

Richard KEUSCHNIGG, B.Sc.

CFD-Simulation einer mit Dieselreformat betriebenen SOFC-Brennstoffzelle

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Christoph Schluckner, M.Sc.
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer
Institut für Wärmetechnik

Graz, Mai 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG *AFFIDAVIT*

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

KURZFASSUNG

Titel: CFD-Simulation einer mit Dieselreformat betriebenen SOFC-Brennstoffzelle

Autor: Richard Keuschnigg

1. Stichwort: Interne Reformierung
2. Stichwort: Hochtemperaturbrennstoffzelle
3. Stichwort: CO -Umsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der CFD-Simulation einer SOFC-Brennstoffzelle die mit Dieselreformat betrieben wird. Die Geometrie der Brennstoffzelle bzw. des Fluidstromes wurde einem Prüfstand des IWT der TU Graz entnommen und im 3D-Modell für die Simulation übernommen. Die 3D-Simulationen wurden in ANSYS FLUENT 15.0 durchgeführt und mit experimentellen Daten verglichen. Für die **interne Reformierung** von CH_4 an der Anode der SOFC-Brennstoffzelle wurden **zwei verschiedene Volumen-Reaktionsmodelle** untersucht. In diesen Modellen ist die MSR-Reaktion (engl. Methane-Steam-Reforming) und die WGSR-Reaktion (engl. Watergas-Shift-Reaction) implementiert worden. Die elektrochemische Umsetzung des Brennstoffes wurde mit dem „**SOFC with Unresolved Electrolyte Model**“ in ANSYS FLUENT berechnet. Auch die (elektrochemische) Umsetzung von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO_2), einem Alleinstellungsmerkmal der SOFC-Brennstoffzelle, wurde mit diesem Modell berechnet.

Die Simulationen wurden bei einer Betriebstemperatur von 800°C, konstanter Brennstoffzufuhr und einem druckbasierten Solver (PBS) stationär durchgeführt. Eine Reynoldszahl-Abschätzung ergab, dass die Strömungen in der Brennstoffzelle laminar sind. Es wurden mehrere Simulationen für verschiedene Stromdichten $i \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$ (von Leerlauf bis Maximallast i_{max}) mit jeweils beiden Reformierungsmodell-Varianten durchgeführt.

Ergebnis:

Die primäre Reformierungszone in der Anode befindet sich im Einlassbereich der aktiven Zone der Brennstoffzelle. Hier fällt die Temperatur aufgrund der endothermen MSR-Reaktion ab. Die später in der Zelle erfolgende exotherme WGSR-Reaktion weist negative Reaktionsraten auf. Dies lässt auf eine rückwärts ablaufende Reaktion schließen. Parallel dazu laufen die exothermen elektrochemischen Reaktionen ab, welche ihre Auswirkungen bei Stromdichten von $i > 0 \frac{mA}{cm^2}$ zeigen.

Spezies-, Temperatur- und Stromdichteverteilung wurden 3-dimensional aufgelöst und deren Position und Einfluss auf die Zelle grafisch dargestellt. **Bei diesen hohen Temperaturen ist dies experimentell nicht möglich.** Daher sind diese Simulationsergebnisse äußerst aufschlussreich und von höchster wissenschaftlicher Relevanz.

ABSTRACT

Title: CFD-Simulation of a Solid Oxide Fuel Cell fueled by Diesel reformat

Author: Richard Keuschnigg

1st keyword: Internal Reforming

2nd keyword: High Temperature Fuel Cell

3rd keyword: CO-conversion

The topic of this master thesis is a CFD simulation of a SOFC fuel cell, which is fueled by Diesel reformat. The CFD simulation model of the fuel cell and the fluid flow was inspired by a test rig (of IWT) at Graz University of Technology. The geometry of the test rig was transferred to a 3D model in CATIA V5. The 3D simulations were performed in ANSYS FLUENT 15.0 and validated with experimental data. **Two different volume-reaction-models were examined for internal reforming of CH₄** at the anode of the SOFC fuel cell. In these models, the MSR-reaction (also known as methane-steam reforming) and the WGSR-reaction (also known as Watergas shift reaction) were implemented. The electrochemical conversion of fuel was modeled by the **"SOFC with Unresolved Electrolyte Model"** Add-on in ANSYS FLUENT, which includes the modeling of CO-conversion.

The steady state simulations were performed at an operating temperature of 800°C, constant fuel supply and with a pressure-based Solver (PBS). An estimated Reynolds number calculation showed that the flow in the fuel cell was laminar. Simulations for different current densities i [$\frac{mA}{cm^2}$] between OCV (Open Circuit Voltage) and maximum load i_{max} were performed.

Results:

The primary reforming-zone inside the anode is located at the beginning of the active zone of the fuel cell. Here, the endothermic reaction of MSR provokes a temperature drop. The exothermic WGSR reaction following later in the cell shows negative reaction rates, which suggests a backwards-running reaction. The super-imposed electrochemical reactions show their effects only at elevated current densities.

Species, temperature and current density distribution were calculated. Their position and influence on the fuel cell were graphically highlighted. **At these elevated temperatures direct experimental investigation is impossible.** Thus, these simulation results are of high scientific relevance.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz und wurde im Rahmen der Werner Hocegger Forschungsstiftung durchgeführt

An dieser Stelle möchte ich mich bei meiner Familie, besonders bei meinen Eltern, bedanken. Sie haben mich bei all meinen Entscheidungen stets unterstützt und sind mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Ohne diesen Rückhalt wäre dieses Studium wohl nicht möglich gewesen.

Ein Dank gilt auch meinen Freunden, sie haben mich durch die Höhen und Tiefen meiner Studienzeit begleitet und in schwierigen Zeiten stets aufmunternde Worte gefunden.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer MSc Christoph Schluckner, der während dieser Masterarbeit immer ein offenes Ohr für Fragen hatte und mir bei der Lösung auftretender Probleme jederzeit zu Hilfe kam. Durch seine Kompetenz und sein Wissen hat er mir den Einstieg in dieses komplexe Themengebiet erleichtert.

Mit dieser Masterarbeit (und der abschließenden Prüfung) endet mein Studium an der TU-Graz und somit ein langer Lebensabschnitt, der mich sehr geprägt hat. Danke an all meine Wegbegleiter für diese schöne Zeit!

Graz, Mai 2016

Richard Keuschnigg

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Physikalische Definition erneuerbarer Energie	1
1.2	Fossile vs. erneuerbare Brennstoffe	2
1.2.1	Definition: Brennstoff	2
1.2.2	Fossile Brennstoffe [2]	2
1.2.3	Erneuerbare Brennstoffe	2
2	THEORIE	3
2.1	Wasserstoffproduktion	3
2.1.1	Elektrolyse von Wasser [3]	3
2.1.2	Solarthermische bzw. thermochemische Wasserstoffproduktion [3]	3
2.1.3	Wasserstoffproduktion aus Biomasse [3]	4
2.1.4	Photokatalytische und photoelektrochemische Wasserstoffproduktion	4
2.2	Synthetische Methanproduktion	6
2.3	SOEC Elektrolyse	7
2.4	PEM Elektrolyse	9
2.5	Brennstoffzellen	10
2.5.1	Brennstoffzellen-Stack und BoP [8]	12
2.5.2	Einteilung der Brennstoffzellen [8]	12
2.5.3	Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC oder PEM) [8]	14
2.5.4	Alkaline Fuel Cell (AFC) [8]	15
2.5.5	Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) [8]	15
2.5.6	Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) [8]	15
2.6	SOFC (engl. Solid Oxide Fuel Cell) bzw. Festoxidbrennstoffzelle	17
3	BERECHNUNG	18
3.1	Analytische Berechnung	18
3.1.1	Auszüge aus dem Skriptum für höhere Thermodynamik [11]	18
3.1.2	Analytische Berechnung von Brennstoffzellen: [8]	22
3.2	CFD Rechenmodelle	28
3.2.1	Numerische Fluidodynamik	28
3.2.2	Reformierung	28
3.2.3	Elektrochemie (SOFC-Module) [10]	29
3.2.4	Simulationsprogramm und Simulationsrechner	33
3.2.5	Reynoldszahl Abschätzung	33
4	SIMULATION	35
4.1	Prüfstandaufbau	36
4.2	Simulationsmodelle der SOFC-Brennstoffzelle	38

4.2.1	Simulationsmodell: ANODENSTRÖMUNG	38
4.2.2	Simulationsmodell: KATHODENSTRÖMUNG	39
4.2.3	Simulationsmodell: SOFC GESAMT	40
4.3	Netzgittererstellung	42
4.4	Simulationseinstellungen und Randbedingungen	45
4.4.1	Allgemeine Einstellungen	45
4.4.2	Reformierungsmodelle in der Anode	47
4.4.3	Simulationseinstellungen für Elektrochemie-Modell	50
4.4.4	Weitere Simulationseinstellungen in ANSYS FLUENT	51
4.4.5	Literaturstudie: Interne Reformierung Anode	54
4.4.6	Validierung des Elektrochemiemodelles	56
4.5	Simulation der SOFC-Brennstoffzelle mit Dieselreformat	60
4.5.1	Simulation im Leerlauf der BZ: $i = 0 \text{ mAcm}^2$	62
4.5.2	Simulation mit Stromdichte $i_{max} = 370 \text{ mAcm}^2$:	71
4.5.3	Zusammenfassung und Interpretation der Simulationsergebnisse	81
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
	LITERATUR	92
	ABBILDUNGEN	93

1 EINLEITUNG

In Bezug auf die „Energiewende“ wird weltweit an teilweise neuen und teilweise bekannten Möglichkeiten zur Stromerzeugung mit erneuerbaren Energien geforscht. Es gilt hierbei die Verwendung (meist Verbrennung) von fossilen Brennstoffen zu vermeiden und andere Möglichkeiten der Energieumwandlung zu finden und zu nutzen.

Die Notwendigkeit der Energiewende bezieht sich nicht nur auf die Endlichkeit der fossilen Brennstoffe, sondern auch auf den erhöhten CO_2 -Ausstoß und dem damit verbundenen Klimawandel. Die Nutzung der Sonnenenergie hat hierbei größte Bedeutung. Im Gegensatz zu herkömmlichen (mit fossilen Brennstoffen betriebenen) Kraftwerken, kann Sonnenenergienutzung weitaus dezentraler gestaltet werden. Das Hauptproblem dabei ist nach wie vor die Energiespeicherung, da die Nutzung der Sonnenenergie (oder anderen erneuerbaren Energieformen) stark von der Umgebung bzw. dem Wetter abhängig ist: (Tag – Nacht, Wind – Windstille, Ebbe – Flut).

Gegenwärtig werden beispielsweise bereits Photovoltaikanlagen in Kombination mit Akkumulatoren (meist Li-Ion) angeboten um die überschüssige elektrische Energie in diesen zu speichern. Diese Akkumulatoren sind jedoch zum Teil sehr teuer und können vergleichsweise wenig elektrische Energie speichern.

Eine von vielen möglichen Alternativen zur Speicherung von elektrischer Energie ist es, überschüssige elektrische Energie durch Wasserspaltung (Elektrolyse) in Form von Wasserstoff und Sauerstoff zu speichern. Später können diese bei der Umsetzung in einer Brennstoffzelle wieder in elektrischen Strom bzw. Wasser umgewandelt werden.

Auch Biomasse kann, wenn nur leichte Kohlenwasserstoffe wie Methan im Brenngas enthalten sind, in Hochtemperatur-Brennstoffzellen in elektrischen Strom umgewandelt werden.

Da fossile Brennstoffe derzeit jedoch noch eine (zu) bedeutende Rolle in der Energiewirtschaft bzw. Automobilbranche spielen, gilt es die vorhandene chemische Energie im Brennstoff (ob fossil oder erneuerbar) so effizient wie möglich zu nutzen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der CFD-Simulation einer SOFC-Brennstoffzelle, die mit Dieselreformat betrieben wird. Es soll dadurch ein Einblick in die chemischen und elektrochemischen Abläufe innerhalb einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) ermöglicht werden.

1.1 Physikalische Definition erneuerbarer Energie

Erneuerbare (alternative) Energieumwandlungssysteme zeichnen sich durch ein physikalisches **Fließgleichgewicht** von Zufluss und Abfluss, in einem System mit gegebenem Energiespeicher, aus. (Abbildung 1-1: Fließgleichgewicht erneuerbarer Energien)

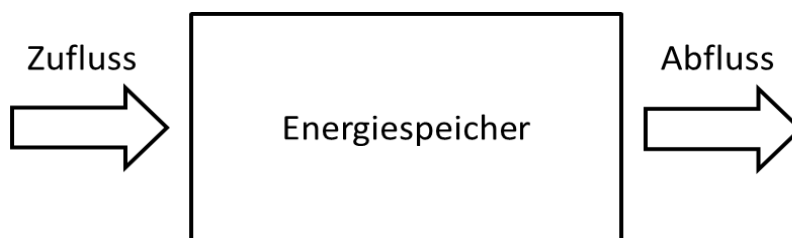


Abbildung 1-1: Fließgleichgewicht erneuerbarer Energien [1]

Bei fossilen Energieträgern bzw. Kernkraft überwiegt der Abfluss des Energiespeichers dem des Zuflusses. [1]

Am Beispiel von Erdöl, welches über Millionen von Jahren entstand und in der heutigen Zeit verbraucht, jedoch nicht reproduziert wird, kann dieses Fließ-Ungleichgewicht erklärt werden.

Erneuerbare Energien hingegen sind:

- **Sonnenenergie:** hier ist auch Windenergie, Biomasse und Wasserkraft berücksichtigt
- **Gezeitenenergie**
- **Energie aus Geothermie**

1.2 Fossile vs. erneuerbare Brennstoffe

1.2.1 Definition: Brennstoff

Brennstoffe sind chemische Stoffe bei deren Umwandlung Energie freigesetzt wird.

Diese Brennstoffe können wie folgt unterschieden werden: [2]

- Aggregatzustand: fest, flüssig und gasförmig
- Art der Energiefreisetzung: chemische Brennstoffe für Verbrennung, elektrochemische Brennstoffe zur Umsetzung in z.B.: Brennstoffzellen
- Einteilung in organische (Kohle, Öl,...) und anorganische Brennstoffe (Wasserstoff, CO,...)

Kernbrennstoffe die zur Kernspaltung bzw. zur Kernfusion notwendig sind, werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

1.2.2 Fossile Brennstoffe [2]

Das sind Stoffe wie Erdöl, Kohle, Erdgas, etc. welche im Laufe der Zeit durch Einlagerung von Pflanzen und Tierkadavern in die Erdoberfläche entstanden sind. Sie werden durch das Abtragen bzw. durch Anbohren der Erdoberfläche gewonnen und können (wie zuvor erwähnt) nicht reproduziert werden.

1.2.3 Erneuerbare Brennstoffe

Dazu zählt vor allem Biomasse. Diese ist in Form von Holz und organischen Abfällen reproduzierbar. Mit Hilfe von Sonnen-Energie (Wind, Wasserkraft, PV, etc.) können auch erneuerbare Brennstoffe durch beispielsweise Elektrolyse erzeugt werden. In den nächsten Kapiteln wird darauf genauer eingegangen.

2 THEORIE

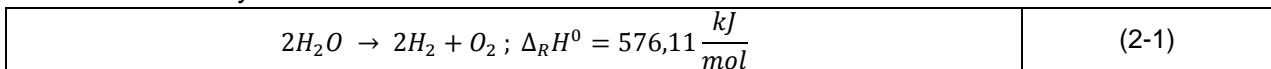
2.1 Wasserstoffproduktion

Wasserstoff wird häufig durch fossile Energieträger erzeugt. Die fossilen Kohlenwasserstoffe werden beispielsweise bei der Dampfreformierung (engl. Methane-Steam-Reforming) in Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufgespalten.

In diesem Kapitel soll jedoch die Wasserstoffproduktion durch **erneuerbare Energien** betrachtet werden. [3]

2.1.1 Elektrolyse von Wasser [3]

Die Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff benötigt elektrischen Strom und wird in einem Elektrolyseur realisiert.



Die benötigte (erneuerbare) elektrische Energie sollte hierbei von Windkraftwerken, Photovoltaik Anlagen, Wasserkraftwerken, etc. bereitgestellt werden. Bei der Elektrolyse von Meerwasser ist auf das im Salz ($NaCl$) enthaltene Chlor zu achten.

Der Elektrolyseur ist vereinfacht gesagt eine rückwärts betriebene Brennstoffzelle. Je nach Art des Elektrolyten verwendet man hier Alkaline, PEM (engl. Proton Exchange Membrane) und SOEC (engl. Solid Oxide Electrolyzer Cell) Elektrolyseure.

2.1.2 Solarthermische bzw. thermochemische Wasserstoffproduktion [3]

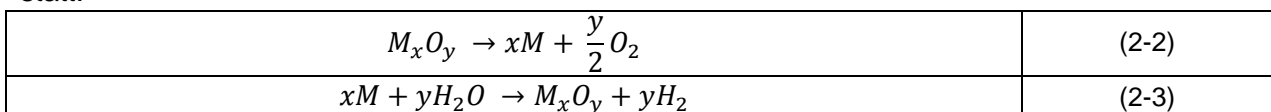
Bei dieser Technologie wird Sonnenlicht gebündelt um hohe Energieflüsse und hohe Temperaturen von über 2000K zu erreichen.

Bei der Thermolyse wird die vorhandene Energie direkt zur Wasserstoffproduktion durch chemische Reaktionen von Wasser, H_2S , Biomasse, etc. genutzt.

Thermolyse von Wasser benötigt Temperaturen von über 2000K um Wasserstoff zu gewinnen. Nachteil dieses Verfahrens sind neben der geringen Effizienz, die Problematik der Werkstoffwahl und die Bildung von explosionsfähigen Gasmischungen (Wasserstoff + Sauerstoff). Letzteres kann durch eine Membran zur Gastrennung verhindert werden.

Schwefelwasserstoff (H_2S) findet sich als unerwünschtes Nebenprodukt in vielen Verbrennungen wieder. Durch **solarthermische Zersetzung von H_2S** können Schwefel und Wasserstoff getrennt werden. Hierzu werden Temperaturen von ca. 1800K benötigt.

Bei der **thermochemischen Wasserspaltung** findet mit Hilfe von Metalloxid folgende Reaktion statt:



M ist ein Metall und M_xO_y das Metalloxid.

Die für diese Reaktionen benötigte Temperatur liegt bei 1200K. Die Trennung der Gasphasen entfällt, da Sauerstoff und Wasserstoff in zwei verschiedenen Schritten erzeugt wird.

2.1.3 Wasserstoffproduktion aus Biomasse [3]

2.1.3.a.1 Thermochemische Umwandlung

Pyrolyse: Bei der Pyrolyse wird die Biomasse (fest, flüssig oder gasförmig) auf 650 – 800K bei einem Druck von 1 – 5 bar erhitzt. Pyrolyse bedeutet Vergasung unter Luftabschluss.

Aus der Pyrolyse entstehen folgende Produktstoffe:

- Gase: darunter H_2 , CH_4 , CO , CO_2
- Flüssigkeiten: darunter Aceton und Essigsäure
- Feststoffe: darunter Kohle und Kohlenstoff

Durch die MSR-Reaktion (engl. Methane-Steam-Reforming) und die WGSR-Reaktion (engl. Watergas-Shift-Reaction) kann der Wasserstoffanteil der Gase weiter erhöht werden. Auf diese beiden Reaktionen wird in späteren Kapiteln genauer eingegangen.

Vergasung: Bei der Vergasung von Biomasse wird diese auf über 1000K erhitzt und für die Gasproduktion teilweise oxidiert. Der Wasserstoffanteil der erhaltenen Gase kann wiederum durch Dampfreformierung (MSR-Reaktion) und WGSR-Reaktion erhöht werden.

Liegt der Feuchtegrad der Biomasse bei über 35%, so kann diese in einer überkritischen Verdampfung vergast werden.

2.1.3.a.2 Biologische Wasserstoffproduktion

Diese Art der Wasserstoffproduktion befindet sich noch in der Entwicklung und es wird an dieser Stelle nicht genauer auf die Verfahren eingegangen. Diese Prozesse nutzen Wasserstoff produzierende Enzyme (hydrogenase und nitrogenase).

- Direkte Photolyse
- Indirekte Photolyse
- Biologische WGSR
- photo-fermentation
- dark-fermentation

2.1.4 Photokatalytische und photoelektrochemische Wasserstoffproduktion

Diese Methoden nutzen Sonnenenergie (ähnlich PV) zur Wasserstoffgewinnung. Wird ein Halbleiter mit Photonen (mit genügend hoher Energie) bestrahlt, so werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband „gehoben“. Daraus folgt ein positiv geladenes Loch im Valenzband. [3]

Ist der untere Rand des Leitungsbands (engl. conductive band C.B.) „energetisch negativer“ als das Reduktionspotential (H^+/H_2) des Wassers um Wasserstoff zu erzeugen und der obere Rand des Valenzbands (V.B.) „energetisch positiver“ als das Oxidationspotenzial (O_2/H_2O) des Wassers (für die Sauerstoffproduktion), so ist das zuvor entstandene Elektronen-Loch-Paar ($e^- = Elektron; h^+ = Loch$) in der Lage Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufzuspalten. (Abbildung 2-1) [4]

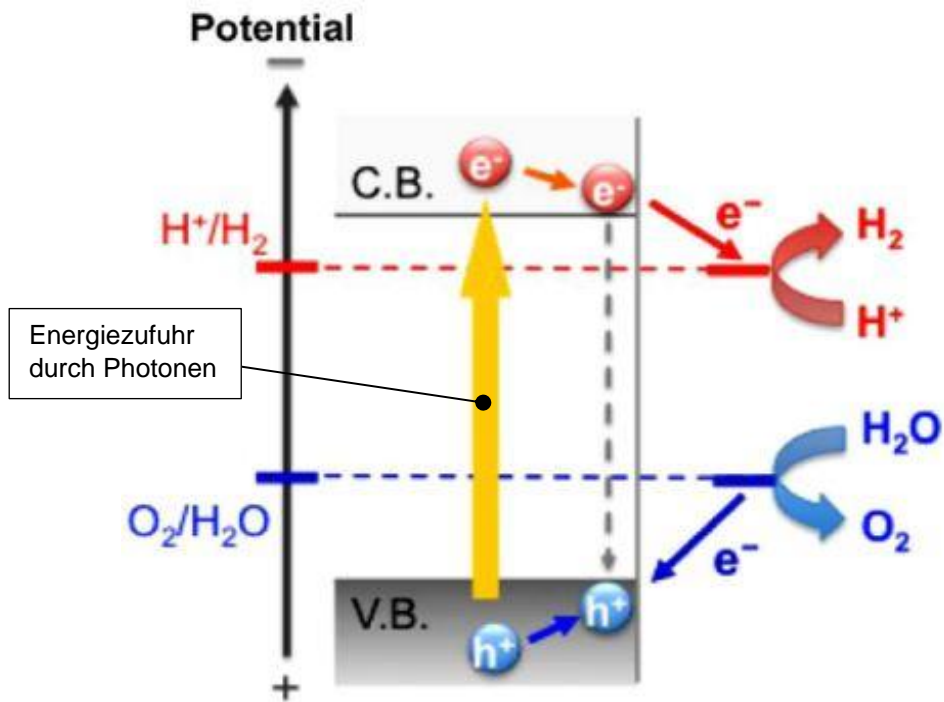
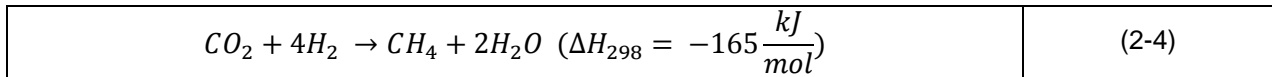


Abbildung 2-1: photokatalytische Wasserspaltung[4]

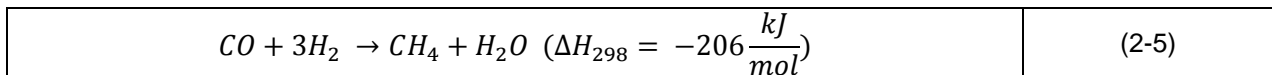
2.2 Synthetische Methanproduktion

Ähnlich wie Wasserstoff kann auch Methan aus erneuerbaren Energien erzeugt werden. Diese können wiederum in Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie SOFC oder MCFC elektrochemisch umgesetzt werden. Der Vorteil von Methan gegenüber Wasserstoff ist die relativ einfache Speichermöglichkeit. Für die synthetische Methanproduktion werden zumeist zwei Ansätze gewählt: [5]

Sabatier-Prozess



Methanation



Diese beiden Reaktionen laufen jeweils exotherm ab, d.h. sie geben Wärme ab.

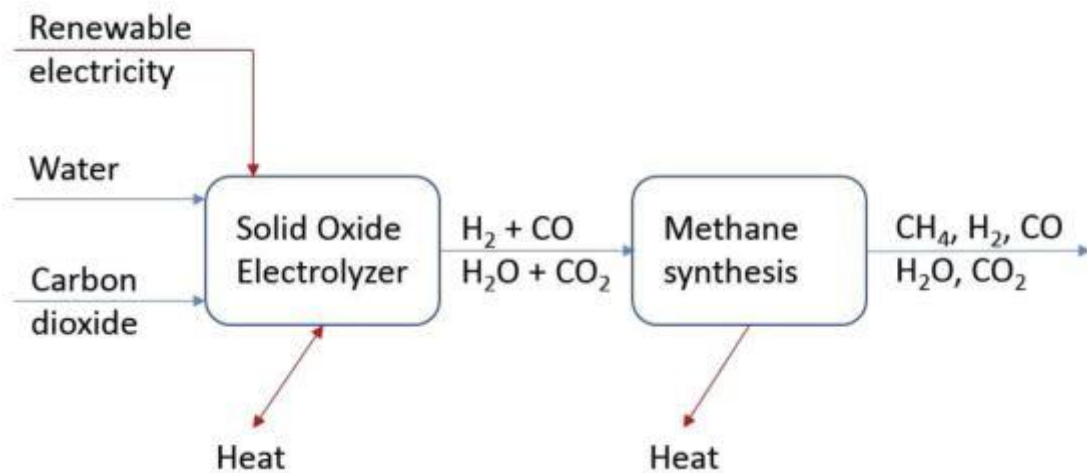


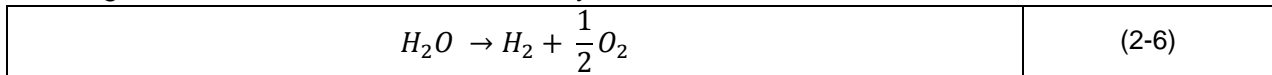
Abbildung 2-2: Synthetische Methanproduktion mit SOEC [5]

Dieser Prozess kann mit einem SOEC-Elektrolyseur, welcher im nächsten Kapitel genauer beschrieben wird, realisiert werden.

2.3 SOEC Elektrolyse

SOEC arbeiten im Gegensatz zu PEM-Elektrolyseuren bei hohen Betriebstemperaturen von ca. 500 – 900°C. Der Vorteil bei der Wasserstoffherzeugung dieser Hochtemperatur-Elektrolyseure ist die höhere chemische Reaktionsrate bei gleichzeitig niedrigerer zugeführter elektrischer Energie. Vom Aufbau ist der SOEC-Elektrolyseur der SOFC-Brennstoffzelle (Kapitel 2.6) sehr ähnlich, auch hier werden Sauerstoffionen durch einen festen Elektrolyt geleitet. [6]

Die allgemeine Brutto-Reaktion für Elektrolyse von Wasser lautet:



Der Energieaufwand ΔH (Reaktionsenthalpie) für die Wasserstoffproduktion wird mit

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$	(2-7)
-----------------------------------	-------

berechnet, wobei ΔG (Freie Gibb'sche Energie) den Bedarf an elektrischer Energie und $T\Delta S$ den Bedarf an thermischer Energie repräsentiert.

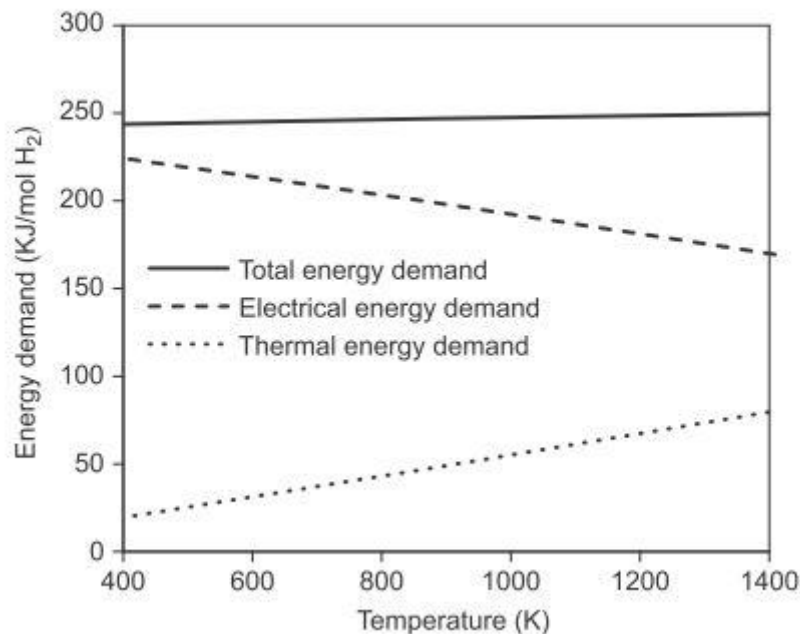


Abbildung 2-3: Energiebedarf über Temperatur für Wasserstoffproduktion [6]

Abbildung 2-3 [6] zeigt den Energiebedarf zur Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit der Temperatur. Die strichlierte Linie zeigt, dass bei höheren Temperaturen der Bedarf an elektrischer Energie fällt, obwohl der totale Energiebedarf leicht ansteigt. Der fehlende Energiebedarf muss in Form von thermischer Energie bereitgestellt werden (punktierte Linie). [6]

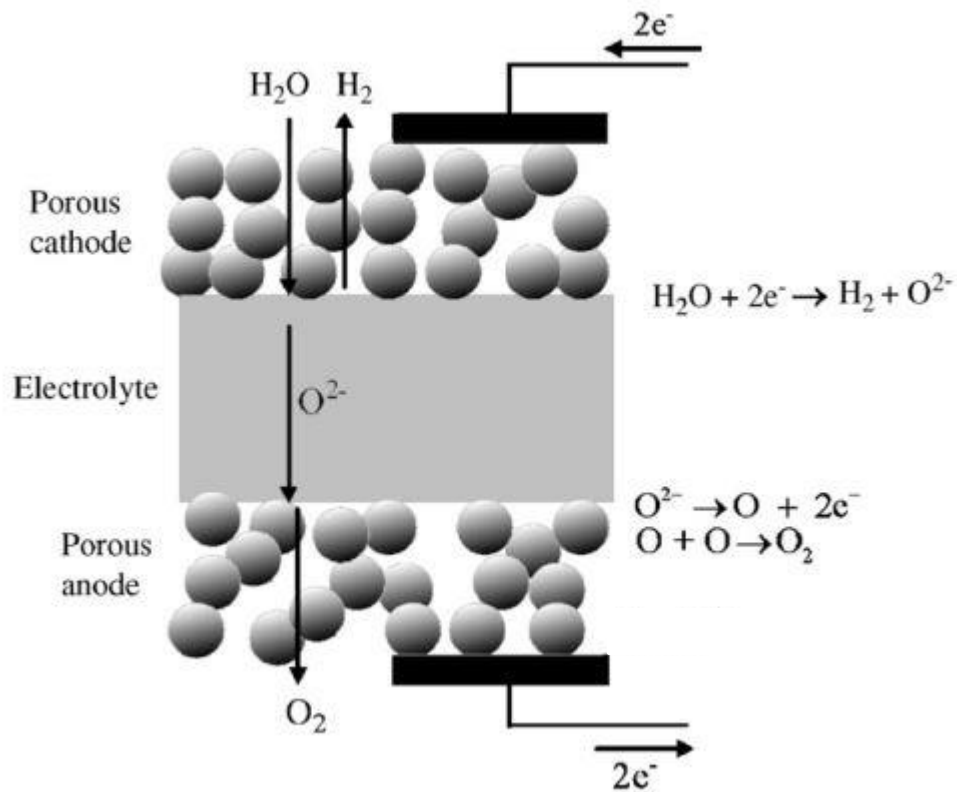


Abbildung 2-4: Prinzip der SOEC Elektrolyse [6]

Die Funktionsweise einer SOEC-Elektrolysezelle ist in Abbildung 2-4 [6] schematisch dargestellt. Das der Kathode zugeführte Wasser (H_2O) wird mit 2 freien Elektronen in Wasserstoff (H_2) und in Sauerstoff(An-)ionen (O^{2-}) gespalten. Der dabei gewonnene Wasserstoff wird der Kathode entnommen. Die Sauerstoffionen wandern nun durch den Elektrolyt und bilden unter Abgabe der 2 Elektronen des Ions (O^{2-}) Sauerstoff (O_2), welches an der Anode abgeführt wird. Die freien Elektronen werden über einen elektrischen Leiter nun wieder der Kathode zugeführt.

2.4 PEM Elektrolyse

Eine PEM-Elektrolysezelle ist vom Prinzip sehr ähnlich zur SOEC-Elektrolysezelle. Sie unterscheidet sich durch die Ionen, welche durch den Elektrolyt geleitet werden und durch die niedrigeren Betriebstemperatur gegenüber der SOEC. Während in der SOEC negativ geladene Sauerstoffionen (O^{2-}) von der Anode zur Kathode geleitet werden, so sind es bei PEM-Elektrolysezellen positiv geladene Wasserstoffionen (H^+) die von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyt geleitet werden. (Abbildung 2-5) [7]

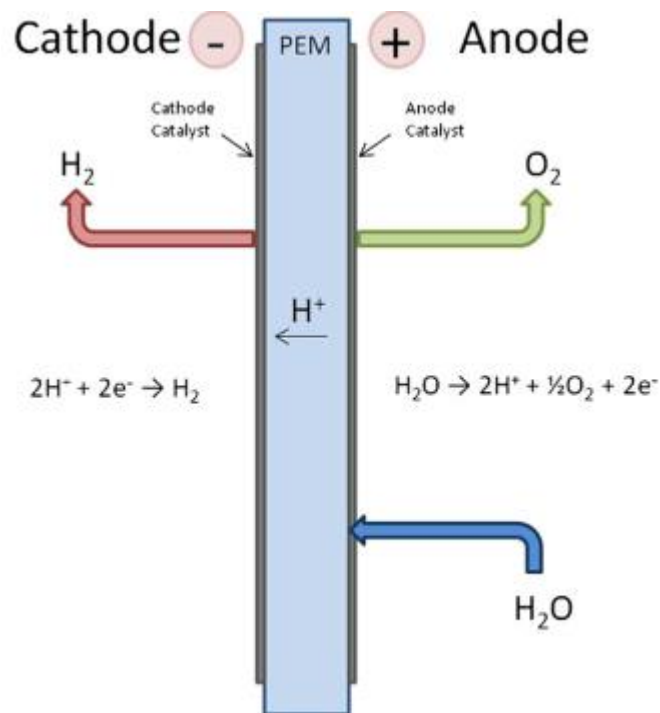


Abbildung 2-5: Prinzip einer PEM-Elektrolysezelle [7]

Anders als bei der SOEC wird bei der PEMEC (engl. Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell) H_2O der Anode zugeführt. Wie bei der SOEC wird an der Anode der Sauerstoff entnommen, an der Kathode fällt der Wasserstoff an.

2.5 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle wandelt die chemische Energie eines Brennstoffes über elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie und Wärme.

Bei dieser Art der Energieumwandlung wird chemische Energie direkt in elektrische Energie (und Wärme) umgesetzt. In konventionellen Prozessen zur Stromerzeugung (Dampfturbine, Gasturbine, etc.) wird die vorhandene chemische Energie zunächst in mechanische Energie und später (Generator) in elektrische Energie gewandelt.

In einer Brennstoffzelle wird kontinuierlich Brennstoff der Anode und ein Oxidant (meist Sauerstoff aus der Luft) der Kathode zugeführt. [8]

In den Elektroden (Anode und Kathode) finden die elektrochemischen Reaktionen statt.

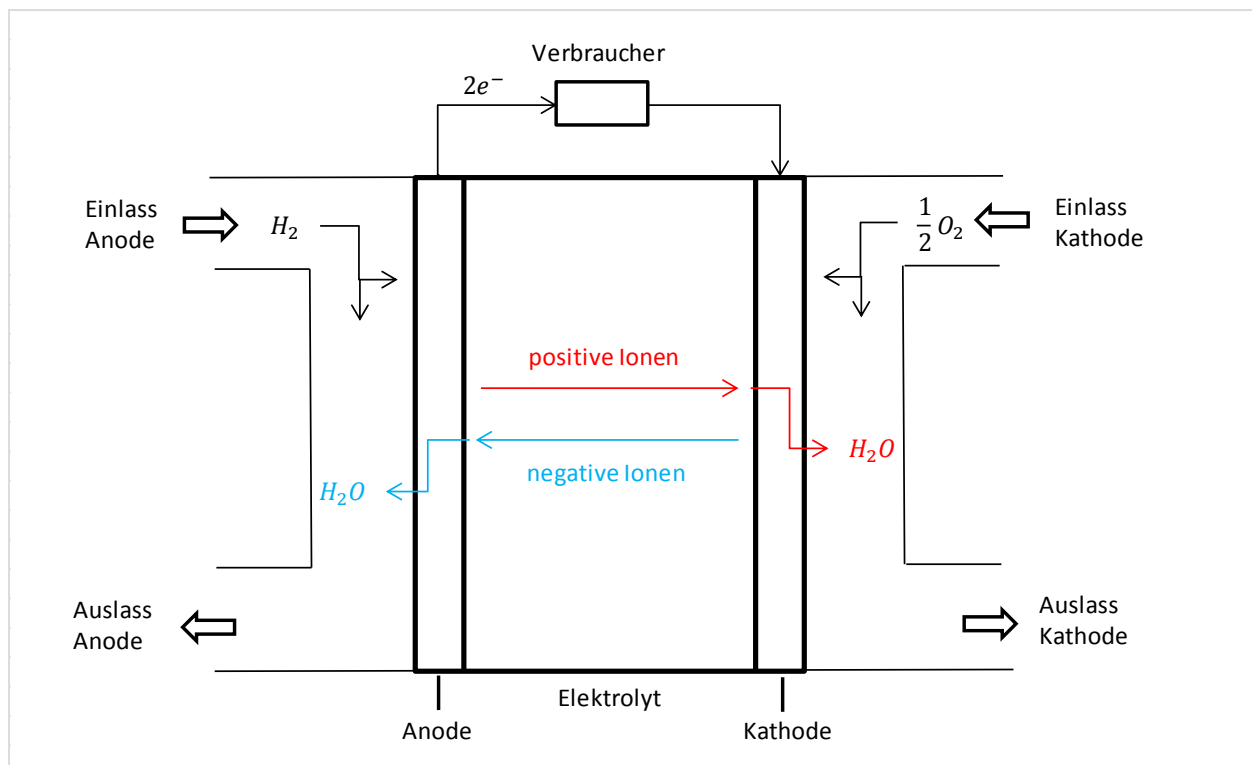


Abbildung 2-6: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle [8]

Abbildung 2-6 zeigt die allgemeinen Abläufe innerhalb einer Brennstoffzelle. In einer Brennstoffzelle werden entweder positiv geladene Ionen (rot dargestellt) von der Anode zur Kathode, oder negativ geladene Ionen (blau dargestellt) in umgekehrter Richtung transportiert. Je nach Richtung des Ionentransportes fällt das Produktwasser entweder an der Anode oder der Kathode an.

Ein Elektrolyt der Kationen leitet, transportiert positiv geladene Wasserstoffionen H^+ (Kationen) von der Brennstoffseite zur Luftseite. Leitet der Elektrolyt Anionen (z.B.: O^{2-}), so wandern diese von der Luftseite zur Brennstoffseite. Unabhängig von der Richtung in welche der Elektrolyt die Ionen leitet, bilden sich auf der Anode durch elektrochemische Reaktionen freie Elektronen e^- . Diese Elektronen werden über einen elektrischen Leiter von der Anode zur Kathode geleitet. Dieser Elektronenfluss ist der elektrische Strom der durch die Brennstoffzelle abgegeben wird. Die Flussrichtung der freien Elektronen bleibt unabhängig vom Elektrolyt dieselbe!

Eine entscheidende Rolle bei der Effektivität der Brennstoffzellen spielt das sogenannte 3-Phasen-Gebiet, welches den Elektrolyt mit den jeweiligen Elektroden (Anode bzw. Kathode) verbindet. In diesen Regionen finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Um eine elektrochemische Aktivität dieses Gebiets erreichen zu können, muss es

- zugänglich für den jeweiligen Reaktanden,
 - in Kontakt mit dem Elektrolyt,
 - in Kontakt mit der Elektrode,
 - und ausreichend Material des Katalysators beinhalten,
- damit die gewünschte Reaktionsrate erreicht wird. [8]

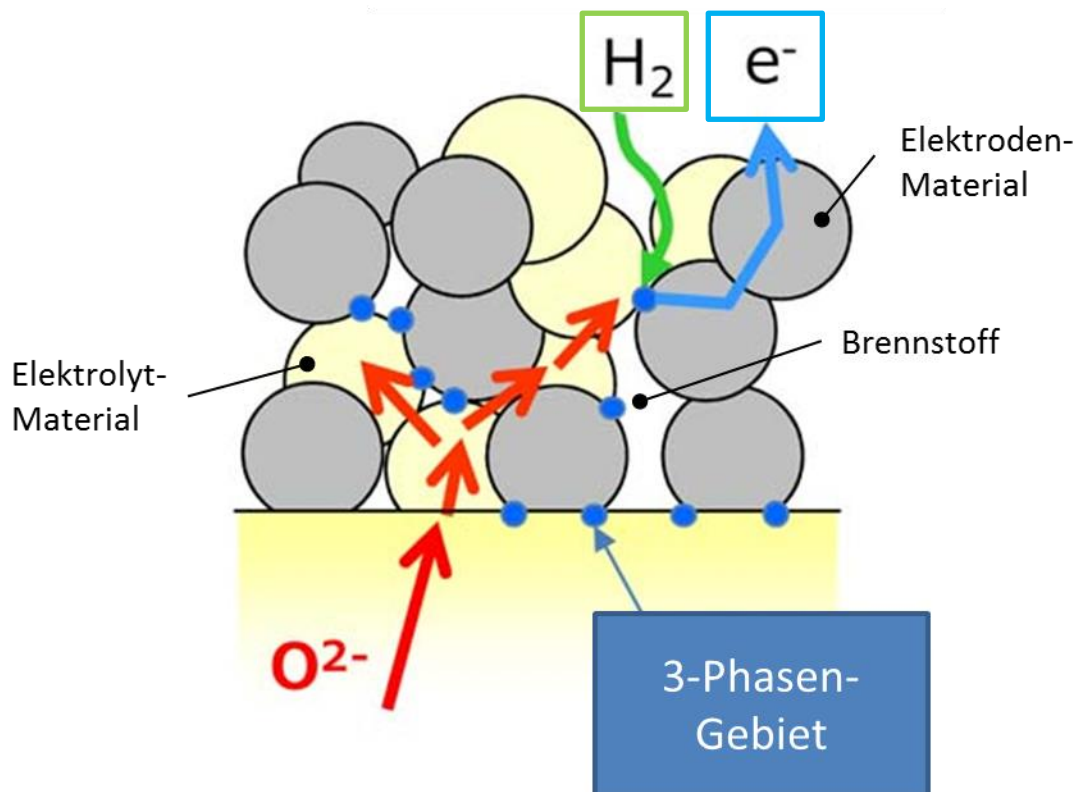


Abbildung 2-7: Prinzipskizze 3-Phasen-Gebiet für SOFC (Anode) [9]

Abbildung 2-7 [9] zeigt die 3-Phasen-Gebiete (blaue Punkte) an der Grenzzone zwischen Elektrolyt und Elektrode (Anode) für eine SOFC-BZ. Es sind dies die Zonen in denen die elektrochemischen Reaktionen stattfinden, da hier Brennstoff, Elektrodenmaterial (+Katalysator) und Elektrolyt direkt aufeinander treffen. Es ist darauf zu achten, dass das Material von Elektrolyt (gelb) und Elektrode (grau) jeweils durchgängig miteinander verbunden ist, um die Leitung von Sauerstoffionen bzw. Elektronen gewährleisten zu können.

Die drei Phasen beziehen sich auf die Aggregatzustände Gasförmig (Brennstoff) und Fest (Material Elektrode und Elektrolyt), sowie auf die durch elektrochemischen Reaktionen frei gewordenen, oder benötigten (Kathodenseite), Elektronen.

Flüssiger Elektrolyt:

An der porösen Elektrode diffundieren die gasförmigen Reaktanden durch einen dünnen Elektrolytfilm, welcher teile der porösen Elektrode befeuchtet und elektrochemisch auf der Elektrodenoberfläche reagiert.

Befindet sich zu viel von dem flüssigen Elektrolyt in der porösen Elektrode, so wird der Transport der gasförmigen Reaktanden behindert und diese kommen nicht an die Reaktionsoberflächen heran (z.B.: MCFC). Diese „Flutung“ der Elektrode hat einen negativen Einfluss auf die elektrochemische Reaktion und somit auf die Effizienz der Brennstoffzelle.

Die Flutung der Elektrode kann aber auch in Brennstoffzellen mit festem Elektrolyt stattfinden: Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen liegt das Produktwasser aufgrund der niedrigen Temperaturen in flüssiger Form vor (z.B.: PEM), es muss deshalb auf das Wassermanagement geachtet werden.

Fester Elektrolyt:

Die Herausforderung bei festen Elektrolyten ist es, genügend Katalysator(-ober)fläche an der Schnittstelle zwischen Elektrolyt (leitet Ionen) und poröser Elektrode (leitet Elektronen) zu erzeugen. Dies wird zumeist mit einer Elektrode realisiert, welche in der Nähe dieser Katalysatoren sowohl Ionen, als auch Elektronen leitet.

2.5.1 Brennstoffzellen-Stack und BoP [8]

In den meisten Anwendungsfällen für Brennstoffzellen müssen die einzelnen Zellen modular aneinandergereiht (Stack) werden um die gewünschte Leistung und Spannung zu erbringen. Prinzipiell werden die einzelnen Brennstoffzellen mit einem elektrischen Leiter verbunden und in Serie geschaltet.

Die BoP (engl. Balance of plant) beschreibt alle Untersysteme und Komponenten eines Brennstoffzellen-Stacks (z.B.: Brenngasaufbereitung, Kompressor für Luftzufuhr, Wechselrichter, etc.).

2.5.2 Einteilung der Brennstoffzellen [8]

Wie zuvor erwähnt können Brennstoffzellen

- durch die Richtung der Ionenleitung des Elektrolyts
- Hoch- bzw. Niedertemperatur
- flüssige bzw. feste Elektrolyte
- Ionenstruktur
- Bauart (Flachzelle, röhrenförmige Zelle)

unterschieden werden.

