

**Simulation, Optimale Steuerung und Sensitivitätsanalyse einer
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
mithilfe eines partiellen differential-algebraischen dynamischen
Gleichungssystems**

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Kati Sternberg

geboren am 1. Juni 1977 in Demmin

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans Josef Pesch
2. Gutachter: Priv.Doz. Dr. Kurt Chudej
Tag der Einreichung: 20.12.2006
Tag des Kolloquiums: 08.02.2007

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes „Optimierte Prozessführung von Brennstoffzellen-Systemen mit Methoden der Nichtlinearen Dynamik“ (Nr. 03C0345A) durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert und entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Ingeniermathematik der Universität Bayreuth.

Mein Dank gilt daher besonders Prof. Dr. Hans-Josef Pesch und Priv.Doiz. Kurt Chudej für die fachliche und die persönliche Unterstützung, für die Freiheit, eigene Ideen und Konzepte zu entwickeln und gleichzeitig für den großen Rückhalt.

Vielen Dank auch an Armin Rund, Verena Petzet und besonders Kerstin Brandes für das Korrekturlesen der Arbeit.

Dem gesamten Lehrstuhl danke ich für die schöne Zeit, die mir sicher in guter Erinnerung bleiben wird.

Ich danke außerdem Peter Heidebrecht und Matthias Gundermann, die mir mit unendlicher Geduld jede meiner Fragen zur Brennstoffzelle beantwortet haben.

Danke, Franz.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Brennstoffzellen	5
2.1 Technischer Überblick	5
2.1.1 Funktionsprinzip	6
2.1.2 Kenndaten	7
2.2 Klassifikation	11
2.3 Geschichtliche Entwicklung	14
2.3.1 Geschichte	14
2.3.2 Aktuelle Entwicklungen	16
2.3.3 Perspektiven	19
2.4 Aufbau und Funktionsweise einer MCFC	20
2.4.1 Aufbau	21
2.4.2 Funktionsweise	23
3 PDAE-Modell der MCFC	27
3.1 Partielle Differentialgleichungen	28
3.1.1 Grundbegriffe	29

3.1.2	Anfangs- und Randwerte	32
3.1.3	Korrektheit	33
3.1.4	Klassifikation	34
3.1.4.1	Elliptische partielle Differentialgleichungen	36
3.1.4.2	Parabolische partielle Differentialgleichungen	36
3.1.4.3	Hyperbolische partielle Differentialgleichungen	37
3.2	Dynamisches Modell einer MCFC in 2D	37
3.2.1	Rahmenbedingungen	38
3.2.2	Anodenkanal	40
3.2.3	Katalytischer Brenner und Mischkammer	43
3.2.4	Kathodenkanal	46
3.2.5	Solid	47
3.2.6	Potentialfeld	49
3.2.7	Elektrodenporen	50
3.3	Zusammenfassung	51
4	Analyse des PDAE-Systems der MCFC	55
4.1	PDAE-Systeme	55
4.1.1	Klassifikation	56
4.1.2	Existenz und Eindeutigkeit	58
4.1.2.1	Nichtlineare algebraische Gleichungssysteme	58
4.1.2.2	ODE-Systeme erster Ordnung	59
4.1.2.3	PDEs und PDE-Systeme	61
4.1.3	Indizes	67
4.1.3.1	Differentiationsindex	67
4.1.3.2	Störungsindex	68
4.1.3.3	MOL-Index	69
4.2	Schematische Darstellung des Systems der MCFC	71

4.3	Existenz und Eindeutigkeit des Systems der MCFC	74
4.3.1	Annahmen an die Lösung des PDAE-Systems der MCFC . . .	74
4.3.2	Algebraischen Gleichungen der Partialdrücke in den Poren . .	75
4.3.3	ODE-System des Brenners und der Mischkammer	75
4.3.4	PDE-System der MCFC	76
4.3.4.1	Entartete Transportgleichungen	77
4.3.4.2	PDE-Systeme der Transportgleichungen	78
4.3.4.3	PDE-System der elektrischen Potentiale	79
4.3.4.4	Wärmeleitungsgleichung	80
4.4	Indizes des PDAE-Systems der MCFC	81
4.4.1	Differentieller Zeitindex	81
4.4.2	Störungsindex	83
4.4.3	MOL-Index	91
4.5	Zusammenfassung	92
5	Numerik des PDAE-Systems der MCFC	95
5.1	Numerik von DAE- und PDAE-Systemen	96
5.1.1	Semidiskretisierung von PDAE-Systemen	96
5.1.1.1	Finite-Differenzen-Verfahren	97
5.1.1.2	Semidiskretes DAE-System	102
5.1.1.3	Konsistenz und Konvergenz	105
5.1.2	Diskretisierung von DAE-Systemen	107
5.1.2.1	Runge-Kutta-Verfahren	107
5.1.2.2	Konsistenz, Konvergenz und Stabilität	110
5.1.3	Gesamtkonvergenz der Semidiskretisierung des PDAE- Systems und der Diskretisierung des DAE-Systems	115
5.2	Semidiskretisierung des MCFC-Modells	117
5.3	Simulation des MCFC-Modells	122

5.3.1	Numerisches Anfahren	122
5.3.2	Stationärer Zustand	125
5.3.3	Dynamisches Verhalten	133
5.4	Zusammenfassung	138
6	Steuerung des PDAE-Systems der MCFC	141
6.1	Optimale Steuerung von PDAE- und DAE-Systemen	142
6.1.1	„First optimize, then discretize“	142
6.1.2	„First discretize, then optimize“	146
6.1.2.1	Optimalsteuerungsprobleme	147
6.1.2.2	Semidiskretisierung	149
6.1.2.3	Diskretisierung	150
6.2	Suboptimale Steuerung eines Lastwechsels der MCFC	151
6.3	Suboptimale Steuerung der Solidtemperatur	156
6.3.1	Steuerung am Referenzmodell	157
6.3.2	Steuerung mit örtlich verteiltem Stoffzufluss der Anode	160
6.4	Kreuzstrom-, Gegenstrom- und Gleichstrommodell	161
6.5	Zusammenfassung	165
7	Sensitivitätsanalyse des PDAE-Systems der MCFC	167
7.1	Sensitivitätsanalyse von PDAE-Systemen	167
7.1.1	Sensitivität parametrischer Optimalsteuerungsprobleme	168
7.1.2	Sensitivität parametrischer Optimierungsprobleme	169
7.2	Sensitivitätsanalyse eines Lastwechsels	175
7.2.1	Sensitivität bezüglich der Störung der Zellstromstärke I_{cell}	176
7.2.2	Sensitivität bezüglich der Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{\text{a,in}}$	179
7.2.3	Sensitivität bezüglich der Störung der Luftzahl λ_{air}	182
7.3	Zusammenfassung	184

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	ix
8 Zusammenfassung und Ausblick	187
A Parameter ausgewählter Brennstoffzellen	191
B Umrechnung dimensionsloser Größen	193
C Semidiskretisierung der Stoffstromdichten	195
D Hilfsgleichungen	199
E Modellparameterwerte	203
Symbolverzeichnis	209
Abkürzungsverzeichnis	211
Verzeichnis der Modellvariablen	214
Verzeichnis der chemischen Symbole	222
Verzeichnis der Einheiten	223
Literaturverzeichnis	225

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip einer Brennstoffzelle mit Protonentransport im Elektrolyten . . .	7
2.2	Versuchsordnung der ersten Brennstoffzelle von Sir W. R. Grove . . .	15
2.3	HotModule am IPF Heizkraftwerk in Magdeburg	21
2.4	Schema des HotModule	22
2.5	Innerer Aufbau des HotModule	24
2.6	Funktionsweise des HotModule	25
3.1	Kreuzstrom einer Zelle	39
5.1	Vertikale Linienmethode in örtlich 1D	97
5.2	Differenzenquotienten erster bzw. zweiter Ordnung in örtlich 1D . . .	99
5.3	Schematischer Aufbau einer Zelle	125
5.4	Solidtemperatur ϑ_s im stationären Zustand	126
5.5	Gastemperaturen im stationären Zustand	127
5.6	Molenbrüche der Anode im stationären Zustand	128
5.7	Molenbrüche der Kathode im stationären Zustand	130
5.8	Stoffstromdichten im stationären Zustand	130
5.9	Partialdrücke der Anoden- und Kathodenporen im stationären Zustand	131
5.10	Elektrische Potentiale nahe den Doppelschichten im stationären Zustand	132
5.11	Lastwechsel von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.8$	134
5.12	Solidtemperatur ϑ_s nach dem Lastwechsels	135
5.13	Molenbrüche nach dem Lastwechsel	136
5.14	Zellspannung Φ_c^S nach dem Lastwechsel	137

