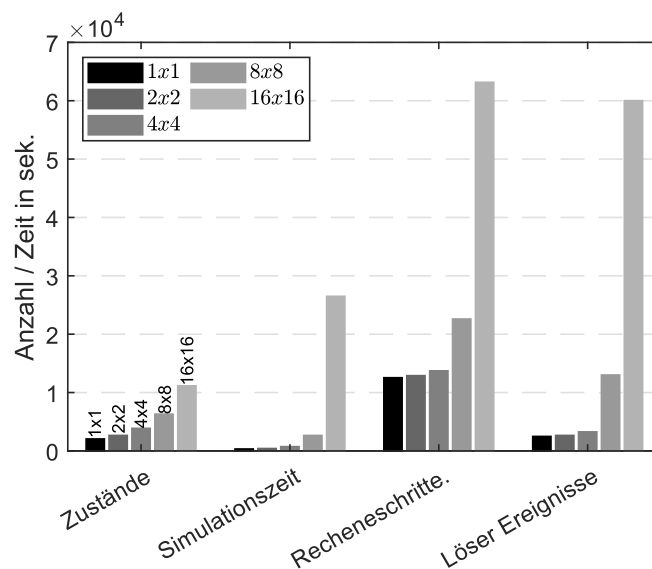


Abbildung 6-8: Modell-Performance des 7-Segment-Modells in Abhängigkeit der Netzvariante

Tabelle 6-3: Modellstatistik des 7-Segment-Modells

Netzvariante/ Löser Statistik	1x1	2x2	4x4	8x8	16x16
Zustände	2054	2660	3949	6303	11151
Simulationszeit [s]	333	415	736	2654	26492
Laufzeit/Simulationszeit	0,04	0,05	0,08	0,29	2,94
Rechenschritte	12549	12900	13725	22601	63164
Mittlere. Schrittweite [s]	0,72	0,70	0,66	0,40	0,14
Löser Ereignisse	2487	2660	3265	13008	60020
Newton Iterationen	2200	2402	2968	12560	59499
Jacobi-Matrix-Updates	3325	3458	3908	8764	30202

Aus der Verfeinerung der radialen Netzstruktur resultiert eine Steigerung der Zustände im Simulationsmodell, wodurch auch das Gleichungssystem bzw. die Jacobi-Matrix komplexer wird. Aufgrund der steigenden Modellkomplexität steigt die Anzahl der Rechenschritte und der Löser-Ereignisse, woraus eine längere Simulationszeit resultiert.

Bei den Netzvarianten von "1x1" bis "4x4" befindet sich die Simulationszeit in einer vergleichbaren Größenordnung von 333 bis 736 Sekunden. In den darauffolgenden Netzvarianten steigt die Anzahl der Rechenschritte und Löser Ereignisse signifikant an. Dabei ist insbesondere die Anzahl der Newton-Iterationen und Jacobi-Matrix-Updates hervorzuheben, wodurch eine überproportionale Erhöhung der Simulationszeit resultiert. Besonders das Jacobi-Matrix-Update wirkt sich bei komplexen Gleichungssystemen aufgrund der zunehmenden Matrix-Dimensionen negativ auf die Performance aus, wie in Kapitel 5 einführend erläutert wurde. Zur Gewährleistung performanter Simulationen wurden im Vorab ausführliche Löser-Analysen und darauf aufbauende Modellanpassungen zur Performancesteigerung durchgeführt.

Hinsichtlich der Modell-Performance bzw. Simulationszeit sind die Netzvarianten "8x8" und "16x16" als kritisch zur Durchführung umfangreicher Simulationskampagnen im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit anzusehen.

Auswahl der radialen Netzvariante – Zwecks Auswahl einer radialen Netzvariante zur Durchführung der angestrebten Untersuchungen werden die Ergebnisse der Konvergenz- und Performanceanalyse der Netzvarianten "4x4" und "8x8" gegenübergestellt.

Im Vergleich der beiden Netzvarianten lassen sich die relativen Abweichungen $\Delta_{rel,rad}$ mit der feineren Netzstruktur "8x8" von 0,98 % auf 0,32 % für das radiale Temperaturprofil und von 1,5 % auf 0,38 % für den produzierten Wasserstoff pro Zyklus senken. Eine relative Abweichung der Temperatur von <1 % und der Wasserstoffproduktion von 1,5 % aufgrund der örtlichen Diskretisierung des Systems wird hier als ausreichend angesehen, da der Einfluss unterhalb der relativen Abweichung unsicherer literaturbasierter Modellparameter liegt, die in Kapitel 6.2 quantifiziert werden und in Tabelle 6-7 zusammengefasst sind. Die Erhöhung der Laufzeit/Simulationszeit-Verhältnisses von 0,08 auf 0,29 ist für die angestrebten modellbasierten Untersuchungen als kritisch anzusehen. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit die radiale Netzvariante "4x4" gewählt.

Die erläuterten Varianten mit höherer Komplexität werden im Forschungsprojekt ASTOR_ST für weiterführende Untersuchungen verwendet.

6.1.2 Detaillierte örtliche Auflösung in orthogonale Richtung

Um weiterführende Untersuchungen lokaler Temperatureffekte durchzuführen, wird die Modellkomplexität, ausgehend vom Sieben-Segment-Modell, durch die detaillierte Diskretisierung in orthogonale Richtung verfeinert. Dabei wird die Anzahl der orthogonalen Elemente ausgehend vom Sieben-Segment-Modell in der Variante "7x1" in den Varianten "7x2" bis "7x18" verfeinert. Dabei bezieht sich die erste Zahl "7" jeweils auf die Anzahl

der orthogonalen Elemente im Sieben-Segment-Modell und die zweite Zahl "2" bis "18" jeweils auf die zusätzliche Unterteilung der orthogonalen Elemente. Somit werden in der höchsten Komplexitätsstufe "7x18" sämtliche Metallschaumblöcke der Absorber Konstruktion im Einzelnen berücksichtigt. Eine schematische Darstellung der orthogonalen Netzvarianten ist in Anhang B, Abbildung 13-9 illustriert. Die Anzahl der radialen Elemente des Absorbers bleibt bei der orthogonalen Netzverfeinerung unverändert. Im Rahmen dieser Arbeit werden die orthogonalen Netzvarianten simulationstechnisch umgesetzt und bezüglich des Konvergenzverhaltens und der Modell-Performance analysiert. In Kapitel 8 werden exemplarische Ergebnisse vorgestellt, weitere umfangreiche Simulation werden im Rahmen des Forschungsprojekt ASTOR_ST durchgeführt.

Auswertung des Temperaturprofils – Zur Gewährleistung der korrekten Implementierung der orthogonalen Netzvarianten werden die Temperaturen der orthogonalen Elemente, ausgehend von der Ausgangssituation des Sieben-Segment-Modells, miteinander verglichen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden identische Solar- und Massenstromprofile für alle untersuchten Netzvarianten verwendet, siehe Abbildung 6-5. Die relativen Abweichungen des orthogonalen Netzes sind gemäß Gl. 5-5 als

$$\Delta_{rel,Orth} = \frac{x_i - x_{7x18}}{x_{7x18}} \cdot 100 \%, \quad 6-2$$

wobei für x_{7x18} die Simulationsergebnisse der feinen Netzvariante "7x18" als wahre Werte bzw. exakte Lösung verwendet werden und x_i die jeweiligen Ergebnisse der Netzvarianten "7x1" bis "7x9" darstellen. Eine Übersicht der relativen Abweichungen der Temperatur in Abhängigkeit der radialen Netzvariante ist in Tabelle 6-4 dargestellt.

Tabelle 6-4: Relative Abweichungen der Temperatur der orthogonalen Netzvarianten

Orth. Elemente/ Absorber Segment	Abs_1	Abs_2	Abs_3	Abs_4	Abs_5	Abs_6
	Relative Abweichung $\Delta_{rel,Orth}$ in %					
Orth. 7x1	0,46	0,42	0,50	0,44	0,46	0,69
Orth. 7x2	0,22	0,24	0,32	0,28	0,29	0,48
Orth. 7x3	0,17	0,20	0,28	0,24	0,25	0,42
Orth. 7x6	0,06	0,11	0,17	0,15	0,15	0,28
Orth. 7x9	0,05	0,03	0,08	0,07	0,06	0,15

Es wird ersichtlich, dass die relative Abweichung $\Delta_{rel,Orth}$ mit steigender Modellkomplexität verringert wird. Die höchsten relativen Abweichungen treten in der größten orthogonalen Netzvariante "7x1" mit einem maximalen Wert von 0,69 % auf. Die Ungenauigkeiten lassen sich auf die hinterlegten Sichtfaktoren zurückführen, die für jede Netzvariante neu berechnet und im Modell hinterlegt wurden.

Modell-Performance – Weiterhin wird die Performance des Simulationsmodells in Bezug auf die orthogonale Netzstruktur betrachtet, um modelltechnische Weiterentwicklungen vorzunehmen und Anwendungsmöglichkeiten zu sondieren. In Abbildung 6-9 sind die Zusammenhänge relevanter Performance-Indikatoren in Relation dargestellt, eine vollständige Darstellung der Modellstatistik ist in Tabelle 6-5 dargestellt. Die Ergebnisse wurden auf einem Rechensystem mit Intel Core i9 Prozessor, mit 16×3,20 GHz CPU und 32 GB DDR5-5600 MHz RAM berechnet.

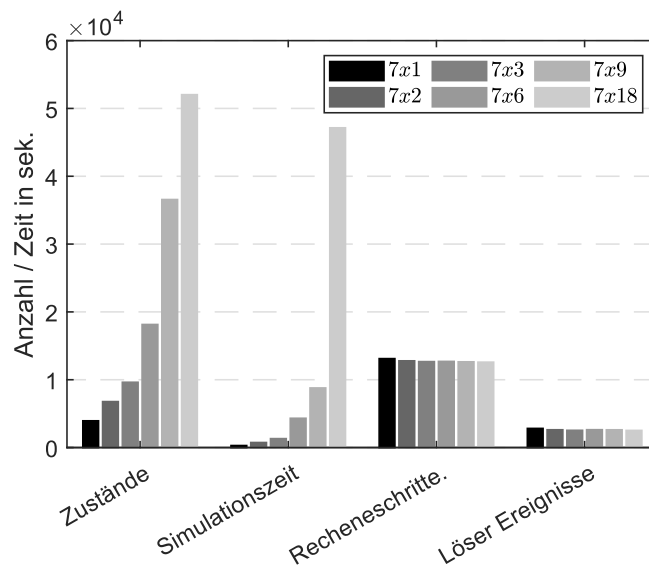


Abbildung 6-9: Modell-Performance in Abhängigkeit der orthogonalen Netzvariante

Tabelle 6-5: Modellstatistik der orthogonalen Netzvarianten

Löser Statistik / Netzvariante	Orth. 7x1	Orth. 7x2	Orth. 7x3	Orth. 7x6	Orth. 7x9	Orth. 7x18
Zustände	3949	6783	9633	18150	36576	52039
Simulationszeit [s]	303	750	1321	4322	8793	47152
Laufzeit/Simulationszeit	0,03	0,08	0,13	0,43	0,88	4,72
Rechenschritte	13118	12793	12677	12707	12647	12596
Mittlere. Schrittweite [s]	0,76	0,78	0,79	0,79	0,79	0,79
Löser Ereignisse	2827	2627	2548	2637	2622	2531
Newton Iterationen	2691	2543	2496	2614	2605	2514
Jacobi Updates	3820	3657	3613	3662	3655	3603

Durch die Erhöhung der Modellkomplexität nimmt die Anzahl der Zustände von 3949 bis 52039 zu, woraus eine signifikante Erhöhung des Laufzeit/Simulationszeit-Verhältnisses von 0,03 bis 4,72 resultiert. In Relation der gesamten Zustände ist die Simulation mit orthogonal fein aufgelösten Modellen performanter als mit radial fein aufgelösten Modellen, was auf die annähernd konstante Anzahl der Rechenschritte und Löser Ereignisse in den orthogonalen Netzvarianten zurückzuführen ist.

Auswahl der orthogonalen Netzvariante – Eine relative Abweichung der Temperatur von <1 % aufgrund der örtlichen Diskretisierung des Absorbers in orthogonale Richtung wird hier als ausreichend angesehen, da der Einfluss unterhalb der relativen Abweichung unsicherer literaturbasierter Modellparameter liegt, siehe Tabelle 6-7. Für die weiterführenden Berechnung mit homogener Bestrahlung des Absorbers wird somit die orthogonale Netzvariante "7x1" mit einer radialen Auflösung der Variante "4x4" verwendet.

Mit der Verwendung komplexer Modellvarianten, mit einer detaillierten örtlichen Auflösung des Absorbers auf orthogonaler Ebene, lassen sich Energie- und Wärmeflussanalysen mit inhomogener Bestrahlung u.a. in Bezug auf Folgende Aspekte durchführen:

- lokale Temperatur Hot-Spots an der Absorber-Oberfläche aufgrund der Ausrichtung von Strahlern, bzw. Heliostaten,
- inhomogene Bestrahlung einzelner Absorber-Bereiche aufgrund des Abstands bzw. der Position von Strahlern bzw. Heliostaten zum Reaktor,
- geometrische Optimierungen des Absorbers in Bezug auf Hot-Spot Bildung und inhomogene Bestrahlung.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird hauptsächlich von einer homogenen Bestrahlung des Absorbers ausgegangen. Szenarien mit inhomogener Bestrahlung werden in Kapitel 8.6 in Kürze betrachtet.

6.2 Parameter – Unsicherheitsanalyse

Zunächst werden unsichere Modellparameter für Materialeigenschaften und technische Einflüsse identifiziert und deren Relevanz in Bezug auf das physikalische Verhalten der Anlage diskutiert. Auf Basis projektinterner Angaben und der allgemeinen Literatur werden Varianzbereiche der unsicheren Parameter festgelegt, die im weiteren Verlauf der Arbeit zur Modellvalidierung genutzt werden. Im Folgenden werden die physikalischen Hintergründe und die Varianzbereiche relevanter Modellparameter erläutert.

Materialbedingte Unsicherheiten – Im Hinblick auf das physikalische Verhalten des Reaktors sind die thermischen und reaktiven Materialeigenschaften des Absorbers als potenziell toleranzbehaftete Modellparameter hervorzuheben, da diese stark von der porösen Materialstruktur abhängig sind, wie in den Kapiteln 3.4 und 3.5 erläutert wurde. Eine präzise messtechnische Ermittlung der verwendeten Materialeigenschaften kann lediglich durch Messungen an Materialproben ermittelt werden, die mit hohem Aufwand und Kosten verbunden sind und im Rahmen dieser Arbeit lediglich vereinzelt durchgeführt werden konnten. Die thermischen Eigenschaften der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des Absorbers sind für dichtes Material anhand der

Literatur im Modell hinterlegt, siehe Abbildung 5-13. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Eigenschaften von porösem und dichtem Material werden diese Werte mit einem zusätzlichen Geometriefaktor aus der Literatur beaufschlagt. Obwohl in dieser Arbeit ausschließlich Studien mit vergleichbaren Materialstrukturen verwendet werden, weichen die empirisch ermittelten Zusammenhänge aufgrund material-spezifischer Mikrostrukturen zum Teil voneinander ab [66, 111, 112].

In [111] wird die Wärmeleitfähigkeit von dichtem und porösem Zirkonium-Oxid untersucht, aus dem auch die Haltestruktur des Absorbers besteht, wie in Kapitel 4.3.2 erläutert wurde. Dabei wird der Zusammenhang der Wärmeleitfähigkeit zwischen dichtem Material κ_S und porösem Material $\kappa_{S,eff}$ in Abhängigkeit der Porosität mit dem Verhältnis

$$F_{\kappa,p} = \frac{\kappa_{S,eff}}{\kappa_S} = 1 - \frac{4}{3} \cdot \varepsilon = 0,1\bar{3} \quad 6-3$$

beschrieben, wobei mit der Porosität des verwendeten Absorbers von $\varepsilon = 0,65$ ein Verhältnis von $F_{\kappa,p} = 0,1\bar{3}$ resultiert. In [66] werden umfangreiche Untersuchungen zum Wärmefluss in porösen Medien durchgeführt, wobei ein Verhältnis von

$$F_{\kappa,p} = \frac{\kappa_{S,eff}}{\kappa_S} = (1 - \varepsilon) = 0,35 \quad 6-4$$

angegeben wird, welches mit [112] übereinstimmt. Für den verwendeten Absorber ergibt sich dadurch ein Verhältnis von $F_{\kappa,p} = 0,35$. Bei der Verwendung literaturbasierter Zusammenhänge ist von Unsicherheitsbereichen aufgrund abweichender Materialstrukturen auszugehen. Der Unsicherheitsbereich für den Faktor der Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p}$ wird anhand Gl. 6-3 und Gl. 6-4 von 0,1 bis 0,5 festgelegt.

In Bezug auf die spezifische Wärmekapazität lässt sich allgemein keine signifikante Abweichung zwischen porösem Material $c_{pS,eff}$ und dichten Material $c_{p,S}$ feststellen [112]. Die spezifische Wärmekapazität wurde im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR bei Umgebungstemperatur mit $c_{pS,eff} = 163,84 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ messtechnisch ermittelt. Im Vergleich des messtechnisch ermittelten Wertes und der vorliegenden Literaturwerte ergibt sich für die spezifische Wärmekapazität ein Verhältnis von

$$F_{c_p,p} = \frac{c_{pS,eff}}{c_{p,S}} = 0,38 \quad 6-5$$

zwischen porösem und dichtem Material. Das unvorhergesehene Messergebnis deutet entweder auf einen Messfehler oder eine unbekanntes Materialkomponente im Absorber hin, die genaue Ursache der Diskrepanz wurde im Rahmen des Forschungsprojekts

ASTOR nicht eindeutig evaluiert. Das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazität poröser und dichter Materialien $F_{c,p,p}$ wird unter Berücksichtigung der Literaturwerte und des messtechnisch ermittelten Wertes in einem Varianzbereich von 0,2 bis 1 berücksichtigt.

Die Charakteristik der Reaktionskinetik ist ebenfalls stark von der porösen Materialstruktur abhängig. Die experimentelle Bestimmung sowie auch die theoretische Berechnung des damit zusammenhängenden präexponentiellen Faktors ψ sind mit hohen Toleranzen verbunden. Die verwendeten Modellparameter sind mit Ungenauigkeiten von bis zu $\pm 50\%$ angegeben [109] und wurden mit der Verwendung mikroporöser Pellets unter Laborbedingungen ermittelt. Im Anwendungsfall eines hochskalierten Reaktors und der abweichenden offenporigen Materialstruktur des Absorbers ist im Vergleich zu [109] von einem geringeren präexponentiellen Faktor auszugehen. Zur akkuraten Abbildung des reaktiven Verhaltens des Reaktors wird der kinetische Geometriefaktor F_{kin} (siehe Gl. 3-65 bzw. 5-39) in einem Unsicherheitsbereich von 0,5 bis 100 berücksichtigt.

Technische Einflüsse – Im Hinblick auf die durchgeführten Messkampagnen in Kapitel 7 stehen während der Anfertigung dieser Arbeit keine akkuraten Angaben der solaren Flussdichteverteilung an der Absorber-Oberfläche zur Verfügung. Zur Approximation der örtlichen Flussdichteverteilung werden die normierten Konzentrationsfaktoren der orthogonalen Absorber Elemente $F_{C,solar,Abs_1}$ bis $F_{C,solar,Abs_7}$ gemäß Gl. 5-14 hinterlegt. Ausgehend von der Annahme einer gleichmäßigen Bestrahlung mit einem Faktor von jeweils 1/7, werden diese in einem Unsicherheitsbereich von 0,1 bis 0,3 berücksichtigt.

Aufgrund der unpräzisen Kenntnis der Flussdichteverteilung während der Bestrahlungsexperimente wird ebenfalls der Fehlstrahlungsverlust F_{Spill} als unsicherer Modellparameter berücksichtigt. Da in Sonnensimulatoren aufgrund des geringen Abstandes der Strahler zum Receiver hohe Konzentrationsfaktoren realisiert werden können, ist allgemein von geringen Fehlstrahlungsverlusten auszugehen. Aufgrund der gleichmäßigen Bestrahlung des Absorbers werden einzelne Strahler auch auf die Randbereiche des Quarzfensters fokussiert, woraus ggf. auch erhöhte Fehlstrahlungsverluste resultieren können. Der Varianzbereich der Fehlstrahlung F_{Spill} wird von 0,1 bis 0,6 berücksichtigt.

In Tabelle 6-6 ist eine Übersicht der ermittelten Varianzbereiche der unsicheren Modellparameter dargestellt.

Tabelle 6-6: Übersicht der Varianzbereiche unsicherer Modellparameter

Grenzbereiche	$F_{k,p}$	$F_{c,p,p}$	F_{Kin}	$F_{C,solar,Abs_i}$	F_{Spill}
Untere Grenze	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1
Obere Grenze	0,5	1	100	0,3	0,6

6.3 Parameter – Sensitivitätsanalyse

Aufgrund der ermittelten Varianzbereiche in Kapitel 6.2 wird im Folgenden die Auswirkung der Parametervarianz auf das physikalische Systemverhalten anhand der Simulationsergebnisse quantifiziert. Dazu wird die Sensitivität der jeweiligen Einflussgrößen hinsichtlich der Absorbentemperatur und des erzeugten Wasserstoffs analysiert, wobei die Simulationsbedingungen aus Kapitel 6.1.1, Abbildung 6-5 verwendet werden. Die Variation der Modellparameter in den ermittelten Varianzbereichen wirkt sich sowohl auf das transiente als auch auf das statische Systemverhalten aus. Der Einfluss der unsicheren Modellparameter auf das Systemverhalten zu den Zeitpunkten t_3 und t_4 wird im Folgenden erläutert. Die Simulationsergebnisse des transienten Verhaltens sind ergänzend dazu in Anhang B, Abbildung 13-10 bis Abbildung 13-14 illustriert. Der Einfluss der Konzentrationsfaktoren $F_{C,solar}$ wird hier nicht weiter betrachtet, da diese keine Komponenten des Reaktors darstellen und individuell von den örtlich und zeitlich abhängigen Bedingungen der solaren Einstrahlung beeinflusst werden.

Spezifische Wärmeleitfähigkeit – In Abbildung 6-10 ist der Einfluss der spezifischen Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p}$ im ermittelten Varianzbereich von 0,1 bis 0,5 in Bezug auf die Temperatur des Absorbers an der Frontseite ϑ_{FS} und der Rückseite ϑ_{RS} dargestellt.

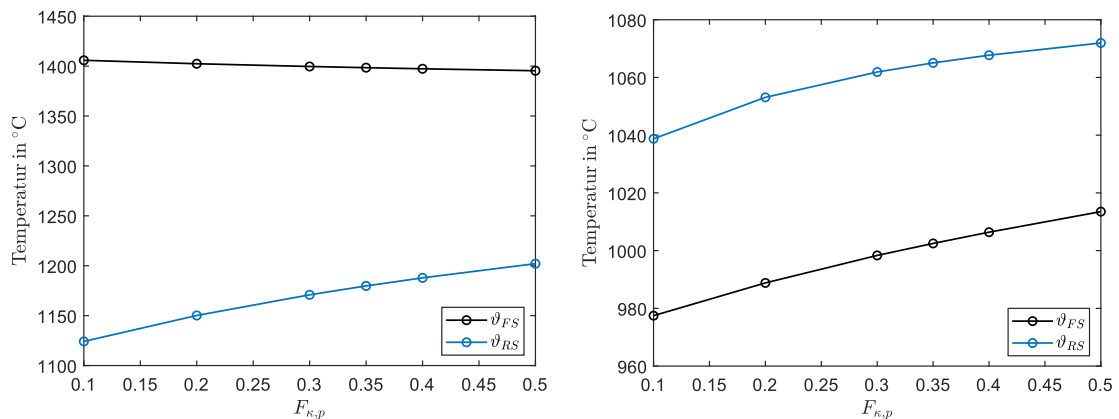


Abbildung 6-10: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation

Geringere Wärmeleitfähigkeiten führen zu einer Erhöhung der Temperaturträgheit, wohingegen höhere Wärmeleitfähigkeiten eine schnellere Wärmeübertragung von der Front- zur Rückseite des Absorbers ermöglichen. In diesem Zusammenhang führt eine geringere Wärmeleitfähigkeit zu einer Vergrößerung des radialen Temperaturgradienten, wodurch die Temperatur an der Rückseite des Absorbers tendenziell geringer wird. Dahingegen führt eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit tendenziell zu einer

Temperaturerhöhung an der Rückseite und somit zu einer Verringerung des radialen Temperaturgradienten. Während des Reduktionsschrittes lassen sich an der Oberfläche lediglich geringe Abweichungen in einem Bereich von 1395 °C bis 1405 °C feststellen, wobei die Temperatur aufgrund der höheren Wärmeabgabe an die hinteren radialen Schichten mit der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit leicht abfällt. An der Rückseite treten höhere Abweichungen von 1124 °C bis 1202 °C auf, wobei die Temperatur aufgrund des verbesserten Wärmetransports mit der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit steigt. Im Oxidationsschritt treten an der Frontseite höhere Abweichungen in einem Bereich von 977 °C bis 1013 °C und an der Rückseite in einem Bereich von 1039 °C bis 1071 °C auf. Dabei lässt sich eine charakteristische Temperaturerhöhung sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite mit steigender Wärmeleitfähigkeit feststellen, da dem Effekt der Wärmerückstrahlung vom Absorber zur Umgebung entgegengewirkt wird.

Spezifische Wärmekapazität – In Abbildung 6-11 ist der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität $F_{C_{p,p}}$ im ermittelten Varianzbereich von 0,2 bis 1 in Bezug auf die Temperatur des Absorbers an der Frontseite ϑ_{FS} und der Rückseite ϑ_{RS} dargestellt.

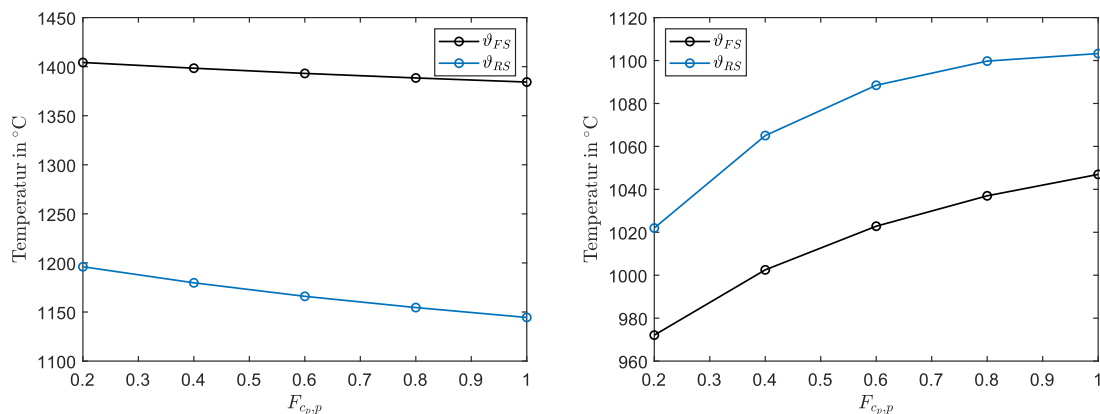


Abbildung 6-11: Einfluss der spez. Wärmekapazität auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation

Während des Reduktionsschrittes treten Differenzen in einem Bereich von 1384 °C bis 1404 °C an der Frontseite und 1144 °C bis 1196 °C an der Rückseite des Absorbers auf, wobei die Temperatur mit steigender Wärmekapazität aufgrund der höheren benötigten Energiemenge zur Erwärmung des Materials abfällt, siehe Gl. 3-3. Im Reduktionsschritt betragen die Abweichungen 972 °C bis 1047 °C an der Frontseite und 1022 °C bis 1103 °C an der Rückseite des Absorbers, wobei die Temperatur aufgrund der höheren gespeicherten Energiemenge charakteristisch analog zur spezifischen Wärmekapazität steigt.

Fehlstrahlungsverlust – In *Abbildung 6-12* ist der Einfluss des Fehlstrahlungsverlustes des Heliostatenfeldes F_{Spill} im ermittelten Varianzbereich von 0,1 bis 0,6 dargestellt.

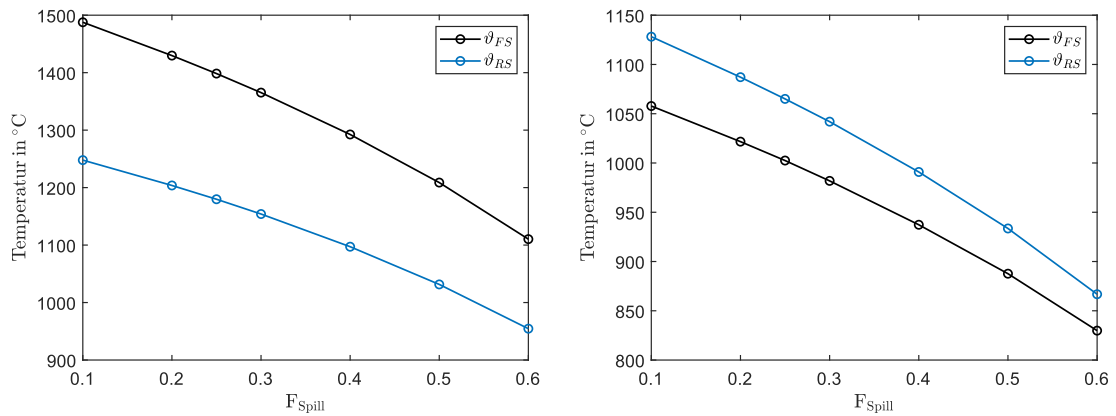


Abbildung 6-12: Einfluss des Fehlstrahlungsverlustes auf die Absorber Temperatur; Links: Reduktion, Rechts: Oxidation

Der Fehlstrahlungsverlust wirkt sich annähernd proportional auf die bereitgestellte Solarenergie innerhalb des Reaktors aus und hat somit signifikanten Einfluss auf die Energiebilanz des Systems. Im betrachteten Varianzbereich betragen die Unterschiede der Temperatur 1110 °C bis 1488 °C an der Frontseite und 955 °C bis 1248 °C an der Rückseite. Im Oxidationsschritt betragen die Abweichungen 830 °C bis 1058 °C an der Frontseite und 867 °C bis 1128 °C an der Rückseite.

Reaktionskinetik – In *Abbildung 6-13* ist der Einfluss des präexponentiellen Faktors auf die Charakteristik der Wasserstofferzeugung anhand der Variation des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} im Varianzbereich von 0,5 bis 100 dargestellt. Die Verringerung von $F_{Kin} = 1$ auf $F_{Kin} = 0,5$ führt hier lediglich zu einer marginal erhöhten Wasserstoffmenge.

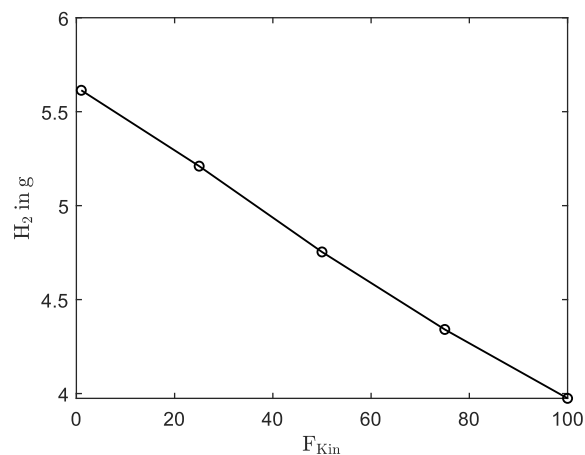


Abbildung 6-13: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors auf die erzeugte Wasserstoffmenge

Durch die Erhöhung des kinetischen Geometriefaktors wird die Reaktionsrate verlangsamt, wodurch bei einer festen Zykluszeit weniger Wasserstoff produziert wird. Der prä-exponentielle Faktor gilt als stark toleranzbehafteter Parameter und wirkt sich massiv auf die Dynamik der chemischen Reaktion aus. Die Abweichungen der erzeugten Wasserstoffmengen im Varianzbereich betragen 3,91 g bis 5,61 g während des letzten Zyklus der verwendeten Simulationsbedingungen.

Zusammenfassung – In Tabelle 6-7 sind die relativen Abweichungen der Simulationsergebnisse unter Berücksichtigung der Parametervarianzen in Bezug auf den jeweiligen Mittelwert der Varianzbereiche zusammengefasst.

In Bezug auf die Temperatur hat der Fehlstrahlungsverlust mit durchschnittlichen Abweichungen bis zu 14,32 % den stärksten Einfluss auf die Absorber Temperatur, gefolgt vom Einfluss der spezifischen Wärmekapazität mit bis zu -3,13 % und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit mit einer durchschnittlichen Abweichung von bis zu -2,06 %. Der Einfluss des präexponentiellen Faktors wirkt sich mit durchschnittlichen Abweichungen von bis zu 17,49 % signifikant auf die erzeugte Wasserstoffmenge pro Zyklus aus. Aufgrund der ermittelten Abweichungen werden sämtliche unsicheren Parameter aus Tabelle 6-7 für die Modellvalidierung bzw. für das Parameter-Matching in Kapitel 7 berücksichtigt.

Tabelle 6-7: Relative Abweichungen der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit der Parameter-Unsicherheitsbereiche

Absorber Bereich	Spez. Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p}$	Spez. Wärmekapazität $F_{c_{p,p}}$	Fehlstrahlungsverlust F_{Spill}	Frequenzfaktor F_{Kin}
Relative Abweichung vom Mittelwert des Varianzbereichs in %				
Absorber Temperatur im Zeitbereich t_3				
FS	-0,40 +0,31	-0,76 +0,67	-13,13 +15,61	
RS	-3,82 +2,85	-2,41 +2,04	-14,14 +14,71	
Absorber Temperatur im Zeitbereich t_4				
FS	-2,01 +1,20	-5,04 +2,59	-11,92 +14,07	
RS	-2,04 +1,57	-4,31 +2,97	-11,04 +12,89	
Durchschnittliche relative Abweichung vom Mittelwert in %				
∅	-2,06 +1,48	-3,13 +2,07	-12,55 +14,32	-17,49 +16,83

Weitere potenziell unsichere Modellparameter werden aufgrund geringer Varianzbereiche und des geringen Einflusses auf das physikalische Verhalten nicht weiter erläutert. In diesem Zusammenhang sind die optischen Materialeigenschaften des Absorbers, insbesondere die Absorption α_{Abs} und Reflexion r_{Abs} [45], sowie die strukturabhängigen Eigenschaften der Extinktion β_{Abs} , die Wärmestrahlung κ_{Rad} und der konvektive Wärmeübergang α_p innerhalb der Porenhohlräume des Absorbers zu nennen.

7 Modellvalidierung

Zur Sicherstellung der korrekten Funktionsweise des Modells und der Aussagekraft der Simulationsergebnisse wird eine Modellvalidierung mit realen Messdaten durchgeführt. Die Evaluierung der Modellgüte erfolgt durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentell ermittelten Messdaten aus dem Sonnenlabor *Synlight*. In diesem Abschnitt wird zunächst die Akquise der Messdaten, der verwendete Versuchsaufbau, die durchgeführten Messkampagnen und die verwendete Messtechnik erläutert. Anschließend wird die Vorgehensweise der Modellvalidierung und die verwendeten Methoden beschrieben. Mit der Verwendung einer Parameter-Matching-Routine werden unsichere Modellparameter aus Kapitel 6 innerhalb der Varianzbereiche variiert und unter Berücksichtigung der Modellgenauigkeit den tatsächlichen Werten angenähert. Als Resultat wird die Modellgenauigkeit anhand der Abweichung zwischen den gemessenen und simulierten Daten quantifiziert und die Validität des Modells nachgewiesen.

7.1 Versuchsaufbau

Im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR und ASTOR_ST wurden experimentelle Messkampagnen im Sonnensimulator *Synlight* in Jülich durchgeführt, der seit 2017 vom DLR betrieben und weiterentwickelt wird. In Abbildung 7-1 ist die Anordnung der Strahler aus der Perspektive der Prüfkammer abgebildet, worin sich der thermochemischen Reaktors befindet.

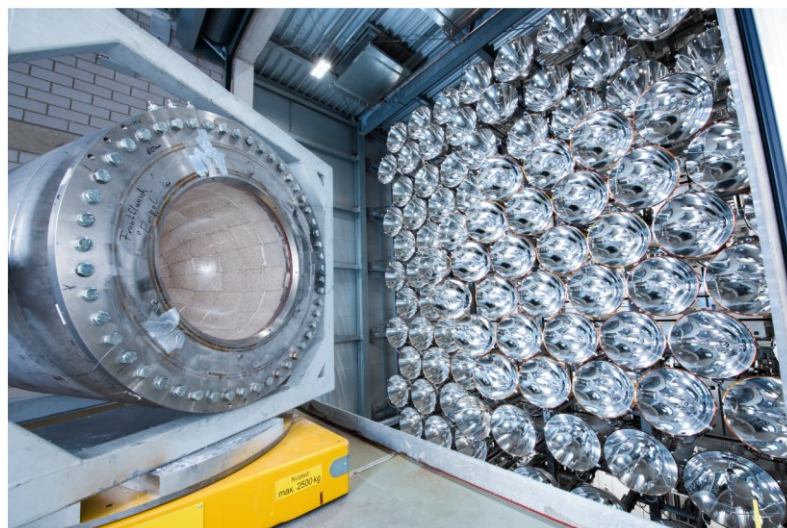


Abbildung 7-1: *Synlight* (DLR); Blick auf das Strahler-Feld aus der rechten Prüfkammer [154]

Die Vorteile des Solarsimulators im Vergleich zu einem freistehenden Heliostatenfeld sind die ständige Verfügbarkeit, der modulare Aufbau des Strahler-Feldes und die

Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente. Die Bereitstellung der Solarstrahlung erfolgt mit Xenon-Gasentladungsstrahlern mit einem vergleichbaren Strahlungsspektrum der globalen Solarstrahlung auf die Erdoberfläche. Insgesamt stehen 148 Strahler mit einer durchschnittlichen elektrischen Leistung von 7 kW zur Bestrahlung von insgesamt drei nebeneinander angeordneten Prüfkammern zur Verfügung. Die Strahler sind mit elliptischen Reflektoren ausgestattet und in einem Abstand von 8 m zum Prüffeld angeordnet, wodurch kreisrunde Brennpunkte von 20 cm bis 30 cm mit einer thermischen Leistung von 2,5 kW bis 2,7 kW pro Strahler erzeugt werden können. Durch die Konfiguration der Strahler mittels eines SPS-Steuersystems können verschiedene Flussdichteprofile mit maximalen Temperaturen von bis zu 3000 °C erzeugt – und auf die spezifischen Anforderungen des jeweiligen Experiments angepasst werden [142].

Die Einmessung der Bestrahlungsstärke zur Konfiguration der Strahler erfolgt mit einem optischen Messsystem bestehend aus einem hochreflektierenden Target das mit mehreren Radiometern ausgestattet ist. Weiterhin stehen zwei Infrarot-Kameras mit einem Temperaturbereich von bis zu 2000 °C zur Verfügung, um das Oberflächentemperaturprofil der bestrahlten Applikation während des Experiments zu messen [51, 142].

Der Aufbau der Versuchsanlage für die Bestrahlungsexperimente ist in Abbildung 7-2 dargestellt, welcher größtenteils dem geplanten Anlagenschema aus Abbildung 4-2 entspricht. Dabei wurde zusätzlich ein automatisiertes Messsystem zur Erfassung der experimentellen Daten vom Projektpartner Stausberg & Vosding implementiert, womit eine Vielzahl von Temperaturen und Massenströmen der Anlage ermittelt werden können.

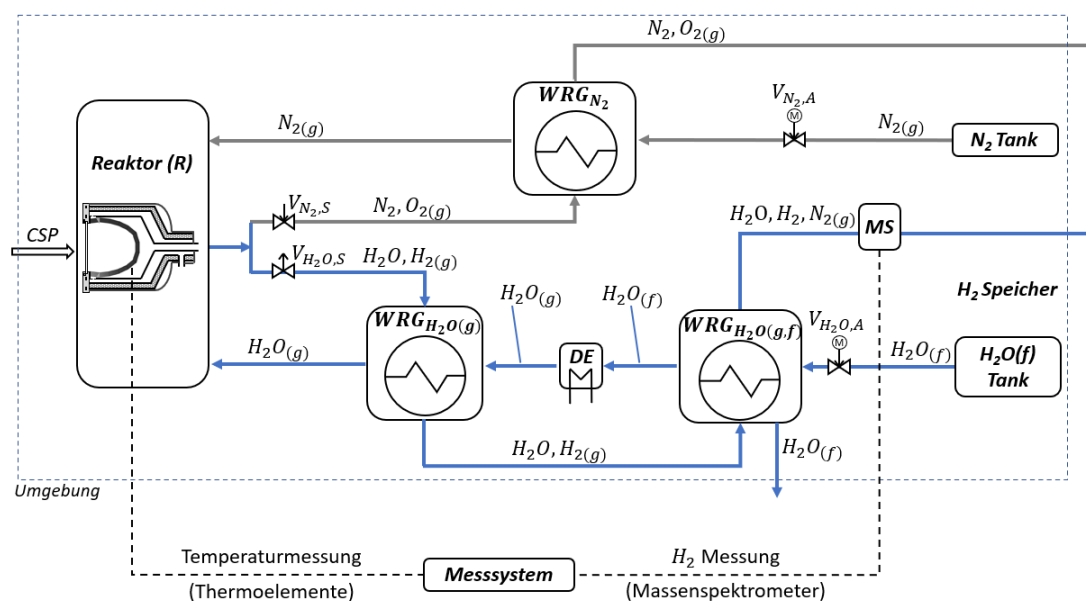


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus im Synlight

Messsystem - Mit dem Messsystem werden u.a. die benötigten Temperaturen der Absorber-Rückseite und der Wasserstoff Massenstrom für die Modellvalidierung mit der Software LabVIEW® mit einem Messintervall von zwei Sekunden automatisiert erfasst.

Zur Temperaturmessung an der Absorber-Rückseite ist jeder zweite Metallschaum-Block mit einem Thermoelement des Typs "K" (Klasse 2) ausgestattet [51], siehe Anhang C, Abbildung 13-15. Die durchschnittliche Messtoleranz der Thermoelemente in Bezug auf den Temperaturmesswert in °C beträgt $\pm 0,0075 \cdot \vartheta$. Die exakte Eindringtiefe der einzelnen Thermoelemente an der Rückseite des Absorbers ist nicht bekannt, wodurch zusätzliche Modellierungsunsicherheiten entstehen.⁴

Die Messung des Wasserstoffgehalts im ausströmenden Gasgemisch erfolgt mit dem Massenspektrometer (MS) Pfeiffer QMS-200F mit einer Messtoleranz von $\pm 0,5 \%$ [155]. Vor dem Betrieb ist eine Kalibrierung des Gerätes mit dem verwendeten Messgas, in diesem Fall N_2 , erforderlich. Die Abweichung der Kalibrationsmessung vor und nach den durchgeführten Versuchen betrug im Durchschnitt ca. 1%. Unter Berücksichtigung der Gerätetoleranz und die Kalibrierung liegt die gesamte Messtoleranz somit bei $\pm 1,5 \%$.

7.2 Messkampagnen

Zur Validierung des Simulationsmodells werden die experimentellen Messdaten aus zwei durchgeführten Messkampagnen verwendet. Bei den Experimenten wurden die Einstrahlleistungen und Massenströme über Zeiträume von mehreren Stunden variiert. Aufgrund der Bestrahlungsleistungen von bis zu 150 kW wird ein Großteil der Strahler im *Synlight* genutzt, wodurch der Reaktor sowohl Frontal- als auch seitlich bestrahlt wird. Bei der Ausrichtung der Strahler wird die Strategie einer möglichst gleichmäßigen Bestrahlung des Absorbers verfolgt, um lokale Temperatur-Hot-Spots zu vermeiden. Dabei wird die Oberflächentemperatur des Absorbers möglichst gleichmäßig auf eine

⁴ Zur exakten Ermittlung bzw. zur Eliminierung der Ungenauigkeiten aufgrund der unbekanntem Eindringtiefe der Thermoelemente ist eine Demontage des Reaktors und die Vermessung bzw. Neupositionierung der Thermoelemente erforderlich, welche im Zeitraum dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde. Die Temperaturfühler der Thermoelemente sind nach projektinternen Informationen mit einer Eindringtiefe von ca. 2,5 mm bis 7,25 mm in die Poren eingeführt. Zur Approximation der Messtoleranz werden basierend auf der netzstrukturellen Verfeinerung (Kapitel 6.1.1) die Simulationsergebnisse einer fein aufgelösten radialen Netzstruktur mit einer Auflösung von 2,375 mm im hinteren Bereich des Absorbers verwendet, die auf eine mittlere Ungenauigkeiten von 30,8 K schließen lassen, siehe Anhang B, Abbildung 13-8.

maximale Temperatur von bis zu 1400 °C erhitzt, die aufgrund der thermischen Anwendungsbereiche der verbauten Materialien im Reaktor nicht überschritten werden darf. Während den Messungen wurden die Massenflüsse für Stickstoff in einem Bereich von 0 kg/h bis 20 kg/h variiert und Wasserdampf von 0 kg/h bis 10 kg/h.

7.2.1 Messkampagne 1 „Thermischer Funktionstest“

In Abbildung 7-3 ist die Übersicht des durchgeführten Experiments aus Messkampagne 1 (MK1) mit der eingestrahelten Solarleistung P_{Solar} in kW, den bereitgestellten Massenflussraten für Stickstoff \dot{m}_{N_2} und Wasserdampf \dot{m}_{H_2O} in kg/h und den durchschnittlichen Temperaturen der orthogonalen Absorber Elemente an der Absorber-Rückseite $\vartheta_{Abs_1,Exp}$ bis $\vartheta_{Abs_6,Exp}$ in °C dargestellt. Eine Darstellung der einzelnen Temperaturverläufe ist in Anhang C, Abbildung 13-17 beigefügt. Der Reaktor wurde während des Experiments über fünf Stunden alternierend mit drei Leistungsstufen von jeweils 50 kW Solarleistung mit jeweils 18 Strahlern je Leistungsstufe bestrahlt, die maximale Gesamtleistung der Strahler beträgt 150 kW. Die Massenflussraten betragen 20 kg/h für Stickstoff und 5 kg/h für Wasserdampf. Während des Experiments befanden sich einzelne Komponenten des Messsystems und des Versuchsaufbaus in der Entwicklungsphase, wodurch keine Messdaten der Temperatur an der Absorber-Frontseite und des erzeugten Wasserstoffs aufgezeichnet wurden. Aus diesem Grund wird die Messkampagne lediglich zur thermischen Validierung des Temperaturprofils verwendet, siehe auch [45].

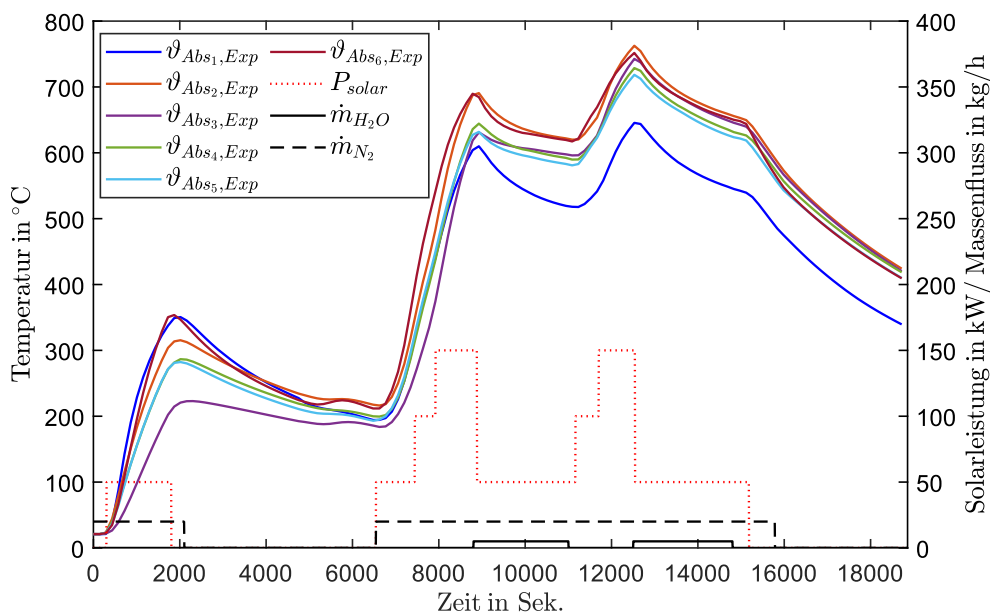


Abbildung 7-3: Experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperatur in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 1

In Abbildung 7-4 sind die durchschnittlichen Verläufe der simulierten Temperatur $\vartheta_{Abs,Sim}$ und der gemessenen Temperatur $\vartheta_{Abs,Exp}$ an der Absorber-Rückseite in °C dargestellt. Die Fehlerbalken beinhalten die dreifache Standardabweichung der Thermoelemente sowie die Modell- Ungenauigkeit aufgrund der unbekanntenen Eindringtiefe der Thermoelemente von $\pm 30,8$ K. Eine gesamte Übersicht der simulierten und gemessenen Temperaturverläufe aller orthogonalen Segmente ist in Anhang C, Abbildung 13-19 dargestellt.

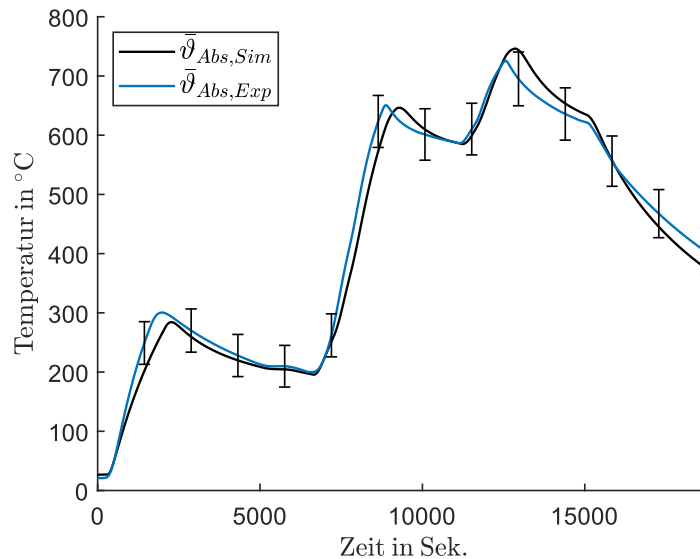


Abbildung 7-4: Simulierte und messtechnisch ermittelte mittlere Temperatur an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 1

Die Quantifizierung der absoluten und relativen Abweichungen in Bezug auf die experimentell gemessenen und simulierten Werte erfolgt nach Gl. 5-4 und Gl. 5-5 mittels

$$\Delta_{abs,Val} = x_{Sim} - x_{Exp} \text{ und } \Delta_{rel,Val} = \frac{x_{Sim} - x_{Exp}}{x_{Exp}} \cdot 100 \%, \quad 7-1$$

wobei die gemessenen Werte x_{Exp} die wahren Werte und die Simulationsergebnisse x_{Sim} die Ist-Werte darstellen. In Tabelle 7-1 sind die Abweichungen der simulierten und gemessenen Temperaturen an der Absorber-Rückseite für die Segmente Abs_1 bis Abs_6 , sowie die resultierende maximale absolute Abweichung $\Delta_{max,abs}$ in K, die mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta_{abs}}$ in K und mittlere relative Abweichung $\overline{\Delta_{rel}}$ in % dargestellt [45]. Bezogen auf den Mittelwert des gesamten Absorbers $\varnothing Abs$ beträgt die maximale absolute Abweichung 93,32 K und tritt während der Aufheizphase bei ca. 1900 Sekunden auf. Die mittlere absolute Abweichung über den gesamten Zeitraum der Messung beträgt 18,24 K und die mittlere relative Abweichung beträgt 2,62 %. Die höchsten Abweichungen lassen sich mit einer mittleren relativen Abweichung von 5,46 % in Segment Abs_1 (seitlicher Einlass) feststellen. Die geringste durchschnittliche relative Abweichung von

2,46 % lässt sich an Segment Ab_{S_5} feststellen, welches mittig im hinteren Bereich der Absorber Konstruktion liegt, siehe Abbildung 6-2.

Tabelle 7-1: Vergleich der Rückseiten-Temperatur für die Absorber-Segmente 1 bis 6 von simulierten und experimentellen Daten in Messkampagne 1

Segment	$\Delta_{max,abs}$ in K	$\overline{\Delta}_{abs}$ in K	$\overline{\Delta}_{rel}$ in %
Ab_{S_1}	103,95	31,20	5,46
Ab_{S_2}	119,23	29,68	4,32
Ab_{S_3}	55,33	21,03	3,54
Ab_{S_4}	67,72	17,53	2,47
Ab_{S_5}	67,20	17,39	2,46
Ab_{S_6}	146,50	31,77	4,51
$\emptyset Abs$	93,32	18,24	2,62

7.2.2 Messkampagne 2 “Splitting Test“

In Messkampagne 2 (MK2) wurden strukturelle und technische Verbesserungen in Bezug auf die vorangegangene Messkampagne durchgeführt:

- Die Ausrichtung der Strahler wurde kurz vor dem Experiment kalibriert, um die De-Fokussierung einzelner Strahler zu verhindern.
- Die Strahler wurden in kleinen Gruppen von jeweils 12,5 kW mit fünf Strahlern zusammengefasst, um Solltemperaturen genauer anfahren zu können und das Aufheizverhalten des Reaktors genauer untersuchen zu können.
- Die Oberflächentemperatur des Absorbers wurde in regelmäßigen Abständen mit einer IR-Kamera aufgenommen.
- Der Massenstrom des erzeugten Wasserstoffs wurde mittels Massenspektrometer gemessen.

In Abbildung 7-5 ist eine Übersicht des Experiments MK2 dargestellt. Dabei wurde ein vollständiger Redox-Zyklus über einen Zeitraum von insgesamt mehr als vier Stunden realisiert. Im Reduktionsschritt wurde die Solarleistung stufenweise mit jeweils fünf Strahlern mit 12,5 kW pro Stufe bis auf eine maximale Leistung von insgesamt 137,5 kW gesteigert, die ermittelten Erhitzungsraten des Absorbers betragen ca. 71 K/min. Zu Beginn des darauffolgenden Oxidationsschritt wurden alle Strahler innerhalb einer Minute deaktiviert, wodurch die Temperatur des Absorbers abfällt. Durch die somit angewendete Temperatur-Wechsel-Strategie soll die Wasserstoffproduktion gesteigert werden (siehe Kapitel 2.2.2), wodurch auch die Genauigkeit der Wasserstoff Messwerte tendenziell verbessert werden soll. Eine Darstellung der einzelnen Temperaturverläufe ist in Anhang C, Abbildung 13-18 beigefügt. Der Stickstoff-Massenstrom beträgt 20 kg/h und

wird während des Oxidationsschritts als Messgas verwendet. Der Massenstrom des Wasserdampfes während des Oxidationsschritts beträgt 5 kg/h.

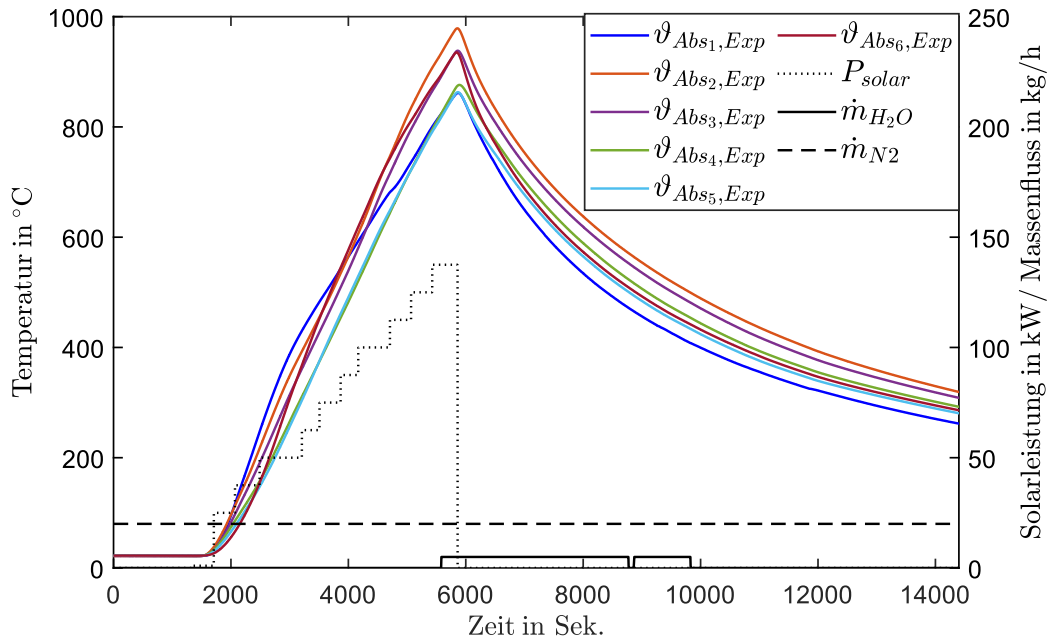


Abbildung 7-5: Experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperatur in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 2

Die Temperaturprofile der Absorber-Oberfläche sind in Abbildung 7-6 bei der vorletzten Leistungsstufe bei einer Strahlerleistung von insgesamt 125 kW dargestellt.