Es wird nun kurz auf die Eigenheiten der gebräuchlichsten Brennstoffzellen eingegangen:

Tabelle 1: Auflistung und Eigenschaften der gängigsten Brennstoffzellen [8]

	PEM	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Hydrierte ionenleitende Polymermembran	Mobilisiertes oder immobilisiertes Kaliumhydroxid in Asbestmatrix	Immobilisierte lüssige Phosphorsäure in SiC	Immobilisiertes flüssiges Schmelzkarbonat in $LiAlO_2$	Perowskit (Keramik)
Elektrode	Karbon	Übergangsmetall	Karbon	Nickel und Nickeloxid	Perowskit und Perwoskit/Metallcermet
Katalysator	Platin	Platin	Platin	Elektrodenmaterial	Elektrodenmaterial
Interconnect	Karbon oder Metall	Metall	Graphit	Rostfreier Stahl oder Nickel	Nickel, Keramik, oder rostfreier Stahl
Betriebstemp.	40 – 80°C	65 – 220°C	205°C	650°C	600 – 1000°C
Ladungsträger	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Notwendigkeit der Vorreformierung von Kohlenwasserstoffen	Ja	Ja	Ja	Nein, für manche HC	Nein, für manche HC
Notwendigkeit der Umwandlung von CO zu H_2	Ja + CO-Reinigung	Ja + CO und CO_2 -Reinigung	Ja	Nein	Nein
Primärzellenwerkstoffe	Karbonbasiert	Karbonbasiert	Graphitbasiert	Edelstahlbasiert	Keramik
Wassermanagement	Kondensat	Kondensat	Kondensat	Gasförmig	Gasförmig
Wärme-management	Prozessgas + Flüssigkeitskühlung	Prozessgas + Elektrolyt-Zirkulation	Prozessgas + Flüssigkeitskühlung	Prozessgas + interne Reformierung	Prozessgas + interne Reformierung

Tabelle 2: Ablauf der elektrochemischen Reaktionen in verschiedenen Brennstoffzellentypen

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Polymer Electrolyte and Phosphoric Acid	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alkaline	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
Molten Carbonate	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Solid Oxide	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

CO - carbon monoxide

CO₂ - carbon dioxideCO₃²⁻ - carbonate ione⁻ - electronH⁺ - hydrogen ionH₂ - hydrogenH₂O - waterO₂ - oxygenOH⁻ - hydroxyl ion

In Tabelle 2 sind Redoxreaktionen, welche an der Anode bzw. der Kathode ablaufen, für verschiedene Brennstoffzellentypen aufgelistet.

2.5.3 Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC oder PEM) [8]

Diese BZ wird meist in einem Temperaturfenster zwischen 60 - 80°C betrieben und ist somit eine Niedertemperatur-BZ. Die einzige Flüssigkeit innerhalb der BZ ist das Produktwasser, somit besteht nur geringe Korrosionsgefahr. Zumeist wird Kohlenstoff als Elektrodenmaterial und Platin als (Elektro-)Katalysator verwendet. Diese sind durch Metall oder Kohlenstoff miteinander verbunden. Der Elektrolyt ist eine Polymer-Membran (festes Elektrolyt), welcher durchlässig für positiv geladene Wasserstoffionen, also Protonen, ist.

Da die Membran immer befeuchtet sein muss (ansonsten Leitfähigkeits- und Leistungsabfall), darf das Wasser nicht schneller verdampfen/verdunsten als es an den Platinkatalysatoren gebildet wird. Andererseits darf es zu keiner Flutung durch das Produktwasser kommen.

Da bei niedrigen Temperaturen Kohlenmonoxid die Anode „vergiften“ würde, wird ein wasserstoffreiches Gas verwendet. Deshalb muss ein erheblicher Aufwand zur Brenngasaufbereitung betrieben werden.

Ladungstransport Elektrolyt: H⁺

Vorteile:

- Der Elektrolyt verhindert Gasaustausch zwischen Brennstoff- und Luftseite
- Aufgrund der geringen Betriebstemperatur ist die Startzeit und BoP gering
- PEM eignet sich besonders gut für Wasserstoffverbrennung
- Hohe Stromdichten $i \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right]$ möglich

Nachteile:

- Durch das enge vorgegebene Temperaturfenster der BZ ist das thermische Management sehr aufwändig
- Die geringe Abwärme macht Kreisprozesse bzw. Kraft-Wärme-Kopplungen schwierig
- Die Balance zwischen „Austrocknung“ und „Flutung“ der Membran (Elektrolyt) zu finden ist eine große Herausforderung
- „poisoning“ (Vergiftung) der BZ tritt bereits bei kleinen Mengen von Kohlenmonoxid, Schwefel und Ammoniak auf

2.5.4 Alkaline Fuel Cell (AFC) [8]

Der Elektrolyt in dieser Brennstoffzelle ist 85% konzentriertes KOH (Kaliumhydroxid) für Hochtemperatur-BZ (ca. $250^{\circ}C$) und 35 - 50% konzentriertes KOH für Temperaturen unter $120^{\circ}C$.

Es können verschiedene Arten von Elektro-Katalysatoren (z.B.: Ni, Ag,...) verwendet werden. Die BZ kann nicht mit Brennstoffen welche CO bzw. CO_2 beinhalten betrieben werden, da hier bereits bei geringen Mengen „poisoning“ (Vergiftung) auftritt. Dabei muss auch der geringe Anteil von Kohlendioxid in der Luft berücksichtigt werden. Die BZ wird meist mit Wasserstoff betrieben, obwohl es BZ mit anderen Elektrolyten gibt, welche direkt mit Kohlenstoffen betrieben werden können.

Ladungstransport Elektrolyt: OH^{-}

Vorteile:

- Hervorragende Leistung bei Wasserstoff und Sauerstoff Betrieb, da die O_2 -Elektrode (Kathode) sehr aktiv ist
- Flexibilität bei der Wahl des Elektro-Katalysators

Nachteile:

- Extreme Empfindlichkeit gegenüber CO und CO_2
- Wenn Luft als Oxidant verwendet wird, muss CO_2 abgeschieden werden

2.5.5 Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) [8]

Bei dieser Brennstoffzelle besteht der Elektrolyt aus reiner Phosphorsäure. Der Betriebstemperaturbereich liegt bei $150 - 220^{\circ}C$. Bei niedrigen Temperaturen ist die Phosphorsäure ein schlechter Ionenleiter und der Platin Elektro-Katalysator wird anfällig für CO -Vergiftung. Als Elektro-Katalysator wird sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode Platin verwendet.

Ladungstransport Elektrolyt: H^{+}

Vorteile:

- PAFC weisen, im Gegensatz zu PEM und AFC, geringere CO -Empfindlichkeit auf
- Die Betriebstemperatur der PAFC erlaubt den Einsatz von relativ günstigen Materialien in Bezug auf Komponenten, welche um die BZ verbaut werden können (BoP)
- Abwärme kann relativ einfach in Kraft-Wärme-Kopplungen genutzt werden

Nachteile:

- Da die Reduktion (der Sauerstoffionen) auf der Anodenseite langsamer abläuft als bei AFC, muss teures Platin als Elektro-Katalysator verwendet werden
- Obwohl diese BZ weniger Anfällig (CO, CO_2) ist als PEM und AFC, muss das Brenngas dennoch unter großem Aufwand aufbereitet werden
- Da Phosphorsäure sehr korrosiv wirkt, müssen teure Materialien innerhalb des „Stacks“ verwendet werden

2.5.6 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) [8]

Der Elektrolyt in dieser BZ ist meist Alkali-Karbonat eingebettet in einer keramischen Matrix. Die Betriebstemperatur beträgt zwischen 600 und $700^{\circ}C$. Bei diesen Temperaturen werden anodenseitig Nickel und kathodenseitig Nickeloxid als Elektro-Katalysatoren verwendet. In dieser BZ können viele Kohlenwasserstoffe intern reformiert werden.

Ladungstransport Elektrolyt: CO_3^{2-}

Vorteile:

- Es müssen keine teuren Elektro-Katalysatoren eingesetzt werden
- CO und gewisse Kohlenwasserstoffe (z.B: CH_4) können als Brennstoff genutzt werden
- Dadurch Vereinfachung des BoP (Brennstoffvorbehandlung)
- Die Abwärme kann beispielsweise in Kreisprozessen verwendet werden, was zu einer Anhebung des Wirkungsgrades führt

Nachteile:

- Äußerst korrosives Elektrolyt-Material
- Die hohen Betriebstemperaturen verursachen Materialprobleme
- CO_2 muss der Kathode zusätzlich zugeführt werden damit die benötigten CO_3^{2-} Ionen gebildet werden können
- Hohe Kontaktwiderstände an der Kathode limitieren die Leistungsdichte

2.6 SOFC (engl. Solid Oxide Fuel Cell) bzw. Festoxidbrennstoffzelle

Diese Brennstoffzelle besitzt ein festes, nicht-poröses Metalloxid als Elektrolyt. Normalerweise ist dies ein Y_2O_3 – stabilisiertes ZrO_2 (Zirkoniumoxid). Die Betriebstemperatur liegt im Bereich von 600 – 1000°C. Der Elektrolyt ist ein Ionenleiter der Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode leitet. Die Anode besteht meist aus einem $Ni - ZrO_2$ Cermet und die Kathode aus einem Sr -dotierten $LaMnO_3$.

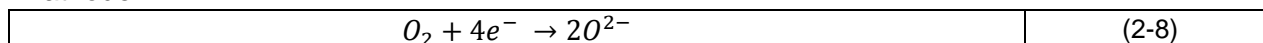
Wie bei den anderen Brennstoffzellen wird Brennstoff der Anode und Luft der Kathode zugeführt. Wenn nun ein in der Luft enthaltenes Sauerstoffmolekül an die Schnittstelle zwischen Elektrolyt und Kathode (3-Phasen-Gebiet) gelangt, so nimmt es zwei Elektronen der Kathode auf. Das erhaltene negativ geladene Sauerstoff-Ion (O^{2-}) wird über den Elektrolyt zur porösen Anode geleitet (Siehe Abbildung 2-8). [10]

An der Schnittstelle zwischen Elektrolyt und Anode (3-Phasen-Gebiet) treffen nun die O^{2-} -Ionen auf den in die Anode diffundierten Brennstoff. Bei der anschließenden katalytischen Reaktion entsteht (abhängig vom zugeführten Brennstoff) Wasser, Kohlendioxid, Wärme und freie Elektronen. Bei der Umsetzung von (Brennstoff) Dieselreformat laufen folgende Reaktionen in der Brennstoffzelle ab:

Zunächst wird das im Brennstoff enthaltene Methan (Anodenseite) durch die MSR-Reaktion in Kohlenmonoxid und Wasserstoff gespalten. (Siehe Kapitel 3.2.2 Reformierung)

An den Elektroden finden folgende Redoxreaktionen statt:

Kathode:



Anode:

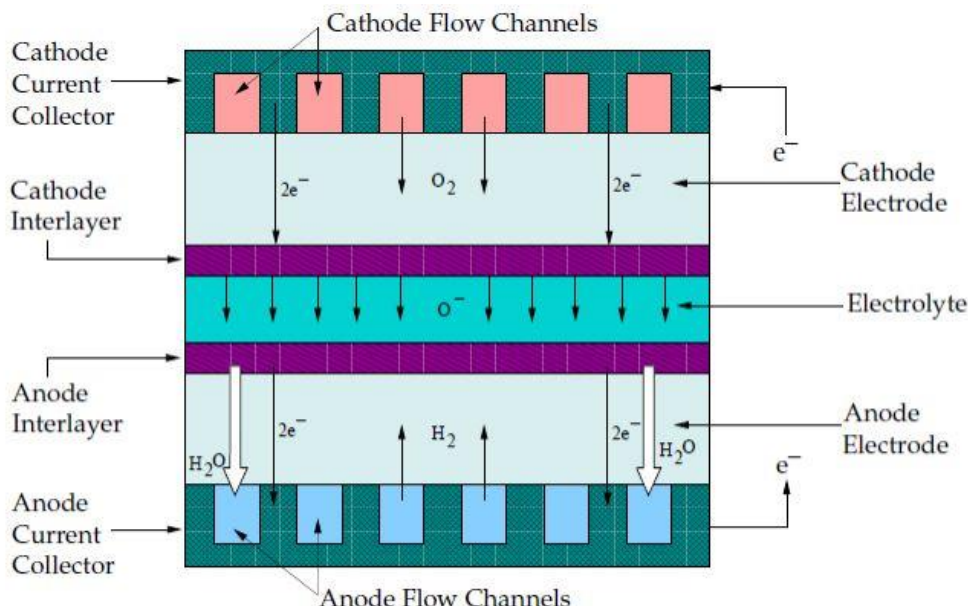
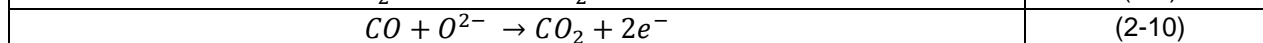
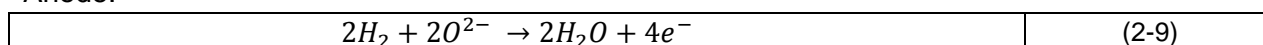


Abbildung 2-8: Aufbau und elektrochemische Abläufe einer SOFC [10]

Alle Komponenten der SOFC-Brennstoffzelle müssen ähnlich hohe Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen damit die thermischen Spannungen in der Zelle minimiert werden.

3 BERECHNUNG

In diesem Kapitel wird sowohl auf die analytische Berechnung, als auch auf die in der CFD-Simulation verwendeten Rechenmodelle eingegangen.

3.1 Analytische Berechnung

3.1.1 Auszüge aus dem Skriptum für höhere Thermodynamik [11]

3.1.1.a.1 Fundamentalgleichung und chemisches Potential

In der Thermodynamik werden chemische Reaktionen **durch Stoffaustausch zwischen Edukten (Reaktanden) und Produkten beschrieben**. Die innere Energie wird hierbei als Funktion von Entropie, des Volumens und der variablen Stoffmenge beschrieben:

$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$	(3-1)
-------------------------------------	-------

Das totale Differential für die innere Energie ergibt somit

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$	(3-2)
--	-------

Index i: alle Stoffmengen sind konstant.

Index i≠j: alle Stoffmengen **außer** n_i sind konstant.

Bei der Betrachtung der inneren Energie ohne chemische Reaktion lautet die Gleichung

$dU = TdS - pdV$	(3-3)
------------------	-------

Bildet man nun einen Koeffizientenvergleich zwischen Gleichung (3-2) und (3-3) so ergibt sich, dass die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Entropie gleich der Temperatur, bzw. die partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen gleich dem Druck ist. Somit bleibt der Term mit der partiellen Ableitung der inneren Energie nach der Stoffmenge übrig. Dieser Term wird als chemisches Potential μ_i eines Stoffes i definiert wird:

$\mu_i := \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$	(3-4)
--	-------

Das chemische Potential entspricht der partiellen molaren inneren Energie bei konstanten Werten für Entropie, Volumen und Stoffmenge (außer n_i), also $S, V, n_{j \neq i} = constant$.

Der Stofftransport hängt somit vom chemischen Potential ab wobei dieser immer vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential erfolgt.

Somit ergibt sich die FUNDAMENTALGLEICHUNG, welche die Veränderung der inneren Energie durch den Transport von STOFFEN, VOLUMENÄNDERUNGSARBEIT und WÄRME beschreibt:

$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	(3-5)
--	-------

Ist $dS = 0$, $dV = 0$, $dn_{j \neq i} = 0$ so ergibt sich, dass das chemische Potential ident mit der partiellen molaren Gibb'schen Enthalpie G_{mi} (=partielle molare freie Enthalpie) ist.

$dU = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k G_{mi} dn_i \quad (S, V = \text{const.})$	(3-6)
--	-------

3.1.1.a.2 Reaktionsenthalpie

Die Standardenthalpieänderung $\Delta_p H^0$ eines Prozesses beschreibt die Enthalpieänderung der jeweiligen Komponente vor und nach dem Prozess. Es wird hierzu die Differenz der Standardenthalpie nach dem Prozess mit der Standardenthalpie vor dem Prozess gebildet. Dies kann für die Berechnung von Mischvorgängen, Phasenumwandlungen, aber auch für chemische Reaktionen angewandt werden.

Die **molare Standardreaktionsenthalpie** $\Delta_R H_m^0$ einer Reaktion, gibt die Differenz der reinen, voneinander getrennten, im Standardzustand befindlichen Produkte und Edukte an.

Die **molare Standardbildungsenthalpie** $\Delta_B H_m^0$ bezieht sich auf die chemische Verbindung. Die Standardbildungsenthalpie der betreffenden chemischen Verbindung setzt sich aus den Standardreaktionsenthalpien (der Bildungsreaktion B) der in der Verbindung enthaltenen Elementen zusammen. Laut Definition sind die Standardbildungsenthalpien eines Elementes in der thermodynamisch stabilsten Form ($H_2, O_2, N_2, \text{etc.}$) gleich null.

Die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion kann laut **Satz von Hess** aus den Standardbildungsenthalpien der Komponenten berechnet werden:

$\Delta_R H_m^0(T^0) = \sum_i \nu_{st,i} \Delta_B H_{mi}^0(T^0)$	(3-7)
--	-------

Die Vorzeichen der stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{st,i}$ der Reaktion sind negativ für Edukte und positiv für Produkte einzusetzen.

Da die Enthalpieänderung abhängig von der Temperatur (aber unabhängig vom Druck) ist, kann mithilfe der Kirchhoff-Gleichung die Enthalpieänderung bei beliebiger Temperatur berechnet werden:

$\Delta_R H_m(T) = \Delta_R H_m^0(T^0) + \sum_i \nu_{st,i} \int_{T^0}^T c_{mpi}(T) dT$	(3-8)
--	-------

Die gesamte Enthalpieänderung $\Delta_R H$ (3-8) einer Reaktion setzt sich aus dem chemischen Anteil $\Delta_R H^0$ und dem thermischen Anteil (Abweichung von der Standardtemperatur) zusammen.

3.1.1.a.3 Reaktionsentropie

Ähnlich der Standardreaktionsenthalpie entspricht die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_m^0$ der Differenz der reinen, getrennten, in Standardzustand befindlichen Produkte und Edukte einer beliebigen Reaktion.

Es ist zu beachten dass auch hier die stöchiometrischen Koeffizienten für Edukte mit einem negativen Vorzeichen einzusetzen sind:

$\Delta_R S_m^0(T^0, p^0) = \sum_i \nu_{st,i} S_{mi}^0(T^0, p^0)$	(3-9)
---	-------

Generell ist die Standardreaktionsentropie positiv, wenn bei der Reaktion Gase gebildet werden (z.B.: Verdampfung) und negativ wenn Gase bei der Reaktion verbraucht werden.

Entspricht die vorherrschende Temperatur nicht der Standardtemperatur (25°C) so gilt:

3 BERECHNUNG

$\Delta_R S_m^0(T, p^0) = \Delta_R S_m^0(T^0, p^0) + \sum_i \nu_{st,i} \int_{T^0}^T \frac{c_{mpi}(T)}{T} dT$	(3-10)
--	--------

Anders als die Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsentropie auch vom Druck abhängig. Wenn der Druck nicht dem Standarddruck (1 atm.) entspricht, so wird die Reaktionsentropie:

$\Delta_R S_m(T, p) = \Delta_R S_m^0(T, p^0) - R_m \sum_i \nu_{st,i} \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$	(3-11)
---	--------

Die Partialdrücke p_i müssen jeweils für Edukte und Produkte getrennt berechnet werden!

$p_{i,Ed} = \frac{n_{i,Ed}}{n_{ges,Ed}} \cdot p$	(3-12)
--	--------

Analog zu (3-12) (Berechnung Partialdrücke für Edukte) gilt auch die Berechnung der Partialdrücke der Produkte.

3.1.1.a.4 Freie Reaktionsenthalpie

Die freie Standardreaktionsenthalpie bei beliebiger Temperatur und Standarddruck ergibt sich nun aus dem Zusammenhang von (3-33), (3-8) und (3-10):

$\Delta_R G_m^0(T, p^0) = \Delta_R H_m(T) - T \Delta_R S_m^0(T, p^0)$	(3-13)
---	--------

Alternativ kann man die freie Reaktionsenthalpie auch mit

$\Delta_R G_m^0(T, p^0) = \sum_i \nu_{st,i} \Delta_B G_{mi}^0(T, p^0)$	(3-14)
--	--------

berechnet werden.

Für die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie bei beliebigem Druck gilt analog zu (3-11):

$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + T R_m \sum_i \nu_{st,i} \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$	(3-15)
---	--------

bzw.

$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R H_m(T) - T \Delta_R S_m(T, p)$	(3-16)
---	--------

3.1.1.a.5 Änderung des Reaktionsvolumens

Bei Feststoffreaktionen bzw. Gasphasenreaktionen mit gleicher Stoffmenge n_{ges} von Produkten und Edukten findet keine Volumenänderung ($\Delta_R V = 0$) statt.

Für eine **isotherm-isobare** Gasphasenreaktion berechnet sich die Volumenreaktion durch:

$\Delta_R V_m = \sum_i \nu_{st,i} V_{mi}$	(3-17)
---	--------

Das molare Volumen V_m für idealen Gase bei Standardzustand (25°C, 1bar) beträgt $24,77 \frac{m^3}{kmol}$. Mithilfe der idealen Gasgleichung erhält man aus Gleichung (3-17):

$\Delta_R V_m = \frac{R_m T}{p} \sum_i \nu_{st,i}$	(3-18)
--	--------

3.1.1.a.6 Chemisches Gleichgewicht

Bei realen chemischen Reaktionen besteht das Reaktionsgemisch sowohl aus Edukten als auch aus Produkten. Wenn die Reaktion keine zeitliche Beschränkung erfährt so stellt sich das sogenannte **chemische Gleichgewicht (Reaktionsgleichgewicht)** ein.

3 BERECHNUNG

Die Bedingung für chemisches Gleichgewicht lautet $\Delta_R G_m(T, p) = 0$. Unter dieser Randbedingung ergibt sich nun aus (3-15):

$-\frac{\Delta_R G_m^0(T, p^0)}{R_m T} = \sum_i \nu_{st,i} \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) = \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_{st,i}} = \ln K_p$	(3-19)
---	--------

K_p ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion und gilt für das Reaktionsgemisch idealer Gase.

3.1.1.a.7 Reaktionskinetik

Chemische Reaktionen laufen mit einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit ab. Aufgabe der Reaktionskinetik ist es, diese Reaktionsgeschwindigkeit zu modellieren.

In vielen technischen Anwendungen reicht die Zeit zur Bildung des chemischen Gleichgewichtes K_p einer Reaktion nicht aus. Zusätzlich kann das entstandene Reaktionsgemisch Zwischenprodukte und andere Komponenten enthalten. Die Reaktionskinetik wird mit **Konzentrationen** [mol/dm³] berechnet:

$[P_i] = \frac{n_i}{V}$	(3-20)
-------------------------	--------

Die Konzentration ist proportional dem Partialdruck:

$p_P = [P] R_m T$	(3-21)
-------------------	--------

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_p [mol/dm³s] einer Komponente ist wie folgt definiert:

$r_p = \frac{d[P]}{d\tau}$	(3-22)
----------------------------	--------

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte ist hierbei negativ (Verbrauchsgeschwindigkeit) und die der Produkte positiv (Bildungsgeschwindigkeit).

Die **allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit** ist definiert als:

$r = \frac{r_p}{\nu_{st,P}} = \frac{d[P]}{d\tau} \cdot \frac{1}{\nu_{st,P}}$	(3-23)
--	--------

Diese Beziehung gilt für alle Komponenten im Reaktionsgemisch.

Die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit hängt von vielen Parametern wie Temperatur, Druck, Konzentrationen, Katalysator, usw., ab und kann nur experimentell, über die Messung von den jeweiligen Konzentrationen über die Zeit, bestimmt werden. Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet:

$r = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots$	(3-24)
---	--------

k ist hierbei der Geschwindigkeitskoeffizient und die Exponenten a, b, c, \dots die Reaktionsordnungen der jeweiligen Reaktionspartner. Die gesamte Reaktionsordnung ist die Summe aller Exponenten von (3-24).

Mit dem exponentiellen Arrhenius-Ansatz wird die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten beschrieben:

$k = A e^{-\frac{E_a}{R_m T}}$	(3-25)
--------------------------------	--------

A ist der Frequenzfaktor bzw. Präexponentialfaktor. Falls dieser ebenfalls temperaturabhängig ist so ist der Geschwindigkeitskoeffizient:

$k = A' \cdot T^b \cdot e^{-\frac{E_a}{R_m T}}$	(3-26)
---	--------

E_a ist die Aktivierungsenergie, welche überwunden werden muss damit die Reaktion ablaufen kann.

3.1.1.a.8 Reaktionsordnungen

Betrachtet man eine chemische Reaktionsgleichung wie z.B.: Methanverbrennung, wird diese als **Bruttoreaktionen** bezeichnet. Es werden zumeist Zwischenprodukte gebildet die in der Bruttoreaktionsgleichung nicht erscheinen. Die Bruttoreaktion besteht aus mehreren Elementarreaktionen.

Bei einer **Elementarreaktion** entspricht die ablaufende Reaktion genau der Reaktionsgleichung und es werden keine Zwischenprodukte gebildet. Die Elementarreaktion ist einstufig und die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Anzahl der reagierenden Edukt-Teilchen abhängig (=Molekularität). Oft entspricht die Anzahl der Edukte der Reaktionsordnung.

3.1.1.a.9 Elektrochemische Zellen:

Die elektrische Arbeit einer elektrochemischen Zelle ist definiert als:

$W_{el} = -E_Z \cdot z \cdot F$	(3-27)
---------------------------------	--------

E_Z ist die Zellspannung, z ist die Anzahl der Elektronen (Ladungszahl) und F die Faraday-Konstante.

Die Gleichung für das Standardpotential E^0 in [V] lautet:

$E^0 = -\frac{\Delta_R G_m^0}{z \cdot F}$	(3-28)
---	--------

Heizwertspannung bzw. Brennwertspannung in [V]:

$E_H^0 = -\frac{\Delta_R H_m^0}{z F}$	(3-29)
---------------------------------------	--------

Bei Abweichung vom Standardzustand gilt: (Vergleiche (3-15))

$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m T \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}}$ $= \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m T \ln K_p$	(3-30)
--	--------

Durch die Abweichung vom Standardzustand wird die Standardpotential nun zu Leerlaufspannung oder **Nernstspannung E_N** :

$E_N = E^0 - \frac{R_m T}{z F} \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{st,i}} = E^0 - \frac{R_m T}{z F} \ln(a_i)^{v_{st,i}}$	(3-31)
---	--------

Bei dieser Gleichung entspricht a_i der Aktivität der Reaktionspartner.

Anstatt der Aktivität kann auch die Konzentration $[P_i]$ eingesetzt werden.

Das Standardpotential E^0 beschreibt das reversible Potential für eine beliebige Temperatur T .

Die Klemmenspannung E_{Kl} berücksichtigt den Spannungsabfall durch den elektrischen Widerstand bei geschlossenem Stromkreis.

3.1.2 Analytische Berechnung von Brennstoffzellen: [8]

Die maximale elektrische Arbeit W_{el} die in einer Brennstoffzelle, mit konstanter Temperatur und konstantem Druck, abgegeben werden kann, ist durch die Änderung der Gibb'schen Enthalpie (=freie Enthalpie) gegeben.

$W_{el} = \Delta G = -nFE$	(3-32)
----------------------------	--------

E ist hier das ideale elektrische Potential der BZ, F ist die Faraday Konstante ($F = 96485,3 \frac{C}{mol}$) und n (= z in (3-27)) gibt die Zahl der teilnehmenden Elektronen an.

Die Gibb'sche Enthalpie ist aber auch mit

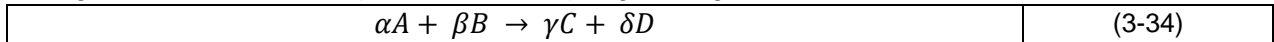
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(3-33)
-----------------------------------	--------

3 BERECHNUNG

definiert, also aus der Differenz von Enthalpieänderung ΔH und Wärmeänderung ($T\Delta S$). ΔS beschreibt die Entropieänderung und T die Temperatur. ΔH ist die totale thermische Energie, welche zur Verfügung steht. Diese wird durch die Entropieänderung vermindert.

{ $T\Delta S$ ist jene Wärmemenge die eine reversible Brennstoffzelle produziert. Ist nun die Entropieänderung der Reaktion negativ (z.B.: bei der Oxidation von Wasserstoff) so wird Wärme von der Brennstoffzelle abgegeben. Bei Reaktionen mit positiver Entropieänderung (z.B.: Oxidation von festem Kohlenstoff) hingegen ist es möglich, dass die Brennstoffzelle der Umgebung Wärme entzieht. Dies ist der Fall wenn die irreversible Wärmeabgabe kleiner als die reversible Wärmezufuhr ist.}

Die gesamte Zellreaktion (=Bruttoreaktion) liegt in folgender Form vor:



$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ Stöchiometrische Koeffizienten

Die molare Gibb'sche Enthalpie bei Temperatur T wird nun wie folgt berechnet: (Vergleiche mit (3-14))

$\Delta G_m^\circ = \gamma G_C^\circ + \delta G_D^\circ - \alpha G_A^\circ - \beta G_B^\circ$	(3-35)
---	--------

Das negative Vorzeichen der beiden Edukte resultiert aus den stöchiometrischen Koeffizienten, welche bei Edukten stets negativ und bei Produkten positiv ist.

Wie in (3-13) bzw. (3-33) gezeigt kann die molare Gibb'sche Enthalpie (bei Standarddruck) auch über Entropieänderung und Enthalpieänderung berechnet werden. Bei der Berechnung dieser Werte ((3-10), (3-8)) ist darauf zu achten, dass c_{mp} temperaturabhängig ist:

$c_{mp} = a + bT + cT^2$	(3-36)
--------------------------	--------

Die aus diesen Beziehungen berechnete Nernstspannung E_N nach (3-31) entspricht dem idealen Potenzial bei geöffnetem Stromkreis (=Leerlaufspannung).

Das Standardpotential einer Reaktion hängt auch von der Temperatur ab:

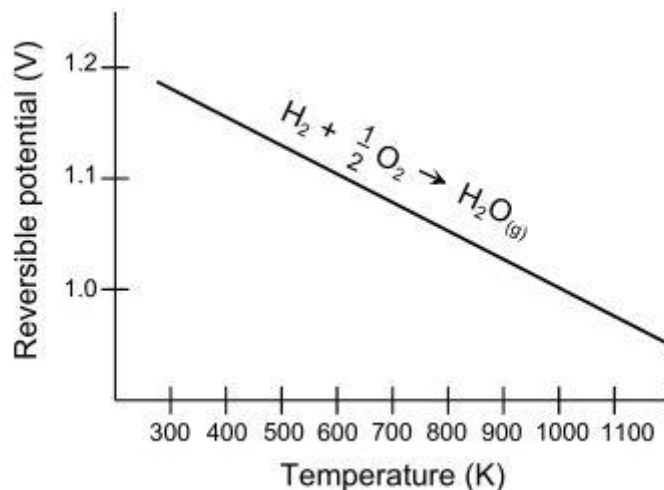


Abbildung 3-1: Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials [8]

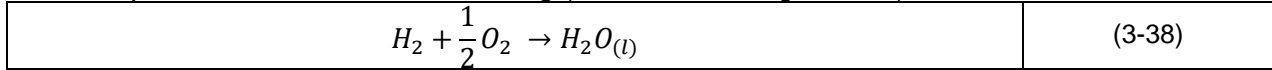
Anhand des Beispiels einer Wasserstoffverbrennung mit den Edukten Wasserstoff und Sauerstoff und gasförmigen Wasserdampf als Produkt, zeigt Abbildung 3-1 die Abhängigkeit des Standardpotentials von der Betriebstemperatur. Bei einer Temperatur von 298K beträgt das Standardpotential 1,18V und nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

3 BERECHNUNG

Der ideale Wirkungsgrad η_{ideal} ist allgemein durch das Verhältnis von „NUTZEN zu AUFWAND“ gegeben, wobei die Gibb'sche Enthalpie den Nutzen und die Enthalpieänderung den Aufwand darstellt:

$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{Nutzen}{Aufwand}$	(3-37)
---	--------

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie direkt in elektrische Energie (ΔG) umgewandelt. Am Beispiel der Wasserstoffverbrennung (Wasser in flüssiger Form)



wird nun der ideale Wirkungsgrad $\eta_{ideal} = 0,83$. Dieser ideale Wirkungsgrad kann bei anderen Reaktionen $\eta_{ideal} > 1$ werden, darum bezieht man den Wirkungsgrad η (Spannungs-Effizienz) oft auf das Verhältnis von der eigentlichen Betriebszellspannung U_{real} zu der idealen Zellspannung U_{ideal} (=Nernstspannung):

$\eta = \frac{Useful\ Power}{\frac{\Delta G}{0,83}} = \frac{U_{real} \cdot I}{U_{ideal} \cdot 0,83} = 0,83 \cdot \frac{U_{real}}{U_{ideal}}$	(3-39)
--	--------

Es ist darauf zu achten, dass in einer Brennstoffzelle nie der Gesamte Brennstoff umgesetzt wird. Für die Netto-Brennstoffzellen-Effizienz muss die Spannungs-Effizienz (3-39) mit der Brennstoffumsetzung multipliziert werden.

3.1.2.a.1 Reale Leistung von Brennstoffzellen [8]

Das eigentliche Zellpotential berücksichtigt die irreversiblen Verluste einer Brennstoffzelle wie

- (a) Aktivierungsverluste
- (b) Widerstandsverluste
- (c) Verluste durch Massentransport.

Abbildung 3-2 zeigt die Auswirkung dieser Verluste durch den Potentialverlust über die Stromdichte $i \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$.

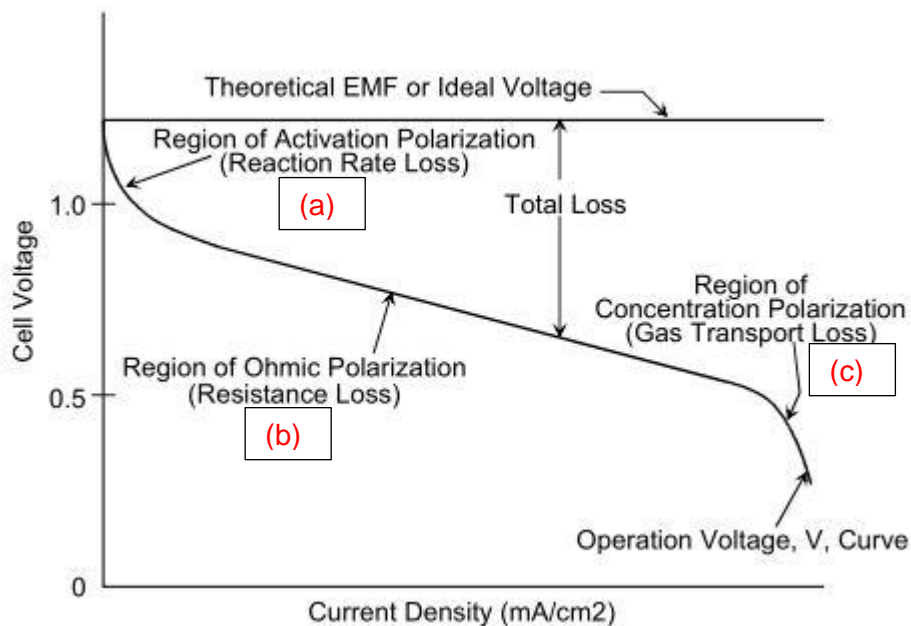


Abbildung 3-2: Potentialverlust über spezifische Stromstärke [8]

(a) Aktivierungsverluste (Region of Activation Polarization):

Diese resultieren aus der benötigten Aktivierungsenergie E_a der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden bzw. aus Trägheit der Reaktionskinetik an den Elektroden. Die Aktivierungsverluste sind das Resultat aus den komplexen elektrochemischen Reaktionsstufen (Elementarreaktionen) an der Oberfläche. Jede dieser Reaktionsstufen hat eigene Reaktionsraten (Reaktionsgeschwindigkeit) und Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsverluste werden wie folgt berechnet: (Tafel-Gleichung)

$\eta_{act} = \frac{-R_m T}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{R_m T}{\alpha n F} \ln i = \frac{R_m T}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0}$	(3-40)
--	--------

Wobei α den Elektronen-Transfer-Koeffizienten der Reaktion auf der Elektrode, und i_0 die Austausch-Stromdichte (Exchange Current) darstellt. [8]

(b) Widerstandsverluste (Region of Ohmic Polarization):

Diese Verluste treten durch den elektrischen Widerstand (Ohm'sche Widerstände) des Ionenflusses durch den Elektrolyt bzw. den Widerstand des Elektronenflusses durch die Elektrode auf.

$\eta_{ohm} = i \cdot R$	(3-41)
--------------------------	--------

Dieser Zusammenhang entspricht dem Ohm'schen Gesetz wobei der totale Zellenwiderstand R als

$R = R_{el} + R_{ion} + R_{kont} \quad [\Omega cm^2]$	(3-42)
---	--------

definiert ist, wobei R_{el} dem elektrischen Widerstand, R_{ion} den Widerstand der Ionenleitung und R_{kont} den Kontaktwiderstand beschreibt.

Jeder dieser Einzelwiderstände kann maßgebend für den totalen Zellwiderstand sein. In planaren elektrolytgestützten SOFC (der Elektrolyt ist tragende Schicht) dominiert zumeist R_{ion} . In röhrenförmigen SOFC ist es R_{el} am größten und in planaren SOFC (Flachzellen) mit dünnen Elektrolyten (z.B.: anodengestützte Zelle) ist R_{kont} der dominierende Term.

(c) Verluste durch Massentransporte (Region of Concentration Polarization)

Wenn ein Reaktand (Edukt) an einer Elektrode durch einen elektrochemischen Prozess umgesetzt wird, so kann es sein, dass die Elektrode „geflutet“ von Reaktionsprodukten ist. Dies geschieht, wenn finite Massentransportraten den Nachschub von Reaktanden, bzw. die Ableitung der Produkte an der Elektrode, limitieren. Die Konsequenz daraus ist ein Konzentrationsgradient, der den Massentransport antreibt.

Bei reinen Gasphasen-Brennstoffzellen (z.B.: SOFC) kontrolliert die Gasdiffusion den Massentransport. In Mehrphasen-Brennstoffzellen (PEM) an denen das Produktwasser in flüssiger Form vorliegt, ist die Abfuhr des Produktes oftmals der limitierende Faktor. (Diffusion von H_2O)

Für Gasphasen-Brennstoffzellen kann die Massentransportrate der Reaktanden an die Elektrodenoberfläche mit dem ersten Fick'schen Gesetz für Diffusion beschrieben werden, dieses ist jedoch nur für **Zweistoffgemische(!)** gültig.

$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta}$	(3-43)
-------------------------------------	--------

D ist der Diffusionskoeffizient, C_B ist die Mengenkonzentration der Spezies (bulk concentration) und C_S die Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies (Stoffkomponente). Die Dicke der Diffusionsschicht ist δ .

Die limitierende maximale Stromdichte i_L beschreibt die maximale Rate mit der Reaktanden an die Elektrode „beliefert“ werden kann. Dies ist der Fall wenn $C_S = 0$ ist:

$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta}$	(3-44)
-------------------------------	--------

3 BERECHNUNG

Aus (3-44) und (3-43) folgt nun die Beziehung:

$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L}$	(3-45)
---------------------------------------	--------

Die Nernst-Gleichung für den Fall dass kein Strom fließt (Stromdichte $i = 0$) bzw. bei Gleichgewichtszustand der Reaktandenspezies lautet:

$E_{i=0} = E^0 + \frac{R_m T}{nF} \ln C_B$	(3-46)
--	--------

Wenn nun Strom fließt, wird die Oberflächenkonzentration geringer als die Mengenkonzentration:

$E = E^0 + \frac{R_m T}{nF} \ln C_S$	(3-47)
--------------------------------------	--------

Die Potentialdifferenz der Konzentrationsänderung der Spezies sind die Konzentrationsverluste:

$\eta_{conc} = \Delta E = \frac{R_m T}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{R_m T}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$	(3-48)
---	--------

Kumulierte Effekte der Verluste: [8]

Die Verluste an der Anode sind definiert als:

$\eta_{anode} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a}$	(3-49)
---	--------

Diese Beziehung gilt analog für die Kathodenseite der Brennstoffzelle.

Das daraus resultierende neue Potential der Elektroden ist:

$V_{anode} = E_{anode} + \eta_{anode} $	(3-50)
--	--------

bzw.

$V_{cathode} = E_{cathode} - \eta_{cathode} $	(3-51)
--	--------

Das Resultat des Stromflusses in der Brennstoffzelle zeigt sich in der Erhöhung des Anodenpotentials bzw. der Senkung des Kathodenpotentials. Dies führt zu der Verminderung des Zellpotentials.

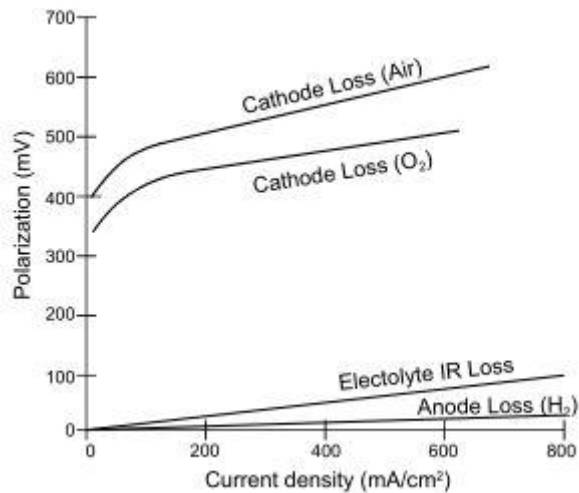


Abbildung 3-3: Elektrodenverluste PAFC [8]

Abbildung 3-3 [8] zeigt am Beispiel einer PAFC die Verluste an Anode bzw. Kathode.

Das Zellpotential einer BZ ist definiert als:

$V_{cell} = V_{cathode} - V_{anode} - iR = \Delta E_{electrode} - \eta_{cathode} - \eta_{anode} - iR$	(3-52)
---	--------

3.1.2.a.2 Leistungs-Variablen einer Brennstoffzelle [8]

Die Leistung von Brennstoffzellen ist von Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung, Reaktanden-Verbrauch und Stromdichte abhängig. Zelldesign und andere Faktoren (Verunreinigungen, Lebensdauer,...) haben ebenfalls Einfluss auf das ideale Zellpotential und die Spannungsverluste.

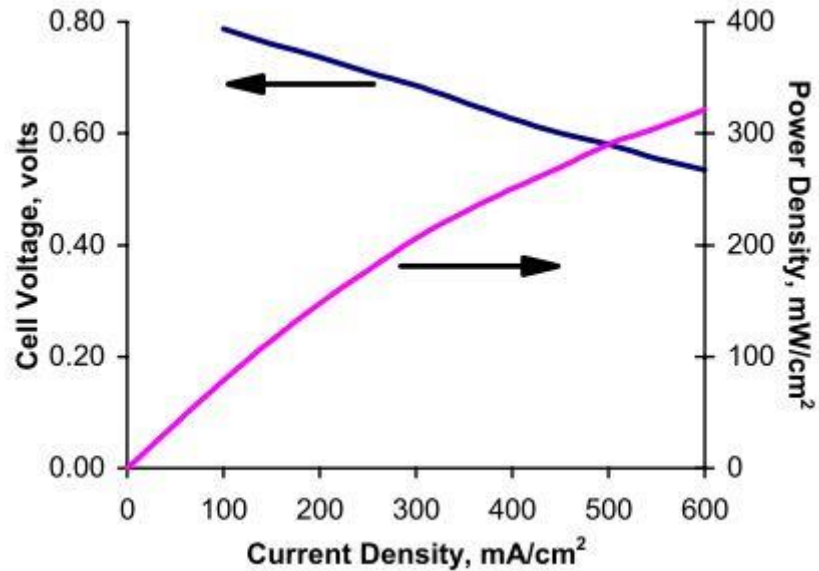


Abbildung 3-4: Spannung und Leistung über Stromdichte [8]

Die Leistungsabhängigkeit von der Stromdichte ist in Abbildung 3-4 angeführt. Normalerweise ist man versucht die Leistungsdichte so hoch wie möglich zu halten, dies hat aber große Nachteile in Bezug auf die Zelleneffizienz (dunkelblaue Linie).

3.2 CFD Rechenmodelle

3.2.1 Numerische Fluidodynamik

In der numerischen Fluidodynamik werden die Kontinuitätsgleichung, Navier-Stokes-Gleichungen, Spezies-Erhaltungsgleichungen und Energiegleichungen numerisch gelöst.

Die Kontinuitätsgleichung beschreibt das Massenerhaltungsgesetz, welches besagt dass Masse weder erzeugt, noch vernichtet werden kann.

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0$	(3-53)
--	--------

(3-53) beschreibt Zu- und Abfließende Medien, bzw. die Dichteänderung über ein Zeitintervall, welche auf ein infinitesimales Kontrollvolumen bezogen sind.

u, v, w sind die Geschwindigkeiten in x, y, z -Richtung, ρ ist die Dichte und t die Zeit.

Bei inkompressiblen ($\rho \neq \rho(p)$) Strömungen vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung auf:

$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$	(3-54)
---	--------

Die Navier-Stokes-Gleichungen sind Impulsgleichungen, welche an einem infinitesimalen Kontrollvolumen betrachten werden. Im Falle einer Strömung von IDEALEN GASEN bei einer Geschwindigkeit von $\vec{v} < 0,3 \cdot Ma$ ($Ma = Machzahl$), kann diese als inkompressible Strömungen betrachtet werden. Die Navier-Stokes-Gleichung lautet für diesen Fall in x -Richtung somit:

$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + f_x$	(3-55)
---	--------

p ist der Druck, f_x die Volumenkräfte in x -Richtung und μ die dynamische Viskosität.

An dieser Stelle wird auf das Skriptum für höhere Strömungslehre verwiesen, dort werden diese Beziehungen hergeleitet und erklärt. Dies gilt ebenfalls für die Herleitung der Energiegleichung.

Die Energiegleichung wird für inkompressible Strömungen in ANSYS FLUENT (ohne Herleitung) nach folgender Gleichung berechnet: [12]

$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \vec{v}) \right) + S_h$	(3-56)
--	--------

Die drei Terme in der Klammer, auf der rechten Seite dieser Gleichung stellen

- Wärmeleitung, wobei k_{eff} den effektiven Wärmeleitungskoeffizienten darstellt
- Diffusion, wobei h die Enthalpie und J die Diffusion der Spezies j darstellt
- Viskose Dissipation

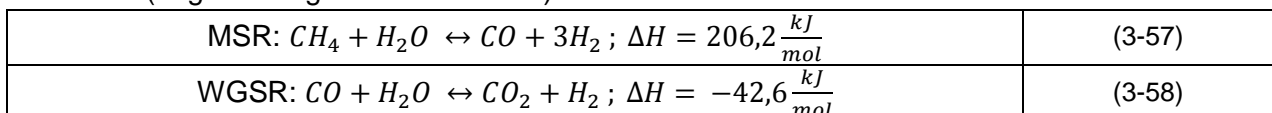
dar. S_h stellt Wärmequellen bzw. Wärmesenken dar, T ist die Temperatur und E ist mit

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}$$

definiert.

