

Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen und Transporteigenschaften von Wasserstoff in Prozessmodellierungen

Prof. Dr.-Ing. habil. **H.-J. Kretzschmar**, Dr.-Ing. **I. Stöcker**, **M. Kunick**,
Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Zittau

Kurzfassung

Vorgelegt wird eine Programmbibliothek zur Ermittlung der thermodynamischen Zustandsgrößen einschl. Umkehrfunktionen und Transporteigenschaften von Wasserstoff. Die Berechnung ist für Normal- und Para-Wasserstoff möglich. Berechnungsgrundlagen sind die gegenwärtig genaueste Zustandsgleichung von *Younglove* und Algorithmen von *Lemmon*. Der Gültigkeitsbereich erstreckt sich bis 126.85 °C und 1210 bar einschl. flüssiger Wasserstoff und Nassdampf.

Vorgenommen wird ein Vergleich der genauen Berechnung von Wasserstoff als reales Fluid mit der Berechnung als ideales Gas. Dabei werden Grenzen aufgezeigt, ab welchen Parametern Wasserstoff nicht mehr als ideales Gas berechnet werden kann.

Die entwickelte Stoffwert-Programmbibliothek *LibH2* ist für die Berechnung von Bauteilen und Anlagen mit Wasserstoff, wie beispielsweise Brennstoffzellen, Speichern, Verflüssigern, Wärmeübertragern etc., vorgesehen.

Zur komfortablen Nutzung in Excel[®] steht das Add-In *FluidEXL* zur Verfügung. Für den Aufruf der Stoffwertfunktionen im Computer-Algebrasystem Mathcad[®] wird das Interface *FluidMAT* angeboten.

1. Berechnung von Wasserstoff als reales Fluid

Für die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Wasserstoff als reales Fluid wird die gegenwärtig genaueste Zustandsgleichung von *Younglove* [1] verwendet. Die Berechnung der Transportgrößen erfolgt nach *Lemmon* [2].

Die Entscheidung, ob Wasserstoff in der jeweiligen Prozessmodellierung als ideales Gas oder reales Fluid zu berechnen ist, soll im Folgenden erläutert werden. Bild 1 zeigt die relativen Abweichungen, die bei der Berechnung der Dichte von Wasserstoff als ideales Gas im jeweiligen Druck- und Temperaturbereich entstehen.

Bei Temperaturen größer als -180 °C und Drücken kleiner als 10 bar sind die Abweichungen der Dichte geringer als 1 %. Bereits bei einem Druck von 1 bar entstehen Abweichungen von ca. 0,1 %.