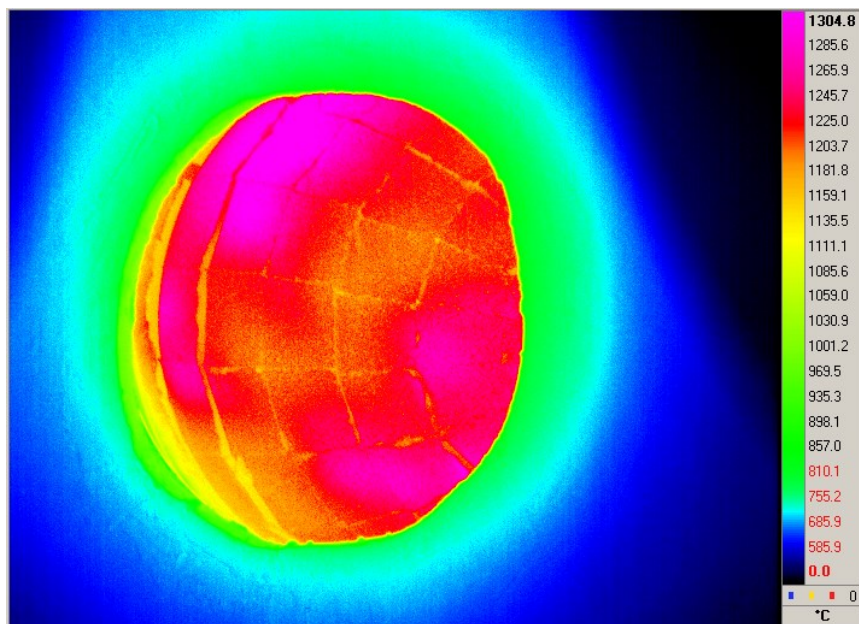


Abbildung 7-6: Infrarot-Aufnahme der Absorber-Oberfläche bei 125 kW Strahlerleistung [156]

Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche des Absorbers während des Experiments gleichmäßig erhitzt wird. Die Oberflächen-Temperaturen betragen 1160 °C bis 1304 °C. Da bei einer maximalen Einstrahlung von 150 kW keine Messaufnahme der IR-Kamera zur Verfügung steht, wurden die Daten der vier verfügbaren IR-Temperaturprofile bei den Leistungsstufen 50 kW, 75 kW, 100 kW und 125 kW ausgewertet, siehe Anhang C, Abbildung 13-16. Mittels Extrapolation der Profile wurde bei einer Einstrahlung von 150 kW eine mittlere Temperatur von 1350 °C an der Absorber-Frontseite ermittelt.

In Abbildung 7-7 sind die durchschnittlichen Verläufe der simulierten Temperatur $\vartheta_{Abs,Sim}$ und der gemessenen Temperatur $\vartheta_{Abs,Exp}$ an der Absorber-Rückseite in °C dargestellt. Eine gesamte Übersicht der simulierten und gemessenen Temperaturverläufe aller Segmente ist in Anhang C, Abbildung 13-20 dargestellt.

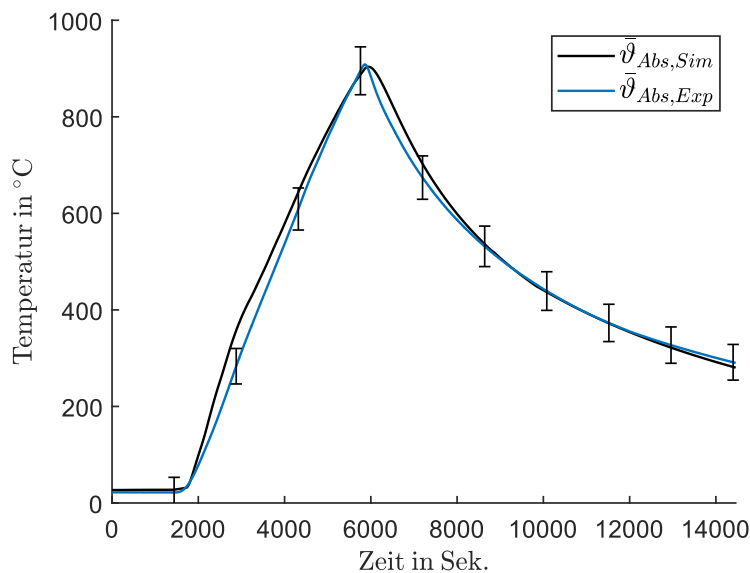


Abbildung 7-7: Simulierte und messtechnisch ermittelte mittlere Temperatur an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 2

In Tabelle 7-2 sind die Abweichungen der simulierten und gemessenen Temperaturen an der Absorber-Rückseite dargestellt. Bezogen auf den Mittelwert des gesamten Absorbers \varnothing_{Abs} beträgt die maximale absolute Abweichung 74,87 K und tritt während der Aufheizphase bei ca. 2400 Sekunden auf. Die mittlere absolute Abweichung während des gesamten Experiments beträgt 17,40 K, die mittlere relative Abweichung beträgt 2,63 %. Die mittlere Genauigkeit der Temperaturvalidierung ist somit sehr vergleichbar zu MK1, siehe Tabelle 7-1. Die maximale absolute Abweichung tritt mit 110,78 K bei Segment Abs_5 auf. Der geringere Wert im Vergleich zu MK1 lässt sich auf die geringere Anzahl von 5 Strahlern je Leistungsstufe zurückführen. Auffällig sind hier ebenfalls die

erhöhten Toleranzen an Segment Abs_1 , die sich auf die geringe Anzahl von insgesamt 3 aktiven (von ursprünglich 9 installierten) Thermoelementen, sowie den Einfluss des einströmenden Fluids an der Segment-Rückseite und ein ggf. dadurch resultierendes inhomogenes Temperaturprofil zurückführen lassen, siehe Abbildung 6-2.

Tabelle 7-2: Vergleich der Rückseiten-Temperatur für die Absorber-Segmente 1 bis 6 von simulierten und experimentellen Daten in Messkampagne 2

Segment	$\Delta_{max,abs}$ in K	$\overline{\Delta}_{abs}$ in K	$\overline{\Delta}_{rel}$ in %
Abs_1	93,05	35,36	4,99
Abs_2	55,67	27,40	3,93
Abs_3	85,91	26,57	3,73
Abs_4	106,14	25,41	3,80
Abs_5	110,78	43,35	6,24
Abs_6	102,26	43,48	6,29
$\emptyset Abs$	74,87	17,40	2,63

In Abbildung 7-8 ist der gemessene und simulierte Wasserstoff Massenstrom am Gasauslass des Reaktors in Abhängigkeit der gemessenen Temperatur an der Absorber-Rückseite und des Wasserdampf Massenstroms dargestellt. Die Fehlertoleranzen sind mit der dreifachen Standardabweichung des Massenspektrometers inkl. der Kalibrierungsgenauigkeit mit insgesamt $3 \cdot 1,5 \% \cdot \dot{m}_{H_2}$ als Fehlerbalken dargestellt.

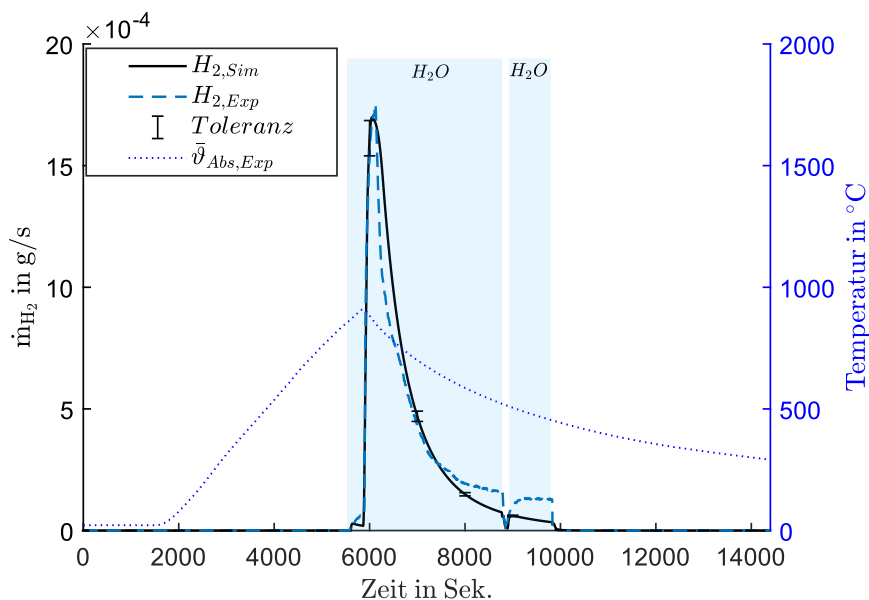


Abbildung 7-8: Gemessener und simulierter Wasserstoffmassenstrom in Messkampagne 2

Zu Beginn der Dampfeinspeisung bei einer Messzeit von ca. 5600 Sekunden setzt der Oxidationsprozess ein, wobei der Wasserstoffgehalt aufgrund der geringen thermochemischen Umwandlungsrate im isothermen bzw. nah-isothermen Bereich zunächst geringfügig ansteigt. Mit der fortschreitenden Absenkung der Temperatur steigt die

Wasserstoffproduktion im kurzzeitigen Produktionspeak bei einer Zeit von ca. 6000 Sekunden mit Massenflussraten von bis zu $1,75 \cdot 10^{-3}$ g/s an. Daraufhin setzt erwartungsgemäß eine abfallende Charakteristik der Wasserstoffproduktion ein. Bei einer Messzeit von ca. 9000 Sekunden wird der Wasserdampf Massenstrom kurzzeitig unterbrochen, wodurch ebenfalls die Wasserstoffproduktion unterbrochen wird. Eine Nahaufnahme des dynamischen Verlaufs der Wasserstoffproduktion ist in Abbildung 7-9 (links) dargestellt.

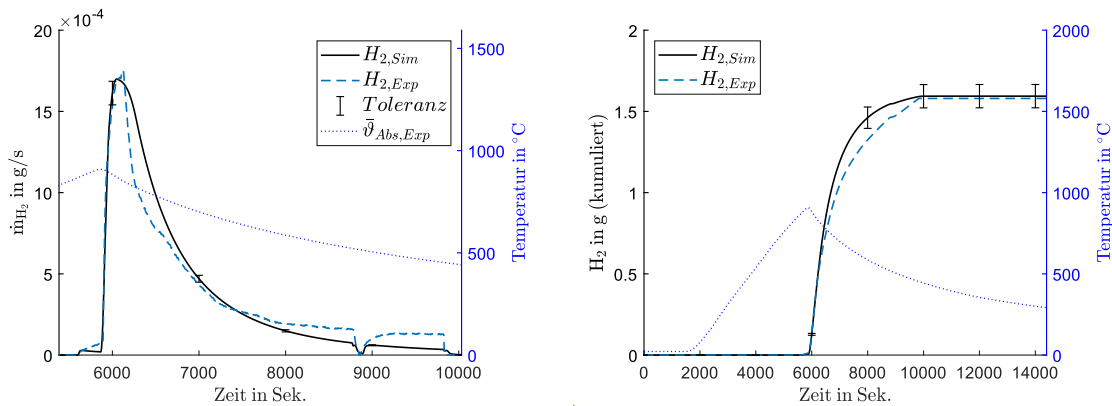


Abbildung 7-9: Links: Nahaufnahme des gemessenen und simulierten Wasserstoffmassenstroms; Rechts: Kumulierter Verlauf des gemessenen und simulierten Wasserstoffs

Der kumulierte Verlauf der Wasserstoffproduktion über den gesamten Messzeitraum ist in Abbildung 7-9 (rechts) dargestellt. Während des gesamten Zyklus wurde eine Gesamtmenge von 1,567 g Wasserstoff gemessen.

In Tabelle 7-3 sind die Abweichungen des erzeugten Wasserstoffs als Vergleich der simulierten und gemessenen Werte dargestellt. Die maximale absolute Abweichung während des dynamischen Verlaufs $\Delta_{max,abs}$ beträgt $3,46 \cdot 10^{-4}$ g/s und tritt während des Produktionspeaks bei ca. 6300 Sekunden auf und liegt somit in der Größenordnung vergleichbarer Simulationsmodelle [31]. Die mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta}_{abs}$ beträgt $7,77 \cdot 10^{-5}$ g/s und die relative Abweichung der kumulierten Wasserstoffmenge am Ende des Messzyklus $\Delta_{kum,rel}$ beträgt 0,89 % und ist somit in guter Übereinstimmung mit den Messdaten innerhalb der Messtoleranz.

Tabelle 7-3: Abweichungen des simulierten und gemessenen Wasserstoff Massenstroms

Bezeichnung	$\Delta_{max,abs}$ in g/s	$\overline{\Delta}_{abs}$ in g/s	$\Delta_{kum,rel}$ in %
Wert	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$7,77 \cdot 10^{-5}$	0,89

7.3 Parameter-Matching

Ein wichtiger Bestandteil der Modellvalidierung ist die Bestimmung bzw. Annäherung unsicherer Modellparameter an deren reale Werte (engl.: Parameter-Matching), wodurch das physikalische Verhalten des Simulationsmodells an die reale Prozesscharakteristik angenähert wird. Dazu werden Simulationen mit dem vollständig parametrisierten Modell durchgeführt, wobei die unsicheren Parameter aus Kapitel 6.2 innerhalb des Varianzbereichs aus Tabelle 6-6 mit einer Parameter-Matching-Routine systematisch angepasst werden um die Simulationsergebnisse an die Messdaten aus Kapitel 7.2 anzunähern.

Rahmenbedingungen - Die Modellvalidierung wird mit der *Simulink Design Optimization* Toolbox durchgeführt, welche verschiedene Tools zur Analyse und Abstimmung von Modellparametern bereitstellt. Für die Annäherung der unsicheren Modellparameter wird die *Response Optimization Funktion* verwendet, mit der automatisierte Parameter-Matching-Routinen basierend auf mathematischen Optimierungsmethoden durchgeführt werden können [157]. Als Algorithmus wird das Gradientenverfahren genutzt, welcher zur Lösung linearer sowie nicht-linearer Optimierungsprobleme reellwertiger differenzierbarer Funktionen geeignet ist. Dabei werden ausgehend von den Initialwerten der verwendeten Freiheitsgrade, iterative Folgen von Datenpunkten im vorgegebenen Varianzbereich generiert, und aufgrund von Gradienteninformationen zu einem stationären Punkt optimiert [157, 158]. Als Konvergenzkriterien für die Parameter-Matching-Routine werden die absolute und relative Toleranz der Temperatur nach Gl. 7-1 definiert als:

- absolute Toleranz $\Delta_{abs,Val} = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$,
- relative Toleranz $\Delta_{rel,Val} = 0,25 \text{ } \%$.

Durchführung - Zunächst werden die Initialwerte der unsicheren Modellparameter als Startbedingung für das angewendeten Optimierungsverfahren festgelegt, siehe Tabelle 7-4. Unter der Annahme einer homogenen Flusssdichteverteilung der eingestrahlten Solarleistung werden die Initialwerte für die normierten lokale Konzentrationsfaktoren $F_{C,solar}$ gleichmäßig auf den Wert von jeweils 14,285 % festgelegt. Der Initialwert des Fehlstrahlungsverlustes F_{Spill} wird aufgrund projektinterner Informationen auf einen Erfahrungswert von 0,25 festgelegt. Für die materialbedingten Faktoren der spezifischen Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p}$ und der Wärmekapazität $F_{c_p,p}$ poröser Medien werden die Mittelwerte der Varianzbereiche aus Kapitel 6.2 verwendet. Der kinetische Geometriefaktor F_{Kin} wird mit dem Wert 1 initialisiert, wodurch als Startbedingung die Parameter des verwendeten Modells aus [109] verwendet werden. Insgesamt werden bei der Optimierung 11 unsichere Modellparameter als Freiheitsgrade berücksichtigt, wodurch aufgrund

der Parameteranzahl potenziell die Wahrscheinlichkeit einer akkuraten Parameterermittlung abnimmt [158]. Um die akkurate Ermittlung der Modellparameter zu gewährleisten, wird die Modellvalidierung in mehreren Iterationen durchgeführt. Dabei werden in jedem Schritt lediglich einzelne Aspekte mit Berücksichtigung ausgewählter unsicherer Modellparameter untersucht. Die angenäherten Parameter der einzelnen Schritte werden sukzessive als Initialwerte des darauffolgenden Schrittes verwendet. Bei der Vorgehensweise wird folgende Methodik angewendet:

- 1) Ermittlung des Fehlstrahlungsverlust F_{Spill} anhand der eingestrahlenen Solarleistung und der maximalen Oberflächentemperatur am Ende des Aufheizvorgangs.
- 2) Erste (grobe) Ermittlung des solaren Flussdichteprofiles mittels der Faktoren $F_{C,solar}$ anhand der lokalen Temperaturverteilung der Absorber-Rückseite.
- 3) Ermittlung der Materialparameter $F_{\kappa,p}$ und $F_{c_p,p}$ des Absorbers anhand der lokalen Temperaturverteilung der Absorber-Rückseite.
- 4) Zweite (feine) Ermittlung des solaren Flussdichteprofiles analog zu Schritt 2), mit Verwendung der ermittelten Materialkennwerte aus Schritt 3).
- 5) Quantifizierung der Modellgenauigkeit in Bezug auf die simulierte und gemessene Temperatur an der Absorber-Rückseite.
- 6) Ermittlung des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} anhand der H_2 Flussrate.
- 7) Quantifizierung der Modellgenauigkeit in Bezug auf die Wasserstoffproduktion.

Eine Übersicht der Freiheitsgrade, Initialwerte und Varianzbereiche, sowie die ermittelten Werte der Modellparameter sind in Tabelle 7-4 dargestellt. Für Segment Abs_7 stehen keine aussagekräftigen Temperaturmessdaten zur Verfügung und wird daher mit den Messdaten des angrenzenden Segments Abs_6 evaluiert, siehe Abbildung 6-2.

Tabelle 7-4: Unsichere Parameter der Modellvalidierung mit Initialwerten, Grenzbereiche und ermittelten Werten der Modellvalidierung

Parameter	Initial	Untere Grenze	Obere Grenze	Ermittelte Werte in MK1	Ermittelte Werte in MK 2
$F_{C,solar,Abs_1}$ [%]	14,285	10	30	20,54	28,46
$F_{C,solar,Abs_2}$ [%]	14,285	10	20	13,56	15,47
$F_{C,solar,Abs_3}$ [%]	14,285	10	20	13,31	14,56
$F_{C,solar,Abs_4}$ [%]	14,285	10	20	12,00	10,29
$F_{C,solar,Abs_5}$ [%]	14,285	10	20	12,99	10,42
$F_{C,solar,Abs_6}$ [%]	14,285	10	20	13,80	10,40
$F_{C,solar,Abs_7}$ [%]	14,285	10	20	13,80	10,40
F_{Spill}	0,25	0,10	0,60	0,38	0,26
$F_{\kappa,p}$	0,25	0,10	0,50	0,25	0,20
$F_{c_p,p}$	0,7	0,20	1	0,39	0,40
F_{Kin}	1	1	100	(1)	45

Anmerkung – MK1 wurde im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR als thermischer Funktionstest durchgeführt, um die korrekte Funktion des Reaktors nach dem Transport aus Spanien (Plataforma Solar de Almería) sicherzustellen und Transportschäden auszuschließen. Aufgrund der kurzfristigen Durchführung und des erstmaligen Versuchsaufbaus der beteiligten Projektgruppe sind die ermittelten Messdaten teilweise lückenhaft und somit bedingt für eine umfangreiche Modellvalidierung geeignet. MK2 wurde im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR_ST mit umfangreicheren und präziseren Messergebnissen während der Endphase der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Aufgrund der deutlich höheren Aussagekraft der Ergebnisse aus MK2 wurde im Rahmen dieser Arbeit eine erneute Modellvalidierung durchgeführt, bei der neben der Temperatur des Absorbers zusätzlich die Wasserstoffproduktion evaluiert werden konnte. Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit werden daher die ermittelten Modellparameter aus MK 2 weiterverwendet.

Sämtliche ermittelten Parameter liegen innerhalb der vorgegebene Varianzbereiche. Obere oder untere Grenzen werden nicht erreicht, wodurch die vollständige Konvergenz der Modellparameter sichergestellt ist. Der ermittelte Faktor der spezifischen Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p} = 0,2$ in MK2 tendiert eher zum angegebenen Verhältnis aus [111], siehe Gl. 6-3. Der ermittelte Faktor der spezifischen Wärmekapazität $F_{c_p,p} = 0,40$ in MK2 entspricht nahezu dem messtechnisch ermittelten Wert im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR, siehe Gl. 6-5, womit von einem korrekten Messergebnis ausgegangen wird.

Beim Betrieb des hochskalierten Reaktors mit der Nutzung eines offenporigen Metallschaums verläuft die chemische Reaktion erwartungsgemäß langsamer als bei den Messungen unter Laborbedingungen mit der Verwendung mikroporöser Materialproben aus [109]. Der kinetische Geometriefaktor des Reaktors wird mit $F_{Kin} = 45$ determiniert. Gründe für die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor sind:

- die offenporige Materialstruktur mit geringerer spezifischer Oberfläche im Vergleich zu den mikroporösen Materialproben im Vergleich zu [109],
- Beschädigungen der Materialoberfläche, wie z.B. Risse in den Stegen, durch Thermoschocks aus vorangegangenen Versuchskampagnen,
- Verunreinigungen durch unvorhergesehene Zwischenfälle mit nachgewiesenen Ablagerungen von Fremdmaterialien auf der Materialoberfläche,
- ggf. Alterungseffekte des verwendeten Materials aufgrund mehrjähriger Verwendung in verschiedenen experimentellen Aufbauten,
- ggf. inhomogene Gasdurchmischung in der volumetrischen Absorberkammer.

Die ermittelten Parameter der solaren Flussdichteverteilung $F_{C,solar}$ sind in beiden Messkampagnen annähernd konstant über die Absorber-Oberfläche verteilt. Die hier ermittelten Werte sind jedoch aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe der Thermoelemente in das poröse Material als kritisch zu betrachten. Insbesondere für $F_{C,solar,Abs_1}$ wird aufgrund der geringen Anzahl von lediglich drei funktionsfähigen Thermoelementen und der ungenauen Kenntnis über die Fluidtemperatur im seitlichen Zulauf des Reaktors von erhöhten Toleranzen ausgegangen.

Für weitere Messkampagnen wird eine erneute Positionierung und sichere Fixierung der Thermoelemente am Absorber, sowie die akkurate Bestimmung des örtlich aufgelösten Flussdichteprofiles der eingestrahlten Solarleistung empfohlen.

8 Energieflussanalyse

In diesem Abschnitt werden die Energieflüsse des gesamten Systems und die Auswirkung auf die Anlageneffizienz unter Berücksichtigung des Anlagenkonzepts, der Steuerparameter und der porösen Materialstruktur des Absorbers untersucht. Als Resultat werden Möglichkeiten zur potenziellen Effizienzsteigerung analysiert und quantifiziert.

Einführend werden in Abschnitt 8.1 die Rahmenbedingungen und die Begriffsdefinitionen für die folgende Energieflussanalyse erläutert. Daraufhin wird in Abschnitt 8.2 der Prozess anhand des dynamischen Systemverhaltens im Hinblick auf die Temperaturwechselstrategie und die isotherme Betriebsstrategie untersucht, deren Hintergründe in Kapitel 2.2.2 näher erläutert wurden. Anhand des dynamischen Systemverhaltens werden zwei Basis-Betriebsfälle als Ausgangspunkt der folgenden Energieflussanalyse definiert. In Abschnitt 8.3 wird der Energiefluss unter Berücksichtigung des Anlagenkonzepts und des Reaktordesigns untersucht. Anhand der detaillierten Ermittlung verschiedener Wärmeverluste werden potenzielle Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung durch die Anpassung des Anlagenkonzepts und der Modifikation der verwendeten Materialien ermittelt. In Abschnitt 8.4 wird der Einfluss operativer Steuerparameter im Hinblick auf das dynamische Systemverhalten und die Anlageneffizienz untersucht. Dabei werden die Temperaturen und die Massenflussraten beider Prozessschritte in einem breiten praktikablen Anwendungsbereich variiert, wodurch Tendenzen für eine geeignete Betriebsstrategie und Steuerparameter sondiert werden. In Abschnitt 8.5 wird der Einfluss der porösen Materialstruktur des Absorbers im Hinblick auf die Anlageneffizienz und die lokale Wasserstoffproduktion entlang der Absorberdicke untersucht. In Abschnitt 8.6 wird mit einem örtlich fein aufgelösten Modell der Einfluss inhomogener Bestrahlung auf die Temperaturverteilung der Absorber-Oberfläche näher untersucht. In Abschnitt 8.7 werden die wichtigsten Erkenntnisse der Energieflussanalyse in Kürze zusammengefasst.

8.1 Methodik

Die Ergebnisse werden, insofern nicht anders deklariert, mit der Verwendung der Sieben-Segment-Modellvariante (Kapitel 6.1.1) erzeugt. Die Auswertung erfolgt nach der Simulation einer hohen Anzahl von vorherigen Zyklen, wodurch sich die Anlage im eingeschwungenen Zustand befindet. Das Betriebsverhalten eines nicht eingeschwungenen Systems kann sich im Vergleich dazu z.B. aufgrund langer Zeitkonstanten des gesamten Anlagenkonzepts, wie z.B. der Erwärmung der Absorber-Rückseite stark zum Betriebsverhalten des eingeschwungenen Systems unterscheiden.

Da der Hauptfokus auf der Untersuchung des Reaktors und dessen Peripheriekomponenten liegt, werden bezüglich des Heliostatenfeldes folgende Annahmen getroffen:

- die Solarstrahlung trifft homogen auf der Oberfläche des Absorbers ein,
- die Solarleistung wird stufenlos angepasst, d.h. die Diskretisierung anhand der Ausrichtedauer und der Spiegelfläche einzelner Heliostaten wird vernachlässigt,
- die Solarleistung des Heliostatenfeldes wird stufenlos und unmittelbar anhand der Oberflächentemperatur des Absorbers geregelt,
- die maximale Solarleistung des Heliostatenfeldes beträgt 362 kW, wodurch schnelle Aufheizraten des Reaktors ermöglicht werden.

Definition der verwendeten Energieflüsse – In Abbildung 8-1 ist eine Übersicht des Anlagenkonzepts mit den dazugehörigen Hauptkomponenten und den resultierenden Energieflüssen der Anlage dargestellt, welche im Folgenden zur Energieflussanalyse herangezogen werden. Die dazugehörigen Prozessabläufe inkl. der planmäßigen Temperaturen und Massenflussraten der Pilotanlage wurden in Kapitel 4.1 näher erläutert.

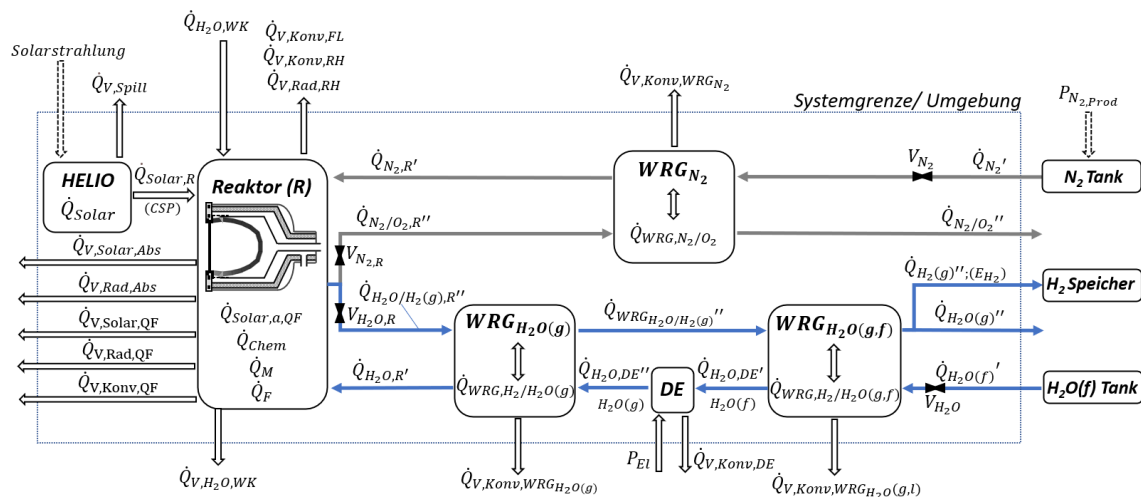


Abbildung 8-1: Schematische Darstellung des Anlagenkonzepts mit den Wärme- und Stoffflüssen der Hauptanlagenkomponenten [159]

Im Folgenden werden die Energieflüsse der Anlage erläutert. Die Energieflussbilanz der gesamten Anlage ist definiert als

$$\begin{aligned}
 & \dot{Q}_{Solar} + \dot{Q}_{N_2'} + \dot{Q}_{H_2O(f)'} + \dot{Q}_{H_2O,WK} + P_{El} + P_{N_2,Prod} \\
 & = \dot{Q}_{V,Spill} + \dot{Q}_{N_2/O_2''} + \dot{Q}_{H_2O(g)''} + \dot{Q}_{H_2''(g)} + \dot{Q}_{V,H_2O,WK} + \dot{Q}_{V,Solar,QF} \\
 & + \dot{Q}_{V,Rad,QF} + \dot{Q}_{V,Solar,Abs} + \dot{Q}_{V,Rad,Abs} + \dot{Q}_{V,Rad,RH} + \dot{Q}_{V,Konv,RH} + \dot{Q}_{V,Konv,FL} \\
 & + \dot{Q}_{Solar,a,QF} + \dot{Q}_{Chem} + \dot{Q}_M + \dot{Q}_F + \dot{Q}_{V,Konv,QF} + \dot{Q}_{V,Konv,WRG} + \dot{Q}_{V,Konv,DE}.
 \end{aligned} \tag{8-1}$$

Die eingehende Energie des Gesamtsystems besteht aus der bereitgestellten Solarenergie vom Heliostatenfeld, der bereitgestellten Fluidströme, sowie der elektrischen Energie zur Dampferzeugung und zur Stickstoffproduktion, welche im Folgenden näher erläutert werden. Der Wärmefluss der bereitgestellten Solarstrahlung vom Heliostatenfeld ist als \dot{Q}_{Solar} nach Gl. 5-6 definiert. Die eingehende Energie der bereitgestellten Fluide ist definiert mit \dot{Q}_{N_2} als der Wärmestrom des bereitgestellten Stickstoffs vom Speichergefäß $N_2 Tank$, $\dot{Q}_{H_2O(f)}$ als der Wärmestrom des bereitgestellten flüssigen Wassers vom Speichergefäß $H_2O(f) Tank$ und $\dot{Q}_{H_2O,WK}$ als der Wärmestrom des bereitgestellten flüssigen Wassers für das Flansch-Kühlsystem. Sämtliche Fluide werden der Anlage mit der Umgebungstemperatur T_U zur Verfügung gestellt, siehe Tabelle 5-2. Die benötigte elektrische Energie der Anlage besteht aus P_{El} , als die aufgenommene elektrische Leistung des Verdampfers zur Erzeugung von Wasserdampf $H_2O(g)$ nach Gl. 5-61 und $P_{N_2,Prod}$ als die elektrische Leistung zur Stickstoffherstellung nach Gl. 5-63.

Innerhalb der diskreten Volumenelemente des gesamten Systems werden die Wärmeflüsse innerhalb der festen Materialien \dot{Q}_M anhand Gl. 3-3, die Wärmeflüsse der Fluidströme \dot{Q}_F anhand Gl. 3-40 und der chemische Wärmefluss \dot{Q}_{Chem} aufgrund endothermer und exothermer Reaktionen anhand Gl. 5-54 berücksichtigt.

Die ausgehenden Energieflüsse der Anlage bestehen aus der Fehlstrahlung des Heliostatenfeldes, den Abgasverlusten aufgrund des ausströmenden Fluids zur Umgebung und den Wärmeverlusten ausgehend von den Materialoberflächen der Anlagenkomponenten zur Umgebung. Der Energieverlust aufgrund der Fehlstrahlung vom Heliostatenfeld zum Reaktor $\dot{Q}_{V,Spill}$ ist basierend auf Gl. 5-7 definiert als

$$\dot{Q}_{V,Spill} = \dot{Q}_{Solar} \cdot F_{Spill}, \quad 8-2$$

mit F_{Spill} als Faktor für den Fehlstrahlungsverlust, siehe Tabelle 5-2. Die Abgasverluste bestehen aus \dot{Q}_{N_2/O_2} als die austretende Wärmeenergie des Stickstoff-Sauerstoff-Gemischs nach dem Wärmeaustauscher WRG_{N_2} , $\dot{Q}_{H_2O(g)}$ als die Wärmeenergie des Wasserdampfes nach dem Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g,f)}$, $\dot{Q}_{H_2(g)}$ als die Wärmeenergie des erzeugten Wasserstoffs und $\dot{Q}_{V,H_2O,WK}$ als die Wärmeenergie des austretenden Kühlwassers aus dem Flansch-Kühlsystem gemäß Gl. 3-3. Die Materialoberflächenverluste bestehen aus dem Energieverlust aufgrund der reflektierten Solarstrahlung an der Außenseite des Quarzfensters $\dot{Q}_{V,Solar,QF}$ nach Gl. 5-8, dem Energieverlust aufgrund der Wärmestrahlung vom Quarzfenster zur Umgebung $\dot{Q}_{V,Rad,QF}$ nach Gl. 5-31, den

Rückstrahlungsverlusten aufgrund der reflektierten Solarstrahlung $\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$ nach Gl. 5-26 und der Wärmestrahlung $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$ vom Absorber durch das Quarzfenster zur Umgebung nach Gl. 5-32, dem Wärmeverlust aufgrund der Wärmestrahlung von der Reaktoraußenhülle zur Umgebung $\dot{Q}_{V,Rad,RH}$ (Kapitel 5.2.2.4) sowie den Energieverlusten aufgrund freier Konvektion an der Außenhülle des isolierten Reaktors $\dot{Q}_{V,Konv,RH}$ (Kapitel 5.2.2.4) des Flansches $\dot{Q}_{V,Konv,FL}$ (Kapitel 5.2.2.5) des Quarzfensters $\dot{Q}_{V,Konv,QF}$ (Kapitel 5.2.2.1), der Wärmeaustauscher $\dot{Q}_{V,Konv,WRG}$ (Kapitel 5.2.3) und des Verdampfers $\dot{Q}_{V,Konv,DE}$ (Kapitel 5.2.4). Die Wärmeverluste aufgrund freier Konvektion und Wärmestrahlung an den Außenhüllen der Komponenten werden nach Gl. 3-6 und 3-16 unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften, der Oberflächengeometrie, der Oberflächentemperatur, sowie der Umgebungstemperatur T_U ermittelt, siehe Tabelle 5-2. Die zurückgewonnene Wärmenergie \dot{Q}_{WRG} innerhalb der Wärmeaustauscher WRG_{N_2} , $WRG_{H_2O(g)}$ und $WRG_{H_2O(g,f)}$ wird gemäß Gl. 5-58 berücksichtigt.

Die benötigte Solarleistung des Gesamtsystems ist definiert als

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{Solar} &= \dot{Q}_{V,Spill} + \dot{Q}_{Solar,R} \\ &= \dot{Q}_{V,Spill} - \dot{Q}_{N_2,R'} - \dot{Q}_{H_2O,R'} + \dot{Q}_{N_2/O_2,R''} + \dot{Q}_{H_2O/H_2(g),R''} - \dot{Q}_{H_2O,WK} + \dot{Q}_{V,H_2O,WK} \\ &\quad + \dot{Q}_{V,Solar,QF} + \dot{Q}_{V,Rad,QF} + \dot{Q}_{V,Konv,QF} + \dot{Q}_{Solar,a,QF} + \dot{Q}_{Chem} + \dot{Q}_M + \dot{Q}_F \\ &\quad + \dot{Q}_{V,Solar,Abs} + \dot{Q}_{V,Rad,Abs} + \dot{Q}_{V,Konv,FL} + \dot{Q}_{V,Konv,RH} + \dot{Q}_{V,Rad,RH},\end{aligned}\tag{8-3}$$

dabei ist $\dot{Q}_{Solar,R}$ die eintreffende Solarleistung an der Reaktor-Apertur nach Gl. 5-7, $\dot{Q}_{N_2,R'}$ und $\dot{Q}_{H_2O,R'}$ die Wärmeflüsse des einströmenden Stickstoffs und Wasserdampfes am Reaktor Einlass, sowie $\dot{Q}_{N_2/O_2,R''}$ und $\dot{Q}_{H_2O/H_2(g),R''}$ die Wärmeflüsse des ausströmenden Stickstoff-Sauerstoff-Gemischs und des Wasserdampf-Wasserstoff-Gemischs am Reaktor-Auslass [159].

Anlageneffizienz – Die Effizienz stellt den wichtigsten Performance-Indikator der Anlage dar. In der Literatur werden u.a. die Solar-zu-Treibstoff Effizienz (engl.: Solar-to-fuel efficiency) in Bezug auf die benötigte Solarstrahlung oder die Anlageneffizienz unter Berücksichtigung der gesamten benötigten Energie betrachtet. Zur ganzheitlichen Energieflussanalyse des Systems wird im Folgenden die Anlageneffizienz η_{Anlage} mit Berücksichtigung der gesamten benötigten Energie des Prozesses herangezogen. Es gilt

$$\eta_{Anlage} = \frac{E_{H_2}}{Q_{Solar} + E_{El} + n_{N_2} \cdot e_{N_2}} = \frac{m_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{Q_{Solar} + E_{El} + n_{N_2} \cdot e_{N_2}},\tag{8-4}$$

wobei E_{H_2} die Energie des erzeugten Wasserstoffs in kWh, m_{H_2} die produzierte Wasserstoffmenge in kg, HHV_{H_2} den Brennwert von Wasserstoff in kWh/kg, E_{El} die benötigte elektrische Energie des Verdampfers, n_{N_2} die benötigte Stickstoffmenge und e_{N_2} die spezifische Energie zur Stickstoffproduktion darstellt, siehe Tabelle 5-2. Die Energiemengen beziehen sich jeweils auf einen Zyklus im eingeschwungenen Betriebszustand [159].

8.2 Prozessanalyse

Zunächst werden die charakteristischen Unterschiede des Temperaturwechselbetriebs und des isothermen Betriebs gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung von Gl. 5-39 sind für den Reduktionsprozess hohe Temperaturen und ein geringer Sauerstoffpartialdruck von Vorteil, da höhere Reduktionsfortschritte erreicht werden können. Dahingegen sind im Oxidationsprozess geringe Temperaturen und ein hoher Sauerstoffpartialdruck vorteilhaft, da das Material stärker oxidiert werden kann. In Abbildung 8-2 ist der nicht-stöchiometrische Koeffizient δ im thermochemischen Gleichgewicht für den Reduktions- und Oxidationsschritt in Abhängigkeit der Temperatur anhand Gl. 5-40 dargestellt. Zum einen steigt der nicht-stöchiometrische Zustand δ im Reduktionsschritt exponentiell mit der Temperatur an, wodurch der Vorteil hoher Reduktionstemperaturen deutlich wird. Zum anderen werden bei geringeren Oxidationstemperaturen höhere nicht-stöchiometrische Abweichungen $\Delta\delta$ zwischen den beiden Prozessschritten erreicht, wodurch potenziell mehr Wasserstoff pro Zyklus hergestellt werden kann.

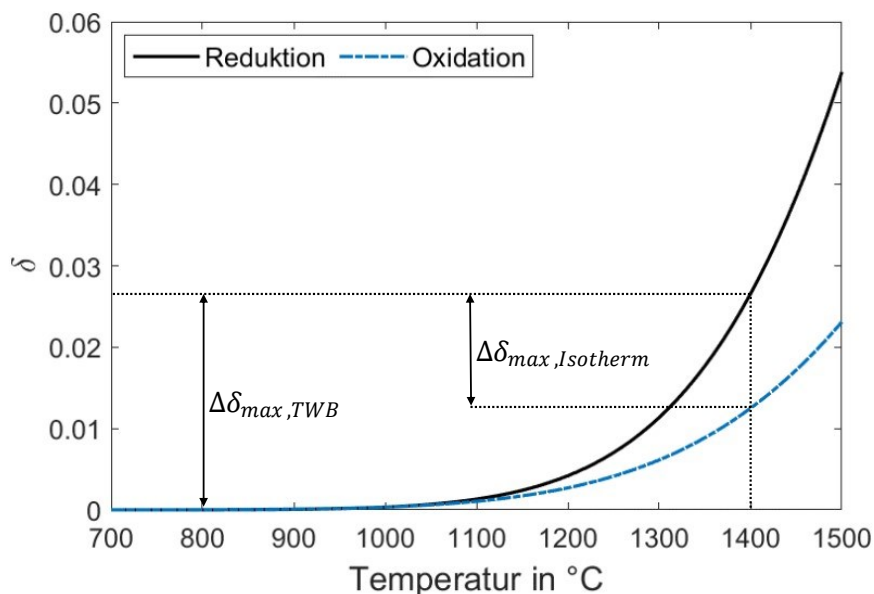


Abbildung 8-2: Nicht-stöchiometrischer Koeffizient im thermochemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur mit einem Sauerstoff Partialdruck von 10^{-5} bar während der Reduktion und 1 bar Wasserdampf Atmosphäre während der Oxidation [160]

Mit der Nutzung einer klassischen Temperaturwechselstrategie mit einer Reduktionstemperatur von 1400 °C und einer Temperaturdifferenz zwischen Reduktion und Oxidation von $\Delta\vartheta = \vartheta_{Red} - \vartheta_{Ox} = 600$ °C kann aufgrund der hohen nicht-stöchiometrischen Abweichung $\Delta\delta_{max,TWB}$ eine hohe Wasserstoffmenge pro Zyklus erzeugt werden. Auf der anderen Seite erfordert eine hohe Temperaturdifferenz aufgrund des thermischen Managements des Reaktors lange Aufheiz- und Abkühlvorgänge, wodurch in Abhängigkeit der Prozessbedingungen der Energiebedarf steigt und die Effizienz sinken kann. Mit der Nutzung einer isothermen Betriebsstrategie bei einer konstanten Temperatur von 1400 °C kann aufgrund der geringen nicht-stöchiometrischen Abweichungen $\Delta\delta_{max,Isotherm}$ potenziell weniger Wasserstoff pro Zyklus hergestellt werden. Auf der anderen Seite können die Prozessschritte bei konstanter Temperatur aufgrund nicht vorhandener Aufheiz- und Abkühlzeiten wesentlich schneller durchgeführt werden. Die benötigte Oxidationsdauer ist in diesem Fall hauptsächlich von der Massenflussrate des Wasserdampfs abhängig, da im isothermen Betrieb deutlich mehr Wasserdampf benötigt wird, siehe Gl. 5-46, bzw. Abbildung 5-25 [160].

Dynamisches Systemverhalten der Anlage – Im Folgenden wird das dynamische Systemverhalten der Anlage unter Berücksichtigung der beiden gegensätzlichen Betriebsstrategien näher untersucht. Die Massenflussraten betragen jeweils 100 kg/h Stickstoff und 15 kg/h Wasserdampf, welche beide im mittleren planmäßigen Anwendungsbereich der Pilotanlage liegen. Die Temperaturen und Zykluszeiten der beiden Prozessschritte werden jeweils an die jeweilige Betriebsstrategie angepasst.

Temperaturwechselbetrieb - In Abbildung 8-3 ist das dynamische Systemverhalten eines exemplarischen Redox-Zyklus im Temperaturwechselbetrieb im eingeschwungenen Zustand der Anlage mit langen Zykluszeiten von zwei Stunden für jeden Prozessschritt und einer großen Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = \vartheta_{Red} - \vartheta_{Ox} = 600$ °C dargestellt.

Im oberen Teil des Diagramms ist die Soll-Temperatur der Heliostatenfeld-Regelung ϑ_{Soll} , die mittlere Temperatur an der Absorber-Oberfläche ϑ_{FS} , die mittlere Temperatur an der Absorber-Rückseite ϑ_{RS} , die abgegebene Solarleistung des Heliostatenfeldes \dot{Q}_{Solar} und die aufgenommene elektrische Leistung des Verdampfers P_{El} dargestellt. Im unteren Teil des Diagramms ist der resultierende mittlere nicht-stöchiometrische Koeffizient des Absorbers, bzw. der Reduktionsfortschritt δ und die Wasserstoffrate H_2 dargestellt. Während des zyklischen Anlagenbetriebs wird die Temperatur der Absorber-Oberfläche zwischen der Reduktionstemperatur $\vartheta_{Red} = 1400$ °C und der Oxidationstemperatur $\vartheta_{Ox} = 800$ °C betrieben.

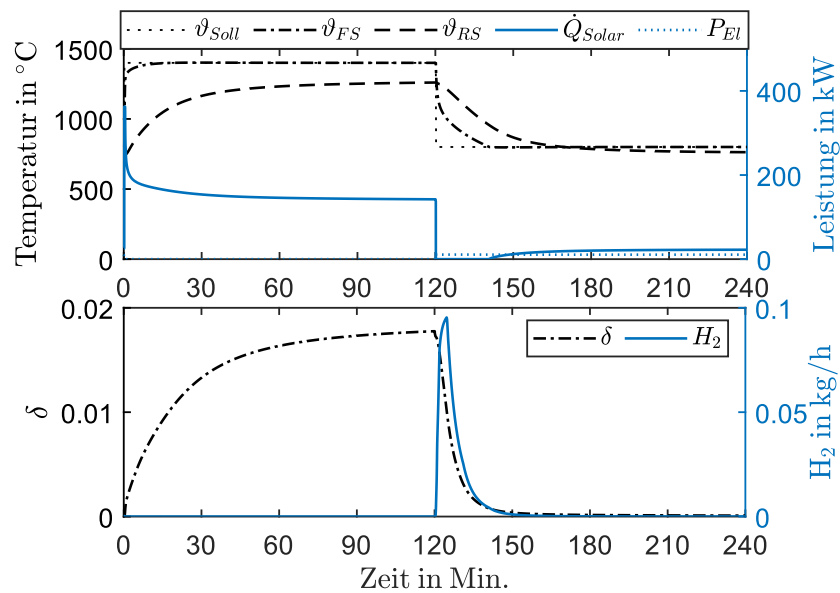


Abbildung 8-3: Dynamisches Systemverhalten des Reaktors im Temperaturwechselbetrieb mit einer großen Temperaturdifferenz und einer langen Zykluszeit von 4 Stunden [159]

Im Reduktionsschritt variiert die benötigte Solarleistung zwischen einem Maximum von 362 kW während der anfänglichen Aufheizphase des Reaktors und einem konstanten Wert von 142 kW im thermischen Gleichgewicht am Ende des Reduktionsschrittes. Die Temperatur der Absorber-Rückseite ist stark von den Massenflussraten und der solaren Einstrahlung abhängig. Generell ändert sich die Temperatur der Rückseite aufgrund der Temperaturträgheit und der Wärmeübertragung des porösen Materials zeitverzögert zur Oberflächentemperatur, durchschnittlich auf einem geringeren Temperaturniveau. Die radiale Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und der Rückseite des Absorbers am Ende der Reduktion beträgt 140 °C. Im Oxidationsschritt wird während des Abkühlvorgangs keine Solarleistung benötigt, bis die Soll-Temperatur von 800 °C erreicht wird. Ab diesem Punkt steigt die Solarleistung kontinuierlich auf 22,4 kW im Gleichgewichtszustand an. Die radiale Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und der Rückseite des Absorbers am Ende des Oxidationsschrittes beträgt 37 °C. Beim Umschaltvorgang der Prozessschritte wird der Wasserdampf zehn Sekunden vor der Temperaturabsenkung eingespeist, um die Oxidation des Absorbers durch den geringen Sauerstoffanteil im Stickstoff zu verhindern. Die aufgenommene elektrische Leistung des Dampferzeugers liegt konstant bei 10,7 kW.

Aufgrund der langen Zykluszeiten von jeweils zwei Stunden beginnen und enden die Prozessschritte jeweils im thermochemischen Gleichgewicht, wodurch der maximal erreichbare Reduktionsfortschritt und die erzeugbare Wasserstoffmenge des Reaktors bei den gegebenen Prozessbedingungen quantifiziert werden können. Somit wird am Ende

des Reduktionsschrittes ein maximaler Reduktionsfortschritt $\delta_{Red,R,Max}$ von 0,01776 erreicht; die maximal erzeugbare Wasserstoffmenge $H_{2,R,Max}$ beträgt 13 g pro Zyklus. Nach zwei Stunden Oxidation ist das Cerium-Oxid mit $\delta = 0,00002$ wieder annähernd vollständig oxidiert. Eine Steigerung des Reduktionsfortschrittes und der Wasserstoffproduktion der gegebenen Anlage wäre lediglich durch die Anpassung der Prozessbedingungen durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur oder die Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks im Reduktionsschritt möglich, siehe Gl. 5-40.

Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate von Wasserdampf zu Wasserstoff des Reaktors gemäß Gl. 5-44 bei den gegebenen Prozessbedingungen entspricht $\bar{x}_{H_2,R,TWB}(\vartheta_{Red} = 1400\text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 800\text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5}\text{ bar}, \theta = 0,99) = 0,78\%$, und liegt somit deutlich unter dem theoretischen Limit von $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1400\text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 800\text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5}\text{ bar}, \theta = 0,99) = 19,95\%$ gemäß [73], wobei der Oxidationszustand θ nach Gl. 5-47 ermittelt wurde. Der signifikante Unterschied zwischen der thermochemischen Umwandlungsrate des Reaktors $\bar{x}_{H_2,R,TWB}$ und dem theoretischen Limit $\bar{x}_{H_2,GG}$ resultiert hauptsächlich aus der benötigten Abkühlzeit des Reaktors im Oxidationsschritt und der damit verbundenen hohen Wasserdampfmenge.

Im Vergleich läuft die chemische Reaktion im Oxidationsschritt wesentlich schneller als im Reduktionsschritt ab. Obwohl die Absorber-Rückseite ca. 120 Minuten zum vollständigen Abkühlen benötigt, sind bereits 95 % der Oxidation nach 20 Minuten und mehr als 99 % nach 40 Minuten abgeschlossen. Diese Charakteristik lässt sich auf die schnelleren Aufheiz- und Abkühlzeiten des vorderen Bereiches des Absorbers zurückführen, in dem aufgrund der größeren Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ wesentlich mehr Wasserstoff produziert wird als im hinteren Bereich des Absorbers [159, 160], siehe auch Abschnitt 8.5.

In Abbildung 8-4 ist der durchschnittliche Reduktionsfortschritt δ in Abhängigkeit der Temperatur an der Absorber-Oberfläche aufgetragen. Im Reduktionsschritt steigt der Reduktionsfortschritt δ mit Erhöhung der Temperatur an; im Oxidationsschritt verringert sich δ mit sinkender Temperatur wodurch Wasserstoff erzeugt wird. Im Reduktionsschritt beginnt eine signifikante Sauerstoffabgabe bei ca. 1100 °C und steigt danach exponentiell bis zur maximalen Reduktionstemperatur von 1400 °C an, wodurch der Vorteil einer möglichst hohen Reduktionstemperatur ersichtlich wird. Im Oxidationsschritt beginnt eine signifikante Wasserstoffproduktion ab einer Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 250\text{ °C}$. Mehr als 95 % der Wasserstoffmenge wird bei einer Oxidationstemperatur zwischen 800°C und 1150 °C hergestellt, wodurch der potenzielle Vorteil der Temperaturwechselstrategie gegenüber der isothermen und nah-isothermen Betriebsstrategie deutlich wird.

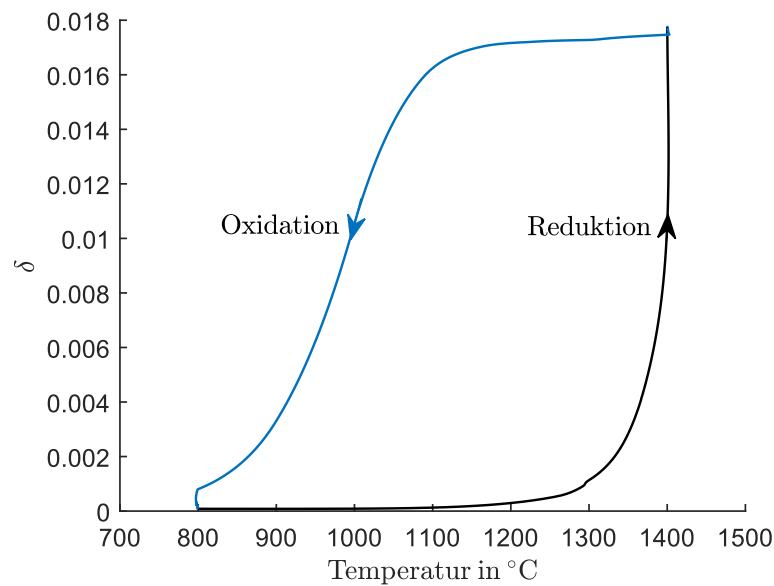


Abbildung 8-4: Nicht-stöchiometrischer Zustand des Absorbers in Abhängigkeit der Temperatur

Isothermer Betrieb – Der charakteristische Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Reduktionsfortschritt δ aus Abbildung 8-4 lässt auf eine geringe Wasserstoffproduktion im nah-isothermen und isothermen Betrieb schließen. Um dennoch das dynamische Systemverhalten im isothermen Betrieb zu charakterisieren, wird im Folgenden ein exemplarischer isothermer Zyklus näher untersucht. In Abbildung 8-5 ist ein isothermer Redox-Zyklus mit einer konstanten Temperatur von $\vartheta_{Ox} = \vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}$ dargestellt. Die Zykluszeit beträgt jeweils vier Minuten für jeden Prozessschritt, wodurch die gesamte Zyklusdauer von insgesamt acht Minuten wesentlich kürzer ist als im vorher dargestellten Temperaturwechselbetrieb.