6.1	Zellspannung Φ_c^S bei optimaler Steuerung auf den Zeitintervallen . . .	154
6.2	Steuerung der Stoffstromdichte $\Gamma_{a,in}$ am Anodeneingang	156
6.3	Solidtemperatur ϑ_s in $\tau = 1111.1$ nach dem Lastwechsel	158
6.4	Solidtemperatur ϑ_s in $\tau = 1111.1$ bei Minimierung des Abstandes zwischen Solidtemperatur und Sollsolidtemperatur bei geänderter Temperaturskala	158
6.5	Steuerungen der Input-Variablen	159
6.6	Anordnungsmöglichkeiten der Gaskanäle	161
6.7	Gastemperatur ϑ_a der Anode bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle	162
6.8	Gastemperatur ϑ_c der Kathode bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle	163
6.9	Solidtemperatur ϑ_s bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle . .	163
7.1	Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}	176
7.2	Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Zellstromstärke I_{cell} .	177
7.3	Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}	178
7.4	Steuerung $\Gamma_{a,in}$ des ungestörten und des gestörten Problems	178
7.5	Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell} .	179
7.6	Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$	180
7.7	Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$	180
7.8	Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$	181
7.9	Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$	181
7.10	Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Luftzahl λ_{air}	182
7.11	Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Luftzahl λ_{air}	183
7.12	Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Luftzahl λ_{air}	183

7.13 Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Luftzahl λ_{air} 183

Zusätzlich zeigen die Abbildungen am unteren äußeren Rand der Seiten 1 bis 232 die Solidtemperatur ϑ_s nach einem Lastwechsel von $I_{cell} = 0.7$ auf $I_{cell} = 0.8$ zu verschiedenen Zeitpunkten τ (siehe auch Abschnitt 5.3.3).

Tabellenverzeichnis

2.1	Wirkungsgrad ausgewählter Energieerzeuger	8
2.2	Wirkungsgrad verschiedener Brennstoffzellen	9
2.3	Wirkungsgrad ausgewählter Brennstoffzellen mit Kraft-Wärme-Kopp- lung	9
2.4	Emissionsvergleich verschiedener Heizkraftwerke mit fossilem Brennstoff	10
2.5	Technische Daten des HotModule	23
3.1	PDAE-System der MCFC	53
3.2	Anfangs- und Randwerte des PDAE-System der MCFC	54
5.1	Butcher-Array des RADAU5-Verfahrens	114
5.2	Input-Parameter im stationären Zustand	125
5.3	Output-Parameter im stationären Zustand	132
5.4	Input-Parameter nach dem Lastwechsel	134
5.5	Output-Parameter nach dem Lastwechsel	138
6.1	Steuervariablen	153
6.2	Zielfunktionswerte bei verschiedenen Steuerungen	159
6.3	Zielfunktionswerte bei verschiedenen, teilweise örtlich verteilten Steuerungen	160
6.4	Output-Parameter bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle im stationären Zustand	164
A.1	Anlagenparameter Sulzer Hexis Galileo 1000 N	191

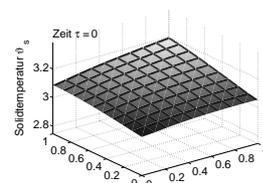
A.2	Anlagenparameter des Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerätes	191
A.3	Anlagenparameter ONSI PC 25	192

Kapitel 1

Einleitung

Brennstoffzellen besitzen wegen ihrer Effizienz und den niedrigen Schadstoffemissionen ein hohes Zukunftspotential. Sie stellen insbesondere einen wichtigen Baustein in einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft zur effizienten Umwandlung wasserstoffhaltiger Brennstoffe in thermische bzw. elektrische Energie mithilfe elektrochemischer Reaktionen dar. Ein breiter Einsatz von Brennstoffzellen ist derzeit jedoch noch nicht möglich, sodass ein erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht, der die Bereiche der Werkstoffentwicklung, der Brennstoffspeicherung, der Prozessanalyse sowie der Prozesssteuerung umfasst. Bei der Analyse und der Steuerung der chemisch-physikalischen Abläufe innerhalb der Zelle müssen insbesondere bei Hochtemperaturzellen wie der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (englisch: molten carbonate fuel cell, MCFC) die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle bei hohen Temperaturen verstanden und vorhergesagt werden. Dazu ist eine formale Beschreibung für die zeitliche Entwicklung der Gasströme, der Temperatur und der elektrischen Spannung in Abhängigkeit der intern stattfindenden elektrochemischen Reaktionen auf dem örtlich verteilten Gebiet der Brennstoffzelle notwendig.

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle kann durch ein komplexes, semilineares System partieller differential-algebraischer Gleichungen modelliert werden (vgl. Heidebrecht (2005)). Dieses setzt sich aus partiellen Reaktions-Diffusionsgleichungen parabolischen Typs, Reaktions-Transportgleichungen hyperbolischen Typs, gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen zusammen, wobei die Randbedingungen durch ein zusätzliches, nichtlineares gewöhnliches Integro-Differentialgleichungssystem gegeben sind. Inwieweit eine analytische oder numerische Lösung dieses Gleichungssystems generiert und damit das statische und dynamische Verhalten der Brennstoffzelle am Modell untersucht werden kann, hängt von der Art der Differentialgleichungen und ihren besonderen Eigenschaften ab. Neben die-



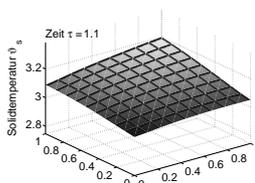
ser Prozessanalyse sollen jedoch auch die in der Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse gesteuert, speziell optimal gesteuert, werden. Dazu wird ausgehend vom Differentialgleichungssystem ein Optimalsteuerungsproblem aufgestellt, dessen analytische und numerische Lösbarkeit eng mit der Lösbarkeit des Differentialgleichungssystems verknüpft ist. Zusätzlich wird die Lösung dieses Optimalsteuerungsproblems durch Ungenauigkeiten in der zugrundeliegenden Datenbasis erschwert, die keine exakten und allgemeingültigen Werte für die Modellparameter liefert. Es muss daher neben der Suche nach einer optimalen Lösung auch betrachtet werden, inwieweit schon geringe Störungen der Modellparameter die Lösung ändern.

Ziel dieser Arbeit ist das maßgebliche dynamische Verhalten von Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen hinsichtlich Fragen zur Prozessführung zu analysieren und auf Basis dieser Ergebnisse Konzepte zur optimierten Prozessführung zu entwickeln. Zu diesem Zweck beschäftigt sich diese Arbeit mit der Simulation, der optimalen Steuerung und der Sensitivitätsanalyse des mathematischen Modells einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle. Basierend auf einer Untersuchung zur Existenz von Lösungen für Teilmodelle bzw. einzelne Gleichungen wird die numerische Lösung des Differentialgleichungsmodells präsentiert. Als Steuerungsszenario wird ein Lastwechsel, d.h. ein plötzlich auftretender Wechsel der Stromstärke, betrachtet. Das Ziel ist, nach dem Lastwechsel mithilfe einer optimalen Randsteuerung möglichst schnell in den neuen stationären Zustand zu gelangen und damit die Effizienz der Zelle zu steigern. Ein zweites Anliegen ist, eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen, um Materialspannungen zu vermeiden und damit die Lebensdauer der Zelle zu erhöhen. Dabei muss jedoch auch die Abhängigkeit der Ergebnisse der Optimalen Steuerung von Störungen in den Modellparametern mittels einer Sensitivitätsanalyse untersucht werden.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im folgenden Kapitel wird das für das Verständnis des MCFC-Modells notwendige physikalische und chemische Hintergrundwissen zur Technik der Brennstoffzelle und insbesondere zum Aufbau und zur Funktionsweise der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle bereitgestellt.

Kapitel 3 präsentiert das mathematische Modell der MCFC. Dazu wird im ersten Abschnitt 3.1 eine Einführung in partielle Differentialgleichungen (PDEs) gegeben. Hier wird neben der Definition der Grundbegriffe insbesondere auf die Anfangs- und Randbedingungen, die Frage der Wohlgestelltheit und die Klassifikation quasilinearer partieller Differentialgleichungen eingegangen. Im anschließenden Abschnitt 3.2 werden die wichtigsten Gleichungen des MCFC-Modells nach Heidebrecht (2005) vorgestellt und in Abschnitt 3.3 noch einmal mit abstrakter rechter Seite kompakt dargestellt.