3.2.2 Reformierung

An der Anode der SOFC-Brennstoffzelle finden bei Brennstoffen mit leichten Kohlenwasserstoffanteilen die MSR-Reaktion (engl. Methane Steam Reforming) und WGSR-Reaktion (engl. Watergas Shift Reaction) statt:



Chemischen Reaktionen werden in ANSYS FLUENT mit folgender Erhaltungsgleichungen, für Spezies i , berechnet: [12]

$\frac{\partial}{\partial x}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \vec{J}_i + R_i + S_i$	(3-59)
---	--------

Dies entspricht einer Konvektions-Diffusions-Gleichung wobei Y_i ein Masseiteilchen der Spezies i darstellt.

R_i entspricht der Produktionsrate der Spezies i , S_i entspricht der Erzeugungsrate von der dispersen Phase und von Quellen, welche vom Anwender vorgegeben werden, „user-defined sources“.

Der Diffusionsfluss J_i wächst mit dem Gradienten der Konzentration und Temperatur. ANSYS FLUENT verwendet hier für **laminare Strömungen** das auf Seite 24 in Kapitel 3.1.2.a.1 erwähnte Fick'sche Gesetz um Massendiffusion zu Modellieren. Der Diffusionsfluss (für laminare Strömungen) ist wie folgt definiert: [12]

$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}$	(3-60)
---	--------

$D_{i,m}$ ist der Massen-Diffusionskoeffizient und $D_{T,i}$ der thermische Diffusionskoeffizient (Soret-Diff.-Koeffizient).

Da das Fick'sche Gesetz aber nur für Zweistoffgemische gilt, muss für **Mehrkomponentengemische**, wie Dieselreformat, ein anderes Diffusionsmodell gewählt werden.

Für den Fall der Reformierung der SOFC-Brennstoffzelle an der Anode wird deshalb „**Full Multicomponent Diffusion**“ nach den Maxwell-Stefan Gleichungen verwendet.

$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (\vec{V}_j - \vec{V}_i) = \vec{a}_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right)$	(3-61)
---	--------

X stellt den Molenbruch der jeweiligen Spezies dar, D_{ij} ist der binäre Massendiffusionskoeffizient von Spezies i in Spezies j , D_T ist der Soret-Diffusionskoeffizient für thermische Diffusion und \vec{V} ist die Diffusionsgeschwindigkeit, welche für ideale Gase $\frac{\vec{J}}{\rho}$ ist. [12]

Der Diffusionsfluss ist in diesem Modell wie folgt definiert: [12]

$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \nabla Y_j - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}$	(3-62)
--	--------

Die Reaktionskinetik in ANSYS FLUENT wird, wie in Kapitel 3.1.1.a.7 beschrieben, mit den Konzentrationen der Spezies, Arrheniusfaktor und Aktivierungsenergie berechnet.

3.2.3 Elektrochemie (SOFC-Module) [10]

Mit Hilfe des SOFC-Brennstoffzellen-Modules kann in ANSYS FLUENT eine SOFC-Brennstoffzelle mit Dieselreformat berechnet werden. Wie zuvor erwähnt wird das „multicomponent diffusion model“ verwendet um den Massendiffusionskoeffizienten zu berechnen. Um den Effekt der porösen Elektroden zu modellieren wird der Massendiffusionskoeffizient um einen Faktor für die „Gewundenheit“ der Porosität erweitert.

$D_{ij,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}$	(3-63)
--	--------

ε ist hier der Wert für die Porosität (Verhältnis von Volumen Festkörper zu Gesamtvolumen) und τ die Gewundenheit. Die Gewundenheit beschreibt den (durchschnittlich) zurückgelegten Weg eines Teilchens in der porösen Schicht bezogen auf die wahre Länge.

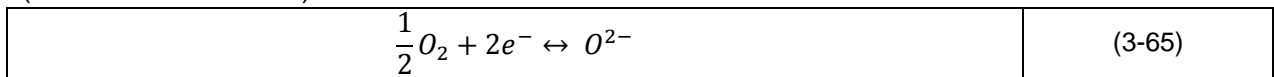
3 BERECHNUNG

Die dreidimensionale elektrische Leitung wird analog zur Berechnung des Wärmeübergangs berechnet. Dies wird durch die LAPLACE-Gleichung beschrieben:

$\nabla(\sigma \nabla \phi) = 0$	(3-64)
----------------------------------	--------

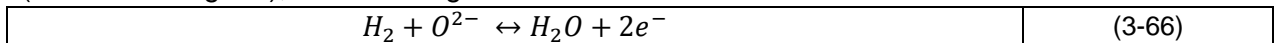
Wobei σ die elektrische Leitfähigkeit darstellt und ϕ das elektrische Potential.

Es wird angenommen dass die Reaktionen auf beiden Elektroden zeitgleich ablaufen. An der Kathode wird (im 3-Phasen-Gebiet) Sauerstoff elektrochemisch reduziert (Elektronenaufnahme):



In dieser ORR-Reaktion (engl. Oxygen Reduction Reaction) nimmt ein Sauerstoffatom zwei Elektronen auf.

Wenn an der Anode (im 3-Phasen-Gebiet) das Sauerstoff-Ion mit Wasserstoff (re-)oxidiert (Elektronenabgabe), so findet folgende Reaktion statt:



Diese Reaktion wird HOR-Reaktion (engl. Hydrogen Oxidation Reaction) genannt.

Bei CHEMISCHEN GLEICHGEWICHT ist die Zellspannung durch die Nernst-Gleichung (Siehe Kap. 3.1.1.a.9) gegeben:

$\phi_{ideal} = \phi_0 + \frac{R_m T}{2 F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}}$	(3-67)
--	--------

Dieses Zellpotential ϕ_{ideal} , welches bei Gleichgewichtszustand (keine Last) anliegt, wird Leerlaufspannung OCV (engl. Open Circuit Voltage) genannt. Also entspricht die Leerlaufspannung der Nernstspannung ohne Last. Wenn nun am externen Stromkreis ein Verbraucher zugeschaltet wird (Last), dann treten die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen (Aktivierungs-, Widerstands-, Massentransport-)Verluste auf.

Das elektrische Feld und die elektrochemischen Vorgänge finden ausschließlich an den Schnittstellen **Elektrolyt-Anode** bzw. **Elektrolyt-Kathode** statt. ANSYS FLUENT behandelt diese Schnittstellen als impermeable Wand. Somit muss das Potentialfeld ein Sprungpotential (ϕ_{jump}) auf beiden Seiten dieser impermeablen Wand aufweisen, um den Effekt der Elektrochemie auszulösen.

$\phi_{cell} = \phi_{jump} - \eta_s$	(3-68)
--------------------------------------	--------

Wobei η_s die Ohm'schen Verluste in den festen Leiterregionen und ϕ_{ideal} die Nernstspannung beschreibt. Das Sprungpotential setzt sich wie folgt zusammen:

$\phi_{jump} = \phi_{ideal} - \eta_{ele} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c}$	(3-69)
---	--------

Ähnlich zu Kapitel 3.1.2 repräsentieren $\eta_{act,a}, \eta_{act,c}$ die Aktivierungs-Überspannung an Anode bzw. Kathode, η_{ele} beschreibt das Ohm'sche Überspannung von dem Elektrolyt.

Die Aktivierungs-Überspannung ist der Energieverlust durch die getrennt ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode: $\eta_{act} = \phi - \phi_0$

Die Gleichung für die Reaktionsrate r unter Last lautet:

$r = \frac{i}{nF} = k_a e^{\frac{\alpha_a n F \phi}{R_m T}} \prod_i c_i^{p_i} - k_c e^{-\frac{\alpha_c n F \phi}{R_m T}} \prod_i c_i^{q_i}$	(3-70)
---	--------

3 BERECHNUNG

ϕ ist die Spannung, k_a und p_i sind Arrhenius-Faktor und Reaktionsordnung in Anoden-Richtung, analoges gilt für k_c und q_i in Kathoden-Richtung. α_a, α_c sind die Transferkoeffizienten der Anode bzw. Kathode, n die Anzahl der Elektronen, i die Stromdichte.

Bei Gleichgewichtszustand (ohne Last) ist die Vorwärts-Reaktionsrate gleich der Rückwärts-Reaktionsrate:

$\frac{i_0}{nF} = k_a e^{\frac{\alpha_a n F \phi_0}{R_m T}} \prod_i c_i^{p_i} = k_c e^{-\frac{\alpha_c n F \phi_0}{R_m T}} \prod_i c_i^{q_i}$	(3-71)
---	--------

Aus diesen beiden Gleichungen kann nun die BUTLER-VOLMER-Gleichung hergeleitet werden:

$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_a n F (\phi - \phi_0)}{R_m T}} - e^{-\frac{\alpha_c n F (\phi - \phi_0)}{R_m T}} \right]$	(3-72)
---	--------

Die Butler-Volmer-Gleichung wird durch das **Newton-Verfahren** gelöst und dadurch die Werte für $\eta_{act,a}$ und $\eta_{act,c}$, also den Aktivierungs-Überspannungen, berechnet.

In Gleichung (3-72) wird $\phi - \phi_0$ durch $\eta_{act,a}$ bzw. $\eta_{act,c}$ und i_0 durch $i_{0,eff}$ ersetzt, wobei $i_{0,ref}$ die Stromdichte bei im Referenzzustand, χ_j den Molenbruch und γ_j den Konzentrationsexponenten der Spezies j darstellt:

$i_{0,eff} = i_{0,ref} \left(\frac{\chi_j}{\chi_{j,ref}} \right)^{\gamma_j}$	(3-73)
---	--------

Also ergibt sich für die Butler-Volmer Gleichung:

$i = i_{0,eff} \left[e^{\frac{\alpha_a n F (\eta_{act,a})}{R_m T}} - e^{-\frac{\alpha_c n F (\eta_{act,c})}{R_m T}} \right]$	(3-74)
---	--------

In der Energiegleichung (3-56) stellt S_h die volumetrischen Quellen bzw. Senken dar. In allen elektrisch leitenden Zonen wird der OHM'SCHE WÄRMEVERLUST (engl. Ohmic Heating) der Energiegleichung hinzugefügt:

$S_h = i^2 \cdot R_{ohm}$	(3-75)
---------------------------	--------

Weiters benötigt die Energiegleichung einen Ansatz für die Zu- oder Abgeführte Wärme an den Schnittflächen zwischen Elektrolyt und den Elektroden. Am Beispiel einer Wasserstoffumsetzung ist diese Wärmeleitung:

$\dot{Q} = h_{H_2} + h_{O_2} - h_{H_2O} - i \Delta V$	(3-76)
---	--------

Diese wird durch den Enthalpiefluss inklusive Bildungsenergie (-wärme) und die abgegebene Arbeit (Spannungsunterschied multipliziert mit der lokalen Stromdichte) berechnet. Dieser Term wird dann mit $S_h = \frac{\dot{Q}}{Volumen}$ der Energiegleichung hinzugefügt.

Ohm'sche Verluste beinhalten die Verluste der Ionen welche durch den Elektrolyt fließen und den elektrischen Widerstand in den porösen Elektroden bzw. dem elektrischen Leiter. Ebenfalls beinhaltet sind die Kontaktwiderstände an sämtlichen Schnittflächen (Leiter-Elektrode, Elektrode-Membran,...):

$\eta_{ohm} = i \cdot R$	(3-77)
--------------------------	--------

Die Bildungs- bzw. Verbrauchsrate einer Spezies wird in ANSYS FLUENT wie folgt berechnet:

$S = -\frac{a i}{n F}$	(3-78)
------------------------	--------

S ist die Quelle/Senke der Spezies, a der stöchiometrische Koeffizient, i die Stromdichte, n die Anzahl der Elektronen pro Mol und F die Faraday-Konstante. Per Definition ist die Stromdichte

3 BERECHNUNG

an der Anode positiv (Fluss vom Elektrolyt zur Elektrode) und an der Kathode negativ. Somit können aus den Gleichungen (3-65) (OOR) und (3-66) (HOR) $S_{O_2}, S_{O^{2-}}, S_{H_2}, S_{H_2O}$ gebildet werden.

Für den Fall dass sich CO im Brennstoff befindet, eine besondere Eigenschaft der SOFC ist die Möglichkeit der CO -Umsetzung, wird dieses an der Anode zu CO_2 oxidiert. Dies wird durch einen $\frac{H_2}{CO}$ -Splitfaktor berücksichtigt:

$\alpha = \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{H_2} + \nu_{CO}}$	(3-79)
---	--------

ν entspricht dem Molenbruch der jeweiligen Spezies. Dadurch ergibt sich:

$S_{H_2} = -\frac{\alpha}{2F}i$	(3-80)
$S_{CO} = -\frac{1-\alpha}{2F}i$	
$S_{CO_2} = \frac{1-\alpha}{2F}i$	
$S_{H_2O} = \frac{\alpha}{2F}i$	

3.2.4 Simulationsprogramm und Simulationsrechner

Alle Simulationen wurden in ANSYS FLUENT 15.0 durchgeführt. Die Simulationen wurden auf einem Rechner des IWT, welcher mit

- CPU: Intel i7 4930K (mit 6 Kernen, parallele Simulation in ANSYS FLUENT)
- und einem Arbeitsspeicher von 64GB

ausgestattet war, berechnet.

Die Simulationsdauer betrug, abhängig von der Komplexität der Simulation, bis zu zehn Tage.

3.2.5 Reynoldszahl Abschätzung

Zunächst wurde zur Bestimmung des benötigten Turbulenzmodelles eine Reynoldszahl Abschätzung durchgeführt.

Wie später in Kapitel 4.4 beschrieben wurden die Massenströme der Anoden bzw. Kathodenströmung berechnet. Für die Berechnung der Reynoldszahl wurde jeweils ein Anoden- bzw. Kathodenkanal (Abbildung 3-5) betrachtet:

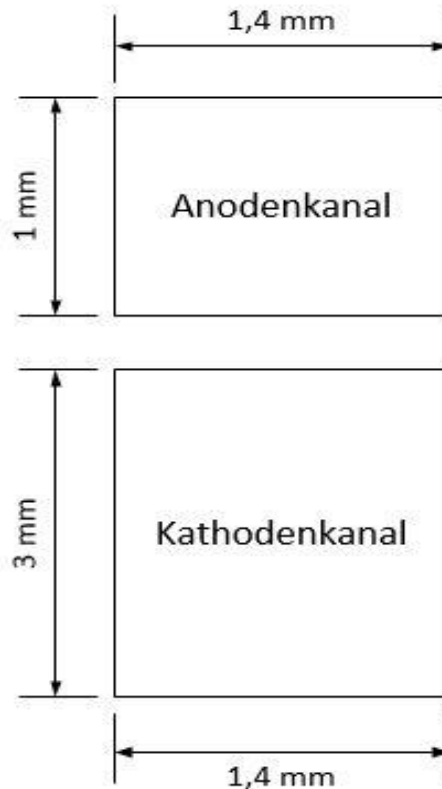


Abbildung 3-5: Abmessungen eines Anoden- bzw. Kathodenkanal, basierend auf den am Prüfstand vorliegenden Einzelzellgehäuse

Aus dem Massenstrom, der Anzahl und den Abmessungen der Kanäle wurde eine mittlere Durchflussgeschwindigkeit v berechnet. Die Reynoldszahl ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{v L}{\nu} = \frac{\rho v L}{\eta}$$

L stellt die charakteristische Länge dar, welche durch

$$L = \frac{4 A}{U}$$

berechnet wird wobei A die Fläche des Strömungsquerschnittes darstellt und U der Umfang des Querschnitts ist.

3 BERECHNUNG

ρ ist die Dichte des Mediums und η die dynamische Viskosität. Diese Stoffwerte wurden in dem Programm EES für die Betriebstemperatur von 800°C berechnet.

Die daraus resultierenden Reynoldszahlen sind $Re_{Anode} = 30,7$ bzw. $Re_{Kathode} = 24,5$. Damit sind die Strömungen eindeutig laminar, da die kritische Reynoldszahl bei $Re_{krit} = 2300$ liegt.

Die Gründe für die sehr niedrigen Reynoldszahlen in den Strömungskanälen liegen zum einen an den sehr kleinen Strömungskanalquerschnitten, zum anderen an der, mit der Temperatur stark ansteigenden, hohen dynamischen Viskosität η .

4 SIMULATION

In diesem Kapitel wird auf den Aufbau des realen SOFC-Prüfstandes sowie auf den Aufbau des digitalen SOFC-Modelles in ANSYS FLUENT und den zugehörigen Einstellungen eingegangen. Zuletzt wird die Brennstoffzelle mit Brennstoff Dieselreformat simuliert und mit Messwerten des SOFC-Prüfstandes verglichen

In Abbildung 4-1 sind erneut die Abläufe in SOFC-Brennstoffzellen schematisch abgebildet:

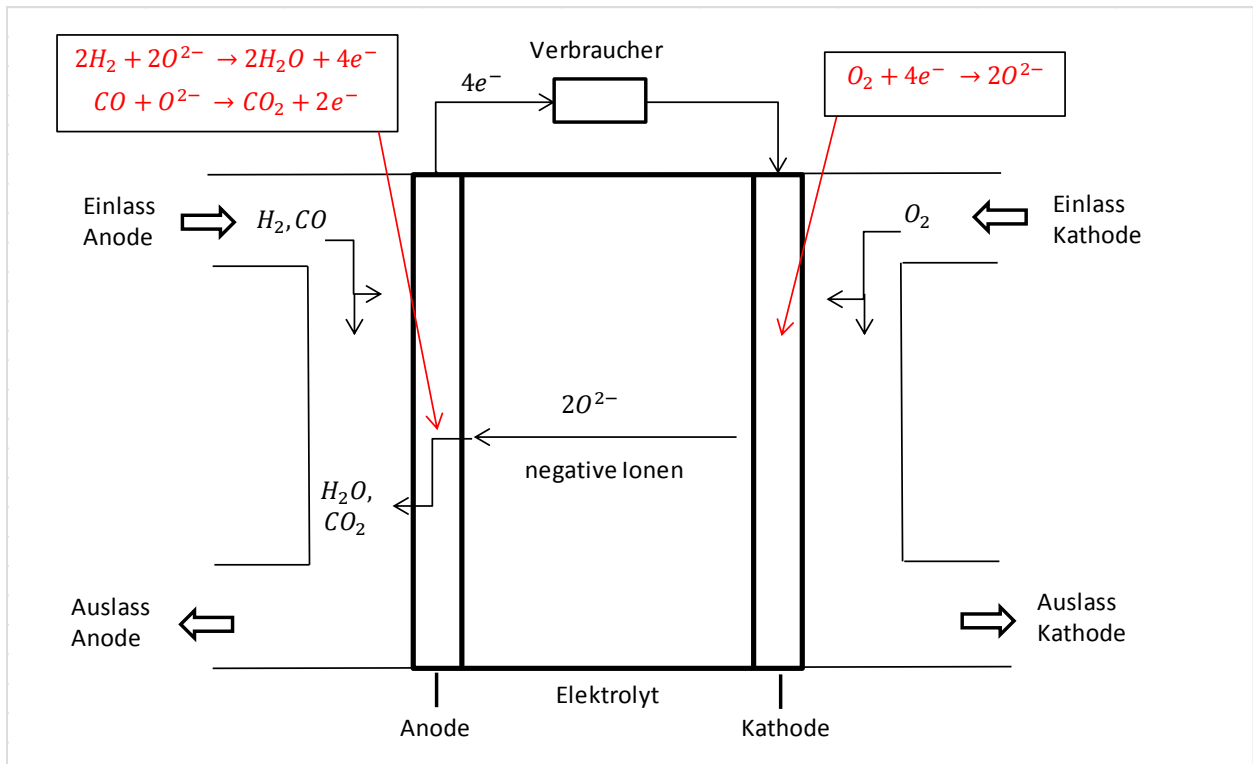


Abbildung 4-1: Funktionsweise einer SOFC-Brennstoffzelle

In rot sind die elektrochemischen Reaktionen dargestellt, welche auf Anode bzw. Kathode stattfinden.

Anodenseitig wird Brennstoff zugeführt, auf der Kathodenseite Luft oder Sauerstoff. Wie bereits erwähnt, kann in der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) außer H_2 auch CO elektrochemisch umgesetzt werden. Die SOFC ist, wie zuvor erwähnt, eine Hochtemperatur-BZ. Da der Elektrolyt negative Ionen von der Kathode zur Anode leitet, wird die SOFC auch als alkalische BZ bezeichnet.

4.1 Prüfstandaufbau

Die im Prüfstand verbaute Brennstoffzelle ist eine anodengestützte Zelle. Es handelt sich um eine planare Zelle (Flachzellenkonzept) mit einer Abmessung von $100 \times 100 \text{ mm}$, wobei sich die aktive Fläche auf $90 \times 90 \text{ mm}$ beschränkt. Anodengestützte Zelle ASC (engl. Anode Supported Cell) bedeutet, dass die Anode (festigkeitstechnisch) der tragende Teil der BZ ist. Die Anodenschichtdicke beträgt $500 \mu\text{m}$, wobei die Dicke der Kathodenschicht $30 \mu\text{m}$ und die Dicke vom Elektrolyt $10 \mu\text{m}$ beträgt. Die Bezeichnung LSCF (engl. Lanthanum Strontium Cobaltite Ferrite) bezieht sich auf das Material der Kathode. Der Elektrolyt besteht aus yttriumstabilisiertem Zirkonium. Das Gehäuse der Brennstoffzelle muss inert bzw. chemisch passiv sein und besteht deshalb aus Keramik.

Das Brenngas wird der Anode zugeführt, Luft wird der Kathodenseite zugeführt. Es kann sowohl reiner Wasserstoff, als auch Gasgemische mit Methan, Kohlenmonoxid, etc. (Dieselreformat) als Brenngas verwendet werden.

Die Einzelkomponenten des Prüfstands wurden im Labor vermessen. Abbildung 4-2 zeigt einen Schnitt durch das Gehäuse des Prüfstandes, dargestellt in CATIA V5:

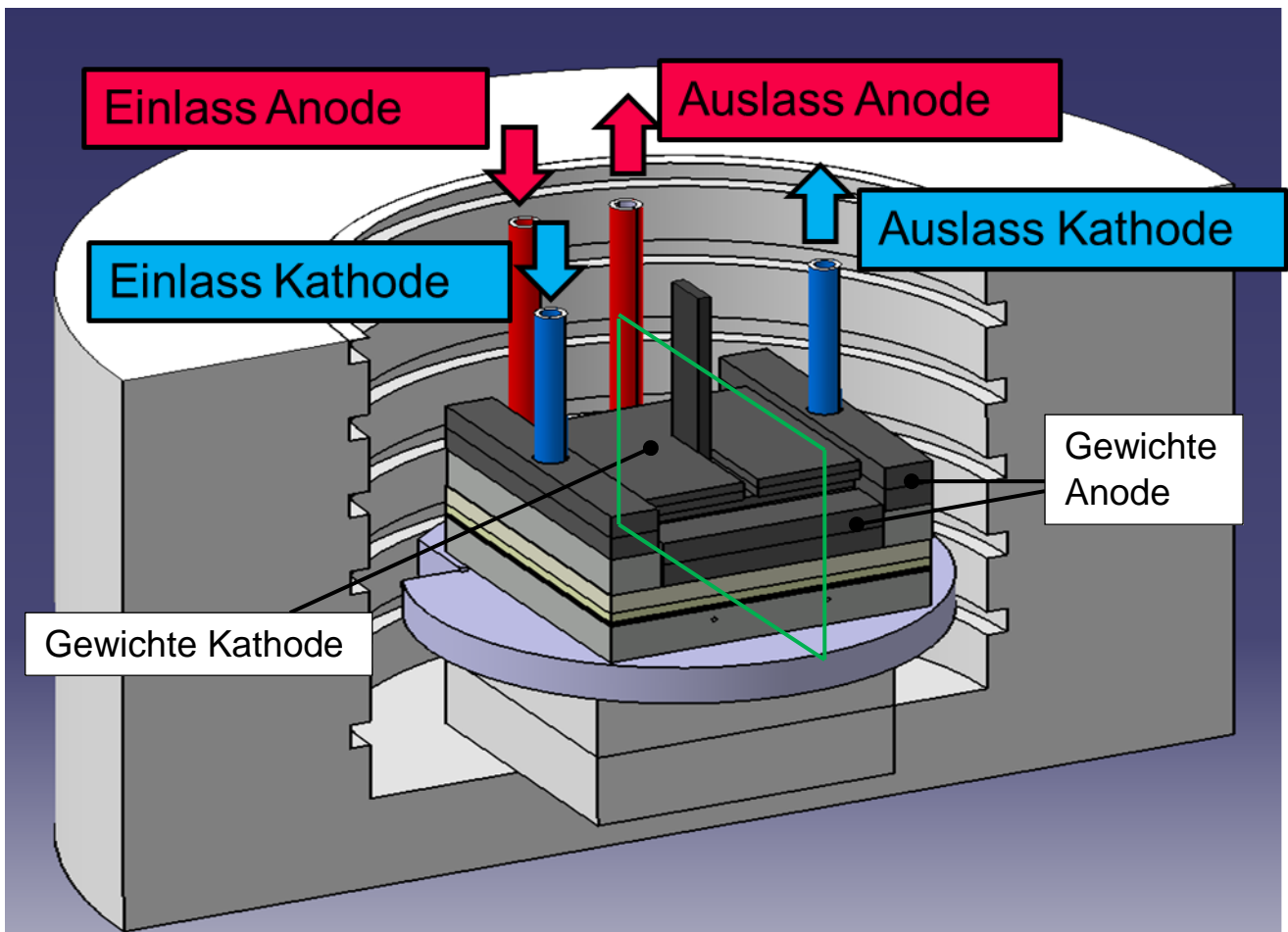


Abbildung 4-2: Prüfstandaufbau SOFC

Die in der Abbildung schwarz dargestellten Gewichte dienen zur Abdichtung der Anoden- bzw. Kathodenseite des Prüfstandes. Wird nun ein Schnitt durch die grün eingezeichnete Ebene in der Mitte der Brennstoffzelle gemacht, so folgt die in Abbildung 4-3 dargestellte Detailansicht.

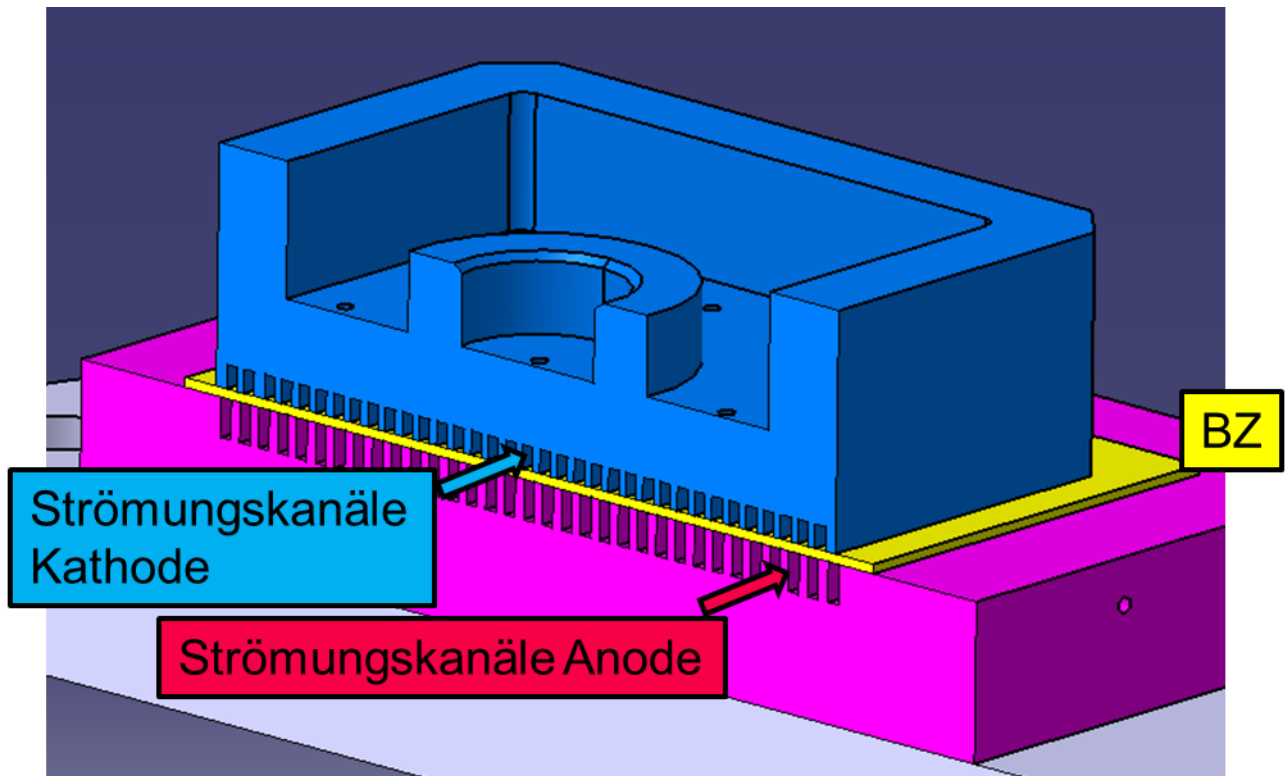


Abbildung 4-3: Schnittdarstellung Prüfstand

Die in gelb dargestellte Brennstoffzelle trennt die Kathoden- von den Anodenströmungskanäle. Die Pfeile, welche auf die Strömungskanäle der jeweiligen Seite hinweisen, geben gleichzeitig die Strömungsrichtung in den jeweiligen Kanälen an. Die Strömungsrichtung von Brennstoff- und Luftseite ist ident.

Abbildung 4-4 zeigt nun eine Prinzip-Skizze für einen Anoden- bzw. Kathodenkanal:

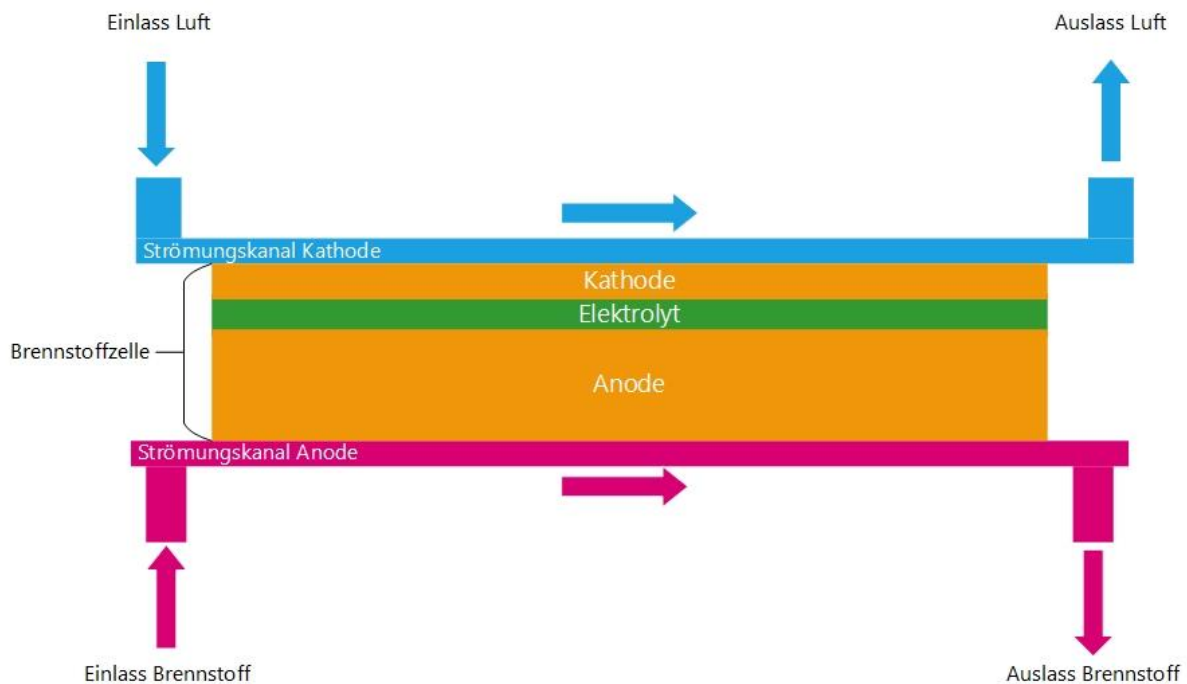


Abbildung 4-4: Prinzip-Skizze für einen Strömungskanal

4.2 Simulationsmodelle der SOFC-Brennstoffzelle

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Simulationsmodelle, welche für die Simulation in ANSYS FLUENT verwendet wurden, beschrieben.

Um den zuvor beschriebenen Prüfstand in ANSYS FLUENT zu simulieren wurde zunächst ein 3D-Modell vom Fluidstrom in CATIA V5 für die Kathoden- bzw. Anodenseite erstellt. Dies entspricht dem „negativ“ der in Kapitel 4.1 gezeigten Abbildungen. Diese 3D-Modelle wurden anschließend in ANSYS DESIGN MODELER bearbeitet. Daraus wurde das 3D-Netzgitter in ANSYS MESHING TOOL generiert.

Das Netzgitter wurde dann als „MSH-File“ abgespeichert und in ANSYS FLUENT importiert.

4.2.1 Simulationsmodell: ANODENSTRÖMUNG

Dieses Simulationsmodell beschreibt die **Strömung des Brenngases** innerhalb des Prüfstandes. Da der Brennstoff in die Anode diffundiert, muss diese in die CAD-Zeichnung inkludiert werden. Das heißt, dass im Simulationsmodell die Anode Bestandteil des Strömungsmodelles für die Anodenseite ist, in Realität ist diese jedoch Teil der Brennstoffzelle.

In Abbildung 4-5 ist die Strömung des Brennstoffes im Simulationsmodell dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile geben den Verlauf der Strömung an.

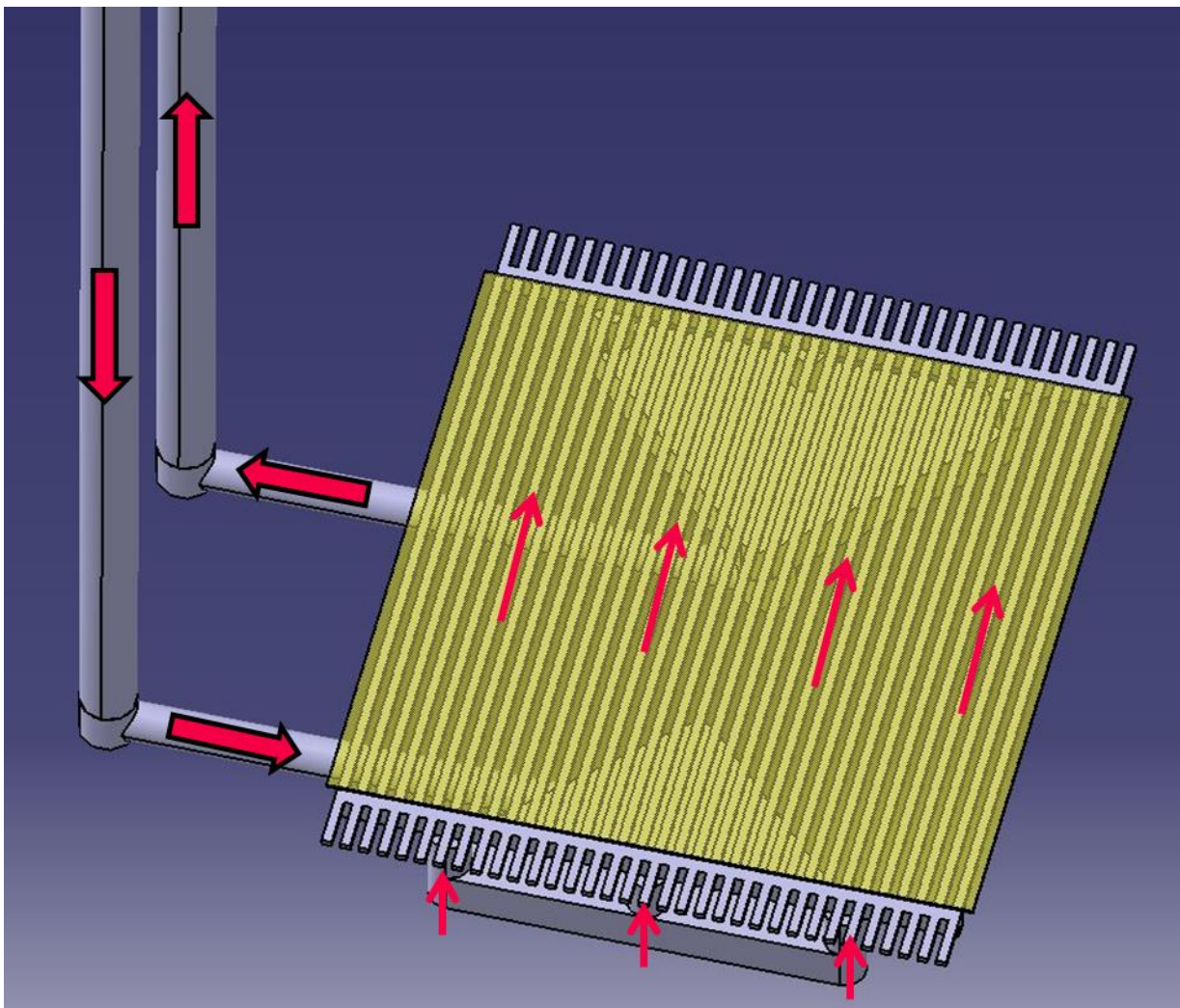


Abbildung 4-5: Brennstoffströmung in Modell ANODENSTRÖMUNG

Die poröse Anodenschicht ist hier transparent als gelber Volumenkörper dargestellt, wobei nur die aktive Fläche ($90 \times 90 \text{ mm}$) der Brennstoffzelle in CATIA konstruiert wurde. Darunter sind die 34 Strömungskanäle der Anodenseite zu erkennen.

Anwendungen Simulation ANODENSTRÖMUNG:

- Literaturstudie zur internen Reformierung in der Anode
- Simulation der Brennstoffzelle mit Brennstoff Dieselreformat für Fall: $i = 0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
- Strömungssimulation verschiedener Brennstoffzusammensetzungen (bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) um „Profile“ für SOFC GESAMT zu erhalten

4.2.2 Simulationsmodell: KATHODENSTRÖMUNG

Analog zur Anodenseite wurde das Strömungsmodell der Kathodenseite bzw. der Luftseite in CATIA erstellt. Auch hier diffundiert das Gas (Luft) in die poröse Schicht (Kathode) und muss somit im 3D-Modell integriert werden.

In Abbildung 4-6 ist der Luftstrom im Simulationsmodell Kathodenströmung schematisch dargestellt, die Pfeile weisen wiederum auf den Strömungsverlauf hin. Die Kathodenschicht befindet sich unterhalb der dargestellten Strömungskanäle und ist somit in der Grafik nicht ersichtlich.

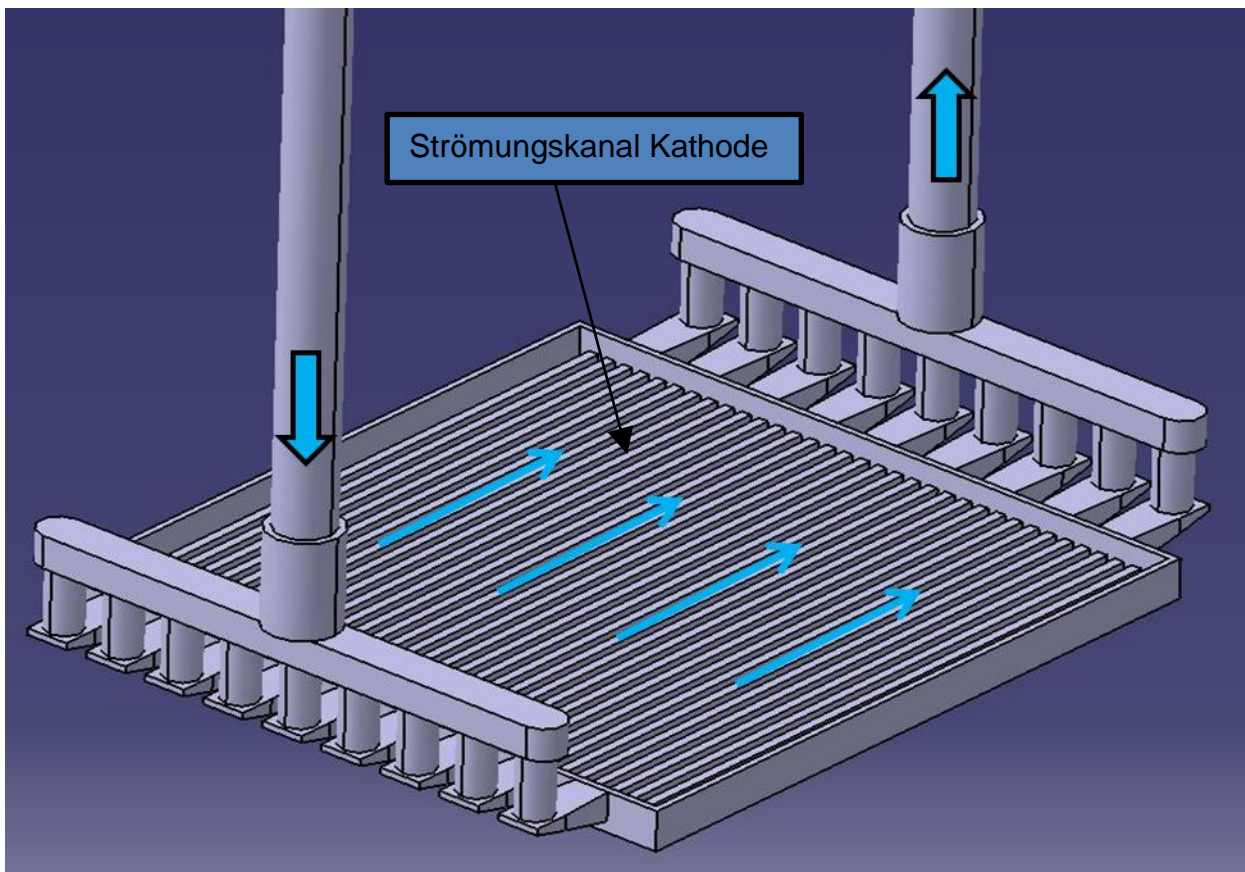


Abbildung 4-6: Luftstrom im Modell KATHODENSTRÖMUNG

Anwendung Simulation KATHODENSTRÖMUNG:

- Strömungssimulation der Luft (bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) um „Profile“ für SOFC GESAMT zu erhalten

4.2.3 Simulationsmodell: SOFC GESAMT

Da für die Simulation der gesamten BZ sowohl Anodenseite als auch Kathodenseite benötigt werden, mussten die Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und KATHODENSTRÖMUNG in einem neuen Modell zusammengeführt werden. In Abbildung 4-7 sind die Anodenseite und Kathodenseite zusammengefügt dargestellt. In diesem Bild nicht ersichtlich, sind sowohl Anode als auch Kathode in der CAD-Zeichnung enthalten.

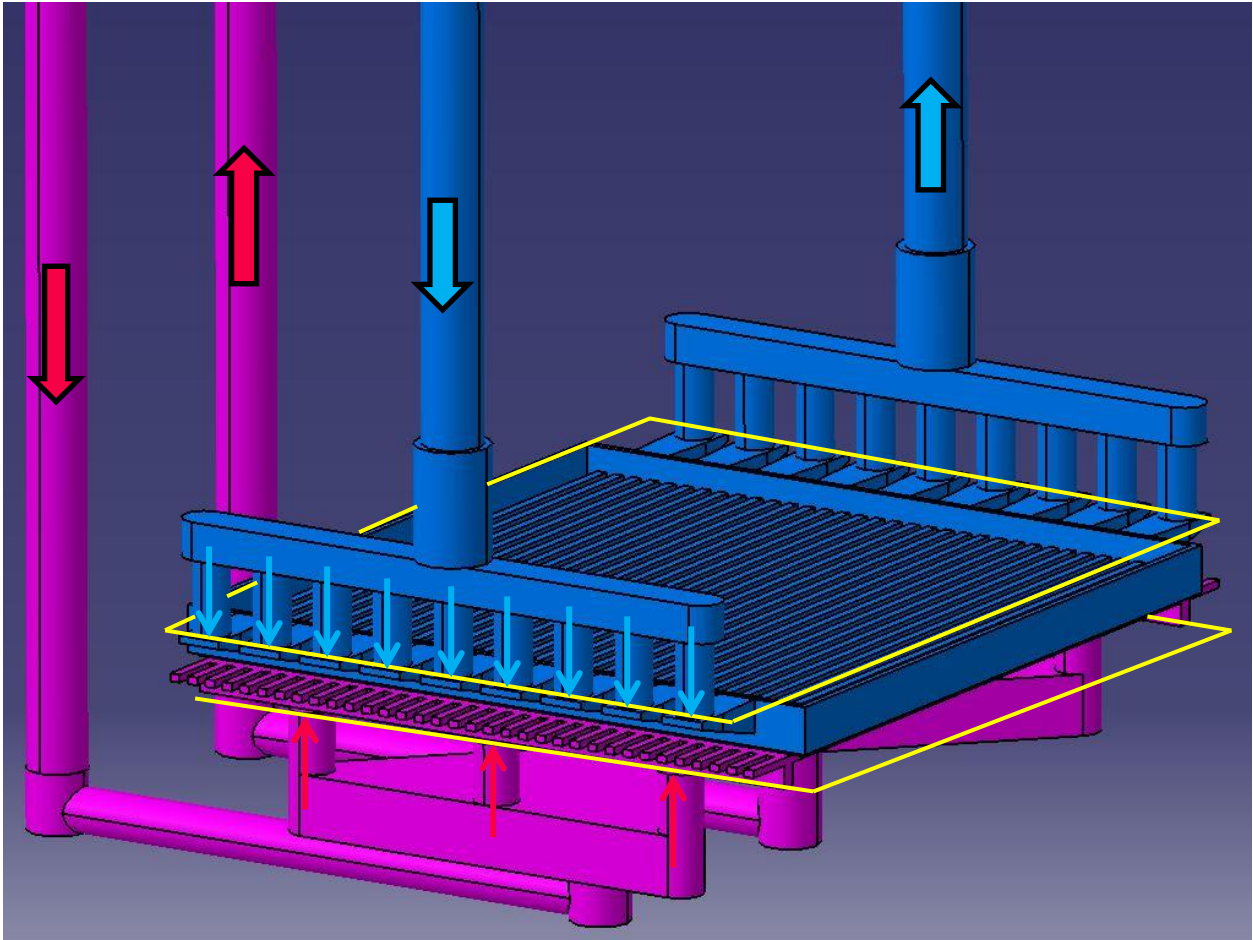


Abbildung 4-7: Zusammenbau SOFC in CATIA V5

Der Elektrolyt wird durch das später beschriebene „SOFC with Unresolved Electrolyte“ Modell in ANSYS FLUENT berechnet und musste somit nicht 3-dimensional dargestellt werden. Das heißt, dass Anode und Kathode im 3D-Modell nur durch eine unendlich dünne Wand (Ebene) getrennt sind.

Dieses Modell wurde aufgrund der hohen Zellenanzahl des anschließend generierten Netzgitters jedoch vereinfacht:

Die in Abbildung 4-7 gelb eingezeichneten Ebenen bilden die Schnittebenen für das vereinfachte Simulationsmodell SOFC GESAMT (Abbildung 4-8).