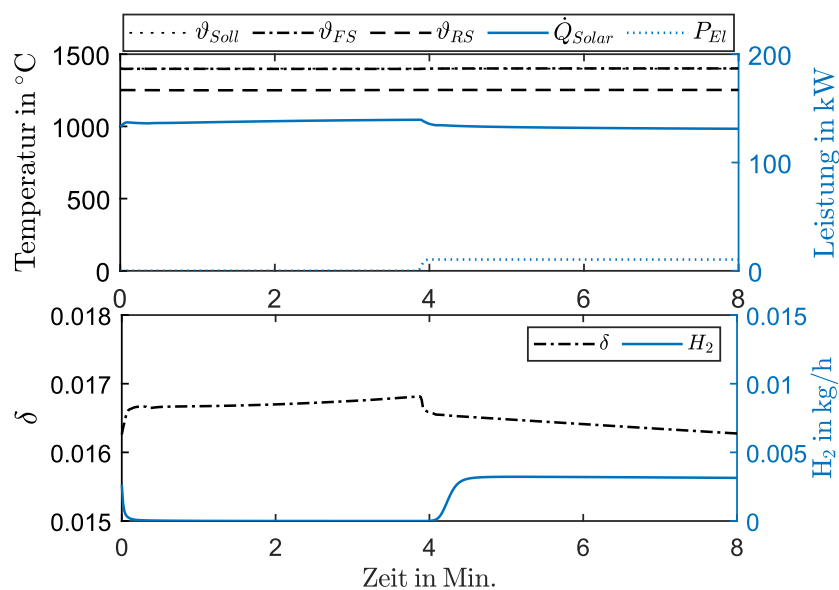


Abbildung 8-5: Dynamisches Systemverhalten des Reaktors im isothermen Betrieb [159]

Die Temperaturen an der Oberfläche und an der Rückseite des Absorbers betragen während des gesamten Zyklus $\vartheta_{FS} = 1400 \text{ °C}$ und $\vartheta_{RS} = 1252 \text{ °C}$, woraus eine durchschnittliche radiale Temperaturdifferenz von Absorber Front- zu Rückseite von 148 °C resultiert. Während der Reduktion in den ersten vier Minuten des Zyklus liegt die benötigte Solarleistung durchschnittlich bei 140 kW , welche annähernd der benötigten Leistung am Ende des Reduktionsschrittes im vorher untersuchten Temperaturwechselbetrieb entspricht, siehe Abbildung 8-3. Im darauffolgenden Oxidationsschritt wird aufgrund des geringeren Wasserdampf-Massenstroms eine geringere durchschnittliche Solarleistung von 131 kW benötigt. Im Vergleich wird im Temperaturwechselbetrieb aufgrund der Temperaturabsenkung nahezu keine Solarleistung während des Oxidationsschrittes benötigt, siehe Abbildung 8-3. Der leichte Abfall der Solarleistung beim Umschalten der Prozessschritte lässt sich auf den exothermen Wasserspaltungsprozess gemäß Gl. 2-3 und der Umschaltung der Fluidströme von Stickstoff und Wasserdampf mit unterschiedlichen Massenflussraten zurückführen. Die aufgenommene elektrische Leistung des Verdampfers während des Oxidationsschrittes liegt konstant bei $10,7 \text{ kW}$.

Bei der Nutzung der isothermen Betriebsstrategie mit kurzen Zykluszeiten wird das Cerium-Oxid weder vollständig reduziert noch oxidiert, wodurch δ während des Zyklus zwischen $0,0162$ und $0,0169$ variiert. Die thermochemische Umwandlungsrate beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Isotherm}(\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 1400 \text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5} \text{ bar}, \theta = 0,1) = 0,4 \text{ %}$, wobei der Oxidationszustand θ hier deutlich geringer ist als im Temperaturwechselbetrieb. Während des gesamten Zyklus $0,21 \text{ g}$ Wasserstoff hergestellt, was lediglich $1,6 \text{ %}$ der maximal erzeugbaren Menge pro Zyklus $H_{2,R,Max}$ für die vorliegende Anlage entspricht. Bei einer vollständigen Oxidation bis zum thermochemischen Gleichgewicht von $\delta_{GG(\vartheta_{Ox}=1400\text{°C})} = 0,0125$ lassen sich mit den isothermen Prozessbedingungen maximal $4,1 \text{ g}$ Wasserstoff pro Zyklus herstellen, woraus eine Oxidationszeit von ca. $1,5$ Stunden und eine geringe Umwandlungsrate von $\bar{x}_{H_2,R,Isotherm}(\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 1400 \text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5} \text{ bar}, \theta = 0,99) = 0,17 \text{ %}$ resultieren würde [159, 160].

Basis-Betriebsfälle – Im Folgenden werden unter Berücksichtigung des dynamischen Systemverhaltens zwei Basis-Betriebsfälle - TWB600 und TWB300 - für die Temperaturwechselstrategie mit unterschiedlichen Temperaturdifferenzen und darauf abgestimmten Zykluszeiten definiert. Der isotherme und nah-isotherme Betrieb werden aufgrund der geringen Wasserstoffproduktion und Umwandlungsraten nicht weiter im Detail betrachtet. In Tabelle 8-1 ist eine Übersicht der Betriebsparameter für den Basisfall TWB600 mit einer großen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = 600 \text{ °C}$ in Spalte 2 und für den Basisfall TWB300 mit einer kleinen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = 300 \text{ °C}$ in Spalte 3

dargestellt. Zusätzlich sind in Spalte 4 die berücksichtigten Bereiche der operativen Steuerparameter für die Sensitivitätsanalyse in Abschnitt 8.4 angegeben.

Tabelle 8-1: Übersicht der Betriebsparameter der Basis-Betriebsfälle und der Parameterbereiche zur Sensitivitätsanalyse der Steuerparameter [159]

Parameter	TWB600	TWB300	Parameterbereich
ϑ_{Red} in °C	1400	1400	1000 bis 1500
ϑ_{Ox} in °C	800	1100	800 bis 1400
\dot{m}_{N_2} in kg/h	100	100	20 bis 200
\dot{m}_{H_2O} in kg/h	15	15	5 bis 100
t_{Red} in min.	20	4	
t_{Ox} in min.	20	4	

Anhand der Betriebsparameter aus Tabelle 8-1 wird zunächst der Reduktionsschritt durchgeführt, daraufhin folgt der Oxidationsschritt wobei zuerst die Massenflussraten und danach die Temperatur entsprechend der Betriebsparameter geändert werden.

Im Basisfall TWB600 soll aufgrund der großen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = 600$ °C und der langen Zykluszeit von 20 Minuten für jeden Prozessschritt ein hoher Reduktionsfortschritt von 62 % und eine nahezu vollständige Oxidation von 95 % erreicht werden, wodurch die Herstellung einer große Menge Wasserstoff pro Zyklus angestrebt wird. Die prozentualen Angaben des Reduktions- und Oxidationsfortschrittes sind jeweils auf die maximal erreichbaren Zustände des Reaktors bei den gegebenen Prozessbedingungen $\delta_{Red,Max}$ und $H_{2,R,Max}$ bezogen, welche anhand Abbildung 8-3 ermittelt wurden. Im Basisfall TWB300 ist aufgrund des thermochemischen Gleichgewichts gemäß Gl. 5-40 bzw. Abbildung 8-2 von einer geringeren Wasserstoffproduktion pro Zyklus auszugehen. Auf der anderen Seite sind die benötigten Aufheiz- und Abkühlzeiten aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 300$ °C wesentlich geringer, wodurch eine Reduktions- und Oxidationszeit von jeweils lediglich vier Minuten ausreicht.

Basisfall TWB600 – In Abbildung 8-6 ist das dynamische Systemverhalten der Anlage für den Basisfall TWB600 im eingeschwungenen Anlagenbetrieb dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Temperaturverläufe und der nicht-stöchiometrischen Zustände entlang der Absorberdicke sind in Anhang D, Abbildung 13-21 dargestellt. Im Reduktionsschritt beträgt die benötigte Solarleistung 362 kW während der Aufheizphase und am Ende des Schrittes 148 kW. Die Temperatur der Absorber-Oberfläche wird zwischen 1400 °C während der Reduktion und 800 °C während der Oxidation geregelt. Die Temperatur an der Absorber-Rückseite variiert zwischen 951 °C und 1181 °C. Der Reduktionsfortschritt δ erreicht ein Maximum von 0,01301 am Ende der Reduktion und ein Minimum von 0,00054 am Ende der Oxidation. Für die gegebenen Prozessbedingungen

resultiert eine Differenz von $\Delta\delta = 0,01247$, mit einem erreichten Reduktionsfortschritt von 95,85 %; während des gesamten Zyklus werden 9,17 g Wasserstoff hergestellt.

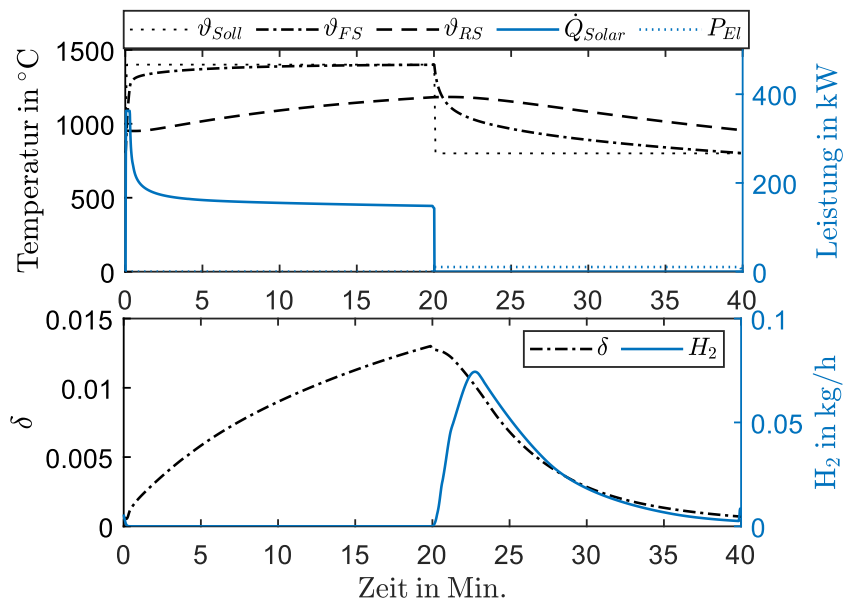


Abbildung 8-6: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB600 im eingeschwungenen Zustand [159]

Basisfall TWB300 – In Abbildung 8-7 ist das dynamische Systemverhalten des Basisfalls TWB300 im eingeschwungenen Zustand der Anlage dargestellt. Die dazugehörigen Temperaturverläufe und der nicht-stöchiometrischen Zustände entlang der Absorberdicke sind in Abbildung 13-22 dargestellt.

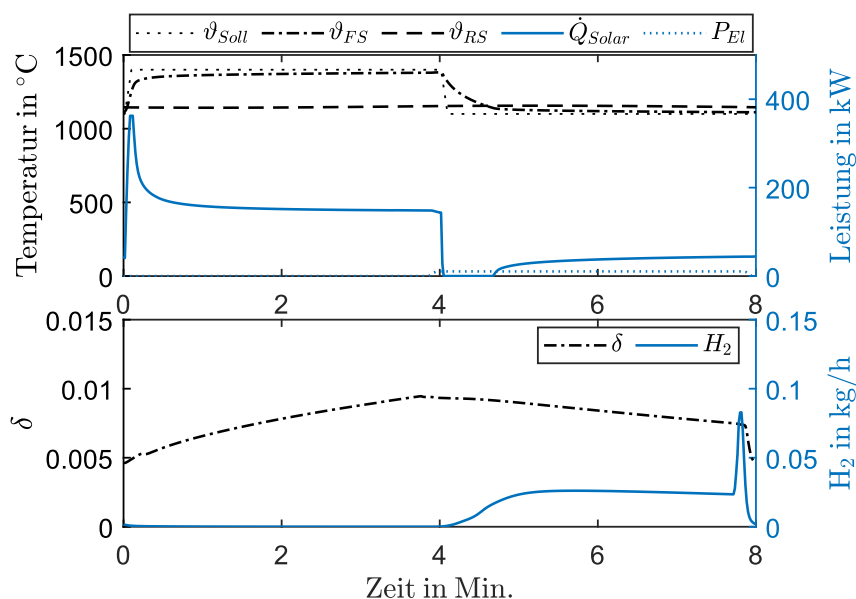


Abbildung 8-7: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB300 im eingeschwungenen Zustand [159]

Die benötigte Solarleistung während der Reduktion variiert ebenfalls zwischen 362 kW und 148 kW. Während des Oxidationsschrittes wird eine Solarleistung zwischen 0 kW und 44 kW benötigt, womit aufgrund der höheren Oxidationstemperatur von 1100 °C durchschnittlich mehr Solarleistung benötigt wird als im Basisfall TWB600. Die Temperatur an der Absorber-Oberfläche variiert zwischen 1390 °C während der Reduktion und 1110 °C während der Oxidation; die Temperatur an der Absorber-Rückseite variiert zeitverzögert auf einem geringeren, annähernd konstanten Niveau, zwischen 1142 °C und 1155 °C. Der nicht-stöchiometrische Koeffizient δ variiert zwischen 0,00945 am Ende der Reduktion und 0,00462 am Ende der Oxidation. Die Differenz während eines Zyklus beträgt $\Delta\delta = 0,00483$, wodurch ein Reduktionsfortschritt von 51,1 % erreicht wird und eine Menge von 1,48 g Wasserstoff pro Zyklus hergestellt wird. Am Ende des Oxidationsschrittes kommt es zu einem kurzzeitigen Anstieg der Wasserstoffproduktion, da der verbleibende Wasserdampf im Reaktor durch die höhere Massenflussrate des bereitgestellten Stickstoffs beim Umschalten des Ventils beschleunigt wird [159].

In Tabelle 8-2 ist eine Übersicht der Ergebnisse der Basisfälle TWB600 in Spalte 2 und TWB300 Spalte 3, sowie die maximal erreichbaren Werte der Anlage im Gleichgewichtszustand bei den gegebenen Prozessbedingungen in Spalte 4 dargestellt.

Tabelle 8-2: Übersicht der Simulationsergebnisse der Basisfälle TWB600, TWB300 und der maximal erreichbaren Werte der Anlage

<i>Parameter</i>	<i>TWB600</i>	<i>TWB300</i>	<i>Maximum</i>
δ_{Red}	0,01301	0,00945	0,01776
δ_{Ox}	0,00054	0,00462	0,00002
$\Delta\delta$	0,01247	0,00483	0,01774
$H_2/\text{Zyklus in g}$	9,17	1,48	13
$H_2/\text{Stunde in g}$	13,78	11,1	-
δ/δ_{Max} in %	95,85	51,1	-
$H_2/H_{2,Max}$ in %	70,54	11,39	-
η_{Anlage} in %	0,59	0,43	-

Im Vergleich wird innerhalb eines Zyklus 9,17 g Wasserstoff im Basisfall TWB600 und 1,48 g Wasserstoff im Basisfall TWB300 hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Zykluszeiten wird im Basisfall TWB600 13,78 g Wasserstoff pro Stunde mit einer Anlageneffizienz von 0,59 % hergestellt. Im Betriebsfall TWB300 wird eine vergleichbare Menge von 11,1 g Wasserstoff pro Stunde mit einer geringeren Anlageneffizienz von 0,43 % hergestellt. Wie zu erwarten ist das dynamische Systemverhalten und die Menge des erzeugten Wasserstoffs stark von den Betriebsbedingungen abhängig. Um den Zusammenhang zwischen den Betriebsbedingungen, dem dynamischen Systemverhalten, der Wasserstoffherzeugung und der Anlageneffizienz zu charakterisieren, werden im

Folgenden die resultierenden Energieflüsse der beiden Basisfälle im Detail untersucht [159].

8.3 Einfluss des Anlagenkonzepts

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Anlagenkonzepts mit der Verwendung der Basisfälle TWB300 und TWB600 untersucht. In den Abschnitten 8.3.1 und 8.3.2 wird das Systemverhalten mit und ohne Nutzung des Wärmerückgewinnungssystems analysiert und miteinander verglichen. In Abschnitt 8.3.3 werden die Wärmeverluste detailliert untersucht und damit zusammenhängende Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung mittels Modifikationen des Reaktordesigns und der verwendeten Materialein ermittelt.

8.3.1 Energiefluss des Reaktors ohne Wärmerückgewinnung

Da der thermochemische Reaktor die technologische Schlüsselkomponente der Anlage darstellt, wird im Folgenden die Zusammensetzung der Energieflüsse für den Reaktor ohne Wärmerückgewinnungssystem untersucht. Die somit gewonnen Erkenntnisse können auf verschiedene Anlagenkonzepte mit vergleichbaren Reaktoren adaptiert werden.

Im oberen Abschnitt von Tabelle 8-3 ist die durchschnittliche Leistung der beiden Basisfälle TWB600 und TWB300 jeweils für den Reduktionsschritt, den Oxidationsschritt und den gesamten Zyklus in Bezug auf die Hauptkategorien der Wärmeflüsse dargestellt. Diese setzen sich zusammen aus den Fehlstrahlungsverlusten $\dot{Q}_{V,Spill}$, der durchschnittlichen Leistung des einströmenden Fluids \dot{Q}_{N_2,H_2O}' als die Summe aus \dot{Q}_{N_2}' und $\dot{Q}_{H_2O(f)}'$, den Abgasverlusten aufgrund des ausströmenden Fluids $\dot{Q}_{V,Abgas}$ als die Summe von \dot{Q}_{N_2/O_2}'' und $\dot{Q}_{H_2O(g)}''$, den Wärmeverlusten aufgrund der Materialoberflächen des Reaktors $\dot{Q}_{V,M,R}$ bestehend aus der reflektierten Solarstrahlung am Quarzfenster $\dot{Q}_{V,Solar,QF}$, den Rückstrahlungsverlusten aufgrund reflektierter Solarstrahlung $\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$ und Wärmestrahlung vom Absorber zur Umgebung $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$ und den gesamten Wärmeverlusten an der Reaktor-Außenhülle aufgrund von Konvektion und Wärmestrahlung, sowie der elektrischen Leistung zur Dampferzeugung P_{El} und zur Stickstoffherstellung $P_{N_2,Prod}$, siehe Abbildung 8-1. Im unteren Abschnitt von Tabelle 8-3 ist die gesamte Energiebilanz der beiden Basisfälle bezogen auf einen Zyklus dargestellt. Die gesamte aufgenommene Energie der Anlage E_{Anlage}' besteht aus der Summe der einströmenden Wärmeenergie der Fluide, der benötigten Solarstrahlung und der aufgenommenen elektrischen Energie. Die abgegebene Energie der Anlage E_{Anlage}'' besteht aus dem Abgasverlust, dem Fehlstrahlungsverlust und dem gesamten Wärmeverlust von den Materialoberflächen zur Umgebung. Die intern gespeicherte Energie E_{intern} resultiert aufgrund der Erwärmung

und Abkühlung von festen Materialien und Fluidströmungen innerhalb des Reaktors aufgrund der zyklischen Temperaturänderung und dem Wärmefluss von endothermen und exothermen Reaktionen. Die nutzbare Energie des erzeugten Wasserstoffs E_{H_2} und die resultierende Anlageneffizienz η_{Anlage} werden anhand Gl. 8-4 berücksichtigt.

Tabelle 8-3: Durchschnittliche Leistungen, Energieflüsse und Effizienzen der Anlage ohne Wärmerückgewinnung für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB300 [159]

	Reduktion	Oxidation	Zyklus	Reduktion	Oxidation	Zyklus
	TWB600			TWB300		
	Durchschnittliche Leistung in kW					
\dot{Q}_{Solar}	186,88	4,84	95,86	176,94	50,77	113,85
$\dot{Q}_{N_2,H_2O'}$	8,85	0,46	4,66	8,79	0,56	4,68
$\dot{Q}_{V,M,R}$	86,09	19,36	52,73	82,96	45,55	64,25
$\dot{Q}_{V,Abgas}$	39,20	19,50	29,35	42,60	19,78	31,19
$\dot{Q}_{V,Spill}$	46,93	1,22	24,08	44,63	12,81	28,72
P_{El}	0,03	11,24	5,64	0,16	11,11	5,64
$P_{N_2,Prod}$	14,85	0,19	7,52	14,68	0,36	7,52
	Energiebilanz in kWh					
$E_{Anlage'}$	70,21	5,58	75,78	13,37	4,19	17,56
$E_{Anlage''}$	62,36	13,42	75,78	12,33	5,23	17,56
E_{intern}	7,85	-7,85	0	1,04	-1,04	0
E_{H_2}			0,292			0,045
	Anlageneffizienz in %					
η_{Anlage}			0,40			0,27

Für den Reaktor ohne Wärmerückgewinnungssystem resultiert eine Anlageneffizienz von 0,40 % für den Basisfall TWB600 und 0,27 % für den Basisfall TWB300. Somit ergibt sich für den Basisfall TWB600 eine durchschnittliche Solarleistung von 95,86 kW und eine produzierte Wasserstoffmenge von 7,14 g pro Zyklus, bzw. 10,71 g pro Stunde. Im Vergleich wird im Basisfall TWB300 aufgrund der höheren Oxidationstemperatur eine höhere durchschnittliche Solarleistung von 113,85 kW benötigt, und eine geringe Wasserstoffmenge von 1,14 g pro Zyklus, bzw. 8,55 g pro Stunde hergestellt.

Die intern gespeicherte Energie E_{intern} während der einzelnen Prozessschritte ist ebenfalls stark von den Betriebsbedingungen abhängig. Im Basisfall TWB600 werden im Reduktionsschritt 7,85 kW, hauptsächlich aufgrund der Erwärmung der festen Materialien und Fluide gespeichert. Im darauffolgenden Oxidationsschritt wird die gespeicherte Energie aufgrund der Temperaturabsenkung hauptsächlich aufgrund der Rückstrahlung des Absorbers und des ausströmenden Fluids wieder freigesetzt. Im Basisfall TWB300 beträgt die interne Energie $\pm 1,04$ kW, die aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ wesentlich geringer ist als im Basisfall TWB600, siehe Tabelle 8-1. Aufgrund des

eingeschwungenen Zustands der Anlage hebt sich die gespeicherte und freigesetzte interne Energie über den gesamten Zyklus gegenseitig auf, es gilt $E_{intern,Zyklus} = 0$ kWh. Die höheren Wärmeverluste des Basisfalls TWB300 werden hauptsächlich aufgrund der Materialoberflächenverluste $\dot{Q}_{V,M,R}$ und des Fehlstrahlungsverlustes $\dot{Q}_{V,spill}$ aufgrund der durchschnittlich höheren Temperatur hervorgerufen, siehe Tabelle 8-5. Im Vergleich beläuft sich die Summe der durchschnittlichen Material- und Fehlstrahlungsverluste im Basisfall TWB600 auf 76,81 kW und im Basisfall TWB300 auf 92,97 kW. In beiden Basisfällen wird eine vergleichbare Energiemenge durch das austretende Abgas zur Umgebung $\dot{Q}_{V,Abgas}$ abtransportiert. Im Basisfall TWB600 betragen die durchschnittlichen Abgasverluste 29,35 kW, wodurch ein prozentualer Anteil von 28,92 % in Bezug auf die gesamte Leistung zur Wärmeerzeugung ($\dot{Q}_{Solar} + P_{El}$) verloren geht. Der Abgasverlust im Basisfall TWB300 ist durchschnittlich mit 31,19 kW etwas höher, der prozentuale Anteil ist mit 26,10 % aufgrund des höheren Energiebedarfs etwas geringer. Aufgrund der identischen Massenflussraten ist die durchschnittlich benötigte elektrische Leistung zur Dampferzeugung P_{El} und zur Stickstoffproduktion $P_{N_2,Prod}$ in beiden Basisfällen identisch. Die elektrische Leistung des Verdampfers beträgt jeweils 5,64 kW und macht einen geringen prozentualen Anteil von 4,72 % bzw. 5,55 % in Bezug auf die insgesamt benötigte Wärmeenergie der Anlage aus. Die durchschnittlich benötigte Leistung zur Stickstoffproduktion beträgt 7,52 kW und macht einen prozentualen Anteil von 6,98 % bzw. 5,92 % am Gesamtenergiebedarf der Anlage ($\dot{Q}_{Solar} + P_{El} + P_{N_2,Prod}$) aus [159].

8.3.2 Energiefluss der Anlage mit Wärmerückgewinnung

Im Folgenden wird der Energiefluss der gesamten Anlage mit Berücksichtigung des Wärmerückgewinnungssystems analysiert. In Tabelle 8-4 ist die durchschnittliche Leistung, die Energiebilanz und die Anlageneffizienz anhand der definierten Energieflüsse aus Abbildung 8-1 dargestellt. Darüber hinaus werden die Materialoberflächenverluste sämtlicher Systemkomponenten $\dot{Q}_{V,M,Komp}$ aus der Summe von $\dot{Q}_{V,M,R}$ und den Wärmeverlusten an den Außenhüllen der Wärmeaustauscher $\dot{Q}_{Konv,WRG_{H_2O(g,f)}}$, $\dot{Q}_{Konv,WRG_{H_2O(g)}}$ und $\dot{Q}_{Konv,WRG_{N_2}}$ berücksichtigt. Im unteren Abschnitt ist zusätzlich die Effektivität der Wärmetauscher ε gemäß Gl. 5-60 dargestellt.

Mit der Nutzung des Wärmerückgewinnungssystems kann die Anlageneffizienz im Basisfall TWB600 von 0,40 % auf 0,59 % und im Basisfall TWB300 von 0,27 % auf 0,43 % gesteigert werden. In beiden Fällen wird eine größere Menge Wasserstoff pro Zyklus hergestellt, während sich der benötigte Energiebedarf verringert, wodurch der potenzielle Vorteil eines Wärmerückgewinnungssystems deutlich wird.

Tabelle 8-4: Durchschnittliche Leistungen, Energieflüsse und Effizienzen der Anlage mit Wärmerückgewinnung für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB300 [159]

	Reduktion	Oxidation	Zyklus	Reduktion	Oxidation	Zyklus
	TWB600			TWB300		
	Durchschnittliche Leistung in kW					
\dot{Q}_{Solar}	158,34	1,26	79,80	146,88	33,18	90,03
$\dot{Q}_{N_2, H_2O'}$	9,04	0,46	4,75	8,94	0,56	4,75
$\dot{Q}_{V, M, Komp}$	87,93	25,18	56,55	78,12	47,61	62,87
$\dot{Q}_{V, Abgas}$	14,28	11,63	12,96	15,27	11,01	13,14
$\dot{Q}_{V, Spill}$	40,28	0,32	20,30	39,19	8,85	24,02
P_{El}	0,03	10,50	5,26	0,14	10,35	5,25
$P_{N_2, Prod}$	14,85	0,19	7,52	14,68	0,36	7,52
	Energiebilanz in kWh					
$E_{Anlage'}$	60,75	4,14	64,89	11,38	2,96	14,34
$E_{Anlage''}$	52,45	12,44	64,89	9,82	4,52	14,34
E_{intern}	8,31	-8,3	0	1,56	-1,56	0
E_{H_2}			0,361			0,059
	Anlageneffizienz in %					
η_{Anlage}			0,59			0,43
	Effektivität des Wärmerückgewinnungssystems in %					
$\eta_{WRG_{H_2O(g,f)}}$	2,65	32,53	32,13	2,71	45,58	36,07
$\eta_{WRG_{H_2O(g)}}$	11,87	76,09	75,01	12,72	84,08	77,90
$\eta_{WRG_{N_2}}$	76,85	78,92	77,84	76,20	78,89	77,04

Im Basisfall TWB600 verringert sich der gesamte Energiebedarf der Anlage von 75,78 kWh auf 64,89 kWh (-14,37 %) während die produzierte Wasserstoffmenge von 7,14 g auf 9,17 g (+28,43 %) pro Zyklus steigt. Analog wird im Basisfall TWB300 der Energiebedarf von 17,56 kWh auf 14,34 kWh (-18,34 %) verringert, während die produzierte Wasserstoffmenge von 1,14 g auf 1,48 g (+29,82 %) pro Zyklus steigt.

Mit einer durchschnittlich benötigten Leistung von 90,03 kW pro Zyklus ist der Basisfall TWB300 weiterhin deutlich energieintensiver als der Basisfall TWB600, welcher eine durchschnittliche Leistung von 79,80 kW pro Zyklus benötigt. Die maßgeblichen Wärmeverluste $\dot{Q}_{V, M, Komp}$ und $\dot{Q}_{V, Spill}$ sind aufgrund der niedrigeren durchschnittlichen Temperatur im Basisfall TWB600 mit 76,85 kW geringer als im Basisfall TWB300 mit 86,89 kW.

Aufgrund des signifikanten Einflusses der Wärmerückgewinnung auf das dynamische Systemverhalten wird die Effektivität der einzelnen Wärmeaustauscher näher untersucht. Im Basisfall TWB600 liegt die durchschnittliche Effektivität ε des gesamten Wärmerückgewinnungssystems bei 61,66 %, wodurch der Abgasverlust $\dot{Q}_{V, Abgas}$ von 29,35 kW auf 12,96 kW (-55,84 %) und die durchschnittlich benötigte Solarleistung \dot{Q}_{Solar} von 95,86 kW auf 79,80 kW (-16,75 %) verringert wird. Der Wasser-Vorwärmer

$WRG_{H_2O(g,f)}$ wird mit einer geringen Effektivität von 32,13 % betrieben, womit die durchschnittliche elektrische Leistung des Verdampfers P_{El} lediglich geringfügig von 5,64 kW auf 5,26 kW (-6,74 %) verringert wird. Im Basisfall TWB300 ist die durchschnittliche Effektivität des gesamten Wärmerückgewinnungssystems mit 63,67 % etwas höher, wodurch der Abgasverlust von 31,19 kW auf 13,14 kW (-57,87 %) und die durchschnittlich benötigte Solarleistung von 113,85 kW auf 90,03 kW (-20,92 %) verringert werden kann. Durch die Vorwärmung des Wassers wird die durchschnittliche elektrische Leistung des Verdampfers geringfügig von 5,64 kW auf 5,25 kW (-6,91 %) verringert.

Im Vergleich kann mit der Nutzung des Wärmerückgewinnungssystems der Abgasverlust in einer Größenordnung von 55,84 % bis 57,87 % verringert werden. Im Basisfall TWB300 wird das Wärmerückgewinnungssystem aufgrund der höheren Energieeinsparung (20,92 % | 16,75 %) und der geringfügig höheren Steigerung der Wasserstoffmenge (29,82 % | 28,43 %) etwas effektiver genutzt als im Basisfall TWB600 [159].

Zusammensetzung der Energieflüsse – In Abbildung 8-8 und Abbildung 8-9 ist eine Übersicht der zusammengesetzten Energieflüsse der gesamten Anlage mit Wärmerückgewinnung für beide Basisfälle dargestellt. Dabei ist Q_{WRG} die zurückgewonnene Wärmeenergie des gesamten Wärmerückgewinnungssystems und $Q_{F,R''}$ die Wärmeenergie des ausströmenden Fluids des Reaktors, als die Summe von $Q_{N_2/O_2,R''}$ und $Q_{H_2O/H_2,R''}$.

Obwohl die relative Zusammensetzung der Energieflüsse für beide Basisfälle eine vergleichbare Charakteristik aufweist, ist der Energiebedarf pro Zyklus aufgrund der unterschiedlichen Zykluszeiten und Temperaturniveaus stark unterschiedlich. Im Basisfall TWB600 beträgt der gesamte Energiebedarf 64,89 kWh pro Zyklus, was ca. der 4,5-fachen Menge des Energiebedarfes des Basisfalls TWB300 mit einem Energiebedarf von 14,34 kWh pro Zyklus entspricht. Dieser signifikante Unterschied wird hauptsächlich durch die längere Zykluszeit im Basisfall TWB600 hervorgerufen, die zum Aufheizen und Abkühlen des Absorbers benötigt wird. Besonders deutlich werden die Unterschiede beim Vergleich der dominierenden Wärmeverluste: Im Basisfall TWB300 betragen die Materialoberflächenverluste der gesamten Anlage 8,58 kWh, der Fehlstrahlungsverlust 3,00 kWh und die Abgasverluste 1,75 kWh. Im Basisfall TWB600 beträgt der Wärmeverlust aufgrund der Materialien 37,70 kWh, der Fehlstrahlungsverlust 13,52 kWh und der Abgasverlust 8,64 kWh, wodurch die gesamte Energiemenge der Verluste deutlich höher ist als im Basisfall TWB300.

Die benötigte elektrische Energie ist im Vergleich zu der benötigten Solarenergie gering, jedoch ebenfalls für beide Basisfälle unterschiedlich. Somit wird im Basisfall TWB300 eine elektrische Energie E_{El} von 0,702 kWh zur Dampferzeugung und eine Energie

$E_{N_2,Prod}$ von 1,002 kWh zur Stickstoffproduktion benötigt, während im Basisfall TWB600 Energiemengen von 3,51 kWh zur Dampferzeugung und 5,01 kWh zur Stickstoffproduktion benötigt werden. Die Wärmeenergie des ausströmenden Wasserstoffs $Q_{H_2(g)''}$ beträgt in beiden Fällen weniger als 0,01 kWh, die nutzbare Energie E_{H_2} beträgt 0,361 kWh im Basisfall TWB600 und 0,059 kWh im Basisfall TWB300 [159].

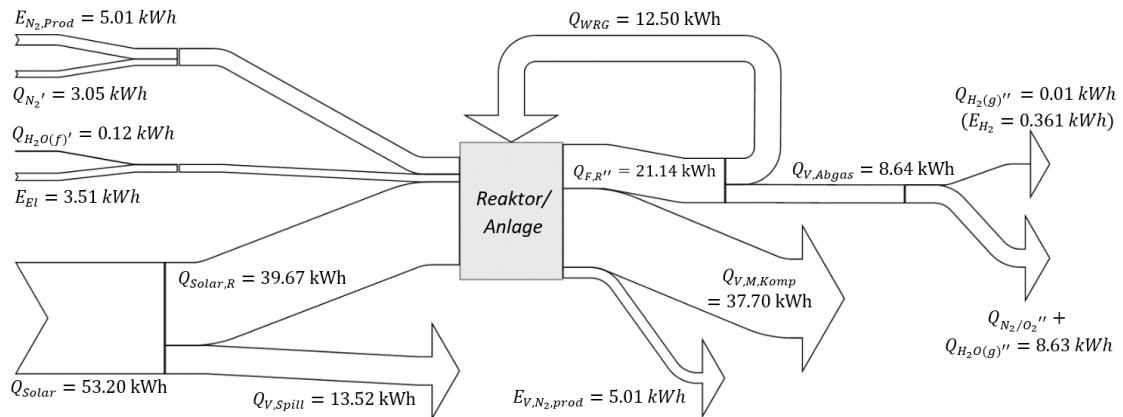


Abbildung 8-8: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB600 [159]

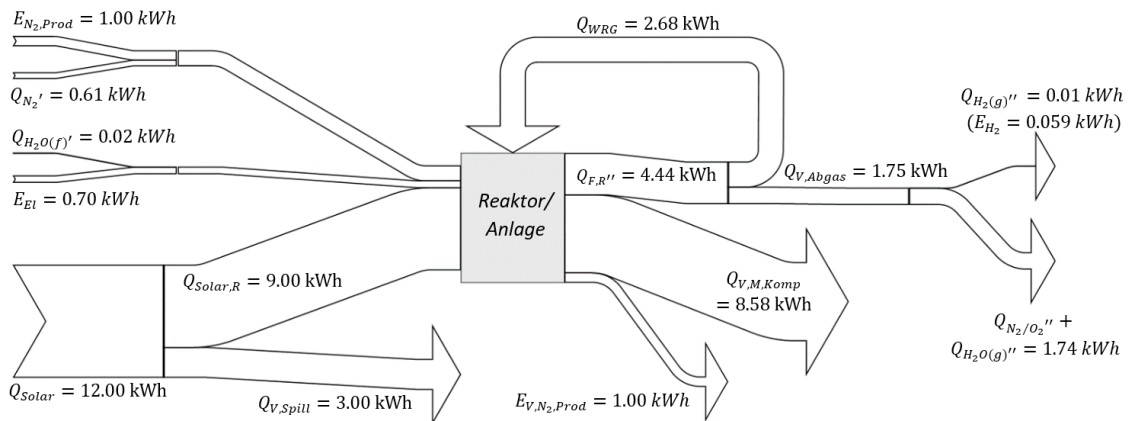


Abbildung 8-9: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB300 [159]

8.3.3 Wärmeverluste der Anlage mit Wärmerückgewinnung

Aufgrund des signifikanten Anteils der Wärmeverluste am Gesamtenergiebedarf der Anlage, wird dieser Aspekt im Folgenden näher untersucht. In Tabelle 8-5 ist die durchschnittliche Leistung der Energieverluste der gesamten Anlage mit einer detaillierten Betrachtung der einzelnen Komponenten sowie mehreren Baugruppen des Reaktors

dargestellt. Die gesamten Energieverluste der Anlage $\dot{Q}_{V,Anlage}$ setzen sich zusammen aus den Abgasverlusten $\dot{Q}_{V,Abgas}$, den Materialoberflächenverlusten sämtlicher Anlagenkomponenten $\dot{Q}_{V,M,Komp}$ und dem Fehlstrahlungsverlust $\dot{Q}_{V,Spill}$. Die Wärmeverluste an der Außenhülle des Reaktors werden separat für die isolierte Außenhülle $\dot{Q}_{V,Konv,RH}$ und den nicht isolierten Einlassbereich $\dot{Q}_{V,Konv,EB}$ und $\dot{Q}_{V,Rad,EB}$ betrachtet.

Tabelle 8-5: Detaillierte Zusammensetzung der Wärmeverluste von Reaktor, Wärmerückgewinnungssystem, Heliostatenfeld und Fluidströmungen beider Basisfälle [159]

Energieflüsse	Reduktion			Oxidation			Zyklus		
	TWB600			TWB300					
	Verluste des ausströmenden Fluids in kW								
$\dot{Q}_{N_2/O_2''}$	14,16	0,05	7,10	14,71	0,24	7,47			
$\dot{Q}_{H_2O(g)''}$	0,12	11,59	5,85	0,56	10,77	5,67			
$\Sigma = \dot{Q}_{V,Abgas}$	14,28	11,63	12,96	15,27	11,01	13,14			
	Verluste an den Außenhüllen in kW								
$\dot{Q}_{V,Solar,QF}$	8,21	0,07	4,14	7,98	1,80	4,89			
$\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$	62,26	16,47	39,37	59,29	33,98	46,64			
$\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$	7,40	0,06	3,73	0,72	1,63	1,17			
$\dot{Q}_{V,Rad,QF}$	4,72	3,38	4,05	4,64	4,73	4,68			
$\dot{Q}_{V,Konv,QF}$	0,98	0,81	0,90	0,98	0,99	0,98			
$\dot{Q}_{V,Konv,RH}$	0,80	0,81	0,80	0,66	0,67	0,66			
$\dot{Q}_{V,Rad,EB}$	0,42	0,31	0,36	0,42	0,40	0,41			
$\dot{Q}_{V,Konv,EB}$	0,16	0,15	0,15	0,17	0,17	0,17			
$\dot{Q}_{V,Konv,FL}$	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05			
$\dot{Q}_{H_2O,WK}$	1,17	1,24	1,20	1,26	1,26	1,26			
	Verluste des Wärmerückgewinnungssystems in kW								
$\dot{Q}_{V,Konv,WRGH_2O(g,f)}$	0,26	0,31	0,29	0,33	0,33	0,33			
$\dot{Q}_{V,Konv,WRGH_2O(g)}$	0,35	0,36	0,36	0,39	0,39	0,39			
$\dot{Q}_{V,Konv,WRGN_2}$	1,16	1,16	1,16	1,23	1,23	1,23			
$\Sigma = \dot{Q}_{V,M,Komp}$	87,93	25,18	56,55	78,12	47,61	62,87			
	Verluste des Heliostatenfeldes in kW								
$\dot{Q}_{V,Spill}$	40,28	0,32	20,30	39,19	8,85	24,02			
	Gesamte Wärmeverluste der Anlage in kW								
$\dot{Q}_{V,Anlage}$	142,48	37,13	89,81	132,58	67,48	100,03			
	Gesamte Wärmeverluste der Anlage in %								
$\dot{Q}_{V,Abgas}$	10,02	31,33	14,43	11,52	16,32	13,14			
$\dot{Q}_{V,M,Komp}$	61,71	67,80	62,97	58,92	70,56	62,85			
$\dot{Q}_{V,Spill}$	28,27	0,86	22,60	29,56	13,12	24,01			

Im Vergleich der beiden Basisfälle sind die Wärmeverluste der Anlage $\dot{Q}_{V,Anlage}$ im Basisfall TWB300 mit einer durchschnittlichen Verlustleistung von 100,03 kW höher als im Basisfall TWB600 mit einer durchschnittlichen Verlustleistung von 89,81 kW. In beiden Fällen wird ein Großteil der Wärmeverluste durch die Materialoberflächenverluste

$\dot{Q}_{V,M,Komp}$ in einem Bereich zwischen 56,55 kW und 62,87 kW hervorgerufen, welche jeweils einen Anteil von ca. 63 % zu den gesamten Wärmeverlusten der Anlage beitragen. Ein Großteil der Materialoberflächenverluste wird vom Reaktor verursacht. Diese betragen 54,75 kW (60,96 %) im Basisfall TWB600 und 60,92 kW (60,73 %) im Basisfall TWB300. Die Fehlstrahlungsverluste liegen in einem Bereich zwischen 20,30 kW (22,60 %) und 24,02 kW (24,01 %) pro Zyklus. Die Abgasverluste liegen in einem deutlich geringeren Bereich zwischen 12,96 kW (14,43 %) und 13,14 kW (13,14 %).

Ein Großteil der Wärmeverluste wird durch die Rückstrahlungsverluste $\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$ und $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$ von der Absorber-Oberfläche zur Umgebung mit einem Gesamtanteil von ca. 48 % in Bezug auf die gesamten Wärmeverluste der Anlage hervorgerufen. Dieser hohe Anteil lässt sich auf die hohe Temperatur, den hohen Transmissionsgrad des Quarzglas und die geometrischen Verhältnisse des Absorbers und des Quarzfensters zurückführen. Obwohl die Rückstrahlungsverluste der reflektierten Solarstrahlung und der Wärmestrahlung des Absorbers denselben geometrischen Gegebenheiten und Materialeigenschaften unterliegen, lassen sich signifikante Unterschiede feststellen. Im Basisfall TWB600 beträgt der durchschnittliche Wärmeverlust aufgrund der gesamten Rückstrahlung des Absorbers 43,09 kW (47,98 %), wobei die emittierte Wärmestrahlung einen Großteil von 39,37 kW (43,83 %) und die reflektierte Solarstrahlung lediglich einen kleinen Anteil von 3,73 kW (4,15 %) ausmacht. Im Basisfall TWB300 treten höhere Rückstrahlungsverluste von durchschnittlich 47,80 kW (47,79 %) auf, die anteilig aus 46,64 kW (46,62 %) emittierter Wärmestrahlung und lediglich 1,17 kW (1,17 %) reflektierter Solarstrahlung bestehen. Die reflektierte Solarstrahlung an der Außenseite des Quarzfensters $\dot{Q}_{V,Solar,QF}$ beträgt einen geringeren Anteil von 4,14 kW (4,61 %) im Basisfall TWB600 und 4,89 kW (4,89 %) im Basisfall TWB300.

Aufgrund der hohen Temperatur des Quarzfensters treten an dessen Außenhülle Wärmeverluste aufgrund von Konvektion und Wärmestrahlung in einem Bereich zwischen 4,95 kW (5,51 %) im Basisfall TWB600 und 5,67 kW (5,67 %) für den Basisfall TWB300 auf. Die Wärmeverluste der restlichen Außenhülle, bestehend aus dem Einlassbereich, der isolierten Außenhülle und dem Flansch, sind aufgrund der geringeren Temperatur durch die Nutzung hochqualitativen Dämmmaterialien und des verwendeten Flanschstrahlenschutzes deutlich geringer. Diese liegen in einem Bereich von 1,37 kW (1,52 %) im Basisfall TWB600 und 1,29 kW (1,29 %) im Basisfall TWB300.

Die Wärmeverluste an den Außenhüllen der Wärmeaustauscher liegen im Basisfall TWB600 bei 1,80 kW (2,01 %) und im Basisfall TWB300 bei 1,95 kW (1,95 %), und machen somit ebenfalls einen geringen Anteil der gesamten Wärmeverluste aus.

Die Wärmeverluste des ausströmenden Wassers aus dem Flanschkühlungssystem sind während des gesamten Zyklus nahezu konstant und liegen in einem Bereich von 1,20 kW (1,34 %) und 1,26 kW (1,26 %).

Zusammengefasst werden 61 % der gesamten Wärmeverluste der Anlage durch den Reaktor verursacht, wobei ein Großteil der Verluste am Quarzfenster auftreten. Diese werden zum einen indirekt aufgrund der thermischen und solaren Rückstrahlung von der Absorber-Oberfläche ($\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$, $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$), und zum anderen direkt aufgrund der reflektierten Solarstrahlung ($\dot{Q}_{V,Solar,QF}$), der Wärmestrahlung ($\dot{Q}_{V,Rad,QF}$) oder durch natürliche Konvektion ($\dot{Q}_{V,Konv,QF}$) an der Außenseite des Fensters hervorgerufen [159].

Effizienzsteigerung durch Konzeptanpassungen und Materialmodifikationen – Die Wärmeverluste der Anlage wirken sich maßgeblich auf die Effizienz aus. Diese können perspektivisch durch geeignete Anpassungen des Anlagenkonzepts und Materialmodifikationen verringert werden. Anhand der detaillierten Quantifizierung der Wärmeverluste in Tabelle 8-5 wird im Folgenden die potenzielle Effizienzsteigerung durch die Verringerung von Wärmeverlusten untersucht. In Abbildung 8-10 ist die absolute und relative Änderung der Anlageneffizienz in Abhängigkeit der relativen Änderung der Abgasverluste, der Rückstrahlungsverluste des Absorbers, der reflektierten Solarstrahlung des Quarzfensters, der Wärmeverluste der Reaktor-Außenhülle und der Fehlstrahlungsverluste dargestellt. Die absoluten Werte der Anlageneffizienz sind an der linken Y-Achse und die relative Änderung ist an der rechten Y-Achse aufgetragen. Die Referenzwerte der beiden Basisfälle für das zugrundeliegende Anlagenkonzept werden durch die ermittelten Anlageneffizienzen aus Tabelle 8-4, bzw. dem Schnittpunkt der Kurven bei einer relativen Änderung von jeweils 0 % repräsentiert. Ausgehend vom Referenzwert wird die relative Änderung der Wärmeverluste separat in einem Bereich von -100 % bis +50 % variiert. Somit entspricht die relative Änderung von -100 % einer theoretischen vollständigen Eliminierung der jeweiligen Wärmeverluste. Ein Wert von +50 % repräsentiert eine Steigerung der jeweiligen Wärmeverluste um 50 % in Bezug auf die Referenzwerte.

Wie erwartet haben die Rückstrahlungsverluste des Absorbers ($\dot{Q}_{V,Rad,Abs} + \dot{Q}_{V,Solar,Abs}$) den größten Einfluss auf die theoretische Effizienzsteigerung. Im Basisfall TWB600 kann die Anlageneffizienz bei einer vollständigen Eliminierung der Rückstrahlungsverluste auf bis zu 1,10 % (mit einer relativen Änderung von +87,10 %) gesteigert werden, im Basisfall TWB300 liegt die maximale erreichbare Anlageneffizienz bei 0,80 % (+86,94 %).

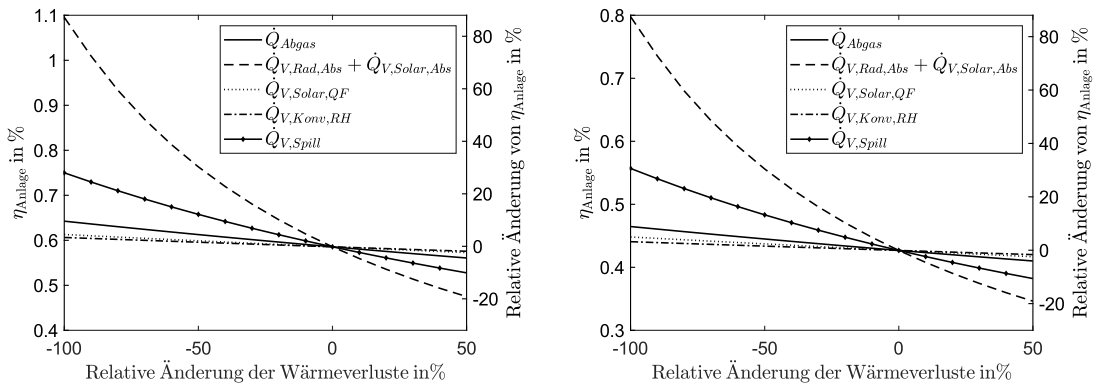


Abbildung 8-10: Sensitivitätsanalyse der potenziellen Effizienzsteigerung durch die Variation der spezifischen Wärmeverluste der gesamten Anlage für den Basisfall TWB600 (links) und den Basisfall TWB300 (rechts) [159]

Darauf folgt der Einfluss der Fehlstrahlungsverluste $\dot{Q}_{V,\text{spill}}$ mit einem Effizienzsteigerungspotenzial von bis zu 0,75 % (+28,09 %) für den Basisfall TWB600 und 0,56 % (+30,49 %) für den Basisfall TWB300. Die Verwendung eines idealen Wärmerückgewinnungssystems mit einer Effektivität von 100 % führt lediglich zu einer geringfügigen Effizienzsteigerung von bis zu 0,64 % (+9,73 %) für den Basisfall TWB600 und bis zu 0,46 % (+8,89 %) für den Basisfall TWB300. Mit der Verwendung eines zu 100 % transmittierenden Quarzfensters kann die Anlageneffizienz theoretisch auf bis zu 0,61 % (+4,68 %) im Basisfall TWB600 und bis zu 0,45 % (+5,00 %) im Basisfall TWB300 gesteigert werden. Mit einer ideal isolierten Außenhülle des Reaktors lässt sich eine marginale Verbesserung der Anlageneffizienz von bis zu 0,61 % (+3,55 %) im Basisfall TWB600 und bis zu 0,44 % (+3,25 %) im Basisfall TWB300 erzielen.

Technisch bedingt können die Wärmeverluste in der Praxis nicht vollständig eliminiert werden. Jedoch ist eine signifikante Verringerung durch verschiedene Ansätze realistisch, welche größtenteils aktuelle Forschungsthemen darstellen. Im Hinblick auf den größten Anteil der Wärmeverluste aufgrund der Rückstrahlung des Absorbers bestehen verschiedene Möglichkeiten, wie z.B. die Nutzung eines kleineren Quarzfensters in Kombination mit einem Sekundärkonzentrator [24, 118], eine intelligente Fensterbeschichtung mit selektiven optischen Eigenschaften [161, 162], eine verbesserte Geometrie des Reaktors [24], eine verbesserte Materialstruktur des Absorbers [69], oder einer mechanisch verfahrenbaren Fensterabdeckung [163]. Mit der Verwendung einer Fensterabdeckung während Bestrahlungspausen im Oxidationsschritt können unter Verwendung des Temperaturwechselbetriebs theoretisch bis zu ca. 25 % der Wärmeverluste des Reaktors eingespart werden [159].

8.4 Einfluss operativer Betriebsparameter

Die Ergebnisse der untersuchten Basisfälle aus Kapitel 8.3 lassen darauf schließen, dass das dynamische Systemverhalten und die damit verbundene Anlageneffizienz stark von den operativen Betriebsparametern abhängig ist. Im Folgenden wird der Einfluss von Steuerparametern durch die Variation der Temperatur und der Massenflüsse näher untersucht. Aufgrund der verbauten Materialien des Reaktors beträgt die maximale Temperatur an der Absorber-Oberfläche im praktischen Betrieb 1400 °C. Bei der folgenden Untersuchung wird die Temperatur in einem erweiterten Bereich von bis zu 1500 °C variiert, um die perspektivische Effizienzsteigerung bei erhöhter Reduktionstemperatur zu quantifizieren, die aus Abbildung 8-4 und den Ergebnissen aus [44, 86] hervorgeht. Darüber hinaus werden die Massenflussraten für Stickstoff in einem Bereich von 20 kg/h bis 200 kg/h und für Wasserdampf von 5 kg/h bis 25 kg/h variiert, womit der gesamte Bereich der umsetzbaren Massenflussraten der Pilotanlage berücksichtigt wird.

Einfluss der Absorber-Temperatur auf die Wärmeverluste des Reaktors – An den Ergebnissen aus Tabelle 8-5 wird deutlich, dass der Reaktor einen Großteil der gesamten Wärmeverluste verursacht, welche darüber hinaus stark von den Prozessbedingungen abhängig sind. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Betriebstemperatur und den Wärmeverlusten des Reaktors untersucht. Dazu wird die Absorber-Temperatur ϑ_{FS} in einem Bereich von 800 °C bis 1500 °C variiert und die resultierenden Wärmeverluste des Reaktors im Gleichgewichtszustand nach einer Betriebsdauer von zwei Stunden bei einem konstanten Stickstoff Massenstrom von 100 kg/h ermittelt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 8-11 in 100 °C Schritten dargestellt. Die prozentuale Zusammensetzung der berücksichtigten Wärmeverluste wird durch die einzelnen Balkenabschnitte dargestellt, die Zahlen über den Balken geben jeweils die absoluten Werte der Wärmeverluste des Reaktors $\dot{Q}_{V,M,R}$ an, wobei die Fehlstrahlungsverluste und die Abgasverluste nicht berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung der absoluten Wärmeverluste ist ergänzend in Anhang D, Abbildung 13-28 dargestellt.

Die Wärmeverluste des Reaktors steigen ausgehend von einer durchschnittlichen Verlustleistung von 16 kW bei einer Temperatur von 800 °C kontinuierlich bis auf 114 kW bei einer Betriebstemperatur von 1500 °C an. Der relative Anstieg der gesamten Wärmeverluste aufgrund der Temperaturerhöhung beträgt durchschnittlich ca. 30 % je 100 °C Temperatursteigerung, wodurch u.a. der höhere Energiebedarf des Basisfalls TWB300 erklärt werden kann, siehe Tabelle 8-3 und Tabelle 8-4.

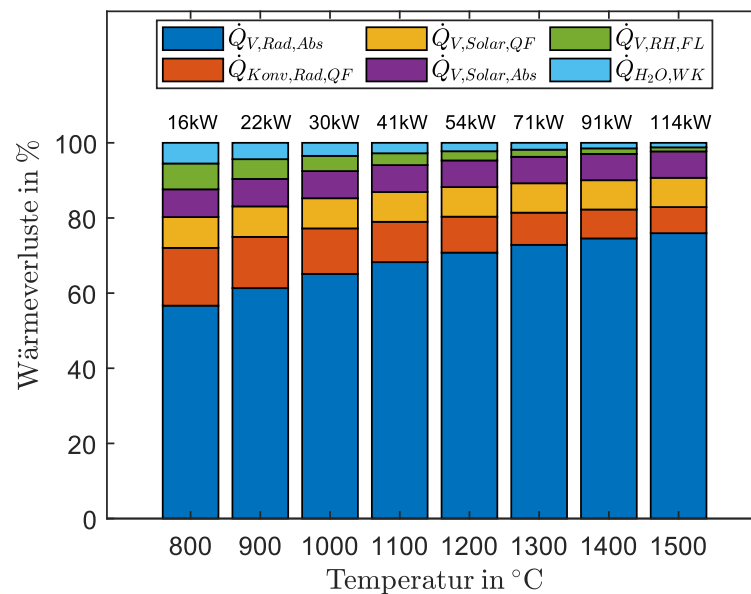


Abbildung 8-11: Zusammensetzung der relativen Wärmeverluste des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur im thermischen Gleichgewicht [159]

Der Energieverlust aufgrund der thermischen Rückstrahlung der Absorber-Oberfläche $\dot{Q}_{V,Rad,Abs}$ steigt aufgrund der Temperaturabhängigkeit signifikant von 8,92 kW (56,67 %) bei 800 °C bis auf 86,78 kW (75,93 %) bei 1500 °C an, und macht somit über den gesamten Temperaturbereich einen Großteil der gesamten Wärmeverluste des Reaktors aus. Der Wärmeverlust aufgrund der reflektierten Solarstrahlung an der Absorber-Oberfläche $\dot{Q}_{V,Solar,Abs}$ ist wesentlich geringer und steigt mit der Temperatur von 1,16 kW (7,38 %) bei 800 °C bis zu 8,03 kW (7,03 %) bei 1500 °C an. Dabei ist der prozentuale Anteil der reflektierten Solarstrahlung nahezu identisch, da die reflektierte Solarstrahlung lediglich von der Geometrie und den Materialeigenschaften des Reaktors abhängig ist. Bei allen weiteren berücksichtigten Wärmeverlusten steigen die absoluten Werte mit der Erhöhung der Temperatur an, während sich die relativen Werte aufgrund des signifikanten Einflusses der Wärmerückstrahlung verringern.