Einfluss des Realgasverhaltens auf die Dichte von Wasserstoff

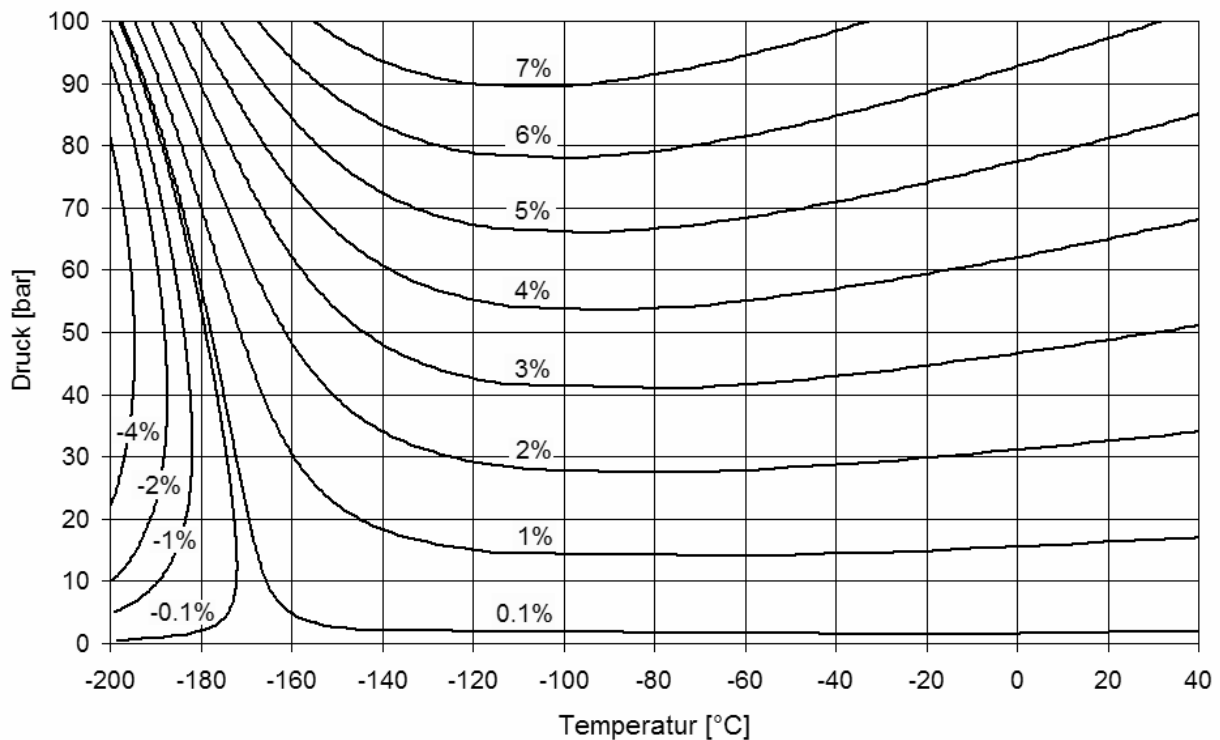


Bild 1: Relative Abweichung der berechneten Dichte von Wasserstoff als ideales Gas im Vergleich zur genauesten Zustandsgleichung von *Younglove* [1]

Bei Drücken von 100 bar steigen die Abweichungen bis über 7 %. Davon ausgehend kann in Abhängigkeit von der geforderten Genauigkeit der betreffenden Prozessberechnung die Entscheidung getroffen werden, ob die Dichte von Wasserstoff als ideales Gas oder reales Fluid berechnet werden muss.

Analog ist in Bild 2 die relative Abweichung der als ideales Gas ermittelten isobaren Wärmekapazität von Wasserstoff zu berechneten Werten der Zustandsgleichung von *Younglove* dargestellt. Diese Abweichungen sind auf die Genauigkeit der Enthalpie übertragbar und zugleich ein Maß für die maximale Ungenauigkeit von Enthalpiedifferenzen, die in Prozessmodellierungen berechnet werden. Es ist ersichtlich, dass die Abweichungen bei Drücken kleiner als 10 bar und Temperaturen größer als -130 °C unter 1 % bleiben. Im Umgebungszustand ist Wasserstoff mit guter Genauigkeit ein ideales Gas. Bei 100 bar und 0 °C beträgt die Abweichung bereits -2% und steigt auf -5% bei -100 °C . Das heißt, die als ideales Gas berechnete Enthalpie ist geringer als die tatsächlich vorhandene. Davon ausgehend, kann die Entscheidung für die jeweilige Prozessberechnung getroffen werden, ob die spezifische isobare Wärmekapazität bzw. Enthalpie von Wasserstoff als ideales Gas oder reales Fluid berechnet werden muss.

Einfluss des Realgasverhaltens auf die isobare Wärmekapazität von Wasserstoff

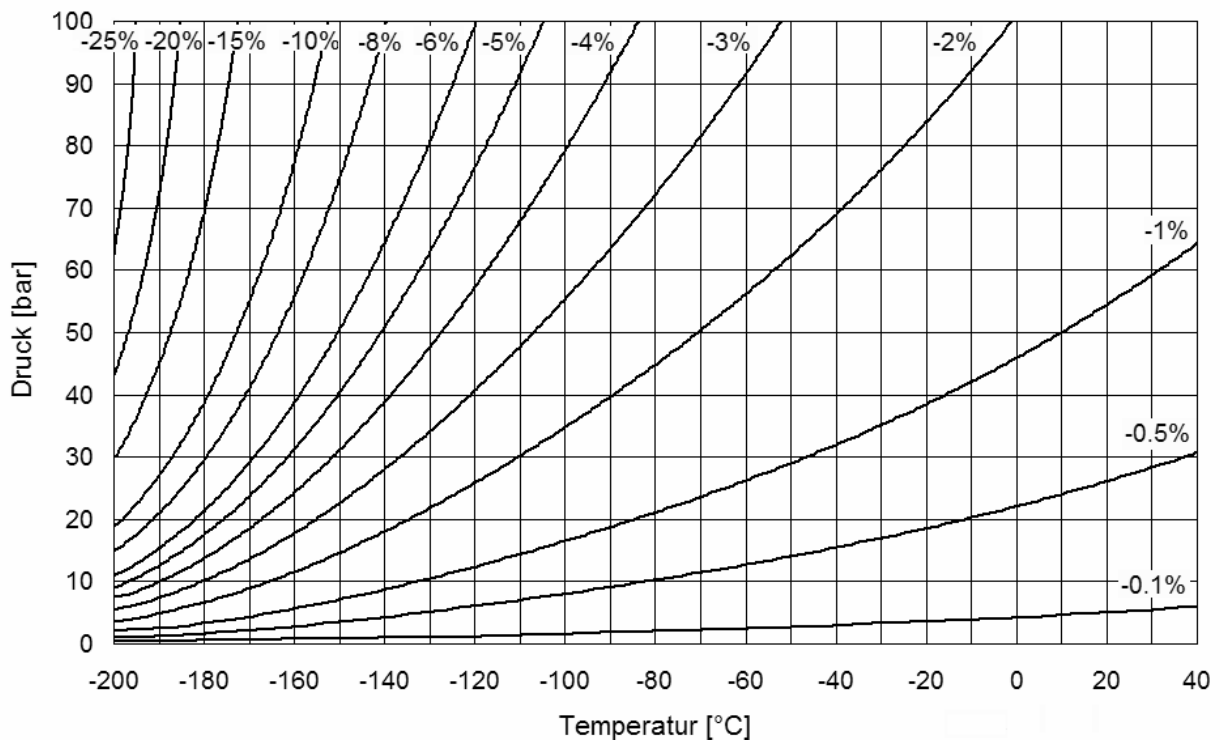


Bild 2: Relative Abweichung der berechneten spezifischen isobaren Wärmekapazität von Wasserstoff als ideales Gas im Vergleich zur genauesten Zustandsgleichung von Younglove [1]