Die Einlassströmung des Simulationsmodelles SOFC GESAMT durch Brennstoff bzw. Luft wurden in separaten Simulationen der beiden Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und KATHODENSTRÖMUNG berechnet. An den Schnittstellen (gelbe Ebenen in Abbildung 4-7) wurde mithilfe eines „PROFILE“ (Funktion in ANSYS FLUENT) das Geschwindigkeitsprofil (und somit die Eintritts-Randbedingungen) in SOFC GESAMT übertragen. Diese „Profiles“ werden in Abbildung 4-8 schematisch durch die roten und blauen Pfeile dargestellt.

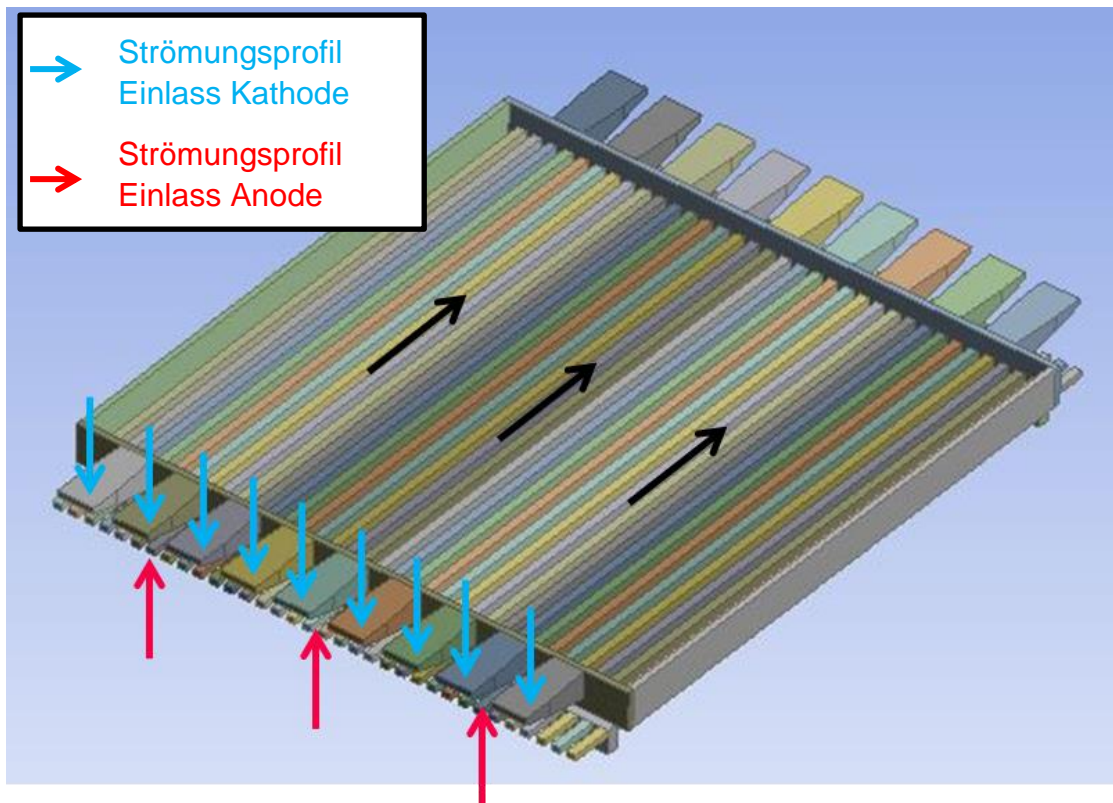


Abbildung 4-8: Simulationsmodell SOFC GESAMT

Anwendungen SOFC GESAMT:

- Anwendung des „SOFC with unresolved electrolyte“ Moduls in ANSYS FLUENT
- Validierung des Elektrochemiebetriebes mit Brennstoff $v_{H_2} = 0,45$
- Berechnung SOFC mit Brennstoff Dieselreformat für verschiedene Stromdichten i

Die Geometrie der CAD-Modelle wurde im Vergleich zu der Geometrie am Laborprüfstand in manchen Bereichen vereinfacht. Diese Vereinfachungen erfolgten jedoch in strömungstechnisch nicht relevanten Zonen. Der Grund für diese Vereinfachungen liegt in der (im nächsten Kapitel beschriebenen) Netzgittererstellung und die damit verbundene Qualität der Einzelzellen.

4.3 Netzgittererstellung

Wie eingangs erwähnt, wurden die Simulationsmodelle zunächst als STEP-File gespeichert und in ANSYS DESIGN MODELER importiert. Dort wurden die 3D-Modelle in einzelne Volumenkörper „Bodies“ unterteilt und später in einem „Part“ zusammengefasst. Das Zusammenfassen dieser „Bodies“ zu einem „Part“ ist Bedingung um bei der Netzgittererstellung in ANSYS MESHING ein „konformes Netzgitter“ zu erhalten.

In Tabelle 3 sind die Netzgittereigenschaften der Netzgitter, welche in der Simulation verwendet wurden, der jeweiligen Simulationsmodelle angeführt.

Tabelle 3: Netzgittereigenschaften der Simulationsmodelle

	Anodenseite	Kathodenseite	SOFC Gesamt
Zellenanzahl	ca. 400 000	ca. 700 000	ca. 614 000
Max. Skewness	0,89	0,93	0,75
Max. Aspekt Ratio	29	75 (Kathode)	50
Zellenart	Hex, Tet, Pyr	Hex, Tet, Pyr	Hex, Tet, Pyr

Wobei: Hex ...Hexaeder
 Tet ...Tetraeder
 Pyr ...Pyramide

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, wurde die Geometrie der Fluidströmung teilweise vereinfacht. Dies diente hauptsächlich dazu, keine zu spitzen Winkel in der Zellgeometrie und somit Zellen mit zu hoher „Skewness“ zu erhalten.

Abbildung 4-9 zeigt eine Schnittdarstellung (Schnittebene in gelb dargestellt) des Netzgitters für das Simulationsmodell ANODENSTRÖMUNG. Die einzelnen Netzgitterelemente sind im Schnitt als Volumenkörper dargestellt. Die Strömungskanäle und die Anode bestehen hauptsächlich aus Hexaeder-Elementen.

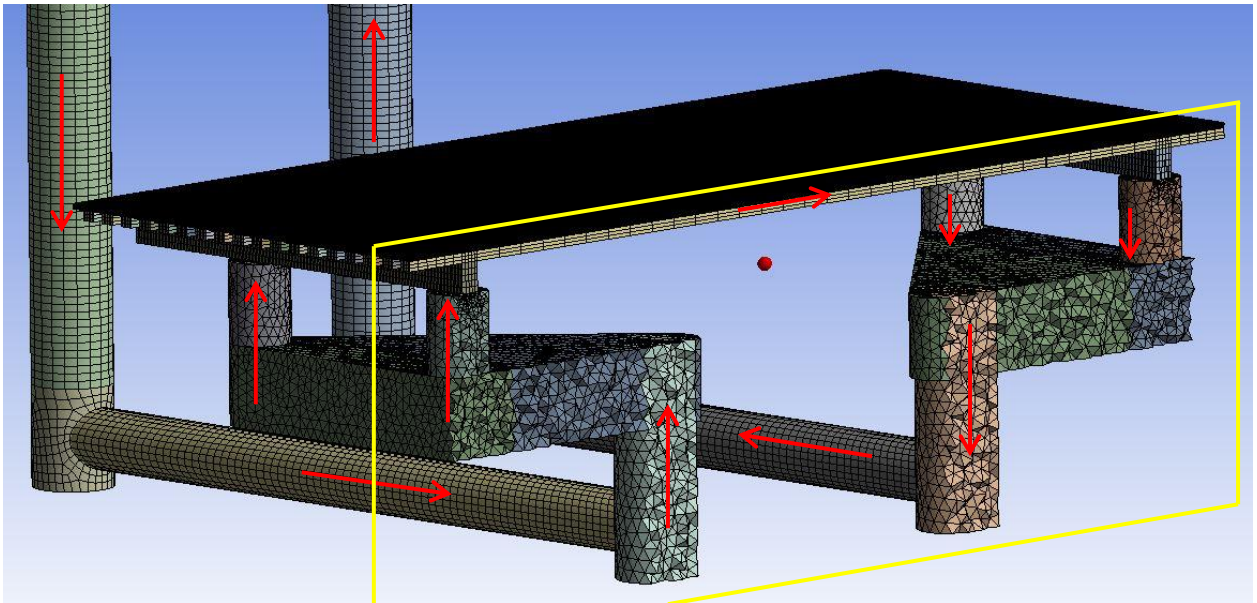


Abbildung 4-9: Schnitt durch Netzgitter: Anodenströmung

Die in Tabelle 3 gezeigte hohe Aspect Ratio (75) des Netzgitters des Sim.-Modelles KATHODENSTRÖMUNG ist auf die dünne Kathodenschicht, die $30\mu\text{m}$ beträgt, zurückzuführen. Da in diesem Netzgitter nur die Luftströmung berechnet wird um das erforderliche „Profil“ für das Sim.-Modell SOFC GESAMT zu erhalten, kann diese Vereinfachung gemacht werden.

Dies gilt jedoch nicht für das Simulationsmodell SOFC GESAMT, da hier an der Kathode elektrochemische Reaktionen stattfinden. Deshalb musste die Aspect Ratio für dieses Netzgitter auf den Wert 50 gesenkt werden.

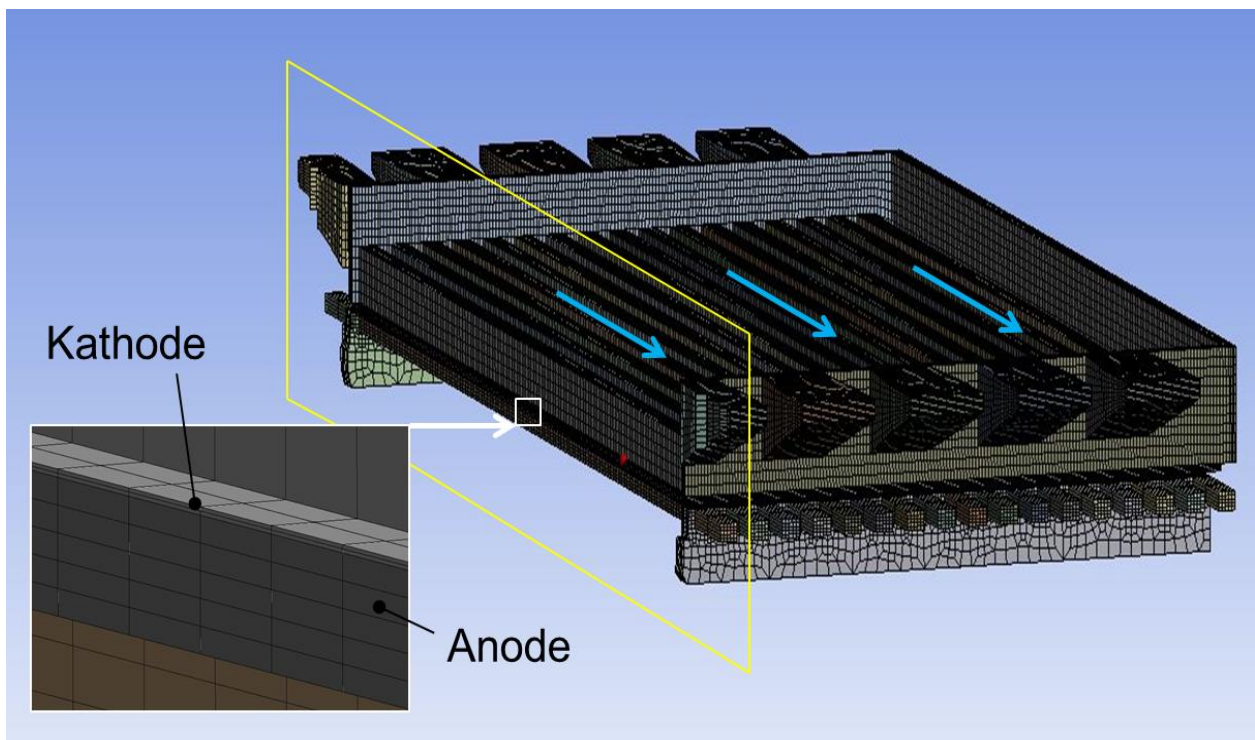


Abbildung 4-10: Schnittdarstellung Netzgitter SOFC GESAMT

In Abbildung 4-10 ist das Netzgitter des Simulationsmodelles SOFC GESAMT als Schnitt durch die eingezeichnete gelbe Ebene dargestellt. In der Detailansicht sind Anode und Kathode dargestellt.

4.4 Simulationseinstellungen und Randbedingungen

4.4.1 Allgemeine Einstellungen

Sowohl die Simulation, als auch die Messungen am Prüfstand wurden für den stationären Betrieb der BZ durchgeführt.

Alle Simulationen wurden mit dem druckbasierten Solver PBS (engl. Pressure Based Solver) durchgeführt. Sowohl der Brennstoff (Anodenseite) als auch die Luft (Kathodenseite) wurden als ideales Gas berechnet, die Strömungen wurden inkompressibel und laminar definiert. In Kapitel 3.2.5 wurde gezeigt, dass es sich um laminare Strömungen handelt.

Auf der Anodenseite (Brennstoffzufuhr) ist der Durchfluss, unabhängig von der Brennstoffzusammensetzung, immer: $\dot{V}_{BS} = 2,4 \frac{l}{min}$ im Normzustand ($t = 20^\circ C, p = 1.013 bar$). Kathodenseitig beträgt der Volumenstrom stets $\dot{V}_L = 4 \frac{l}{min}$ im Normzustand. Alle Simulationen wurden bei einer Betriebstemperatur von $t_B = 800^\circ C$ durchgeführt. Dies wurde in den Experimenten am Prüfstand festgelegt.

Der Massenstrom der jeweiligen Gaszusammensetzung, welche in das System gespeist wurde, musste zunächst in EES berechnet werden. Die Zusammensetzung wurde jeweils als ideales Gasgemisch betrachtet:

Die Formel zur Berechnung der Dichte dieses idealen Gasgemisches lautet (ohne Herleitung):

$\rho_{gem} = \frac{p}{R_m T} \sum v_i M_i$	(4-1)
---	-------

Die Stoffwerte können direkt aus der EES-Datenbank bezogen werden, der Massenstrom ergibt sich aus:

$\dot{m} = \dot{V} \rho_{gem}$	(4-2)
--------------------------------	-------

Abbildung 4-11 zeigt die Berechnung eines dieser Brennstoffgemische in EES.

4 SIMULATION



Abbildung 4-11: Massenstromberechnung für Dieselreformate in EES

Da die Werte für die spezifische Wärmekapazität c_p (bei konstantem Druck), die Wärmeleitkoeffizienten k und die Viskosität μ von der Temperatur abhängig sind, wurden diese über den vorhandenen Temperaturbereich in EES berechnet und in ANSYS FLUENT übertragen:

Die thermodynamischen Stoffdaten wurden mithilfe der in EES hinterlegten Datenbank für den vorhandenen Temperaturbereich ermittelt und als Polynom 6-ter Ordnung angenähert. Dieses Polynom wurde anschließend in ANSYS FLUENT eingefügt.

Abbildung 4-12 zeigt ein Näherungspolynom („Curve Fit“) am Beispiel des Wärmeleitkoeffizienten k in EES.

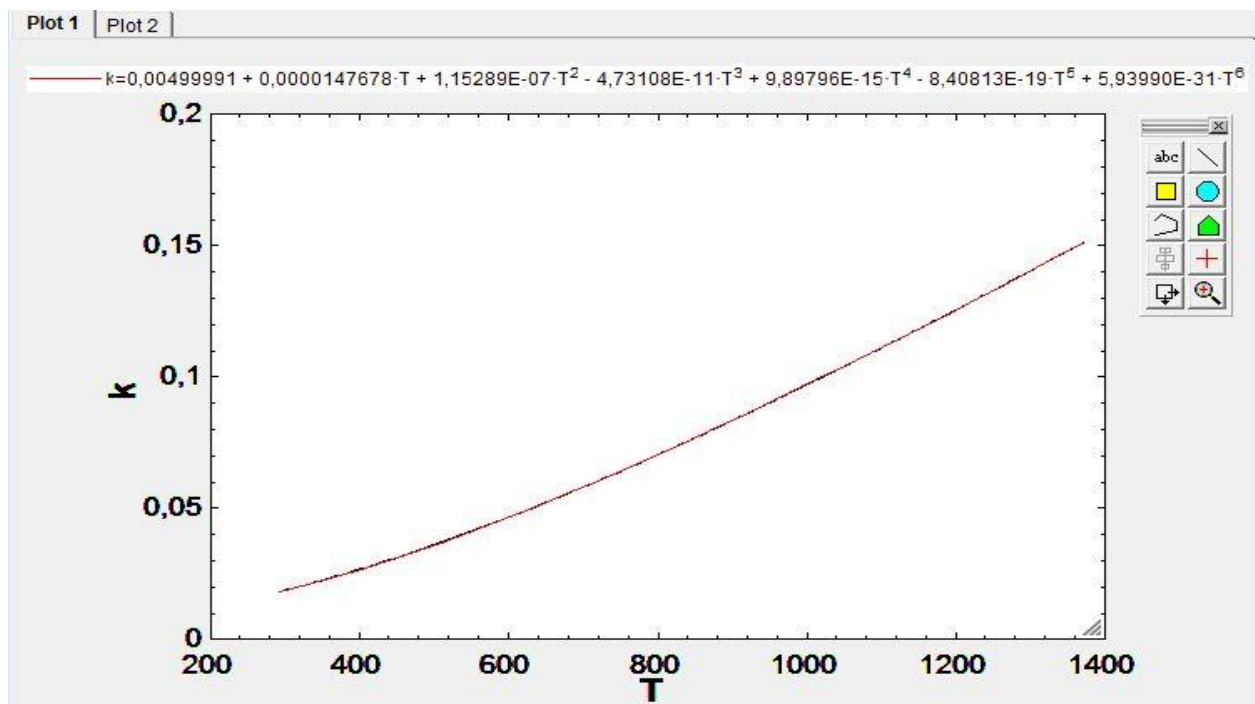


Abbildung 4-12: Polynom für den Wärmeleitkoeffizienten k (Curve Fit) für Wasserdampf

In ANSYS FLUENT ist für c_p bereits ein Polynom für die Temperaturabhängigkeit enthalten, somit muss dieses Polynom nicht explizit berechnet werden. Für k und μ wurden diese Polynome jedoch für alle im Gasgemisch enthaltenen Spezies erstellt.

4.4.2 Reformierungsmodelle in der Anode

Damit in den Simulationsmodellen CH_4 umgesetzt werden kann, mussten MSR- und WGSR-Reaktion in der porösen Anode modelliert werden. Dazu wurden fünf verschiedene, aus der Literatur entnommene, Ansätze (Variante 1 bis 5) gewählt und zunächst in einer Literaturstudie untereinander verglichen. Folgende Ansätze wurden als Reformierungsmodelle verwendet:

4.4.2.a.1 Variante 1: nach Vakouftsi et al. [13]

Die Reaktionsrate wurde in diesem Ansatz nach dem Ansatz von Gleichung (3-26) definiert. Sowohl Hin- als auch Rückreaktion wurde mit der Arrheniusgleichung realisiert.

Folgende Werte wurden in ANSYS FLUENT für das Reformierungsmodell verwendet:

Tabelle 4: Einstellungen für Variante 1 in ANSYS FLUENT

	MSR	WGSR
Arrheniusfaktor	$1.91 \cdot 10^8 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	$1199 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
Arrheniusfaktor Rückreakt.	$1.10 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	$1119 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
Aktivierungsenergie	$2.25 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$	$1.04 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
Aktivierungsenergie Rückr.	$1.93 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$	$1.0410^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
Temperaturerponent	2	2
Temperaturerponent Rückr.	4	2

Als Beispiel für die Reaktionsrate wird nun nach Vakouftsi et. al. [13] die Hin- und Rückreaktion für MSR wie folgt beschrieben:

$r_{MSR} = 1.91 \cdot 10^8 T^2 e^{\frac{-27068}{T}} p_{CH_4} p_{H_2O} - 1.1 \cdot 10^{-7} T^4 e^{\frac{-232}{T}} p_{H_2}^3 p_{CO}$	(4-3)
--	-------

Hier ein Beispiel für die Realisierung der MSR Reaktion der Variante 1 in ANSYS FLUENT:

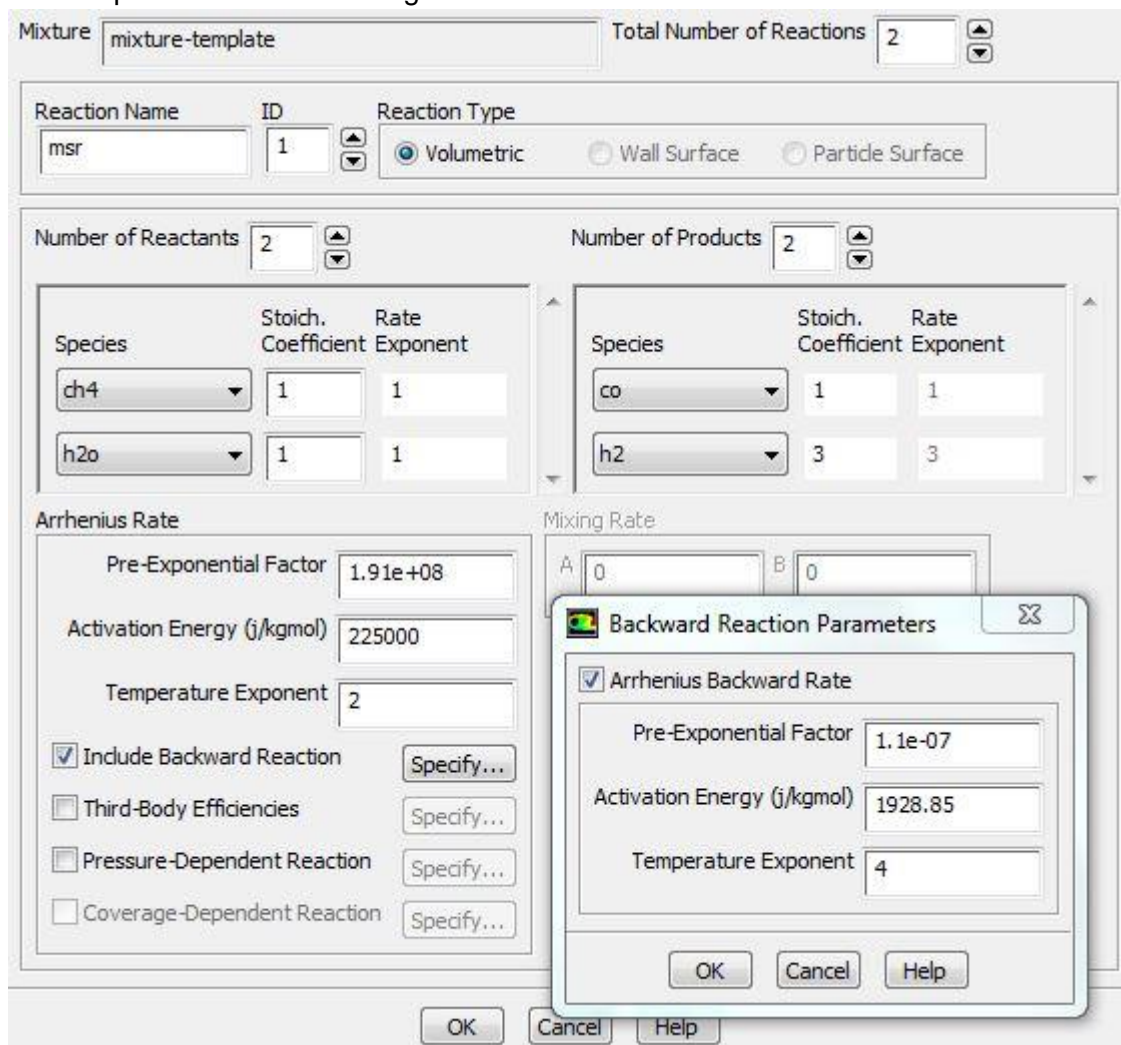


Abbildung 4-13: Reformierung (MSR) Variante 1 in ANSYS FLUENT

Die stöchiometrischen Koeffizienten ergeben sich aus den Reaktionsgleichungen für MSR und WGS, die Reaktionsordnungen (Rate Exponent) sind für die Edukte gleich 1 (werden als Elementarreaktionen betrachtet). Wird die Option der Rückreaktion in ANSYS FLUENT aktiviert, so werden die Reaktionsordnungen der Produkte gleich den stöchiometrischen Koeffizienten des Reaktionsproduktes gesetzt.

Reaktionsordnungen sind für Elementarreaktionen immer gleich 1, das heißt dass hier die Bruttoreaktionen wie Elementarreaktionen behandelt werden und somit keine Zwischenprodukte gebildet werden. An dieser Stelle wird auf das Skriptum für Höhere Thermodynamik verwiesen, wo genauer auf Brutto- bzw. Elementarreaktionen eingegangen wird.

4.4.2.a.2 Variante 2 nach Hecht et al. [14]

Diese Variante des Reformierungsmodelles wird als heterogene Katalyse modelliert. Dazu wurde ein „chemkin-file“, welches aus 42 Elementarreaktionen besteht, in ANSYS FLUENT importiert. Diese Elementarreaktionen laufen im Gegensatz zu Variante 1 nur in eine Richtung (keine Rückreaktion) ab.

Da bei diesem Reformierungsmodell nach einer Simulationsdauer von mehr als 10 Tagen noch keine Konvergenz erreicht wurde, wird an dieser Stelle nicht weiter auf dieses Modell eingegangen.

4.4.2.a.3 Variante 3 nach Lehnert et al. [15]

Ähnlich wie in Variante 1 wurden auch hier die Bruttoreaktionen von MSR- und WGSR-Reaktion als Elementarreaktionen definiert und in ANSYS FLUENT die Rückreaktion, jedoch ohne Arrheniusansatz, aktiviert. Die Reaktionsraten wurden in Form von Gleichung (3-25), also ohne Temperaturexponenten, definiert.

Die in ANSYS FLUENT verwendeten Werte sind:

Tabelle 5: Einstellungen für Variante 3 in ANSYS FLUENT

	MSR	WGSR
Arrheniusfaktor	$1,38 \cdot 10^{12} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	$1,17 \cdot 10^7 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
Aktivierungsenergie	$2,44 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$	$1,22 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
Reaktionsordnungen	1	1
Rückreaktion	JA	JA

Dieses Reformierungsmodell zeigte in der Literaturstudie keine Umsetzung von CH_4 bzw. CO und somit waren die Gaszusammensetzung am Eintritt bzw. Austritt der Anodenseite ident. Aus diesem Grund wurde dieses Modell bei den späteren Simulationen mit Brennstoff Dieselreformat nicht berücksichtigt.

4.4.2.a.4 Variante 4 nach Hou und Hughes [16]

In diesem Fall wurde die Rückreaktion sowohl bei der MSR- als auch bei der WGSR-Reaktion, wie in Variante 3, nicht durch einen Arrheniusansatz simuliert. Die Formulierung der Reaktionsrate erfolgt ohne Temperaturexponenten, wie in Gleichung (3-25) beschrieben. Die in ANSYS FLUENT verwendeten Werte für dieses Rechenmodell sind: [17]

Tabelle 6: Einstellungen für Variante 4 in ANSYS FLUENT

Variante 4	MSR	WGSR
Arrheniusfaktor	$1,49 \cdot 10^{17} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	$1,16 \cdot 10^5 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
Aktivierungsenergie	$2,21 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$	$2,56 \cdot 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
Reaktionsordnungen	1	1
Rückreaktion	JA	JA

4.4.2.a.5 Variante 5: Ahmed und Foger Anode A + Lehnert et al. nach [17]

In dieser Reformierungsvariante wurde für MSR-Reaktion nach Ahmed und Foger die Methode ANODE A [18] und für die WGSR-Reaktion nach Lehnert et al. [15] verwendet. Die Kombination dieser Reaktionen sind aus Schluckner et al. [17] entnommen worden. Die in ANSYS FLUENT verwendeten Werte sind:

Tabelle 7: Einstellungen für Variante 5 in ANSYS FLUENT

Variante 5	MSR	WGSR
Arrheniusfaktor	$2,55 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	$1,16 \cdot 10^7 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
Aktivierungsenergie	$9,51 \cdot 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$	$1,22 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
Reaktionsordnung CH_4	0,85	--
Reaktionsordnung H_2O	-0,35	1
Reaktionsordnung CO	--	1
Rückreaktion	JA	JA

Die weiteren Einstellungen in Bezug auf das Spezies-Transport-Modell sind in Abbildung 4-14 dargestellt:

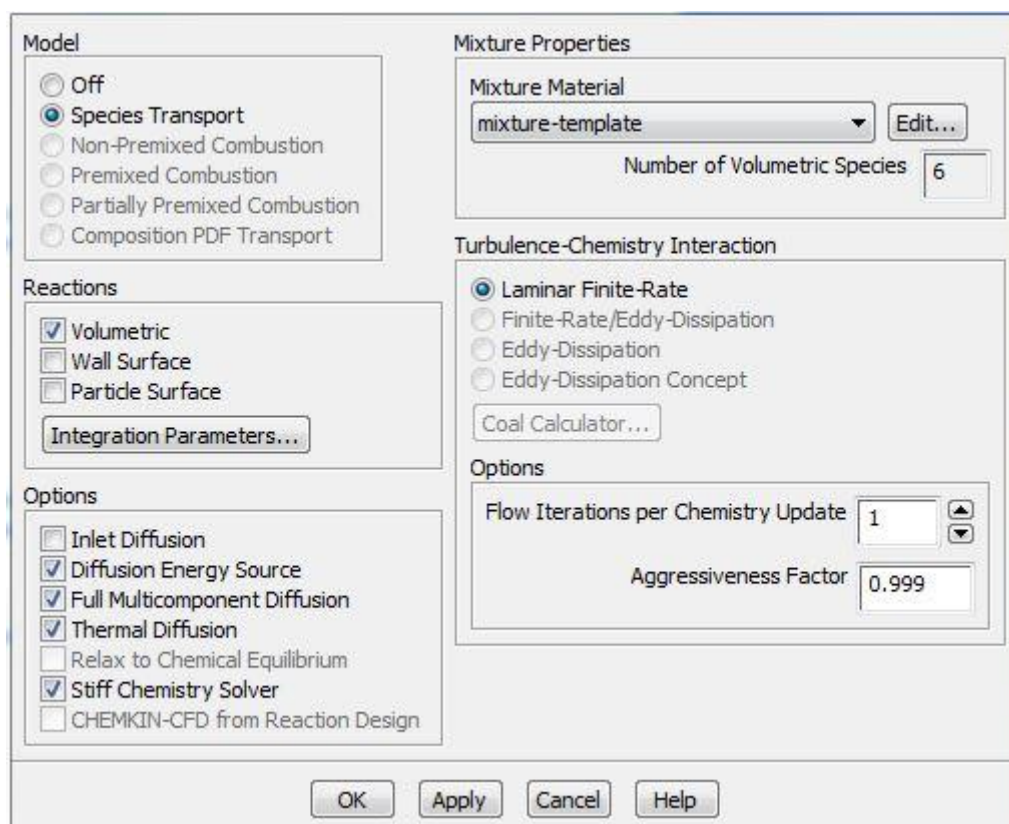


Abbildung 4-14: Einstellungen Spezies-Modell in ANSYS FLUENT

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde für mehr als 2 Spezies die sogenannte „Full Multikomponent Diffusion“ in ANSYS FLUENT gewählt. Der „Stiff Chemistry Solver“ ermöglicht die Modellierung von festen (steifen) laminaren Flammen.

4.4.3 Simulationseinstellungen für Elektrochemie-Modell

Es werden nun die Einstellungen für das Elektrochemiemodell in ANSYS FLUENT erläutert. Wie zuvor erwähnt ermöglicht das „SOFC Fuel Cell Module“ Add-On die Implementierung der elektrochemischen Vorgänge in der BZ. Dieses Add-On kann nur in Verbindung mit dem Simulationsmodell SOFC GESAMT verwendet werden, da nur dieses Kathoden- und Anodenseite vereint. Am Eintritt der Anodenseite wird der Brennstoff zugeführt, am Eintritt der Kathodenseite Luft.

Die in ANSYS FLUENT verwendeten Werte für das Elektrochemie-Modell sind:

Tabelle 8: Elektrochemische Einstellungen in ANSYS FLUENT

Austausch-Stromdichte Anode	$10750 \frac{A}{m^2}$
Austausch-Stromdichte Kathode	$512 \frac{A}{m^2}$
Konzentrationsexponenten (O_2 , H_2 , H_2O)	0,5
Butler-Volmer Transferkoeffizienten	0,5
Elektrolytdicke	$1 \cdot 10^{-5} m$
Elektrolyt Widerstand	$0,1 \Omega m$
Gewundenheit der porösen Zonen (Tortosity)	3
Leitfähigkeit Anode (Material: Nickel)	$3,33 \cdot 10^5 \frac{1}{\Omega m}$
Leitfähigkeit Kathode (Material: LSCF)	$7937 \frac{1}{\Omega m}$
Kontaktwiderstand Stromabnehmer Anode	$1 \cdot 10^{-7} \Omega m^2$
Kontaktwiderstand Stromabnehmer Kathode	$1 \cdot 10^{-8} \Omega m^2$

Mit diesen Einstellungen wurden eine Vielzahl an Simulationen für verschiedene Stromdichten $i \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$ durchgeführt und später mit den Messwerten des Prüfstandversuches verglichen.

4.4.4 Weitere Simulationseinstellungen in ANSYS FLUENT

4.4.4.a.1 Cell Zone Conditions

In den porösen Zonen (Anode und Kathode) wurde die Option „Porous Zone“ gewählt. Da im Finiten-Volumen-Ansatz die porösen Schichten nicht real diskretisiert werden können, wird diesen Schichten ein gewisser Druckverlust zugeschrieben. Die sogenannte Porosität ist wie folgt definiert: $Porosity = \frac{V_{fest}}{V_{gasförmig}}$

Sie beschreibt den Anteil der Festkörper in der porösen Schicht in Bezug auf das gasförmige Restvolumen der porösen Schicht. Die in ANSYS FLUENT verwendeten Werte für den viskosen Widerstand für x-, y- und z-Richtung beträgt: $Viscous Resistance = 1 \cdot 10^{13} \frac{1}{m^2}$

Der für die Porosität verwendete Wert beträgt: $Porosity = 0,3$

Um MSR- und WGS- Reaktion auf der Anode zu ermöglichen wurde die Option „Reactions“ für diese „Cell Zones“ ausgewählt. Die Option „Surface-to-Volume Ratio“ wurde (laut Voreinstellungen) gleich 0 beibehalten, da es sich (mit Ausnahme von Variante 2) bei den Reformierungsmodellen um Volumen-Reaktionen handelt.

Ist das SOFC-Modul in ANSYS FLUENT aktiviert, so müssen die Quellen/Senken auf Anoden und Kathodenseite berücksichtigt werden. Deshalb wurde die Option „Source Terms“ ausgewählt. In dem gleichnamigen Reiter wurden Masse, Energie und Spezies (abhängig von Kathoden-/Anodenseite bzw. Brennstoffzusammensetzung) ausgewählt. Für jede Quelle/Senke muss die Einstellung „udf source::sofc“ ausgewählt werden, welche zur Auswahl steht sobald das SOFC-Modul aktiviert ist. Für weitere Einstellungen bezüglich SOFC-Modul wird auf ANSYS FLUENT Fuel Cell Modules Manual [10] verwiesen.

4.4.4.a.2 Boundary Conditions (Randbedingungen)

Wie zuvor erwähnt, wurden die Massenströme der jeweiligen idealen Gasgemische in EES für den Einlass der Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und KATHODENSTRÖMUNG berechnet. Die für das Simulationsmodell SOFC GESAMT benötigten Randbedingung am

Einlass werden aus den „Profiles“ bezogen. Am Auslass wurde für alle Simulationsmodelle Umgebungsdruck und eine Temperatur von 800°C gewählt. Alle Wände der Modelle wurden mit der Betriebstemperatur von 800°C beaufschlagt, mit Ausnahme der Wände von Kathode und Anode, welche als Adiabat (kein Wärmeaustausch über diese Wände) definiert wurden.

Wie im Reformierungsmodell zu Variante 1 bereits erwähnt, wurden die in EES berechneten Stoffdaten in ANSYS FLUENT übernommen. Wichtig bei der Auswahl der vorhandenen Spezies ist die Reihenfolge in der diese ausgewählt sind. Diese Reihenfolge ist in Abbildung 4-15 als „Selected Species“ dargestellt.

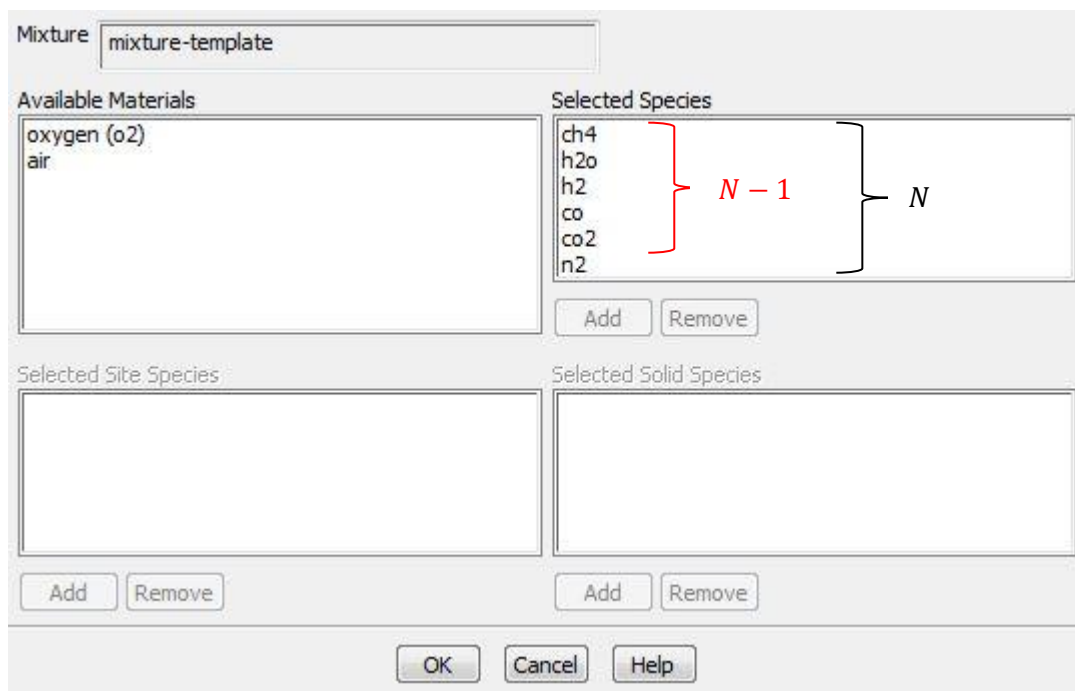


Abbildung 4-15: Auswahl der Stoffkomponenten (Spezies) in ANSYS FLUENT

Stickstoff sollte stets an letzter Stelle der gewählten Spezies stehen, da nur $N - 1$ Spezies-Transportgleichungen in ANSYS FLUENT gelöst werden. Die zuletzt gewählte Spezies (in diesem Fall n_2 ...Stickstoff) sollte entweder **inert**, oder die **Komponente mit dem größten Volumenanteil** des vorhandenen Gemisches sein.

4.4.4.a.3 Solvereinstellungen und Diskretisierungsverfahren

Der für die Simulationen verwendete Solver ist, wie zuvor erwähnt, ein PBS (engl. Pressure Based Solver). Folgende Einstellungen wurden für die jeweiligen Simulationen verwendet:

Tabelle 9: Einstellungen „Solution Methods“ in ANSYS FLUENT

Scheme	SIMPLE
Gradient	Least Squares Cell Based
Pressure	Standard
Momentum	Second Order Upwind
Species	Second Order Upwind
Energy	Second Order Upwind
Electric Potential (SOFC GESAMT)	Second Order Upwind

Alle „Second Order Upwind Schemes“ wurden zunächst als „First Order Upwind“ angerechnet und später bei fortschreitender Konvergenz umgestellt, um den numerischen Fehler zu minimieren.

Die Unterrelaxation-Faktoren wurden für die Simulationen wie folgt gewählt:

Tabelle 10: Einstellungen „Solution Controls“ in ANSYS FLUENT

Pressure	0,3
Density	1
Body Forces	1
Momentum	0,7
Species	$\geq 0,95$
Energy	$\geq 0,98$
Electric Potential	$\geq 0,95$

Zu Beginn der Simulation wurden die Werte für Spezies, Energie und elektr. Potential zunächst kleiner gewählt und mit fortlaufender Simulationsdauer schrittweise erhöht.

4.4.4.a.4 Konvergenzkriterium

Als Kriterium für Konvergenz wurden sowohl die Residuen, als auch Monitore für beispielsweise elektr. Potential (wenn vorhanden), Gaszusammensetzung am Anodenauslass, etc. betrachtet.

4.4.5 Literaturstudie: Interne Reformierung Anode

Für das Simulationsmodell ANODENSTRÖMUNG wurden die Reformierungsmodelle Variante 1 bis Variante 4 durchgeführt. Diese Ansätze wurden zur Demonstration mit den in der Literatur verfügbaren Daten simuliert und danach miteinander verglichen. Es handelt sich daher um einen relativen Vergleich der Reformierungsmodelle. Die Brennstoffzusammensetzungen für diese Simulationen wurden aus „Steam-to-Carbon Ratios“ $\left(\frac{S}{C} = \frac{v_{H_2O}}{v_{CH_4}} \text{ bzw. } \frac{v_{H_2O}}{v_{CO}}\right)$ bezogen. Diese S/C-Ratios beschreiben das Verhältnis aus Wasserdampf (v_{H_2O}) und Brennstoff (v_{CH_4} bzw. v_{CO}). Die Simulationen wurden mit folgenden S/C-Ratios durchgeführt: $\frac{S}{C} = [0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2]$

Wie zuvor erwähnt, ist die Simulationsdauer für Variante 2 zu hoch und wurde deshalb nicht für den Vergleich herangezogen.

Verglichen wurden die Simulationsergebnisse anhand der Brennstoffzusammensetzungen am Anodenauslass. Dies geschah für verschiedene Reformierungsmodelle mit gleichem S/C-Ratio. Abbildung 4-16 zeigt, dass die Brennstoffzusammensetzungen für die verschiedenen Reformierungsvarianten sehr unterschiedlich sind. Da Variante 3 keine Anzeichen (auch bei anderen S/C-Ratios) auf eine stattfindende Reaktion innerhalb der Anode aufweist, wurde diese nach Variante 2 ebenfalls vernachlässigt.

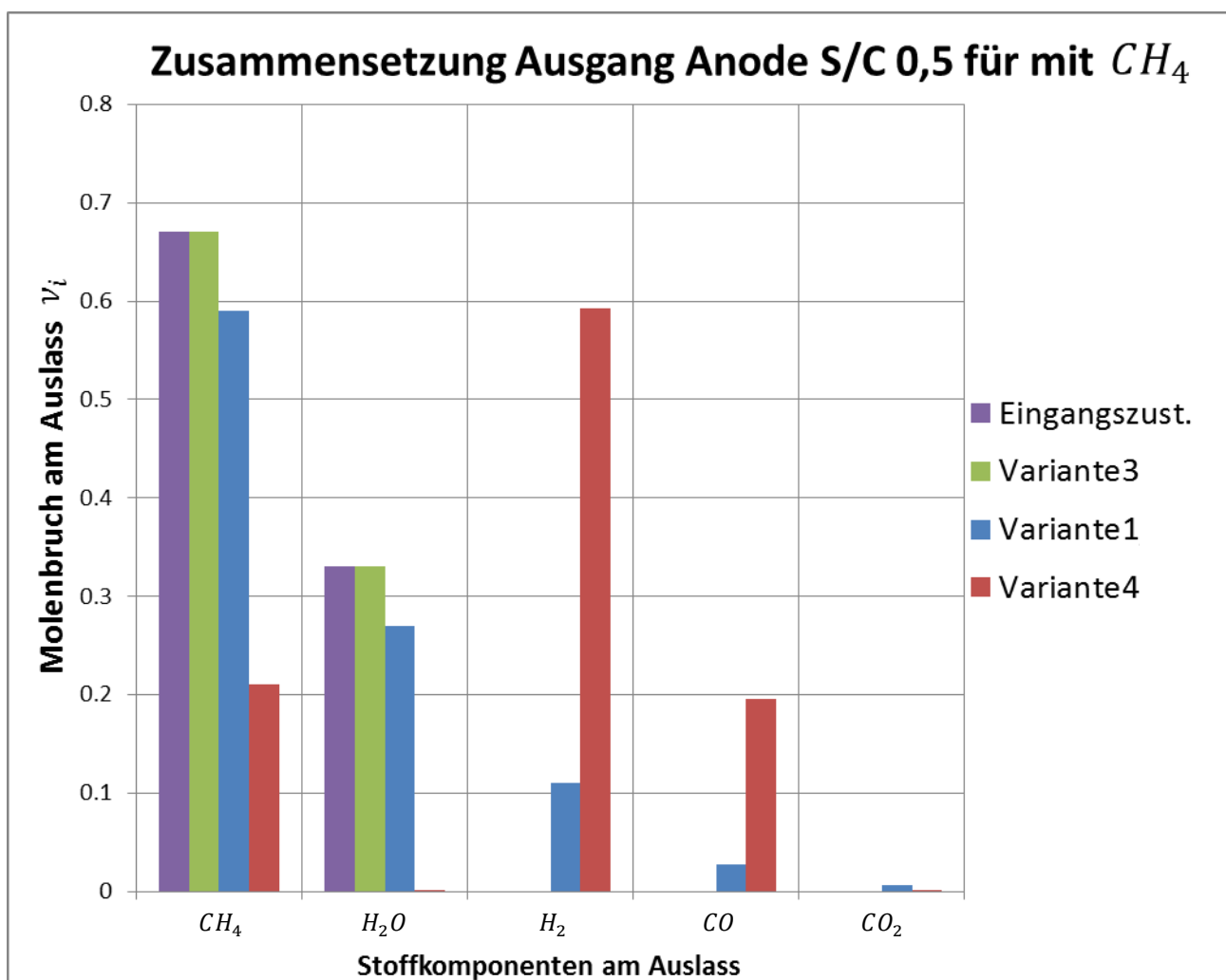


Abbildung 4-16: Vergleich der Ausgangszusammensetzung für Simulationsmodell: ANODENSTRÖMUNG

Variante 4 setzte am meisten CH_4 um, was auf ein gutes Ansprechen der MSR-Reaktion hindeutet. Da am Anodenauslass bei der Simulation mit Variante 4 jedoch fast kein CO_2 gebildet wurde, kann man darauf schließen, dass die WGSR-Reaktion nicht aktiv war. Bei der Simulation mit Variante 1 war die WGSR-Reaktion zwar aktiv, jedoch wurde hier nur wenig CO_2 gebildet. Dies kann jedoch auf die geringe Umsetzung von CH_4 in Variante 1 zurückgeführt werden. Auffällig ist, dass bei der Simulation mit Variante 4 der Wasserdampf (H_2O) vollkommen verbraucht wird. H_2O wird jedoch für den Ablauf beider Reformierungsreaktionen (MSR und WGSR) benötigt.

Abbildung 4-17 zeigt nun Variante 4 für S/C-Ratio von 2. Das heißt, es befindet sich wesentlich mehr H_2O in der Eingangszusammensetzung als bei S/C = 0,5.