Die Wärmeverluste aufgrund der reflektierten Solarstrahlung am Quarzfenster $\dot{Q}_{V,Solar,QF}$ steigen analog zur Menge der eintreffenden Solarstrahlung und liegen zwischen 1,84 kW (11,6 %) und 6,75 kW (7,8 %). Die Temperatur des Quarzfensters unterliegt aufgrund der eintreffenden Solarstrahlung und der Rückstrahlung des Absorbers hohen Temperaturschwankungen. Somit liegen die Wärmeverluste aufgrund von Wärmestrahlung und Konvektion an der Außenseite des Fensters $\dot{Q}_{V,Konv,Rad,QF}$ in einem Bereich zwischen 2,42 kW (15,37 %) und 7,95 kW (6,95 %), wobei der maßgebliche Anteil von der Wärmestrahlung $\dot{Q}_{V,Rad,QF}$ in einem Bereich zwischen 1,84 kW (11,6 %) und 6,75 kW (5,91 %) verursacht wird. Die Wärmeverluste an der isolierten Reaktor-Außenhülle und

des Flansches $\dot{Q}_{V,RH,FL}$ variieren in einem geringen Bereich zwischen 1,08 kW (6,88 %) bei und 1,25 kW (1,09 %). Der Wärmeverlust des ausströmenden Kühlwassers aus dem Flansch Kühlsystem ist sehr gering und beträgt zwischen 0,87 kW (5,50 %) bei 800 °C und 1,37 kW (1,2 %) bei 1500 °C. Aufgrund der hochisolierenden Materialschicht zwischen dem Reaktor Innenraum und dem Flansch, ist die Wärmeenergie und die Temperatur des ausströmenden Wassers während des gesamten Prozesses nahezu konstant und kann somit ohne Einschränkung zur Vorwärmung des Wassers vor dem Dampferzeuger genutzt werden. Zusammengefasst werden innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs 87,62 % bis 97,70 % der Materialoberflächenverluste des Reaktors direkt oder indirekt am Quarzfenster verursacht [159].

Einfluss der Temperatur und Massenflussraten auf den Energiebedarf und die Wasserstoffherzeugung – Die vorherigen Ergebnisse lassen auf einen starken Einfluss

der Absorber-Temperatur und der Massenflussraten auf die benötigte Energie, den erreichbaren nicht-stöchiometrischen Zustand und die erzeugbare Wasserstoffmenge schließen. Ausgehend von den beiden definierte Basisfällen wird das Verhalten beider Prozessschritte durch die Variation der Temperatur in einem Bereich von 800 °C bis 1500 °C, sowie der Masseflussrate für Stickstoff zwischen 20 kg/h bis 200 kg/h und für Wasserdampf zwischen 5 kg/h und 25 kg/h näher untersucht. Dabei werden die Prozessbedingungen der Reduktion und Oxidation separat nach einem vorangegangenen Prozessschritt mit den Basis-Prozessbedingungen durchgeführt, siehe Tabelle 8-1.

Im Basisfall TWB600 wird somit die Oxidation nach einem vorangegangenen Reduktionsschritt mit $\vartheta_{Red} = 1400$ °C, $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h durchgeführt, sowie der Reduktionsschritt nach einem vorangegangenen Oxidationsschritt mit $\vartheta_{Ox} = 800$ °C, $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h. In Abbildung 8-12 sind die Ergebnisse des Reduktionsschrittes mit der durchschnittlich benötigten Gesamtleistung der Anlage und des Reduktionsfortschrittes δ in Abhängigkeit der Temperatur und des Stickstoff-Massenstroms dargestellt.

Wie erwartet ist die benötigte Leistung hauptsächlich von der Temperatur und weniger von der Massenflussrate abhängig. Die benötigte Gesamtleistung variiert über den gesamten berücksichtigten Temperaturbereich ϑ_{Red} zwischen 55,68 kW bei 1000 °C und 194,68 kW bei 1500 °C. Bei einer Reduktionstemperatur $\vartheta_{Red} = 1400$ °C variiert die durchschnittlich benötigte Leistung über den gesamten Stickstoff-Massenstrombereich $\dot{m}_{N_2} = 20$ kg/h bis 200 kg/h lediglich zwischen 151,28 kW und 192,53 kW, woraus relative Änderung in einem Bereich zwischen -12,29 % und +11,12 % bezogen auf die Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h resultieren. Im Betriebspunkt $\vartheta_{Red} = 1000$ °C variiert

die benötigte Gesamtleistung mit der Erhöhung von \dot{m}_{N_2} von 57,34 kW bis 96,77 kW, wodurch höhere relative Abweichungen von ca. $\pm 25\%$ resultieren.

Der Reduktionsfortschritt δ variiert in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h zwischen 0,00054 bei $\vartheta_{Red} = 1000$ °C und 0,1301 bei $\vartheta_{Red} = 1400$ °C. Im Betriebspunkt mit $\vartheta_{Red} = 1400$ °C, kann der Reduktionsfortschritt mit der Erhöhung von \dot{m}_{N_2} von 20 kg/h auf 200 kg/h von 0,01080 auf 0,01667 erhöht werden. Bei einer perspektivischen Reduktionstemperatur von $\vartheta_{Red} = 1500$ °C kann der Reduktionsfortschritt in Abhängigkeit der Massenflussrate auf 0,02147 bis 0,3267 erhöht werden, wodurch der Vorteil einer hohen Reduktionstemperatur in Verbindung mit einer ausreichenden Massenflussraten deutlich wird. Die Erhöhung des Reduktionszustands bei höheren Massenflussraten lässt sich hauptsächlich auf den verbesserten Wärmetransport von der Oberfläche zur Rückseite des Absorbers zurückführen [159].

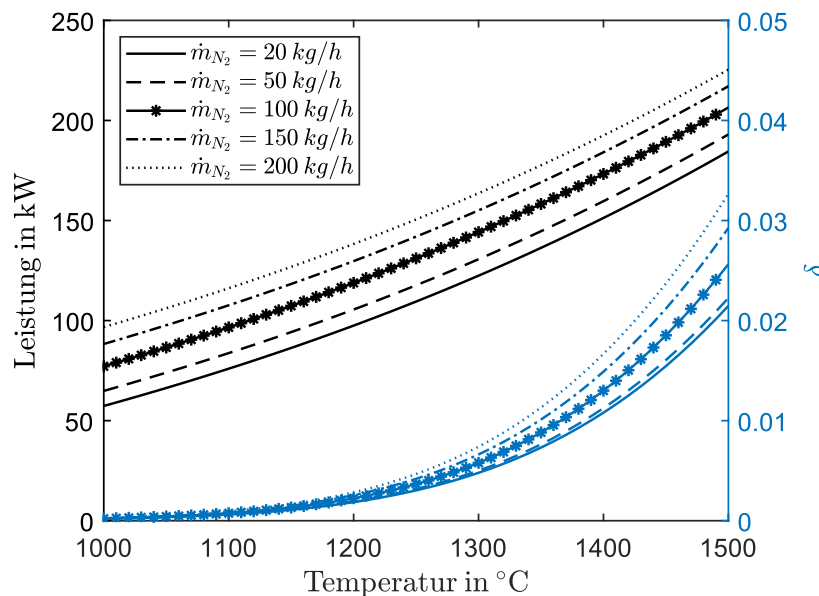


Abbildung 8-12: Einfluss der Temperatur und der Stickstoff-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Reduktion und den Reduktionsfortschritt für den Basisfall TWB600 [159]

In Abbildung 8-13 sind die Ergebnisse für den Oxidationsschritt dargestellt. Dabei ist die durchschnittlich benötigte Leistung wesentlich geringer als im vorangegangenen Reduktionsschritt und liegt bei einer Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 11,92 kW und 195,34 kW. Im Betriebspunkt bei $\vartheta_{Ox} = 800$ °C, variiert die benötigte Leistung in Abhängigkeit von \dot{m}_{H_2O} zwischen 4,10 kW und 19,90 kW. Generell lässt sich eine Steigerung der erzeugten Wasserstoffmenge pro

Zyklus bei steigender Massenflussrate und sinkender Oxidationstemperaturen feststellen [159].

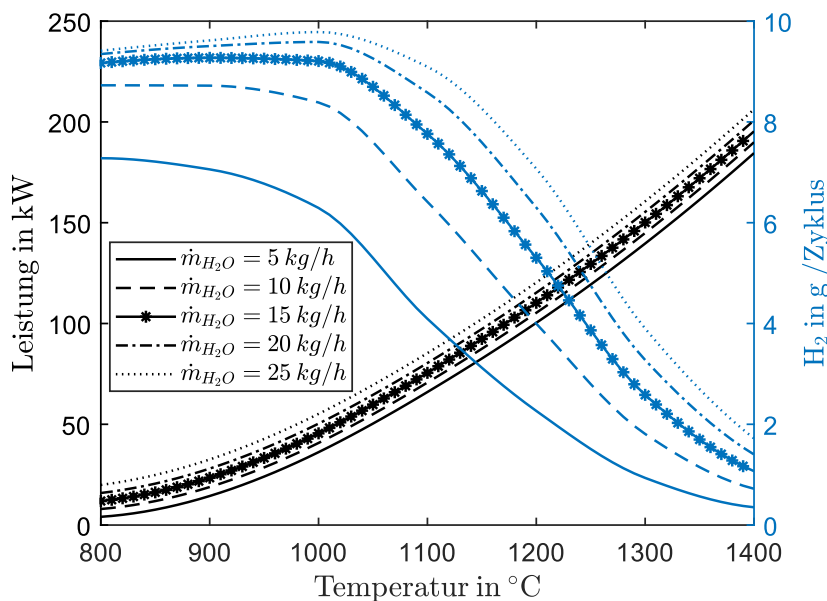


Abbildung 8-13: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall TWB600 [159]

Bei niedrigen Oxidationstemperaturen ϑ_{Ox} zwischen 800 °C und 1000 °C lässt sich eine leichte Verringerung der Wasserstoffproduktion bei Massenflussraten \dot{m}_{H_2O} von 15 kg/h bis 25 kg/h feststellen. In diesem Bereich wird die Absorber-Rückseite aufgrund des steigenden konvektiven Wärmeaustauschs zwischen dem porösen Material und dem strömenden Fluid während des Oxidationsschrittes stärker abgekühlt, wodurch in Abhängigkeit der Zykluszeit ebenfalls eine geringere durchschnittliche Temperatur im darauffolgenden Reduktionsschritt resultiert. Bei einer Basis-Massenflussrate von $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h wird somit eine Menge von 9,27 g Wasserstoff pro Zyklus in einem Temperaturbereich von ϑ_{Ox} zwischen 890 °C und 920 °C hergestellt. Eine weitere Absenkung der Oxidationstemperatur auf $\vartheta_{Ox} = 800$ °C führt zu einer etwas geringeren Menge von 9,17 g Wasserstoff pro Zyklus. Bei einer Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 25$ kg/h wird eine etwas höhere Menge von 9,78 g Wasserstoff pro Zyklus in einem Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1010 °C hergestellt. Bei niedrigen Massenflussraten von $\dot{m}_{H_2O} < 10$ kg/h werden deutlich geringere Wasserstoffmengen hergestellt.

Im Hinblick auf den folgenden Reduktionsschritt wird bei einer niedrigen Oxidationstemperatur $\vartheta_{Ox} = 800$ °C lediglich ein Reduktionsfortschritt von $\delta = 0,01290$ erreicht. Bei $\vartheta_{Ox} = 1000$ °C wird ein wesentlich höherer Reduktionsfortschritt von $\delta = 0,01410$

erreicht, wodurch die Verringerung der hergestellten Wasserstoffmenge bei ϑ_{Ox} unterhalb 1000 °C erklärt werden kann. Dieser Effekt kann mit längeren Reduktionszeiten oder mit höheren Stickstoff-Massenflüssen kompensiert werden [159].

Im Basisfall TWB300 wird die Oxidation nach einem vorangegangenen Reduktionsschritt mit den Basis-Prozessbedingungen $\vartheta_{Red} = 1400$ °C, $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h durchgeführt, sowie die Reduktion nach einem vorangegangenen Oxidationsschritt mit $\vartheta_{Ox} = 1100$ °C und $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h. In Abbildung 8-14 sind die Ergebnisse der durchschnittlich benötigten Gesamtleistung der Anlage und des Reduktionsfortschrittes δ in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur ϑ_{Red} und der Stickstoff-Massenflussrate \dot{m}_{N_2} dargestellt.

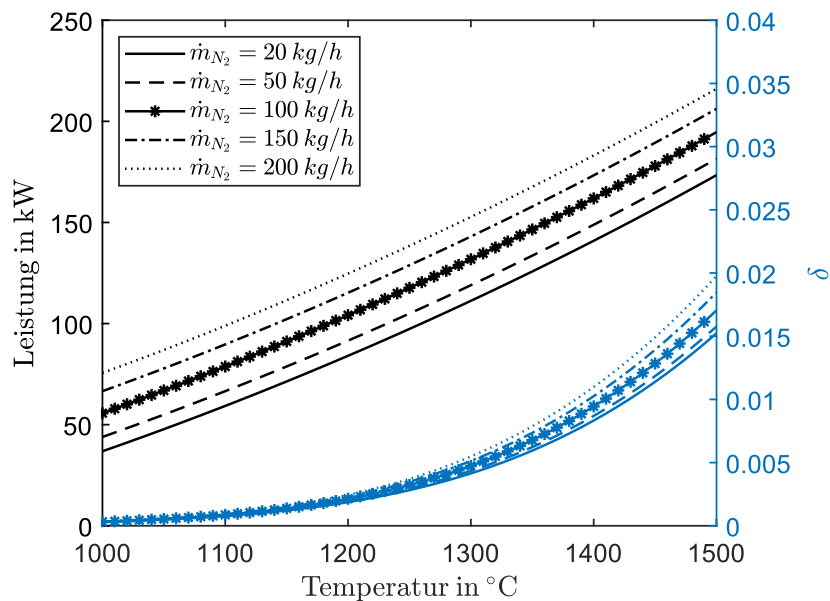


Abbildung 8-14: Einfluss der Temperatur und der Stickstoff-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Reduktion und den Reduktionsfortschritt für den Basisfall TWB300 [159]

Im Reduktionsschritt variiert die benötigte Gesamtleistung bei einer Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h über den gesamten Temperaturbereich ϑ_{Red} zwischen 55,68 kW bei 800 °C und 194,68 kW bei 1500 °C. Im Betriebspunkt bei $\vartheta_{Red} = 1400$ °C variiert die benötigte Leistung über den gesamten Massenstrombereich \dot{m}_{N_2} lediglich zwischen 140,94 kW und 183,11 kW (-12,94 % | +13,11 %), womit der Einfluss des Massenstroms auf den Energiebedarf vergleichsweise etwas niedriger ist als im Basisfall TWB600. Der Reduktionsfortschritt δ variiert bei der Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 0,00034 bei 1000 °C und 0,0094 bei 1400 °C. Im Betriebspunkt bei $\vartheta_{Red} = 1400$ °C, kann der Reduktionsfortschritt durch die Erhöhung von \dot{m}_{N_2} von 20 kg/h auf 200 kg/h signifikant von 0,0083 auf 0,0110 erhöht werden.

Bei einer angestrebten Reduktionstemperatur von $\vartheta_{Red} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ kann der Reduktionsfortschritt in Abhängigkeit der Massenflussrate \dot{m}_{N_2} von 0,01523 bis auf 0,01977 erhöht werden. Im Vergleich ist der erreichte Reduktionsfortschritt in sämtlichen betrachteten Betriebspunkten niedriger als im Basisfall TWB600, was auf die kürzeren Aufheizzeiten während des Reduktionsschrittes und der daraus resultierenden geringeren Temperatur an der Rückseite des Absorbers zurückzuführen ist [159].

In Abbildung 8-15 sind die Ergebnisse für den Oxidationsschritt dargestellt. Darin variiert die durchschnittlich benötigte Leistung bei einer Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 15 \text{ kg/h}$ in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur ϑ_{Ox} zwischen 11,37 kW bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und 131,48 kW bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Betriebspunkt bei $\vartheta_{Ox} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, steigt die benötigte Leistung mit der Erhöhung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} von 5 kg/h auf 25 kg/h von 35,29 kW auf 52,59 kW (-19,65 % | +19,72 %) an und ist somit aufgrund der höheren Oxidationstemperatur wesentlich höher als im Basisfall TWB600.

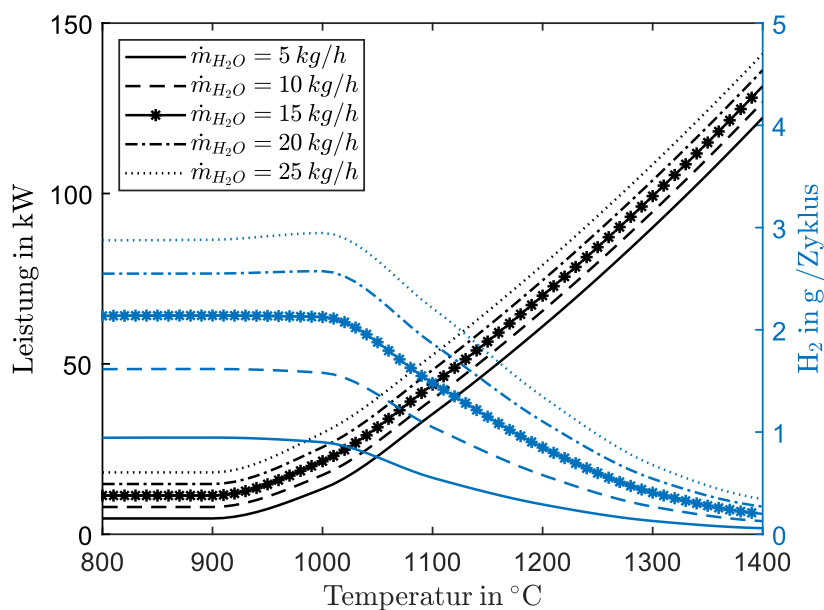


Abbildung 8-15: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall TWB300 [159]

Die Menge des erzeugten Wasserstoffs steigt über den gesamten Temperaturbereich ϑ_{Ox} zwischen $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ monoton mit der Erhöhung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} an. Bei einem Betriebspunkt von $\vartheta_{Ox} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ kann die erzeugte Wasserstoffmenge bei einer Erhöhung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} von 5 kg/h auf 25 kg/h signifikant von 0,55 g bis 2,21 g Wasserstoff pro Zyklus gesteigert werden, wodurch der potenzielle Vorteil von höheren Wasserdampf-Massenflussraten in Kombination mit geringen

Temperaturunterschieden $\Delta\vartheta$ und kurzen Zykluszeiten deutlich wird. In einem Temperaturbereich von ϑ_{Ox} zwischen 800 °C und 1000 °C kann bei einer Basis-Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h eine maximale Wasserstoffmenge von 2,125 g bis 2,136 g pro Zyklus hergestellt werden, wobei eine leicht aufsteigende Tendenz der Wasserstoffmenge bei sinkender Temperatur auffällt. Innerhalb des berücksichtigten Parameterbereichs wird eine maximale Wasserstoffmenge von 2,94 g pro Zyklus bei einer Oxidationstemperatur von $\vartheta_{Ox} = 1000$ °C und der maximal praktisch umsetzbaren Wasserdampf-Massenflussrate der Pilotanlage mit $\dot{m}_{H_2O} = 25$ kg/h hergestellt [159].

Gegenüberstellung – In Tabelle 8-6 ist eine Übersicht der durchschnittlich benötigten Leistung, des Reduktionsfortschrittes, der hergestellten Wasserstoffmenge pro Zyklus, der thermochemischen Umwandlungsrate und der Anlageneffizienz inkl. der relativen Änderungen für den Betriebspunkt mit den Basis Reduktions- und Oxidationstemperaturen aus Tabelle 8-1 mit minimalen und maximalen Massenflussraten dargestellt.

Tabelle 8-6: Übersicht der wichtigsten Kennwerte beider Prozessschritte im Temperaturauslegpunkt bei minimalen und maximalen Massenflussraten [159]

Variation der Massenflussrate	Parameter	TWB600	TWB300
im Reduktionsschritt $\dot{m}_{N_2} = 20 - 200$ kg/h $\dot{m}_{H_2O} = 15$ kg/h	Ø Leistung bei Reduktion in kW	151,28 – 192,53 (-12,67 % +11,15 %)	140,94 – 183,12 (-12,84 % + 13,24 %)
	Reduktionsfortschritt δ	0,01080 – 0,0166 (-16,99 % +27,59 %)	0,00833 – 0,01098 (-11,85 % +16,19 %)
	η_{Anlage} in %	0,53 – 0,68 (-10,17 % +15,25 %)	0,42 – 0,46 (-2,33 % +6,98 %)
im Oxidationsschritt $\dot{m}_{N_2} = 100$ kg/h $\dot{m}_{H_2O} = 5 - 25$ kg/h	Ø Leistung bei Oxidation in kW	4,09 – 19,90 (-65,77 % +66,53 %)	35,29 – 52,59 (-19,59 % +19,82 %)
	H_2 /Zyklus in g	7,28 – 9,41 (-20,61 % +2,62 %)	0,55 – 2,21 (-62,84 % + 49,32 %)
	Thermochem. Umwandlungsrate $\bar{x}_{H_2,R}$ in %	1,02 – 3,93 (-38,18 % +138,2 %)	1,19 – 1,49 (-10,52 % +12,03 %)
	η_{Anlage} in %	0,48 – 0,59 (-18,64 % +0 %)	0,17 – 0,61 (-60,47 % +41,86 %)
in beiden Schritten $\dot{m}_{N_2} = 20 - 200$ kg/h $\dot{m}_{H_2O} = 5 - 25$ kg/h	H_2 /Zyklus in g	5,34 – 12,08 (-41,77 % +31,73 %)	0,48 – 2,52 (-67,57 % +70,27 %)
	η_{Anlage} in %	0,41 – 0,68 (-30,51 % +15,25 %)	0,16 – 0,64 (-62,79% +48,84 %)

Durch die Erhöhung der Massenflussraten lässt sich die Anlageneffizienz in beiden Basisfällen steigern. Im Basisfall TWB300 (Betriebspunkt $\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}$, $\vartheta_{Ox} = 1100 \text{ °C}$) steigt die Anlageneffizienz monoton mit der Erhöhung der Massenflussraten \dot{m}_{N_2} und \dot{m}_{H_2O} in beiden Prozessschritten von 0,16 % auf 0,64 % (-62,79 % | +48,84 %) an. Mit der separaten Anpassung der Massenflussrate \dot{m}_{N_2} im Reduktionsschritt variiert die Effizienz in einem geringeren Bereich zwischen 0,42 und 0,46 % (-2,33 % | +6,98 %). Mit der separaten Anpassung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} im Oxidationsschritt lässt sich die Effizienz signifikant von 0,17 auf 0,61 % (-39,53 % | +41,86 %) steigern. Im Basisfall TWB600 (Betriebspunkt $\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}$, $\vartheta_{Ox} = 800 \text{ °C}$) steigt die Anlageneffizienz monoton mit der Erhöhung der Massenflussraten in beiden Prozessschritten von 0,41 auf 0,68 % (-30,51 % | +15,25 %). Mit der separaten Anpassung der Massenflussrate \dot{m}_{N_2} im Reduktionsschritt variiert die Effizienz in einem Bereich zwischen 0,53 % bis 0,68 % (-10,17 % | +15,25 %). Mit der separaten Anpassung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} im Oxidationsschritt variiert die Effizienz von 0,48 % und 0,59 % (-18,64 % | 0 %).

Im Folgenden werden fundamentale Zusammenhänge unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Abbildung 8-12 bis Abbildung 8-15, sowie den dazugehörigen relativen Änderungen aus Tabelle 8-6 abgeleitet. Zusammengefasst wirken sich in beiden Basisfällen hohe Reduktionstemperaturen und erhöhte Massenflussraten positiv auf die erzeugte Wasserstoffmenge und die Anlageneffizienz aus. Mit einer Erhöhung der Stickstoff Massenflussrate werden im Reduktionsschritt aufgrund des verbesserten Wärmetransportes innerhalb des Absorbers höhere Reduktionsfortschritte erreicht, woraus im folgenden Oxidationsschritt potenziell mehr Wasserstoff hergestellt werden kann. Der Einfluss der Massenflussraten auf die radialen Profile der Temperatur, des Reduktionsfortschrittes und der erzeugten Wasserstoffmenge entlang der Absorberdicke sind in Anhang D, Abbildung 13-26 und Abbildung 13-27 dargestellt. Im Basisfall TWB600 lassen sich mit einer erhöhten Stickstoff Massenflussrate signifikante relative Änderungen des Reduktionsfortschrittes von bis zu +27,59 % und der Anlageneffizienz von bis zu +15,25 % erwirken. Im Basisfall TWB300 ist der Einfluss mit relativen Änderungen des Reduktionsfortschrittes von +16,19 % und der Anlageneffizienz von bis zu +6,98 % innerhalb der untersuchten Parameterbereiche deutlich geringer.

In Bezug auf den Einfluss der Wasserdampf-Massenflussrate lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Basisfällen feststellen. Im Basisfall TWB600 führt eine Erhöhung des Wasserdampf-Massenflussrate lediglich zu einer marginalen Erhöhung der erzeugten Wasserstoffmenge mit einer relativen Änderung von +2,62 %, da bei großen Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta$ aufgrund der der höheren thermochemischen

Umwandlungsrate tendenziell geringe Wasserdampfmengen zur Oxidation benötigt werden. Aufgrund der steigenden Leistungsaufnahme des Verdampfers resultiert eine relative Änderung der Anlageneffizienz von 0 %, womit keine Verbesserung der Anlageneffizienz erreicht werden kann. Nichtsdestotrotz sollten zu geringe Wasserdampf-Massenflussraten in einem Bereich von unter 10 kg/h aufgrund der deutlich abnehmenden Wasserstoffmenge vermieden werden. Im Basisfall TWB300 lassen sich im untersuchten Parameterbereich dahingegen signifikante Verbesserung durch die Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate mit relativen Änderungen von bis zu +49,32 % für die erzeugte Wasserstoffmenge und +41,86 % für die Anlageneffizienz erzielen.

Mit der Erhöhung der Massenflussraten in beiden Prozessschritten werden bei den festgelegten Reduktions- und Oxidationstemperaturen der beiden Basisfälle vergleichbare Anlageneffizienzen von 0,68 % für den Basisfall TWB600 und 0,64 % für den Basisfall TWB300 erreicht. Die thermochemische Umwandlungsrate stellt neben der Effizienz einen wichtigen Performance-Indikator dar. Im Basisfall TWB600 werden aufgrund der hohen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ höhere Umwandlungsraten von bis zu 3,93 % erreicht als im Basisfall TWB300 mit maximalen Umwandlungsraten von bis zu 1,49 %. Generell lässt sich für beide Basisfälle eine Verringerung der Umwandlungsrate bei steigenden Wasserdampf-Massenflussraten feststellen.

In Bezug auf die Oxidationstemperatur wird die größte Wasserstoffmenge für beide Basisfälle in einem Temperaturbereich von 980 °C bis 1020 °C mit einer resultierenden Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta \approx 400$ °C hergestellt. Somit werden im Basisfall TWB300 bis zu 2,95 g Wasserstoff pro Zyklus, bzw. 22,1 g pro Stunde, mit einer resultierenden Anlageneffizienz von 0,91 % (+111,63 %) bei der höchsten berücksichtigten Massenflussrate von $\dot{m}_{H_2O} = 25$ kg/h hergestellt. Im Basisfall TWB600 kann die Wasserstoffmenge lediglich geringfügig auf 9,78 g pro Zyklus, bzw. 14,67 g pro Stunde, erhöht werden, wodurch die Anlageneffizienz aufgrund der höheren Leistungsaufnahme des Verdampfers auf 0,51 % (-3,77 %) verringert wird. Aufgrund der charakteristischen Steigerung der Wasserstoffproduktion in Abbildung 8-15 wird im Basisfall TWB300 von einer weiteren Steigerung der Wasserstoffproduktion und der Anlageneffizienz durch eine weitere Erhöhung des Wasserdampf Massenstroms über der planmäßigen oberen Grenze der Pilotanlage von $\dot{m}_{H_2O} = 25$ kg/h ausgegangen und deshalb in nachfolgend in einem erweiterten Bereich bis $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h näher untersucht.

In Bezug auf die angestrebte Reduktionstemperatur von 1500 °C kann die Effizienz darüber hinaus deutlich gesteigert werden. Mit der Verwendung der Basis-Massenflussraten lassen sich somit perspektivische Effizienzen von 0,98 % (+66,10 %) im Basisfall

TWB600 und 0,73 % (+69,77 %) im Basisfall TWB300 erreichen. Mit der zusätzlichen Verwendung erhöhter Wasserdampf-Massenflussraten von 25 kg/h lässt sich die Effizienz weiterhin auf 1,14 % (+93 %) im Basisfall TWB600 und auf 1,1 % (+155 %) im Basisfall TWB300 steigern [159].

Im Hinblick auf eine isotherme bzw. nah-isotherme Betriebsstrategie werden die erzeugten Wasserstoffmengen und Anlageneffizienzen in den jeweiligen Temperaturbereichen mit Verwendung der Basis-Massenflussraten und Zykluszeiten untersucht. Mit der Nutzung einer isothermen Betriebsstrategie im Betriebspunkt $\vartheta_{Red} = \vartheta_{Ox} = 1400 \text{ °C}$ wird während einer langen Zyklusdauer von 20 Minuten für jeden Prozessschritt eine Menge von 1,07 g Wasserstoff pro Zyklus mit einer Anlageneffizienz von 0,03 % hergestellt. Bei einer kurzen Zykluszeit von vier Minuten pro Prozessschritt werden 0,20 g Wasserstoff pro Zyklus mit einer Anlageneffizienz von 0,04 % hergestellt. In beiden betrachteten Fällen wird eine geringe thermochemische Umwandlungsrate von 0,19 % erreicht. Die Untersuchung des nah-isothermen Bereiches im Betriebspunkt $\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}$ und $\vartheta_{Ox} = 1250 \text{ °C}$ führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Mit einer Oxidationsdauer von 20 Minuten werden 3,80 g Wasserstoff pro Zyklus bei einer Umwandlungsrate von 0,68 % und einer Anlageneffizienz von 0,16 % hergestellt. Innerhalb von vier Minuten Oxidationsdauer werden 0,60 g Wasserstoff pro Zyklus mit einer Umwandlungsrate von 0,54 % und einer Anlageneffizienz von 0,15 % hergestellt. Im Vergleich zur Temperaturwechselstrategie werden deutlich geringere Umwandlungsraten und Effizienzen erreicht. Auch bei erhöhten Wasserdampf-Massenflussraten mit bis zu 25 kg/h liegt die Effizienz aufgrund der geringen Wasserstoffproduktion (siehe Abbildung 8-13 und 8-15) und des erhöhten Energiebedarfs des Reaktors (siehe Abbildung 8-11, 8-12 und 8-14) deutlich unter den erreichbaren Effizienzen mit Verwendung der Temperaturwechselstrategie. Somit wird die isotherme und nah-isotherme Betriebsstrategie für das gegebene Anlagen- und Reaktorkonzept aufgrund der geringen Effizienzen, thermochemischen Umwandlungsraten und produzierten Wasserstoffmengen als ungeeignet eingestuft, womit die Ergebnisse vergleichbarer Studien bestätigt werden [23, 44, 84, 164].

Erhöhung des Wasserdampf-Massenflussrate – Die Ergebnisse des Basisfalls TWB300 aus Tabelle 8-6 und die Charakteristik der produzierten Wasserstoffmenge in Abbildung 8-15 lassen auf eine signifikante Erhöhung der Wasserstoffmenge bei einer weiteren Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate über den geplanten Bereich von $\dot{m}_{H_2O} = 25 \text{ kg/h}$ in Kombination mit kleinen Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta$ und kurzen Zykluszeiten schließen. Im Folgenden wird in Ergänzung zu den Ergebnissen aus Abbildung 8-15 der Basisfall TWB300 in einem erweiterten Parameterbereich von \dot{m}_{H_2O} von 15 kg/h

bis zu 100 kg/h untersucht. In Abbildung 8-16 sind die Ergebnisse der durchschnittlich benötigten Gesamtleistung und der erzeugten Wasserstoffmenge pro Zyklus in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserdampf-Massenstroms dargestellt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Massenflussrate wird aufgrund der steigenden elektrischen Leistungsaufnahme des Verdampfers eine deutlich höhere durchschnittliche Gesamtleistung benötigt. Im Basis Betriebspunkt mit $\vartheta_{Ox} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die durchschnittlich benötigte Gesamtleistung im Oxidationsschritt somit von 43,93 kW bei einer Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 15 \text{ kg/h}$ auf 116,58 kW bei $\dot{m}_{H_2O} = 100 \text{ kg/h}$ (+165 %) an; das dynamische Systemverhalten ist in Anhang D, Abbildung 13-23 dargestellt.

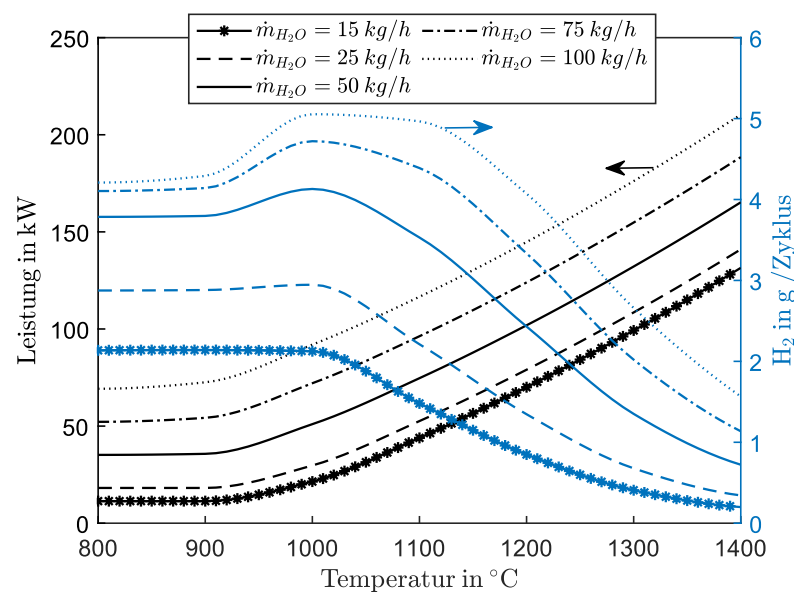


Abbildung 8-16: Einfluss der Temperatur und der Wasserdampf-Massenflussrate in einem erweiterten Bereich von \dot{m}_{H_2O} bis zu 100 kg/h auf die durchschnittliche Leistung während der Oxidation und die erzeugte Wasserstoffmenge für den Basisfall TWB300

In Bezug auf die hergestellte Wasserstoffmenge lässt sich eine deutliche Steigerung über den gesamten Temperaturbereich ϑ_{Ox} von 800 °C bis 1400 °C bei einer Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate bis zu 100 kg/h erkennen. In einem Temperaturbereich von ca. 1000 °C bis 1400 °C steigt die hergestellte Wasserstoffmenge pro Zyklus monoton mit der Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate und einer Verringerung der Oxidationstemperatur. Ab einer Oxidationstemperatur von ca. 1000 °C wird ein Maximum erreicht, ab dem die Wasserstoffmenge bei weiterer Verringerung der Oxidationstemperatur abnimmt. Dies lässt sich auf die kurzen Zykluszeiten von vier Minuten pro Prozessschritt zurückführen, wodurch bei Oxidationstemperaturen unterhalb 1000 °C im folgenden Reduktionsschritt nicht die Solltemperatur von $\vartheta_{Red} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird.

Durch die Erhöhung der Massenflussrate \dot{m}_{H_2O} auf 100 kg/h, können Wasserstoffmengen von bis zu 5 g pro Zyklus in einem Temperaturbereich zwischen ca. 1000 °C bis 1100 °C hergestellt werden, woraus eine relative Änderung von +169,38 % in Bezug auf die maximal erzeugbare Wasserstoffmenge bei einer oberen Grenze von $\dot{m}_{H_2O} = 25$ kg/h resultiert. Im Betriebspunkt bei $\vartheta_{Ox} = 1100$ °C lässt sich die Wasserstoffmenge aufgrund der erhöhten Wasserdampf-Massenflussrate von 100 kg/h von 22,05 g pro Stunde auf bis zu 37,35 g pro Stunde (+169,38 %) steigern. Innerhalb des untersuchten Parameterbereichs mit einer maximalen Temperatur von bis zu 1400 °C wird im Betriebspunkt $\vartheta_{Ox} = 1100$ °C, $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h eine Anlageneffizienz von 1,04 % erreicht, die annähernd der Effizienz im optimalen Betriebspunkt entspricht, siehe Kapitel 9.2.4.

Ein positiver Effekt der erhöhten Massenflussrate $\dot{m}_{H_2O} = 100$ kg/h ist die Verringerung der Rückstrahlungsverluste von der Absorber-Oberfläche aufgrund des verbesserten Wärmeaustauschs zwischen dem porösen Material und der Fluidströmung, woraus eine schnellere Abkühlrate während der Oxidation resultiert. Im Umkehrschluss steigen die Abgasverluste aufgrund der aktuellen Auslegung des Wärmerückgewinnungssystems signifikant an, siehe Anhang D, Abbildung 13-24. Mit einer Auslegung des Wärmerückgewinnungssystems auf hohe Massenflussraten kann die Effizienz potenziell von 1,04 % auf 1,30 % (+25,46 %) gesteigert werden, siehe Anhang D, Abbildung 13-25.

In Bezug auf den isothermen Betriebspunkt bei $\vartheta_{Red} = \vartheta_{Ox} = 1400$ °C kann die Anlageneffizienz aufgrund der Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate von 15 kg/h auf 100 kg/h von 0,04 % lediglich auf 0,24 % gesteigert werden, wodurch der isotherme Betrieb ebenfalls bei stark erhöhter Wasserdampf-Massenflussrate deutlich schlechter abschneidet als der Temperaturwechselbetrieb.

Aufgrund des hochsensitiven Einflusses auf das dynamische Systemverhalten stellt die Ermittlung optimaler Betriebsparameter ein komplexes Optimierungsproblem dar, welches in Kapitel 9 unter Berücksichtigung der sondierten Parameterbereiche näher untersucht wird.

8.5 Einfluss der Absorber-Materialstruktur

Die poröse Materialstruktur des Absorbers wirkt sich aufgrund der überlagerten Wärme- und Stofftransportmechanismen erheblich auf den Temperaturgradienten von Vorder- zu Rückseite und somit auf die Wasserstoffproduktion aus. Im Folgenden werden die lokalen Temperaturprofile und die erzeugten Wasserstoffmengen entlang der Absorberdicke in Abhängigkeit der Porosität in einem Bereich zwischen $\varepsilon = 0,45$ bis 0,85 untersucht. Diese Zustände innerhalb des Absorbers können im praktischen Anlagenbetrieb nicht

messtechnisch erfasst werden und geben somit neue Einblicke in Bezug auf den physikalischen Prozess, sowie eine geeignete Porosität und Absorberdicke.

Zur Charakterisierung des Wärme- und Stofftransports innerhalb des porösen Materials in Abhängigkeit der Porosität werden die physikalischen Gesetzmäßigkeiten aus Kapitel 3.4 und der empirischen Zusammenhänge aus Kapitel 5.2.2.2 verwendet. Die Energieerhaltung der überlagerten Stoff- und Wärmetransportmechanismen innerhalb der festen und flüssigen Phase wird anhand des LTNE-Modells basierend auf Gl. 3-52 und 3-53 berücksichtigt. Die Abschwächung der eintreffenden Solarstrahlung innerhalb des porösen Materials wird anhand Gl. 3-51 berücksichtigt. Die damit zusammenhängenden geometrischen und thermodynamischen Kennzahlen werden in Abhängigkeit der Porosität anhand des Porendurchmessers d_p nach Gl. 5-17, der spezifischen inneren Oberfläche A_0 nach Gl. 5-19, dem Extinktionskoeffizienten β nach Gl. 5-16, der Reynoldszahl Re_p nach Gl. 3-45, der Nusselt-Zahl Nu_p nach Gl. 5-18, dem Druckverlust ∇p nach Gl. 3-46 mit den Permeabilitätskoeffizienten aus Gl. 5-20, der effektiven Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} nach Gl. 3-47, mit dem dazugehörigen Faktor für poröse Medien nach Gl. 6-4, der Wärmestrahlung innerhalb der Poren κ_{Rad} nach Gl. 3-50, und dem Wärmeübergangskoeffizient zwischen Material und Fluid α_p anhand Gl. 3-49 berücksichtigt. In Bezug auf die vorhandene Cerium-Oxid-Masse innerhalb des Absorbers wird in Übereinstimmung mit dem aktuellen Reaktordesign die Annahme eines konstanten Volumenanteils von 25 % getroffen (siehe Kapitel 4.3.2), wodurch die erforderliche mechanische Stabilität der hemisphärischen Absorber-Konstruktion innerhalb des gesamten berücksichtigten Porositätsbereiches gewährleistet ist.

In Abbildung 8-17 sind die Simulationsergebnisse der lokalen Materialtemperaturen ϑ_S und Fluidtemperaturen ϑ_F in Abhängigkeit der radialen Länge am Ende des Reduktionsschrittes für die Porositätsstufen von $\varepsilon = 0,45$ sowie 0,65 und 0,85 dargestellt. In beiden Basisfällen wird an der Absorber-Oberfläche annähernd die vorgegebenen Solltemperatur von 1400 °C im festen Material erreicht. Diese fällt daraufhin monoton entlang der radialen Länge von der Oberfläche zur Rückseite ab. Aufgrund der geringeren Eintrittstemperatur steigt die Fluidtemperatur aufgrund des konvektiven Wärmeaustauschs im vorderen Bereich des Absorbers zunächst an und fällt danach analog zur Materialtemperatur; durchschnittlich mit einem etwas geringeren Temperaturniveau ab. Zum einen wird im Reduktionsschritt durch die Verwendung einer höheren Porosität, bzw. größeren Porendurchmessern aufgrund der tiefer eindringenden Solarstrahlung eine vorteilhafte höhere Materialtemperatur nahe der Oberfläche ermöglicht, siehe Abbildung 5-12. Zum anderen wird mit der Verwendung einer niedrigen Porosität aufgrund der verbesserten

Wärmeleitung mit zunehmendem Durchmesser der Materialstege eine höhere Temperatur in tieferen Materialschichten ermöglicht, siehe Gl. 6-3 und 6-4.

Im Basisfall TWB600 wird die höchste Materialtemperatur ausgehend von der Oberfläche bei $z = 0$ mm bis zu einer radialen Länge von $z = 15$ mm mit der höchsten Porosität von $\varepsilon = 0,85$ erreicht. Ab dem Schnittpunkt von $z = 15$ mm werden bis zur Rückseite des Absorbers bei $z = 60$ mm die höchsten Materialtemperaturen bei der geringsten Porosität von $\varepsilon = 0,45$ erreicht. Im Basisfall TWB300 wird von der Oberfläche bis in tiefere Regionen von $z = 35$ mm die höchste Materialtemperatur mit der Verwendung der höchsten Porosität von $\varepsilon = 0,85$ erreicht. Im hinteren Bereich von $z = 35$ mm bis zur Rückseite bei $z = 60$ mm werden die höchsten Fluid- und Materialtemperaturen mit einer geringen Porosität von $\varepsilon = 0,45$ erreicht. Eine Verwendung der derzeit eingesetzten Porosität von $\varepsilon = 0,65$ im vorhandenen Reaktor führt in beiden Basisfällen zu den durchschnittlich geringsten Temperaturen entlang der radialen Länge. Im Vergleich der beiden Betriebsstrategien werden im Basisfall TWB600 aufgrund der längeren Zykluszeiten höhere durchschnittliche Temperaturen über die gesamte radiale Länge erreicht als im Basisfall TWB300, wodurch ebenfalls höhere Reduktionsfortschritte ermöglicht werden, siehe Anhang D, Abbildung 13-21 und Abbildung 13-22.

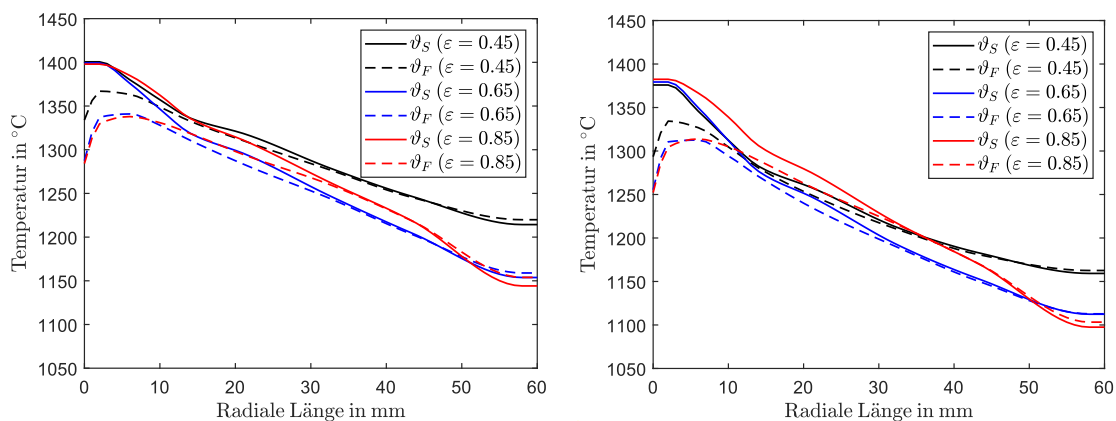


Abbildung 8-17: Radiale Temperaturprofile des festen Materials und des strömenden Fluids innerhalb des Absorbers am Ende des Reduktionsschrittes in Abhängigkeit der Porosität; Links: Basisfall TWB600, rechts: Basisfall TWB300

In Abbildung 8-18 sind die Simulationsergebnisse der erzeugten Wasserstoffmenge entlang der radialen Länge für verschiedene Porositätsstufen dargestellt.

In Bezug auf die gesamte Wasserstoffmenge wird aufgrund der steigenden Masse des Cerium-Oxids mit abnehmender Porosität mehr Wasserstoff hergestellt. Im Hinblick auf die lokale Wasserstoffproduktion wird deutlich, dass ein Großteil des erzeugten

Wasserstoffes nahe der bestrahlten Oberfläche und ein deutlich geringerer Anteil nahe der Rückseite hergestellt wird. Dieses Verhalten lässt sich auf die monoton abnehmende Materialtemperatur entlang der radialen Länge und des damit verbundenen abnehmenden Reduktionsfortschritt zurückführen, siehe Abbildung 8-17.

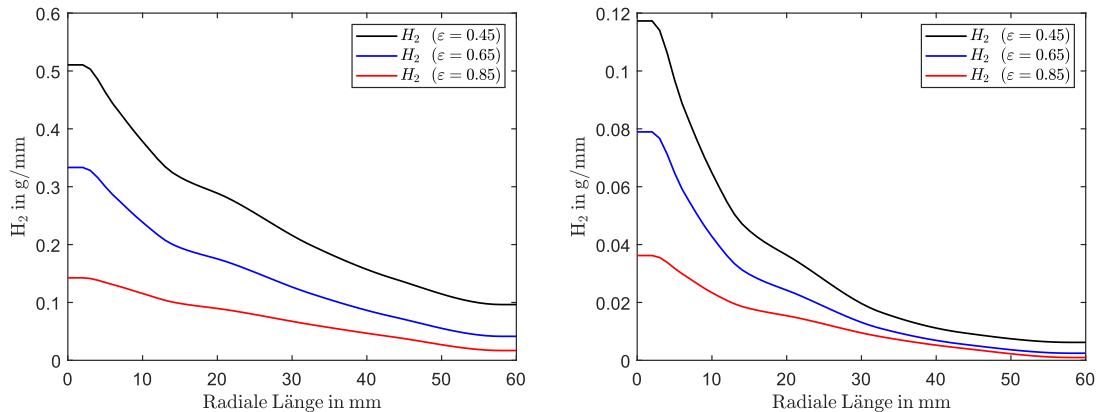


Abbildung 8-18: Radiale Profile des Reduktionsfortschrittes und der erzeugten Wasserstoffmenge innerhalb des Absorbers in Abhängigkeit der Porosität; Links: Basisfall TWB600, rechts: Basisfall TWB300

Weiterhin nimmt die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen den beiden Prozessschritten und der nicht-stöchiometrische Zustand δ mit zunehmender radialer Länge ab, siehe Anhang D, Abbildung 13-21 und Abbildung 13-22. Somit verringert sich mit zunehmender radialer Länge auch die nicht-stöchiometrische Differenz $\Delta\delta$ der beiden Prozessschritte, wodurch weniger Wasserstoff pro Zyklus hergestellt werden kann, siehe Abbildung 8-2. Die Charakteristik der lokal erzeugten Wasserstoffmengen wird im Folgenden anhand Tabelle 8-7 quantifiziert.

In Tabelle 8-7 ist eine Übersicht der hergestellten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der radialen Länge und die resultierende Anlageneffizienzen in Abhängigkeit der Porosität dargestellt. Dabei werden die absoluten bzw. prozentualen Anteile des lokal erzeugten Wasserstoffs entlang der radialen Länge des Absorbers in diskreten Schichtdicken von jeweils 10 mm mittels $H_{2,z0-10}$ bis $H_{2,z50-60}$ angegeben.

Innerhalb der ersten 10 mm hinter der bestrahlten Oberfläche werden die höchsten Wasserstoffmengen $H_{2,z0-10}$ mit prozentualen Anteilen zwischen 29,08 % und 30,65 % im Basisfall TWB600 und zwischen 39,37 % und 46,34 % im Basisfall TWB300 hergestellt. Innerhalb der letzten 10 mm an der Rückseite werden lediglich geringe Wasserstoffmengen $H_{2,z50-60}$ mit prozentualen Anteilen zwischen 5,42 % bis 6,91 % im Basisfall TWB600 und zwischen 2,46 % und 2,90 % im Basisfall TWB300 hergestellt.

Tabelle 8-7: Übersicht der Anlageneffizienz und der lokal hergestellten Wasserstoffmenge pro Zyklus innerhalb des Absorbers in Abhängigkeit der Porosität

Porosität ϵ	TWB600			TWB300		
	0,45	0,65	0,85	0,45	0,65	0,85
H ₂ /Zyklus in g	15,38 (+67,72 %)	9,17	4,48 (-51,15 %)	2,17 (+46,62 %)	1,48	0,91 (-38,52 %)
H _{2,z0-10} in g	4,71 (30,65 %)	3,00 (32,76 %)	1,30 (29,08 %)	0,99 (45,70 %)	0,69 (46,34 %)	0,36 (39,37 %)
H _{2,z10-20} in g	3,49 (22,69 %)	2,15 (23,40 %)	1,05 (23,47 %)	0,55 (25,24 %)	0,37 (25,12 %)	0,23 (25,40 %)
H _{2,z20-30} in g	2,67 (17,36 %)	1,58 (17,24 %)	0,82 (18,37 %)	0,31 (14,17 %)	0,21 (14,22 %)	0,15 (16,76 %)
H _{2,z30-40} in g	1,99 (12,92 %)	1,15 (12,56 %)	0,62 (13,78 %)	0,17 (7,65 %)	0,11 (7,70 %)	0,09 (10,31 %)
H _{2,z40-50} in g	1,46 (9,47 %)	0,79 (8,62 %)	0,43 (9,69 %)	0,09 (4,34 %)	0,06 (4,04 %)	0,05 (5,69 %)
H _{2,z50-60} in g	1,06 (6,91 %)	0,50 (5,42 %)	0,25 (5,61 %)	0,06 (2,90 %)	0,04 (2,58 %)	0,02 (2,46 %)
η_{Anlage} in %	0,98 (+66,10 %)	0,59	0,30 (-49,15 %)	0,68 (+58,14 %)	0,43	0,24 (-44,29 %)

Obwohl eine hohe Porosität von $\epsilon = 0,85$ die höchsten durchschnittlichen Reduktionstemperaturen ermöglichen, werden deutlich höhere Wasserstoffmengen und Effizienzen mit der Verwendung einer niedrigen Porosität von $\epsilon = 0,45$ erreicht. Somit werden bei der höchsten berücksichtigten Porosität von $\epsilon = 0,85$ lediglich geringe Wasserstoffmengen von 4,48 g pro Zyklus (-51,15 %) mit einer Anlageneffizienz von 0,30 % (-49,15 %) im Basisfall TWB600 und 0,91 g pro Zyklus (-38,52 %) mit einer Anlageneffizienz von 0,30 % (-44,29 %) im Basisfall TWB300 erreicht. Bei einer Verringerung der Porosität auf $\epsilon = 0,45$ erhöht sich die hergestellte Wasserstoffmenge auf 15,38 g pro Zyklus (+67,72 %) mit einer Anlageneffizienz von 0,98 (+66,10) für den Basisfall TWB600 und auf 2,17 g pro Zyklus (+46,62 %) mit einer Anlageneffizienz von 0,68 % (+58,14 %) für den Basisfall TWB300. Somit hat die steigende Masse des Cerium-Oxids bei einer Verringerung der Porosität einen wesentlich positiveren Einfluss als eine durchschnittlich höhere Reduktionstemperatur bei der Verwendung einer höheren Porosität, insofern aus Stabilitätsgründen ein konstanter Volumenanteil von 25 % Cerium-Oxid verwendet wird.

Es wird angemerkt, dass eine hohe Porosität bei der Verwendung höherer Cerium-Oxid Volumenanteile durchaus von Vorteil sein kann, da die chemische Reaktion hauptsächlich an der Materialoberfläche stattfindet [43, 109]. Die Verwendung reiner Cerium-Oxid Schäume wurde bereits erfolgreich im praktischen Anlagenbetrieb demonstriert [24].

Mit der Nutzung weiterentwickelter Herstellungsmethoden wie der additiven Fertigung können perspektivisch die Vorteile einer kombinierten hohen und niedrigen Porosität in

einer graduierten Materialstruktur kombiniert werden [69]. Mit einer hohen Porosität, bzw. großen Poren nahe der Oberfläche kann der positive Effekt der tiefer eindringenden Solarstrahlung und damit verbundenen höheren Reduktionstemperaturen innerhalb des porösen Materials genutzt werden; mit einer geringen Porosität, bzw. dickeren Materialstegen kann der positive Effekt der steigenden Wärmeleitfähigkeit des Materials in hinteren Bereichen genutzt werden.

Im Fall einer höheren Wärmeleitfähigkeit des Absorbers durch verbesserte Materialstrukturen oder dem Einsatz von Wärmebrücken kann die Temperatur im hinteren Bereich des Absorbers gesteigert werden, wodurch höhere Wasserstoffmengen und Effizienzen erreicht werden können. In Abbildung 8-19 ist die erreichbare Effizienz in Abhängigkeit der durchschnittlichen Wärmeleitfähigkeit des Absorbers dargestellt. Die Effizienzsteigerung stagniert ca. bei einer Wärmeleitfähigkeit von $20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ mit bis zu $1,22 \%$ (+106,78 %) im Basisfall TWB600 und $0,72 \%$ (+67,44 %) im Basisfall TWB300.

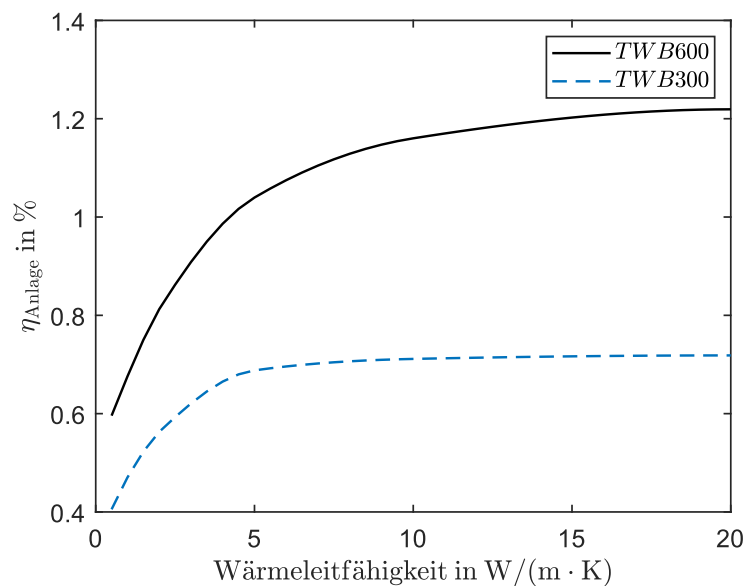


Abbildung 8-19: Anlageneffizienz in Abhängigkeit der durchschnittlichen Wärmeleitfähigkeit des Absorbermaterials für die Basis-Betriebsfälle TWB600 und TWB 300

Im Fall der aktuellen Wärmeleitfähigkeit des Absorbers sollte aus ökonomischen Gesichtspunkten bei der Auslegung zukünftiger Reaktoren aufgrund der Materialkosten des Cerium-Oxids und der Herstellungskosten hochqualitativer Metallschäume eine Verringerung der Absorberdicke in Erwägung gezogen werden. Mit einer Reduzierung der Absorberdicke von 60 mm auf 50 mm lassen sich im Basisfall TWB600 weiterhin ca. 93 % und im Basisfall TWB300 ca. 97 % der ursprünglichen Wasserstoffmenge herstellen.