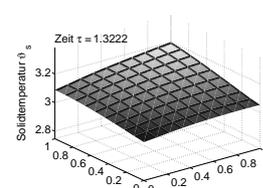
In Kapitel 4 zur Analyse des MCFC-Modells werden die zuvor beschriebenen einzelnen Gleichungen des Modells nun als System von Gleichungen betrachtet. Zur



Einführung in die Theorie von Gleichungssystemen, beschäftigt sich Abschnitt 4.1 mit der Klassifikation partieller Differentialgleichungssysteme, mit der Untersuchung der Existenz von Lösungen nichtlinearer algebraischer Gleichungssysteme, gewöhnlicher Differentialgleichungssysteme und partieller Differentialgleichungssysteme sowie mit dem Indexkonzept (Differentiationsindex der Zeit, Störungsindex und MOL-Index). Nach der Aufstellung der schematischen Schreibweise des MCFC-Modells in Abschnitt 4.2 wird in Abschnitt 4.3 die Existenz klassischer und schwacher Lösungen von Teilmodellen des MCFC-Modells – des algebraischen Gleichungssystems der Partialdrücke in den Poren, des gewöhnlichen Differentialgleichungssystems des Brenners und der Mischkammer und des partiellen Differentialgleichungssystems – untersucht. Das PDE-System wird dabei noch einmal in das System der entarteten Transportgleichungen, der nichtentarteten Transportgleichungen, der elektrischen Potentiale und der Wärmeleitungsgleichung zerlegt. Im darauf aufbauenden Abschnitt 4.4 werden die Indizes des Modells berechnet, die ebenfalls ein Indiz für die analytische und numerische Lösbarkeit darstellen. Das Kapitel endet mit einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung der Lösbarkeit und der Indizes des MCFC-Modells.

Das Kapitel 5 zur Numerik des MCFC-Modells geht im ersten Abschnitt 5.1 auf die Numerik von differential-algebraischen und partiellen differential-algebraischen Gleichungssystemen (DAE- und PDAE-Systemen) ein. Dazu wird die Finite-Differenzen-Methode zur Semidiskretisierung von PDAE-Systemen in DAE-Systeme und das Runge-Kutta-Verfahren zur anschließenden Diskretisierung des DAE-Systems vorgestellt und die Konvergenz der Verfahren sowie die Konvergenz der Kombination beider Verfahren betrachtet. Nach der anschließenden Semidiskretisierung des MCFC-Modells in Abschnitt 5.2 werden in Abschnitt 5.3 nach vorheriger Generierung geeigneter Anfangswerte und Startschätzungen die numerischen Ergebnisse der Lösung des MCFC-Modells für den stationären Zustand sowie das dynamische Verhalten beispielhaft anhand eines Lastwechsels präsentiert und interpretiert. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse aus der Simulation des MCFC-Modells zusammengefasst.

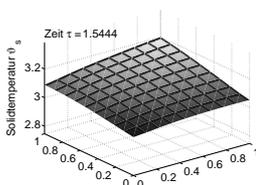
In Kapitel 6 zur Steuerung des MCFC-Modells werden im ersten Abschnitt 6.1 verschiedene Vorgehensweisen zur Lösung von Optimalsteuerungsproblemen formuliert. Hier wird insbesondere auf den Ansatz „first optimize, then discretize“ zur Untersuchung der Existenz und zur Berechnung einer numerischen Lösung des Optimalsteuerungsproblems der instationären Temperatur und auf den Ansatz „first discretize, then optimize“ zur Steuerung komplexerer Modelle eingegangen. Die folgenden Abschnitte 6.2 und 6.3 beschäftigen sich mit der optimalen Steuerung eines Lastwechsels der MCFC auf Teilintervallen. Hier wird die Zielsetzung eines möglichst schnellen Lastwechsels, d.h ein möglichst schnelles Erreichen des neuen stationären Zustandes, und einer möglichst gleichmäßigen Temperaturverteilung verfolgt. Das bedeutet, dass der



Abstand der Zellspannung zur Sollspannung des neuen stationären Zustandes auf einem Berechnungsintervall minimiert und auch der Abstand der örtlich verteilten Solidtemperatur zu einer gleichmäßigen Solltemperatur reduziert werden soll. Insbesondere wird auch auf die Steuerung der Temperaturverteilung bei veränderter Konstruktionsweise der Brennstoffzelle durch örtlich verteilte Stoffströme am Anodeneingang und durch eine veränderte Anordnung der Anoden- und Kathodengaskanäle (Kreuz-, Gleich- oder Gegenstrommodell) in Abschnitt 6.4 eingegangen. Der letzte Abschnitt rekapituliert die wichtigsten Ergebnisse des Kapitels.

Ausgehend von der optimalen Steuerung wird in Kapitel 7 die Sensitivität des MCFC-Modells untersucht. Dazu werden in Abschnitt 7.1 die Sensitivitäten eines nichtlinearen Optimierungsproblems als Nebenprodukt der notwendigen und hinreichenden Bedingungen vorgestellt. Da das Optimierungsproblem aus der Diskretisierung eines parameterabhängigen Optimalsteuerungsproblems stammt, liefert die Sensitivitätsanalyse des Optimierungsproblems eine Approximation der Sensitivitäten des Optimalsteuerungsproblems. Der folgende Abschnitt 7.2 stellt anschließend die Sensitivitätsanalyse des MCFC-Modells bei optimaler Steuerung eines Lastwechsels zur Minimierung des Abstandes der Zellspannung zur Sollspannung mithilfe der Stoffstromdichte am Anodeneingang vor. Die Sensitivität wird hinsichtlich einer Störung der Stromstärke, der Anodeneingangstemperatur und der Luftzufuhr untersucht. Im letzten Abschnitt 7.3 werden die wichtigsten Resultate der Sensitivitätsanalyse resümiert.

Abschließend werden im letzten Kapitel die Ergebnisse der vorherigen Kapitel kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche weitere Forschungen gegeben.



Kapitel 2

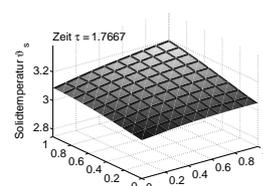
Brennstoffzellen

Die Brennstoffzellentechnologie umfasst ein großes Spektrum unterschiedlicher Fachgebiete von Thermodynamik, Strömungsmechanik, Werkstoffkunde, Verfahrens- und Prozesstechnik sowie Elektrotechnik, die gemeinsam zur Erfassung der Brennstoffzelle als Gesamtsystem beitragen. Dieses Kapitel gibt daher eine kurze Einführung in die Technik der Brennstoffzelle. Dazu werden chemische und physikalische Grundkenntnisse bereitgestellt, die für ein besseres Verständnis des darauf aufbauenden mathematischen Modells der Brennstoffzelle erforderlich sind und außerdem für die Interpretation der numerischen Ergebnisse unerlässlich sind.

Das Kapitel beginnt mit einem Einblick in die Technik der Brennstoffzelle. Dazu wird die Funktionsweise einer Brennstoffzelle erläutert und einige wichtige technische Daten präsentiert. Abschnitt 2.2 klassifiziert die Brennstoffzellen hinsichtlich des verwendeten Elektrolyten. Nach einem Überblick über die historische Entwicklung der Brennstoffzelle in Abschnitt 2.3 wird der aktuelle Stand der Entwicklungen und Anwendungen vorgestellt, aber auch eine vorsichtige Bewertung der Zukunftschancen und -möglichkeiten von Brennstoffzellen gegeben. Der letzte Abschnitt 2.4 beschäftigt sich detaillierter mit der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, speziell dem HotModule, das die Grundlage des hier verwendeten mathematischen Modells bildet. Dabei wird nicht nur auf den Aufbau der Anlage, sondern insbesondere auch auf die chemischen Abläufe in der Zelle eingegangen.

2.1 Technischer Überblick

Brennstoffzellen besitzen eine hohe forschungs-, energie- und umweltpolitische Attraktivität. Wegen ihres hohen Wirkungsgrades, den niedrigen Emissionswerten und

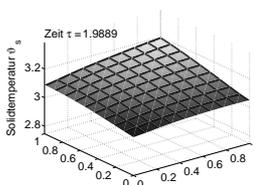


der Möglichkeit erneuerbare Energien zu nutzen, spielen sie im aktuellen Thema der Umweltproblematik eine große Rolle. Andererseits haben Brennstoffzellen wegen ihrer Effizienz im Vergleich zu herkömmlichen Energiewandlern auch ein großes wirtschaftliches Potential. Daraus resultieren zahlreiche universitäre Forschungsanstrengungen und staatliche Förderprogramme, aber auch intensive Entwicklungsaktivitäten großer Unternehmen. Dabei geht es insbesondere um die Herstellung neuer Werkstoffe und Beschichtungen, die effiziente Erzeugung oder Speicherung von Wasserstoff und die Entwicklung von Methoden zur Prozessanalyse und Prozesssteuerung. Damit umfasst die Brennstoffzellentechnologie ein großes Spektrum unterschiedlicher Fachgebiete von Thermodynamik, Strömungsmechanik, Werkstoffkunde, Verfahrens- und Prozesstechnik sowie Elektrotechnik, die gemeinsam zur Erfassung der Brennstoffzelle als Gesamtsystem beitragen. Aber auch hochaktuelle Teilgebiete der numerischen Mathematik, der Optimierung und der Optimalen Steuerung tragen zum besseren Verständnis, zur Weiterentwicklung der Technologie und zu deren effizienteren Einsatz bei.