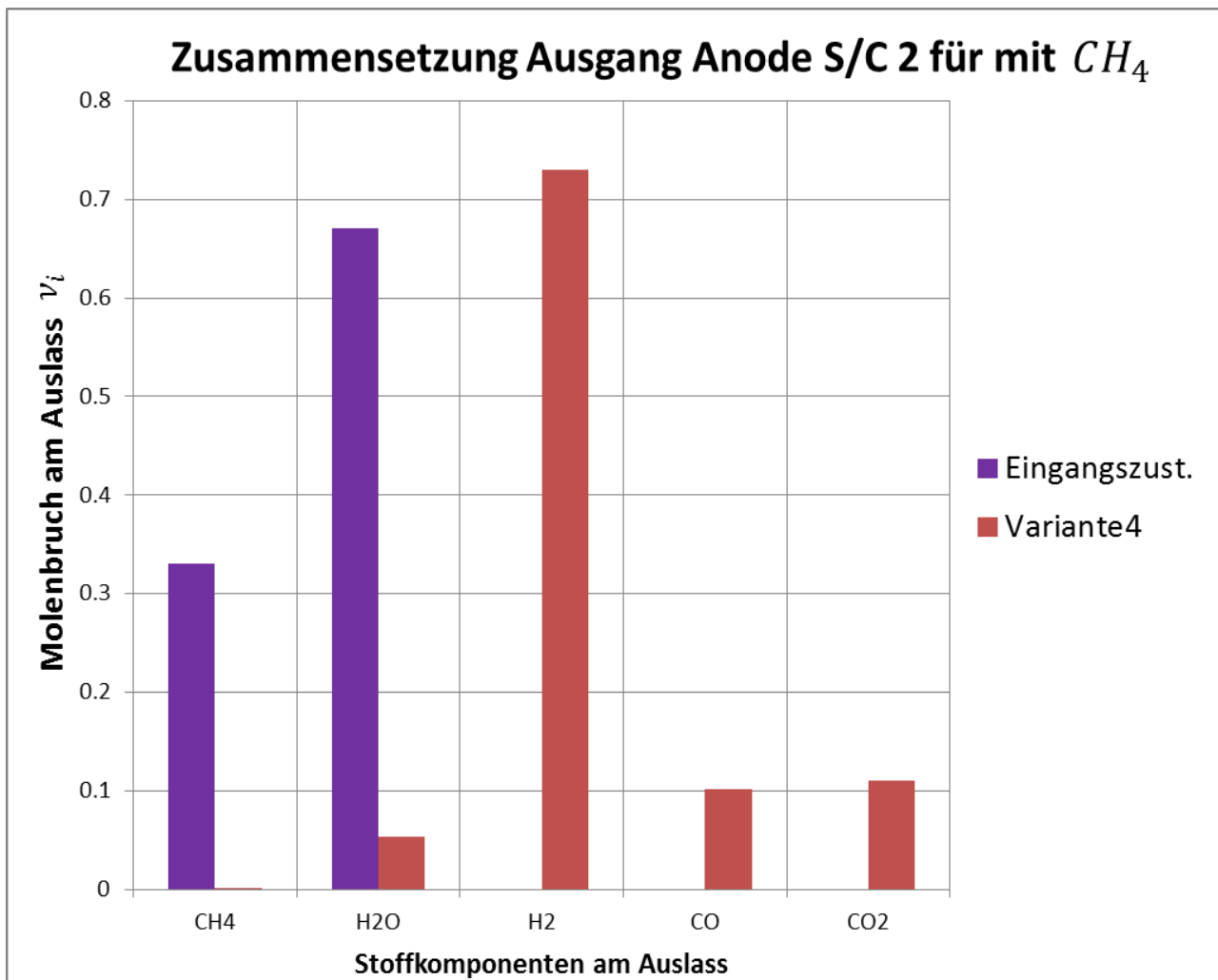


Abbildung 4-17: Ausgangszusammensetzung Variante 4 für S/C-Ratio gleich 2

Die MSR-Reaktion hat in diesem Fall den gesamten Anteil von CH_4 in der Anode umgesetzt. Da der Anteil an CO_2 ebenfalls größer ist, kann auf eine Aktivität der WGSR-Reaktion geschlossen werden.

Zusammenfassend kann für die Literaturstudie gesagt werden, dass die Reformierung in Variante 4 am effizientesten ist. Variante 1 setzt nur sehr geringe Teile des zugeführten Brennstoffes in MSR und WGSR um. Variante 5 wurde für die spätere Berechnung der SOFC mit Brennstoff Dieselreformat miteinbezogen, um diese mit Variante 4 vergleichen zu können.

4.4.6 Validierung des Elektrochemie-Modells

Zur Validierung des Elektrochemie-Modells wurde zunächst ein Versuch mit reinem Wasserstoff von $v_{H_2} = 0,45$ durchgeführt, also ohne interne Reformierung (MSR und WGS) von Kohlenwasserstoff in der Anode. Die Simulationen wurden in dem Sim.-Modell SOFC GESAMT durchgeführt. Wie in den anderen Simulationen wurde der Brennstoff mit $\dot{V}_{BS} = 2,4 \frac{l}{min}$ Anodenseitig, bzw. Luft mit $\dot{V}_L = 4 \frac{l}{min}$ auf der Kathodenseite jeweils bei Standardzustand zugeführt.

Die Simulationen wurden für die Stromdichten $i = [10; 200; 400; 470] \frac{mA}{cm^2}$ durchgeführt und mit Messergebnissen vom SOFC-Prüfstand verglichen: Abbildung 4-18

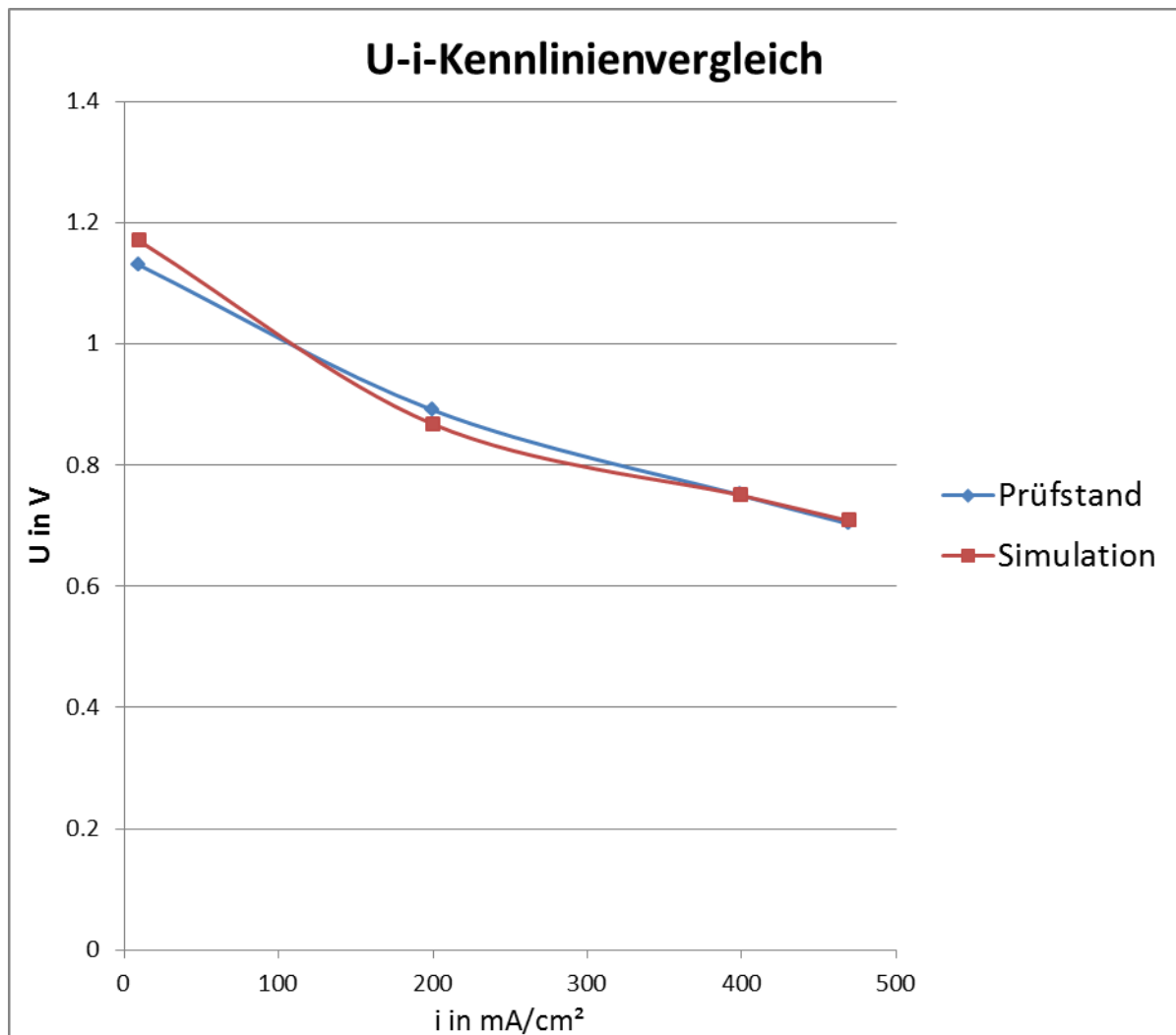


Abbildung 4-18: U-i-Kennlinien für Prüfstandsmessung und Simulation mit Brennstoff $v_{H_2} = 0,45$

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass bei einer Stromdichte von $i = 400 \frac{mA}{cm^2}$ der Spannungsunterschied zwischen Versuch und CFD-Simulation am geringsten ist. Bei der geringsten Stromdichte $i = 10 \frac{mA}{cm^2}$ ist der Unterschied hingegen am größten. Generell ist die Differenz der Werte zwischen Simulation und Messung, vor allem bei höheren Stromdichten, jedoch sehr gering, da auch die Messfehler der Prüfstandsmessung berücksichtigt werden müssen. Bei sehr kleinen Stromdichten ($i = 10 \frac{mA}{cm^2}$) ist die Spannung der Simulation höher als

bei der Messung am Prüfstand. Vergleicht man die beiden Spannungswerte für die Stromdichte $i = 200 \frac{mA}{cm^2}$, so ist dies umgekehrt.

Abbildung 4-19 zeigt den trockenen Wasserstoffanteil $v_{H_2, tr}$ am Auslass der Anodenseite.

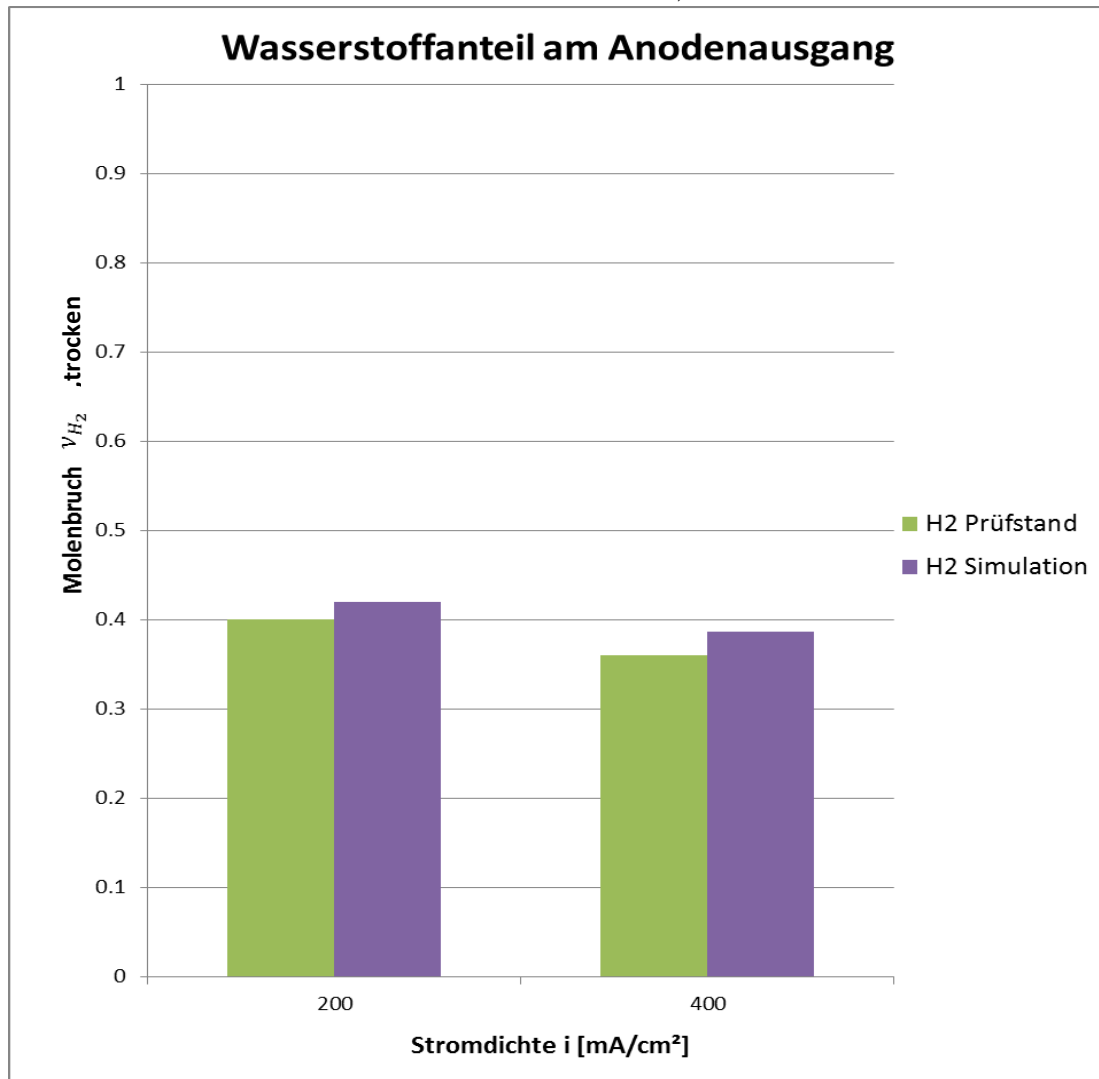


Abbildung 4-19: Trockengaszusammensetzung von Wasserstoff am Anodenauslass

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zur Messung am Prüfstand, bei der CFD-Simulation etwas weniger Brennstoff umgesetzt wird. Dies hat theoretisch Auswirkungen auf die Nernstspannung, da diese von $p_{H_2} = v_{H_2} \cdot p_0$ abhängig ist. Da die Gaszusammensetzung jedoch trocken gemessen wurde muss an dieser Stelle auf mögliche Messfehler am Prüfstand verwiesen werden. In der U-i-Kennlinie ist der Spannungsunterschied (Zellspannung) bei $i = 200 \frac{mA}{cm^2}$ größer, obwohl die Differenz von $v_{H_2, tr}$ geringer ist als bei $i = 400 \frac{mA}{cm^2}$.

4.4.6.a.1 Grafiken CFD-Post für Fall: $i = 470 \text{ mA/cm}^2$

Für den Fall $i = 470 \frac{mA}{cm^2}$ werden nun Grafiken erläutert, welche mit CFD-Post erstellt wurden:

Abbildung 4-20 zeigt die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff in den Anodenströmungskanälen bzw. der porösen Anode. Die Konzentration in den Strömungskanälen nimmt langsamer ab als in der darüber liegenden Anodenschicht. Dies ist

der Tatsache geschuldet, dass der Brennstoff zunächst in die Anode diffundieren muss. In der Anodenschicht wird der Wasserstoff umgesetzt und somit nimmt v_{H_2} ab, ehe der Wasserstoff bzw. Wasserdampf wieder in die Anodenkanäle eintritt.

Es ist ersichtlich, dass v_{H_2} an den Randzonen der BZ deutlich schneller abnimmt als in der Mitte.

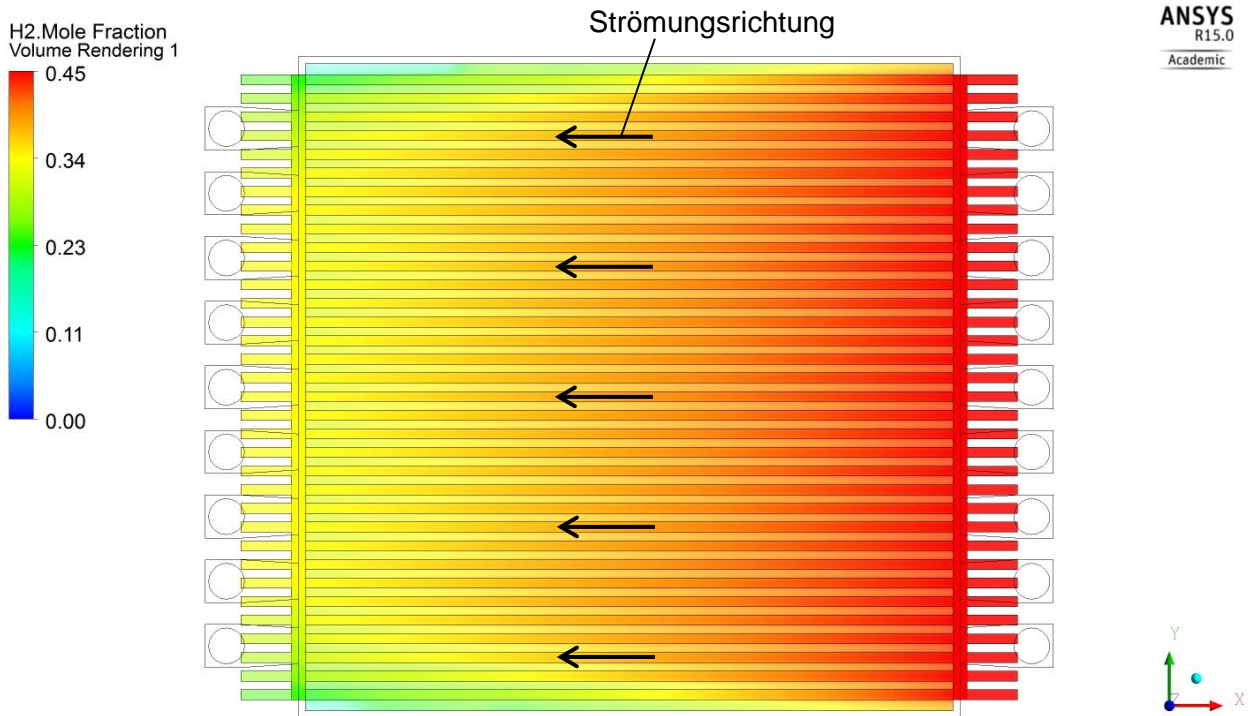


Abbildung 4-20: Verlauf von v_{H_2} auf der Anodenseite

Abbildung 4-21 zeigt nun die Wasserdampfbildung in der Anode bzw. den Verlauf des Wasserstoffes in den Strömungskanälen der Anode. Analog zu der Umsetzung von Wasserstoff ist auch hier die Bildung von Wasserdampf an den Randzonen der BZ höher als in der Mitte.

Der Grund dafür liegt in der höheren Stromdichte an den Randzonen, welche zu den Quell- bzw. Senkterme (Gleichung (3-80)) proportional ist.

Auf den Verlauf der Stromdichte in der Zelle wird in Kapitel 4.5.2 genauer eingegangen.

Anhand von diesen Abbildungen ist eine detaillierte Untersuchung der Abläufe in der Zelle möglich. In der Simulation ist im Gegensatz zur Messung eine lokale Auflösung der Simulationsergebnisse möglich. Bei der Messung wurden nur Eintritts- und Austrittszusammensetzung betrachtet, bzw. Spannungsmessungen durchgeführt. Aufgrund der guten Übereinstimmung von experimentellen Daten und CFD-Simulation (besonders der U-i-Kennlinie) können die Abläufe in der Zelle gezeigt werden.

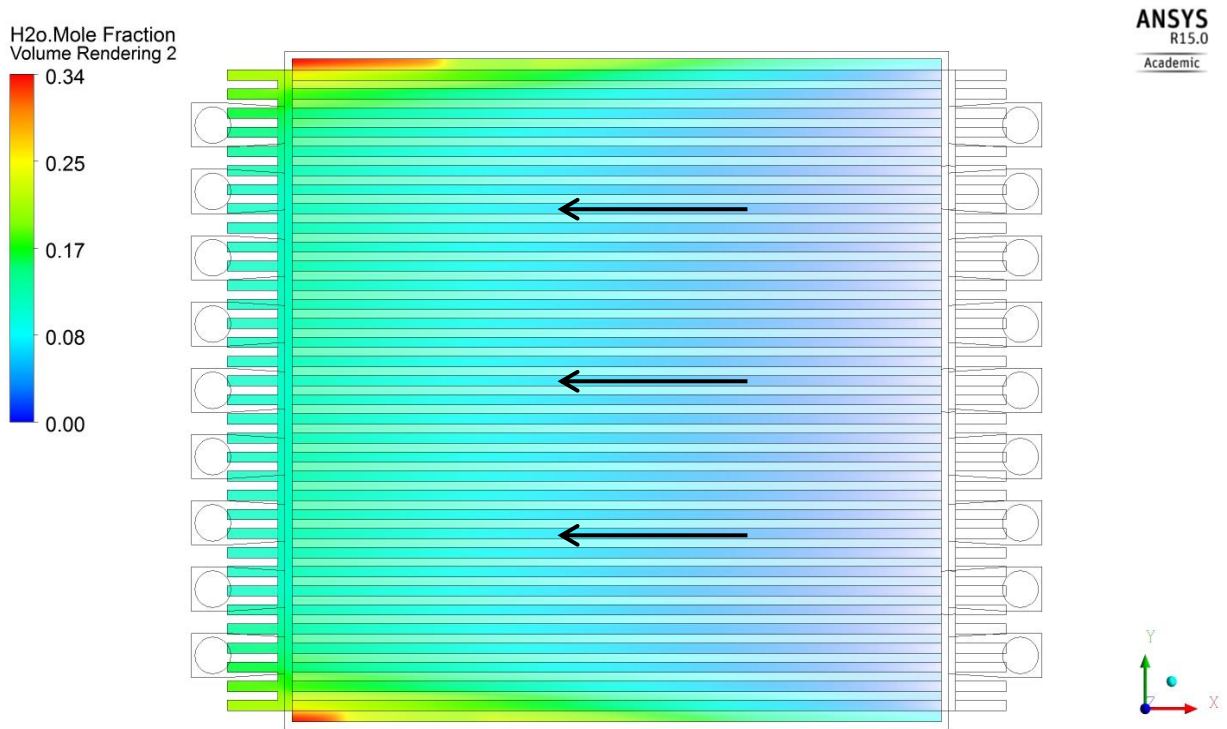


Abbildung 4-21: Verlauf von v_{H_2O} auf der Anodenseite

Zuletzt wird noch der Temperaturverlauf in der porösen Anode in Abbildung 4-22 dargestellt. In der Anode findet die exotherme Wasserstoffumsetzung statt.

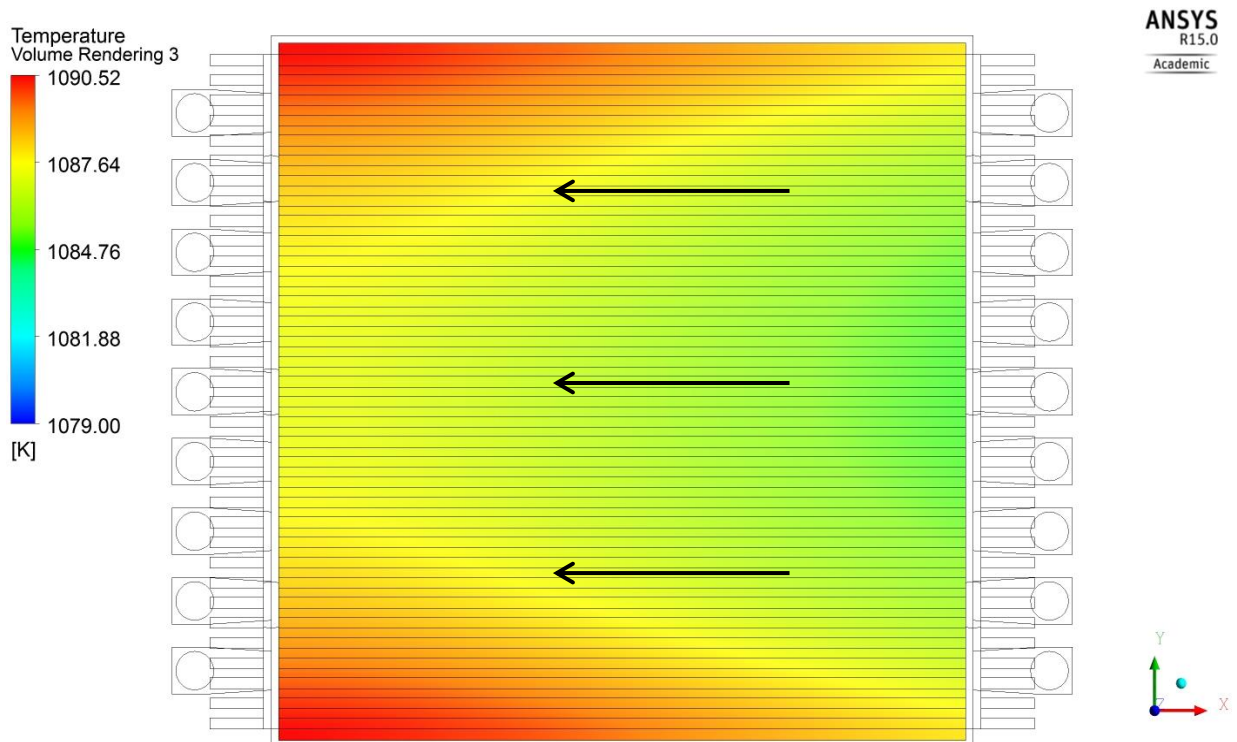


Abbildung 4-22: Temperaturverlauf in der Anodenschicht

Analog zu den Anderen Abbildungen ist die Temperatur im Randbereich höher als im mittleren Bereich der Anode, da im Randbereich der meiste Brennstoff umgesetzt wird.

4.5 Simulation der SOFC-Brennstoffzelle mit Dieselreformat

Hauptaufgabe dieser Arbeit ist es, eine SOFC-BZ mit Brennstoff Dieselreformat zu simulieren und diese, mit den vom Institut experimentell ermittelten Daten zu vergleichen. Beim finalen Simulationsmodell wurde Dieselreformat mit $\dot{V}_{BS} = 2,4 \frac{l}{min}$ und folgender Brennstoffzusammensetzung der Anodenseite zugeführt.

Tabelle 11: Brennstoffzusammensetzung Dieselreformat

Methan	$v_{CH_4} = 0,09$
Wasserstoff	$v_{H_2} = 0,154$
Kohlenmonoxid	$v_{CO} = 0,137$
Kohlendioxid	$v_{CO_2} = 0,098$
Wasserdampf	$v_{H_2O} = 0,11$
Stickstoff	$v_{N_2} = 0,411$

Die Kathodenseite wurde wie zuvor mit $4 \frac{l}{min}$ Luft, ($v_{O_2} = 0,21$) angeströmt. In EES wurde wiederum der Massenstrom für diese Brennstoffzusammensetzung berechnet.

Es wurden Simulationen für verschiedene Stromdichten i , jeweils mit den Reformierungsmodellen Variante 4 und Variante 5 durchgeführt. Die verwendeten Simulationsmodelle sind ANODENSTRÖMUNG für $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$, bzw. SOFC GESAMT für alle anderen Stromdichten. Wie zuvor erwähnt, muss für das Simulationsmodell SOFC GESAMT die Eingangsrandbedingungen durch ein „Profile“ für die Luftseite (Kathode) und die Brennstoffseite (Anode) von den beiden anderen Simulationsmodellen (ANODENSTRÖMUNG und KATHODENSTRÖMUNG) eingelesen werden.

Tabelle 12: Durchgeführte Simulationen

Simulationen	Variante 4	Variante 5
$i = 0 \frac{mA}{cm^2}$	ANODENSTRÖMUNG	ANODENSTRÖMUNG/ SOFC GESAMT
$i = 50 \frac{mA}{cm^2}$	SOFC GESAMT	SOFC GESAMT
$i = 100 \frac{mA}{cm^2}$	SOFC GESAMT	SOFC GESAMT
$i = 200 \frac{mA}{cm^2}$	SOFC GESAMT	SOFC GESAMT
$i = 370 \frac{mA}{cm^2}$	SOFC GESAMT	SOFC GESAMT

Die in Tabelle 12 angegebenen Stromdichten, sind im Vergleich zu den Stromdichten bei der Wasserstoffumsetzung (Kapitel 4.4.6) geringer. In Abbildung 4-23 sind die U-i-Kennlinien der Prüfstandsmesswerte für die Brennstoffe Dieselreformat und Wasserstoff abgebildet.

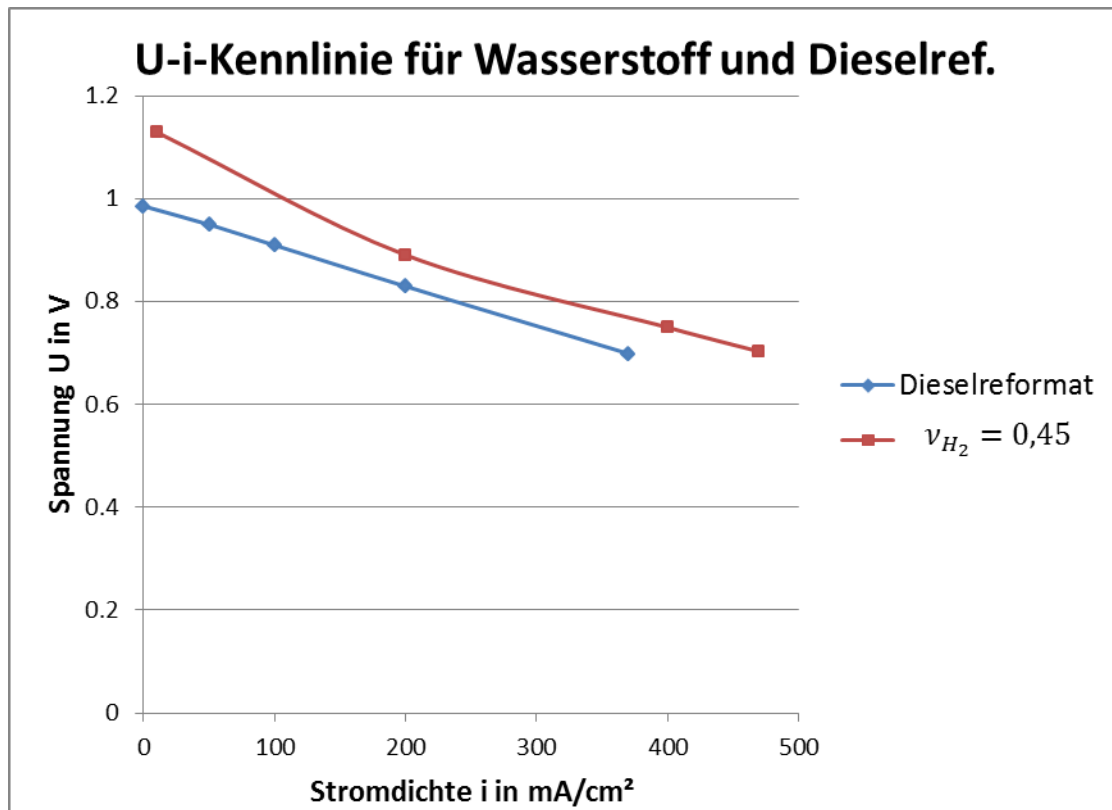


Abbildung 4-23: Vergleich der U-i-Kennlinien der gemessenen Werte für Wasserstoff und Dieselreformat

Im Dieselreformat sind bereits in der Eingangszusammensetzung Anteile von H_2O und CO_2 enthalten. Dies führt zu einer Verminderung der Nernstspannung und somit zu einer geringeren Zelleistung. SOFC-Brennstoffzellen werden bei Betriebstemperaturen von $800^\circ C$ **nicht** unter einer Spannung von $U \leq 0,7 V$ betrieben, da hier (der Katalysator) Nickel oxidieren würde.

Bei gleicher Stromdichte ist also die gemessene Spannung bei Dieselreformat geringer als bei Wasserstoff. Wird die BZ mit Dieselreformat betrieben, so ist bei $i \cong 370 \frac{mA}{cm^2}$ die minimale Spannung von $0,7 V$ erreicht. Wird Wasserstoff als Brennstoff verwendet, so wird der Wert $U = 0,7 V$ erst bei einer Stromdichte von ca. $470 \frac{mA}{cm^2}$ erreicht.

In den nächsten beiden Kapiteln wird auf die minimale bzw. maximale Stromdichte der Simulationen mit Dieselreformat genauer eingegangen.

4.5.1 Simulation im Leerlauf der BZ: $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$

Die Simulation erfolgte mit dem Simulationsmodell ANODENSTRÖMUNG (Kapitel 4.2.1), da bei Leerlauf (OCV) der Brennstoffzelle keine elektrochemische Umsetzung stattfindet. Ausnahme ist eine Simulation bei OCV mit „SOFC Fuel Cell Module“ für Variante 5, welche zum Vergleich der Nernstspannung mit dem Prüfstandsmesswert durchgeführt wurde.

Abbildung 4-24 zeigt die Simulationsergebnisse für Variante 4, Variante 5 und Variante 1 im Vergleich mit den Messwerten des Prüfstands im Labor. Die Zusammensetzung des Brenngases am Anodenaustritt wurde „trocken“ gemessen, also für eine beliebige Spezies i :

$v_{i,tr} = \frac{v_i}{1 - v_{H_2O}}$	(4-4)
---------------------------------------	-------

Es ist ersichtlich, dass die Simulationsergebnisse mit Variante 1 stark von den Messwerten im Labor abweichen. Dass der Wert für CH_4 am Anodenausgang sehr hoch ist, ist ein Indiz dafür, dass die MSR-Reaktion nur schwach aktiv ist. Variante 4 kommt dem Messwert augenscheinlich am nächsten. In Variante 5 wird im Vergleich zu Variante 4 mehr Methan (CH_4) umgesetzt, was für höhere Reaktionsraten der MSR-Reaktion spricht. In Variante 4 wird weniger Methan als im Versuch umgesetzt. Der Anteil von Kohlendioxid (CO_2) bzw. Kohlenmonoxid (CO) ist ein Indikator der Aktivität der WGSR-Reaktion:

Da bei Variante 5 der Anteil an CO_2 höher und gleichzeitig der CO -Anteil geringer ist als bei Variante 4 (CO müsste durch aktivere MSR höher sein), kann man auf eine höhere Aktivität der WGSR-Reaktion bei Variante 5 schließen. Auch hier ist die Differenz zwischen Reformierungsmodell Variante 4 und den Versuchsmesswerten am geringsten. Alle weiteren Simulationen ($i > 0 \frac{mA}{cm^2}$) wurden mit den Reformierungsmodellen Variante 4 und Variante 5 durchgeführt, da diese die Reformierung in der Anode am besten wiedergeben.

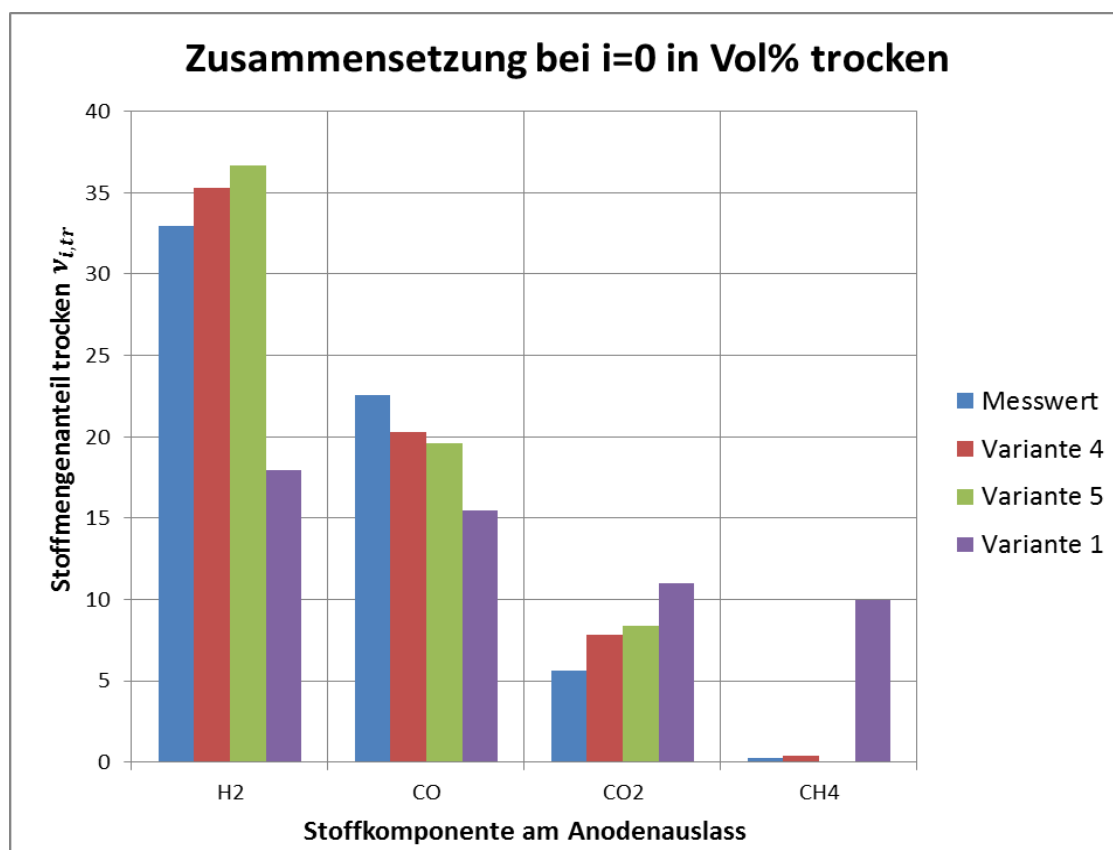


Abbildung 4-24: Trocken-Gaszusammensetzung am Anodenauslass

4 SIMULATION

Es werden nun einige Grafiken der durchgeführten Simulation für Variante 4 und 5, welche in ANSYS CFD-POST erstellt wurden, dargestellt. Der in den Grafiken dargestellte Schnitt geht durch einen Strömungskanal in der Mitte der BZ bzw. durch die poröse Anode.

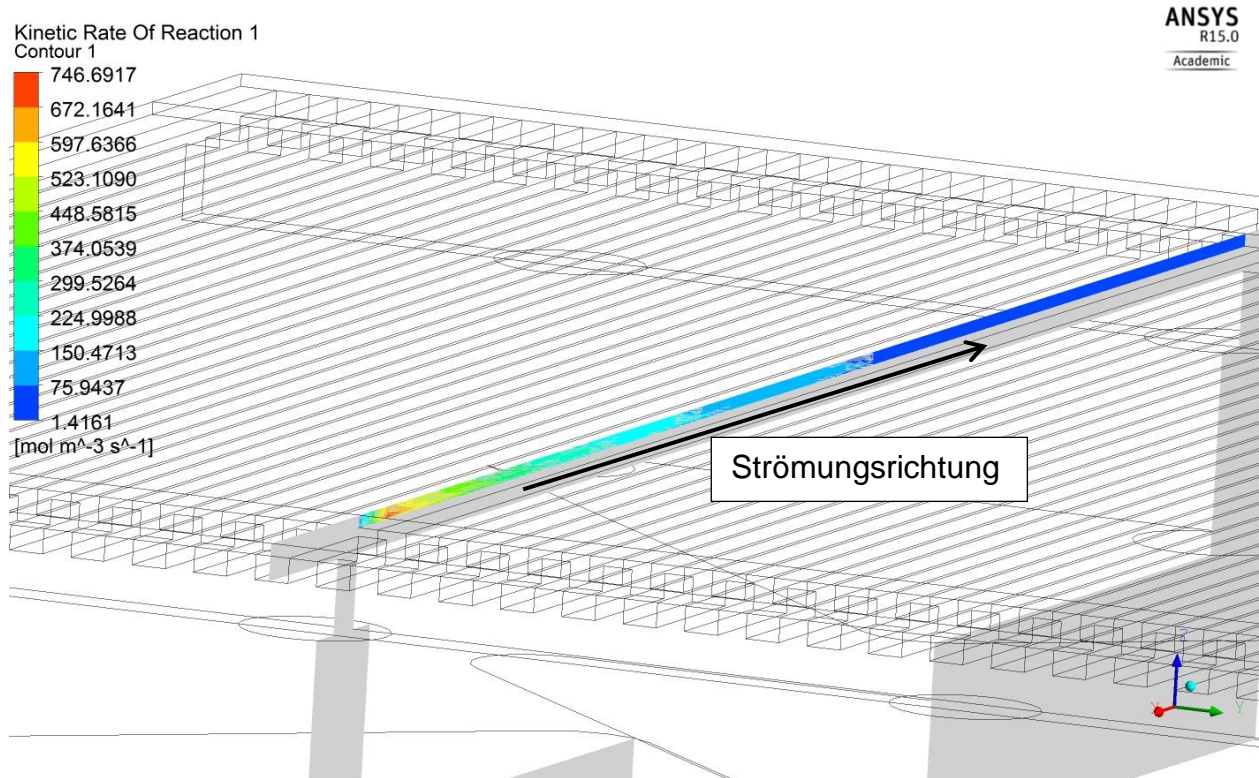


Abbildung 4-25: Reaktionsrate MSR-Reaktion Variante 4

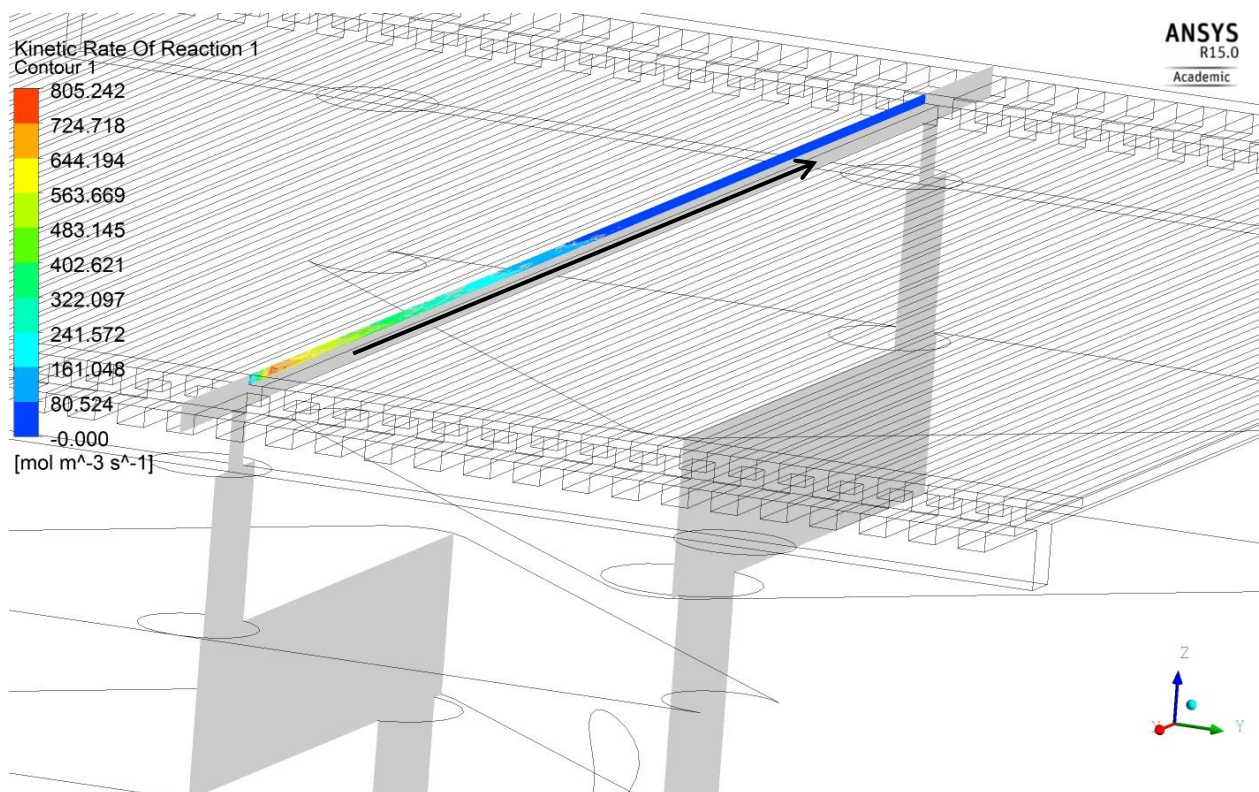


Abbildung 4-26: Reaktionsrate MSR-Reaktion Variante 5

In Abbildung 4-25 und Abbildung 4-26 sind die Reaktionsraten r_1 der MSR-Reaktion in der Anodenschicht in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$ dargestellt. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass die Reaktion zum Großteil im ersten Drittel der Anodenfläche stattfindet. In Variante 5 ist, wie zuvor bereits angedeutet, die Reaktionsrate etwas höher als in Variante 4. Da in Variante 5 das gesamte CH_4 umgesetzt wird, ist hier bereits nach knapp der Hälfte (in Strömungsrichtung) der Anodenfläche die Reaktionsrate $r_1 = 0$.

In Variante 4 hingegen ist die Reaktion, wenn auch nur minimal, bis zum Ende der Anode aktiv.

Die Reaktionsraten $r_2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}} \right]$ der WGS-Reaktion werden in Abbildung 4-27 für Variante 4, bzw. Abbildung 4-28 für Variante 5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl für Variante 4 als auch für Variante 5 die Reaktionsraten im Verlauf der Strömung negative Vorzeichen annehmen. Ein negatives Vorzeichen müsste bedeuten, dass die WGS-Reaktion rückwärts ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) abläuft.

In Variante 4 ist der **Betrag der Reaktionsrate** höher als bei Variante 5, daher ist die Rückreaktion stärker ausgeprägt. Dies kann durchaus als plausibel angesehen werden, wenn man, wie zuvor beschrieben, in Abbildung 4-24 die Konzentrationen für CO_2 , CO und H_2 betrachtet.

Zuvor wurde behauptet, dass die WGS-Reaktion in Variante 5 stärker ausgeprägt ist als in Variante 4, die Auswertungen lassen jedoch darauf schließen, dass die **Rückreaktion** in Variante 4 aktiver ist als in Variante 5.

Auffällig ist ebenfalls, dass, obwohl CO bereits im Brennstoff enthalten ist, die (Rück-)Reaktion erst ab ca. der Hälfte der Strecke entlang der Anodenströmung aktiv ist.