8.6 Ungleichmäßige Flussdichteverteilung auf dem Absorber

Im Folgenden werden exemplarische Ergebnisse der örtlich detailliert aufgelösten Modellvariante Orth. 7x9 aus Kapitel 6.1.2 dargestellt, welches für weiterführende Energieflussanalysen im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR_ST genutzt werden soll.

Beim Betrieb des thermochemischen Reaktors werden gleichmäßige Temperaturprofile auf der Absorber-Oberfläche angestrebt, um Beschädigungen durch lokale Überhitzungen oder Thermoschocks zu verhindern. Im Folgenden wird das Wärmeprofil auf der Absorber-Oberfläche bei ungleichmäßiger Bestrahlung näher untersucht. Dabei werden lediglich zwei Metallschaumblocke des Absorbers über eine Stunde mit hoher Intensität bestrahlt, wodurch sich ein punktueller Temperatur Hot-Spot ausbildet. Die restlichen nicht-bestrahlten Elemente erwärmen sich lediglich über reflektierte Solarstrahlung und Wärmestrahlung von der Absorber-Oberfläche und der Wärmeleitung über das faserbasierte Verbundmaterial *Tape* zwischen den einzelnen Metallschaumblocken.

In Abbildung 8-20 ist das simulierte Temperaturprofil der Absorber-Oberfläche nach der einstündigen Bestrahlung von Element $Abs_{4,ij}$ dargestellt. Dabei wird das derzeit genutzte thermisch isolierende *Tape* mit einer Wärmeleitfähigkeit von $0,5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ verwendet, siehe Kapitel 4.3.2. Die orthogonalen Absorber-Elemente innerhalb eines Ringes Abs_1 bis Abs_6 sind jeweils mit a bis r gekennzeichnet, siehe Abbildung 13-9.

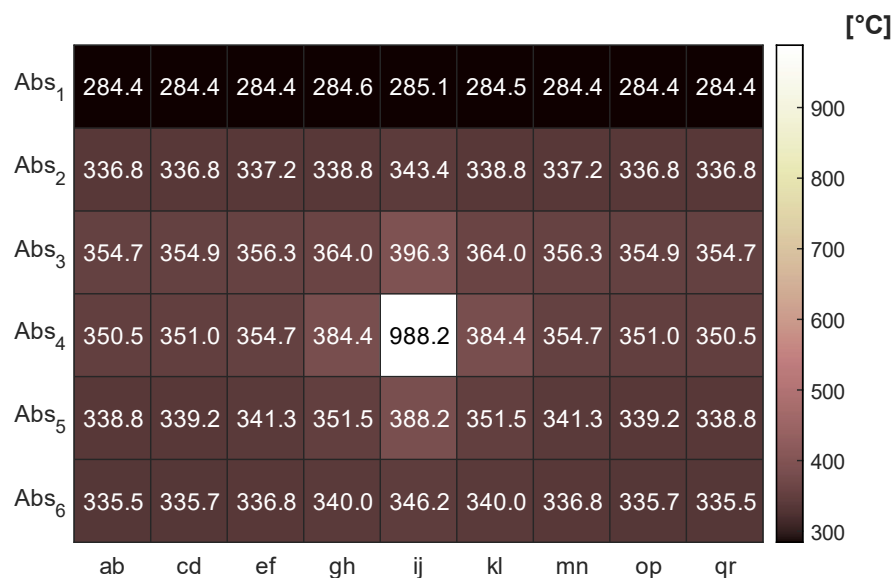


Abbildung 8-20: Temperaturprofil der Absorber-Oberfläche bei punktueller Bestrahlung

Aufgrund der punktuellen Bestrahlung erhitzt sich Element $Abs_{4,ij}$ auf $988,2 \text{ }^\circ\text{C}$, wodurch ein stark ausgeprägter lokaler Temperatur Hot-Spot entsteht. Ausgehend vom bestrahlten Element erwärmen sich die restlichen Elemente an der Oberfläche in einem deutlich

geringeren Temperaturbereich zwischen 396 °C und 284 °C, mit einer resultierenden Temperaturdifferenz von 112 °C im nicht-bestrahlten Bereich.

Im Folgenden wird die Simulation mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit des *Tapes* wiederholt. Ziel ist eine bessere Wärmeübertragung vom bestrahlten Element, sowohl an die umliegenden seitlichen Metallschaumblocke (orthogonalelemente), als auch von der Vorderseite zur Rückseite (radiale Elemente) zu gewährleisten und somit die lokalen Temperaturunterschiede zu reduzieren. Die Simulationsergebnisse für ein *Tape* mit einer Wärmeleitfähigkeit von $10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ sind in Abbildung 8-21 dargestellt.

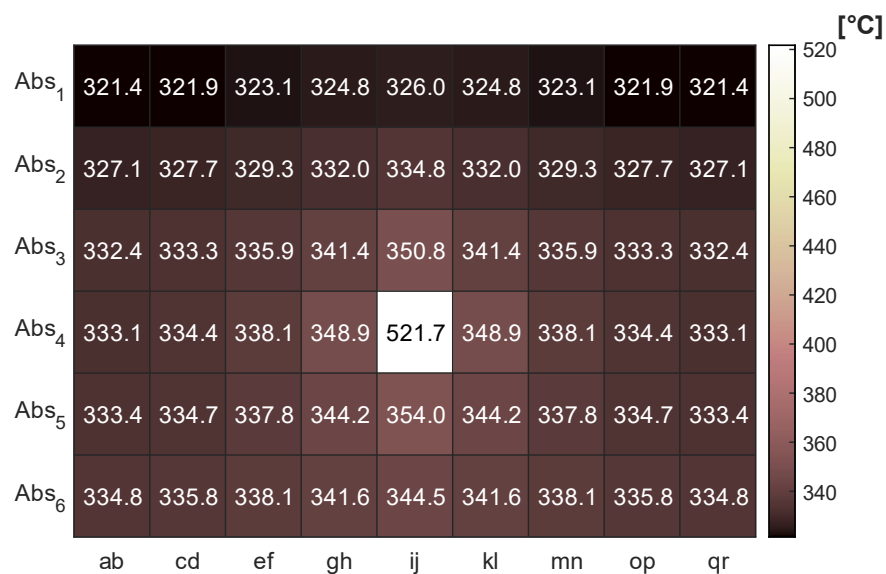


Abbildung 8-21: Temperaturprofil der Absorber-Oberfläche bei punktueller Bestrahlung mit Verwendung einer *Tape*-Wärmeleitfähigkeit von $10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

Mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit des *Tapes* kann zum einen der stark ausgeprägte lokale Temperatur Hot-Spot von 988,2 °C signifikant auf 521,7 °C verringert werden, wodurch die Gefahr der punktuellen Überhitzung deutlich geringer wird. Zum anderen ist die Temperaturdifferenz des bestrahlten Elementes zu den restlichen Elementen deutlich geringer. Die Temperatur der gesamten Absorber-Oberfläche ausgehend vom bestrahlten Element liegt in einem Bereich zwischen 354 °C und 321 °C, mit einer resultierenden Temperaturdifferenz von lediglich 33 °C im nicht-bestrahlten Bereich.

Aufgrund der signifikanten Reduzierung des Temperatur Hot-Spots und der gleichmäßigeren Temperaturverteilung über der gesamten Absorber-Oberfläche, ist die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des *Tapes* von Vorteil.

8.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Generell werden mit dem vorliegenden Anlagenkonzept die höchsten Effizienzen, Wasserstoffmengen und thermochemische Umwandlungsraten mit Verwendung der Temperaturwechselstrategie erreicht. Im nah-isothermen und isothermen Betrieb wurden deutlich geringere Schlüsselkennzahlen ermittelt und sind somit lediglich bedingt geeignet. Im Folgenden werden die wichtigsten Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung erläutert und deren Potenziale ausgehend vom Ausgangszustand quantifiziert.

In Bezug auf die Wärmeverluste lassen sich folgende Zusammenhänge feststellen: Mit der Verwendung des Wärmerückgewinnungssystems erhöht sich die Anlageneffizienz um einen relativen Anteil von ca. +48 %, wodurch dessen Relevanz deutlich wird. Ein Großteil der Wärmeverluste wird aufgrund der Wärmestrahlung von der Absorber-Oberfläche zur Umgebung hervorgerufen; die Verringerung der Rückstrahlungsverluste führt zu einer signifikanten Effizienzsteigerung mit einem relativen Anteil von bis zu +87 %.

In Bezug auf die poröse Materialstruktur des Absorbers lassen sich tendenziell höhere Effizienzen bei einer geringeren Porosität erreichen. Die hergestellte Wasserstoffmenge nimmt über die radiale Länge des Absorbers signifikant ab. Durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch verbesserte Materialstrukturen oder Wärmebrücken kann die Effizienz um einen relativen Anteil von bis zu +106,78 % gesteigert werden.

In Bezug auf den Einfluss der operativen Betriebsparameter werden die höchsten Effizienzen und Wasserstoffmengen mit einer Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ in einem Bereich von 400 °C bis 450 °C erreicht. Mit einer angestrebten Erhöhung der maximalen Reduktionstemperatur kann die Effizienz um einen relativen Anteil von bis zu +69,77 % gesteigert werden. In Bezug auf die Massenflussraten lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten: Mit einer erhöhten Stickstoff Massenflussrate werden allgemein höhere Reduktionsfortschritte erreicht, welche sich positiv auf die Effizienz auswirken. Bei der Verwendung geringer Temperaturdifferenzen und kurzer Oxidationszeiten im Basisfall TWB300 führt eine Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate bis zu 100 kg/h zu einer signifikanten Steigerung der Anlageneffizienz von 0,43 % auf 1,04 %, was einer relativen Steigerung von +242 % entspricht.

Allgemein ist das dynamische Systemverhalten und die resultierende Anlageneffizienz maßgeblich von den verwendeten Temperaturen, Massenflussraten und Zykluszeiten beider Prozessschritte abhängig; die Ermittlung optimaler Betriebsparameter stellt somit ein komplexes Optimierungsproblem dar und wird in Kapitel 9 näher untersucht.

9 Optimierung der Betriebsstrategie

In diesem Kapitel wird der Zusammenhang zwischen der Betriebsstrategie und der Anlageneffizienz näher untersucht. Ziel ist die Maximierung der Anlageneffizienz anhand der Ermittlung optimaler Betriebsparameter. Mit der Nutzung zwei verschiedener Optimierungsalgorithmen werden optimale Prozesstemperaturen, Massenflussraten und Zykluszeiten beider Prozessschritte für einen unterbrechungsfreien Anlagenbetrieb mit voller solarer Einstrahlung ermittelt. Dabei werden verschiedene Szenarien in Bezug auf das Anlagenkonzept sowie die Erweiterung der maximalen Temperaturen und Massenflussraten der Pilotanlage berücksichtigt. Neben den optimalen Betriebspunkten liefern die Ergebnisse ebenfalls tiefe Einblicke in Bezug auf den Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern und der Anlageneffizienz in einer weiten Spanne von Betriebsbereichen. Durch die Verwendung des detaillierten Simulationsmodells, lassen sich die Ergebnisse zuverlässig auf den realen Anlagenbetrieb übertragen.

In Abschnitt 9.1 werden einführend die theoretischen Hintergründe der verwendeten Optimierungsverfahren, die Rahmenbedingungen der Simulationskampagnen und die berücksichtigten Optimierungs-Szenarien in Bezug auf das Anlagenkonzept und die Grenzbereiche der berücksichtigten Steuerparameter erläutert. In Abschnitt 9.2 werden die Ergebnisse der Optimierungskampagnen vorgestellt und diskutiert. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse der durchgeführten Optimierungskampagnen sowie eine kurze Betrachtung der Performance und Laufzeit.

9.1 Methodik

Generell werden Optimierungsalgorithmen zur Minimierung oder Maximierung einer Zielfunktion verwendet. Dieses Verfahren kann in Abhängigkeit der Anzahl der Freiheitsgrade (bzw. der Anzahl der zu optimierenden Parameter) und der Komplexität der Zielfunktion eine Herausforderung in Bezug auf den Berechnungsaufwand und die eindeutige Identifizierung globaler Optima darstellen.

Die Auswertung der Zielfunktion (hier die Reaktoreffizienz gemäß Gl. 9-4) entspricht einem Simulationsdurchlauf des vorgestellten Simulationsmodells, mit der örtlichen Auflösung des Sieben-Segment-Modells, siehe Kapitel 6.1.1. Die Freiheitsgrade werden durch die operativen Steuerparameter der Temperaturen, der Zykluszeiten und der Massenflussraten für jeden Prozessschritt vorgegeben, womit standardmäßig insgesamt sechs Optimierungsparameter berücksichtigt werden.

Bei der Optimierung eines komplexen und hochgradig nicht-linearen Systems mit einer hohen Anzahl von Freiheitsgraden besteht die Gefahr lediglich ein lokales Optimum zu finden; und somit ggf. das übergeordnete globale Optimum nicht zu identifizieren. Aus diesem Grund werden zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zwei verschiedene Optimierungsverfahren angewendet, wodurch das Risiko lediglich ein lokales Optimum zu identifizieren erheblich reduziert wird; im besten Fall stimmt das Optimum beider Verfahren überein. Im Folgenden werden beide verwendeten Optimierungsverfahren vorgestellt.

Methode 1: Surrogate-Optimierung basierend auf radialen Basisfunktionen – Der *surrogateopt*-Algorithmus von Matlab ist speziell für die Optimierung komplexer nicht-linearer Systeme ausgelegt. Um eine geringe Anzahl von Simulationsdurchläufen zu gewährleisten und somit den Berechnungsaufwand gering zu halten, wird die Kostenfunktion lediglich zur Erweiterung oder zur Verfeinerung des erzeugten Ersatzmodells berechnet, um mögliche Optima zu ermitteln [165]. Das Optimierungsverfahren ist in zwei Phasen unterteilt: Zunächst wird in einer initialen Konstruktionsphase ein geeignetes Ersatzmodell durch die Annäherung der originalen Kostenfunktion mittels Auswertung von einer bestimmten Anzahl quasi-zufälliger Stützstellen erstellt. Während der darauffolgenden Hauptphase der Optimierung wird das Ersatzmodell iterativ durch das hinzufügen zusätzlicher adaptiver Stützstellen anhand der Approximation des möglichen Optimums erweitert und verfeinert; das Verfahren des *surrogateopt* Algorithmus ist in Anhang D, Abbildung 13-29 exemplarisch dargestellt.

Generell sind die Werte radialer Basisfunktion lediglich vom Abstand zu den Stützstellen x' abhängig und somit allgemein definiert als

$$\varphi(x) = \varphi(\|x - x'\|), \quad 9-1$$

wobei $\|x - x'\|$ den Abstand zwischen x und x' darstellt, der in diesem Fall dem Euklidischen Abstand entspricht. Im speziellen Anwendungsfall des *surrogateopt*-Algorithmus werden kubische Basisfunktionen φ verwendet [166]. Das approximierte Ersatzmodell $g(x)$ wird durch die lineare Kombination aller gegenwärtig vorhandenen radialen Basisfunktionen erzeugt. Daher ist

$$g(x) = \sum_{i=1}^{n_r} F_i \varphi(\|x - x_i\|), \quad 9-2$$

wobei n_r die Anzahl der Stützstellen, $x_1, \dots, x_{n_r} \in R^j$, mit j als die Anzahl der Optimierungsparameter darstellt und $f(x_1), \dots, f(x_{n_r})$ die dazugehörigen Werte der Zielfunktion repräsentieren [167]. Die Gewichtungparameter F_1, \dots, F_{n_r} können aufgrund der Interpolationsbedingungen

$$g(x_i) = f(x_i), i = 1, \dots, n_r, \quad 9-3$$

durch die Lösung eines linearen Gleichungssystems bestimmt werden.

Nach der Konstruktion des initialen Ersatzmodells beginnt die Hauptphase der Optimierung, wobei das bestehende Ersatzmodell iterativ mittels der adaptiven Berechnung zusätzlicher Stützstellen erweitert – und somit ein verfeinertes Ersatzmodell erzeugt wird. Die Erweiterung des Modells erfolgt mittels einer lokalen Suche ausgehend vom aktuellen optimalen Punkt, wobei durch die gleichzeitige Einschränkung der Parametergrenzen lediglich Punkte in der Nähe des aktuellen Optimums berücksichtigt werden. Dazu wird die sogenannte Bewertungsfunktion genutzt, welche aus zwei gewichteten Termen besteht: Der erste Term besteht aus der gewichteten Ersatz-Funktion, und der zweite Term beinhaltet einen gewichteten Strafterm abhängig vom Abstand zum erlaubten Parameterbereich. Mit einer adaptiven Routine für die relative Gewichtung der beiden gewichteten Terme werden zunächst auch Stützstellen mit größeren Abständen zum derzeitigen Optimum berücksichtigt, wodurch das Risiko in einem lokalen Optimum stecken zu bleiben verringert wird. Wird innerhalb drei aufeinanderfolgender Iterationen ein abweichendes Optimum gefunden, wird die Suche mit einer Verdopplung des Gewichtungsparameters in einem ausgeweiteten Parameterbereich fortgesetzt. Wird kein neues Optimum gefunden, wird die Suche mit der Halbierung des Gewichtungsparameters weiter eingegrenzt. Daraufhin wird die Zielfunktion an einer optimalen Stelle der Bewertungsfunktion evaluiert; die resultierende Stützstelle wird dem Ersatzmodell als Erweiterung hinzugefügt [160, 165].

Methode 2: Surrogate-Optimierung basierend auf neuronalen Netzen – Die zweite Optimierungsmethode besteht ebenfalls aus der Berechnung eines initialen Datensatzes zufälliger Stützstellen, gefolgt von der iterativen Erweiterung und Verfeinerung basierend auf der Auswertung des daraus resultierenden Ersatzmodells. In diesem Fall erfolgt die Auswahl weiterer Datenpunkte und die damit verbundene Netzverfeinerung durch das Training neuronaler Netze.

Der initiale Datensatz wird basierend auf einer 2^n – Struktur spezifiziert, wobei n die Anzahl der Optimierungsparameter repräsentiert. Die Datenpunkte beinhalten statistische Informationen der n Haupteinflussfaktoren, $n/2$ zweistufige faktorielle Wechselwirkungen, $n/3$ dreistufige Wechselwirkungen, etc. [168]. Zur einheitlichen Ausbalancierung werden die n Optimierungsparameter auf das Intervall $[-1; 1]$ normiert [169]. Das Ergebnis der Zielfunktion wird anhand der z-Gewichtung standardisiert, womit im nächsten Schritt alle Gewichtungen des neuronalen Netzes die gleiche Einheit besitzen [170]. Dieser Datensatz wird zur Erzeugung eines initialen grob aufgelösten Ersatzmodells verwendet. Mit dem Training neuronaler Netze werden die Ersatzmodelle mit Verwendung des jeweiligen aktuellen Datensatzes iterativ erweitert und verfeinert.

Die Daten zur Erzeugung des neuronalen Netzes bestehen sowohl aus Trainings- als auch aus Testdaten, hier mit einem Verhältnis von 4 zu 1. Um eine Überanpassung (engl.: overfitting) zu vermeiden, wird ein verringerter Testdatensatz verwendet, wodurch die generelle Aussagekraft des Netzes verbessert wird [171]. Die Netzarchitektur wird mittels bayesischer Hyper-Parameter-Optimierung bestimmt [171]. Dabei können folgende Parameter angepasst werden: Anzahl der verborgenen Schichten (1 bis 3), Anzahl der Neuronen pro Schicht (10 bis 17) und die Art der Aktivierungsfunktion der Neuronen (mit den Optionen: unipolare Sigmoid-Funktion, bipolare Sigmoid-Funktion und lineare Funktion). Das Training der neuronalen Netze erfolgt mit Verwendung des Levenberg-Marquardt Back-Propagation-Algorithmus [172–174]. Aufgrund dessen wird die Netzarchitektur mit dem durchschnittlich geringsten resultierenden quadratischen Fehler für den jeweiligen Validierungs-Datensatz ausgewählt.

Die Auswahl der berücksichtigten Stützstellen in jeder Iteration erfolgt anhand der enthaltenen geringsten Distanz der bereits berechneten Datenpunkte. Dabei wird eine Auswahl vielversprechender Datenpunkte nahe dem optimalen Wert des aktuellen Ersatzmodells sowie eine Anzahl weiterer zufälliger Stützstellen berücksichtigt. Die Distanz zwischen den Stützstellen wird durch die Eingrenzung mittels einer faktorisierten l^n –Struktur gewährleistet. Ausgehend von einer initialen Anzahl von $l_0 = 2$ Schichten für die initiale Phase wird die Anzahl der Schichten im weiteren Verlauf auf $l_0 = 8$ erhöht. Bei der Verwendung von $n = 6$ Optimierungsparameter resultieren daraus über 1,6 Millionen potenzielle Stützstellen. Zur Auswahl vielsprechender Datenpunkte nahe dem aktuellen Optimum wird das Ergebnis der Zielfunktion in einem Intervall von $[-1; 1]$ normiert; im Falle einer angestrebten Maximierung der Zielfunktion werden alle Datenpunkte mit einem normierten Ergebnis von $>0,5$ zur Netzerweiterung berücksichtigt.

Um die mögliche Konvergenz in einem lokalen Optimum zu verhindern, werden bis zu 10 % der bereits berechneten Werte als zusätzliche zufällige Stützstellen verwendet [175].

Das resultierende Ersatzmodell wird in jeder Iteration erweitert und verfeinert, bis die Konvergenz auf der höchsten Stufe erreicht wird. Im finalen Berechnungsschritt werden nachfolgende Suchvorgänge mit Nutzung der Inneren-Punkte-Methode von den 25 vielversprechendsten Stützstellen angestoßen [176]; abschließend wird das beste Ergebnis zur Abschätzung des Optimums der Zielfunktion verwendet [160].

Rahmenbedingungen der Optimierung – Im Folgenden werden die Rahmenbedingungen und Annahmen der durchgeführten Optimierungskampagnen näher erläutert.

Die Zielfunktion der Optimierung ist anhand der Reaktor-Effizienz definiert als

$$\eta_{Reaktor} = \frac{E_{H_2}}{Q_{Solar,R} + E_{El} + n_{N_2} \cdot e_{N_2}}, \quad 9-4$$

wobei im Vergleich zur Anlageneffizienz in Gl. 8-4 der Fehlstrahlungsverlust des Heliostatenfeldes gemäß Gl. 8-2 nicht berücksichtigt wird; Ziel ist hier die Optimierung der Reaktor Betriebsstrategie, unabhängig von der Beschaffenheit des Heliostatenfeldes. In jeder Simulation wird zunächst eine initiale Aufheizphase von Umgebungstemperatur auf Reduktionstemperatur, gefolgt von mehreren Redox-Zyklen durchgeführt, siehe Abbildung 9-1. Wie in Kapitel 8 erläutert wurde, ist das dynamische Systemverhalten aufgrund des zyklischen Anlagenbetriebs und der thermischen Materialeigenschaften mit längeren Einschwingzeiten verbunden. Um die Effizienz im annähernd stationären Zustand zu evaluieren, wird die initiale Aufheizphase der Simulationen auf zwei Stunden festgelegt, wodurch am Ende der Aufheizphase eine annähernd konstante Temperatur an der Rückseite des Reaktors erreicht wird, siehe Abbildung 8-3. Anschließend wird der zyklische Anlagenbetrieb mit insgesamt zehn Redox-Zyklen simuliert, wodurch sich das System annähernd im stationären Zustand befindet. Die Simulation einer hohen Anzahl weiterer Zyklen würde zu einem enormen Anstieg der benötigten Rechenzeiten und hohen Systemanforderungen des genutzten Rechners führen und wird deshalb nicht umgesetzt. Die Berechnung der Effizienz erfolgt anhand der Zielfunktion 9-4, als Mittelwert der letzten drei Zyklen einer Simulation.

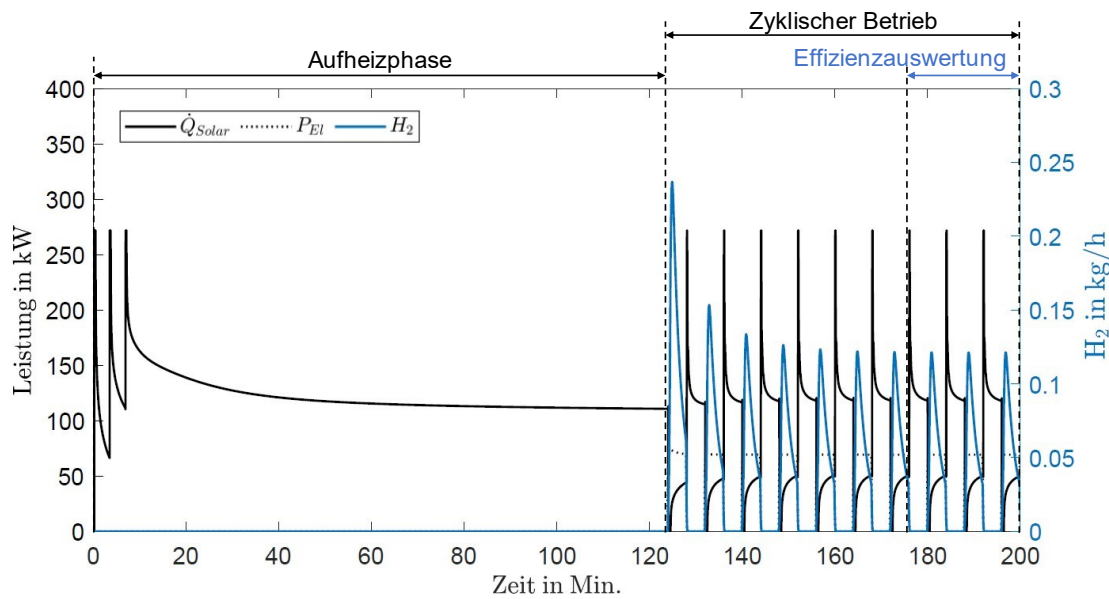


Abbildung 9-1: Exemplarischer Simulationsablauf während der Optimierungsroutine

Bezüglich des Heliostatenfeldes wird von einer permanenten vollständig verfügbaren Solarleistung ausgegangen, es gelten die Annahmen aus Kapitel 8. Wetterbedingte Effekte wie temporäre Verschattungen des Heliostatenfeldes werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, jedoch im Rahmen des Forschungsprojekts ASTOR_ST untersucht.

Um den Berechnungsaufwand während der Optimierung gering zu halten werden die genutzten Wärmeaustauscher in den folgenden Szenarien vereinfacht mit einer Effektivität von jeweils 90 % berücksichtigt [160].

Optimierungsszenarien – Im Folgenden werden die untersuchten Optimierungs-Szenarien inkl. der verwendeten Optimierungsparameter und deren Grenzwerte erläutert. In den Szenarien 1 bis 3 wird zunächst der zulässige Temperaturbereich von 1400 °C an der Absorber-Oberfläche, sowie die planmäßigen Massenflussraten der Pilotanlage berücksichtigt. Der Fokus liegt hier auf der Untersuchung verschiedener Anlagenkonzepte in Bezug auf das Wärmerückgewinnungssystem. In den Szenarien 4 und 5 werden die Parametergrenzen der maximal zulässigen Temperatur und der einstellbaren Massenflussraten der Pilotanlage erweitert, um potenziell erreichbare Effizienzen zu ermitteln.

Szenario 1 – In Abschnitt 9.2.1 wird das originale Anlagenkonzept der Pilotanlage mit der Nutzung des gesamten Wärmerückgewinnungssystems zur Vorwärmung der Fluide vor dem Eintritt in den Reaktor untersucht, siehe Abbildung 8-1.

Szenario 2 – In Abschnitt 9.2.2. wird die Anlage ohne Wärmerückgewinnungssystem betrachtet, womit Aussagen über die maximale Effizienz des Reaktors und die mögliche

Effizienzsteigerung durch die Verwendung eines Wärmerückgewinnungssystems getroffen werden können.

Szenario 3 – In Abschnitt 9.2.3. wird eine modifizierte Variante des Wärmerückgewinnungssystems verwendet. Dabei wird der Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g,f)}$ ausschließlich zur Unterstützung des elektrisch betriebenen Verdampfers DE verwendet; und nicht zur Vorwärmung des einströmenden Wasserdampfes zum Reaktor genutzt, wodurch die Eintrittstemperatur des Wasserdampfes in den Reaktor im Vergleich zum ursprünglichen Anlagenkonzept um mehrere hundert °C verringert wird. Aufgrund der geringeren Eintrittstemperatur des Wasserdampfes in den Reaktor sollen größere Temperaturdifferenzen $\Delta\theta$ in kürzerer Zeit ermöglicht werden, wodurch die Prozessbedingungen für den Temperaturwechselbetrieb verbessert werden könnten.

Szenario 4 – In Abschnitt 9.2.4. wird das originale Anlagenkonzept der Pilotanlage entsprechend Szenario 1 verwendet. Im aktuellen Anlagenkonzept lassen sich maximale Wasserdampf-Massenflussraten von 25 kg/h umsetzen, womit in den vorigen Szenarien 1 bis 3 die obere Grenze der Optimierungsparameter festgelegt wird. Aufgrund der Erkenntnisse der Energieflussanalyse ist von einer signifikanten Effizienzsteigerung durch die Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate bei der Verwendung geringer Temperaturdifferenzen in Kombination mit kürzeren Zykluszeiten auszugehen, siehe Abbildung 8-16. Zur Ermittlung potenziell erreichbarer Effizienzen wird die obere Grenze der Wasserdampf-Massenflussrate in diesem Szenario auf bis zu 150 kg/h erweitert.

Szenario 5 – In Abschnitt 9.2.5. wird ebenfalls das originale Anlagenkonzept der Pilotanlage verwendet. Die maximale Betriebstemperatur des Reaktors ist aufgrund der thermischen Belastungsgrenze des Quarzfensters auf 1400 °C begrenzt, womit in den Szenarien 1 bis 4 auch die obere Grenztemperatur festgelegt wird. Zur Ermittlung potenziell erreichbarer Effizienzen mit einem verbesserten Quarzfenster wird die obere Grenztemperatur auf einen angestrebten Wert von 1500 °C erweitert; die obere Grenze der Wasserdampf-Massenflussrate beträgt 150 kg/h, siehe Szenario 4.

Der Fokus dieser Untersuchung liegt auf der Optimierung der operativen Betriebsparameter der Temperatur, der Massenflussraten und der Zykluszeiten für jeden Prozessschritt. Die daraus resultierenden Basis-Optimierungsparameter und die dazugehörigen unteren und oberen Parametergrenzen für die gegebene Anlage sind in Tabelle 9-1 dargestellt. Erweiterte Parameterbereiche für die Reduktionstemperatur und den Wasserdampf-Massenfluss für die Szenarien 4 und 5 sind jeweils in Klammern dargestellt.

Tabelle 9-1: Übersicht der Optimierungsparameter innerhalb der unteren und oberen Grenzen für das gegebene Anlagenkonzept

Parameter	Untere Grenze	Obere Grenze
ϑ_{Red} in °C	1000	1400 (1500)
ϑ_{Ox} in °C	800	1400
\dot{m}_{N_2} in kg/h	25	250
\dot{m}_{H_2O} in kg/h	2	25 (150)
t_{Red} in s	30	1000
t_{Ox} in s	30	1000

Die Temperaturen ϑ_{Red} und ϑ_{Ox} werden als Sollwerte an den Regler des Heliostatfeldes vorgegeben, wodurch die Temperatur an der Absorber-Oberfläche aufgrund der Leistungsanpassung des Heliostatenfeldes geregelt wird, siehe Kapitel 5.2.1. Die resultierenden zeitlichen Verläufe der Temperaturen sind vom dynamischen Systemverhalten abhängig, welches in Kapitel 8 näher analysiert wurde.

Die obere Temperaturgrenze von 1400 °C entspricht der maximal zulässigen Temperatur an der Absorber-Oberfläche aufgrund des zulässigen thermischen Belastungsbereiches des verwendeten Quarzfensters, siehe Kapitel 4.3.2. Mit einer unteren Grenze der Oxidationstemperatur von 800 °C wird die Möglichkeit einer nahezu vollständigen Oxidation während der Optimierung berücksichtigt, siehe Abbildung 8-3. Im damit berücksichtigten Temperaturbereich von $\Delta\vartheta = 0$ °C bis $\Delta\vartheta = 600$ °C wird sowohl der isotherme Betrieb als auch der Temperaturwechselbetrieb in vollem Umfang berücksichtigt. Die untere Grenze der Reduktionstemperatur wird aufgrund der geringen Sauerstoffabgabe in niedrigen Temperaturbereichen auf 1000 °C festgelegt, siehe Abbildung 8-2.

Die unteren Grenzwerte der Zykluszeiten werden aufgrund typischer Ventil-Umschaltzeiten und der typischen Strömungsgeschwindigkeit der Gase auf 30 Sekunden festgelegt, in denen ein nahezu vollständiger Gasaustausch im Reaktor gewährleistet wird. Die oberen Grenzwerte der Zykluszeiten werden aufgrund der benötigten Aufheiz- und Abkühlzeiten bei einer maximalen Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 600$ °C auf 1000 Sekunden festgelegt, siehe Abbildung 8-3.

Die oberen Grenzwerte der Massenflussraten sind anhand der maximalen Massenflussraten der verwendeten Regelventile der Pilotanlage ausgelegt. Die unteren Grenzwerte der Massenflussraten werden aufgrund sicherheitsrelevanter Vorgaben des Projektpartners DLR festgelegt; da die Bestrahlung des Reaktors ohne aktiven Massenfluss zur Beschädigung einzelner Komponenten führen kann [160].

9.2 Diskussion der Optimierungsergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Optimierungskampagnen dargestellt und diskutiert. In sämtlichen durchgeführten Szenarien wurde eine numerische Konvergenz des Optimierungsalgorithmus sichergestellt, wodurch von einer hohen Genauigkeit der ermittelten optimalen Betriebspunkte ausgegangen wird. Weiterhin werden mit beiden genutzten Optimierungsverfahren identische Optima identifiziert, wodurch lokale Optima mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können.

9.2.1 Szenario 1: Anlage mit Wärmerückgewinnung

Zunächst wird das originale Anlagenkonzept mit Nutzung des gesamten Wärmerückgewinnungssystems innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte der Temperatur und der umsetzbaren Massenflussraten gemäß Tabelle 9-1 untersucht. Die optimalen Betriebsparameter und die daraus resultierende Effizienz sind in Tabelle 9-2 dargestellt.

Tabelle 9-2: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 1 [160]

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400 °C	886,3 °C	443,7 s	435,9 s	250 kg/h	25 kg/h	1,03 %	25,78 g/h	1,87 %

Somit wird eine maximale Effizienz von 1,03 % mit der Verwendung einer Temperaturwechselstrategie mit einer großen Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 514$ °C, einer Gesamtzykluszeit von ca. 15 Minuten mit annähernd identischen Zeiten für jeden Prozessschritt, und den maximal zulässigen Massenflussraten erreicht. Während eines Zyklus werden 6,3 g Wasserstoff erzeugt, was einer Menge von 25,78 g pro Stunde entspricht. Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Szenario1} = 1,87$ %, und ist somit deutlich unter der theoretisch erreichbaren Umwandlungsrate im thermochemischen Gleichgewicht $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1400$ °C, $\vartheta_{Ox} = 886,3$ °C, $p_{O_2} = 10^{-5}$ bar, $\theta = 0,5$) = 42,5 % [73].

Um tiefere Einblicke in das Betriebsverhalten der Anlage zu erhalten, werden im Folgenden die Zusammenhänge der einzelnen Prozessparameter und deren Auswirkungen auf die Effizienz näher untersucht. In Abbildung 9-2 ist der Zusammenhang zwischen der Reduktions- und Oxidationstemperatur und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Massenflussraten und Zykluszeiten entsprechen dabei den Werten des optimalen Betriebspunktes, siehe Tabelle 9-2.

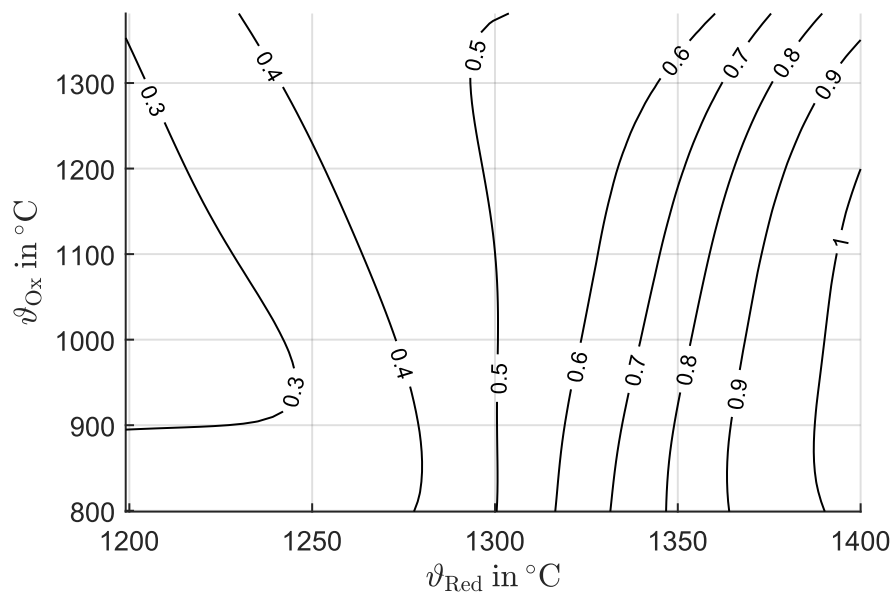


Abbildung 9-2: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationstemperatur im optimalen Betriebspunkt bei festen Zykluszeiten und Massenflussraten [160]

Die höchste Effizienz von 1,03 % wird am rechten unteren Rand des Diagramms erreicht. Dabei entspricht die Reduktionstemperatur ϑ_{Red} dem maximalen Wert von 1400 $^{\circ}C$; die Oxidationstemperatur ϑ_{Ox} beträgt 886,3 $^{\circ}C$. Eine Verringerung der Reduktionstemperatur auf 1300 $^{\circ}C$ führt zu einer deutlichen Verringerung der erreichbaren Effizienz um ca. die Hälfte, was hier einem Wert von ca. 0,5 % entspricht. Bezüglich der Oxidationstemperatur lässt sich ein geringerer sensibler Einfluss in Bezug auf die Effizienz feststellen. Bei höheren Oxidationstemperaturen von 1200 $^{\circ}C$, mit einer resultierenden Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 200$ $^{\circ}C$, werden vergleichbare Effizienzen von ca. 1 % erreicht [160].

In Abbildung 9-3 ist der Zusammenhang zwischen der Reduktions- und Oxidationstemperatur und der Effizienz nach den Berechnungen von Optimierungsmethode 1 basierend auf radiale Basisfunktionen als 3D-Diagramm dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Massenflussraten und Zykluszeiten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-2. In Ergänzung zum Surrogat-Netz wird ein Teil der berechneten Stützstellen der Optimierungskampagne als Punkte angezeigt. Auffällig ist hier auch die vergleichbare Charakteristik zum Konturdiagramm in Abbildung 9-2, wodurch die hohe Übereinstimmung der beiden Optimierungsmethoden deutlich wird [160].

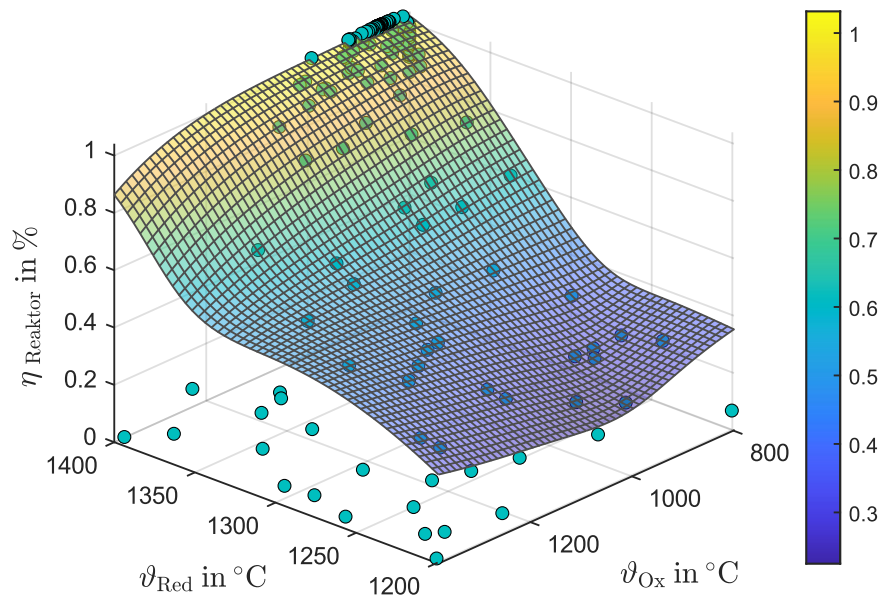


Abbildung 9-3: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationstemperatur im optimalen Betriebspunkt bei festen Zykluszeiten und Massenflussraten [160]

In Abbildung 9-4 ist der Zusammenhang zwischen Reduktions- und Oxidationsdauer und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Optimierungsmethode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Massenflussraten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-2.

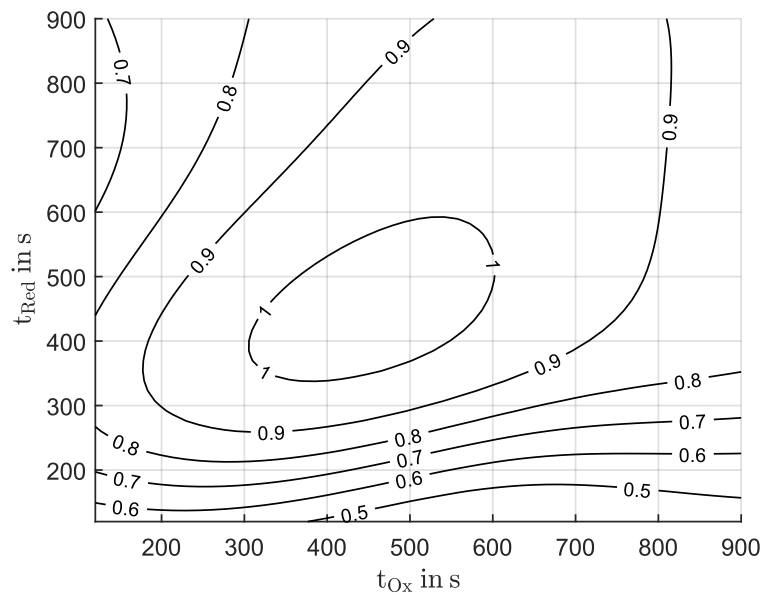


Abbildung 9-4: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Reduktions- und Oxidationsdauer im optimalen Betriebspunkt bei festen Temperaturen und Massenflüssen [160]

Die höchsten Effizienzen werden im Zentrum des Diagramms erreicht. Die Zykluszeiten liegen jeweils bei ca. 450 Sekunden, was in etwa 7,5 Minuten für jeden Prozessschritt entspricht. Bei einer Halbierung der Zykluszeit auf ca. vier Minuten für jeden Prozessschritt, würde sich die Effizienz ca. um 1/8 verringern, in diesem Fall auf ca. 0,8 % [160]. In Abbildung 9-5 ist der Zusammenhang zwischen den Stickstoff- und Wasserdampf-Massenflussraten und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Optimierungsmethode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Zykluszeiten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-2.

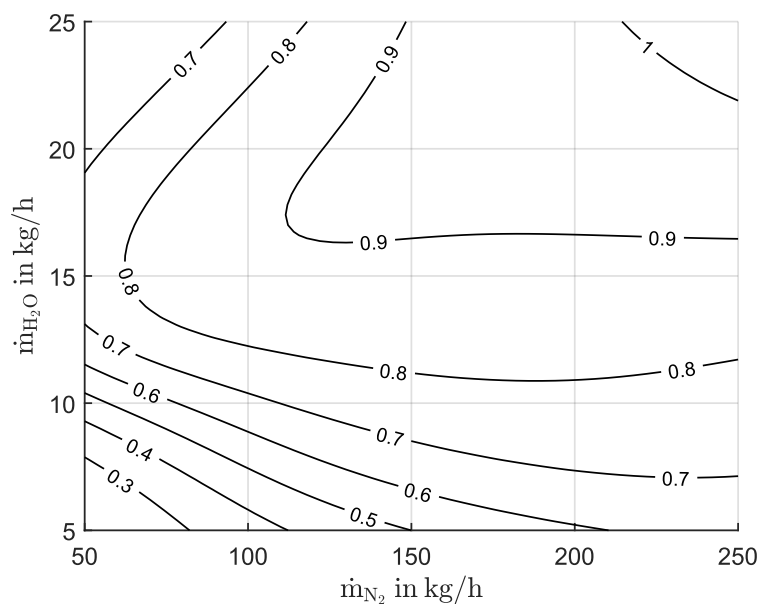


Abbildung 9-5: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Temperaturen [160]

Die höchsten Effizienzen werden in der oberen rechten Ecke des Diagramms erreicht, wenn sowohl die Stickstoff- als auch die Wasserdampf-Massenflussrate den oberen Grenzwerten von 250 kg/h und 25 kg/h entsprechen, siehe Tabelle 9-1. Obwohl die benötigte Energie zur Stickstoff- und Wasserdampferzeugung in der Kostenfunktion 9-4 berücksichtigt wird, überwiegen die positiven Effekte eines höheren Reduktionsfortschrittes und einer verbesserten Wasserstofferzeugung bei der Nutzung hoher Massenflussraten, siehe u.a. Abbildung 8-14 und Abbildung 8-15. Generell lässt sich eine Verringerung der Effizienz analog zur Verringerung der Massenflussraten feststellen. Beispielsweise führt die Halbierung beider Massenflussraten zu einer Verringerung der Effizienz von 1,03 % auf ca. 0,82 %, was einer relativen Änderung von ca. –20 % entspricht. Bei geringen Wasserdampf-Massenflussraten unter 10 kg/h werden generell geringere Effizienzen von maximal 0,75 % erreicht, eine zusätzliche Verringerung der

Stickstoff-Massenflussrate führt zu einer signifikanten Effizienzverringern, die in der linken unteren Ecke besonders deutlich wird [160].

Um den sensitiven Einfluss der Betriebsparameter nahe des optimalen Betriebspunktes zu quantifizieren, werden im Folgenden die Koeffizienten der Pearson-Korrelation bestimmt. In Abbildung 9-6 sind die Datenpunkte des Surrogat Modells basierend auf neuronale Netze in einem Bereich von $\pm 10\%$ um den optimalen Betriebspunkt herum dargestellt, welche im Folgenden zur Korrelationsanalyse verwendet werden.

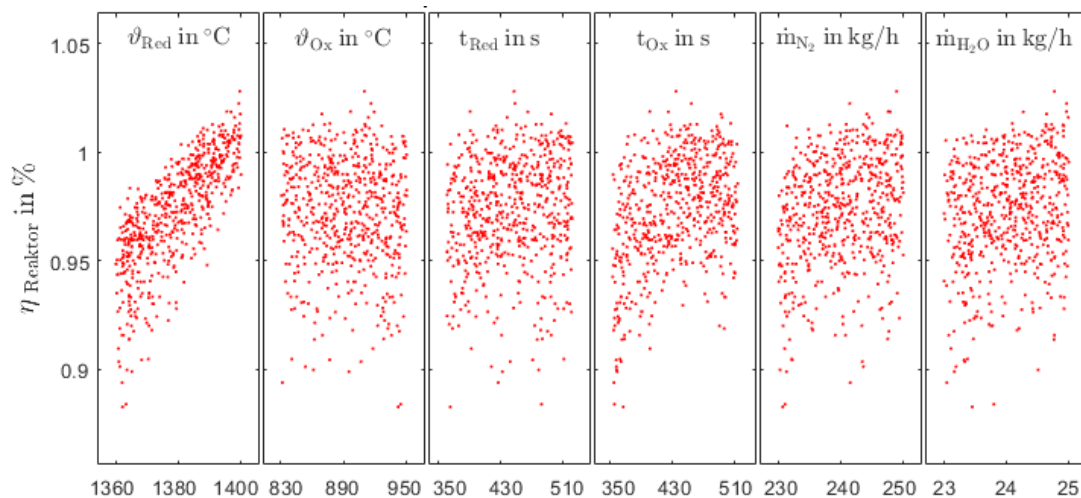


Abbildung 9-6: Ergebnisse des neuronalen Netzwerks zur Korrelationsanalyse nahe des optimalen Betriebspunktes [160]

Die dazugehörigen Korrelationsparameter sind in Tabelle 9-3 dargestellt und werden im Folgenden interpretiert.

Tabelle 9-3: Pearson-Korrelations-Parameter Nahe des Optimums für Szenario 1 [160]

Betriebsparameter	ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}
Pearson Korrelation	0,7575	-0,0628	0,1400	0,3671	0,2602	0,1998

Der große positive Wert der Reduktionstemperatur ϑ_{Red} von 0,7575 lässt auf eine weitere signifikante Erhöhung der Effizienz bei höheren Reduktionstemperaturen schließen, wie auch anhand der aufsteigenden Charakteristik der Datenpunkte analog zur Temperatur in Abbildung 9-6 deutlich wird. Im Umkehrschluss ist eine Verringerung der Reduktionstemperatur mit einer deutlichen Effizienzverringern verbunden, was auf einen geringen Reduktionsfortschritt bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden kann, siehe Abbildung 5-23. Bezüglich der Oxidationstemperatur ϑ_{Ox} wird ein geringer Korrelationsparameter von $-0,0628$ ermittelt, was auf einen geringen sensitiven Einfluss in

der Nähe des optimalen Punktes hinweist, wie auch an der gleichmäßigen Verteilung der Datenpunkte in Abbildung 9-6 ersichtlich wird.

Die beiden erhöhten positiven Korrelationsparameter der Massenflussraten \dot{m}_{N_2} mit einem Wert von 0,2602 und \dot{m}_{H_2O} mit einem Wert von 0,1998 lassen auf eine potenzielle Effizienzsteigerung durch eine weitere Erhöhung der Massenflussraten schließen. Dieses Verhalten wird ebenfalls anhand der Ergebnisse der Energieflussanalyse bestätigt; siehe u.a. Abbildung 8-14 und Abbildung 8-15. Im Vergleich ist der sensitive Einfluss der Massenflussraten aufgrund der niedrigeren Korrelationsparameter jedoch deutlich geringer als der Einfluss der Reduktionstemperatur, wie am tendenziell leichten Anstieg der Datenpunkte in Richtung höherer Flussraten erkennbar ist. Somit wird deutlich, dass innerhalb der angenommenen Grenzwerte basierend auf den praktisch umsetzbaren Massenflussraten der Pilotanlage kein finales Optimum gefunden wurde. Die Ergebnisse einer weiteren Optimierungskampagne mit erhöhten Massenflussraten werden in Kapitel 9.2.4 dargestellt.

Die Bedeutung der Korrelationskoeffizienten in Bezug auf die Zykluszeiten t_{Red} und t_{Ox} ist begrenzt, da die Korrelationsparameter nach Pearson basierend auf einem linearen Zusammenhang zweier Variablen ermittelt werden. Besonders für die Verteilung der Datenpunkte der Oxidationszeit wird jedoch ersichtlich, dass ein eindeutiges Optimum gefunden wurde. Die Effizienz wird sowohl durch die Erhöhung als auch durch die Verringerung der Oxidationszeit verringert, der Verlauf erinnert stark an eine nach unten geöffnete Parabel. Da die optimalen Prozessparameter der Zykluszeiten in der Mitte der Korrelationsintervalle liegen, sind die resultierenden Korrelationsparameter hier nicht aussagekräftig [160].

Der generelle Trend hoher Reduktionstemperaturen, einer hohen Temperaturdifferenz zwischen den Prozessschritten und damit zusammenhängenden ausreichenden Zykluszeiten stimmt mit den Ergebnissen vergleichbarer Studien überein [23, 44, 84, 86].

Einfluss der Aufheizphase – In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Aufheizphase in Bezug auf die optimalen Prozessparameter analysiert. Im Feldbetrieb wirkt sich die Gestaltung der Aufheizphase bei der morgendlichen Inbetriebnahme noch mehrere Stunden auf die Anlageneffizienz aus. Die Fragestellung lautet: Wie wird die optimale Dauer der Aufheizphase gewählt, bevor der zyklische Anlagenbetrieb beginnt und wie wirkt sich die Gestaltung der Aufheizphase auf die Effizienz über den Tagesverlauf aus?

Zur Untersuchung dieser Aspekte wird eine erweiterte Optimierungskampagne mit sieben Optimierungsparametern durchgeführt, wobei zusätzlich zu den Parametern aus

Tabelle 9-1 die Dauer der Aufheizphase $t_{Aufheiz}$ in den Grenzen von 420 bis 7200 Sekunden berücksichtigt wird. Die untere Grenze von sieben Minuten ist unter Berücksichtigung der verwendeten Leistungsregelung des Heliostatenfeldes ausgelegt, wodurch zu hohe Aufheizraten des Reaktors vermieden werden. Mit der oberen Grenze von zwei Stunden wird der stationäre thermische Zustand an der Absorber-Rückseite erreicht und somit die maximale Erhitzung des Reaktors gewährleistet, siehe Abbildung 8-3.

Jeder Simulationsdurchlauf berücksichtigt eine Betriebsdauer von insgesamt acht Stunden. Diese setzt sich jeweils aus der initialen Aufheizphase zur Erwärmung des Absorbers von Umgebungstemperatur auf die Solltemperatur mit einer minimalen Stickstoff-Massenflussrate und dem darauffolgenden unterbrechungsfreien zyklischen Anlagenbetrieb zusammen. Die Effizienz wird hier anhand der benötigten Energie und des erzeugten Wasserstoffs über den gesamten Betriebszeitraum ermittelt.

Die optimalen Prozessparameter sind in Tabelle 9-4 dargestellt. Im optimalen Betriebspunkt wird eine Effizienz von 0,98 % in Bezug auf die gesamte Betriebszeit von acht Stunden erreicht. Sowohl die Effizienz als auch die optimalen Prozessparameter sind sehr vergleichbar zu den Ergebnissen aus Tabelle 9-2. Die optimale Aufheizzeit des Reaktors beträgt ca. 30 Minuten, woraus maßgeblich die etwas geringere Effizienz im Vergleich zur Auswertung des reinen zyklischen Betriebes resultiert.

Tabelle 9-4: Optimale Betriebsparameter und Effizienz für Optimierungs-Szenario 1 unter Berücksichtigung der Aufheizphase und einer Betriebsdauer von acht Stunden [160]

Betriebsparameter	ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$t_{Aufheiz}$	$\eta_{Reaktor}$
Optimaler Wert	1400 °C	885,1 °C	444,1 s	436 s	250 kg/h	25 kg/h	1719 s	0,98 %

In Abbildung 9-7 ist der Zusammenhang zwischen der Aufheizphase, des Wasserdampf-Massenstroms und der Effizienz nach den Berechnungen von Optimierungsmethode 1 basierend auf radialen Basisfunktionen als 3D-Diagramm dargestellt, wobei die restlichen Optimierungsparameter den optimalen Werten aus Tabelle 9-4 entsprechen.

Die maximale Effizienz wird mittig im rechten hinteren Abschnitt des Diagramms bei einer Aufheizdauer von 1719 Sekunden und einer maximalen berücksichtigten Wasserdampf-Massenflussrate von 25 kg/h im darauffolgenden zyklischen Anlagenbetrieb erreicht. Es wird ersichtlich, dass eine kürzere oder längere Aufheizdauer lediglich zu einer geringfügigen Verringerung der Effizienz führen. Der Einfluss des Wasserdampf-Massenstroms wirkt sich im Vergleich deutlich sensitiver auf die Effizienz aus [160].