Da die Komplexität der zugrundeliegenden Technik fachübergreifende Kenntnisse erfordert, werden in der Spezialliteratur zu Brennstoffzellen meist detailliert chemische und physikalische Grundlagen behandelt. Die Aktualität des Themas Brennstoffzelle zeigt sich in der großen Bandbreite neu erschienener und aktueller Bücher. Einen umfassenden Überblick über die Brennstoffzellentechnik bietet Kurzweil (2003), der insbesondere eine Einführung in die thermodynamische und elektrotechnische Sichtweise gibt. Dagegen geht Winkler (2002) gezielt auf Anlagenkonzepte von Stack- und Zellkonzepten über die Integration der Brenngaserzeugung und Aufbereitung bis hin zur Modellierung von Kraftwerken und deren Komponenten ein. Larminie (2004) beschäftigt sich insbesondere mit den Subsystemen von Brennstoffzellen, stellt aber gleichfalls eine gute Einführung in die Thermodynamik bereit. Weniger technisch, aber in einer ebenfalls abgerundeten Gesamtdarstellung führt Karamanolis (2003) in die Brennstoffzellentechnik als Schlüsselement der Wasserstofftechnologie ein. Speziell auf die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle ist das Buch von Sundmacher, Kienle, Pesch und Berndt (2007) abgestimmt, das neben der Technik und Funktionsweise gleichzeitig auch Aspekte der Prozessanalyse, der Optimierung sowie der Optimalen Steuerung umfasst.

2.1.1 Funktionsprinzip

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemisches „Gerät“, das ununterbrochen chemische Energie in elektrische Energie (und Hitze) umwandelt, solange Kraftstoff und Oxidationsmittel zugeführt werden.



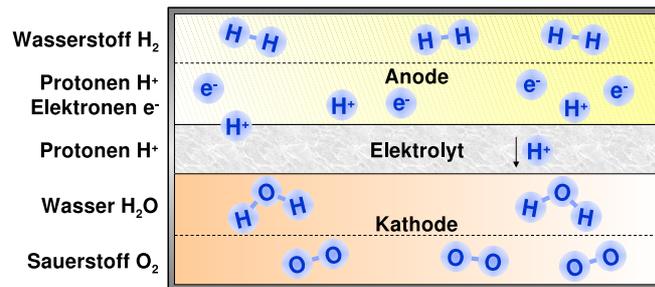


Abbildung 2.1: Prinzip einer Brennstoffzelle mit Protonentransport im Elektrolyten

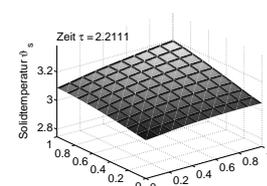
Genauer gesagt, erzeugt eine Brennstoffzelle Strom unter der Zugabe von Wasserstoff (Kraftstoff) und Sauerstoff (Oxidationsmittel). Dieses Prinzip entspricht chemisch gesehen der Umkehrung der Hydrolyse.

Vom Prinzip sind alle Brennstoffzellen gleich aufgebaut (siehe Abbildung 2.1): Sie bestehen aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode, zwischen denen sich ein Elektrolyt befindet. An der Anode oxidiert der Brennstoff, also Wasserstoff, in Elektronen und Protonen. An der Kathode wird der Sauerstoff zu einem Oxid reduziert. Abhängig vom verwendeten Elektrolyten werden entweder Protonen oder Oxid-Ionen durch den Elektrolyten hindurch transportiert. Bei der Verschmelzung mit dem Oxid bzw. mit den Protonen wird Wasser erzeugt und durch die über einen äußeren Stromkreis verbundenen Elektroden fließt Strom. Da jedoch eine einzelne Zelle nur eine geringe elektrische Spannung erzeugt, werden meist mehrere Zellen hintereinander geschaltet bzw. gestapelt. Diesen Stapel bezeichnet man als Stack.

2.1.2 Kenndaten

Wirkungsgrad und Leistung

Da Brennstoffzellen chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln, ersparen sie den umständlichen und verlustreichen Umweg über Turbine und Generator. Diese in konventionellen Kraftwerken nötige Technik transformiert erst chemische Energie in thermische Energie, anschließend in mechanische und schließlich in elektrische Energie. Somit wird der Wirkungsgrad dieser Anlagen im Gegensatz zur Brennstoffzelle vom Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} beschränkt, der den maximalen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine bei der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie angibt und von der Temperatur der Wärmequelle T_1 und der Temperatur



Energieerzeuger	Leistungsbereich [MW _{el}]	elektrischer Wirkungsgrad [%]
Dampfturbine	0.5 bis > 20	12 - 20
Dieselmotor	0.005 bis 5	30 - 43
Gasmotor	0.005 bis 5	25 - 30
Gasturbine	0.02 bis 1	25 - 30
Brennstoffzelle	0.005 bis 5	20 - 70

Tabelle 2.1: Wirkungsgrad ausgewählter Energieerzeuger

der Umgebung T_2 abhängt ($\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_2/T_1$). Für Brennstoffzellen gilt der Gibbs-Helmholtz-Wirkungsgrad

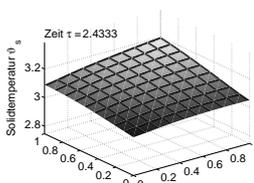
$$\eta_{\text{el}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad (2.1)$$

wobei mit ΔH die Änderung der Reaktionsenthalpie¹ und mit ΔG die Änderung der Reaktionsenergie² bezeichnet wird. Je nach Betriebstemperatur kann somit ein theoretischer Wirkungsgrad von 70-80% erzielt werden. Damit liegt der Wirkungsgrad heutiger Brennstoffzellen weitaus höher als der Wirkungsgrad üblicher Kraft-Wärme-Maschinen wie beispielsweise Dampfturbinen (Tabelle 2.1). Jedoch liegt der Systemwirkungsgrad wegen ohmscher Verluste am Elektrolyten, Stofftransporthemmungen und Verlusten aufgrund des Ladungsdurchgangs an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode in der Praxis unterhalb der theoretischen Werte. Zusätzlich wird der elektrische Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzellen-Anlage auch vom Eigenbedarf der peripheren Komponenten und deren Wirkungsgrad bestimmt. Somit erklären sich die beträchtlichen Unterschiede im Wirkungsgrad, die nicht nur vom Brennstoffzellentyp und der Bauart abhängen (siehe Tabelle 2.2), sondern sogar von Hersteller zu Hersteller variieren.

Zur Steigerung der Effizienz ist besonders bei Brennstoffzellen im Mittel- oder Hochtemperaturbereich die Kraft-Wärme-Kopplung möglich, die auch bei nahezu allen herkömmlichen Kraftwerken zum Einsatz kommt. Durch die Nutzung der anfallenden Abwärme, beispielsweise als Nah- oder Fernwärme, kann der Wirkungsgrad noch einmal gesteigert werden (Tabelle 2.3). Zusätzlich ist der hohe Wirkungsgrad unabhängig von der Systemgröße der Anlage, sodass Brennstoffzellen durch den modularen Aufbau in vielfachen Leistungsbereichen eingesetzt werden können. Dabei

¹Die Enthalpie ist ein Maß für die Energie eines Systems. Die Standardreaktionsenthalpie H gibt den Energieumsatz einer Reaktion bei konstantem Druck an.

²Die freie Enthalpie oder Gibbs-Energie G gibt die Reaktionsenergie einer Reaktion an und ist von der Reaktionsenthalpie, der Reaktionsentropie und der Temperatur abhängig.