4 SIMULATION

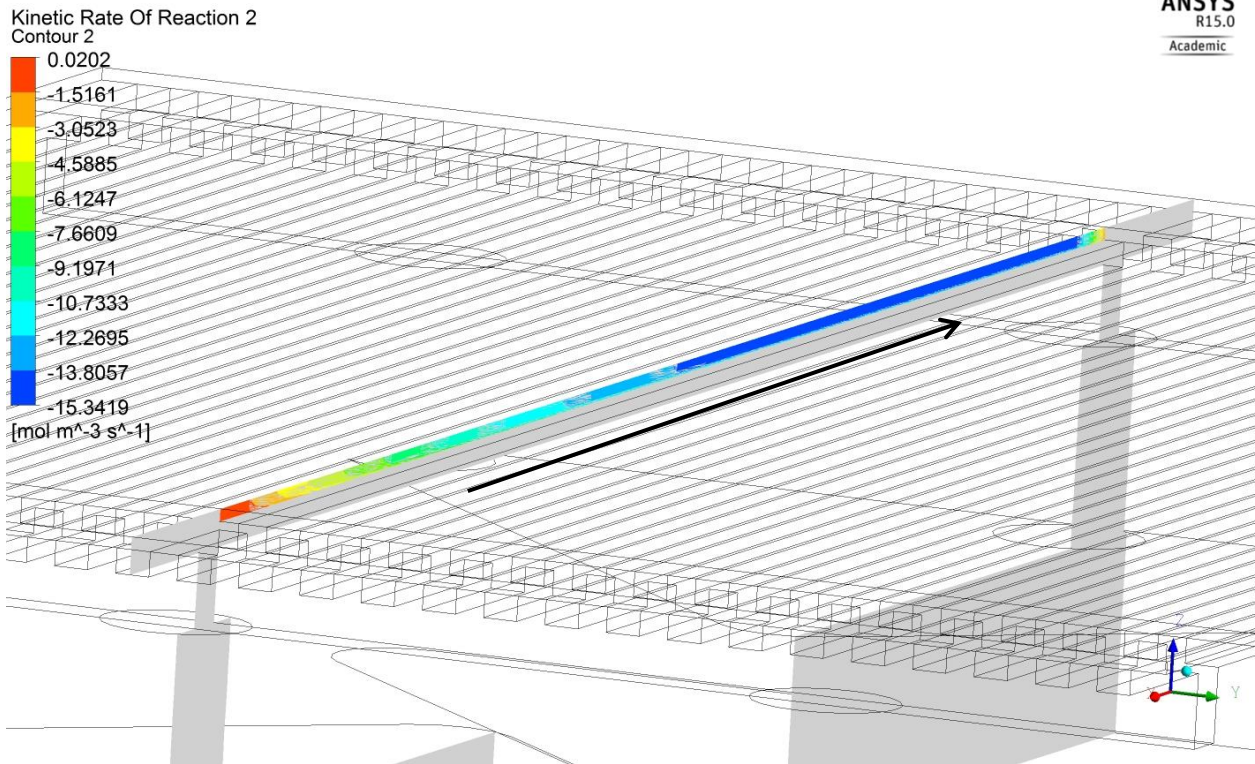


Abbildung 4-27: Reaktionsrate WGSR Variante 4

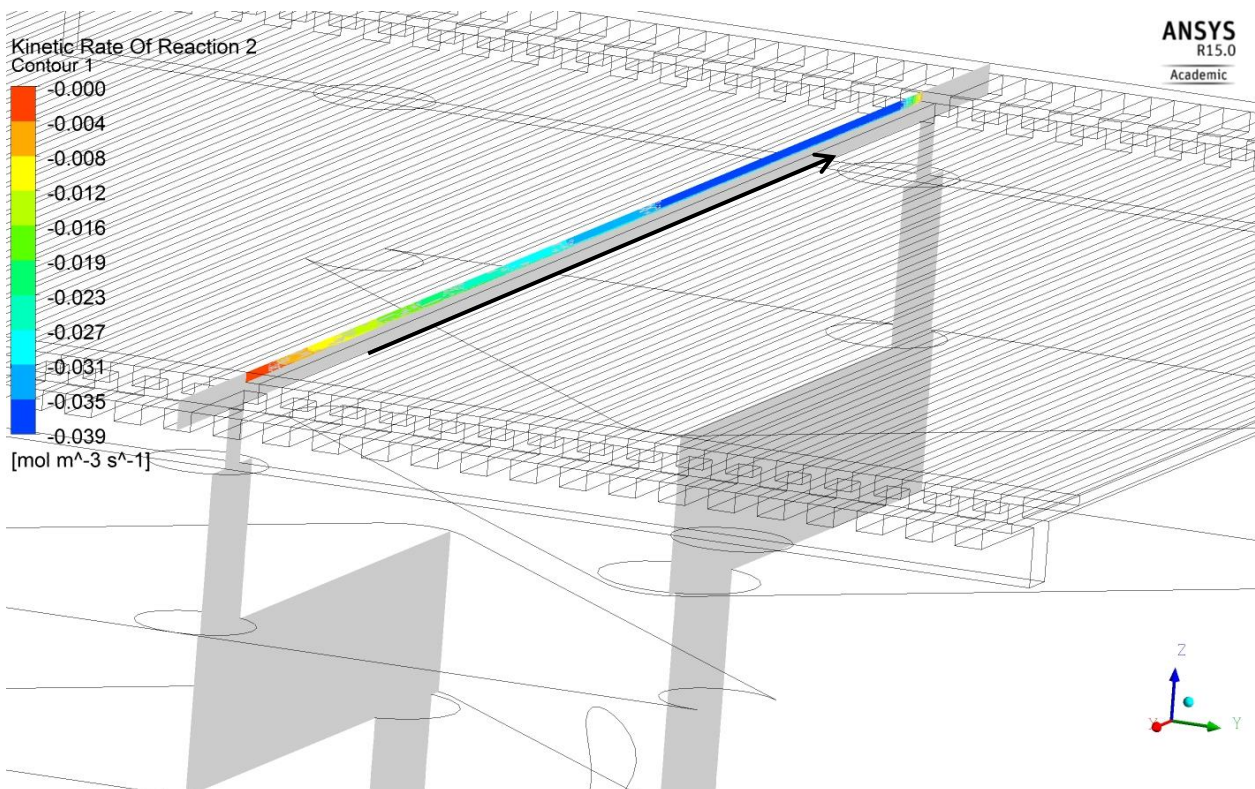


Abbildung 4-28: Reaktionsrate WGSR Variante 5

Da die negativen Reaktionsraten der WGSR-Reaktion eine Abnahme von CO_2 in der Anode ergibt, wird dies nun in ANSYS FLUENT mit einem „XY-Plot“ (Var. 4), bzw. mit der Darstellung der Anode (Var. 5), der molaren Konzentration $\left[\frac{kmol}{m^3}\right]$ überprüft.

4 SIMULATION

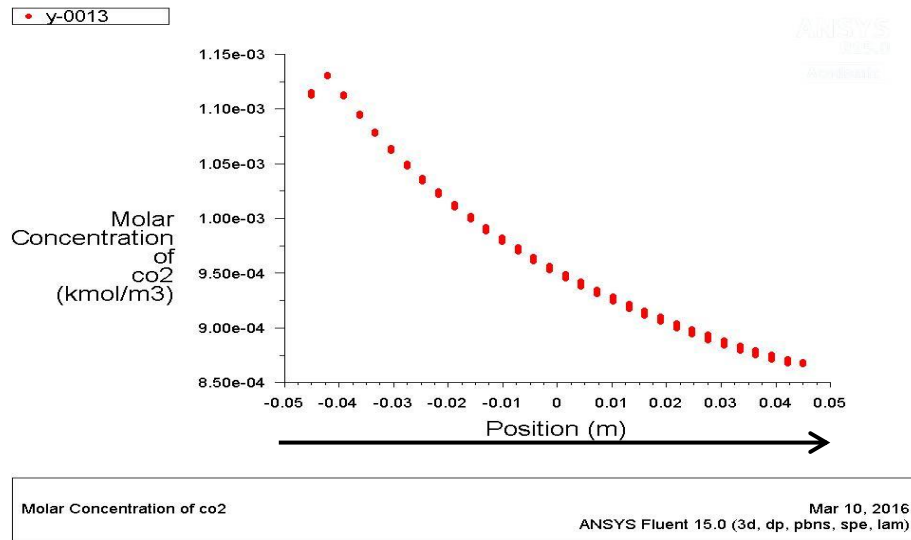


Abbildung 4-29: molare Konzentration von CO₂ Variante 4 (Schnitt)

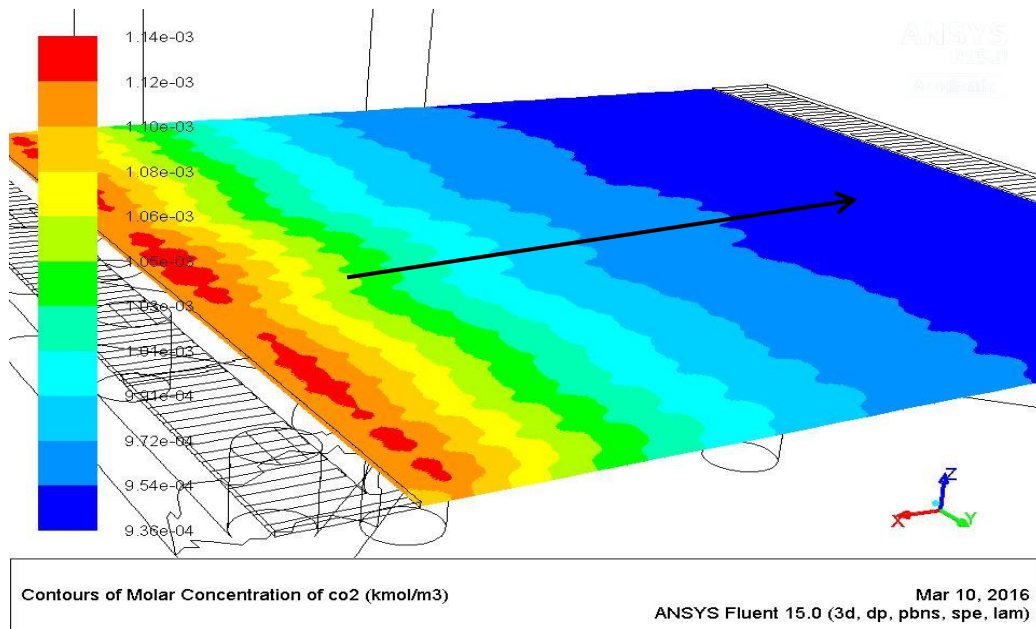


Abbildung 4-30: molare Konzentration von CO₂ Variante 5 (Anodenschicht)

Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30 zeigen, dass die molare Konzentration $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right]$ in der Anodenschicht (in Strömungsrichtung) tatsächlich abnimmt, was auf die rückwärts ablaufende WGS-R-Reaktion schließen lässt. Es wird nun ein Vergleich der molaren Konzentration, sowie des Molenbruchs v_{CO_2} an Eintritt und Austritt der Anode durch einen „Report“ in ANSYS FLUENT durchgeführt:

Tabelle 13: Vergleich der molaren Konzentration bzw. Stoffmengenanteil an Anodeneinlass u Anodenauslass

Report	Variante 4	Variante 5
Molar Konz. CO ₂ vor Anode	$1,13 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$1,13 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
Molar Konz. CO ₂ Auslass	$0,866 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$0,94 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
v_{CO_2} Einlass feucht	0,0981	0,0981

v_{CO_2} Auslass feucht

0,0763

0,0829

Diese Werte sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da sich mit der Temperatur auch die Dichte der Einzelkomponenten bzw. die Dichte des Gasgemisches ändert, wie in Abbildung 4-31 dargestellt ist. Dass die molare Konzentration mit steigender Temperatur fällt kann durch die Idealgasgleichung $\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$ erklärt werden.

Der leichte Anstieg der molaren Konzentration am Beginn der Anode (Abbildung 4-29), ist der Veränderung der Temperatur (bzw. der Änderung der Molzahlen) aufgrund der einsetzenden MSR-Reaktion geschuldet.

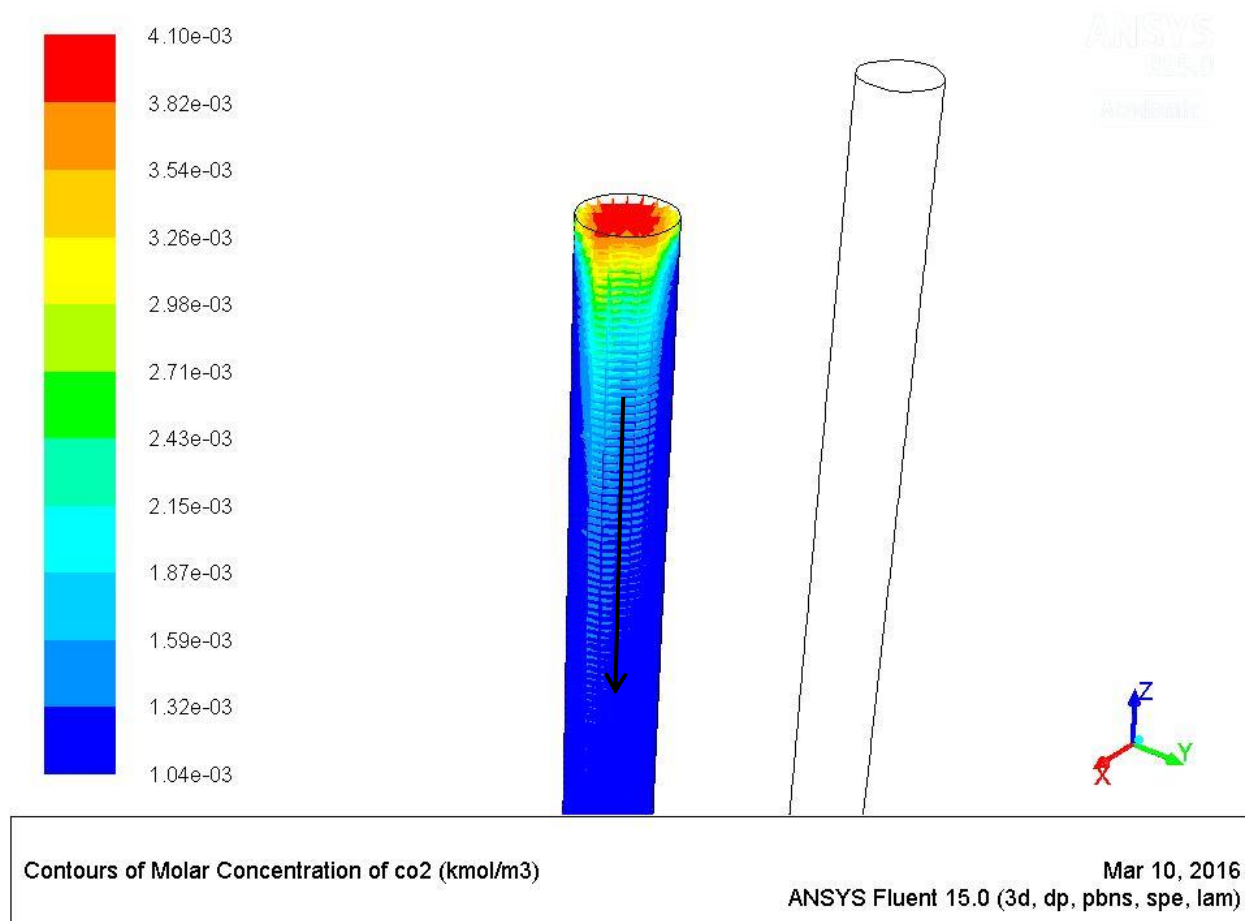


Abbildung 4-31: Änderung der molaren Konzentration Einlass

Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4-31 dargestellt:

Die Temperatur des Gasgemisches wird im Einlass des Simulationsmodelles ANODENSTRÖMUNG auf 800°C aufgeheizt. Dabei sinkt die molare Konzentration, auf den Wert „molare Konzentration vor Anode“ in Tabelle 13. Die Temperatur am Anodenauslass beträgt ebenfalls 800°C.

Dieser Zusammenhang passt (wie zuvor erwähnt) zu der Annahme, dass der Anstieg der molaren Konzentration zu Beginn der Anodenströmung (Abbildung 4-30, Abbildung 4-29) auch mit der fallenden Temperatur (MSR) zusammenhängt. Abbildung 4-32 und Abbildung 4-33 zeigen den Verlauf der Reaktionswärme im Schnitt durch die Anode bzw. dem Strömungskanal. Da die MSR-Reaktion endotherm (nimmt Wärme auf) ist, lässt sich die Wärmesenke zu Beginn

der Anodenschicht erklären. An besagter Stelle fällt auch die Temperatur in der Anodenschicht. Durch die Abnahme der Temperatur steigt die molare Konzentration zunächst an.

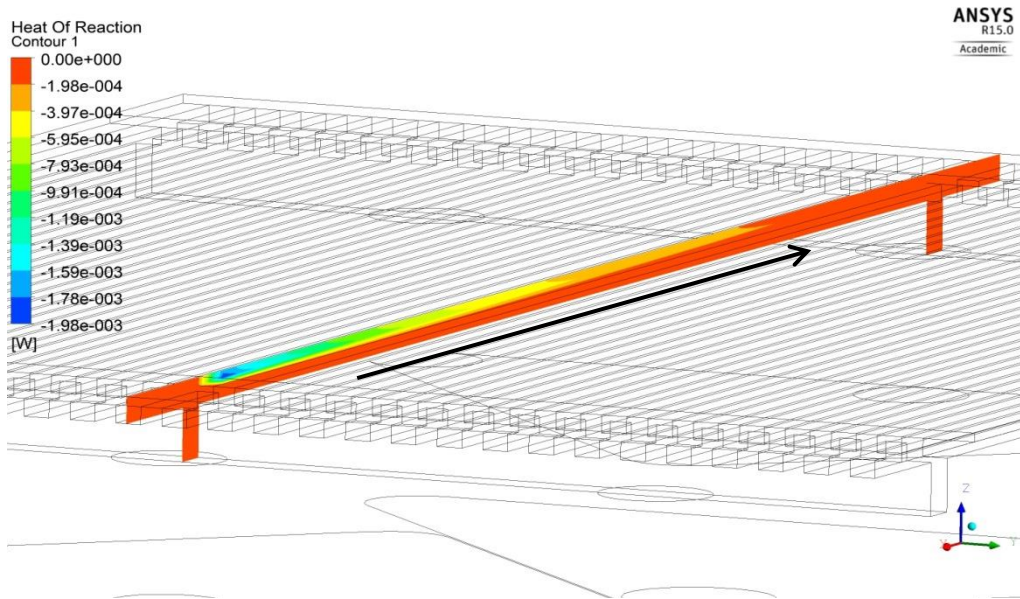


Abbildung 4-32: Reaktionswärme Variante 4

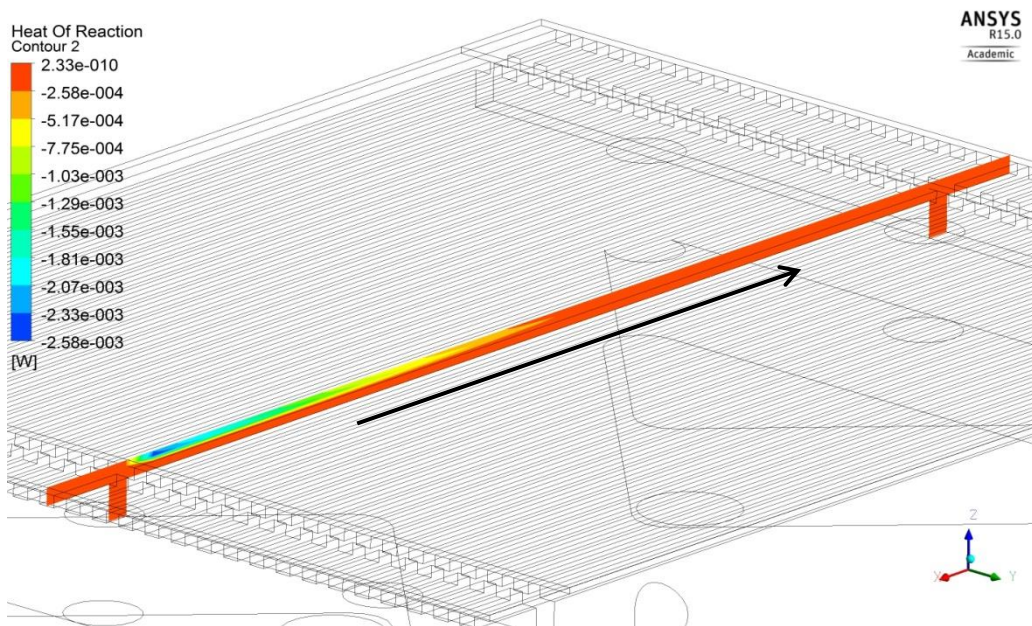


Abbildung 4-33: Reaktionswärme Variante 5

Da die WGSR-Reaktion im Gegensatz zur MSR-Reaktion exotherm ist, jedoch ausschließlich die Rückreaktion stattfindet, wird keine Wärme durch die WGSR zugeführt. Die Rückreaktion der WGSR ist ebenfalls endotherm, sie fällt aber aufgrund der sehr geringen Beträge der Reaktionsraten kaum ins Gewicht.

Abbildung 4-34 zeigt den Temperaturverlauf im Strömungskanal bzw. der Anodenschicht. Durch die endotherme MSR-Reaktion fällt die Temperatur nach der Diffusion in die Anodenschicht deutlich ab. Die heiße Kanalströmung vermischt sich mit diesem kühleren Gas durch Konvektion. Durch die konstante Wandtemperatur von 800°C der Kanalwände erhitzt sich die Kanalströmung wieder auf die Betriebstemperatur während die Temperatur in der Anodenschicht wesentlich langsamer (in Strömungsrichtung) ansteigt.

4 SIMULATION

Im Vergleich zu Variante 5 (Abbildung 4-35) bleibt bei Variante 4 die Temperatur in der Anodenschicht, nach geringerem Temperaturabfall zu Beginn, länger in einem tieferem Temperaturbereich.

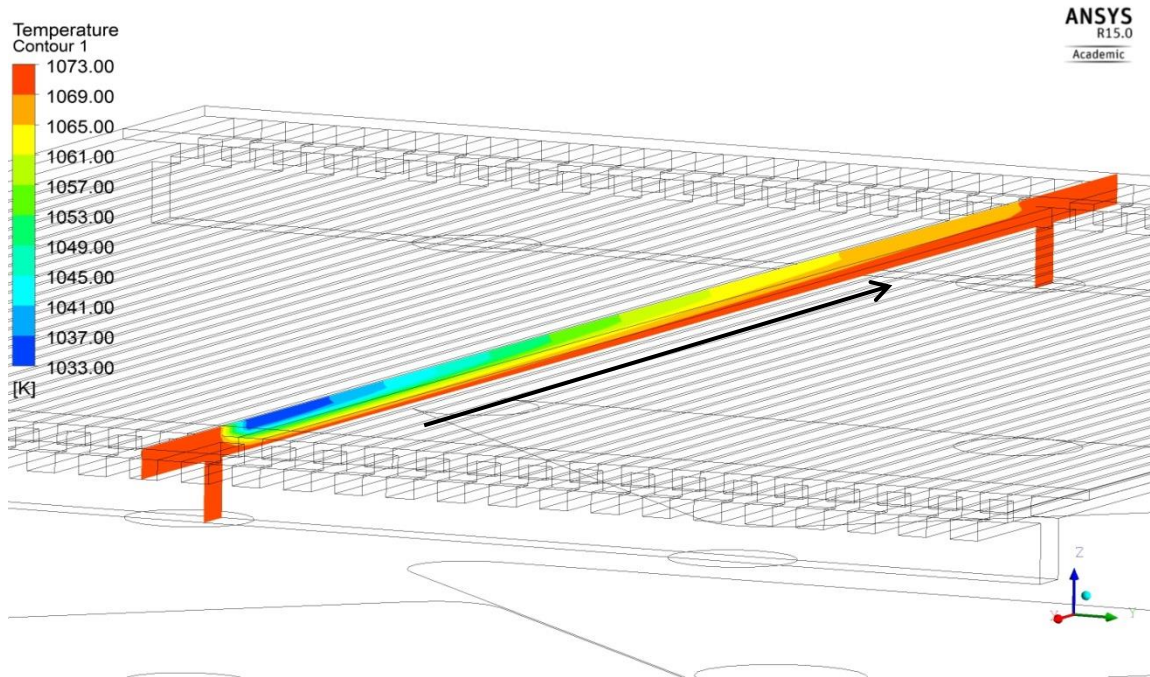


Abbildung 4-34: Temperatur Variante 4

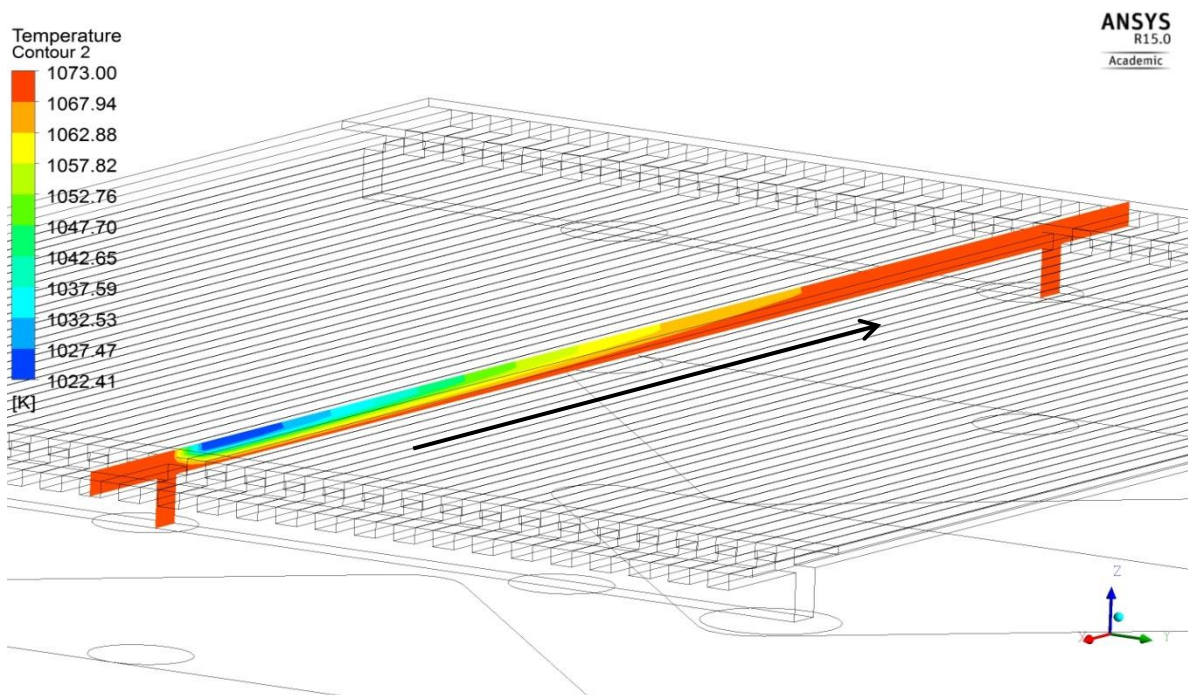


Abbildung 4-35: Temperatur Variante 5

Dies hängt einerseits mit der in Abbildung 4-25 gezeigten Reaktionsrate der MSR-Reaktion, andererseits mit der stärkeren Ausprägung der (endothermen) Rückreaktion der WGSR-Reaktion in Variante 4 zusammen.

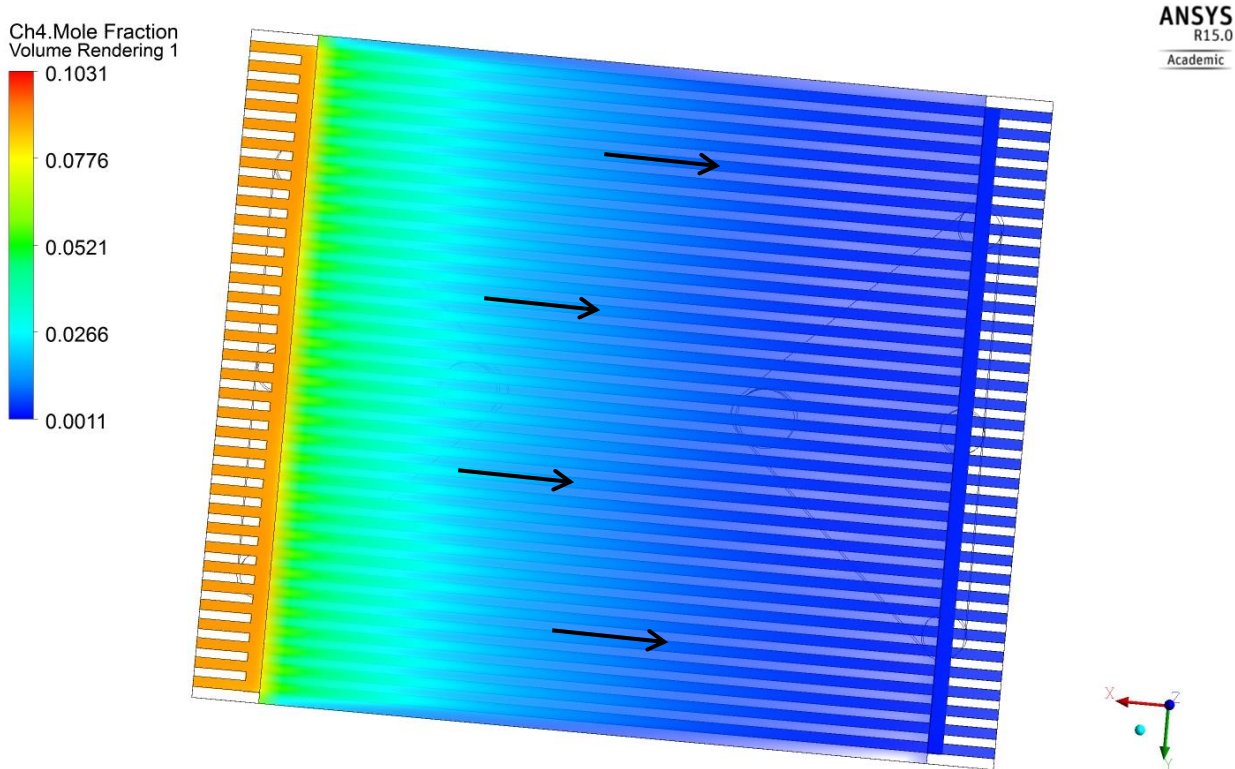


Abbildung 4-36: Molenbruch CH_4 Anodenseite für Variante 4

Abbildung 4-36 zeigt ein „Volume-Rendering“ welches am Beispiel von Variante 4 den Molenbruch-Verlauf von CH_4 in der Anodenschicht bzw. den Strömungskanälen darstellt. Es ist ersichtlich, dass erwartungsgemäß die Konzentration in den Kanälen gegenüber der Anodenschicht erst später abnimmt. Dies ist durch die Diffusion in die Anodenschicht zu erklären.

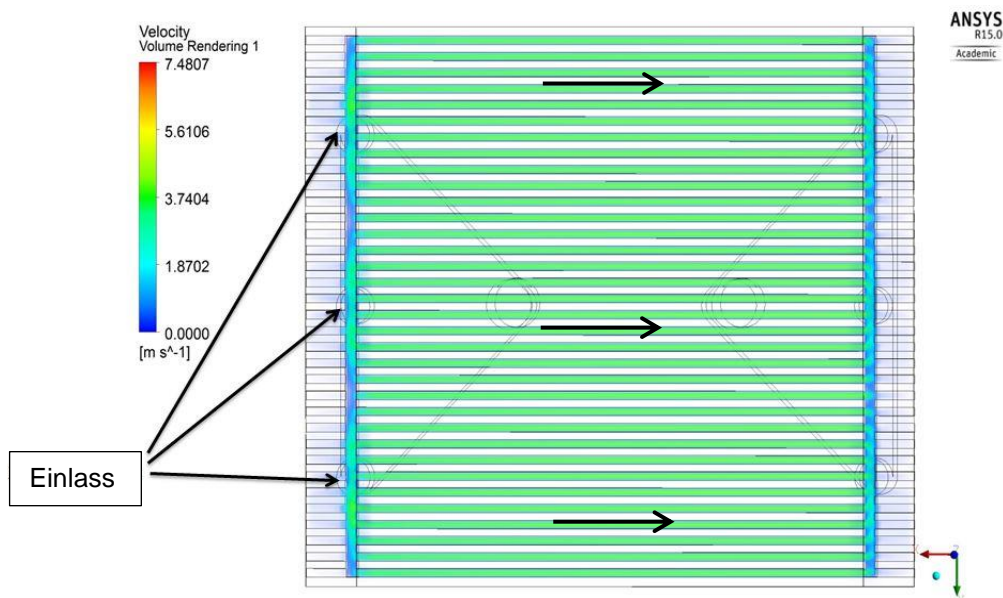


Abbildung 4-37: Geschwindigkeitsverteilung in den Strömungskanälen der Anode

Die Umsetzung in der Anode erfolgt sehr gleichmäßig, was auch mit der gleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 4-37) in den Kanälen erklärbar ist.

4.5.2 Simulation mit Stromdichte $i_{max} = 370 \frac{mA}{cm^2}$:

Die Simulation für die maximale Stromdichte wurde mit dem Simulationsmodell SOFC-GESAMT (Kapitel 4.2.3) durchgeführt.

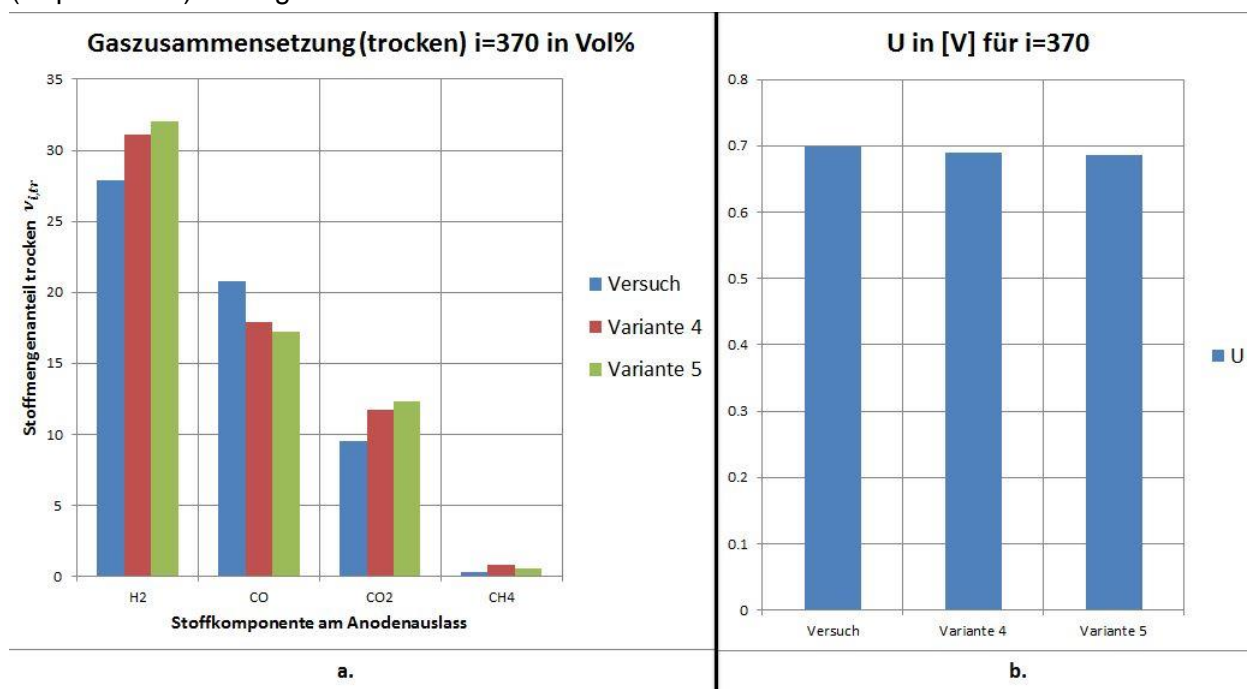


Abbildung 4-38: Vergleich von Versuchs- und Simulationsergebnisse für $i=370$ für Gaszusammensetzung (a.) und Zellpotential (b.)

In Abbildung 4-38 sind die Versuchs- bzw. Simulationsergebnisse für den Fall $i = 370 \frac{mA}{cm^2}$ dargestellt. Ähnlich wie im Fall $i = 0$ verhalten sich die Werte der Simulationsergebnisse bzw. des Messversuches in Bezug auf die Trocken-Gaszusammensetzung am Auslass der Anodenseite (Abbildung 4-38 a.). Ausnahme ist jedoch der Anteil von CH_4 in Variante 5, der in diesem Fall wie in Variante 4 den Messwert ebenfalls übertrifft. Daraus kann man schließen, dass bei maximaler Stromdichte $i = 370 \frac{mA}{cm^2}$ die MSR-Reaktion im realen Versuch aktiver ist als bei den Simulationen in ANSYS FLUENT.

Im Vergleich zur Messung ist das Zellpotential bei den Simulationen geringfügig niedriger. Der Potentialunterschied zwischen Messwert und Simulationsergebnis ist für Variante 5 mit $\Delta U_{Var5} = 13 \text{ mV}$ am größten. Der Potentialunterschied für Variante 4 beträgt $\Delta U_{Var4} = 9,6 \text{ mV}$ verglichen mit dem Messwert.

In Abbildung 4-39 (erstellt in CFD-Post) sind die Reaktionsraten für MSR- und WGSR-Reaktion für Variante 4 skaliert dargestellt, wobei hier nur Anode und Kathode sichtbar sind (Strömungskanäle bzw. Ein- und Auslauf sind ausgeblendet). Die betrachtete Schnittebene ist in Abbildung 4-40 dargestellt.

Der Verlauf der Reaktionsraten für MSR- und WGSR-Reaktion ist sehr ähnlich zu dem Fall $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$. Auch hier sind die Reaktionsraten der WGSR-Reaktion negativ.

4 SIMULATION

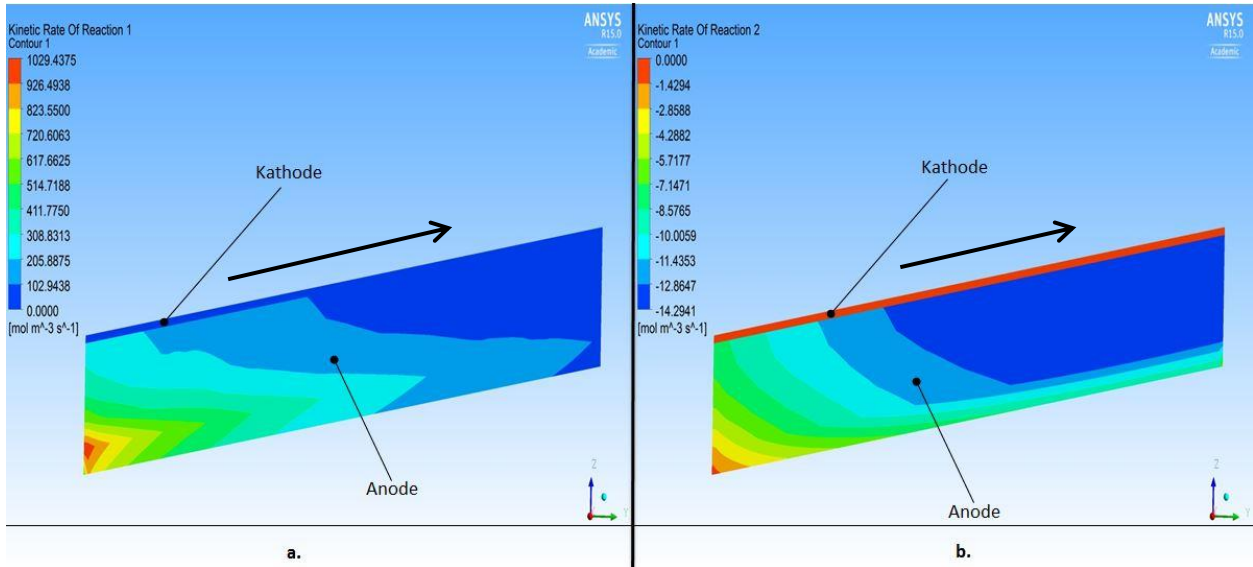


Abbildung 4-39: Reaktionsrat von MSR (a.) und WGSR (b.) bei $i=370$, Variante 4

Abbildung 4-40 zeigt den Querschnitt (magenta) durch das Simulationsmodell SOFC-Gesamt, der für folgende Darstellungen von $i_{max} = 370 \frac{mA}{cm^2}$ herangezogen wurde. Der Schnitt befindet sich etwa in der Mitte der BZ und schneidet mittig durch einen Strömungskanal der Anoden- bzw. Kathodenseite.

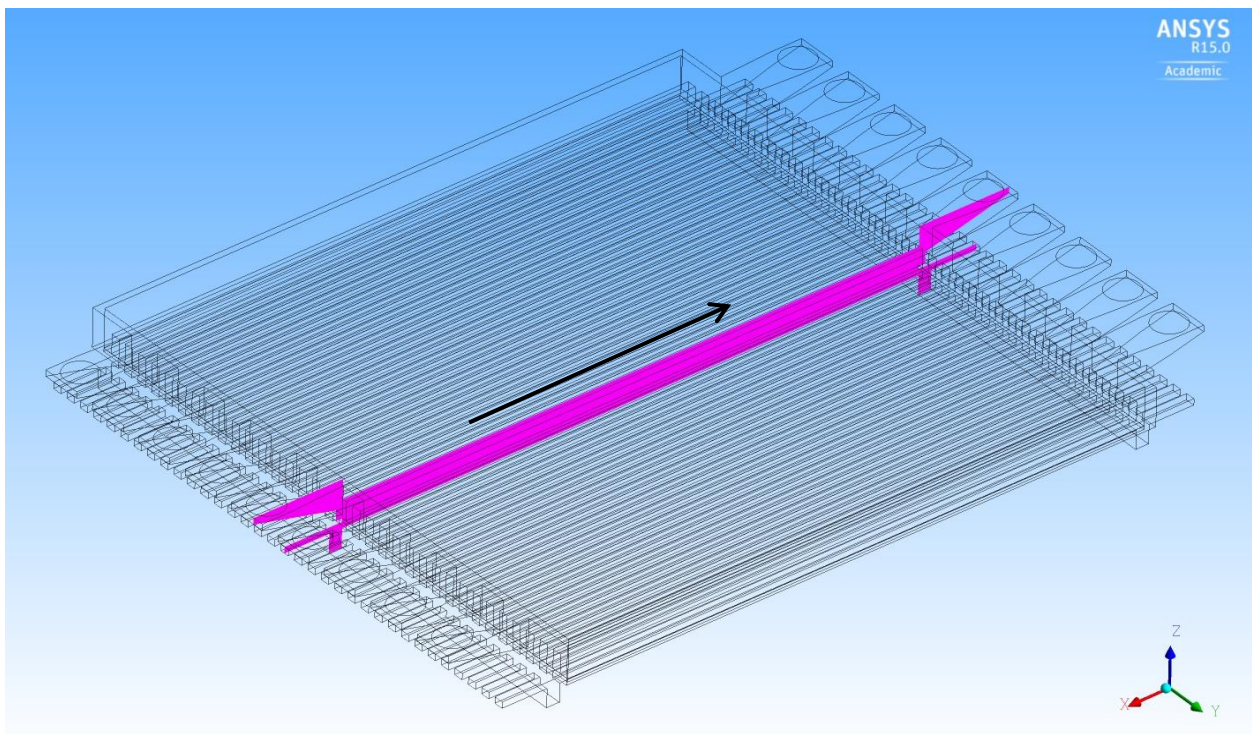


Abbildung 4-40: Darstellung des Querschnitts der in ANSYS CFD-POST betrachteten Grafiken

Die Reaktionsrate der WGS-Reaktion ist auch für Variante 5 (Abbildung 4-41) mit einem negativen Vorzeichen behaftet. In Abbildung 4-41 ist zusätzlich zu Anode und Kathode auch noch der Strömungskanal der Anode mit eingezeichneter Strömungsrichtung dargestellt.

Obwohl die MSR-Reaktion unter den Einstellungen „Cell Zone Conditions“ nur für die Anodenschicht aktiviert wurden, lässt sich am Beispiel der Abbildung 4-41 die „Verschleppung“ der Reaktion in den Strömungskanal der Anode erkennen, da diese über die eingezeichnete schwarze Linie (zwischen Anode und Strömungskanal) hinaus aktiv ist. Der Grund dafür liegt jedoch im „post-processing“, da CFD-Post die Werte auch an den Knotenpunkte der Zellen darstellt. Bei der Darstellung der Reaktionsraten in ANSYS FLUENT ohne „Node Values“, ist keine Verschleppung der Reaktion in den Strömungskanal der Anode erkennbar!

Wie im Fall $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$ ist auch hier der Betrag der negativen Reaktionsraten der WGS-Reaktion kleiner als jene von Variante 4.

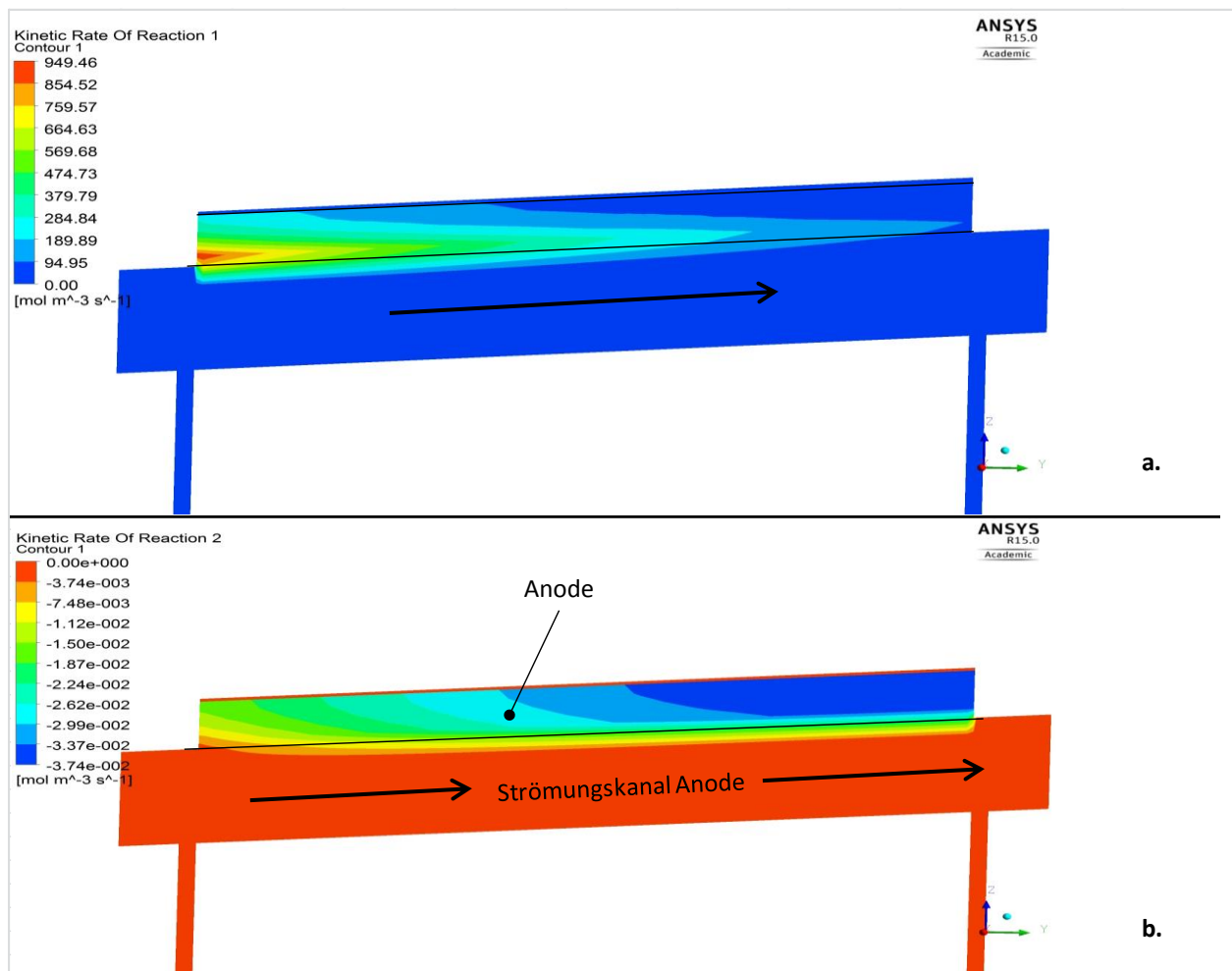


Abbildung 4-41: Reaktionsraten der MSR- (a.) und WGS-Reaktion (b.) für Variante 5, $i=370$

Der Temperaturverlauf in der Anode bzw. dem Strömungskanal der Anode ist in Abbildung 4-42 dargestellt.