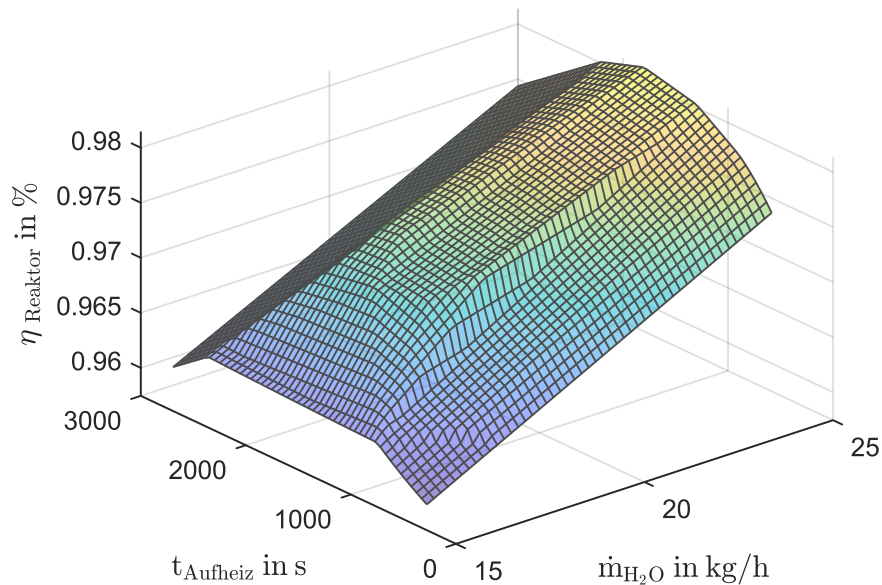


Abbildung 9-7: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Aufheizdauer und Wasserdampf-Massenflussrate für eine Tagessimulation mit festen optimalen Temperaturen, Zykluszeiten und Stickstoff-Massenfluss [160]

Rechenanforderungen – Im Folgenden werden die wichtigsten Kennwerte in Bezug auf Performance und der Laufzeiten der durchgeführten Simulationskampagnen für Szenario 1 in Kürze zusammengefasst.

Die Optimierung mit Methode 1 basierend auf radiale Basisfunktionen wurde auf einem Rechensystem mit AMD Ryzen 7 Prozessor, 3,6 GHz CPU und 32 GB RAM durchgeführt. Die durchschnittliche Rechenzeit einer Optimierungskampagne beträgt 17 Stunden. Am Beispiel von Szenario 1 wurden in dieser Zeit 239 Simulationsdurchläufe inkl. Auswertung der Zielfunktion durchgeführt; die durchschnittliche Simulationszeit für eine einzelne Simulation beträgt somit ca. 4,1 Minuten. Im Durchschnitt wurden 96 % der Rechenzeit für die Simulationsdurchläufe benötigt; der Optimierungsalgorithmus selbst hat im Durchschnitt 4 % der gesamten Laufzeit in Anspruch genommen.

Die Optimierung mit Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen wurde auf einem Rechensystem mit Intel i7 Prozessor, 3 GHz CPU und 16 GB RAM durchgeführt. Die Simulationszeit für Szenario 1 benötigte ca. 67 Stunden, wobei 647 Simulationsdurchläufe inkl. Auswertung der Zielfunktion durchgeführt wurden. Die durchschnittliche Simulationszeit für eine einzelne Simulation beträgt somit ca. 6 Minuten. Auch in diesem Fall benötigt der Optimierungsalgorithmus wieder ca. 4 % der Gesamtzeit, wobei hier das Training des neuronalen Netzes eingeschlossen ist. In Szenario 1 erfolgte die genaueste Validierung nach 16 Epochen mit einem durchschnittlichen quadratischen Fehler von

0,04 und einer Bestimmung der Koeffizienten mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 99,1\%$ für die Testdaten und $R^2 = 99,8\%$ für die Trainingsdaten des neuronalen Netzes, wodurch von einem sorgfältig trainierten Netz ausgegangen werden kann.

Die Ergebnisse der beiden Optimierungsmethoden stimmen für sämtliche dargestellten Szenarien nahezu überein, wodurch die Zuverlässigkeit der angewendeten Optimierungsmethoden und die hohe Genauigkeit der Ergebnisse deutlich wird [160].

9.2.2 Szenario 2: Anlage ohne Wärmerückgewinnungssystem

Um den Einfluss des Wärmerückgewinnungssystems näher zu untersuchen, werden im Folgenden die optimalen Prozessparameter der Anlage ohne Wärmerückgewinnungssystem gemäß Szenario 2 ermittelt. Die optimalen Betriebsparameter und die daraus resultierende Effizienz sind in Tabelle 9-5 dargestellt.

Tabelle 9-5: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 2 [160]

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400 °C	851,4 °C	237 s	287,7 s	25 kg/h	22,4 kg/h	0,85 %	15,92 g/h	1,17 %

Vergleichbar zu Szenario 1, liegt der optimale Betriebspunkt im Bereich der Temperaturwechselstrategie. Die Reduktionstemperatur befindet sich weiterhin an der oberen Grenze von 1400 °C, die Oxidationstemperatur liegt bei 851,4 °C, wodurch im Vergleich zu Szenario 1 eine etwas höhere Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = 549\text{ °C}$ resultiert. Der Unterschied zu Szenario 1 wird an den kürzeren Zykluszeiten und den verringerten Massenflussraten deutlich. Die gesamte Zykluszeit beträgt ca. 9 Minuten, mit einer Oxidationsdauer von ca. 5 Minuten und einer etwas kürzeren Reduktionsdauer von ca. 4 Minuten. Die optimale Stickstoff-Massenflussrate liegt an der unteren Grenze von 25 kg/h, da aufgrund der niedrigen Eintrittstemperaturen in den Reaktor mehr Solarleistung zur Erhitzung der Gase benötigt wird und die höheren Abgasverluste ohne Wärmerückgewinnung den positiven Effekt eines höheren Reduktionsfortschrittes übersteigen, siehe Abbildung 8-12 und Abbildung 8-14. Mit einer vergleichbaren Wasserdampf-Massenflussrate von 22,4 kg/h kann der Absorber aufgrund der geringen Eintrittstemperatur innerhalb von ca. 5 Minuten auf 850 °C heruntergekühlt werden, wobei kürzere Oxidationsdauern im Vergleich zu Szenario 1 realisiert werden können.

Im Vergleich zu Szenario 1 verringert sich die Effizienz von 1,04 % auf 0,85 % (−17 %), die Wasserstoffproduktion verringert sich von 25,78 g/h auf 15,92 g/h (−38 %), wodurch die Relevanz eines effektiven Wärmerückgewinnungssystems verdeutlicht wird.

Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate in diesem Szenario beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Szenario2} = 1,17 \%$; und liegt somit deutlich unter der theoretisch erreichbaren Umwandlungsrate im thermochemischen Gleichgewicht $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 851,4 \text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5} \text{ bar}, \theta = 0,18) = 53,7 \%$ gemäß [73].

In Abbildung 9-8 ist der Zusammenhang zwischen den Massenflussraten und der Effizienz anhand Optimierungsmethode 1 basierend auf radialen Basisfunktionen als 3D-Diagramm dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Zykluszeiten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-5.

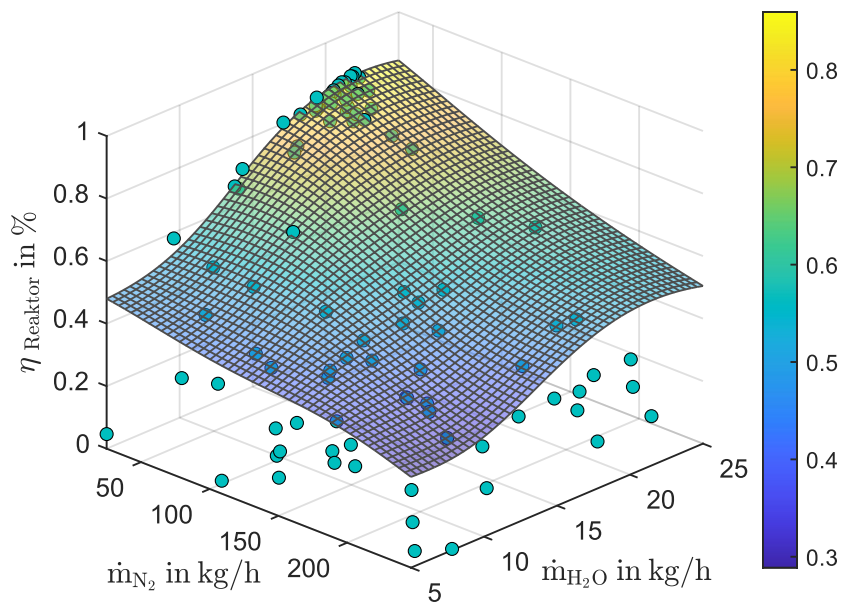


Abbildung 9-8: Surrogate-Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Temperaturen für Szenario 2 [160]

Die maximale Effizienz von 0,85 % wird auf einem Plateau im mittleren hinteren Bereich des Diagramms erreicht, in dem die Stützstellen nahe dem optimalen Punkt konvergieren. Es wird angemerkt, dass der dargestellte 3D-Graph anhand der Gewichtung ausgewählter Stützstellen erzeugt wird, wodurch der Graph typischerweise besser mit den Stützstellen nahe des optimalen Betriebspunktes übereinstimmt als in weiter entfernten Bereichen, siehe auch Abbildung 9-3 [160].

9.2.3 Szenario 3: Wasserdampferzeugung aus Prozesswärme

In Szenario 3 wird der Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g,f)}$ nicht zur Vorwärmung des Wasserdampfes genutzt, sondern als Unterstützung des elektrischen Verdampfers verwendet, wodurch die Eintrittstemperatur des Wasserdampfes in den Reaktor verringert, und der Bedarf an elektrischer Energie gesenkt wird. Aufgrund der niedrigeren Eintrittstemperatur des Wasserdampfes soll der positive Vorteil schneller Abkühlzeiten bei großen Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta$ ausgenutzt werden. Die optimalen Betriebsparameter und die daraus resultierende Effizienz sind in Tabelle 9-6 dargestellt.

Tabelle 9-6: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 3 [160]

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400 °C	856,1 °C	463,2 s	459,3 s	250 kg/h	25 kg/h	1,08 %	25,36 g/h	1,83 %

Mit der geringeren Eintrittstemperatur des Wasserdampfes wird der angestrebte Effekt einer größeren Temperaturdifferenz bei geringeren Zykluszeiten erzielt. Die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ beträgt 544 °C und wurde somit in Vergleich zu Szenario 1 um ca. 30 °C vergrößert, wodurch die Effizienz im optimalen Betriebspunkt von 1,03 % auf 1,08 % steigt. Die produzierte Wasserstoffmenge verringert sich dabei geringfügig von 25,78 g/h auf 25,36 g/h. Die optimalen Massenflussraten liegen aufgrund der Nutzung des Wärmerückgewinnungssystems wieder an der oberen Grenze; die gesamte Zykluszeit hat sich geringfügig auf 15,4 Minuten erhöht. Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Szenario3} = 1,83 \%$, und ist somit deutlich unter der theoretisch erreichbaren Umwandlungsrate im thermochemischen Gleichgewicht $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1400 \text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 856,1 \text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5} \text{ bar}, \theta = 0,5) = 47,9 \%$ gemäß [73].

Die Erhöhung der Effizienz kann folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund der Unterstützung des elektrischen Verdampfers mit dem Wärmeaustauscher $WRG_{H_2O(g,f)}$ wird weiterhin ein Großteil der Wärme des ausströmenden Wasserdampfes zurückgewonnen, woraus geringe Abgasverluste resultieren. Gleichzeitig wird aufgrund der kälteren Eintrittstemperatur des Wasserdampfes der Absorber im Oxidationsschritt schneller heruntergekühlt, wodurch das Cerium-Oxid in kürzerer Zeit stärker oxidiert werden kann.

In Abbildung 9-9 ist der Zusammenhang zwischen den Oxidations- und Reduktionszeiten und der Effizienz als Konturdiagramm anhand Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Massenflussraten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-6.

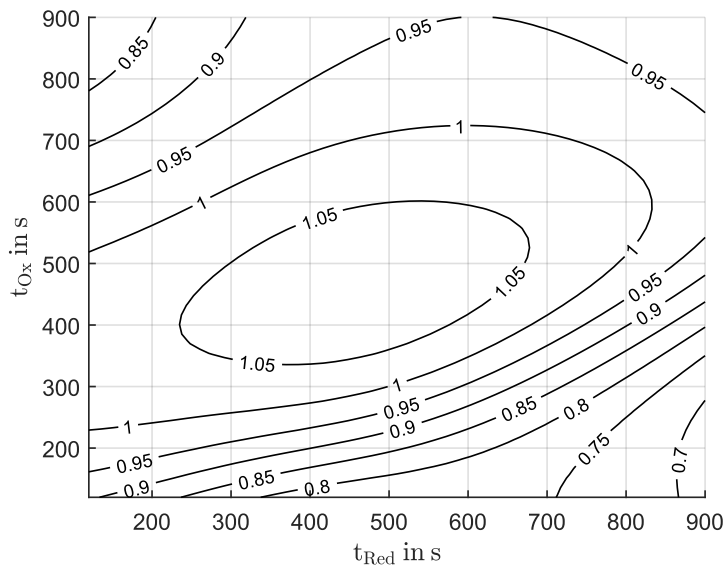


Abbildung 9-9: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei festen Masseflussraten und Temperaturen für Szenario 3 [160]

Die höchste Effizienz wird im Zentrum des Diagramms erreicht. Die Zeiten des Reduktions- und Oxidationsschrittes im optimalen Betriebspunkt betragen jeweils ca. 460 Sekunden, bzw. 8 Minuten. Insgesamt weisen die Charakteristika des Konturdiagramms sowie die ermittelten Werte der Optimierungsparameter aufgrund des ähnlichen Anlagenkonzepts vergleichbare qualitative Zusammenhänge zu Szenario 1 auf, wodurch auch die hohe Zuverlässigkeit der Optimierungsalgorithmen deutlich wird [160].

9.2.4 Szenario 4: Erhöhter Wasserdampf-Massenfluss

Aufgrund der Ergebnisse der Energieflussanalyse ist von einer Effizienzsteigerung durch die Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate in Kombination mit kurzen Zykluszeiten auszugehen, siehe Abbildung 8-16. Zur Untersuchung dieses Einflusses wird die obere Grenze der Massenflussrate von 25 kg/h auf 150 kg/h erhöht. Im Folgenden werden die Ergebnisse in Bezug auf das originale Anlagenkonzept mit Nutzung des gesamten Wärmerückgewinnungssystems zur Vorwärmung der Fluide diskutiert. Die optimalen Betriebsparameter und die daraus resultierende Effizienz sind in Tabelle 9-7 dargestellt. Außer der Reduktionstemperatur liegen sämtliche ermittelten Parameter innerhalb der definierten Grenzbereiche.

Tabelle 9-7: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 4

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1400 °C	892,7 °C	278,5 s	169,0 s	231,3 kg/h	105,8 kg/h	1,20 %	42,48 g/h	0,95 %

Die höchste Effizienz von 1,20 % wird wieder mit Verwendung der Temperaturwechselstrategie, hier mit einer großen Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 507\text{ °C}$ erreicht. Die gesamte Zykluszeit beträgt ca. 7,5 Minuten, wobei die Oxidationsdauer aufgrund der höheren Wasserdampf-Massenflussrate hier mit 169 Sekunden deutlich geringer ist als in den vorigen Szenarien. Während eines Zyklus werden 5,28 g Wasserstoff hergestellt, woraus eine gesamte Wasserstoffmenge von 42,48 g/h resultiert. Somit ist aufgrund der höheren Wasserdampf-Massenflussrate sowohl die Effizienz als auch die produzierte Wasserstoffmenge höher als in den vorigen Szenarien. Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Szenario4} = 0,95\text{ %}$, und ist somit deutlich unter der theoretisch erreichbaren Umwandlungsrate im thermochemischen Gleichgewicht $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1400\text{ °C}, \vartheta_{Ox} = 892,7\text{ °C}, p_{O_2} = 10^{-5}\text{ bar}, \theta = 0,53) = 35,48\text{ %}$ [73].

In Abbildung 9-10 ist der Zusammenhang zwischen den Zykluszeiten und der Effizienz nach den Berechnungen von Optimierungsmethode 1 basierend auf radialen Basisfunktionen als 3D-Diagramm dargestellt.

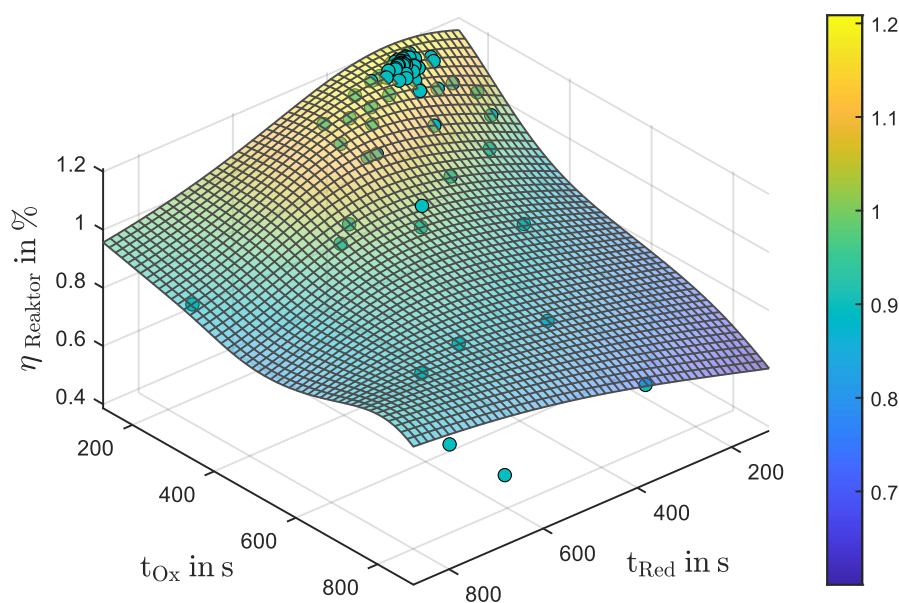


Abbildung 9-10: Surrogate Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Temperaturen und Massenflussraten für Szenario 4

Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Massenflussraten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-7. Die optimale Effizienz wird im hinteren Teil des Diagramms auf dem Hügel erreicht und ist gut an den konvergierenden Stützstellen zu erkennen. Anhand der signifikant ansteigenden Effizienz im

hinteren Bereich des Diagramms wird der Vorteil von kurzen Zykluszeiten bei der Verwendung von ausreichend hohen Massenflussraten deutlich.

In Abbildung 9-11 ist der Zusammenhang zwischen den Prozesstemperaturen und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Massenflussraten und Zykluszeiten entsprechen den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-7.

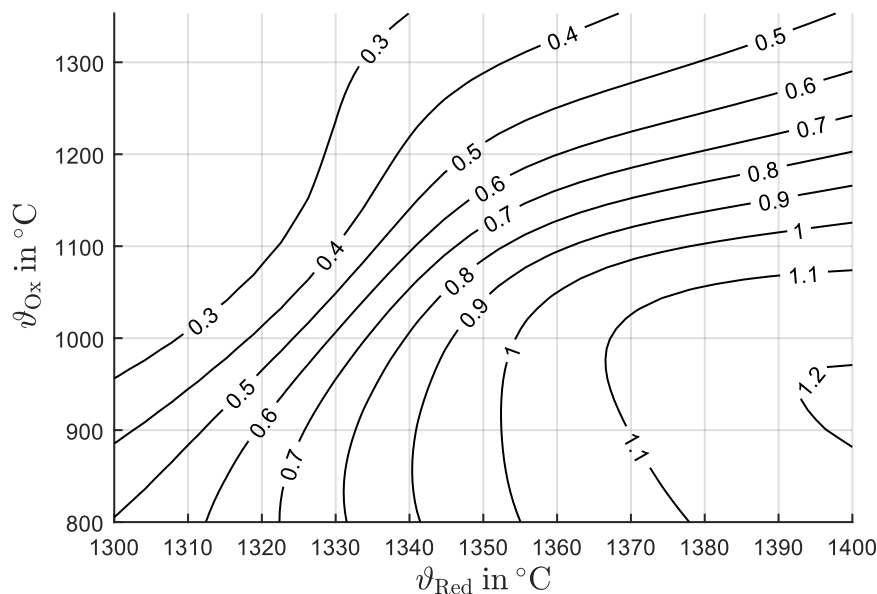


Abbildung 9-11: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Temperaturen im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Massenflussraten und Temperaturen für Szenario 4

Im Vergleich zu den anderen Szenarien lässt sich in Bezug auf den Zusammenhang zwischen der Oxidationstemperatur und der Effizienz eine geringere Sensitivität feststellen. Mit der Verwendung einer Oxidationstemperatur von $1200\text{ }^{\circ}C$, bzw. einer deutlich geringeren Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 200\text{ }^{\circ}C$, verringert sich die Effizienz lediglich von $1,2\%$ auf ca. $0,8\%$.

In Abbildung 9-12 ist der Zusammenhang zwischen den Massenflussraten und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Temperaturen und Zykluszeiten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-7.

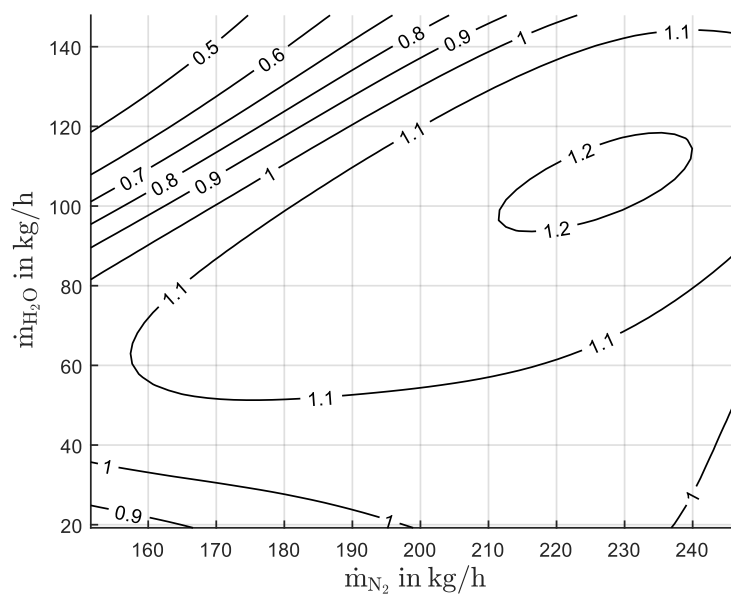


Abbildung 9-12: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Massenflussraten im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Zykluszeiten und Temperaturen für Szenario 4

Die höchste Effizienz wird im oberen rechten Viertel des Diagramms erreicht, die optimalen Stickstoff und Wasserdampf-Massenflussraten befinden sich in der Nähe der definierten oberen Grenzen. Eine Verringerung beider Massenflussraten nahe dem optimalen Betriebspunkt führt zu einer leichten Verringerung der Effizienz. Somit würde beispielsweise aus einer Verringerung der Massenflussraten um -33% lediglich eine Verringerung der Effizienz von $1,20\%$ auf ca. $1,03\%$ (-15%) resultieren. Eine weitere Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate bei gleichzeitig abnehmender Stickstoff-Massenflussrate hingegen führt hier jedoch zu einer signifikanten Verringerung der Effizienz, wie im oberen linken Bereich gut zu erkennen ist.

9.2.5 Szenario 5: Erhöhung von Temperatur und Massenfluss

Die maximale Temperatur an der Oberfläche des Absorbers ist aufgrund der thermischen Belastungsgrenze des Quarzfensters auf 1400 °C limitiert, siehe Kapitel 4.3.2. Aufgrund des steigenden Reduktionsfortschrittes bei höheren Temperaturen (siehe Abbildung 8-12 und Abbildung 8-14) und dem eindeutigen Trend der Pearson-Korrelation aus Tabelle 9-3 in Bezug auf die Reduktionstemperatur ϑ_{red} ist von einer signifikanten Effizienzsteigerung bei höheren Reduktionstemperaturen auszugehen. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen und eine perspektivische optimale Betriebsstrategie für die nächste weiterentwickelte Reaktorgeneration zu ermitteln, wird für die folgende Optimierungskampagne die obere Grenze der Temperatur von 1400 °C auf 1500 °C erhöht, welche in [24] bereits erfolgreich im praktischen Laborbetrieb angewendet wurde.

Die obere Grenze der Wasserdampf-Massenflussrate entspricht aufgrund des positiven Einflusses weiterhin 150 kg/h. Die optimalen Betriebsparameter und die daraus resultierende Effizienz sind in Tabelle 9-8 dargestellt. Die Reduktionstemperatur liegt weiterhin an der oberen Grenze; hier 1500 °C. Alle weiteren ermittelten Optimierungsparameter liegen innerhalb der vorgegebenen Grenzbereiche.

Tabelle 9-8: Optimale Betriebsparameter und Schlüsselkennzahlen für Szenario 5

Optimale Betriebsparameter						Schlüsselkennzahlen		
ϑ_{Red}	ϑ_{Ox}	t_{Red}	t_{Ox}	\dot{m}_{N_2}	\dot{m}_{H_2O}	$\eta_{Reaktor}$	H_2	\bar{x}_{H_2}
1500 °C	1050,4 °C	237,6 s	150,9 s	163,9 kg/h	130,4 kg/h	2,13 %	87,20 g/h	1,56 %

Die höchste Effizienz wird in diesem Szenario wieder mit der Verwendung der Temperaturwechselstrategie erreicht. Im Vergleich zu Szenario 4 ist die Temperaturdifferenz mit $\Delta\vartheta = 450$ °C um 58 °C geringer, während die Wasserdampf-Massenflussrate weiter auf 130,4 kg/h ansteigt. Aufgrund der Kombination aus einer geringeren Temperaturdifferenz und der erhöhten Wasserdampf-Massenflussrate resultiert hier eine geringere Gesamtzykluszeit von insgesamt ca. 6,5 Minuten. Während eines Zyklus werden 9,41 g Wasserstoff hergestellt, woraus eine gesamte Wasserstoffmenge von 87,20 g pro Stunde resultiert. Somit kann im Vergleich zu Szenario 4 sowohl die Effizienz als auch die hergestellte Wasserstoffmenge nahezu verdoppelt werden. Die durchschnittliche thermochemische Umwandlungsrate beträgt $\bar{x}_{H_2,R,Szenario5} = 1,56$ %, und ist somit unter der theoretisch erreichbaren Umwandlungsrate im thermochemischen Gleichgewicht $\bar{x}_{H_2,GG}(\vartheta_{Red} = 1500$ °C, $\vartheta_{Ox} = 1050,4$ °C, $p_{O_2} = 10^{-5}$ bar, $\theta = 0,47$) = 33,88 % [73].

In Abbildung 9-13 ist der Zusammenhang zwischen den Prozesstemperaturen und der Effizienz nach den Berechnungen von Optimierungsmethode 1 basierend auf radialen Basisfunktionen als 3D-Diagramm dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Zykluszeiten und Massenflussraten entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-8.

Die maximale Effizienz von 2,13 % wird mittig im hinteren Bereich des Diagramms bei einer Reduktionstemperatur von 1500 °C erreicht. Hier ist der deutliche Anstieg der Effizienz aufgrund der Temperaturerhöhung von 1400 °C auf die angestrebte Temperatur von 1500 °C gut erkennbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur würde sich ebenfalls die Effizienz weiter erhöhen, was am steigenden Verlauf in Richtung des optimalen Betriebspunktes gut erkennbar ist.

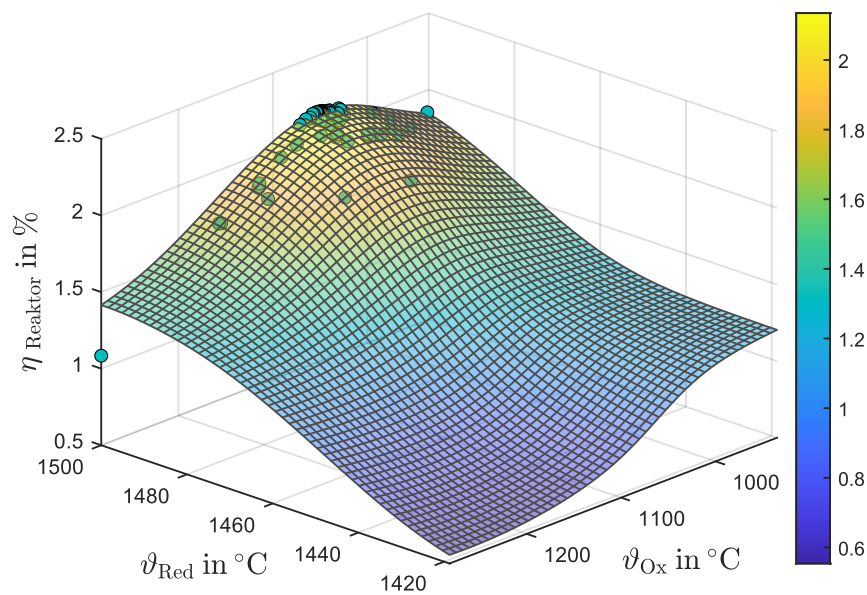


Abbildung 9-13: Surrogate Modellfunktion der Reaktoreffizienz inkl. Stützpunkte in Abhängigkeit der Temperaturen im optimalen Betriebspunkt bei festen optimalen Zykluszeiten und Massenflussraten für Szenario 5

In Abbildung 9-14 ist der Zusammenhang zwischen den Zykluszeiten und der Effizienz als Konturdiagramm nach der Berechnung mit Methode 2 basierend auf neuronalen Netzen dargestellt. Die übrigen Prozessparameter der Massenflussraten und Prozesstemperaturen entsprechen dabei den Werten im optimalen Betriebspunkt, siehe Tabelle 9-8

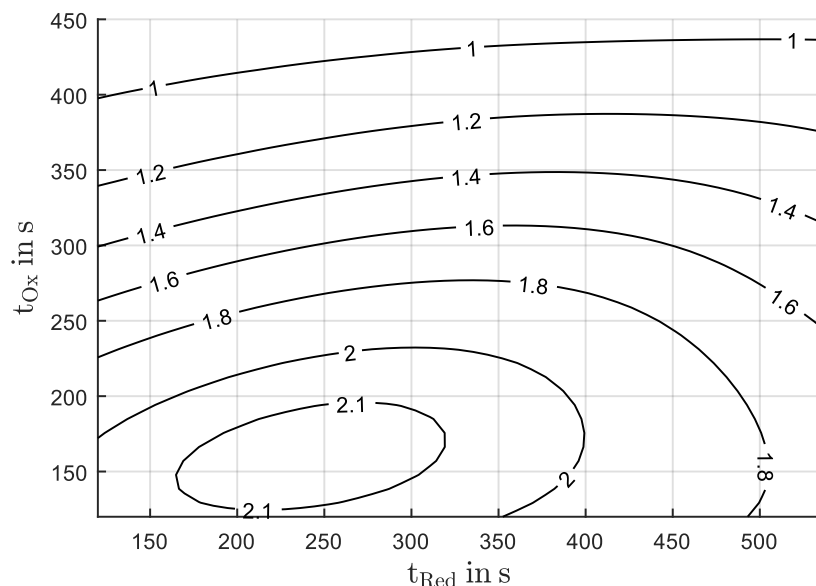


Abbildung 9-14: Konturdiagramm der Reaktoreffizienz in Abhängigkeit der Zykluszeiten im optimalen Betriebspunkt bei optimalen Massenflussraten und Temperaturen für Szenario 5

Die höchste Effizienz wird im linken unteren Bereich des Diagramms bei geringen Zykluszeiten von ca. 4 Minuten für die Reduktion und 2,5 Minuten für die Oxidation erreicht.

Die Verwendung längerer Zykluszeiten, wie beispielsweise die optimalen Werte aus Szenario 1 von ca. 7 Minuten für jeden Prozessschritt, führt hier zu einer Halbierung der Effizienz von 2,1 % auf ca. 1 %.

9.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Generell wird der optimale Betriebspunkt aller untersuchten Szenarien mit der Verwendung einer Temperaturwechselstrategie bei maximaler Reduktionstemperatur und einer hohen Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen 450 °C und 549 °C erreicht.

Ausgehend vom aktuellen Anlagenkonzept der Pilotanlage wird eine maximale Effizienz von 1,03 % mit einer resultierenden Wasserstoffmenge von 25,78 g/h erreicht. Der optimale Betriebspunkt liegt bei einer gesamten Zykluszeit von ca. 15 Minuten und den maximalen technisch umsetzbaren Massenflussraten des derzeitigen Anlagenkonzepts. Eine Modifikation des Anlagenkonzepts mit der Integration von Wasserdampferzeugung aus Prozesswärme führt zu vergleichbaren Effizienzen von 1,08 % und einer Wasserstoffmenge von 25,36 g/h. Ohne Wärmerückgewinnungssystem werden deutlich geringere Effizienzen von 0,85 % erreicht und Wasserstoffmengen von 15,92 g/h hergestellt, wodurch die Relevanz eines effektiven Wärmerückgewinnungssystems deutlich wird.

Eine Sensitivitätsanalyse lässt darauf schließen, dass die Effizienz durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur und der Massenflussraten weiterhin gesteigert werden kann. Durch die Erhöhung der Wasserdampf-Massenflussrate von 25 kg/h auf 105 kg/h erhöht sich die maximale Effizienz auf 1,2 %. Der Vorteil der höheren Massenflussrate wird hier besonders an der deutlichen gestiegenen hergestellten Wasserstoffmenge von 42,48 g/h deutlich. Durch eine angestrebte Erhöhung der maximalen Temperatur von 1400 °C auf 1500 °C ließe sich die Effizienz weiterhin auf 2,1 % mit einer resultierenden Wasserstoffmenge 87,20 g/h steigern; die optimale Wasserdampf-Massenflussrate liegt hier bei 130 kg/h.

Mit der Nutzung einer optimalen Aufheizphase über einen gesamten Betriebszeitraum von acht Stunden verringert sich die Effizienz im Vergleich zur Ausgangssituation lediglich geringfügig von 1,03 % auf 0,98 %.

In Bezug auf die Schlüsselkennzahlen lässt sich eine Analogie zwischen steigender bzw. fallender Wasserstoffmenge und der Effizienz feststellen. Die thermochemische Umwandlungsrate dagegen verringert sich bei steigender Effizienz in Szenario 4 und 5 in Bezug auf die Ausgangssituation in Szenario 1 und sollte daher ausschließlich im Kontext zu den anderen Schlüsselkennzahl betrachtet werden. Hier wird von einer Verbesserung durch die variable Steuerung des Wasserdampfstroms ausgegangen.

10 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein flexibles und akkurates Simulationsmodell zur Analyse und Optimierung von Energieflüssen, Reaktordesign und Betriebsstrategie einer solarbetriebenen Pilotanlage zur thermochemischen Wasserspaltung entwickelt.

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die technischen Eigenschaften der Analgenkomponenten und die darauf aufbauende Modellbildung wurden im Detail erläutert, wodurch diese Arbeit als Grundlage zur Modellierung vergleichbarer Anwendungen genutzt werden kann. Im erstellten Simulationsmodell werden sämtliche technischen, geometrischen sowie thermodynamischen Materialparameter der Pilotanlage berücksichtigt. Durch die flexible Parametrierung können weitere Analgenkonzepte, Reaktordesigns und Materialien eingebunden und untersucht werden.

Die Validierung des Simulationsmodells erfolgt mit experimentellen Messdaten, die im Rahmen der Forschungsprojekte ASTOR und ASTOR_ST vom Projektpartner DLR messtechnisch ermittelt wurden. Im Rahmen der Modellvalidierung konnten unsichere Materialparameter ermittelt, sowie eine akkurate Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den aufgenommenen Messdaten sichergestellt werden.

Im Rahmen der Energieflussanalyse wurde das System unter Berücksichtigung des Anlagenkonzepts, des Reaktordesigns und der operativen Betriebsparameter im Detail untersucht. Dabei wurde das dynamische Systemverhalten unter der Berücksichtigung verschiedener Betriebsstrategien analysiert und sämtliche Energieflüsse quantifiziert. Mit dem vorliegenden Anlagenkonzept werden die höchsten Effizienzen, Wasserstoffmengen und thermochemischen Umwandlungsraten mit Verwendung der Temperaturwechselstrategie erreicht. Ein Anlagenbetrieb im isothermen und nah-isotherme Betriebsbereich ist aufgrund der geringen Wasserstoffmengen und Effizienzen lediglich bedingt geeignet. Weiterhin wurden Möglichkeiten zur potenziellen Effizienzsteigerung durch die Anpassung des Anlagenkonzepts, des Reaktordesigns und der Modifikation der verwendeten Materialien ermittelt. Als geeignete Maßnahmen zur Effizienzsteigerung ist hier besonders ein effektives Wärmerückgewinnungssystem, die Erhöhung der maximalen Betriebstemperatur und die Verbesserung der porösen Materialstruktur durch die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit hervorzuheben. Weiterhin stellte sich heraus, dass ein Großteil der Wärmeverluste aufgrund der thermischen Rückstrahlung vom Absorber – durch das Quarzfenster – zur Umgebung hervorgerufen werden.

Mit einer Umstrukturierung des Absorbers und des Strahlungs-Einlassbereichs des Reaktors können die Rückstrahlungsverluste reduziert und die Effizienz signifikant gesteigert werden.

Basierend auf den Erkenntnissen der Energieflussanalyse wurde der Zusammenhang zwischen der Betriebsstrategie und der Anlageneffizienz näher untersucht. Im Rahmen mehrerer Optimierungskampagnen wurde die Anlageneffizienz anhand der Ermittlung optimaler Steuerparameter für verschiedene Anlagenkonzepte und erweiterte Bereiche näher maximiert. Dabei wurden optimale Prozesstemperaturen, Massenflussraten und Zykluszeiten beider Prozessschritte für einen unterbrechungsfreien Anlagenbetrieb mit voller solarer Einstrahlung ermittelt. Für sämtliche untersuchten Szenarien werden maximale Effizienzen mit der Verwendung einer Temperaturwechselstrategie mit einer Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen 450 °C und 549 °C erreicht. Für das aktuelle Anlagenkonzept werden im optimalen Betriebspunkt maximale Anlageneffizienzen von 1,03 % mit einer resultierenden Wasserstoffmenge von 25,78 g/h erreicht. Mit einer überplanmäßigen Wasserdampf-Massenflussrate von 130 kg/h und der angestrebten Erhöhung der zulässigen Betriebstemperatur auf 1500 °C durch die Verwendung eines geeigneten Quarzfensters können mit dem vorliegenden Anlagenkonzept perspektivisch Effizienzen von bis zu 2,1 % mit einer Wasserstoffproduktion von 87,20 g/h erreicht werden.

Darüber hinaus kann die Effizienz durch die Anpassung des Anlagenkonzepts und des Reaktordesigns, anhand der erarbeiteten Maßnahmen im Rahmen der Energieflussanalyse, weiterhin gesteigert werden.

Die ermittelten Ergebnisse dieser Arbeit können als Indikatoren zur potenziellen Effizienzsteigerung bei der Weiterentwicklung vergleichbarer Anlagen sowie der Auslegung zukünftiger Anlagenkonzepte und Reaktoren genutzt werden.

Im folgenden Ausblick werden weitere Forschungs- und Entwicklungsvorhaben basierend auf dieser Arbeit skizziert sowie allgemeiner Forschungsbedarf adressiert.

11 Ausblick

Während der Entstehung dieser Arbeit wurde eine simplifizierte Variante des Simulationsmodells auf einem HiL-Rechner implementiert und lässt sich in Echtzeit ausführen. Das Echtzeit-Modell soll perspektivisch zur Durchführung von Hardware-in-the-Loop Tests und zur Entwicklung einer vollautomatisierten Anlagensteuerung genutzt werden.

Um optimale Betriebsstrategien unter realen Bedingungen für den Feldbetrieb zu ermitteln, soll das vorliegende Optimierungskonzept dieser Arbeit um weitere Einflüsse ergänzt werden. Somit sollen wetterbedingte Effekte wie temporäre Verschattungen des Heliostatenfeldes und der azyklische Wechselbetrieb mehrerer Reaktoren zur optimalen Ausnutzung der verfügbaren Solarleistung des Heliostatenfeldes berücksichtigt werden.

Mit der optionalen Berücksichtigung des geographischen Standortes sowie zeitlicher Einflüsse des Sonnenstandes mit dem vorhandenen Heliostatenfeld-Modell wurde während der Entstehung dieser Arbeit eine techno-ökonomische Analyse zur Ermittlung der Wasserstoffgestehungskosten an verschiedenen Standorten durchgeführt. Die Ergebnisse werden derzeit im Rahmen einer Veröffentlichung verwertet.

Mit der detaillierten Kenntnis über die potenzielle Effizienzsteigerung durch die Anpassung des Anlagenkonzepts, des Reaktordesigns und der Modifikation der verwendeten Materialien soll eine neue Pilotanlage konzipiert werden. Bei der Neukonzipierung des Reaktors wird insbesondere die Erhöhung der maximalen Betriebstemperatur, die Reduzierung der Rückstrahlungsverluste, die Verbesserung der porösen Materialstruktur des Absorbers sowie die Verwendung eines Sekundärkonzentrators angestrebt. Das Ziel ist der erstmalige Nachweis einer praktischen Anlageneffizienz von $> 5\%$ mit einem Reaktor im 250 kW Maßstab. Für die Weiterentwicklung des Reaktordesigns und der Absorber-Geometrie kann die komplexe Modellvariante mit hoch-aufgelöster Absorber-Geometrie zur detaillierten Energieflussanalyse genutzt werden.

Weiterer Forschungsbedarf wird an die Weiterentwicklung reaktiver Materialien adressiert, wodurch die Effizienz voraussichtlich signifikant gesteigert werden kann. In diesem Zusammenhang ist besonders die messtechnische Ermittlung der reaktiven Materialparameter in Abhängigkeit der porösen Materialstruktur hervorzuheben. Diese Parameter können perspektivisch in das bestehende Simulationsmodell eingebunden werden, um den Einfluss verschiedener reaktiver Materialien auf das Betriebsverhalten zu untersuchen, optimale Betriebspunkte und maximal erreichbare Effizienzen zu ermitteln.

12 Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency (IEA), "World Energy Outlook 2022", 2022. Verfügbar: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022> (abgerufen: 14.03.2023).
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), "1,5 °C Globale Erwärmung: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger", 2018, ISBN: 978-3-89100-051-9.
- [3] Deutsche Energie-Agentur (dena), "dena-Leitstudie Aufbruch Klimaneutralität: Abschlussbericht", 2021. Verfügbar: <https://www.dena.de/newsroom/publikationsdetailansicht/pub/abschlussbericht-dena-leitstudie-aufbruch-klimaneutralitaet/> (abgerufen: 14.03.2023).
- [4] International Energy Agency (IEA), "The Future of Hydrogen - Seizing today's opportunities: Report prepared by the IEA for the G20 in Japan", Paris 2019. Verfügbar: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen> (abgerufen: 14.03.2023).
- [5] International Renewable Energy Agency (IRENA), "Hydrogen: A renewable energy perspective: Report prepared for the second Hydrogen Energy Ministerial Meeting in Tokyo, Japan", 2019, ISBN: 978-92-9260-151-5.
- [6] International Renewable Energy Agency (IRENA), "Global hydrogen trade to meet the 1.5°C climate goal: Trade outlook for 2050 and way forward", 2022, ISBN: 978-92-9260-430-1.
- [7] International Energy Agency (IEA), "Renewable Energy for Industry: From green energy to green materials and fuels", 2017. Verfügbar: <https://www.iea.org/reports/renewable-energy-for-industry> (abgerufen: 14.03.2023).
- [8] C. Agert, U. Brand, Ö. Deziz, A. Dyck, S. Ehrenberger, C. Gils, J. Trillos, N. Jacobs, T. Junne, J. Kallo, M. Kröner, P. Kutne, T. Lorenz, T. Naegler, M. Oswald, J. Pagenkopf, T. Pregger, U. Riedel, S. Simon, F. Steck, T. Vogt und M. Zobel, "Wasserstoff als Fundament der Energiewende: Teil 2: Sektorenkopplung und Wasserstoff: Zwei Seiten der gleichen Medaille", 2020. Verfügbar: <https://elib.dlr.de/139867/> (abgerufen: 14.03.2023).
- [9] M. Sterner und I. Stadler, "*Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-37379-4.
- [10] World Energy Council, Frontier Economics, "International Aspects of a Power-to-X Roadmap", 2018. Verfügbar: <https://www.weltenergieerat.de/wp-content/uploads/>

- 2018/10/20181018_WEC_Germany_PTXroadmap_Full-study-englisch.pdf (abgerufen: 14.03.2023).
- [11] C. Hebeling, M. Ragwitz, T. Fleiter, U. Groos, D. Härle, A. Held, M. Jahn, N. Müller, T. Pfeiler, P. Plötz, O. Ranzmeyer, A. Schaadt, F. Sensfuß, T. Smolinka und M. Wietschel, "Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland", Fraunhofer Institut, 2019. Verfügbar: <https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien/wasserstoff-roadmap-deutschland.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [12] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), "Nationales Reformprogramm 2020 - Die Nationale Wasserstoffstrategie", 2020. Verfügbar: https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile&v=20 (abgerufen: 14.03.2023).
- [13] World Energy Council, "Working Paper: Regional insights into low carbon hydrogen scale up", 2021. Verfügbar: <https://www.worldenergy.org/publications/entry/regional-insights-low-carbon-hydrogen-scale-up-world-energy-council> (abgerufen: 14.03.2023).
- [14] J. Leiblein, K. Bär, F. Graf, M. Kühn, S. Müller, M. Bräuerle und J. Benthin, "Roadmap Gas 2050: Bewertung von alternativen Verfahren zur Bereitstellung von grünem und blauem H₂", *Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW)*, 2020. Verfügbar: <https://www.dvgw.de/medien/dvgw/forschung/berichte/g201824-abschlussbericht-d1.1-rmg2050-h2-Bereitstellung.pdf> (abgerufen: 14.03.2023).
- [15] T. Smolinka, N. Wiebe, T. Sterchele, F. Lehner, M. Jansen, S. Kiemel, R. Mieke, S. Wahren und F. Zimmermann, "Studie IndWEDe Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme", 2018. Verfügbar: https://www.now-gmbh.de/wp-content/uploads/2020/09/indwede-studie_v04.1.pdf (abgerufen: 14.03.2023).
- [16] M. Roeb, S. Brendelberger, A. Rosenstiel, C. Agrafiotis, N. Monnerie, V. Budama und N. Jacobs, "Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende Teil 1: Technologien und Perspektiven für eine nachhaltige und ökonomische Wasserstoffversorgung", 2020. Verfügbar: <https://elib.dlr.de/137796/> (abgerufen: 14.03.2023).
- [17] I. Al-Shankiti, B. D. Ehrhart und A. W. Weimer, "Isothermal redox for H₂O and CO₂ splitting – A review and perspective", *Solar Energy*, Vol. 156, S. 21–29, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.05.028.

- [18] Y. Mao, Y. Gao, W. Dong, H. Wu, Z. Song, X. Zhao, J. Sun und W. Wang, "Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review", *Applied Energy*, Vol. 267, S. 114860, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114860.
- [19] J. R. Scheffe und A. Steinfeld, "Thermodynamic Analysis of Cerium-Based Oxides for Solar Thermochemical Fuel Production", *Energy Fuels*, Vol. 26, Nr. 3, S. 1928–1936, 2012, doi: 10.1021/ef201875v.
- [20] I. Ermanoski, N. P. Siegel und E. B. Stechel, "A New Reactor Concept for Efficient Solar-Thermochemical Fuel Production", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 135, Nr. 3, 2013, doi: 10.1115/1.4023356.
- [21] B. D. Ehrhart, C. L. Muhich, I. Al-Shankiti und A. W. Weimer, "System efficiency for two-step metal oxide solar thermochemical hydrogen production – Part 2: Impact of gas heat recuperation and separation temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, Nr. 44, S. 19894–19903, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.110.
- [22] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen – a review", *Solar Energy*, Vol. 78, Nr. 5, S. 603–615, 2005, doi: 10.1016/j.solener.2003.12.012.
- [23] I. Ermanoski, J. E. Miller und M. D. Allendorf, "Efficiency maximization in solar-thermochemical fuel production: challenging the concept of isothermal water splitting", *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, Vol. 16, Nr. 18, S. 8418–8427, 2014, doi: 10.1039/c4cp00978a.
- [24] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs und A. Steinfeld, "Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 10, Nr. 5, S. 1142–1149, 2017, doi: 10.1039/C6EE03776C.
- [25] International Renewable Energy Agency (IRENA), "Renewable Energy Statistics 2022", 2022, ISBN: 978-92-9260-446-2.
- [26] D. Benitez, R. Buck, J. Dersch, H. G. Dibowski, M. Eickhoff, K. Hennecke, T. Hirsch, D. Krüger, E. Lüpfer, M. O'Sullivan, A. Pfahl, R. Pitz-Paal, C. Richter, M. Roeb, A. Schlierbarch, J. Stengler und K. Wieghardt, "Solarthermische Kraftwerke: Wärme, Strom und Brennstoffe aus konzentrierter Sonnenenergie", 2021. Verfügbar: https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2021/01/20210330_studie-solarthermie.html (abgerufen: 14.03.2023).

- [27] X. Xu, K. Vignarooban, B. Xu, K. Hsu und A. M. Kannan, "Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 53, S. 1106–1131, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.015.
- [28] The World Bank und International Renewable Energy Agency, "Concentrating Solar Power: Clean Power on Demand 24/7", 2021. Verfügbar: <https://pubdocs.worldbank.org/> (abgerufen: 14.03.2023).
- [29] R. Stieglitz und V. Heinzl, "*Thermische Solarenergie*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, ISBN: 978-3-642-29474-7.
- [30] M. Kaltschmitt, W. Streicher und A. Wiese, "*Erneuerbare Energien*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-03248-6.
- [31] J.-P. Säck, "*Entwicklung und Simulation einer Wasserstoffherstellungsanlage auf einem Solarturm*". Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2012.
- [32] D. You, Q. Yu, Z. Wang und F. Sun, "Study on Optimized Dispatch and Operation Strategies for Heliostat Fields in a Concentrated Solar Power Tower Plant", *Energies*, Vol. 12, Nr. 23, S. 4544, 2019, doi: 10.3390/en12234544.
- [33] A. Sánchez-González, "Heliostat field aiming strategies for solar central receivers", *Opt. Pura Apl.*, Vol. 52, Nr. 4, S. 1–13, 2019, doi: 10.7149/OPA.52.4.51024.
- [34] M. Bouamra und M. Merzouk, "Cosine Efficiency Distribution with Reduced Tower Shadowing Effect in Rotating Heliostat Field", *Arab J Sci Eng*, Vol. 44, Nr. 2, S. 1415–1424, 2019, doi: 10.1007/s13369-018-3558-7.
- [35] K.-K. Chong und M. H. Tan, "Comparison Study of Two Different Sun-Tracking Methods in Optical Efficiency of Heliostat Field", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2012, S. 1–10, 2012, doi: 10.1155/2012/908364.
- [36] N. C. Cruz, J. L. Redondo, J. D. Álvarez, M. Berenguel und P. M. Ortigosa, "Optimizing the Heliostat Field Layout by Applying Stochastic Population-Based Algorithms", *Informatica*, Vol. 29, Nr. 1, S. 21–39, 2018, doi: 10.15388/Informatica.2018.156.
- [37] C. Li, R. Zhai und Y. Yang, "Optimization of a Heliostat Field Layout on Annual Basis Using a Hybrid Algorithm Combining Particle Swarm Optimization Algorithm and Genetic Algorithm", *Energies*, Vol. 10, Nr. 11, S. 1924, 2017, doi: 10.3390/en10111924.

- [38] V. K. Budama, N. G. Johnson, I. Ermanoski und E. B. Stechel, "Techno-economic analysis of thermochemical water-splitting system for Co-production of hydrogen and electricity", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, Nr. 2, S. 1656–1670, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.060.
- [39] M. Moser, M. Pecchi und T. Fend, "Techno-Economic Assessment of Solar Hydrogen Production by Means of Thermo-Chemical Cycles", *Energies*, Vol. 12, Nr. 3, S. 352, 2019, doi: 10.3390/en12030352.
- [40] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, "Nationales Reformprogramm 2020 - Die Nationale Wasserstoffstrategie: Schlüsselement der Energiewende", 2020. Verfügbar: https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile.
- [41] C. Sattler, A. Bühring und J. Linßen, "Hydrogen energy and fuel cells - Solare Brennstoffe - Erzeugung, Nutzungsverfahren und Umwandlungseffizienzen", *Forschungsverbund Sonnenenergie Themen*, 2006.
- [42] H. Wirth, "Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland", *Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE*, 2022.
- [43] C. Agrafiotis, M. Roeb und C. Sattler, "A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 42, S. 254–285, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.09.039.
- [44] M. Lin und S. Haussener, "Solar fuel processing efficiency for ceria redox cycling using alternative oxygen partial pressure reduction methods", *Energy*, Vol. 88, S. 667–679, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.06.006.
- [45] S. Menz, J. Lampe, U. Tröltzsch, P. Weiler, A. Pahl, T. Fend und T. Seeger, "Real time executable model for dynamic heat flow analysis of a solar hydrogen reactor", *tm - Technisches Messen*, Vol. 87, Nr. 5, S. 360–371, 2020, doi: 10.1515/teme-2019-0128.
- [46] R. Palumbo, M. Keunecke, S. Möller und A. Steinfeld, "Reflections on the design of solar thermal chemical reactors: thoughts in transformation", *Energy*, Vol. 29, 5-6, S. 727–744, 2004, doi: 10.1016/S0360-5442(03)00180-4.
- [47] J.-P. Säck, S. Breuer, P. Cotelli, A. Houaijia, M. Lange, M. Wullenkord, C. Spenke, M. Roeb und C. Sattler, "High temperature hydrogen production: Design of a 750

- kW demonstration plant for a two step thermochemical cycle", *Solar Energy*, Vol. 135, S. 232–241, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.05.059.
- [48] Y. Lu, L. Zhu, C. Agrafiotis, J. Vieten, M. Roeb und C. Sattler, "Solar fuels production: Two-step thermochemical cycles with cerium-based oxides", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 75, S. 100785, 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2019.100785.
- [49] L. J. Venstrom, R. M. Smith, Y. Hao, S. M. Haile und J. H. Davidsen, "Efficient Splitting of CO₂ in an Isothermal Redox Cycle Based on Ceria", *Energy Fuels*, Vol. 28, Nr. 4, S. 2732–2742, 2014, doi: 10.1021/ef402492e.
- [50] M. Roeb, J.-P. Säck, P. Rietbrock, C. Prahl, H. Schreiber, M. Neises, L. de Oliveira, D. Graf, M. Ebert, W. Reinalter, M. Meyer-Grünefeldt, C. Sattler, A. Lopez, A. Vidal, A. Elsberg, P. Stobbe, D. Jones, A. Steele, S. Lorentzou, C. Pagkoura, A. Zygogianni, C. Agrafiotis und A. G. Konstandopoulos, "Test operation of a 100 kW pilot plant for solar hydrogen production from water on a solar tower", *Solar Energy*, Vol. 85, Nr. 4, S. 634–644, 2011, doi: 10.1016/j.solener.2010.04.014.
- [51] T. Fend, V. K. Thanda, D. Laaber, A. Lidor, H. von Storch, J. P. Säck, J. Hertel, J. Lampe, S. Menz, G. Piesche, S. Berger, S. Lorentzou, M. Syrigou, T. Denk, A. Gonzales, A. Vidal, M. Roeb und C. Sattler, "Experimental Investigation of the Applicability of a 250 kW Ceria Receiver/Reactor for Solar Thermochemical Hydrogen Generation", *Renewable Energy*, Nr. 198, 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.08.010.
- [52] S. Abanades und G. Flamant, "Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides", *Solar Energy*, Vol. 80, Nr. 12, S. 1611–1623, 2006, doi: 10.1016/j.solener.2005.12.005.
- [53] L. Arribas, J. González-Aguilar und M. Romero, "Solar-Driven Thermochemical Water-Splitting by Cerium Oxide: Determination of Operational Conditions in a Directly Irradiated Fixed Bed Reactor", *Energies*, Vol. 11, Nr. 9, S. 2451, 2018, doi: 10.3390/en11092451.
- [54] T. Kodoma, S. Bellan, N. Gorkon und H. S. Cho, "Particle reactors for solar thermochemical processes", *Solar Energy*, Nr. 156, S. 113–132, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.05.084.
- [55] V. Budama, N. G. Johnson, A. McDaniel, I. Ermanoski und E. B. Stechel, "Thermodynamic development and design of a concentrating solar thermochemical water-splitting process for co-production of hydrogen and electricity", *International Journal*

- of Hydrogen Energy*, Nr. 43, S. 17574–17587, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.151.
- [56] R. B. Diver, J. E. Miller, N. P. Siegel und A. T. Moss, "Testing of a CR5 Solar Thermochemical Heat Engine Prototype", *ASME 2010 4th International Conference on Energy Sustainability, Volume 2*, S. 97–104, 2010, doi: 10.1115/ES2010-90093.
- [57] M. Tou, R. Michalsky und A. Steinfeld, "Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO₂ and In Situ Separation of CO and O₂ across a Ceria Redox Membrane Reactor", *Joule*, Vol. 1, Nr. 1, S. 146–154, 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.07.015.
- [58] E. Koepf, S. Zoller, S. Luque, M. Thelen, S. Brendelberger, J. González-Aguilar, M. Romero und A. Steinfeld, "Liquid fuels from concentrated sunlight: An overview on development and integration of a 50 kW solar thermochemical reactor and high concentration solar field for the SUN-to-LIQUID project SOLARPACES 2018: International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, AIP Conference Proceedings", 2019, doi: 10.1063/1.5117692.
- [59] S. Siegrist, H. von Storch, M. Roeb und C. Sattler, "Moving Brick Receiver–Reactor: A Solar Thermochemical Reactor and Process Design With a Solid–Solid Heat Exchanger and On-Demand Production of Hydrogen and/or Carbon Monoxide", *Journal of Solar Energy Engineering*, Nr. 141, 2019, doi: Oct. 1115/1.4042069.
- [60] S. Suter, A. Steinfeld und S. Haussener, "Pore-level engineering of macroporous media for increased performance of solar-driven thermochemical fuel processing", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 78, S. 688–698, 2014, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.020.
- [61] S. Haussener und A. Steinfeld, "Effective Heat and Mass Transport Properties of Anisotropic Porous Ceria for Solar Thermochemical Fuel Generation", *Materials*, Nr. 5, S. 192–209, 2012, doi:10.3390/ma5010209.
- [62] W.-Y. Jang, A. M. Kraynik und S. Kyriakides, "On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 45, 7-8, S. 1845–1875, 2008, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2007.10.008.
- [63] A. Kneer, "*Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien*". Karlsruhe, Institut für Angewandte Materialien, 2014, ISBN: 978-3-7315-0252.
- [64] S. Decker, F. Durst, S. Trimis, S. Nemoda, V. Stamatov, M. Steven, M. Becker, T. Fend, T. Hoffschmidt und O. Reutter, "Thermisch beaufschlagte Porenkörper und

- deren Durchströmungs- und Wärmeübertragungseigenschaften", DFG Projekt DU 101/55-1, 2002. Verfügbar: <https://elib.dlr.de/>.
- [65] A. Lidor, T. Fend, M. Roeb und C. Sattler, "Parametric investigation of a volumetric solar receiver-reactor", *Solar Energy*, Vol. 204, S. 256–269, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.04.045.
- [66] K. Yang und K. Vafai, "Transient Aspects of Heat Flux Bifurcation in Porous Media: An Exact Solution", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 133, Nr. 5, 2011, doi: 10.1115/1.4003047.
- [67] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter und P. Rietbrock, "Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties", *Energy*, Vol. 29, 5-6, S. 823–833, 2004, doi: 10.1016/S0360-5442(03)00188-9.
- [68] Z. Wu, C. Caliot, G. Flamant und Z. Wang, "Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers", *Solar Energy*, Vol. 85, Nr. 9, S. 2374–2385, 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.06.030.
- [69] M. Hoes, S. Ackermann, D. Theiler, P. Furler und A. Steinfeld, "Additive-Manufactured Ordered Porous Structures Made of Ceria for Concentrating Solar Applications", *Energy Technol.*, Vol. 7, Nr. 9, S. 1900484, 2019, doi: 10.1002/ente.201900484.
- [70] R. J. Panlener, R. N. Blumenthal und J. E. Garnier, "A thermodynamic study of non-stoichiometric cerium dioxide", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Nr. 36, S. 1213–1222, 1975.
- [71] F. Call, "Investigation of Ceria-Based Redox Materials for Thermochemical Solar Fuel Production: Dissertation", *Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*, 2014.
- [72] W. C. Chueh und S. M. Haile, "A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation", *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, Vol. 368, Nr. 1923, S. 3269–3294, 2010, doi: 10.1098/rsta.2010.0114.
- [73] B. Bulfin, F. Call, M. Lange, O. Lübben, C. Sattler, R. Pitz-Paal und I. V. Shvets, "Thermodynamics of CeO₂ Thermochemical Fuel Production", *Energy Fuels*, Vol. 29, Nr. 2, S. 1001–1009, 2015, doi: 10.1021/ef5019912.