2. Stoffwert-Programmbibliothek für Excel®

Zur Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen einschließlich Umkehrfunktionen und Transporteigenschaften von Wasserstoff wurde die Programmbibliothek **LibH2** [3] und das Add-In **FluidEXL** für Excel® mit den folgenden Spezifikationen entwickelt:

- Berechnung von Normal-Wasserstoff und Para-Wasserstoff als reales Fluid nach dem NIST-Standard von Younglove und Lemmon et al. [1], [2]
- Gültigkeitsbereich: Temperatur von – 253,35 °C bis 126,85 °C, Druck bis 1210 bar einschl. flüssiger Wasserstoff und Nassdampf.

Berechenbar sind die in Tabelle 1 aufgelisteten Stoffwertfunktionen.

Literaturverzeichnis

- [1] Younglove, B. A.: Thermophysical properties of fluids. I. Argon, ethylene, parahydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen. J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982) Suppl. 1
- [2] Lemmon, E. W.: Saturation pressure, dynamic viscosity and thermal conductivity. NIST, Boulder CO, (2004) - personal communication
- [3] Kretschmar, H.-J.; Stöcker, I.; Jähne, I.; Kunick, M.: Stoffwert-Programmbibliothek für Wasserstoff - LibH2. Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Fachbereich Maschinenwesen (2004)

Tabelle 1: Stoffwertfunktionen der Bibliothek LibH2

Stoffwert	Funktionale Abhängigkeit	Funktionsname in Excel und Mathcad	Maßeinheit Ergebnis
Temperaturleitfähigkeit	$a = f(p, t, x, NP)$	a_ptx_H2	$m^2 s^{-1}$
Spezifische isobare Wärmekapazität	$c_p = f(p, t, x, NP)$	cp_ptx_H2	$kJ kg^{-1} K^{-1}$
Spezifische isochore Wärmekapazität	$c_v = f(p, t, x, NP)$	cv_ptx_H2	$kJ kg^{-1} K^{-1}$
Dynamische Zähigkeit	$\eta = f(p, t, x, NP)$	eta_ptx_H2	Pa s
Spezifische Enthalpie	$h = f(p, t, x, NP)$	h_ptx_H2	$kJ kg^{-1}$
Isentropenexponent	$\kappa = f(p, t, x, NP)$	kappa_ptx_H2	-
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = f(p, t, x, NP)$	lambda_ptx_H2	$W m^{-1} K^{-1}$
Kinematische Viskosität	$\nu = f(p, t, x, NP)$	ny_ptx_H2(P,T,X)	$m^2 s^{-1}$
Siededruck aus Temperatur	$p_s = f(t, NP)$	ps_t_H2	bar
Schmelzdruck aus Temperatur	$p_{mel} = f(t, NP)$	pmel_t_H2	bar
Prandtl-Zahl	$Pr = f(p, t, x, NP)$	Pr_ptx_H2	-
Dichte	$\rho = f(p, t, x, NP)$	rho_ptx_H2	$kg m^{-3}$
Spezifische Entropie	$s = f(p, t, x, NP)$	s_ptx_H2	$kJ kg^{-1} K^{-1}$
Umkehrfunktion: Temperatur aus Druck und Enthalpie	$t = f(p, h, NP)$	t_ph_H2	°C
Umkehrfunktion: Temperatur aus Druck und Entropie	$t = f(p, s, NP)$	t_ps_H2	°C
Siedetemperatur aus Druck	$t_s = f(p, NP)$	ts_p_H2	°C
Schmelztemperatur aus Druck	$t_{mel} = f(p, NP)$	tmel_p_H2	°C
Spezifisches Volumen	$v = f(p, t, x, NP)$	v_ptx_H2	$m^3 kg^{-1}$
Schallgeschwindigkeit	$w = f(p, t, x, NP)$	w_ptx_H2	$m s^{-1}$
Umkehrfunktion: Dampfanteil aus Druck und Enthalpie	$x = f(p, h, NP)$	x_ph_H2	$kg kg^{-1}$
Umkehrfunktion: Dampfanteil aus Druck und Entropie	$x = f(p, s, NP)$	x_ps_H2	$kg kg^{-1}$
Parameter:			
<p>p - Druck in bar x - Dampfanteil in (kg trocken gesättigter Dampf) / (kg Nassdampf) t - Temperatur in °C NP =1 für Normal-Wasserstoff, NP = 0 für Para-Wasserstoff</p>			