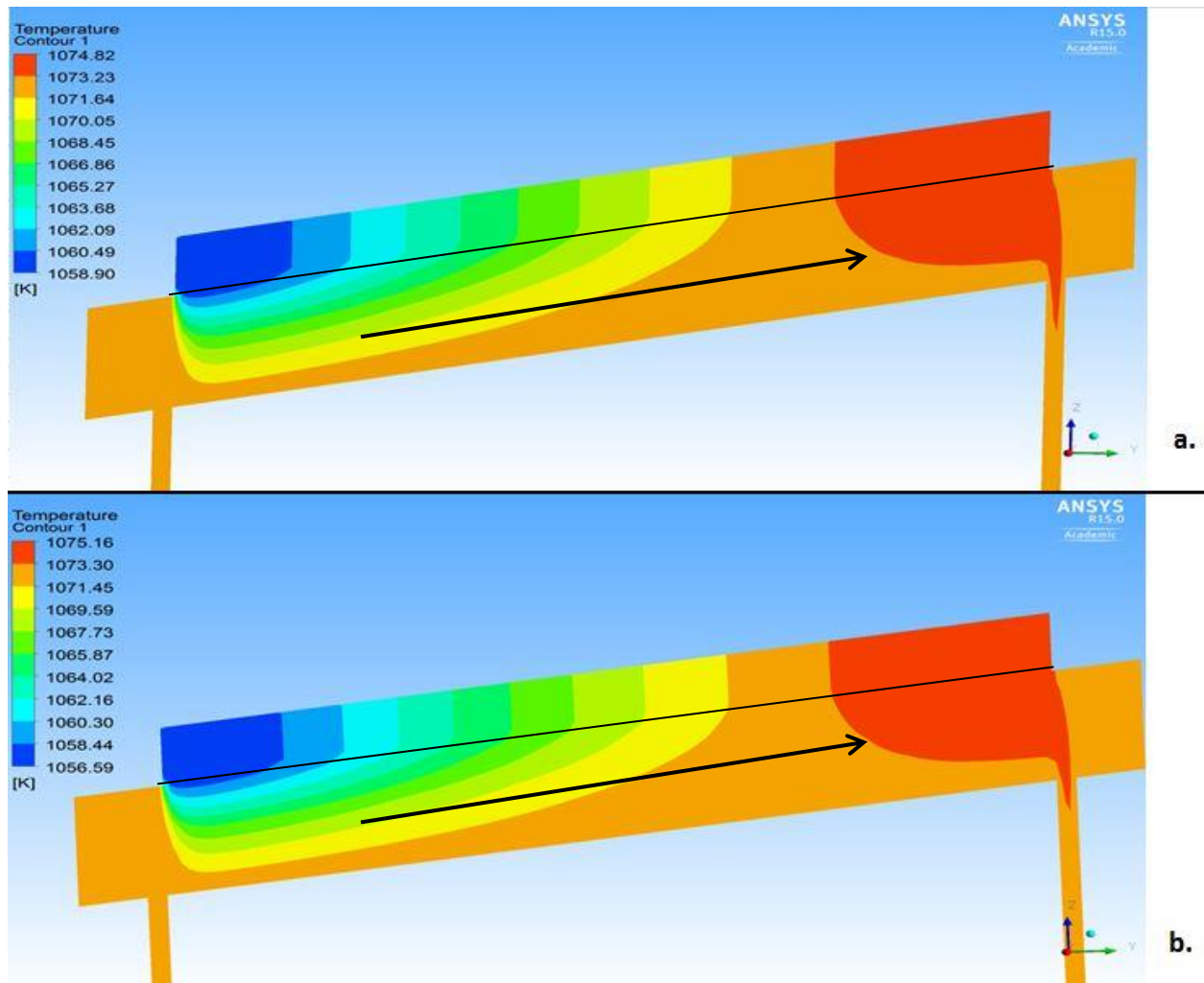


Abbildung 4-42: Temperaturverteilung für Variante 4 (a.) und Variante 5 (b.)

Hier sind die exothermen Reaktionen infolge der elektrochemischen Wasserdampf- bzw. Kohlendioxidbildung durch die erhöhte Temperatur erkennbar.

In Abbildung 4-43 ist der Temperaturverlauf der Reformierung von für Dieselreformat im Fall $i = 0$; Variante 4 (Simulationsmodell ANODENSTRÖMUNG), mit dem Temperaturverlauf der zur Validierung verwendeten Wasserstoffumsetzung (Simulationsmodell SOFC GESAMT) $v_{H_2} = 0,45$ für den Fall $i = 470$, dargestellt. Ersteres modelliert nur die Reformierung in der Anode, das zweite Modell berücksichtigt ausschließlich die elektrochemischen Reaktionen bei hohen Stromdichten.

Wie zuvor erwähnt zeigt sich, dass die exothermen elektrochemischen Reaktionen zu einer Temperaturerhöhung führen. In Abbildung 4-43 ist die Temperaturerhöhung aufgrund der elektrochemischen Reaktionen (b.) bzw. der Temperaturabfall aufgrund der MSR-Reaktion (a.) dargestellt. Der Temperaturverlauf in Abbildung 4-42 ist wie zu erwarten eine Mischung aus diesen beiden Fällen. (Die WGS-Reaktion wird aufgrund der kleinen Beträge der Reaktionsraten im Vergleich zur MSR-Reaktion vernachlässigt)

4 SIMULATION

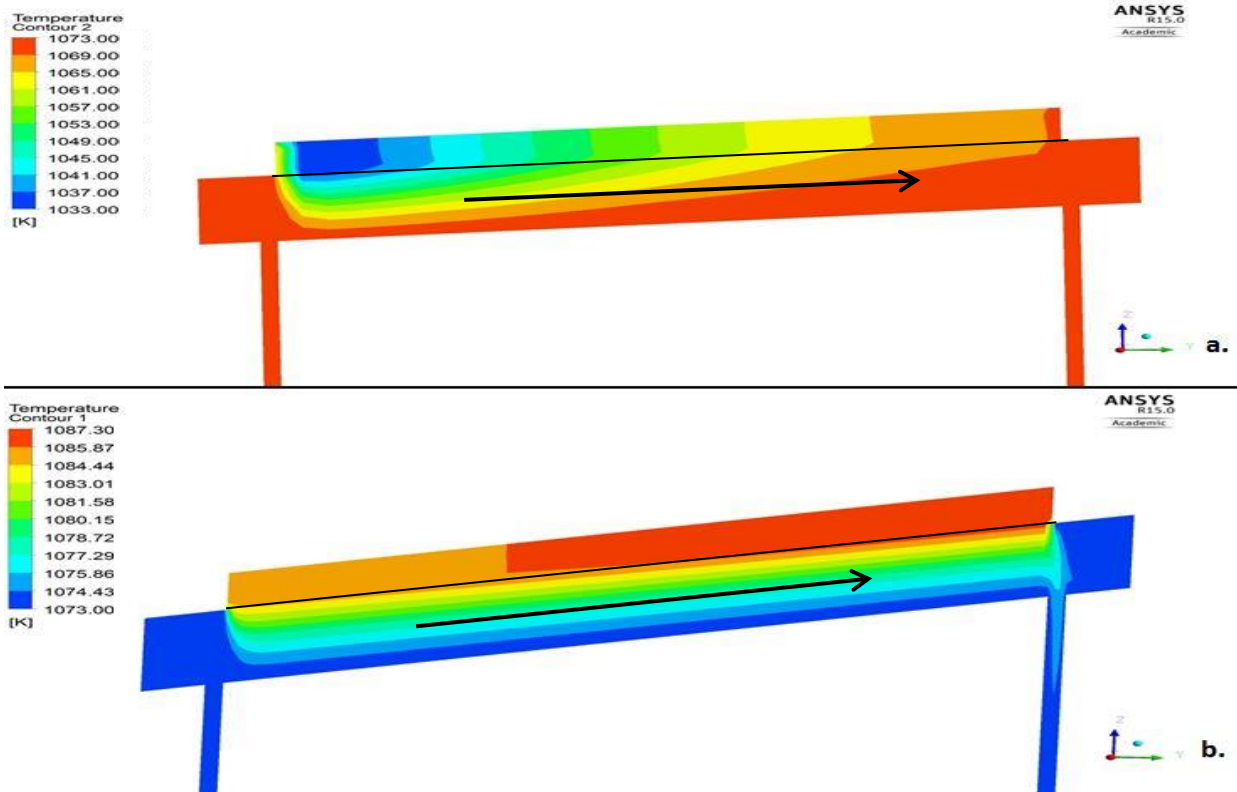


Abbildung 4-43: Temperaturverlauf von Fall $i=0$ für Dieselreformat Variante 4 (a.) und Fall $i=470$ für $v_{H_2} = 0,45$

Betrachtet man nun den Molenbruch v_{H_2O} so muss dieser einerseits durch die MSR-Reaktion abnehmen, andererseits aufgrund der (elektrochemischen) Bildung von H_2O erhöht werden.

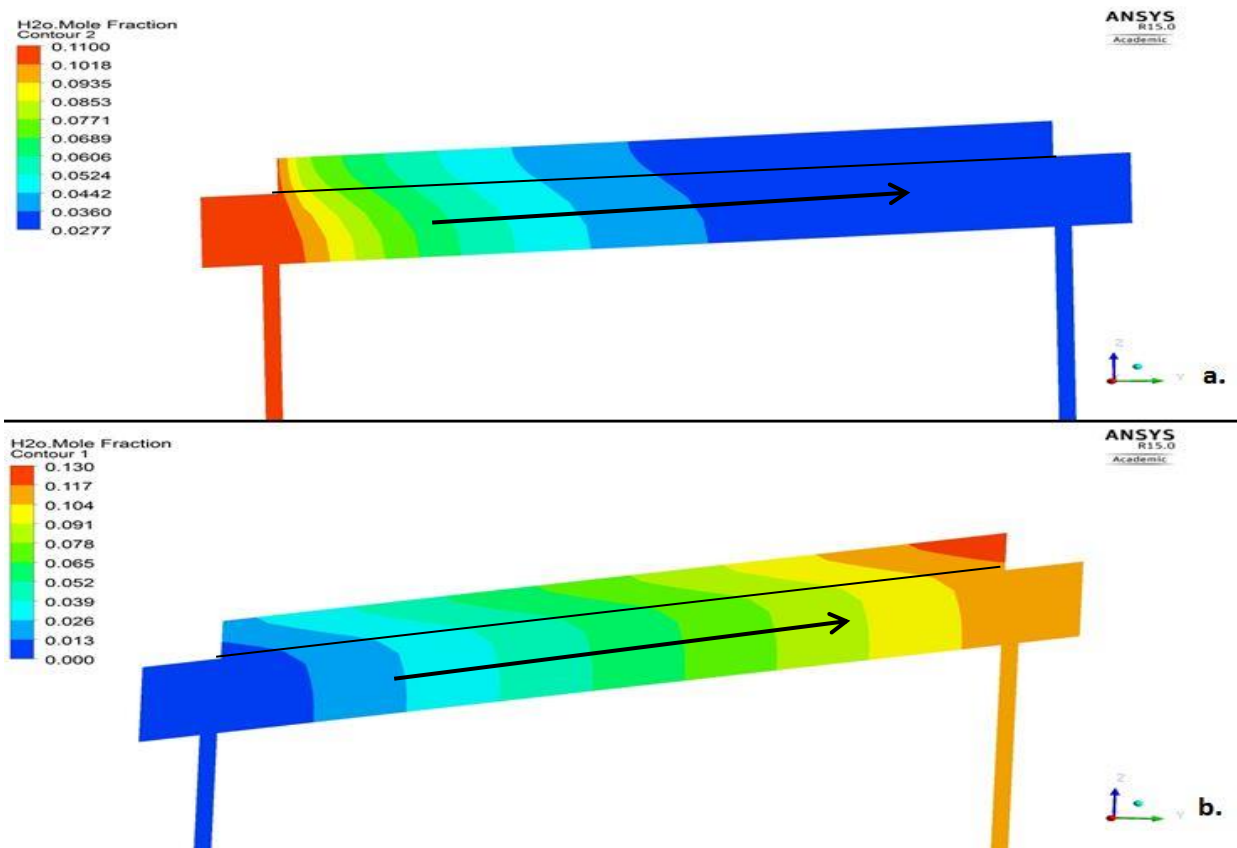


Abbildung 4-44: Wasserdampfverteilung für Dieselreformat Variante4 $i=0$ (a.) und $v_{H_2} = 0,45$ $i=470$ (b.)

4 SIMULATION

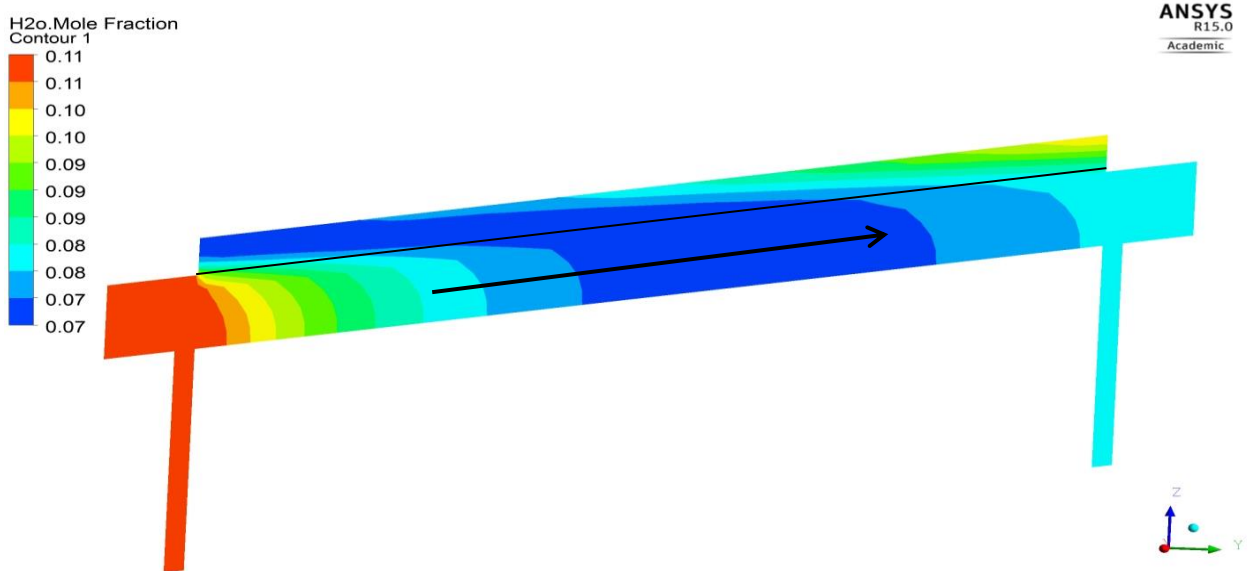


Abbildung 4-45: v_{H_2O} für Dieselreformat Variante 4, $i=370$

Vergleicht man nun Abbildung 4-44 und Abbildung 4-45 so ist die Überlagerung der Reformierung und der elektrochemischen Vorgänge gut erkennbar.

Abbildung 4-46 zeigt dass sich die Temperatur in der Anodenschicht nach außen hin leicht erhöht.

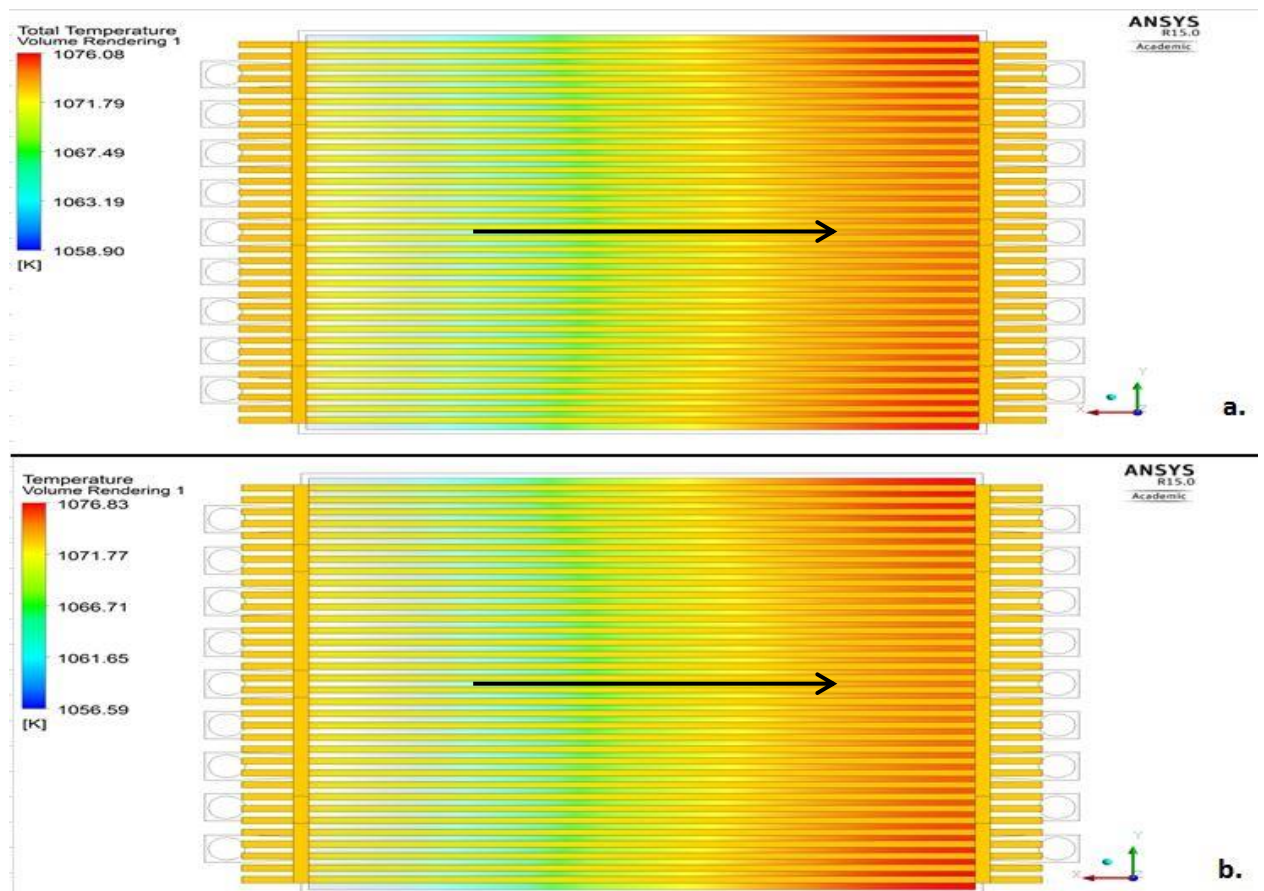


Abbildung 4-46: Temperatur Variante 4 (a.) und Variante5 (b.)

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, nimmt der Molenbruch v_{CO_2} , für den Fall $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$, aufgrund der rückwärts ablaufenden WGSR-Reaktion ab.

Für den Fall $i = 370 \frac{mA}{cm^2}$ ist dies aufgrund der elektrochemischen Umsetzung von CO nicht der Fall, wie in Abbildung 4-47 dargestellt ist.

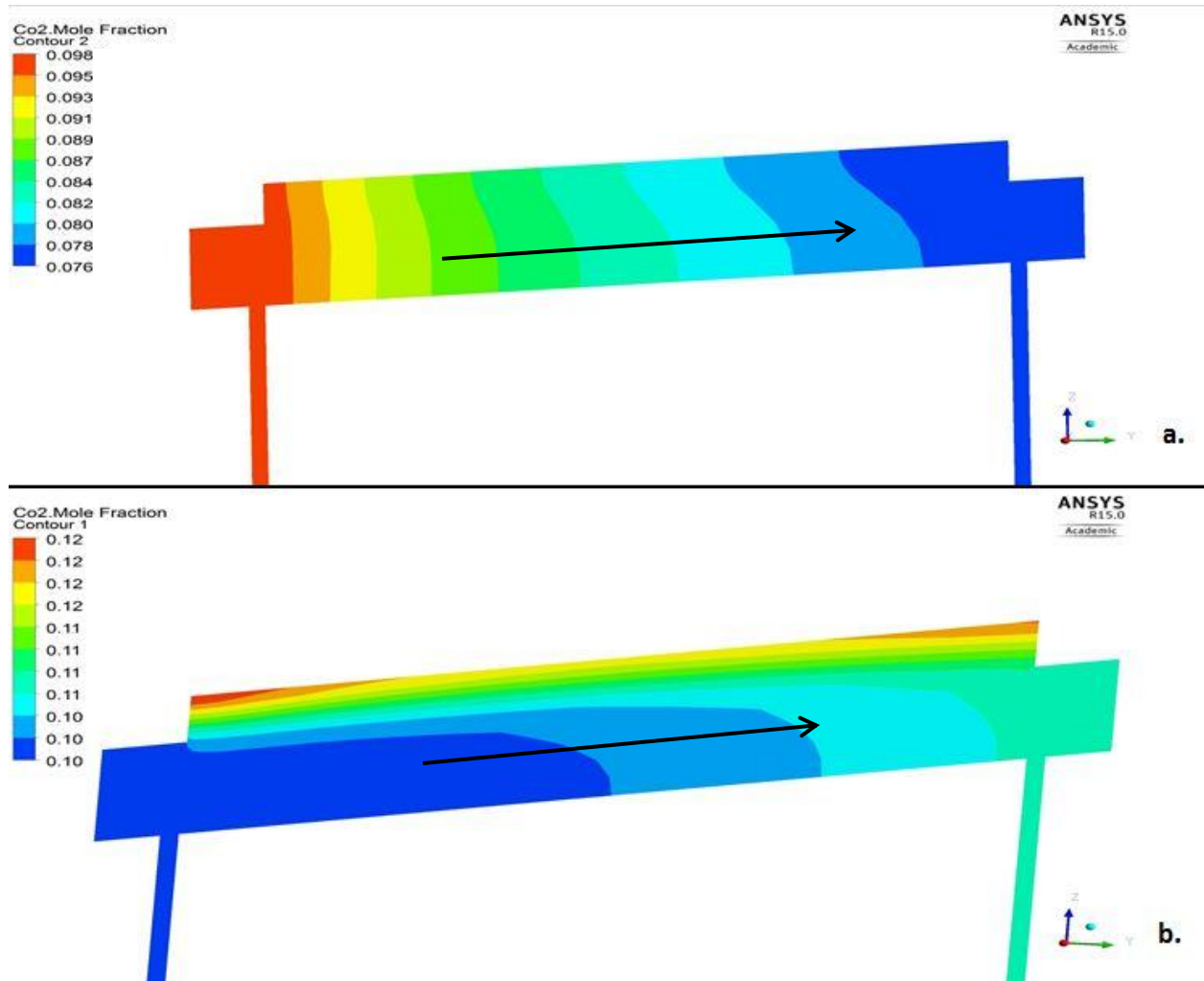


Abbildung 4-47: Variante 4: Vergleich von v_{CO_2} für $i=0$ (a.) und $i=370$ (b.)

Im Lastfall ($i > 0$) wird durch die elektrochemischen Reaktionen der CO_2 -Anteil erhöht. In Kombination mit der rückwärts ablaufenden WGSR-Reaktion (CO_2 -Anteil sinkt) ist v_{CO_2} beim Vergleich von Anoden-Eintritt und Anoden-Austritt leicht angestiegen. Da die MSR-Reaktion im Vergleich zur WGSR-Reaktion weitaus aktiver ist und aufgrund dieser im vorderen Drittel der Anodenschicht vermehrt CO für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht, ist im Vergleich zu Abbildung 4-45 (Wasserdampfbildung) die erhöhte Bildung von Kohlendioxid in diesem Bereich zu erklären.

Es folgen nun die Betrachtungen verschiedener Grafiken, welche quer zur Strömungsrichtung der Brennstoffzellen-Simulationen dargestellt werden:

Abbildung 4-48 zeigt den Querschnitt welcher für kommende graphische Darstellungen in ANSYS CFD-POST herangezogen wurde.

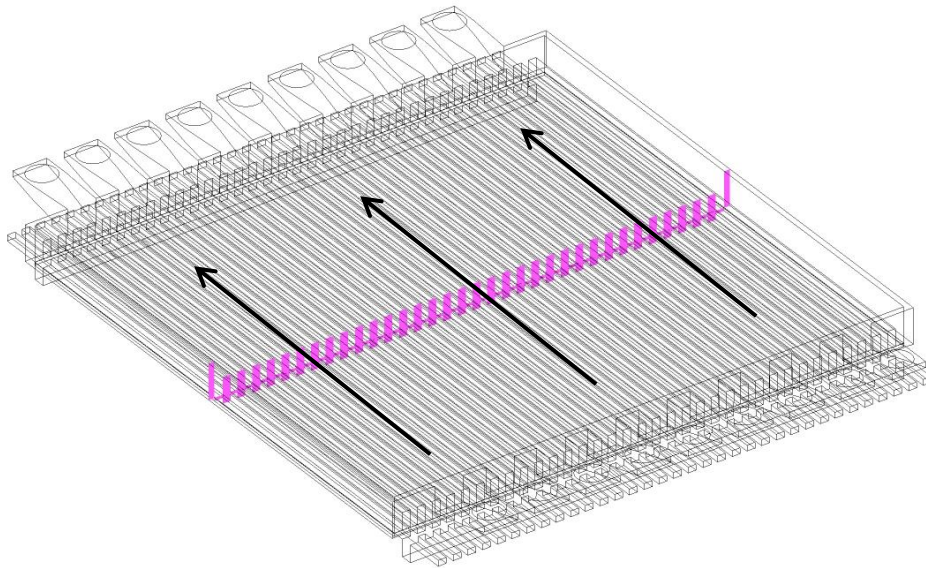


Abbildung 4-48: Positionierung des Schnittes (magenta) für folgende graphische Darstellungen

In Abbildung 4-49 ist die Sauerstoffverteilung v_{O_2} auf der Kathodenseite, bzw. die Wasserdampfverteilung v_{H_2O} auf der Anodenseite dargestellt. Die drei Kathoden- bzw. Anodenströmungskanäle (inkl. Kathode bzw. Anode) befinden sich in der Mitte des in Abbildung 4-48 dargestellten Querschnitts.

Auf der Anodenseite (b.) ist die Verteilung des Wasserdampfes zwischen den Kanälen durch die poröse Anode gut erkennbar. Auf der Kathodenseite (a.) wird v_{O_2} in den Strömungskanälen bzw. der dünnen Kathodenschicht dargestellt.

Die Stromabnehmer der Anode bzw. Kathode liegen immer auf der Fläche zwischen den Strömungskanälen.

Der Sauerstoff der in die Kathodenschicht diffundiert, kann sich in der dünnen Kathodenschicht nur schwer in der Fläche zwischen den Strömungskanälen ausbreiten. In Kombination mit der ORR-Reaktion (Gleichung (3-65)), die den O_2 -Anteil weiter senkt, geht v_{O_2} in der Kathode (zwischen den Strömungskanälen) gegen Null.

Aufgrund der dickeren Anodenschicht, wird der durch die HOR-Reaktion (Gleichung (3-66)) gebildete Wasserdampf besser innerhalb der Anode verteilt.

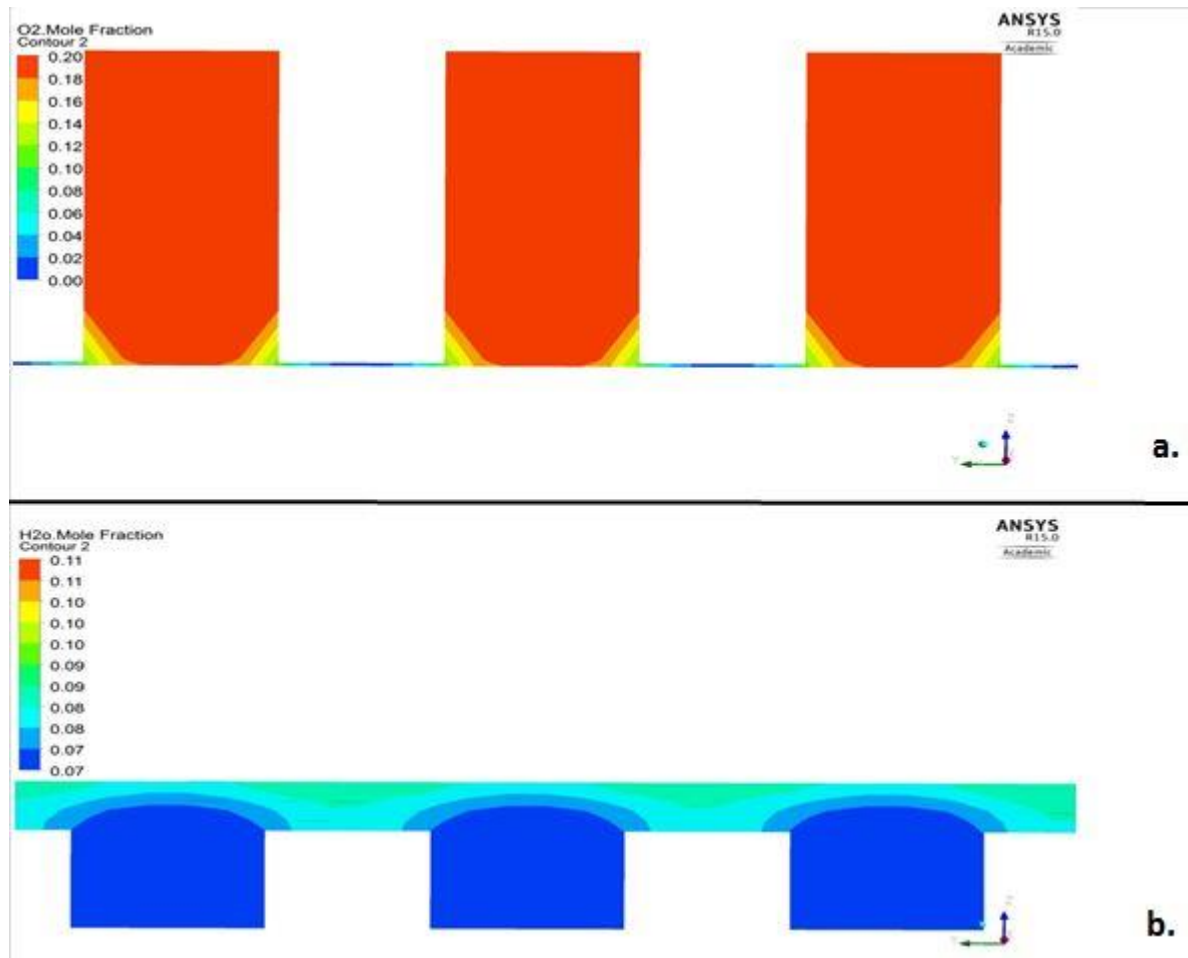


Abbildung 4-49: v_{O_2} Kathodenseite (a.) und v_{H_2O} Anodenseite (b.) Variante 4

Abbildung 4-50 zeigt den Verlauf der Stromdichte „Current Density“ für Variante 4 als „Volume-Rendering“. Es ist zu erkennen, dass die Stromdichten an den Rändern der aktiven Fläche am höchsten sind.

Die Stromabnehmer liegen wie zuvor erwähnt immer zwischen den Strömungskanälen direkt an Anode bzw. Kathode.

Die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung (3-74)) zeigt den Zusammenhang von Aktivierungs-Überspannung η_{act} und der Stromdichte i . Abbildung 4-51 (Darstellung der zwei äußeren Strömungskanäle) zeigt dass Aktivierungs-Überspannung im Randbereich der aktiven Zone, wie die Stromdichte in Abbildung 4-50, am größten ist.

In Kapitel 4.4.6 wurde erwähnt, dass die Stromdichte proportional den Quell- und Senktermen der Stoffkomponenten ist. Mit Abbildung 4-50 können die Verläufe von v_{H_2} bzw. v_{H_2O} in genanntem Kapitel begründet werden.

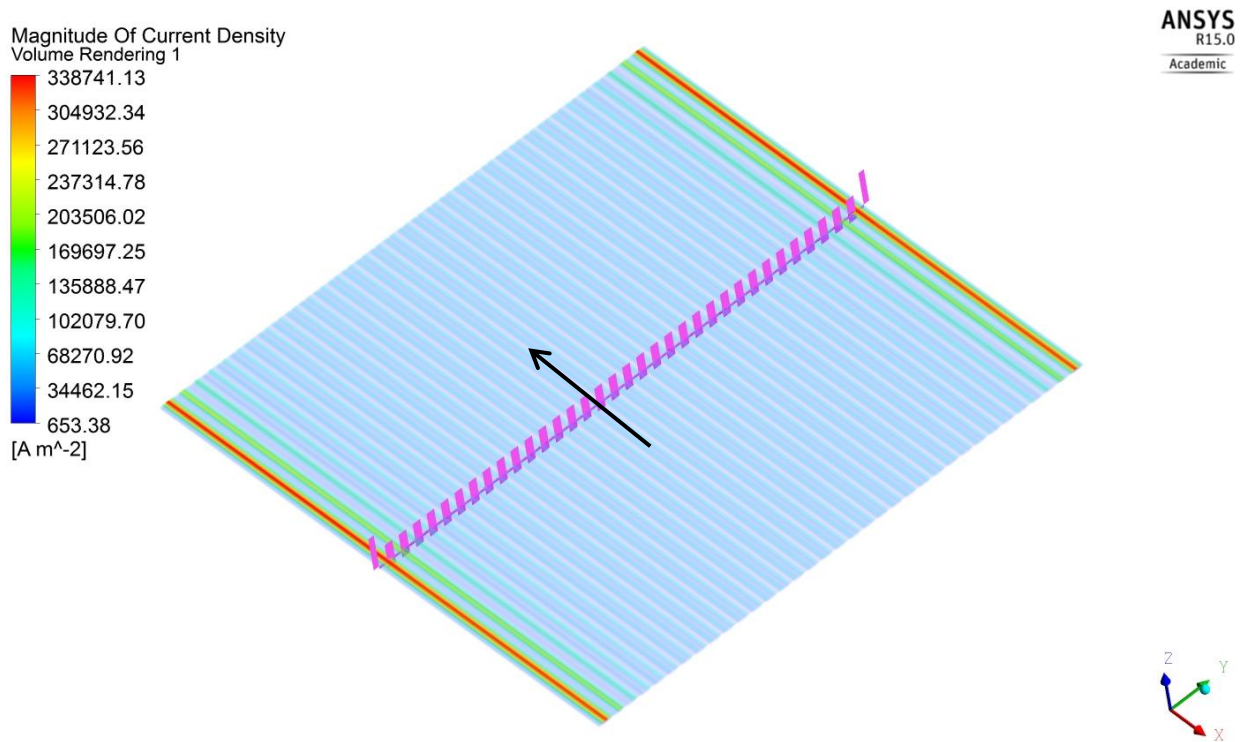


Abbildung 4-50: Volume-Rendering der Stromdichte (Anode+Kathode)

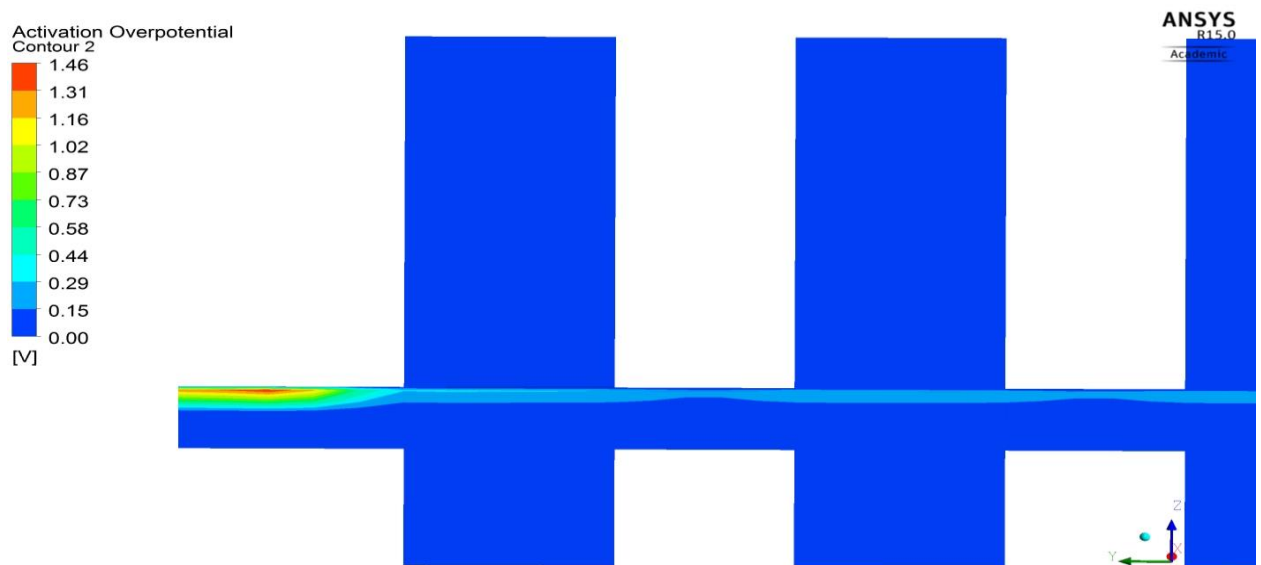


Abbildung 4-51: Aktivierungs-Überpotential Variante 4

Der Anstieg des Aktivierungs-Überpotentials bzw. der Stromdichte kann auf die Haftbedingungen am äußeren Rand der Anode bzw. Kathode zurückgeführt werden. Aufgrund dieser Haftbedingungen wird die Diffusion der Gase in die porösen Zonen erschwert. An diesen Stellen ist im Simulationsmodell auch ein Stromabnehmer aktiv.

4.5.3 Zusammenfassung und Interpretation der Simulationsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der CFD-Simulationen mit den Messwerten des SOFC-Prüfstandes verglichen.

Die CFD-Simulationen wurden wie zuvor beschrieben jeweils für die Reformierungsmodelle (in der Anode) Variante 4 und Variante 5 durchgeführt. Abbildung 4-52 zeigt den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Prüfstandsmesswerten für die U-i-Kennlinie.

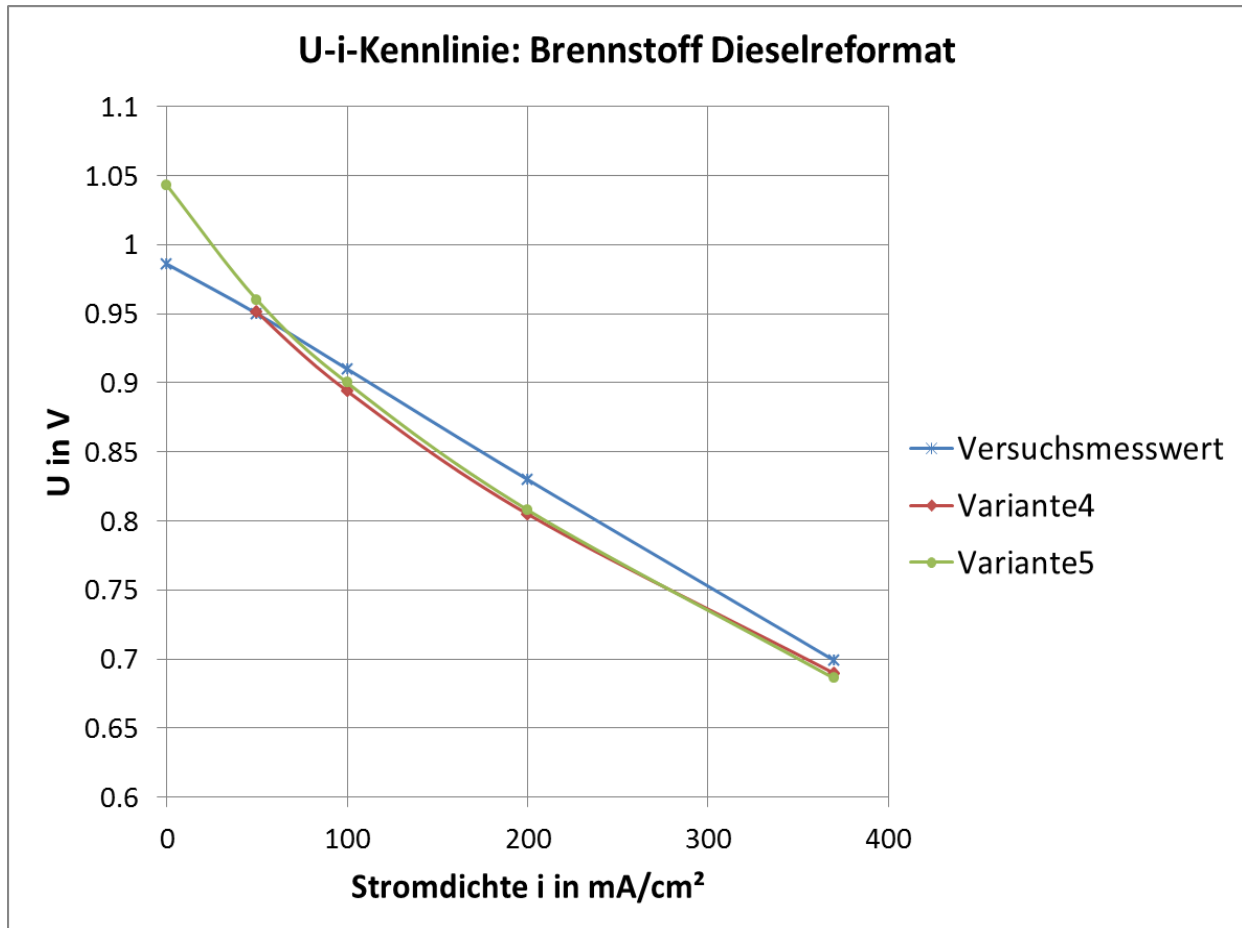


Abbildung 4-52: U-i-Kennlinienvergleich für Messwerte und Simulationsergebnisse

Da der Leerlaufzustand $i = 0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ für Variante 4 mit dem Simulationsmodell ANODENSTRÖMUNG und deshalb nur die Reformierung auf der Anodenseite berechnet wurde, ist die Spannung für diese Simulation in Abbildung 4-52 nicht dargestellt.

Für den Fall $i = 0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ wurden für das Reformierungsmodell Variante 5 die Simulationen mit den Modellen ANODENSTRÖMUNG und SOFC GESAMT durchgeführt. Der dargestellte Spannungswert für $i = 0$ ist aus der Simulation SOFC GESAMT. Diese in grün dargestellte Kennlinie zeigt den erhöhten Spannungsverlust durch Aktivierungsverluste im Bereich von $0 \leq i \leq 100 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, welcher auch bei Variante 4 (rot) im Bereich $50 \leq i \leq 100 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erkennbar ist. Ab einer Stromdichte $i = 100 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ fällt die Spannung über die Stromdichte annähernd linear. Dieser Bereich stellt den Spannungsverlust aufgrund von Widerstandsverlusten dar.

Es fällt auf, dass der Bereich der Aktivierungsverluste für die Kennlinie der Versuchsmesswerte (blau dargestellt) nicht vorhanden ist. Der Verlauf dieser Kennlinie ist linear. Auf die möglichen Gründe des Kennlinienverlaufes der experimentellen ermittelten Daten wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Generell liegen die Spannungswerte der beiden Simulationen sehr nahe zusammen. Tendenziell liegen die Potentiale von Variante 5 bis zu einer Stromdichte von $i \cong 200 \frac{mA}{cm^2}$ über den Werten von Variante 4. Bei Stromdichten über $200 \frac{mA}{cm^2}$ ist dies umgekehrt. Vergleicht man dies mit den Messwerten, ist im Bereich von $100 \leq i \leq 200$ Variante 5, bzw. im Bereich $200 \leq i \leq 370$ Variante 4 zu bevorzugen. Über die Wahl des Reformierungsmodelles unterhalb von $i = 100 \frac{mA}{cm^2}$ kann aufgrund des linearen Verlaufes der Messkurve keine Aussage gemacht werden.

Da für den Fall von Variante 5, $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$ die Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und SOFC GESAMT verwendet wurden, sind in Abbildung 4-53 die Trockengaszusammensetzungen der Simulationen bzw. der Messwerte dargestellt.

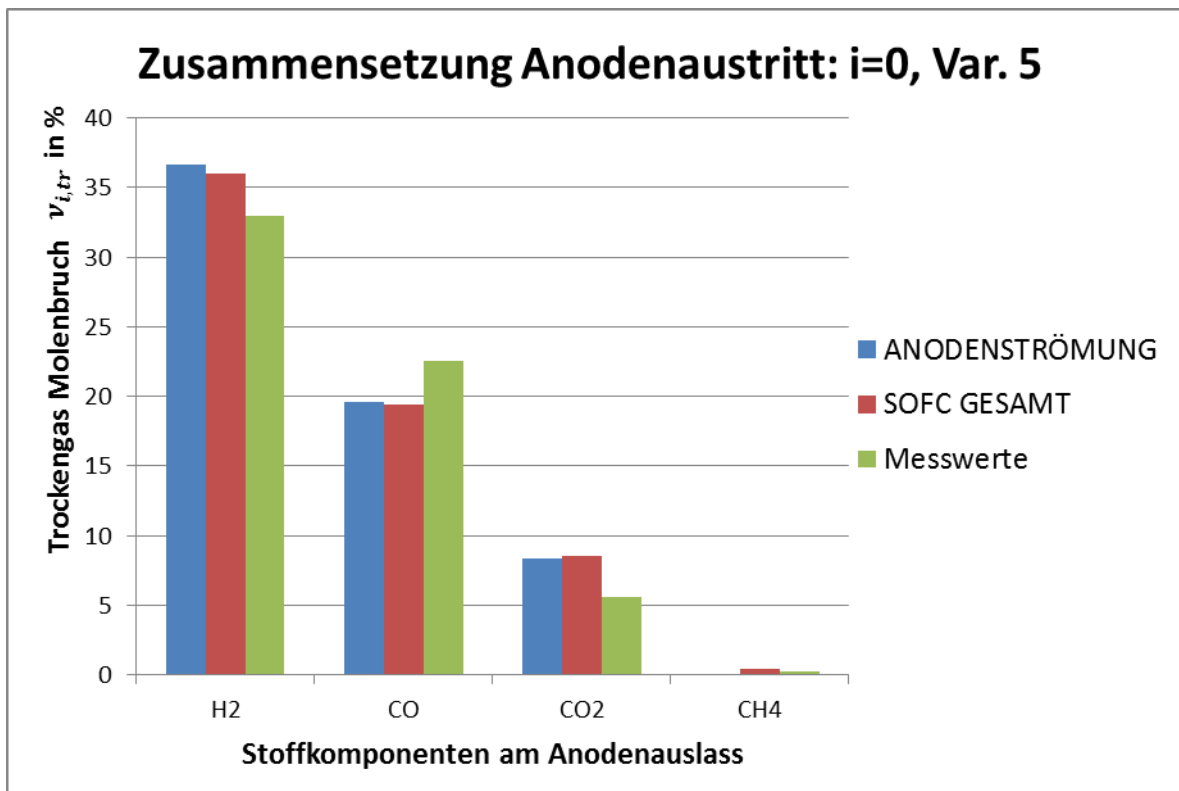


Abbildung 4-53: Vergleich der Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und SOFC GESAMT

Der Unterschied zwischen den Simulationsmodellen ist sehr gering. Es ist hierbei zu beachten dass der Trockengas Molenbruch als $v_{i,tr} = \frac{v_i}{1-v_{H_2O}}$ definiert ist und daher auch vom Wasserdampfgehalt v_{H_2O} abhängig ist.