- [74] S. Abanades, A. Legal, A. Cordier, G. Peraudeau, G. Flamant und A. Julbe, "Investigation of reactive cerium-based oxides for H₂ production by thermochemical two-step water-splitting", *J Mater Sci*, Vol. 45, Nr. 15, S. 4163–4173, 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4506-4.
- [75] B. Bulfin, L. Hoffmann, L. de Oliveira, N. Knoblauch, F. Call, M. Roeb, C. Sattler und M. Schmücker, "Statistical thermodynamics of non-stoichiometric ceria and ceria zirconia solid solutions", *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, Vol. 18, Nr. 33, S. 23147–23154, 2016, doi: 10.1039/c6cp03158g.
- [76] A. Le Gal und S. Abanades, "Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Nr. 36, S. 4739–4748, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.078.
- [77] B. Bulfin, F. Call, J. Vieten, M. Roeb, C. Sattler und I. V. Shvets, "Oxidation and Reduction Reaction Kinetics of Mixed Cerium Zirconium Oxides", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, Nr. 4, S. 2027–2035, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08729.
- [78] J. R. Scheffe, R. Jacot, G. Patzke und A. Steinfeld, "Synthesis, Characterization, and Thermochemical Redox Performance of Hf₄₊, Zr₄₊, and Sc₃₊ Doped Ceria for Splitting CO₂", *J. Phys. Chem. C*, Nr. 117, S. 24104–24114, 2013, doi: 10.1021/jp4050572.
- [79] T. Kodama, Y. Nakamuro und T. Mizuno, "A Two-Step Thermochemical Water Splitting by Iron-Oxide on Stabilized Zirconia", *Journal of Solar Energy Engineering*, Nr. 128, S. 3–7, 2006, doi: 10.1115/1.1878852.
- [80] F. Fresno, R. Fernández-Saavedra, M. Belén Gómez-Mancebo, A. Vidal, M. Sánchez, M. Isabel Rucandio, A. J. Quejido und M. Romero, "Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, Nr. 7, S. 2918–2924, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.020.
- [81] N. B. Goikoetxea, M. B. Gómez-Mancebo, R. Fernández-Saavedra, F. Borlaf, F. García-Pérez, J. A. Jiménez, I. Llorente, I. Rucandio und A. J. Quejido, "Understanding water-splitting thermochemical cycles based on nickel and cobalt ferrites for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, Nr. 33, S. 17578–17585, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.003.
- [82] M. Orfila, M. Linares, R. Molina, J. Á. Botas, R. Sanz und J. Marugán, "Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting", *International*

- Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, Nr. 42, S. 19329–19338, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.041.
- [83] B. Bulfin, J. Vieten, D. E. Starr, A. Azarpira, C. Zachäus, M. Hävecker, K. Skorupska, M. Schmücker, M. Roeb und C. Sattler, "Redox chemistry of CaMnO_3 and $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ oxygen storage perovskites", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, Nr. 17, S. 7912–7919, 2017, doi: 10.1039/C7TA00822H.
- [84] B. Bulfin, M. Lange, L. de Oliveira, M. Roeb und C. Sattler, "Solar thermochemical hydrogen production using ceria zirconia solid solutions: Efficiency analysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, Nr. 42, S. 19320–19328, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.211.
- [85] C. L. Muhich, S. Blaser, M. C. Hoes und A. Steinfeld, "Comparing the solar-to-fuel energy conversion efficiency of ceria and perovskite based thermochemical redox cycles for splitting H_2O and CO_2 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, Nr. 41, S. 18814–18831, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.137.
- [86] L. Zhu und Y. Lu, "Reactivity and Efficiency of Ceria-Based Oxides for Solar CO_2 Splitting via Isothermal and Near-Isothermal Cycles", *Energy Fuels*, Vol. 32, Nr. 1, S. 736–746, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03284.
- [87] J. H. Norman, G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe und C. L. Allen, "Thermochemical Water Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations and Process Engineering Final Report", *U.S. Department of Energy*, 1982.
- [88] K. Onuki, S. Kubo, A. Terade und Sakaba, N. Hino, E., "Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur", *Energy & Environmental Science*, Nr. 2, S. 491–497, 2009, doi: 10.1039/B821113M.
- [89] L. E. Brecher, S. Spewocjk und C. J. Warde, "The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water", *International Journal of Hydrogen Energy*, Nr. 2, S. 7–15, 1977, doi: 10.1016/0360-3199(77)90061-1.
- [90] C. Agrafiotis, H. von Storch, M. Roeb und C. Sattler, "Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production - A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Nr. 29, S. 656–682, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.050.
- [91] M. Dumortier, S. Tembhurne und S. Haussener, "Holistic design guidelines for solar hydrogen production by photo-electrochemical routes", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 8, Nr. 12, S. 3614–3628, 2015, doi: 10.1039/C5EE01821H.

- [92] S. Tembhurne, F. Nandjou und S. Haussener, "A thermally synergistic photo-electrochemical hydrogen generator operating under concentrated solar irradiation", *Nature Energy*, Nr. 4, S. 399–407, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0373-7.
- [93] A. Melis und T. Happe, "Hydrogen Production. Green Algae as a Source of Energy", *Plant Physiology*, Vol. 127, Nr. 3, S. 740–748, 2001, doi: 10.1104/pp.010498.
- [94] D. S. Horner, B. Heil, T. Happe und T. M. Embley, "Iron hydrogenases – ancient enzymes in modern eukaryotes", *Trends in Biochemical Science*, Nr. 27, S. 148–153, 2002, doi: 10.1016/S0968-0004(01)02053-9.
- [95] I. Ackermann, M. Janssen, J. Rocha und R. H. Wijffels, "Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design", *International Journal of Hydrogen Energy*, Nr. 27, S. 1195–1208, 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00071-X.
- [96] H. S. Lee, F. J. Vermaas und B. E. Rittman, "Biological hydrogen production: prospects and challenges", *Trends in Biotechnology*, Nr. 28, S. 262–271, 2010, doi: 10.1016/j.tibtech.2010.01.007.
- [97] N. Binti Idris, "*Determination of heliostat Normal using Matlab - Master Thesis*". Institute of Graduate Studies, University of Malaya, Kuala Lumpur, 2013.
- [98] P. Sansoni, F. Francini, D. Fontani, E. Sani, L. Mercatelli. und D. Jafrancesco, "New Strategies and Simulation Tools to Optically Design a Field of Heliostats", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, S. 1–7, 2013, doi: 10.1155/2013/523947.
- [99] H. D. Baehr und K. Stephan, "*Wärme- und Stoffübertragung*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, ISBN: 978-3-662-49676-3.
- [100] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, "*VDI-Wärmeatlas*", 11. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-19980-6.
- [101] R. Siegel, J. R. Howell und J. Lohregel, "*Wärmeübertragung durch Strahlung: Teil 2 Strahlungsaustausch zwischen Oberflächen und Umhüllungen*": *Wärme- und Stoffübertragung Teil 2*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1991, ISBN: 3540527109.
- [102] P. Böckh und T. Wetzel, "*Wärmeübertragung*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, ISBN: 978-3-662-44476-4.

- [103] H. D. Baehr und S. Kabelac, "*Thermodynamik*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, ISBN: 978-3-642-24160-4.
- [104] M. Lange, "Efficiency Analysis of Solar-Driven Two-Step Thermochemical Water-Splitting Processes Based on Metal Oxide Redox Pairs", *Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*, 2014.
- [105] P. v. Böckh und M. Stripf, "*Technische Thermodynamik*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, ISBN: 978-3-662-46889-0.
- [106] P. Atkins und J. de Paula, "*ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*", 8. Auflage. New York: WH Freeman and Company, 2006, ISBN: 200060-7167-8759-8.
- [107] V. M. Wheeler, R. Bader, P. B. Kreider, M. Hangi, S. Haussener und W. Lipiński, "Modelling of solar thermochemical reaction systems", *Solar Energy*, Vol. 156, S. 149–168, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.07.069.
- [108] T. Ishida, N. Gokon, T. Hatamachi und T. Kodama, "Kinetics of Thermal Reduction Step of Thermochemical Two-step Water Splitting Using CeO₂ Particles: MASTER-plot Method for Analyzing Non-isothermal Experiments", *Energy Procedia*, Vol. 49, S. 1970–1979, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.03.209.
- [109] Bulfin. B, A. J. Lowe, K. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. Krasnikov und S. A. Shvets, "Analytical model of CeO₂ Oxidation and Reduction", *ACS Journal of Physical Chemistry*, Vol. 2013, Nr. 117, S. 24129–24137, doi: 10.1021/jp406578z.
- [110] D. J. Keene, J. H. Davidson und W. Lipiński, "A Model of Transient Heat and Mass Transfer in a Heterogeneous Medium of Ceria Undergoing Nonstoichiometric Reduction", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 135, Nr. 5, 2013, doi: 10.1115/1.4023494.
- [111] K. W. Schlichting, N. P. Padture und P. G. Klemens, "Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia", *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, Nr. 36, S. 3003–3010, 2001, doi: 10.1023/A:1017970924312.
- [112] M. Engenhorst, "Einfluss von Mikrostruktur, Fremdphasen und Porosität auf die thermoelektrischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant und Zinkoxid aus Gasphasensynthesen", *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, 2016.
- [113] K. Vafai, "*Handbook of porous media*", 2. Auflage. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, ISBN: 0-8247-2747-9.

- [114] T. S. Oh, Y. S. Tokpanov, Y. Hao, W. Jung und S. M. Haile, "Determination of optical and microstructural parameters of ceria films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, Nr. 10, S. 103535, 2012, doi: 10.1063/1.4766928.
- [115] B. Plewinsky, M. Hennecke und W. Oppermann, "*Das Ingenieurwissen: Chemie*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-41123-6.
- [116] O. Levenspiel, "*Chemical Reaction Engineering*", 3. Auflage: John Wiley & Sons, 1999, ISBN: 0-471-25424-X.
- [117] B. Bulfin, L. Buttsworth, A. Lidor und A. Steinfeld, "High-purity nitrogen production from air by pressure swing adsorption combined with SrFeO₃ redox chemical looping", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 421, S. 127734, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127734.
- [118] A. Houaijia, C. Sattler, M. Roeb, M. Lange, S. Breuer und J. P. Säck, "Analysis and improvement of a high-efficiency solar cavity reactor design for a two-step thermochemical cycle for solar hydrogen production from water", *Solar Energy*, Vol. 97, S. 26–38, 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.07.032.
- [119] S. Lorentzou, A. Zygianni, C. Pagkoura, G. Karagiannakis, A. G. Konstandopoulos, J. P. Saeck, S. Breuer, M. Lange, J. Lapp, T. Fend, M. Roeb, A. J. Gonzalez, A. V. Delgado, J. P. Brouwer, R. C. Makkus und S. J. Kiartzis, "HYDRO-SOL-PLANT: Structured redox reactors for H₂ production from solar thermochemical H₂O splitting", *AIP Conference Proceedings 2033, 130010*, S. 130010, 2018, doi: 10.1063/1.5067144.
- [120] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) - Institut für Solarforschung, "*Testanlage für kommerzielle solarthermische Kraftwerke und für die Entwicklung solarer Brennstoffe*". Verfügbar: https://www.dlr.de/sf/desktopdefault.aspx/tabid-8560/15527_read-44867/ (abgerufen: 14.03.2023).
- [121] Becker Insulation GmbH, "*Datenblatt KFB 1260 - 1600*". Verfügbar: <https://becker-insulation.de/unternehmen/downloads/> (abgerufen: 14.03.2023).
- [122] DLR, "*Internes Arbeitsmaterial im Forschungsprojekt ASTOR_ST: CAD-Datei des ASTOR-Reaktors*".
- [123] Heraeus - datagraphis GmbH, "*Quartz Glass for Optics - Data and Properties*". Verfügbar: https://www.heraeus.com/media/media/hca/doc_hca/products_and_solutions_8/optics/Data_and_Properties_Optics_fused_silica_EN.pdf (abgerufen: 14.03.2023).

- [124] Dothem Industrial Insulations, "*Dothem (R) 1100 Datenblatt*". Verfügbar: <https://www.moeschter-group.com/fileadmin/content/mediathek/technische-datenblaetter/dotherm/dotherm/Datenblaetter-DOTHERM-1100-DE.pdf> (abgerufen: 20.02.2023).
- [125] DLR, "*Internes Arbeitsmaterial im Forschungsprojekt ASTOR_ST: Bildmaterial des ASTOR-Reaktors*".
- [126] ATTSU GmbH, "*Datenblatt GE Serie - Caldera de Vapor*". Verfügbar: <https://www.attsu.com/uploads/files/producto/fabricantes-attsu-ge-caldera-de-vapor-electrica-de-alto-rendimento/catalog-ge-english.pdf> (abgerufen: 14.03.2023).
- [127] aspentech, "*Aspen Plus®*". Verfügbar: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus> (abgerufen: 14.03.2023).
- [128] COMSOL, "*COMSOL Multiphysics®*". Verfügbar: www.comsol.de (abgerufen: 14.03.2023).
- [129] ESI Group, "*SimulationX®*". Verfügbar: <https://www.esi-group.com/products/system-simulation> (abgerufen: 14.03.2023).
- [130] MathWorks®, "*MATLAB®*". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/products/matlab.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [131] MathWorks®, "*Matlab - Simscape*". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/products/simscape.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [132] MathWorks®, "*Ode23t*". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/help/matlab/ref/ode23t.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [133] MathWorks®, "*Variabel Step Solver*". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/help/simulink/ug/variable-step-solvers-in-simulink-1.html#11-44943> (abgerufen: 14.03.2023).
- [134] W. D. Pietruszka, "*MATLAB® und Simulink® in der Ingenieurpraxis*". Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014, ISBN: 978-3-658-06419-8.
- [135] MathWorks®, "*Matlab - Choose a Solver Documentation*". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/help/simulink/ug/choose-a-solver.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [136] R. Rannacher, "Numerik 1: Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen", *LN Lecturer Notes - Mathematik*, 2017, doi: 10.17885/heiup.258.342.
- [137] R. Plato, "*Numerische Mathematik kompakt*": *Grundlagenwissen für Studium und Praxis*, 4. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010, ISBN: 9783834810182.

- [138] MathWorks®, "Simscape Thermal Models". Verfügbar: https://de.mathworks.com/help/physmod/simscape/thermal-models.html?s_tid=CRUX_lftnav (abgerufen: 14.03.2023).
- [139] MathWorks®, "Simscape Moist Air Models". Verfügbar: https://de.mathworks.com/help/physmod/simscape/moist-air-models.html?s_tid=CRUX_lftnav (abgerufen: 14.03.2023).
- [140] P. Hsu und J. R. Howell, "Measurements of thermal conductivity and optical properties of porous partially stabilized zirconia", *Experimental Heat Transfer*, Vol. 5, Nr. 4, S. 293–313, 1992, doi: 10.1080/08916159208946446.
- [141] The Worldbank Group, "Global Solar Atlas". Verfügbar: <https://globalsolaratlas.info/map> (abgerufen: 14.12.2022).
- [142] D. Laaber, H. von Storch, K. Wieghardt, H. Fock, C. Sattler und R. Pitz-Pahl, "One year with synlight – Review of operating experience" in *One Year with Synlight – Review of Operating Experience*, Casablanca, Morocco, 2019, doi: 10.1063/1.5117677.
- [143] A. M. Limarga, S. Shian, R. M. Leckie, C. G. Levi und D. R. Clarke, "Thermal conductivity of single- and multi-phase compositions in the ZrO_2 – Y_2O_3 – Ta_2O_5 system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, Nr. 12, S. 3085–3094, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.013.
- [144] L. Malakkal, A. Prasad, D. Oladimeji, E. Jossou, J. Ranasinghe, B. Szpunar, L. Bichler und J. Szpunar, "Atomistic and experimental study on thermal conductivity of bulk and porous cerium dioxide", *Scientific reports*, Vol. 9, Nr. 1, S. 6326, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-42807-5.
- [145] A. T. Nelson, D. R. Rittman, J. T. White, J. T. Dunwoody, M. Kato und K. J. McClellan, "An Evaluation of the Thermophysical Properties of Stoichiometric CeO_2 in Comparison to UO_2 and PuO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, Nr. 11, S. 3652–3659, 2014, doi: 10.1111/jace.13170.
- [146] E. A. Moreira, M. D. M. Innocentini und J. R. Coury, "Permeability of Ceramic Foams to Compressible and Incompressible Flow", *Journal of the European Ceramic Society*, Nr. 24, S. 3209–3218, 2004.
- [147] R. Siegel, J. R. Howell und J. Lohrengel, "*Strahlungsübergang in absorbierenden, emittierenden und streuenden Medien*": *Wärme- und Stoffübertragung Teil 3*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1993, ISBN: 9783540550822.

- [148] ANSYS Inc., "Ansys". Verfügbar: <https://www.ansys.com/de-de> (abgerufen: 14.03.2023).
- [149] B. Bulfin, F. Call, M. Lange, O. Lübben, C. Sattler, R. Pitz-Paal und I. V. Shvets, "Thermodynamics of CeO₂ Thermochemical Fuel Production (Supporting Information)", *Energy Fuels*, 2015, doi: 10.1021/ef5019912.
- [150] B. Bulfin, M. Miranda und A. Steinfeld, "Performance Indicators for Benchmarking Solar Thermochemical Fuel Processes and Reactors", *Front. Energy Res.*, Vol. 9, 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.677980.
- [151] P. Kloninger, "*Pro/MECHANICA® verstehen lernen*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, ISBN: 978-3-540-89017-1.
- [152] M. Bern und P. Plassmann, "Mesh Generation", *Handbook of computational geometry*, Elsevier Science B.V., 2000, ISBN: 0 444 82537 1.
- [153] Speedgoat GmbH, "*Real Time Target Machine*". Verfügbar: <https://www.speedgoat.com/products-services/real-time-target-machines> (abgerufen: 01.08.2022).
- [154] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), "*Sonnenlabor Synlight*". Verfügbar: <https://www.dlr.de/content/de/grossforschungsanlagen/synlight.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [155] Pfeiffer Vacuum GmbH, "QMS 200 Quadropol-MassenspektrometerInstallation, betrieb, Wartung, Technische Daten". Verfügbar: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/massenspektrometer-und-restgasanalyse/quadrupol-massenspektrometer-qms/quadrupol-massenfilter/> (abgerufen: 01.12.2022).
- [156] DLR, "*Internes Arbeitsmaterial im Forschungsprojekt ASTOR_ST: Aufgenommene Messwerte während des Bestrahlungsexperiments im Synlight*".
- [157] A. Stothert und A. Turevsky, "Improving Simulink Design Optimization Performance Using Parallel Computing", 2009. Verfügbar: https://ch.mathworks.com/content/dam/mathworks/tag-team/Objects/i/55655_91716v00_ML_digest_sl_designop_final.pdf (abgerufen: 01.08.2022).
- [158] D. P. Bertsekas, "*Nonlinear Programming*", 3. Auflage, 2016, ISBN: 978-1-886529-05-2.
- [159] S. Menz, J. Lampe, J. Krause, T. Seeger und T. Fend, "Holistic energy flow analysis of a solar driven thermo-chemical reactor set-up for sustainable hydrogen

- production", *Renewable Energy*, Vol. 189, S. 1358–1374, 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.03.033.
- [160] J. Lampe, S. Menz, K. Akinci, K. Böhm, T. Seeger und T. Fend, "Optimizing the operational strategy of a solar-driven reactor for thermochemical hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, Nr. 32, S. 14453–14468, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.193.
- [161] K. Xu, M. Du, L. Hao, J. Mi, Q. Yu und S. Li, "A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications", *Journal of Materiomics*, Vol. 6, Nr. 1, S. 167–182, 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2019.12.012.
- [162] N. Roger, C. Rickers, R. Uhlig, F. Neumann und C. Polenzky, "Infrared-Reflective Coating on Fused Silica for a Solar High-Temperature Receiver", *Proceedings of ES2007, Energy Sustainability 2007*, 2007.
- [163] C. Ophoff und N. Ozalp, "A Novel Iris Mechanism for Solar Thermal Receivers", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 139, Nr. 6, 2017, doi: 10.1115/1.4037745.
- [164] S. Li, V. M. Wheeler, P. B. Kreider, R. Bader und W. Lipiński, "Thermodynamic Analyses of Fuel Production via Solar-Driven Non-stoichiometric Metal Oxide Redox Cycling. Part 2. Impact of Solid–Gas Flow Configurations and Active Material Composition on System-Level Efficiency", *Energy Fuels*, Vol. 32, Nr. 10, S. 10848–10863, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02082.
- [165] MathWorks®, "Surrogate Optimization Algorithm". Verfügbar: <https://de.mathworks.com/help/gads/surrogateopt.html> (abgerufen: 14.03.2023).
- [166] K. Siebertz, D. van Bebber und T. Hochkirchen, "*Statistische Versuchsplanung*". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, ISBN: 978-3-642-05492-1.
- [167] Rocha und H., "On the selection of the most adequate radial basis function", *Applied Mathematical Modelling*, Nr. 33, S. 1573–1583, 2008, doi: 10.1016/j.apm.2008.02.008.
- [168] R. H. Myers, D. C. Montgomery und C. M. Anderson-Cook, "*Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*", 4. Auflage: Wiley, 2016 978-1-118-91601-8.
- [169] R. Gleichmar, "*Approximationen und paralleles Rechnen bei der multidisziplinären Strukturoptimierung*". Dissertation, Technische Universität München, 2004.

- [170] R. Kruse, C. Borgelt, C. Braune, F. Klawonn, C. Moewes und M. Steinbrecher, "*Computational Intelligence: Eine methodische Einführung in Künstliche Neuronale Netze, Evolutionäre Algorithmen, Fuzzy-Systeme und Bayes-Netze*": Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-658-10904-2.
- [171] C. M. Bishop, "*Neural Networks for Pattern Recognition*": Oxford University Press, 1996, ISBN: 978-0-19-853864-6.
- [172] D. W. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Nr. 11, S. 431–441, 1963, <https://www.jstor.org/stable/2098941>.
- [173] M. T. Hagan und M. B. Menhaj, "Training feedforward networks with the Marquardt algorithm", *IEEE Transactions on Neural Networks*, Nr. 5, S. 989–993, 1994, doi: 10.1109/72.329697.
- [174] K. Levenberg, "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares", *Quarterly of Applied Mathematics*, Nr. 2, S. 164–168, 1944, doi: 10.1090/qam/10666.
- [175] J. Mockus, W. Eddy, Mockus A., Mockus L. und R. Gintaras, "Bayesian Heuristic Approach to Discrete and Global Optimization: Algorithms, Visualization, Software, and Applications", 1997, doi: 10.1007/978-1-4757-2627-5.
- [176] R. Reinhardt, A. Hoffmann und T. Gerlach, "*Nichtlineare Optimierung: Theorie, Numerik und Experimente*": Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-8274-2948-3.
- [177] DLR, "*Internes Arbeitsmaterial im Forschungsprojekt ASTOR_ST: Infrarot-Kamera Aufnahmen des Reaktors während des Bestrahlungsexperiments im Syn-light*".

13 Anhang

Anhang A

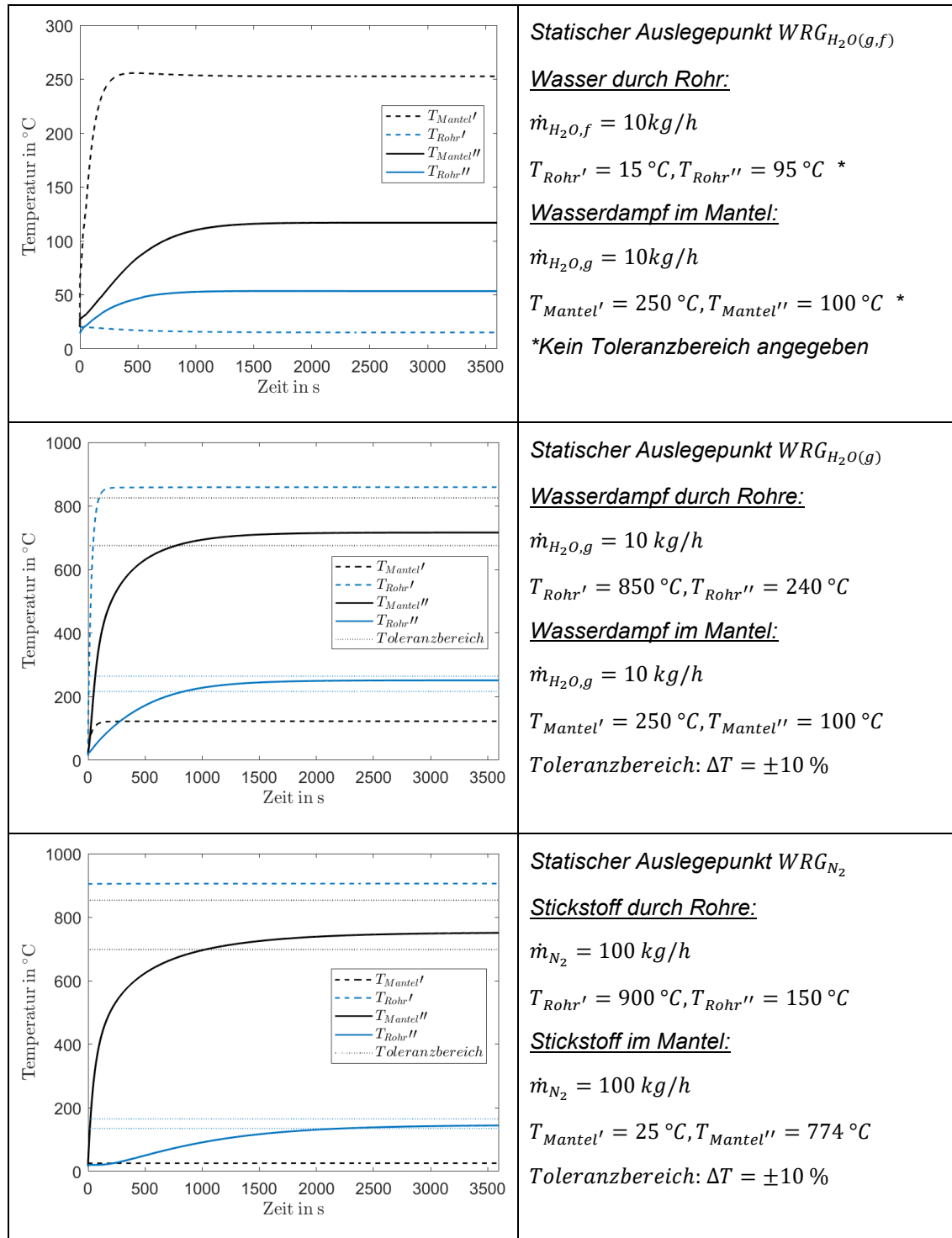


Abbildung 13-1: Statische Auslegungspunkte, Toleranzbereiche und Simulationsergebnisse der verwendeten Wärmeaustauscher (AWS-Technik)

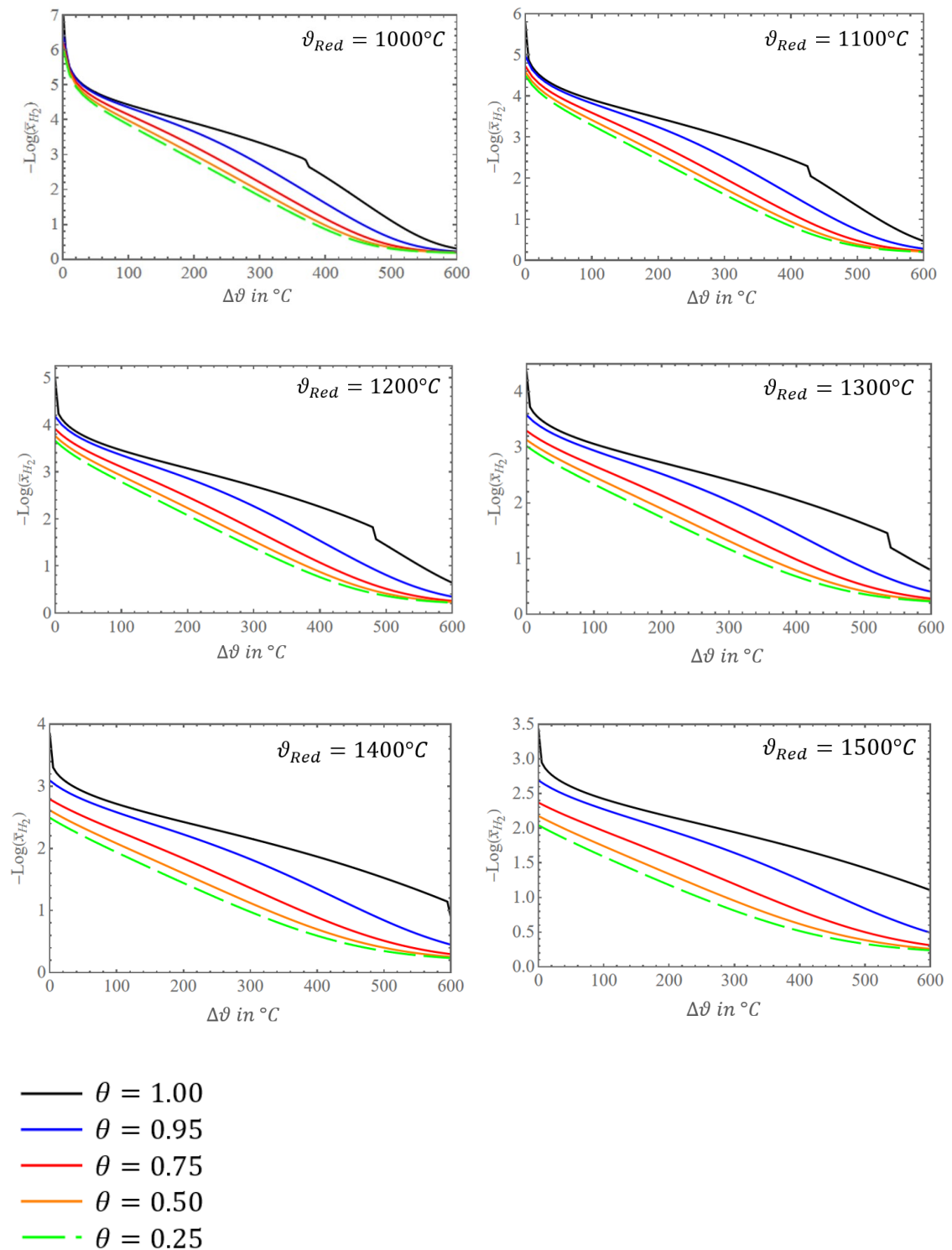
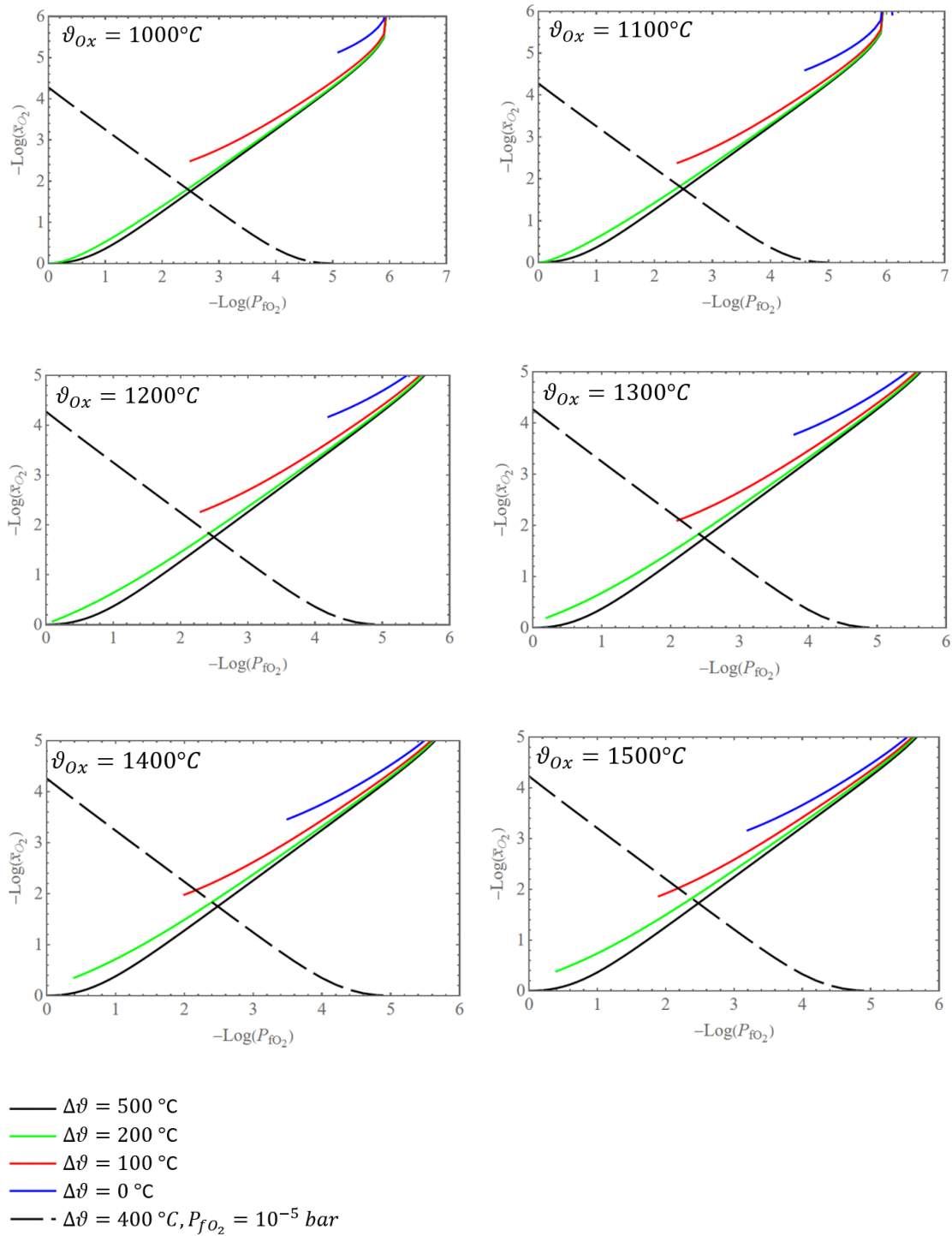


Abbildung 13-2: Thermochemische Umwandlungsraten von Wasserstoff und Wasserdampf ausgehend von verschiedenen Reduktionstemperaturen von 1000 $^{\circ}\text{C}$ bis 1500 $^{\circ}\text{C}$ [Vgl.149]



Mit P_{fO_2} als finaler Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewichtszustand am Ende der Reduktion

Abbildung 13-3: Thermochemische Umwandlungsraten von Stickstoff und Sauerstoff ausgehend von verschiedenen Oxidationstemperaturen von 1000°C bis 1500°C [Vgl. 149]

Anhang B

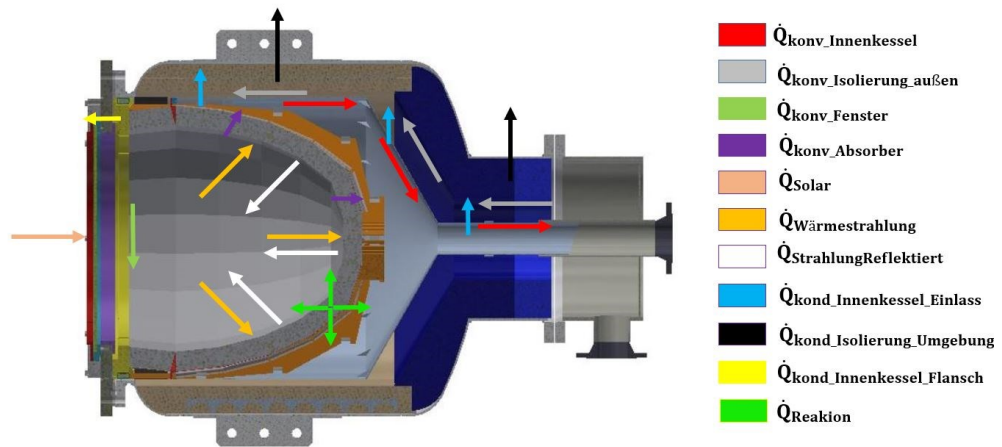


Abbildung 13-4: Übersicht der relevanten Wärmeströme innerhalb des Reaktors [122]

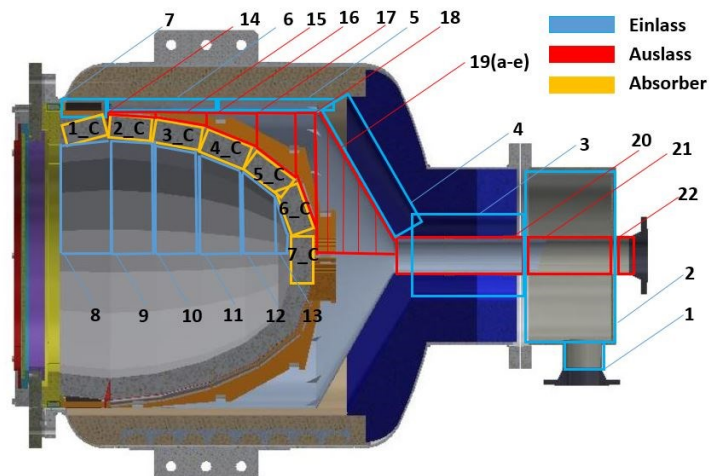


Abbildung 13-5: Übersicht der fluiddurchströmten Elemente innerhalb des Reaktors [122]

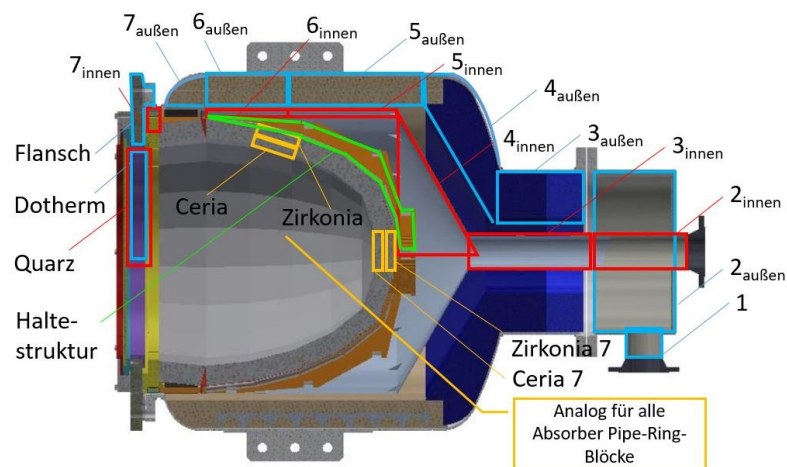


Abbildung 13-6: Übersicht der Feststoff-Elemente innerhalb des Reaktors [122]

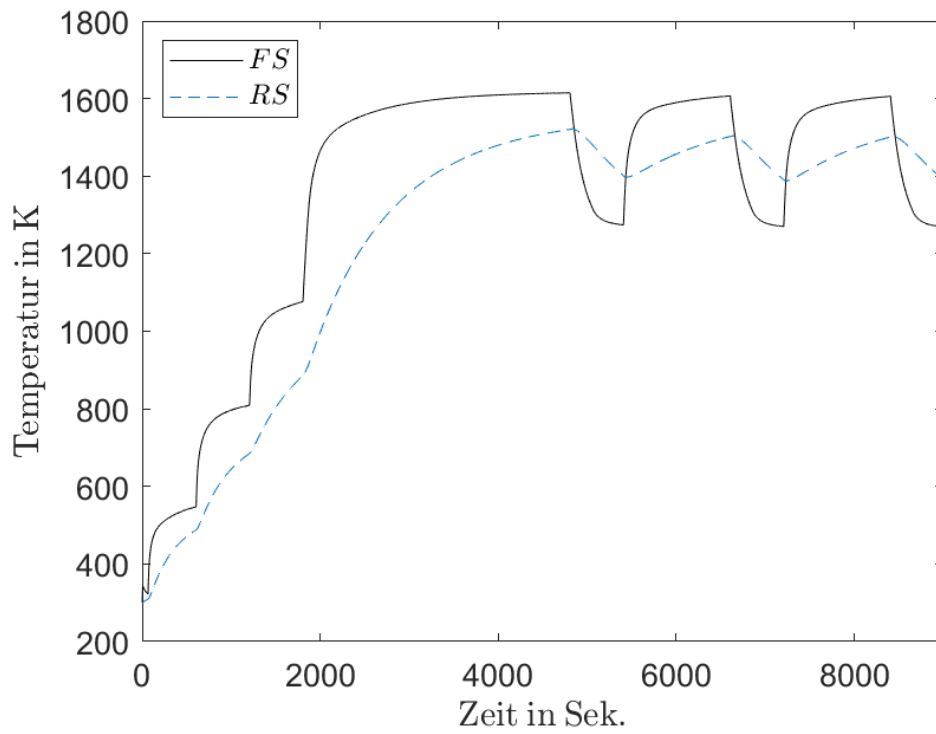


Abbildung 13-7: Radiale Temperaturverläufe des Absorbers mit einer groben örtlichen Auflösung von 16 mm in vorderen Bereich und 44 mm im hinteren Bereich

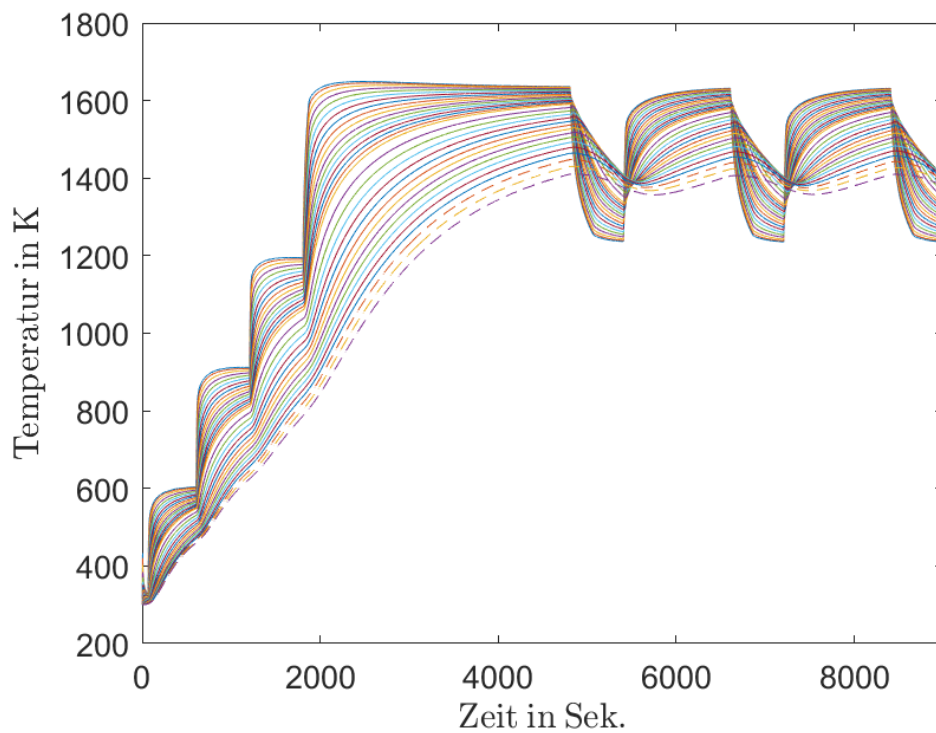


Abbildung 13-8: Radiale Temperaturverläufe des Absorbers mit einer feinen örtlichen Auflösung von 0,1 mm in vorderen Bereich und 2,375 mm im hinteren Bereich, mit den gestrichelten Linien als Temperaturverläufe im Eindringbereich der Thermoelemente

Tabelle 13-1: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 1

Zeitbereich 1						
Netzvariante / Element		1x1	2x2	4x4	8x8	16x16
<i>Absorber 1</i>						
ϑ in K	FS	1563,00	1582,00	1602,00	1615,00	1618,00
	MB	1021,00	795,00	720,00	689,00	676,00
	RS	746,00	700,00	681,00	671,00	667,00
Δ_{rel} in %	FS	3,40	2,22	0,99	0,19	0,00
	MB	51,04	17,60	6,51	1,92	0,00
	RS	11,84	4,95	2,10	0,60	0,00
<i>Absorber 2</i>						
ϑ in K	FS	1730,00	1733,00	1737,00	1739,00	1740,00
	MB	1609,00	1528,00	1495,00	1479,00	1472,00
	RS	1493,00	1466,00	1463,00	1462,00	1462,00
Δ_{rel} in %	FS	0,57	0,40	0,17	0,06	0,00
	MB	9,31	3,80	1,56	0,48	0,00
	RS	2,12	0,27	0,07	0,00	0,00
<i>Absorber 3</i>						
ϑ in K	FS	1752,00	1755,00	1758,00	1759,00	1759,00
	MB	1665,00	1592,00	1545,00	1517,00	1501,00
	RS	1501,00	1478,00	1476,00	1478,00	1480,00
Δ_{rel} in %	FS	0,40	0,23	0,06	0,00	0,00
	MB	10,93	6,06	2,93	1,07	0,00
	RS	1,42	0,14	0,27	0,14	0,00
<i>Absorber 4</i>						
ϑ in K	FS	1628,00	1629,00	1631,00	1632,00	1633,00
	MB	1588,00	1539,00	1507,00	1487,00	1475,00
	RS	1448,00	1445,00	1451,00	1456,00	1458,00
Δ_{rel} in %	FS	0,31	0,24	0,12	0,06	0,00
	MB	7,66	4,34	2,17	0,81	0,00
	RS	0,69	0,89	0,48	0,14	0,00
<i>Absorber 5</i>						
ϑ in K	FS	1603,00	1610,00	1612,00	1614,00	1615,00
	MB	1576,00	1538,00	1513,00	1498,00	1488,00
	RS	1465,00	1462,00	1467,00	1472,00	1475,00
Δ_{rel} in %	FS	0,74	0,31	0,19	0,06	0,00
	MB	5,91	3,36	1,68	0,67	0,00
	RS	0,68	0,88	0,54	0,20	0,00
<i>Absorber 6</i>						
ϑ in K	FS	1703,00	1707,00	1710,00	1712,00	1713,00
	MB	1637,00	1584,00	1552,00	1530,00	1517,00
	RS	1491,00	1487,00	1492,00	1497,00	1499,00
Δ_{rel} in %	FS	0,58	0,35	0,18	0,06	0,00
	MB	7,91	4,42	2,31	0,86	0,00
	RS	0,53	0,80	0,47	0,13	0,00

Tabelle 13-2: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 2

Zeitbereich 2						
Netzvariante / Element		1x1	2x2	4x4	8x8	16x16
Absorber 1						
ϑ in K	FS	1291,00	1256,00	1251,00	1250,00	1248,00
	MB	1138,00	983,00	928,00	904,00	894,00
	RS	987,00	926,00	903,00	892,00	888,00
Δ_{rel} in %	FS	3,45	0,64	0,24	0,16	0,00
	MB	27,29	9,96	3,80	1,12	0,00
	RS	11,15	4,28	1,69	0,45	0,00
Absorber 2						
ϑ in K	FS	1391,00	1359,00	1346,00	1340,00	1337,00
	MB	1520,00	1464,00	1447,00	1441,00	1439,00
	RS	1459,00	1440,00	1437,00	1437,00	1437,00
Δ_{rel} in %	FS	4,04	1,65	0,67	0,22	0,00
	MB	5,63	1,74	0,56	0,14	0,00
	RS	1,53	0,21	0,00	0,00	0,00
Absorber 3						
ϑ in K	FS	1411,00	1380,00	1367,00	1361,00	1358,00
	MB	1559,00	1525,00	1493,00	1474,00	1464,00
	RS	1465,00	1450,00	1449,00	1450,00	1452,00
Δ_{rel} in %	FS	3,90	1,62	0,66	0,22	0,00
	MB	6,49	4,17	1,98	0,68	0,00
	RS	0,90	0,14	0,21	0,14	0,00
Absorber 4						
ϑ in K	FS	1315,00	1287,00	1275,00	1270,00	1268,00
	MB	1475,00	1468,00	1451,00	1439,00	1423,00
	RS	1407,00	1411,00	1417,00	1422,00	1424,00
Δ_{rel} in %	FS	3,71	1,50	0,55	0,16	0,00
	MB	3,65	3,16	1,97	1,12	0,00
	RS	1,19	0,91	0,49	0,14	0,00
Absorber 5						
ϑ in K	FS	1305,00	1278,00	1266,00	1261,00	1259,00
	MB	1464,00	1467,00	1458,00	1452,00	1449,00
	RS	1428,00	1431,00	1437,00	1441,00	1443,00
Δ_{rel} in %	FS	3,65	1,51	0,56	0,16	0,00
	MB	1,04	1,24	0,62	0,21	0,00
	RS	1,04	0,83	0,42	0,14	0,00
Absorber 6						
ϑ in K	FS	1379,00	1350,00	1338,00	1332,00	1330,00
	MB	1518,00	1508,00	1492,00	1482,00	1476,00
	RS	1454,00	1457,00	1463,00	1467,00	1469,00
Δ_{rel} in %	FS	3,68	1,50	0,60	0,15	0,00
	MB	2,85	2,17	1,08	0,41	0,00
	RS	1,02	0,82	0,41	0,14	0,00

Tabella 13-3: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 3

Zeitbereich 3						
Netzvariante / Element		1x1	2x2	4x4	8x8	16x16
<i>Absorber 1</i>						
ϑ in K	FS	1271,00	1255,00	1252,00	1252,00	1252,00
	MB	1153,00	1038,00	990,00	968,00	958,00
	RS	998,00	970,00	958,00	953,00	950,00
Δ_{rel} in %	FS	1271,00	1255,00	1252,00	1252,00	1252,00
	MB	1153,00	1038,00	990,00	968,00	958,00
	RS	998,00	970,00	958,00	953,00	950,00
<i>Absorber 2</i>						
ϑ in K	FS	1347,00	1327,00	1320,00	1318,00	1317,00
	MB	1376,00	1359,00	1357,00	1360,00	1363,00
	RS	1391,00	1373,00	1368,00	1366,00	1366,00
Δ_{rel} in %	FS	2,28	0,76	0,23	0,08	0,00
	MB	0,95	0,29	0,44	0,22	0,00
	RS	1,83	0,51	0,15	0,00	0,00
<i>Absorber 3</i>						
ϑ in K	FS	1361,00	1342,00	1335,00	1333,00	1332,00
	MB	1408,00	1393,00	1384,00	1379,00	1377,00
	RS	1395,00	1380,00	1376,00	1375,00	1375,00
Δ_{rel} in %	FS	2,18	0,75	0,23	0,08	0,00
	MB	2,25	1,16	0,51	0,15	0,00
	RS	1,45	0,36	0,07	0,00	0,00
<i>Absorber 4</i>						
ϑ in K	FS	1269,00	1252,00	1246,00	1244,00	1243,00
	MB	1339,00	1344,00	1345,00	1345,00	1345,00
	RS	1334,00	1337,00	1341,00	1343,00	1343,00
Δ_{rel} in %	FS	2,09	0,72	0,24	0,08	0,00
	MB	0,45	0,07	0,00	0,00	0,00
	RS	0,67	0,45	0,15	0,00	0,00
<i>Absorber 5</i>						
ϑ in K	FS	1261,00	1245,00	1239,00	1236,00	1236,00
	MB	1333,00	1349,00	1358,00	1364,00	1367,00
	RS	1360,00	1362,00	1366,00	1368,00	1369,00
Δ_{rel} in %	FS	2,02	0,73	0,24	0,00	0,00
	MB	2,49	1,32	0,66	0,22	0,00
	RS	0,66	0,51	0,22	0,07	0,00
<i>Absorber 6</i>						
ϑ in K	FS	1333,00	1317,00	1310,00	1308,00	1307,00
	MB	1383,00	1387,00	1392,00	1396,00	1398,00
	RS	1392,00	1393,00	1397,00	1399,00	1400,00
Δ_{rel} in %	FS	1,99	0,77	0,23	0,08	0,00
	MB	1,07	0,79	0,43	0,14	0,00
	RS	0,57	0,50	0,21	0,07	0,00

Tabelle 13-4: Ergebnisse der radialen netzstrukturellen Verfeinerung des Absorbers für Zeitbereich 4