Brennstoffzelle	elektrischer Wirkungsgrad [%]	
	der Zelle	des Systems
Alkalische Brennstoffzelle	60 – 70	60 – 65
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	55 – 65	55 – 60
Phosphorsaure Brennstoffzelle	40 – 55	40 – 50
Polymer-Membran-Brennstoffzelle	50 – 68	43 – 50
Oxidkeramische Brennstoffzelle	60 – 65	55 – 65
Direktmethanol-Brennstoffzelle	20 – 30	15 – 25

Tabelle 2.2: Wirkungsgrad verschiedener Brennstoffzellen
(Daten aus Kurzweil (2003))

Brennstoffzelle	Wirkungsgrad [%]	
	elektrisch	mit KWK
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle ¹	47	90
Oxidkeramische Brennstoffzelle ²	25 – 30	85
Polymer-Membran-Brennstoffzelle ³	35	80

Tabelle 2.3: Wirkungsgrad ausgewählter Brennstoffzellen mit Kraft-Wärme-Kopplung
(Daten aus Kurzweil (2003))

bleibt der hohe Ausnutzungsgrad des Brennstoffes selbst im Teillastbetrieb erhalten.

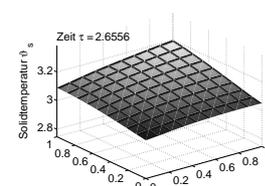
Emissionen und Geräusche

Brennstoffzellen, die mit reinem Wasserstoff als Brenngas arbeiten, sind völlig emissionsfrei, da nur Wasser als Reaktionsprodukt entsteht. Als kritisch zu betrachten ist in diesem Fall die vorgelagerte Brenngasaufbereitung, da bisher nur in geringem Umfang regenerative Energien (z.B. Solarzellen) zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt werden und so mögliche Emissionen vom Stromerzeuger zum Brenngaserzeuger verlagert werden. Bei Brennstoffzellen auf Basis fossiler Brennstoffe liegen die Emissionen ebenfalls niedriger als bei vergleichbaren konventionellen Energieumwandlungsaggregaten (Tabelle 2.4). Aufgrund des hohen elektrischen Wirkungsgrades von Brennstoffzellen verringern sich insbesondere die spezifischen Kohlendioxid-Emissionen. Auch die Emissionswerte für Kohlenwasserstoffe und Schwefeldioxid, sowie die Ruß- und Staubemissionen sind deutlich niedriger. Darüber hinaus wird durch die Vermeidung

¹HotModule (MTU CFC Solutions GmbH); weitere Anlagenparameter siehe Tabelle 2.5

²Galileo 1000 N (Sulzer Hexis); weitere Anlagenparameter siehe Tabelle A.1

³Brennstoffzellen-Heizgerät (Vaillant); weitere Anlagenparameter siehe Tabelle A.2



Anlagentyp	SO _x	NO _x	CO	C _x H _y	CO ₂
	[g/kWh]				
Braunkohle-KW	0.434	0.682	0.186	0.038	992
Steinkohle-KW	0.446	0.700	0.190	0.036	838
Gas- und Dampfturbinen-HKW	0.002	0.540	0.240	0.015	410
Gasdieselmotor-HKW	0.002	0.715	1.070	0.358	626
Phosphorsaure Brennstoffzellen-HKW ¹	0.000	0.008	0.035	0.017	537

Tabelle 2.4: Emissionsvergleich verschiedener Heizkraftwerke mit fossilem Brennstoff (Ledjeff-Hey, Mahlendorf und Roes 2001)

einer offenen Verbrennung die Bildung von Stickoxiden nahezu vollständig unterdrückt.

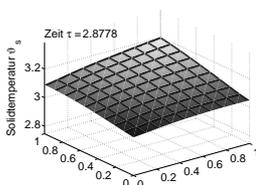
Brennstoffe

Ein wesentlicher Charakter von Brennstoffzellen ist die große Flexibilität der einsetzbaren Brennstoffe, da sowohl fossile Primärenergieträger als auch erneuerbare Sekundärenergieträger genutzt werden können. Dabei wird das Spektrum möglicher Brennstoffe mit zunehmender Betriebstemperatur breiter. Im niedrigen Temperaturbereich kann die Alkalische Brennstoffzelle beispielsweise nur mit reinstem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden. Dagegen kommen im mittleren Temperaturbereich bei Membran-Brennstoffzellen aus Methanol reformierter Wasserstoff und Luft bzw. direkt Methanol zum Einsatz. Bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen können durch interne Reformierung auch verschiedene Gase, wie Erd- oder Biogas, und Luft eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der Brennstoffzelle ist die geringe Anzahl der beweglichen Teile, die sich auf Pumpen und Gebläse beschränken. Dadurch sind Brennstoffzellen nicht nur wesentlich verschleißärmer, sondern erzeugen auch kaum Vibrationen und daher auch wenig Lärm.

Kosten

Die größten Nachteile bilden die derzeit noch hohen Investitionskosten. Diese resultieren daraus, dass Brennstoffzellen meist noch in manueller Einzelfertigung hergestellt werden. Hinzu kommen je nach Brennstoffzellentyp Kosten für die teuren eingesetzten Materialien etwa an Katalysatoren (z.B. Platin bzw. Gold bei Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen) oder eine kostenintensive Brenngasaufbereitung. Zur weiteren Kos-

¹ONSI PC25A; weitere Anlagenparameter siehe Tabelle A.3



tensenkung muss außerdem die Lebensdauer von Brennstoffzellen deutlich verlängert werden. Andererseits zeigt sich aber schon heute, dass Brennstoffzellen weniger verschleißanfällig und dadurch wartungsärmer als andere Technologien in vergleichbarem Entwicklungsstadium sind.

2.2 Klassifikation

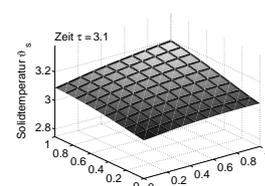
Die Entwicklung der Brennstoffzelle verfolgt zwei wichtige Ziele. Zum einen sollen die Reaktionsraten der chemischen Reaktionen erhöht werden, um damit auch die Leistung der Zelle zu steigern, und zum anderen muss die schlechte Verfügbarkeit von Wasserstoff als Brenngas umgangen werden. Während man die erste Herausforderung durch die Nutzung von Katalysatoren und höhere Temperaturen lösen kann, werden wegen der teuren Herstellungsverfahren für Wasserstoff, Brennstoffzellen mit Kohlenwasserstoffen als Brennstoff entwickelt. (Unabhängig von der direkten Brennstoffzellenforschung richtet sich die Aufmerksamkeit auch auf die Entwicklung effizienter Methoden zur Herstellung und Speicherung von Wasserstoff.)

Aus diesen Bemühungen entstanden sechs verschiedene Brennstoffzellentypen, die zwar ähnlich aufgebaut sind, sich jedoch hinsichtlich des verwendeten Elektrolyten klassifizieren lassen. Eine kurze Übersicht dazu findet sich in Ledjeff-Hey, Mahlendorf und Roes (2001). Für eine ausführlichere Beschreibung aller Brennstoffzellentypen sei beispielsweise auf Larminie (2004) verwiesen. In Kurzweil (2003) finden sich neben den Kenndaten der einzelnen Zelltypen auch genaue Ausführungen zur Thermodynamik des speziellen Typs, den chemischen Eigenschaften des verwendeten Elektrolyts, dem Betriebsverhalten sowie den speziellen Anwendungsgebiete der jeweiligen Zellarten.

Alkalische Brennstoffzelle (AFC¹)

Alkalische Brennstoffzellen sind die einzigen Zellen, die reinen Sauerstoff und Wasserstoff zur Energieumwandlung benötigen, da schon geringe Verunreinigungen durch Kohlendioxid (CO₂) den Elektrolyten bzw. die Elektroden schädigen. Als Elektrolyt werden alkalische Stoffe wie Natriumlauge (NaOH) oder Kaliumlauge (KOH) verwendet. Die Ladungsträger im Elektrolyten sind OH-Ionen. Durch die niedrige Betriebstemperatur dieses Zelltyps von etwa 90 °C werden Katalysatoren benötigt, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit sicherzustellen. Die AFC hat eine hohe Leistungsdichte und einen hohen elektrischen Wirkungsgrad (ca. 60 %) und eignet sich für

¹engl.: alkaline fuel cell



Leistungsbereiche bis 100 Kilowatt. Wegen der hohen Kosten liegt das Hauptanwendungsgebiet dieser Brennstoffzelle in der Raumfahrt und der Militärtechnik (beispielsweise U-Boote).

Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC¹)

Bei der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle dient eine Mischung aus geschmolzenen Karbonaten, meist Alkalikarbonaten wie Lithiumkarbonat (Li_3CO_3) und Kaliumkarbonat (K_2CO_3), als Elektrolyt. Die Ionenleitung erfolgt über die Karbonat-Ionen. MCFCs sind unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid und können direkt mit Erdgas oder anderen kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden, da eine interne Reformierung² von Wasserstoff stattfinden kann. Als Reaktionsgas kann Luftsauerstoff verwendet werden. Aufgrund des hohen Temperaturbereichs von 580 bis 660 °C sind keine teuren Katalysatoren notwendig, allerdings stellen die hohen Temperaturen große Anforderungen an das Material. Außerdem wird durch die hohe Temperatur eine Kraft-Wärme-Kopplung³ interessant. Deshalb findet diese Zelle mit einer Anlagengröße von 200 bis 1000 Kilowatt besonders in der dezentralen Energieversorgung Anwendung.