In Abbildung 4-54 ist deshalb die Brennstoffzusammensetzung am Anodenaustritt ohne Bezug auf die Trockengasmessung dargestellt. Durch das aktivierte „SOFC Fuel Cell Module“ werden die Ausgangszusammensetzungen der Anodenseite nur wenig beeinflusst.

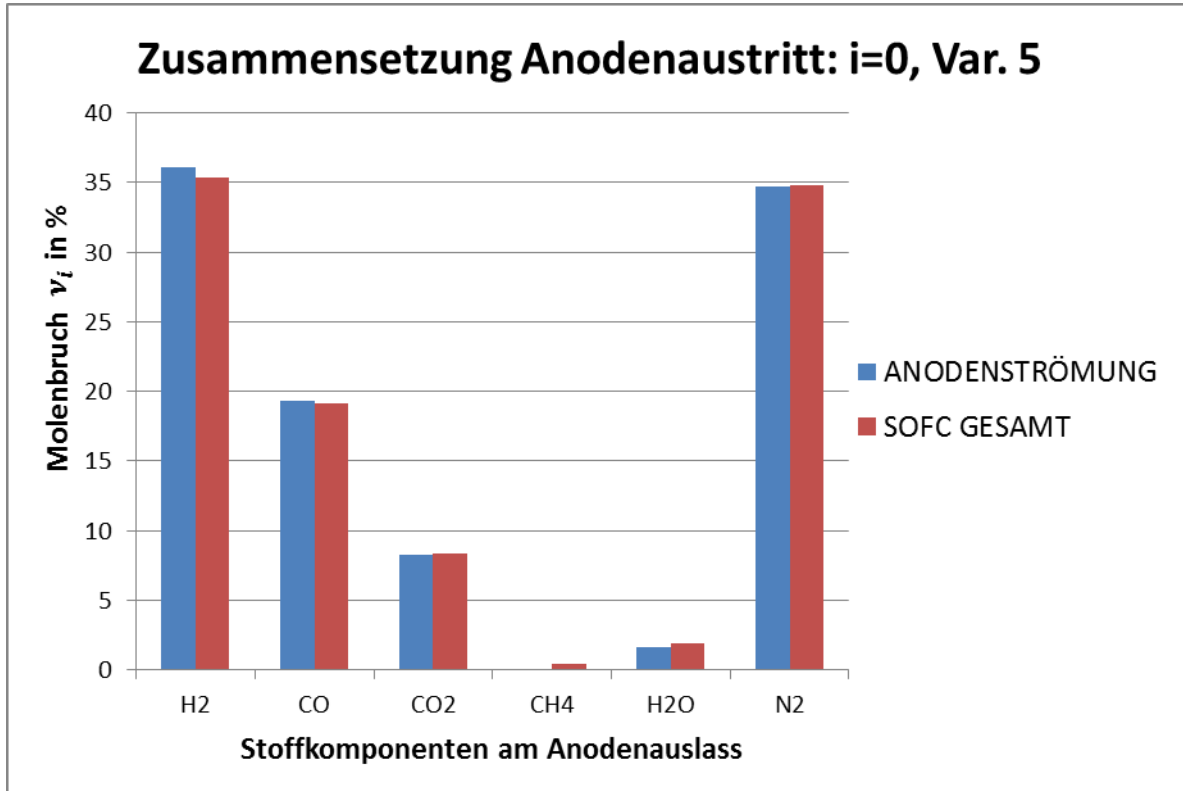


Abbildung 4-54: Modellvergleich für Gaszusammensetzung am Anodenaustritt

Als nächstes wird auf die Brennstoffumsetzung in der Brennstoffzelle eingegangen:
Die Brennstoffausnutzung wird mit der Formel

$$U_f = \frac{I}{I_{max}}$$

berechnet. Wobei I , die aus der Stromdichte i und der aktiven Fläche der planaren Brennstoffzelle ($A = 81\text{cm}^2$) berechnete Stromstärke darstellt. I_{max} stellt die maximale Stromstärke dar, welche aus dem Brennstoffgemisch theoretisch zur Verfügung steht (bei vollständiger Umsetzung):

$$I_{max} = (2\dot{n}_{H_2} + 2\dot{n}_{CO} + 8\dot{n}_{CH_4}) \cdot F = \dot{n}_{el} \cdot F$$

\dot{n}_i stellt hierbei den Molenstrom für die jeweilige Komponente i dar, \dot{n}_{el} den Elektronenfluss und F ist die Faraday-Konstante.

In Abbildung 4-55 ist nun die prozentuale Brennstoffumsetzung über die Stromdichte aufgetragen. Bei der maximalen Stromdichte von $i = 370 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ liegt der Wert der Prozentualen Brennstoffumsetzung bei 14,3 %. Die Brennstoffausnutzung steigt mit Zunahme der Stromdichte linear an.

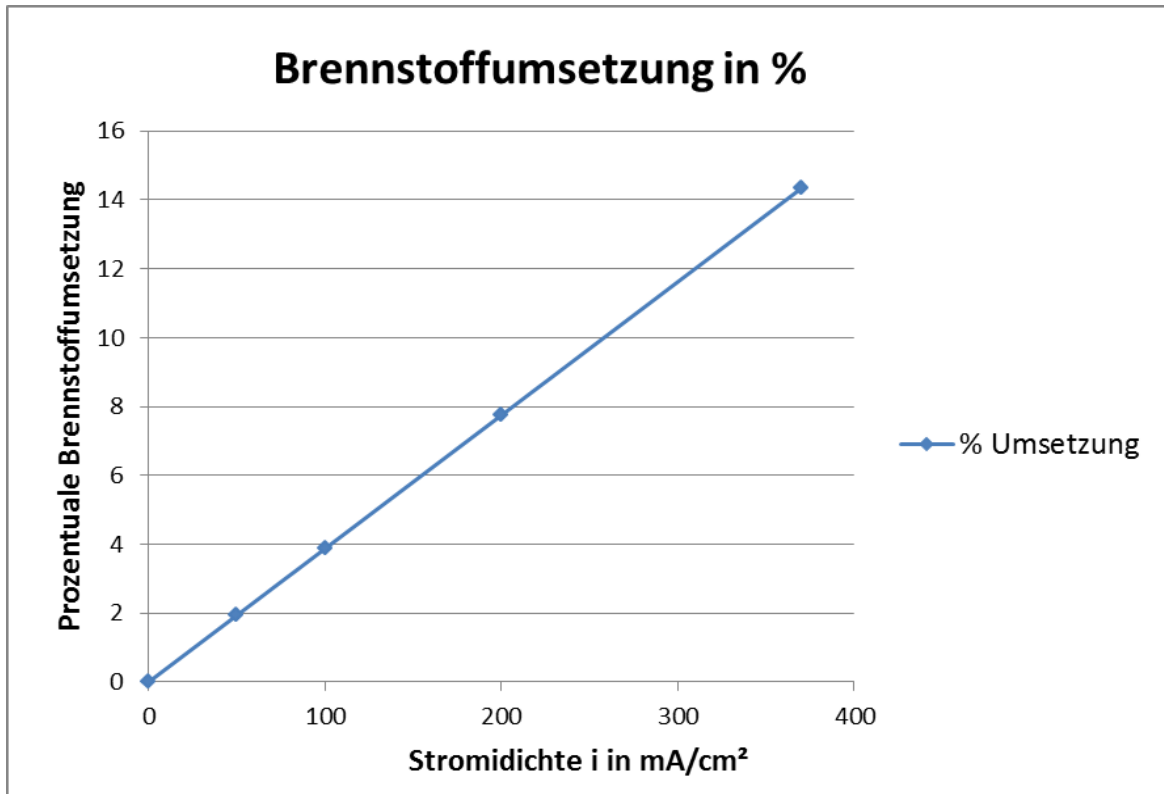


Abbildung 4-55: Prozentuale Umsetzung in elektrischen Strom des vorhandenen Brennstoffes

Diese Berechnung der Brennstoffumsetzung bezieht sich jedoch nicht auf die einzelnen Komponenten, die im Brennstoff enthalten sind.

Deshalb folgt nun eine Betrachtung der Einzelkomponenten des Brennstoffes, wobei diese mit den sogenannten „relativen Umsetzungsrate“ χ_i für eine beliebige Stoffkomponente (Spezies) berechnet werden.

$$\chi_i = \frac{N_{i,Ein} - N_{i,aus}}{N_{i,Ein}}$$

N_i in $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ beschreibt hierbei die molare Konzentration der Komponente i .

Für das Reformierungsmodell Variante 4 wurden hierzu die relativen Umsetzungsrate untersucht. $N_{i,Ein}$ wurde hierbei immer am Eintritt der Brennstoffseite des Simulationsmodelles SOFC GESAMT betrachtet.

In Abbildung 4-56 sind die prozentualen relativen Umsetzungsrate von Methan, Kohlendioxid und Wasserdampf dargestellt. Für CH_4 ist diese bei Leerlauf am höchsten, fällt bei geringen Stromdichten ab und steigt im Bereich von $100 \leq i \leq 370$ linear. Die Methanumsetzung ist ausschließlich von der MSR-Reaktion abhängig.

Die Umsetzung von Wasserdampf H_2O ist bei Leerlauf am größten und fällt mit zunehmender Stromdichte i . Der Wasserdampf wird sowohl für die MSR-, als auch für die WGSR-Reaktion benötigt. Da letztere jedoch meist rückwärts abläuft, wird der Verbrauch von Wasserdampf nur der MSR-Reaktion zugeschrieben. Aufgrund der mit steigender Stromdichte zunehmenden Wasserdampfproduktion durch die elektrochemischen Reaktionen an der Anode, fällt der Wert für die Wasserdampfumsetzung mit der Stromdichte.

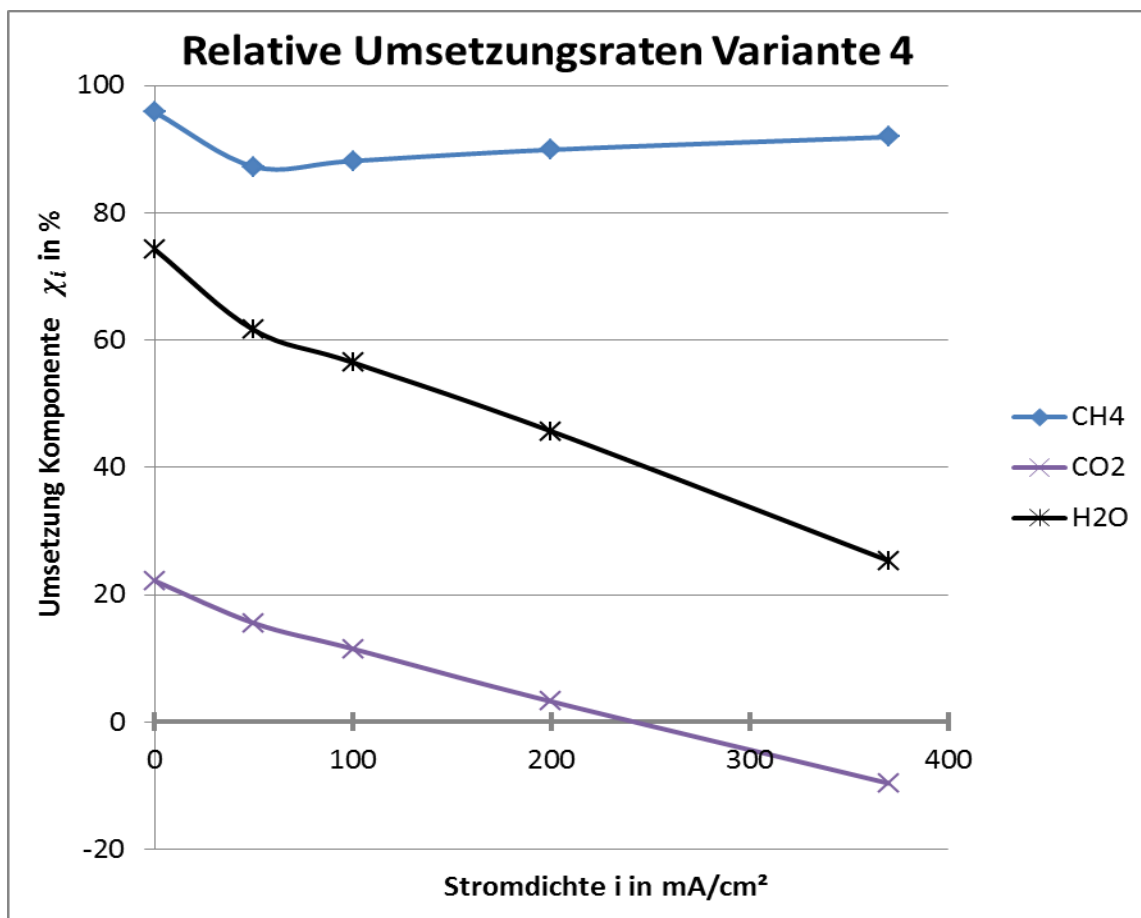


Abbildung 4-56: Relative Umsetzungen für Methan, Wasserdampf und Kohlendioxid

Wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben, wird Kohlendioxid aufgrund der rückwärts ablaufenden WGS-Reaktion verbraucht. Bei $i = 0$ beträgt der Wert der CO_2 -Umsetzung rund 21%. Steigt nun die Stromdichte, so folgt (wie bei H_2O) aufgrund der elektrochemischen Reaktionen eine vermehrte Bildung von CO_2 . Im Fall $i = 370 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ist χ_{CO_2} negativ, was bedeutet, dass hier, bezogen auf den Eintrittszustand der Anodenseite, Kohlendioxid in der Anode gebildet wurde.

In Abbildung 4-57 sind die relativen Umsetzungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid dargestellt. Da diese Werte negativ sind, ist die molare Konzentration am Anodenausgang höher als am Anodeneingang. Grund dafür ist vor allem die MSR-Reaktion. Auch hier spielt die WGS-Reaktion aufgrund der vergleichsweise geringen Reaktionsraten keine bedeutende Rolle.

Mit steigender Stromdichte i steigen die Werte der relativen Umsetzungen. Es wird zwar nach wie vor H_2 und CO gebildet, aber aufgrund der Bildung von CO_2 bzw. H_2O durch elektrochemische Reaktionen weniger als bei $i = 0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Dazu passt auch die Ähnlichkeit der beiden Kennlinienverläufe.

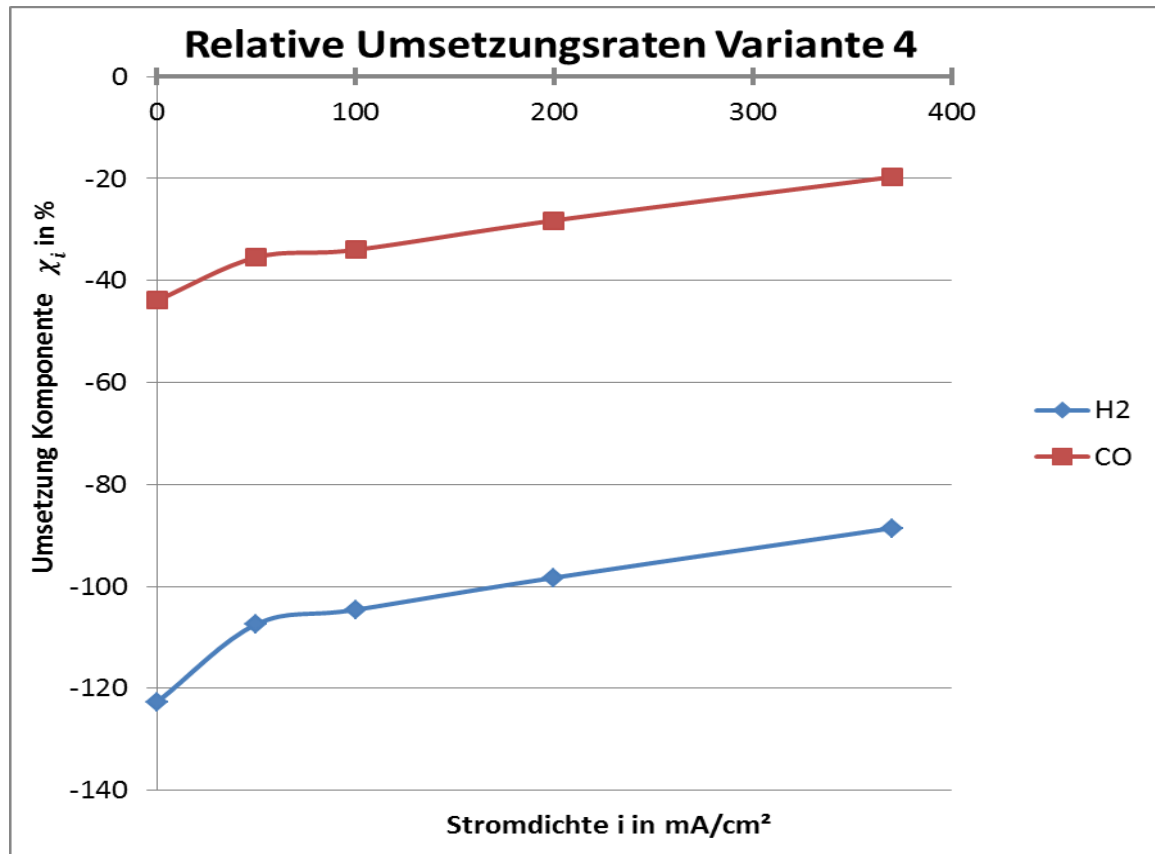
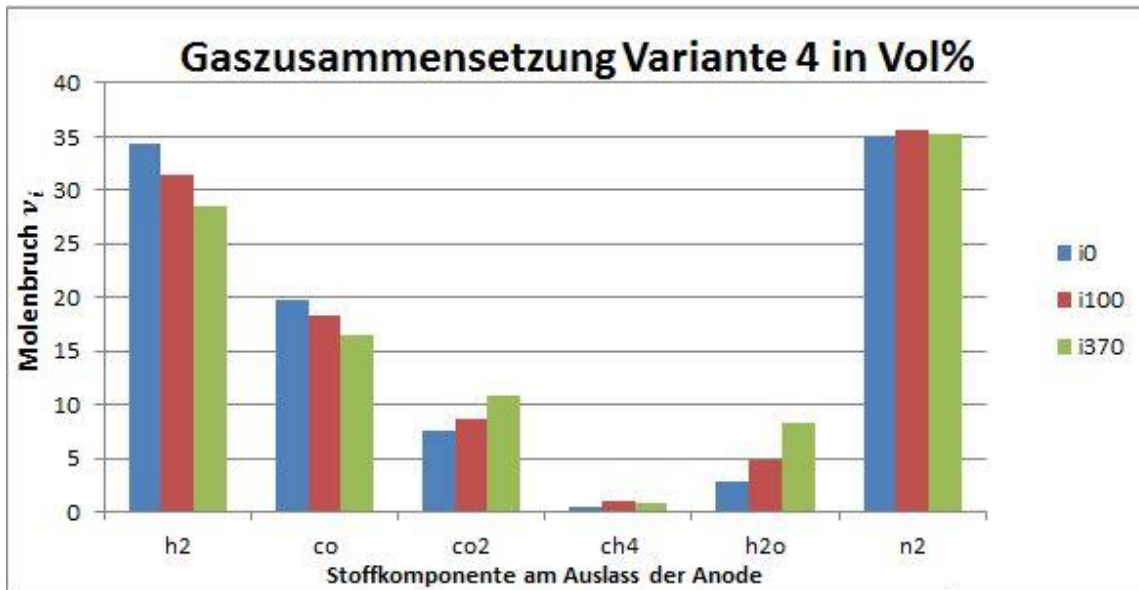


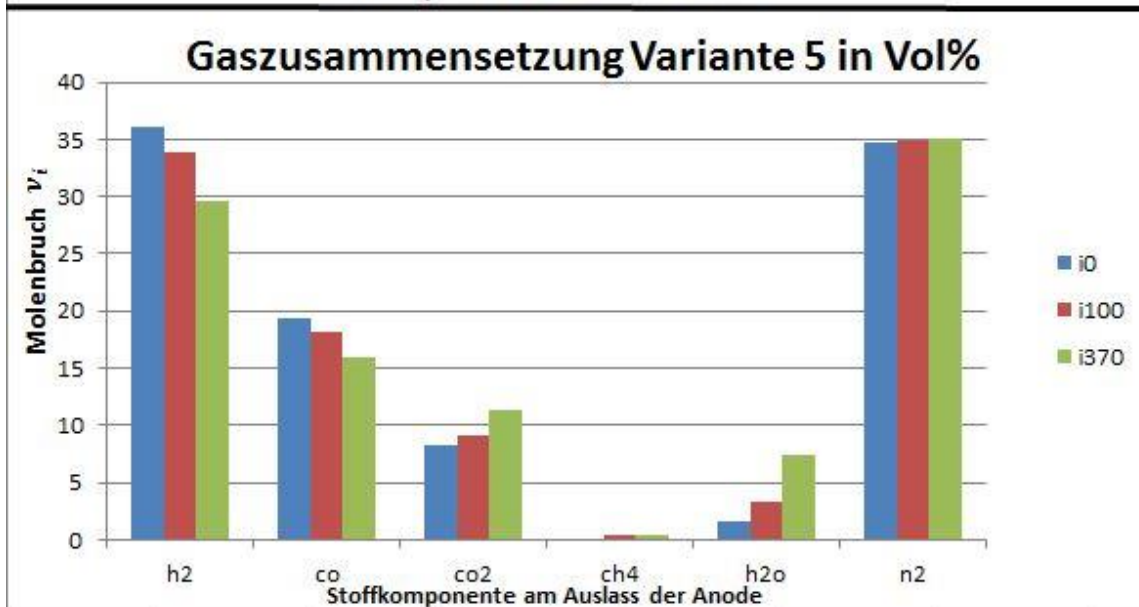
Abbildung 4-57: Umsetzungen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid für Variante 4

Abschließend sind in Abbildung 4-58 die Gaszusammensetzungen am Ausgang der Anode für Variante 4 und Variante 5 und den Stromdichten $i = 0$; $i = 100$; $i = 370 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass die Stoffmengenanteile von CO und H_2 bei höheren Stromdichten aufgrund der elektrochemischen Reaktion abfällt und die Stoffmengenanteile von CO_2 bzw. H_2O steigen.



a.

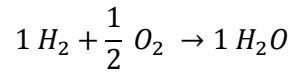


b.

Abbildung 4-58: Ausgangszusammensetzungen Anode für Variante 4 und Variante 5 bei unterschiedlichen Stromdichten

4.5.3.a.1 Berechnung der Nernstspannung im Leerlauf der BZ mit EES:

In EES wurde die Nernstspannung mithilfe der hinterlegten Datenbank für den Fall $i = 0$ berechnet. Konkret wurde die Nernstspannung für die Bruttoreaktion



berechnet.

Die Berechnung wurde für die Betriebstemperatur von $800^\circ C$ und Umgebungsdruck durchgeführt. Gasgemische müssen immer im Gleichgewichtszustand betrachtet werden, deshalb wurde die Zusammensetzung der Komponenten v_i vom Ausgang der Simulation

- ANODENSTRÖMUNG,
- $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$,
- Variante 5

gewählt.

Die aus der Simulation erhaltenen Werte sind: $v_{H_2} = 0,361$; $v_{H_2O} = 0,016$; $v_{O_2} = 0,21$

Die Gibb'sche Enthalpie und die Nernstspannung wurden für Standarddruck (1atm) berechnet.

$$U_{Nernst} = \frac{-\Delta_R G_m(T)}{z F} - \frac{R_m T}{z F} \ln \left(\frac{p_{H_2O} p_0^{0,5}}{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}} \right) = 1,08V$$

Die CFD-Simulation von Variante 5 und $i = 0 \frac{mA}{cm^2}$ wurde mit aktiviertem Elektrochemiemodell (Simulationsmodell SOFC GESAMT) berechnet. Somit erhält man einen Wert für die Leerlaufspannung.

Abbildung 4-59 zeigt den Vergleich der Nernstspannung von Versuchsmesswert, CFD-Simulation mit aktiviertem Elektrochemiemodell und der in EES berechneten Spannung.

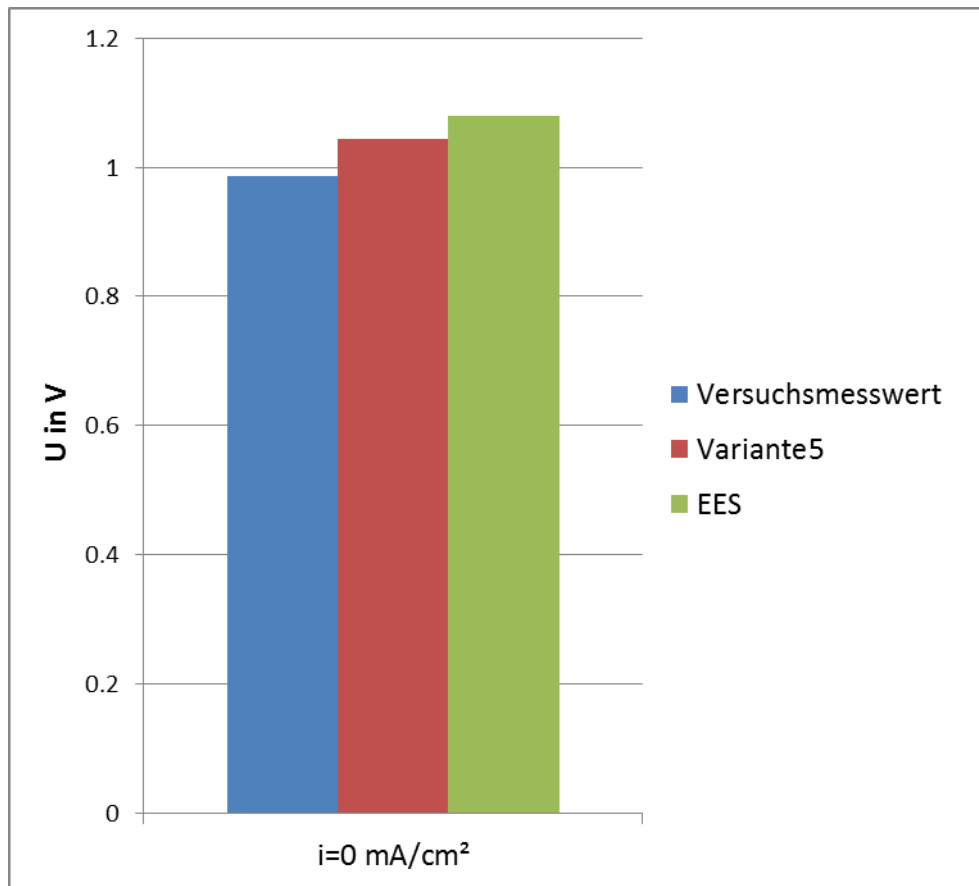


Abbildung 4-59: Vergleich der Nernstspannung bei Leerlauf

Wie zuvor bereits erwähnt ist der Messwert am Prüfstand geringer als bei der Simulation. Vor allem die Tatsache dass die U-i-Kennlinie der Versuchsmesswerte keinen Bereich der Aktivierungsverluste aufweist, sondern linear verläuft, ist hier zu beachten. Im nächsten Kapitel wird noch auf die Eigenheiten des Versuchsprüfstandes eingegangen.

Die Simulation mit Variante 5 hingegen weist einen eindeutigen Bereich von Aktivierungsverlusten auf, deshalb ist auch hier die Spannung im Leerlauf wesentlich höher. Die in EES berechnete Nernstspannung setzt einen Gleichgewichtszustand des zugeführten Reformates voraus.

Da in der CFD-Simulation mit Variante 5 jedoch auch die Reaktionskinetik berücksichtigt wird, und auch Zwischenprodukte der MSR- bzw. WGSR-Reaktion elektrochemisch umgewandelt werden, wird dies als Grund für die etwas geringere Spannung (im Vergleich zur in EES berechnete Nernstspannung) gesehen.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Simulationsergebnisse kommen den am Prüfstand gemessenen Werte in Bezug auf die U-i-Kennlinie sehr nahe.

Die U-i-Kennlinie zeigt, dass bei den Simulationen generell eine etwas geringere Spannung als bei den gemessenen Werten vorlag. Dies hat Auswirkungen auf die Leistung $P_{el} = U \cdot I$, wie in Abbildung 5-1 dargestellt ist. Ab einer Stromdichte von ca. $i = 100 \frac{mA}{cm^2}$ ist aufgrund der geringeren Spannung der Simulationen, im Gegensatz zur gemessenen Spannung, die elektrische Leistung etwas geringer.

Ausnahme ist die Spannung bei Stromdichten von $0 \leq i \leq 50 \frac{mA}{cm^2}$, bei denen das Potential der Simulation höher ist als die der Messung.

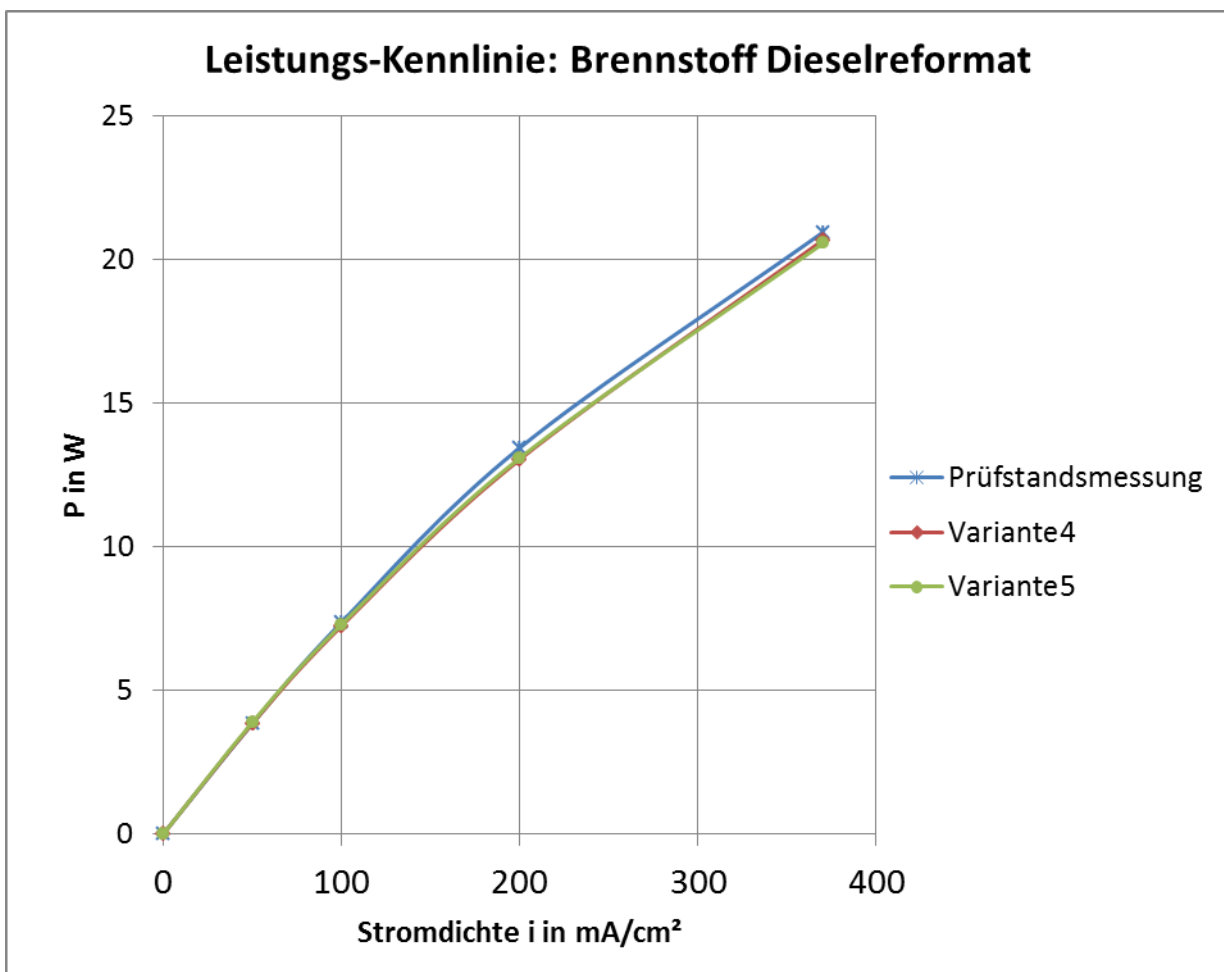


Abbildung 5-1: Leistungs-Kennlinie des Prüfstands und der Simulationen

Versuchsprüfstand:

Generell muss zum Prüfstand gesagt werden, dass bei diesem auf Seite der Kathode die Dichtheit der Luftströmung nicht gegeben ist. Die Probleme mit der Abdichtung der Kathodenseite hängen offensichtlich mit der zu geringen Kraftaufbringung auf den Kathodenstempel bzw. mit zu hohen Spaltmaßen zwischen den Bauteilen zusammen.

Der Grund dafür liegt im sehr knappen Raumangebot im Prüfstand bzw. an der Konstruktion des Prüfstandes.

Die Normalkraft zur Abdichtung der Kathode (bzw. Anode) wird in Form von Gewichten bereitgestellt. Diese Gewichte nehmen viel Platz am Prüfstand ein. Da die Anodenseite aufgrund der Brennstoffströmung dicht sein muss, wurde hierfür der meiste Platz für die Gewichte benötigt.

Somit bleibt für die Gewichte der Kathodenseite zu wenig Platz, und deshalb zu wenig Normalkraft auf den Kathodenstempel, um die Abdichtung der Luftströmung sicherzustellen.

Es ist zu erwähnen, dass bereits Diplomarbeiten zur Verbesserung bzw. Neukonstruktion des Prüfstandes laufen, welche sich mit diesem Problem und mit der Optimierung der Fluidströmung beschäftigen.

Bei der Messung der Gaszusammensetzung am Anodenauslass ist anzumerken, dass diese aufgrund von Messfehlern ebenfalls von der Realität abweichen können. Dazu kommen die Messfehler aufgrund des zuvor erwähnten Leckstromes der Kathodenseite. Eine zweite Messreihe mit derselben Zusammensetzung des Dieselreformats zeigte eine geringe Abweichung der Messwerte für die Gaszusammensetzung.

Ausblick:

Weitere Simulationen mit diesen Simulationsmodellen, beispielsweise mit anderen Betriebstemperaturen, verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen (mit leichten Kohlenwasserstoffen), oder eine instationäre Simulation der Brennstoffzelle, sind durchaus denkbar, da hierzu nur die Parameter des vorhandenen SOFC GESAMT Modelles angepasst werden müssen.

Dieses Simulationsmodell könnte anstatt der Volumen-Reaktionsmodelle, welche MSR- und WGSR-Reaktion simulieren, mit der heterogenen Katalyse als Reformierungsmodell, wie in Kapitel 4.4.2.a.2 beschrieben, ersetzt werden. Dafür wäre jedoch ein weitaus leistungstärkerer Simulationsrechner (bzw. ein Cluster von Simulationsrechnern) notwendig. Die Stromabnehmer, welche in Form von Drahtnetzen zwischen Elektrode und Anoden- bzw. Kathodenstempel liegen, wurden in den verwendeten Simulationsmodellen nicht berücksichtigt. Grund dafür ist die Anzahl der Netzgitterzellen (ca. 600 000) und die damit verbundene Simulationsdauer der durchgeführten CFD-Simulationen.

LITERATUR

- [1] „Regelous, Meyn Erneuerbare Energien – eine physikalische Betrachtung - 379“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.phydid.de/index.php/phydid-b/article/viewFile/251/379>. [Zugegriffen: 30-Sep-2015].
- [2] K.-H. Schmidt, I. Romey, und F. Mensch, *Kohle, Erdöl, Erdgas: Chemie und Technik*. Würzburg: Vogel, 1981.
- [3] M. Ni, M. K. H. Leung, K. Sumathy, und D. Y. C. Leung, „Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong“, *Int. J. Hydrog. Energy*, Bd. 31, Nr. 10, S. 1401–1412, Aug. 2006.
- [4] A. A. Ismail und D. W. Bahnemann, „Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Bd. 128, S. 85–101, Sep. 2014.
- [5] J. P. Stempien, M. Ni, Q. Sun, und S. H. Chan, „Production of sustainable methane from renewable energy and captured carbon dioxide with the use of Solid Oxide Electrolyzer: A thermodynamic assessment“, *Energy*, Bd. 82, S. 714–721, März 2015.
- [6] M. Ni, M. K. H. Leung, und D. Y. C. Leung, „Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)“, *Int. J. Hydrog. Energy*, Bd. 33, Nr. 9, S. 2337–2354, Mai 2008.
- [7] C. Mittelsteadt, T. Norman, M. Rich, und J. Willey, „Chapter 11 - PEM Electrolyzers and PEM Regenerative Fuel Cells Industrial View“, in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, P. T. M. Garche, Hrsg. Amsterdam: Elsevier, 2015, S. 159–181.
- [8] „Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) - FCHandbook7.pdf“ . .
- [9] „Applications of Computational Chemistry to Designing Materials and Microstructure in Fuel Cell Technologies - _pdf“. [Online]. Verfügbar unter: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jccj/12/1/12_2012-0017/_pdf. [Zugegriffen: 09-Mai-2016].
- [10] „Fluent Fuel Cell Modules Manual - ANSYS Fluent Fuel Cell Modules Manual.pdf“. [Online]. Verfügbar unter: <http://148.204.81.206/Ansys/150/ANSYS%20Fluent%20Fuel%20Cell%20Modules%20Manual.pdf>. [Zugegriffen: 19-Feb-2016].
- [11] M. Klell und R. Almbauer, „Höhere Thermodynamik“, Graz, Jänner-2014.
- [12] „Fluent Theory Guide - ANSYS Fluent Theory Guide.pdf“ . .
- [13] E. Vakouftsi, G. E. Marnellos, C. Athanasiou, und F. Coutelieris, „CFD modeling of a biogas fuelled SOFC“, *Solid State Ion.*, Bd. 192, Nr. 1, S. 458–463, Juni 2011.
- [14] E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, L. Maier, und O. Deutschmann, „Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support“, *Appl. Catal. Gen.*, Bd. 295, Nr. 1, S. 40–51, Okt. 2005.
- [15] W. Lehnert, J. Meusinger, und F. Thom, „Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes“, *J. Power Sources*, Bd. 87, Nr. 1–2, S. 57–63, Apr. 2000.
- [16] K. Hou und R. Hughes, „The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 82, Nr. 1–3, S. 311–328, März 2001.
- [17] C. Schluckner, V. Subotić, V. Lawlor, und C. Hochenauer, „Three-dimensional numerical and experimental investigation of an industrial-sized SOFC fueled by diesel

Literatur

- reformat – Part II: Detailed reforming chemistry and carbon deposition analysis“, *Int. J. Hydrog. Energy*, Bd. 40, Nr. 34, S. 10943–10959, Sep. 2015.
- [18] K. Ahmed und K. Foger, „Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells“, *Catal. Today*, Bd. 63, Nr. 2–4, S. 479–487, Dez. 2000.
- [19] V. Subotić, C. Schluckner, und C. Hochenauer, „An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions“, *J. Energy Inst.*

ABBILDUNGEN

Abbildung 1-1: Fließgleichgewicht erneuerbarer Energien [1].....	1
Abbildung 2-1: photokatalytische Wasserspaltung[4].....	5
Abbildung 2-2: Synthetische Methanproduktion mit SOEC [5]	6
Abbildung 2-3: Energiebedarf über Temperatur für Wasserstoffproduktion [6].....	7
Abbildung 2-4: Prinzip der SOEC Elektrolyse [6]	8
Abbildung 2-5: Prinzip einer PEM-Elektrolysezelle [7]	9
Abbildung 2-6: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle [8]	10
Abbildung 2-7: Prinzipskizze 3-Phasen-Gebiet für SOFC (Anode) [9].....	11
Abbildung 2-8: Aufbau und elektrochemische Abläufe einer SOFC [10]	17
Abbildung 3-1: Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials [8].....	23
Abbildung 3-2: Potentialverlust über spezifische Stromstärke [8].....	24
Abbildung 3-3: Elektrodenverluste PAFC [8].....	26
Abbildung 3-4: Spannung und Leistung über Stromdichte [8]	27
Abbildung 3-5: Abmessungen eines Anoden- bzw. Kathodenkanal, basierend auf den am Prüfstand vorliegenden Einzelzellgehäuse	33
Abbildung 4-1: Funktionsweise einer SOFC-Brennstoffzelle.....	35
Abbildung 4-2: Prüfstandaufbau SOFC	36
Abbildung 4-3: Schnittdarstellung Prüfstand	37
Abbildung 4-4: Prinzip-Skizze für einen Strömungskanal.....	37
Abbildung 4-5: Brennstoffströmung in Modell ANODENSTRÖMUNG.....	38
Abbildung 4-6: Luftstrom im Modell KATHODENSTRÖMUNG	39
Abbildung 4-7: Zusammenbau SOFC in CATIA V5	40
Abbildung 4-8: Simulationsmodell SOFC GESAMT	41
Abbildung 4-9: Schnitt durch Netzgitter: Anodenströmung.....	43
Abbildung 4-10: Schnittdarstellung Netzgitter SOFC GESAMT	43
Abbildung 4-11: Massenstromberechnung für Dieselreformat in EES.....	46
Abbildung 4-12: Polynom für den Wärmeleitungskoeffizienten k (Curve Fit) für Wasserdampf. 46	
Abbildung 4-13: Reformierung (MSR) Variante 1 in ANSYS FLUENT	48
Abbildung 4-14: Einstellungen Spezies-Modell in ANSYS FLUENT.....	50
Abbildung 4-15: Auswahl der Stoffkomponenten (Spezies) in ANSYS FLUENT	52
Abbildung 4-16: Vergleich der Ausgangszusammensetzung für Simulationsmodell: ANODENSTRÖMUNG	54
Abbildung 4-17: Ausgangszusammensetzung Variante 4 für S/C-Ratio gleich 2	55
Abbildung 4-18: U-i-Kennlinien für Prüfstandsmessung und Simulation mit Brennstoff $\nu H_2 = 0,45$	56
Abbildung 4-19: Trockengaszusammensetzung von Wasserstoff am Anodenauslass.....	57
Abbildung 4-20: Verlauf von νH_2 auf der Anodenseite	58
Abbildung 4-21: Verlauf von νH_2O auf der Anodenseite	59
Abbildung 4-22: Temperaturverlauf in der Anodenschicht	59

Literatur

Abbildung 4-23: Vergleich der U-i-Kennlinien der gemessenen Werte für Wasserstoff und Dieselreformat.....	61
Abbildung 4-24: Trocken-Gaszusammensetzung am Anodenauslass	62
Abbildung 4-25: Reaktionsrate MSR-Reaktion Variante 4	63
Abbildung 4-26: Reaktionsrate MSR-Reaktion Variante 5	63
Abbildung 4-27: Reaktionsrate WGSR Variante 4	65
Abbildung 4-28: Reaktionsrate WGSR Variante 5	65
Abbildung 4-29: molare Konzentration von CO ₂ Variante 4 (Schnitt)	66
Abbildung 4-30: molare Konzentration von CO ₂ Variante 5 (Anodenschicht)	66
Abbildung 4-31: Änderung der molaren Konzentration Einlass	67
Abbildung 4-32: Reaktionswärme Variante 4.....	68
Abbildung 4-33: Reaktionswärme Variante 5.....	68
Abbildung 4-34: Temperatur Variante 4.....	69
Abbildung 4-35: Temperatur Variante 5.....	69
Abbildung 4-36: Molenbruch CH ₄ Anodenseite für Variante 4	70
Abbildung 4-37: Geschwindigkeitsverteilung in den Strömungskanälen der Anode	70
Abbildung 4-38: Vergleich von Versuchs- und Simulationsergebnisse für i=370 für Gaszusammensetzung (a.) und Zellpotential (b.)	71
Abbildung 4-39: Reaktionsrat von MSR (a.) und WGSR (b.) bei i=370, Variante 4	72
Abbildung 4-40: Darstellung des Querschnitts der in ANSYS CFD-POST betrachteten Grafiken	72
Abbildung 4-41: Reaktionsraten der MSR- (a.) und WGSR-Reaktion (b.) für Variante 5, i=370	73
Abbildung 4-42: Temperaturverteilung für Variante 4 (a.) und Variante 5 (b.)	74
Abbildung 4-43: Temperaturverlauf von Fall i=0 für Dieselreformat Variante 4 (a.) und Fall i=470 für $\nu_{H2} = 0,45$	75
Abbildung 4-44: Wasserdampfverteilung für Dieselreformat Variante4 i=0 (a.) und $\nu_{H2} = 0,45$ i=470 (b.).....	75
Abbildung 4-45: ν_{H2O} für Dieselreformat Variante 4, i=370.....	76
Abbildung 4-46: Temperatur Variante 4 (a.) und Variante5 (b.)	76
Abbildung 4-47: Variante 4: Vergleich von ν_{CO2} für i=0 (a.) und i=370 (b.).....	77
Abbildung 4-48: Positionierung des Schnittes (magenta) für folgende graphische Darstellungen	78
Abbildung 4-49: ν_{O2} Kathodenseite (a.) und ν_{H2O} Anodenseite (b.) Variante 4.....	79
Abbildung 4-50: Volume-Rendering der Stromdichte (Anode+Kathode)	80
Abbildung 4-51: Aktivierungs-Überpotential Variante 4.....	80
Abbildung 4-52: U-i-Kennlinienvergleich für Messwerte und Simulationsergebnisse	81
Abbildung 4-53: Vergleich der Simulationsmodelle ANODENSTRÖMUNG und SOFC GESAMT	82
Abbildung 4-54: Modellvergleich für Gaszusammensetzung am Anodenaustritt	83
Abbildung 4-55: Prozentuale Umsetzung in elektrischen Strom des vorhandenen Brennstoffes	84
Abbildung 4-56: Relative Umsetzungsraten für Methan, Wasserdampf und Kohlendioxid	85
Abbildung 4-57: Umsetzungsraten für Wasserstoff und Kohlenmonoxid für Variante4	86
Abbildung 4-58: Ausgangszusammensetzungen Anode für Variante 4 und Variante 5 bei unterschiedlichen Stromdichten.....	87
Abbildung 4-59: Vergleich der Nernstspannung bei Leerlauf	89
Abbildung 5-1: Leistungs-Kennlinie des Prüfstands und der Simulationen	90