Zeitbereich 4						
Netzvariante / Element		1x1	2x2	4x4	8x8	16x16
Absorber 1						
ϑ in K	FS	1558,00	1578,00	1599,00	1612,00	1615,00
	MB	1019,00	797,00	721,00	690,00	678,00
	RS	747,00	702,00	683,00	673,00	670,00
Δ_{rel} in %	FS	3,53	2,29	0,99	0,19	0,00
	MB	50,29	17,55	6,34	1,77	0,00
	RS	11,49	4,78	1,94	0,45	0,00
Absorber 2						
ϑ in K	FS	1724,00	1729,00	1734,00	1736,00	1736,00
	MB	1593,00	1513,00	1479,00	1463,00	1455,00
	RS	1476,00	1451,00	1447,00	1446,00	1446,00
Δ_{rel} in %	FS	0,69	0,40	0,12	0,00	0,00
	MB	9,48	3,99	1,65	0,55	0,00
	RS	2,07	0,35	0,07	0,00	0,00
Absorber 3						
ϑ in K	FS	1745,00	1750,00	1754,00	1755,00	1756,00
	MB	1646,00	1574,00	1528,00	1500,00	1484,00
	RS	1483,00	1463,00	1461,00	1462,00	1464,00
Δ_{rel} in %	FS	0,63	0,34	0,11	0,06	0,00
	MB	10,92	6,06	2,96	1,08	0,00
	RS	1,30	0,07	0,20	0,14	0,00
Absorber 4						
ϑ in K	FS	1622,00	1625,00	1627,00	1629,00	1630,00
	MB	1572,00	1523,00	1490,00	1469,00	1457,00
	RS	1431,00	1429,00	1434,00	1438,00	1441,00
Δ_{rel} in %	FS	0,49	0,31	0,18	0,06	0,00
	MB	7,89	4,53	2,26	0,82	0,00
	RS	0,69	0,83	0,49	0,21	0,00
Absorber 5						
ϑ in K	FS	1603,00	1606,00	1609,00	1611,00	1612,00
	MB	1560,00	1521,00	1496,00	1479,00	1469,00
	RS	1448,00	1445,00	1450,00	1454,00	1456,00
Δ_{rel} in %	FS	0,56	0,37	0,19	0,06	0,00
	MB	6,19	3,54	1,84	0,68	0,00
	RS	0,55	0,76	0,41	0,14	0,00
Absorber 6						
ϑ in K	FS	1697,00	1703,00	1706,00	1709,00	1710,00
	MB	1622,00	1569,00	1534,00	1511,00	1497,00
	RS	1472,00	1469,00	1474,00	1478,00	1479,00
Δ_{rel} in %	FS	0,76	0,41	0,23	0,06	0,00
	MB	8,35	4,81	2,47	0,94	0,00
	RS	0,47	0,68	0,34	0,07	0,00

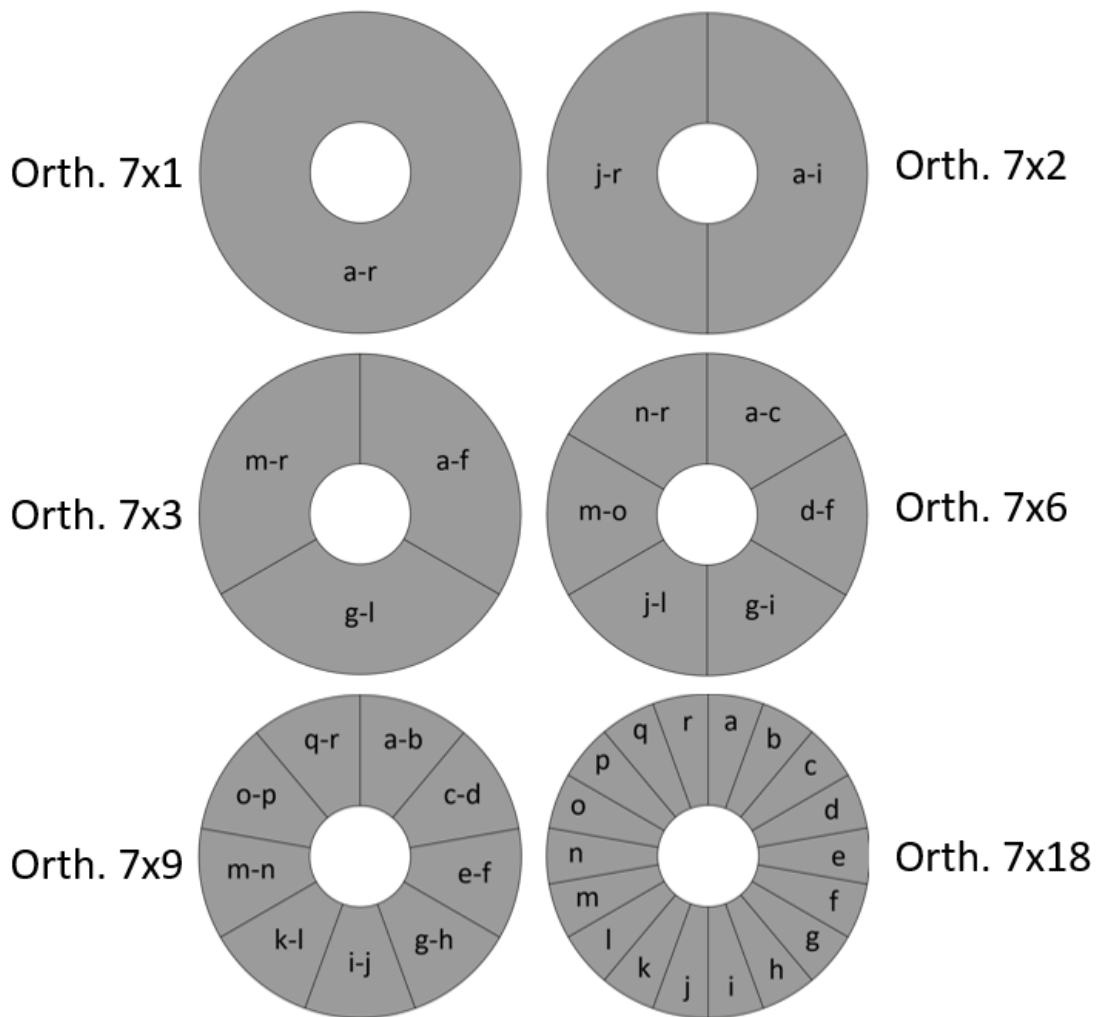


Abbildung 13-9: Schematische Darstellung der orthogonalen Netzvarianten des Absorbers am Beispiel eines Segments des Sieben-Segment-Modells

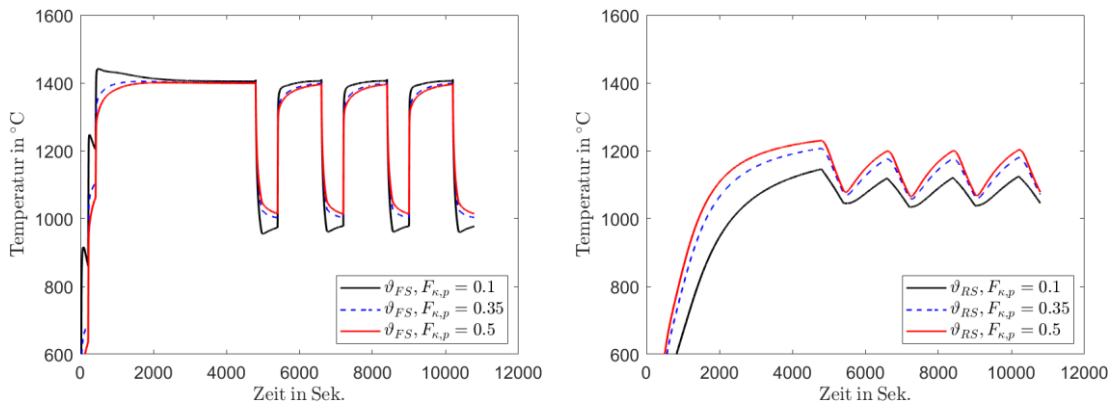


Abbildung 13-10: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit $F_{\kappa,p}$ auf das transiente Verhalten der Absorber Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite

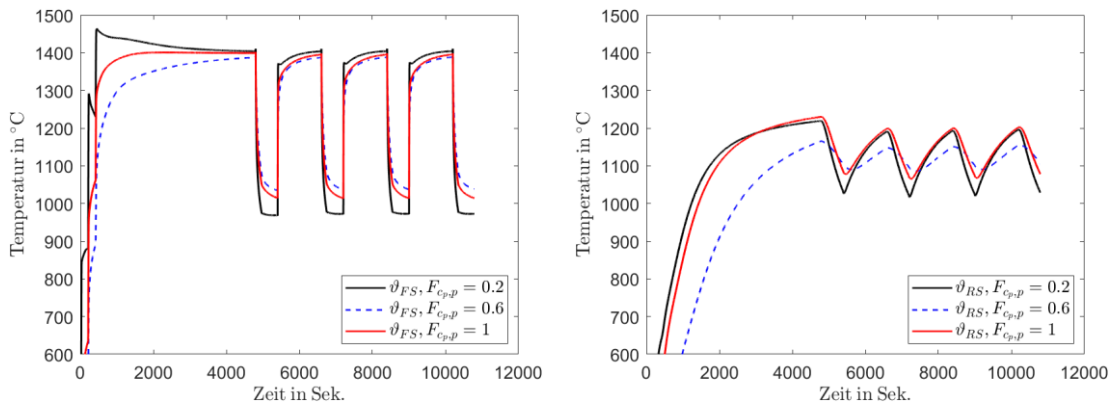


Abbildung 13-11: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität $F_{C_{p,p}}$ auf das transiente Verhalten der Absorber-Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite

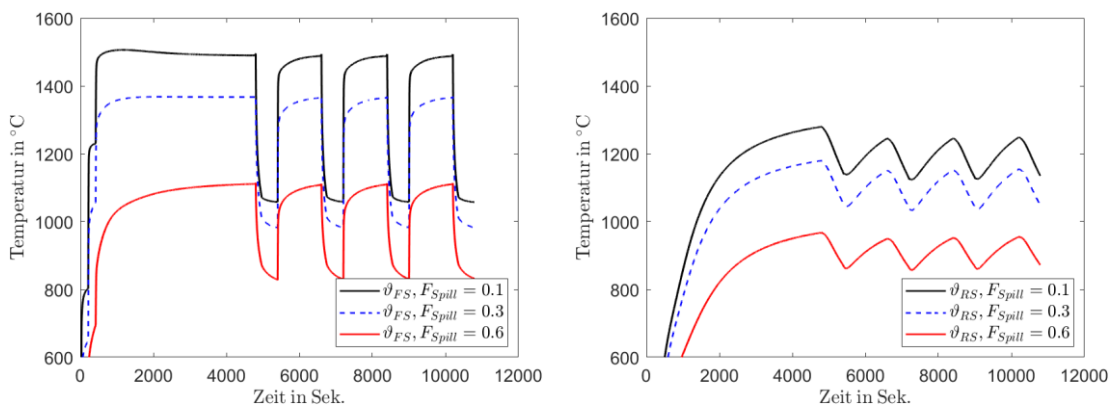


Abbildung 13-12: Einfluss des Fehlstrahlungsverlustes F_{Spill} auf das transiente Verhalten der Absorber-Temperatur; Links Frontseite, Rechts: Rückseite

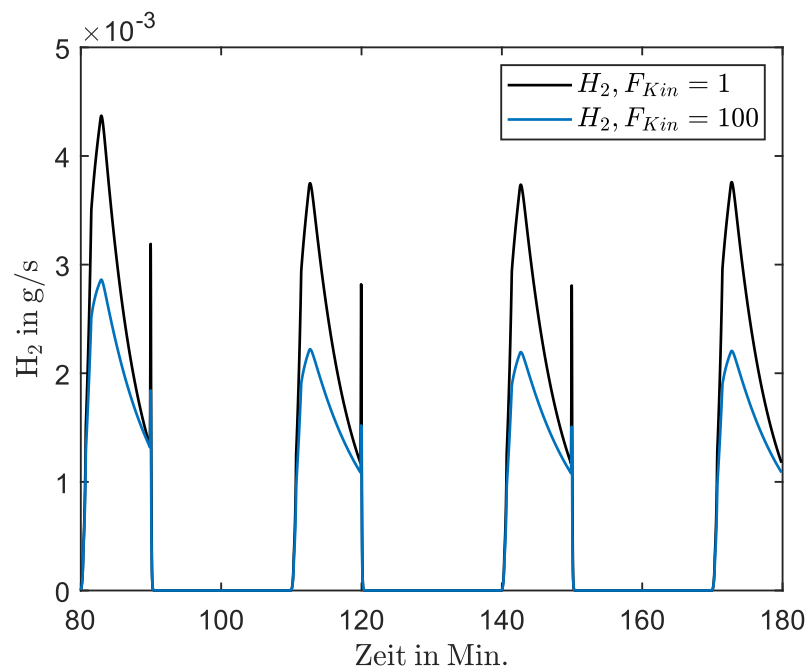


Abbildung 13-13: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} auf das transiente Systemverhalten der Wasserstoffproduktion bei 20 Minuten Reduktion und 10 Minuten Oxidation

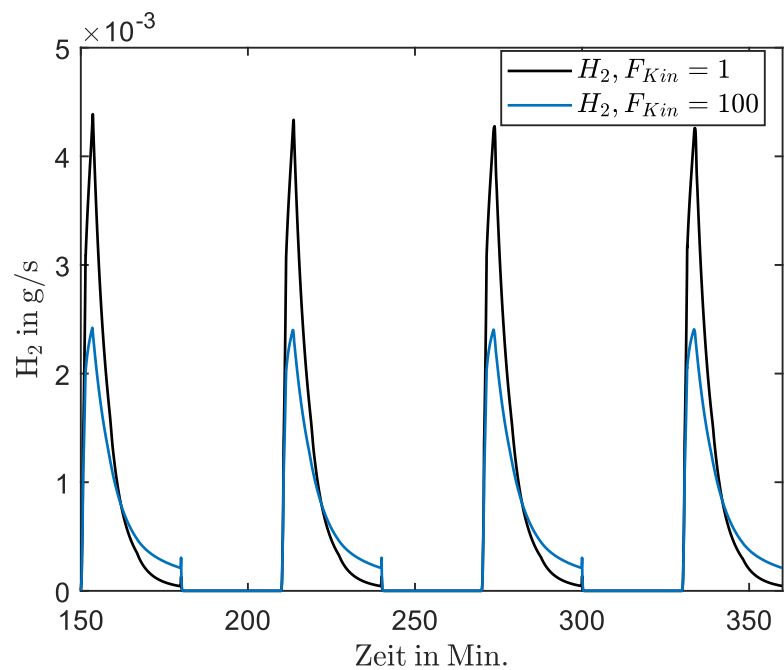


Abbildung 13-14: Einfluss des kinetischen Geometriefaktors F_{Kin} auf das transiente Systemverhalten der Wasserstoffproduktion bei 30 Minuten Reduktion und 30 Minuten Oxidation

Anhang C

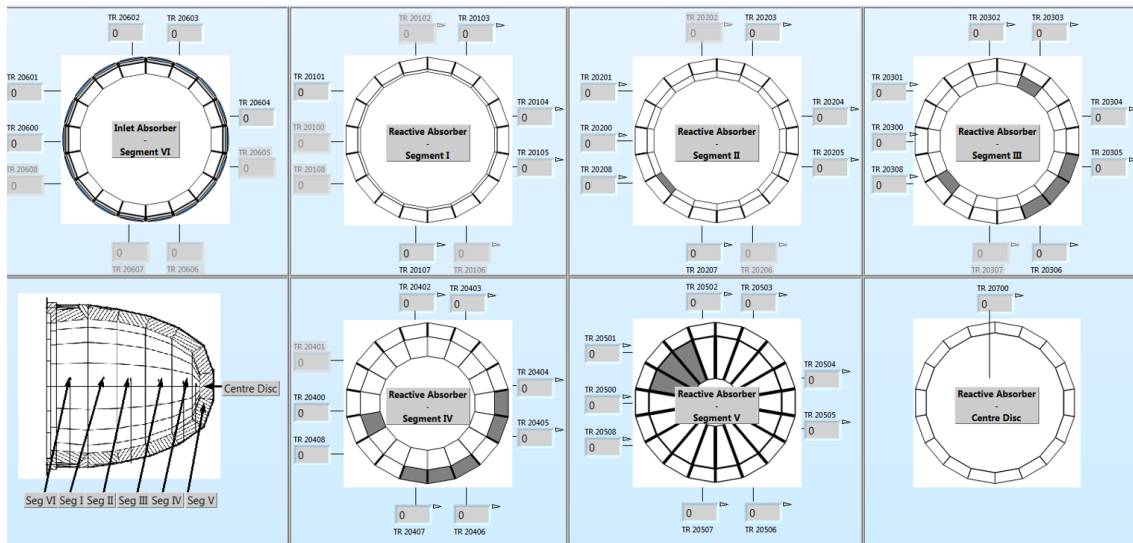


Abbildung 13-15: Positionierung der Thermoelemente zur Temperaturmessung an der Absorber-Rückseite [51]

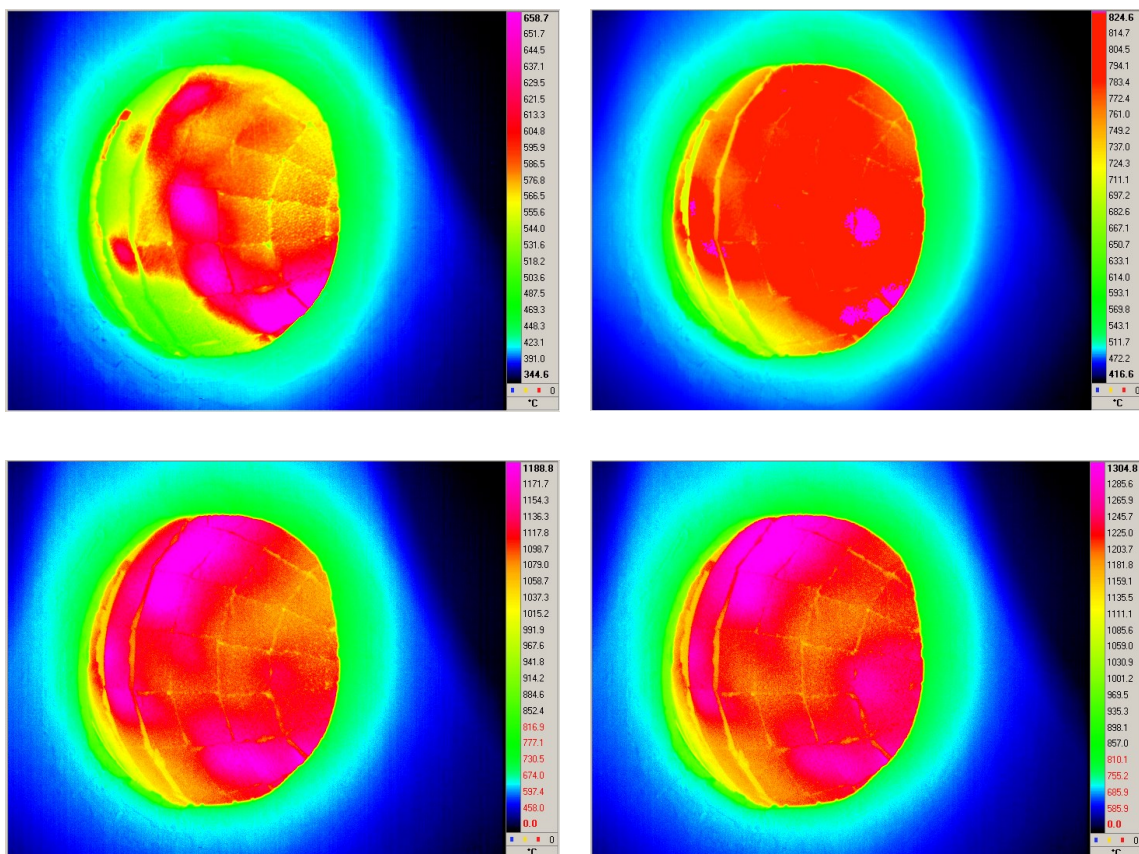


Abbildung 13-16: Infrarot-Aufnahmen der Absorber-Oberfläche bei den Leistungsstufen 50 kW (links oben), 75 kW (rechts oben), 100 kW (links unten) und 125 kW (rechts unten) [177]

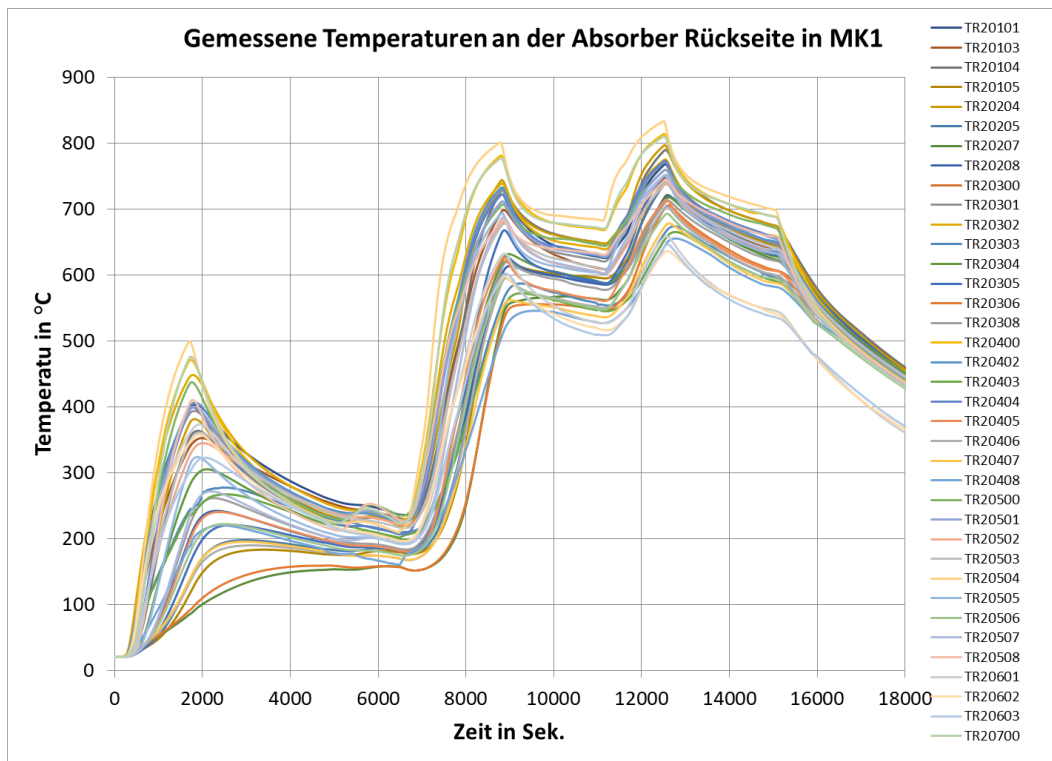


Abbildung 13-17: Gemessene Temperaturen an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 1 [156]

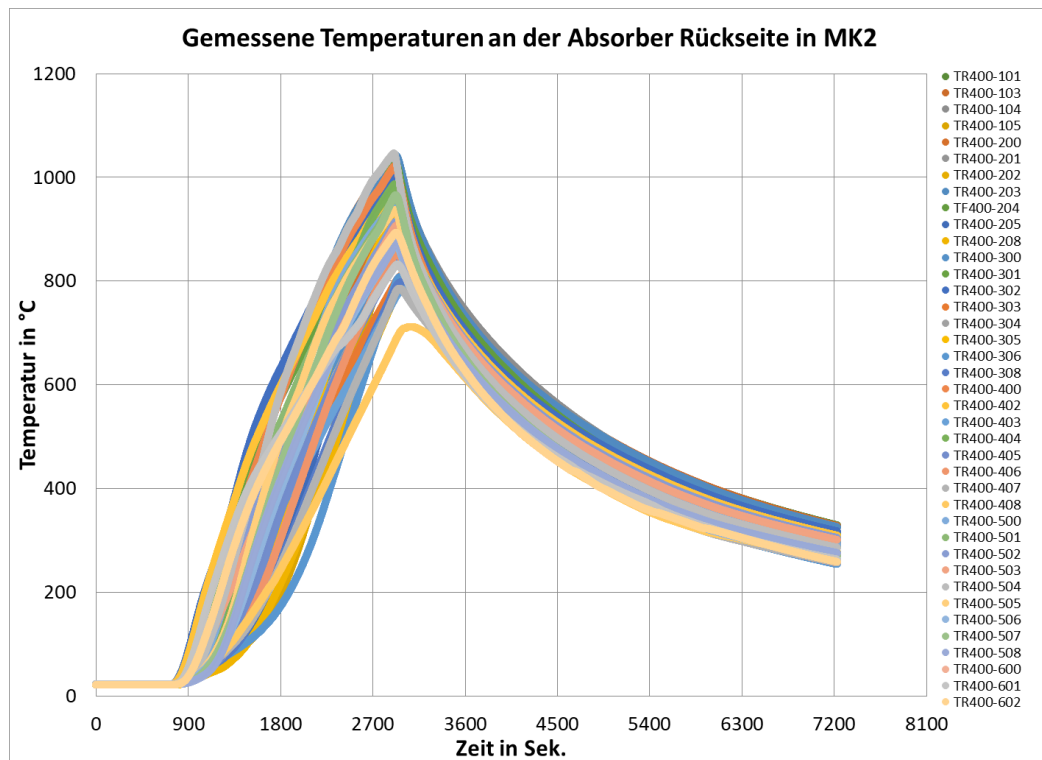


Abbildung 13-18: Gemessene Temperaturen an der Absorber-Rückseite in Messkampagne 2 [156]

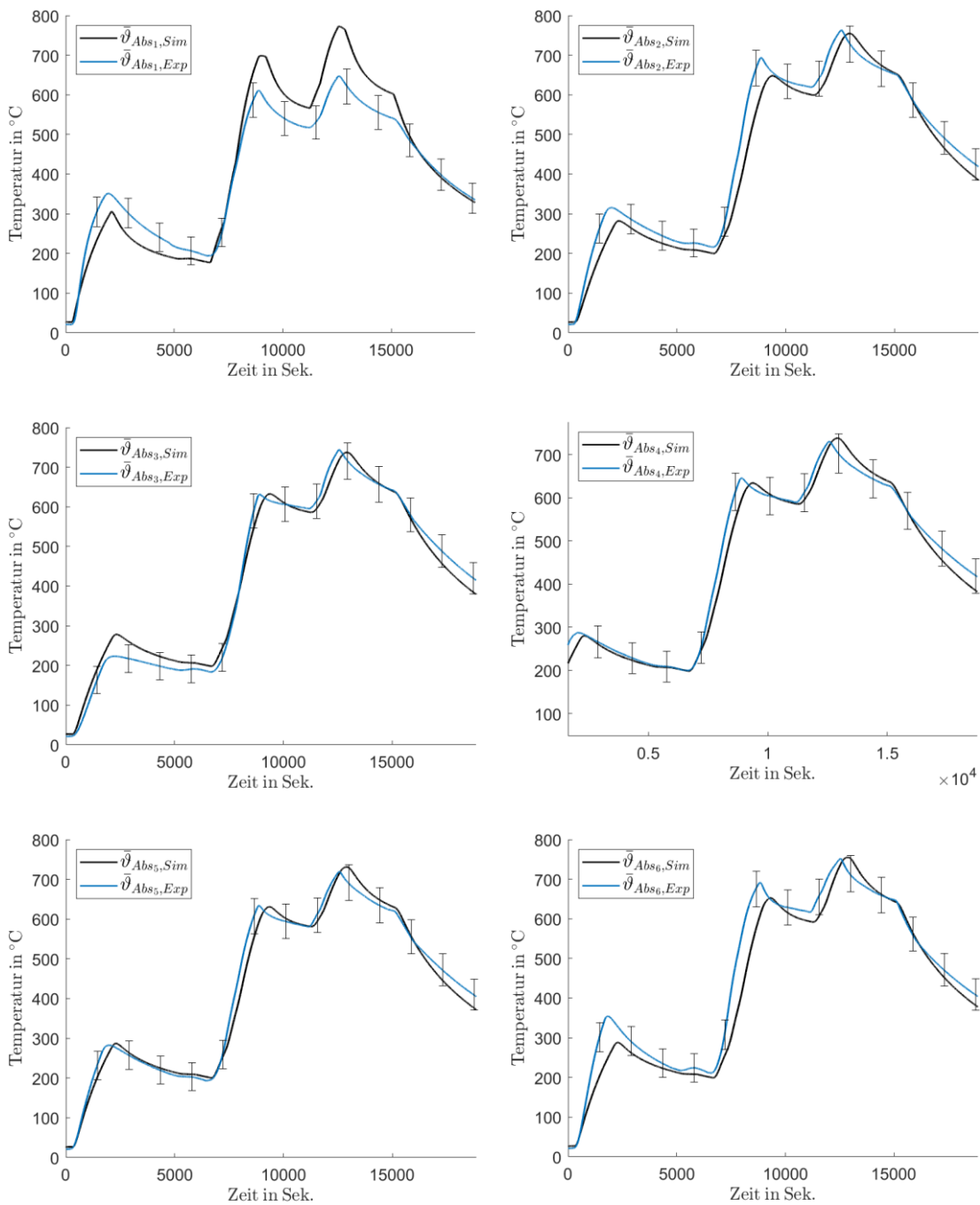


Abbildung 13-19: Simulierte und experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperaturen in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 1

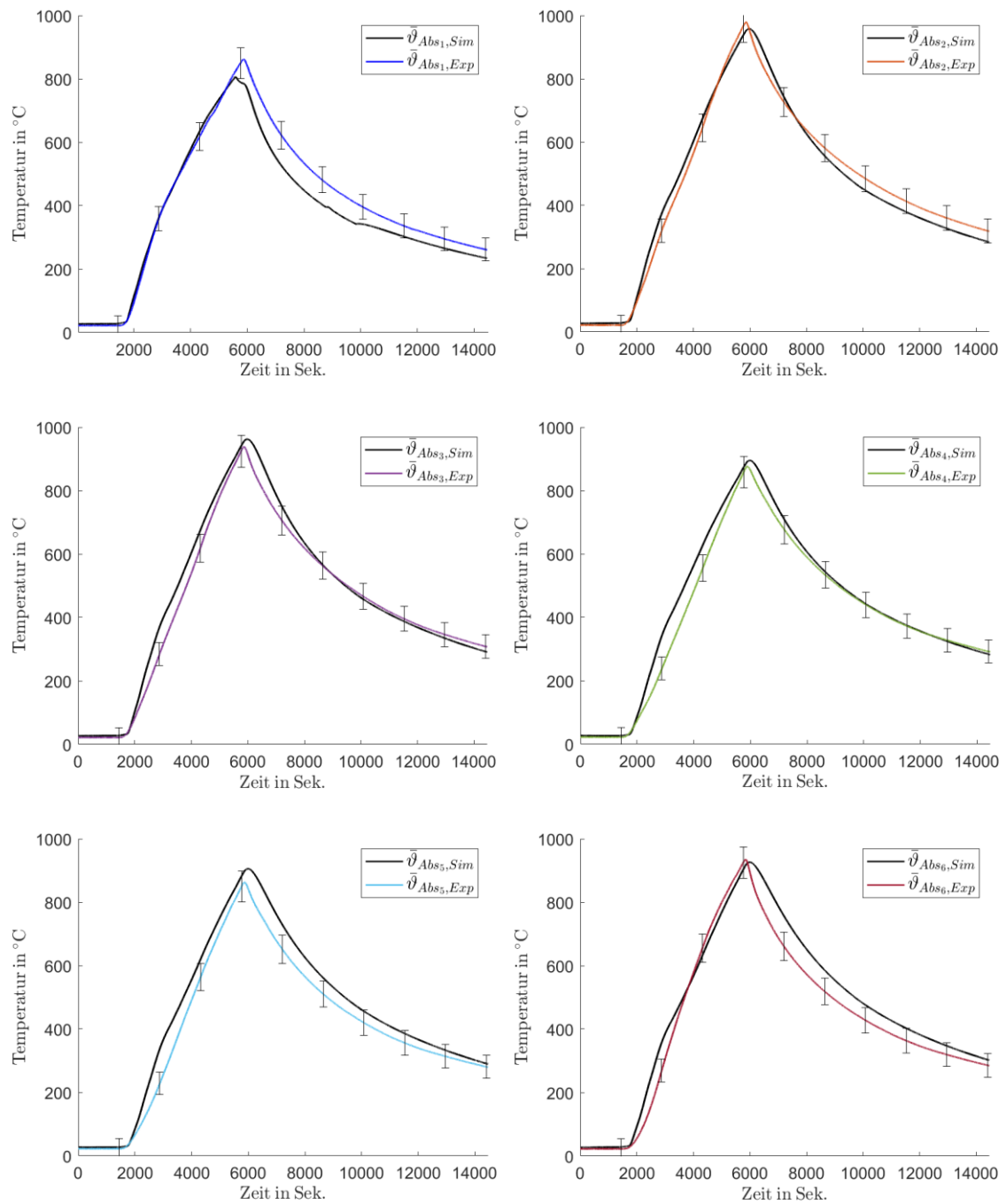


Abbildung 13-20: Simulierte und experimentell ermittelte Daten der Absorber-Rückseiten-Temperaturen in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung und Massenflussraten in Messkampagne 2

Anhang D

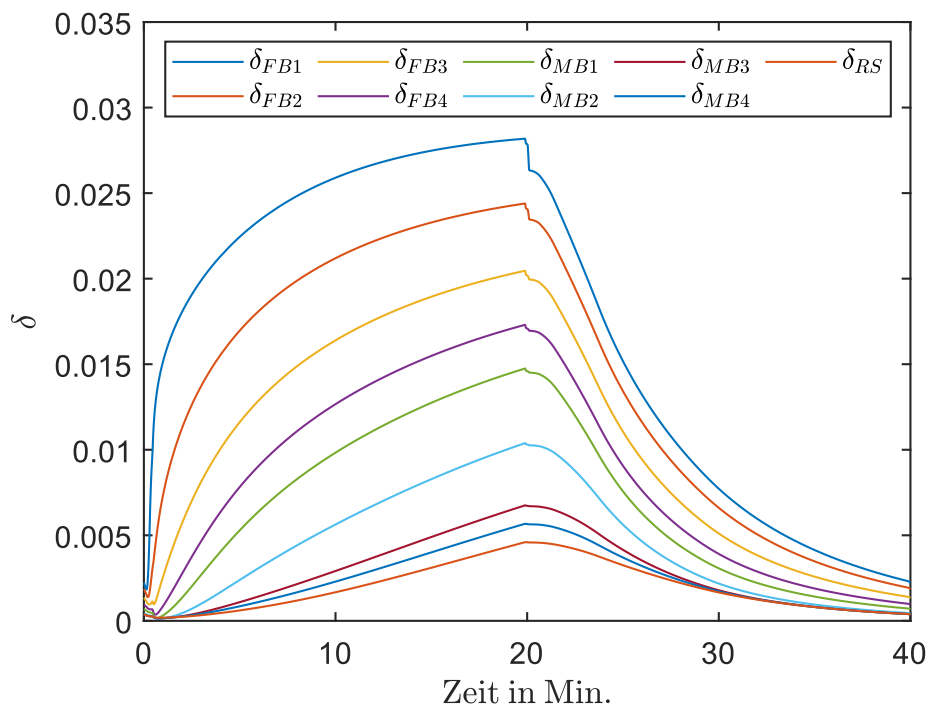
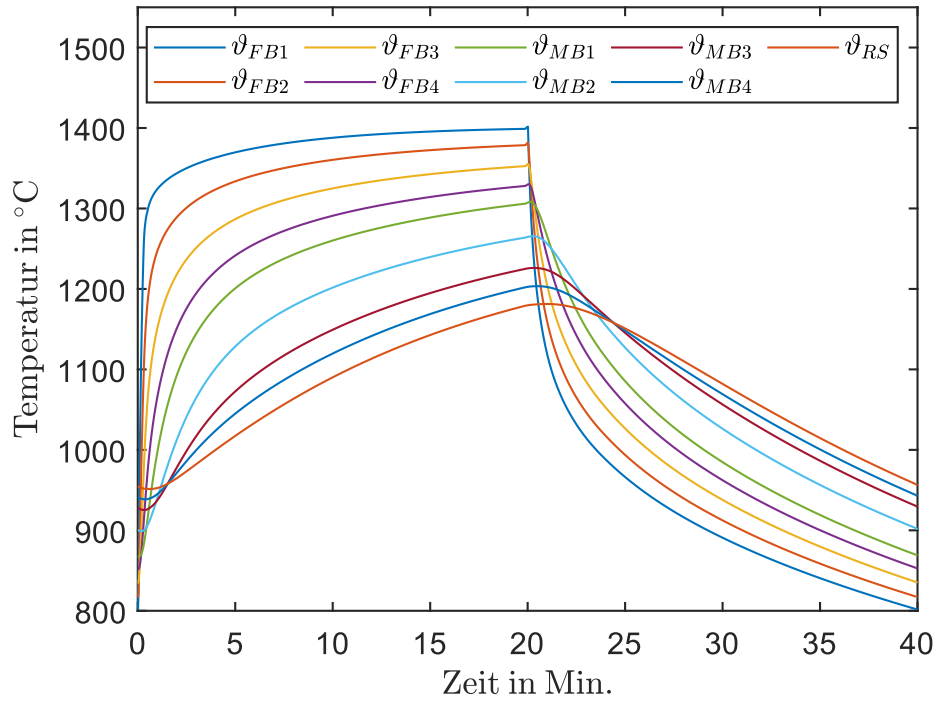


Abbildung 13-21: Materialtemperatur und Reduktionsfortschritt in den diskreten radialen Volumelementen entlang der Absorberdicke für den Basisfall TWB600

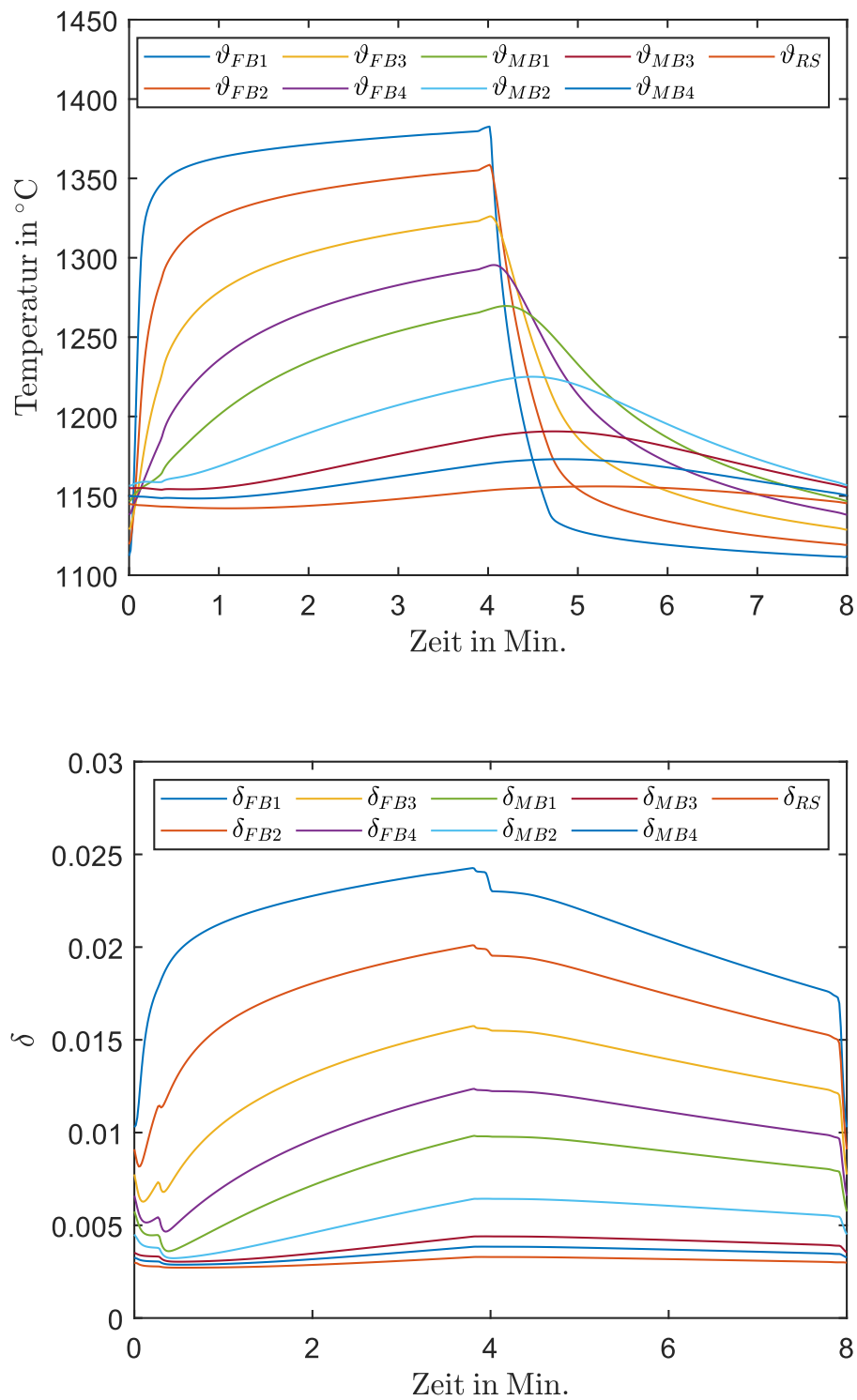


Abbildung 13-22: Materialtemperatur und Reduktionsfortschritt in den diskreten radialen Volumenelementen entlang der Absorberdicke für den Basisfall TWB300

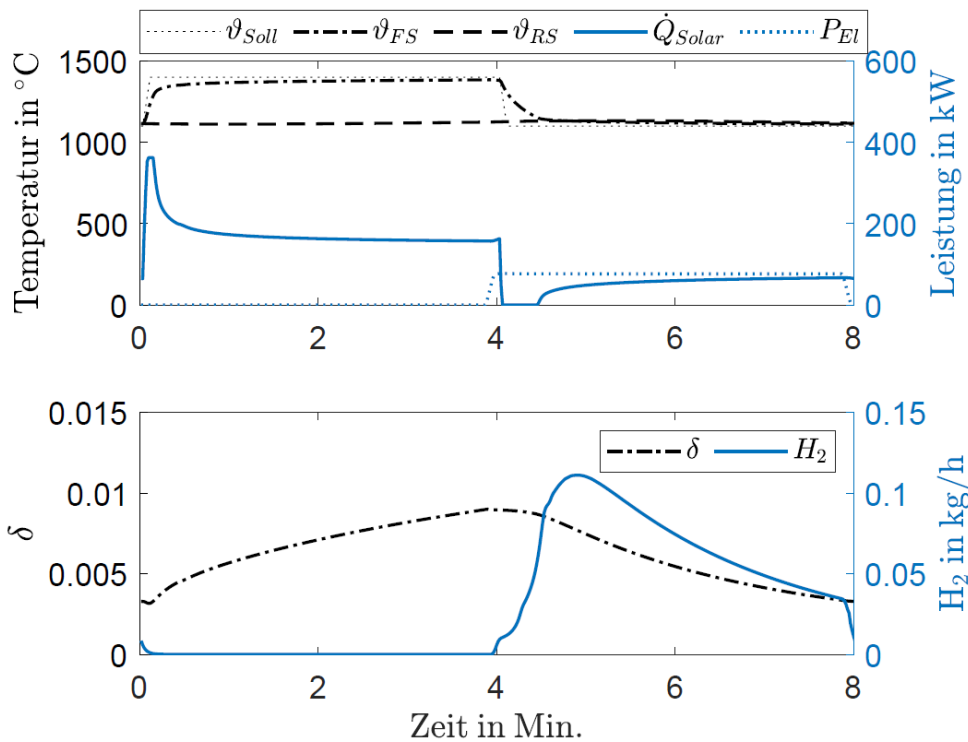


Abbildung 13-23: Dynamisches Systemverhalten des Basis-Betriebsfalls TWB300 im eingeschwungenen Zustand mit $\dot{m}_{H_2O} = 100 \text{ kg/h}$

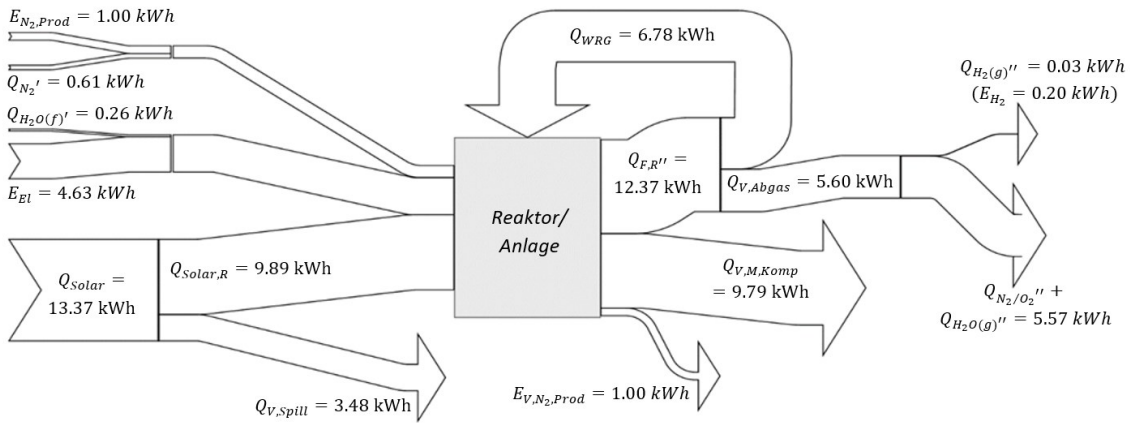


Abbildung 13-24: Zusammensetzung der Energieflüsse der Anlage mit Wärmerückgewinnung für einen Zyklus im Basisfall TWB300 mit $\dot{m}_{H_2O} = 100 \text{ kg/h}$

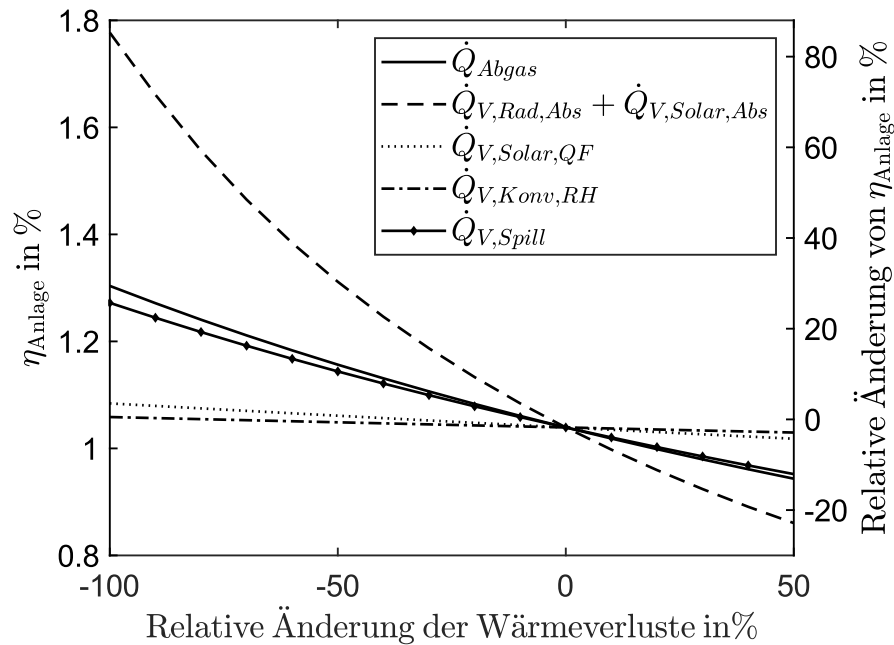


Abbildung 13-25: Sensitivitätsanalyse der potenziellen Effizienzsteigerung durch die Variation der spezifischen Wärmeverluste der gesamten Anlage für den Basisfall TWB300 mit $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ kg/h}$

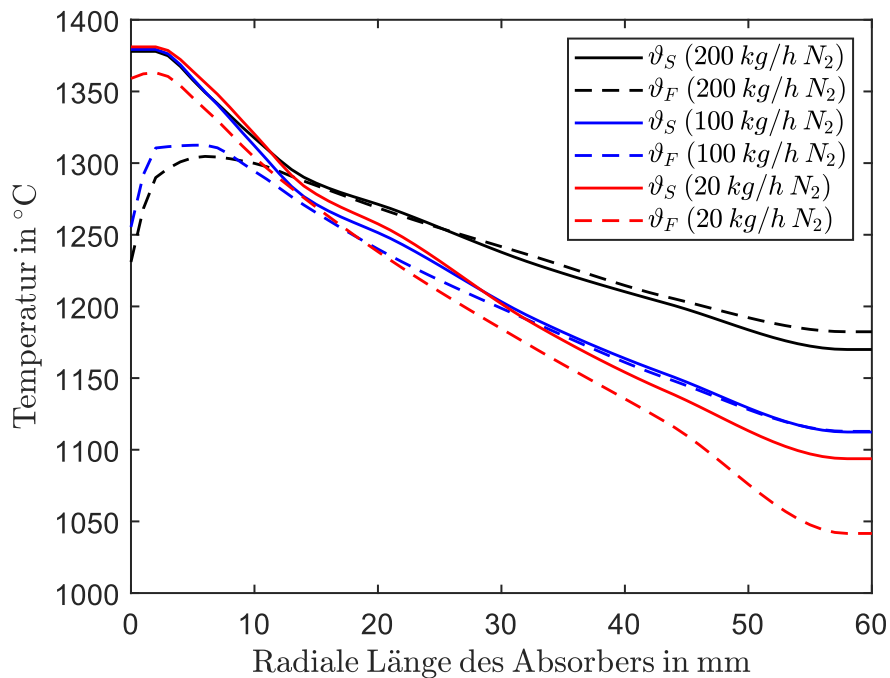


Abbildung 13-26: Radiale Verläufe der Material- und Fluidtemperaturen entlang der Absorberdicke für verschiedene Stickstoff-Massenflussraten am Ende des Reduktionsschrittes für den Basisfall TWB300

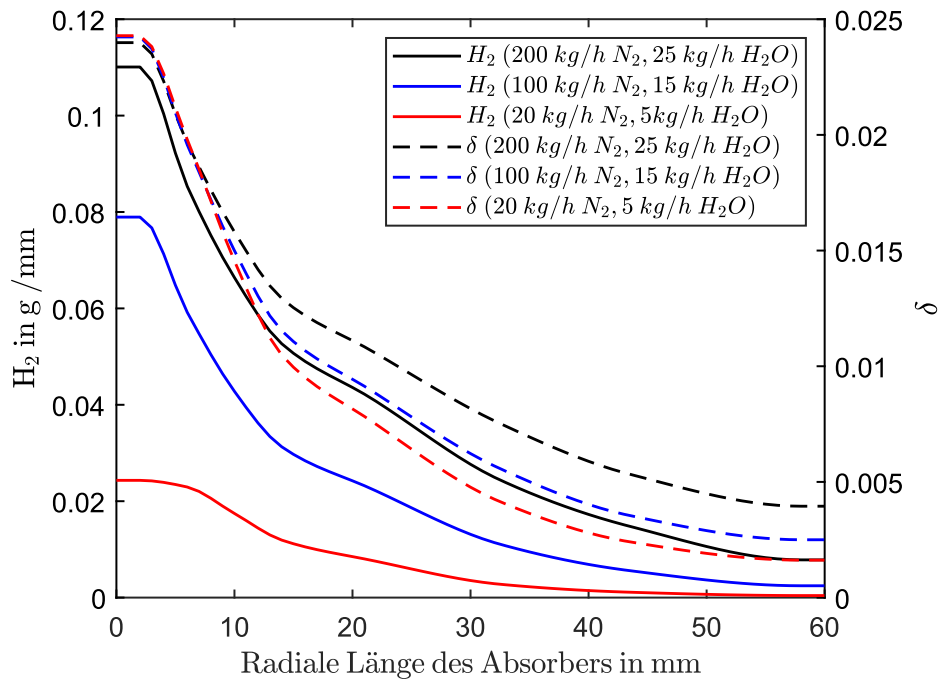


Abbildung 13-27: Radiale Verläufe des nicht-stöchiometrischen Zustands und der erzeugten Wasserstoffmenge entlang der Absorberdicke bei verschiedenen Stickstoff- und Wasserdampf-Massenflussraten für den Basisfall TWB300

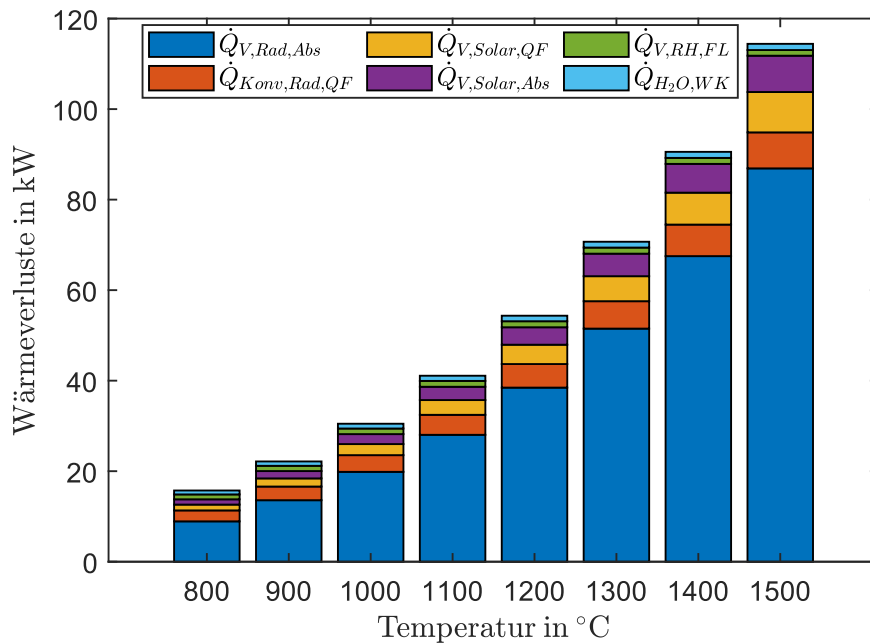


Abbildung 13-28: Zusammensetzung der durchschnittlichen absoluten Wärmeverluste des Reaktors in Abhängigkeit der Temperatur im thermischen Gleichgewicht bei einem Stickstoff-Massenstrom von 100 kg/h

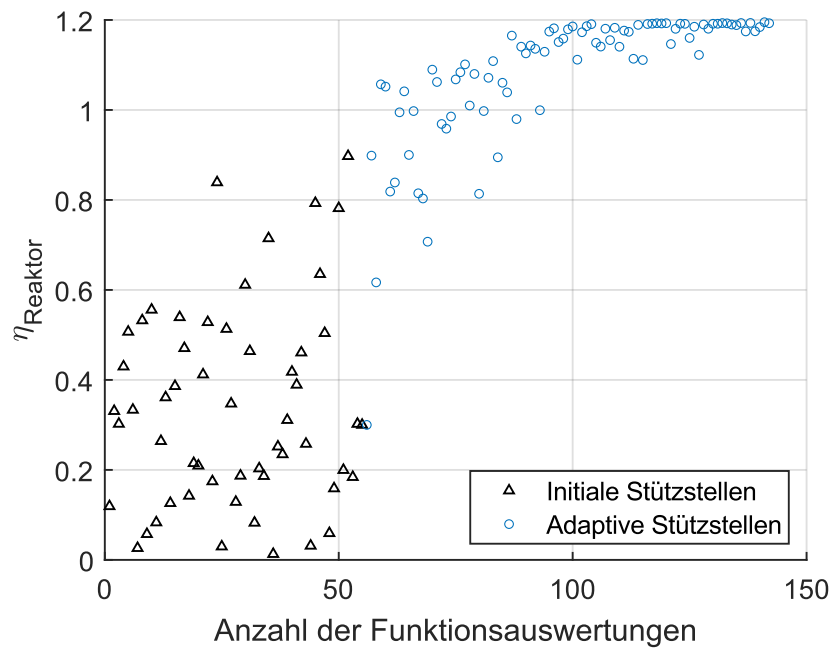


Abbildung 13-29: Funktionsprinzip des surrogateopt-Algorithmus; veranschaulicht anhand der iterativ berechneten Stützstellen in der Konstruktions- und Hauptphase