In Abschnitt 2.4 wird noch einmal detaillierter auf den Aufbau und die Funktionsweise der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle eingegangen.

Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC⁴)

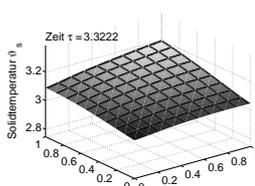
Die phosphorsaure Brennstoffzelle arbeitet mit hoch konzentrierter Phosphorsäure als Elektrolyt, die in eine Gelmatrix eingebunden ist. Als Prozessgase werden Luftsauerstoff und Wasserstoff benötigt, wobei die Wasserstoff-Protonen von der Anode zur Kathode wandern. Da jedoch PAFC-Anlagen empfindlich auf das Katalysatorgift Kohlenmonoxid und einen zu hohen Stickstoffanteil reagieren, muss das eingesetzte Brenngas gereinigt werden. Mit einer Arbeitstemperatur von 170 bis 200 °C ist sie ideal für die stationäre Energieerzeugung mit gleichzeitiger Wärmeauskopplung in kleinen Blockheizkraftwerken geeignet. Die Leistung liegt meist bei 50 bis 500 Kilowatt.

¹engl.: molten carbonate fuel cell

²Herstellung von Wasserstoff innerhalb der Brennstoffzelle

³Bei der Umwandlung von Energieträgern wird neben der erzeugten elektrischen Energie auch die entstehende Wärme genutzt.

⁴engl.: phosphoric acid fuel cell



Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC¹)

Die Polymer-Membran-Brennstoffzelle besitzt keinen flüssigen Elektrolyt sondern eine dünne Membran aus Polymerfolie, die den Elektronenaustausch ermöglicht. Die Membran muss mit edelmetallhaltigen Katalysatoren beschichtet sein, beispielsweise Platin, um bei der niedrigen Arbeitstemperatur von 60 bis 90 °C eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu garantieren. Da schon geringe Mengen von Kohlenmonoxid die Leistungsfähigkeit der Zelle beeinträchtigen, sind die Anforderungen an die Brenngasaufbereitung sehr hoch. Allerdings kann statt reinem Sauerstoff Luftsauerstoff als Reaktionsgas eingesetzt werden. PEMFCs arbeiten im mittleren Leistungsbereich, weisen bei geringem Gewicht eine hohe Leistungsdichte auf und sind deshalb für den mobilen Einsatz geeignet.

Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC²)

Die Oxidkeramische Brennstoffzelle besitzt einen Festelektrolyten aus Zirkoniumdioxidkeramik, der bei hohen Temperaturen Sauerstoff-Ionen leitet, jedoch für Elektronen isolierend wirkt. Die Betriebstemperaturen liegen daher im Bereich von 800 bis 1000 °C. Die SOFC arbeitet mit Luftsauerstoff und Wasserstoff, kann aber auch direkt mit Erdgas betrieben werden, da durch die hohen Temperaturen eine interne Gasreformierung in die Zelle integriert werden kann und die Zelle unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid ist. Außerdem ist bei der SOFC mit einem Leistungsbereich von 1 bis 1000 Kilowatt eine Kraft-Wärme-Kopplung möglich, wodurch sich die SOFC für den stationären Bereich in der Kraftwerkstechnik eignet.

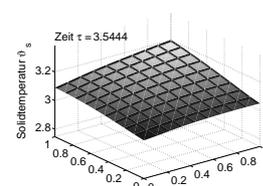
Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC³)

Die Direktmethanol-Brennstoffzelle ist die einzige Zelle, die nicht Wasserstoff sondern Methanol ohne vorherige Reformierung in elektrische Energie umwandelt und nimmt somit eine Sonderstellung ein. Als Elektrolyt wird eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran (ähnlich zu den PEMFCs) eingesetzt. Bei der niedrigen Betriebstemperatur von etwa 100 °C ist der Einsatz von Katalysatoren nötig, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Durch die leichte und kompakte Bauweise, aber auch weil die Speicherung von flüssigem Methanol wesentlich einfacher als von Wasserstoff ist, sind kleine tragbare Systeme ihr bevorzugtes Einsatzge-

¹engl.: proton exchange membrane fuel cell

²engl.: solid oxide fuel cell

³engl.: direct methanol fuel cell



biet, bei denen es auf ein geringes Gewicht ankommt. Zur Zeit existieren Anlagen von wenigen Watt bis mehreren Kilowatt.

2.3 Geschichtliche Entwicklung

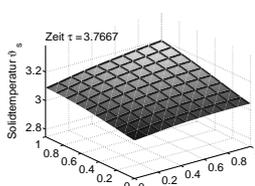
Brennstoffzellen sind keine Erfindung des neuen Jahrtausends; das Prinzip wurde bereits vor fast 200 Jahren erkannt. Jedoch dauerte es sehr lange, bis sich aus ersten theoretischen Erkenntnissen und Laborversuchen eine in der Praxis einsetzbare Technik entwickelte. Abgesehen vom (kostenintensiven) Einsatz in der Raumfahrt erlebt die Brennstoffzellentechnik erst in den letzten Jahren und Jahrzehnten einen Durchbruch im kommerziellen Bereich, sodass inzwischen neben Prototypen und Testanlagen auch serienreife Produkte mit Brennstoffzellentechnik zur Verfügung stehen. Durch die modulare Bauweise der Brennstoffzelle, aber auch die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen erstreckt sich das Anwendungsfeld von transportablen Kleinstgeräten bis zu stationären Blockheizkraftwerken mit mehreren Megawatt. Darüber hinaus hat die Brennstoffzelle den Ruf, eine Schlüsseltechnologie in der zukünftigen Energieversorgung zu sein.

Auf die fast 200-jährige Entwicklung der Brennstoffzelle von der „gaseous voltaic battery“ bis hin zu den ersten praktischen Anwendungen in der Raumfahrt gehen Blumen (1993) und Hoogers (2003) detailliert ein. Einen Kurzüberblick bietet Karamanolis (2003). Mit den aktuellen Anwendungen und Betriebserfahrungen der Brennstoffzellen bei Prototypen, aber auch ersten Serienfertigungen beschäftigen sich insbesondere Kurzweil (2003) sowie Ledjeff-Hey, Mahlendorf und Roes (2001), während in Blumen (1993) mögliche Zukunftschancen der Brennstoffzellentechnologie speziell im Zusammenhang mit der Wasserstoffwirtschaft diskutiert werden.

2.3.1 Geschichte

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde schon im Jahre 1838 von dem Physiker Carl Friedrich Schönbein in der wissenschaftlichen Zeitschrift *Philosophical Magazine* beschrieben. Es ging dabei um die Beschreibung eines Experimentes zur elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, die zur Freisetzung von elektrischer Energie führt.

Die erste funktionsfähige Brennstoffzelle wurde vom englischen Forscher Sir William R. Grove 1839 während eines Vortrages vor der *Royal Institution* in London präsentiert. In einem Experiment erhitzte Grove Wasserdampf mit einem Platindraht, sodass



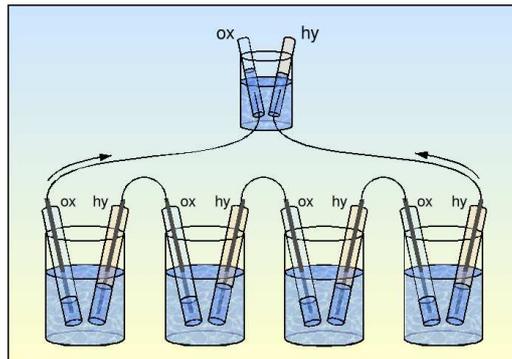
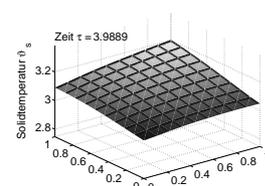


Abbildung 2.2: Versuchsanordnung der ersten Brennstoffzelle von Sir W. R. Grove

der Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff zerfiel und fand heraus, dass diese Reaktion umkehrbar ist und damit chemische Energie in elektrische umgewandelt werden kann. Groves Brennstoffzelle bestand aus zwei Platinelektroden, die von einem Glaszylinder umgeben waren. Ein Glaszylinder enthielt Sauerstoff, der andere Wasserstoff. Beide Elektroden tauchten in verdünnte Schwefelsäure ein, welche als Elektrolyt eingesetzt wurde. Da die an den Elektroden abgegriffene Spannung sehr niedrig war, schaltete Grove mehrere Brennstoffzellen zu einem sogenannten „stack“ zusammen (Abbildung 2.2). Diese Konstruktion erzeugte jedoch nur soviel Strom, dass gerade einmal die Nadel eines Galvanometer abgelenkt wurde. Drei Jahre später stellte er dann seine „gasbetriebene Batterie“ vor, die nun aus 50 einzelnen Zellen bestand und dadurch leistungsfähiger wurde. Trotzdem konnte diese neue Entwicklung nicht mit der Leistungsfähigkeit bereits vorhandener galvanischer Elemente konkurrieren. Schon Grove war bekannt, dass der Grund für die mangelnde Effektivität seiner Brennstoffzelle die zu geringe Reaktionsoberfläche an den verwendeten Drähten war. Zwar wurde wenige Jahre später die Brennstoffzelle von A. C. und E. Bequerel verbessert, trotzdem hielten sich die Erfolge in Grenzen. Daran konnten auch berühmte Wissenschaftler wie Thomas A. Edison und E. W. Junger nichts ändern, die sich Ende des 19. Jahrhunderts mit der Brennstoffzelle beschäftigten.

Der Begriff „fuel cell“ wurde Ende des 19. Jahrhunderts von Ludwig Mond und Charles Langer geprägt. In ihrer Brennstoffzelle ersetzten sie den reinen Sauerstoff als Oxidant durch Luftsauerstoff und reinen Wasserstoff durch Wasserstoff, der aus industriellen Abgasen gewonnen wurde. Das Problem der zu geringen Reaktionsfläche versuchten sie durch den Einsatz von porösen Membranen als Elektroden zu lösen und entwickelten so das Prinzip der heutigen Membran-Brennstoffzelle. Trotzdem konnten die erzeugten 1.5 Watt nicht mit der Leistung damaliger elektrodynamischer Genera-



toren, Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen mithalten.

Während der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts hatte der Ingenieur Francis Bacon die Idee, die bisher verwendeten teuren Katalysatoren – wie zum Beispiel Platin oder Gold – durch preiswertere Materialien zu ersetzen. Bacon benutzte einen alkalischen Elektrolyt und konnte so Nickel als preiswerteren Katalysator verwenden. Um die chemischen Reaktionen zu beschleunigen, erhöhte er außerdem die Betriebstemperatur und den Betriebsdruck. Damit legte er Ende der 50er Jahre den Grundstein der alkalischen Brennstoffzelle.

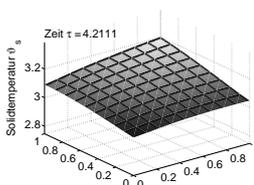
Neue Impulse in der Brennstoffzellenforschung brachten in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts die Militärtechnik sowie die Luft- und Raumfahrtindustrie, die nach neuen Antriebsmöglichkeiten suchte. Das Augenmerk neuer Entwicklungen lag zunächst auf der Gewichtsminimierung sowie der Zuverlässigkeit, weniger auf den Kosten. So entwickelte die Firma General Electric im Auftrag der NASA PEM-Brennstoffzellen, die bei allen sieben Gemini-Raumkapseln eingesetzt wurden. Beim Apollo-Programm stieg man jedoch wegen der höheren Zuverlässigkeit auf die alkalische Brennstoffzellen um, die von der Firma Pratt & Whitney hergestellt wurden. Pratt & Whitney hatten zuvor die Patentrechte der AFC von Francis Bacon erworben. Aus dieser Brennstoffzelle entwickelte die Firma UTC weitere Modelle, die zur Stromversorgung des Space Shuttle eingesetzt wurden.

Durch die Energiekrisen sowie das wachsende Umweltbewusstsein zeigten in den 70er und 80er des 20. Jahrhunderts erstmals auch kommerzielle Energieversorger verstärktes Interesse an der Brennstoffzellentechnologie. Insbesondere wurden stationäre Anlagen im Megawatt-Bereich für die dezentrale Stromversorgung entwickelt, deren Testanlagen in den 80er und 90er Jahren installiert wurden. Heute wird die Entwicklung und Erprobung der Brennstoffzelle in allen Anwendungsbereichen, stationär, mobil und portabel, intensiv vorangetrieben. Dabei befinden sich zwar noch viele Techniken im Forschungs- und Entwicklungsstadium, andere jedoch erobern langsam die Märkte.

2.3.2 Aktuelle Entwicklungen

Die Brennstoffzellen-Technologie wird die zukünftige Energieversorgung stark beeinflussen. Brennstoffzellen sind effektiv, produzieren keine oder geringe Emissionen und sind zudem sehr leise. Außerdem lassen sie sich durch ihren modularen Aufbau einfach an die Leistungsbedürfnisse der Anwender anpassen.

Bei der aktuellen Entwicklung von Brennstoffzellen muss zwischen dem Stand der Technik und der Kommerzialisierung unterschieden werden. Im wesentlichen zeich-



nen sich drei verschiedene Anwendungsbereiche ab, wobei sich in jedem einzelnen Bereich sehr unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten ergeben. Auch werden abhängig vom Einsatzgebiet unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich Brennstoffwahl, Größe oder Masse, Regelbarkeit und Kaltstartverhalten einer Brennstoffzelle gestellt.

Einsatz im stationären Bereich

Im stationären Bereich werden Brennstoffzellen zur gleichzeitigen Strom- und Wärmeerzeugung in der dezentralen Stromversorgung als Blockheizkraftwerke oder zur Hausenergieversorgung in Privathaushalten eingesetzt. Die Anlage übernimmt die Stromversorgung, wobei eine Anbindung an das örtliche Stromnetz besteht, und gibt die Wärme an eine Heizungsanlage ab, die für die Raumheizung sowie zur Wassererwärmung genutzt wird. Durch die starke Konkurrenz auf den Strommärkten sind die Anforderungen an die Betriebsdauer, die elektrische Effizienz der Brennstoffzelle sowie die Investitionskosten vergleichsweise hoch. Aufgrund der bereits bestehenden Infrastruktur kommt als Brennstoff hauptsächlich Erdgas in Frage.

Derzeit werden Pilotprojekte für Heizgeräte in Privathaushalten mit 1 bis 5 kW durchgeführt, die Marktreife wird aber bereits in den kommenden Jahren erreicht sein. Die Firmen Vaillant¹ und Sulzer Hexis² testen mit PEMFCs beziehungsweise SOFCs bereits den Praxiseinsatz.

Im Bereich der Blockheizkraftwerke mit 5 bis 250 kW werden Brennstoffzellen heute schon kommerziell eingesetzt. Beispielsweise verkaufte die Firma ONSI/IFC bereits über 200 phosphorsaure Brennstoffzellenanlagen des Typs PC25³, die eine elektrische Leistung von 200 kW und eine thermische Leistung von 220 kW liefern. Die Firma MTU Friedrichshafen entwickelt und vertreibt das MCFC-Blockheizkraftwerk HotModule⁴, bei dem zeitgleich 245 kW Strom und 180 kW Wärme genutzt werden können. Bisher wurden weltweit 35 dieser Brennstoffzellen installiert, unter anderem eine Anlage an der Universitätsklinik in Magdeburg, die in das Heizkraftwerk der Firma IPF Heizkraftbetriebsgesellschaft mbH Magdeburg integriert ist.

Einsatz im mobilen Bereich

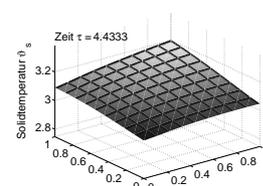
Seit einiger Zeit wird vor allem von Automobilkonzernen die Brennstoffzelle für die Antriebstechnik entwickelt. Die Anforderungen an die Brennstoffzelle sind jedoch in

¹Brennstoffzellen-Heizgerät (Vaillant); Anlagenparameter siehe Tabelle A.2

²Galileo 1000 N (Sulzer Hexis); Anlagenparameter siehe Tabelle A.1

³Anlagenparameter siehe Tabelle A.3

⁴Anlagenparameter siehe Tabelle 2.5



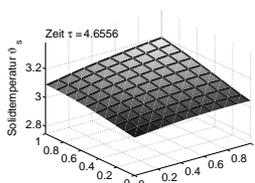
diesem Bereich besonders hoch, da bei einem möglichst geringen Volumen der Brennstoffzelle und des Brennstofftanks Leistungen von mindestens 50 kW mit möglichst langer Reichweite geliefert werden müssen. Außerdem soll eine schnelle Betriebsbereitschaft (gutes Kaltstartverhalten) und ein einwandfreies dynamisches Verhalten (schnelle Lastwechsel) vorliegen. Daher finden bevorzugt PEMFCs und DMFCs Verwendung, bei denen entweder direkt Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt wird oder Wasserstoff mittels eines Reformierungsprozesses brennstoffzellenintern aus Methanol hergestellt wird. Fast alle namhaften Autohersteller haben inzwischen Brennstoffzellenfahrzeuge entwickelt, die sich teilweise im Praxiseinsatz befinden (vgl. Geitmann (2006)).

Aufgrund des höheren Platzangebotes für das Gasspeichersystem und der besseren Planbarkeit von Tankstationen gestaltet sich der Einsatz von Brennstoffzellen im öffentlichen Nahverkehr bei Bussen und Schienenfahrzeugen einfacher. Die Firma MAN testet bereits brennstoffzellenbetriebene Busse (vgl. MAN Brennstoffzellenbus (2006)) im Linienverkehr in Nürnberg und Erlangen. Den Antrieb bildet eine von Siemens hergestellte PEMFC, die insgesamt 120 kW an elektrischer Leistung liefert. Mercedes verfügt zur Zeit über etwa 30 brennstoffzellenbetriebene Stadtbusse (vgl. Daimler Chrysler (2006)), die ebenfalls im Linienbetrieb europäischer Großstädte unter anderem in Stuttgart eingesetzt werden. Antriebsgrundlage bildet hier eine von der Firma Ballard Power Systems hergestellte PEMFC mit über 200 kW Leistung. In beiden Fällen wird die Brennstoffzelle mit Wasserstoff betrieben, der in einem Gastank auf dem Fahrzeugdach gespeichert wird.

Im PKW-Bereich ist neben den hohen Kosten und die noch fehlende Infrastruktur zur Brennstoffbefüllung das relativ große Gewicht und Volumen der Brennstoffzellen problematisch. Die California Fuel Cell Partnership (vgl. California Fuel Cell Partnership (2006)), in der viele namhaften Autohersteller wie Daimler Chrysler, Ford, General Motors, Honda, VW u.a., aber auch Brennstoffzellenhersteller wie Ballard Power Systems und UTC Power vertreten sind, testet Brennstoffzellen-PKW im Praxiseinsatz, die jedoch noch keine Serienreife erlangt haben.

Einsatz im portablen Bereich

Neueste Entwicklungen setzen Brennstoffzellen als Ersatz von Batterien und Akkus in stromverbrauchenden Kleingeräten. Die Problematik im portablen Bereich liegt in der Forderung nach einem möglichst kleinem Platzverbrauch und einem geringem Gewicht bei einer Leistung von 1 bis 500 Watt. Gleichzeitig soll aber eine hohe Speicherkapazität zur Verfügung stehen. Hierfür kommen hauptsächlich PEMFCs und DMFCs mit Wasserstoff oder Methanol als Brennstoff in Betracht. Sie sind umweltfreundlicher



als die bisherigen schadstoffhaltigen Akkus und bieten im Gegensatz zu Akkus eine unbegrenzte Anzahl von Ladezyklen und kleine Ladezeiten.

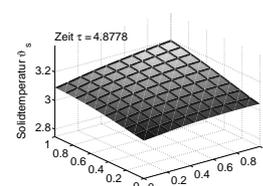
Das erste kommerzielle Produkt brachte die erst Anfang 2000 gegründete Firma Smart Fuel Cell (Smart Fuel Cell 2006) in Ottobrunn heraus. Die sogenannte Smart Fuel Cell ist eine DMFC, die aus einer mit Methanol gefüllten Patrone Strom herstellt. Derzeit bietet die Firma Brennstoffzellen mit drei unterschiedlichen Leistungsstärken 0.6 kWh, 1.2 kWh bzw. 1.6 kWh pro Tag an, die zur netzfernen Energieversorgung beispielsweise bei Wohnmobilen und Segelbooten, aber auch Mess- und Frühwarnstationen eingesetzt werden können.

Eine Vielzahl von Großkonzernen befasst sich mit der Entwicklung von Brennstoffzellen für tragbare Unterhaltungs- und Kommunikationsgeräte wie Notebooks und Mobiltelefonen, bei denen sich durch den Einsatz von Brennstoffzellen deutlich längere Betriebszeiten im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Akkus ergeben sollen. So entwickelten zum Beispiel die Firmen Siemens, Samsung, Toshiba, IBM/SANYO und NEC Prototypen für Brennstoffzellen-Notebooks mit Wasserstoff-Tankfüllung, die jedoch wegen der hohen Kosten und den immer noch zu kurzen Laufzeiten bisher keine Marktreife erlangt haben.

2.3.3 Perspektiven

Die Technologie der Brennstoffzelle ist heute größtenteils noch nicht wirtschaftlich konkurrenzfähig gegenüber der konventioneller Energietechnik, befindet sich aber an der Schwelle zur Kommerzialisierung.

Brennstoffzellen verfügen über die Möglichkeit, Wasserstoff als Energieträger zu nutzen und bilden daher eine Brücke zur Wasserstoffwirtschaft. Dazu muss jedoch Wasserstoff zunächst mit einem relativ hohen Energieaufwand aus fossilen oder regenerativen Energieträgern gewonnen werden. Bei der Wasserstoffgewinnung aus fossilen Brennstoffen (beispielsweise mittels katalytischer Dampfspaltung aus Erdgas) entstehen zusätzliche Emissionen. Außerdem kann der energetische Mehraufwand bei der Wasserstoffherstellung nicht durch die höhere Effizienz der Brennstoffzelle im Vergleich zum direkten Einsatz fossiler Brennstoffe in herkömmlichen Energiewandlern (z.B. Verbrennungsmotor) kompensiert werden. Die Erzeugung von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen (z.B. mittels Elektrolyse aus Strom von Solarzellen, Wind- und Wasserkraftwerken) ist technisch derzeit noch aufwändig und teuer, so dass auch regenerativ erzeugte Elektrizität wesentlich effektiver direkt genutzt werden kann. Langfristig hängt damit die Zukunft von Brennstoffzellen mit Wasserstoffbetrieb von der Weiterentwicklung der Wasserstoffwirtschaft ab, die vor allem durch die energie-, umwelt- und verkehrswirtschaftlichen Rahmenbedingungen bestimmt wird.



Brennstoffzellen mit fossilen Energieträgern arbeiten heute teilweise bereits effizienter als herkömmliche Kraftwerke zur Strom- und Nutzwärmeerzeugung. Weiteres Forschungs- und Entwicklungspotential besteht (neben der technischen Weiterentwicklung) vor allem bei der Reduktion der Herstellungskosten sowie der Verlängerung der Lebensdauer von Brennstoffzellen. Und letztendlich müssen weitere Betriebserfahrungen durch Demonstrationssysteme, Versuchsanlagen und Feldtests gesammelt werden, um auf eine Serienfertigung und die Markteinführung vorzubereiten.

2.4 Aufbau und Funktionsweise einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)

Der Aufbau und die Funktionsweise einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle soll hier anhand des HotModule vorgestellt werden. Das HotModule wird von der MTU CFC Solutions GmbH Ottobrunn bei München (einem Tochterunternehmen der MTU Friedrichshafen GmbH) entwickelt und gefertigt. Das erste HotModule wurde 1997 in Dorsten installiert, die erste kommerzielle HotModule Feldversuchsanlage wurde 1999 an der Universität Bielefeld in Betrieb genommen. Bereits diese Anlage erreichte während ihrer Gesamt-Laufzeit von 16000 Betriebsstunden einen elektrischen Wirkungsgrad von 47 Prozent in der 250-Kilowatt-Klasse. Weitere HotModule Anlagen laufen derzeit unter anderem beim Reifenhersteller Michelin, beim Energiekonzern RWE, bei der Telekom-Tochter DeTeImmobilien, sowie bei verschiedenen Industriebetrieben und Kliniken. Von Oktober 2002 bis Mai 2006 war eine Anlage für die Universitätsklinik in Magdeburg in Betrieb (siehe Abbildung 2.3), die eine Betriebsdauer von 30000 Stunden¹ erreichte. Die Brennstoffzelle war in das Heizkraftwerk der Firma IPF Heizkraftbetriebsgesellschaft mbH Magdeburg integriert und lieferte neben der elektrischen Energie auch Abwärme, die durch das Klinikum genutzt wurde.

Das Konzept des HotModule erläutern Kurzweil (2003) und Ledjeff-Hey, Mahlendorf und Roes (2001). Weitere technische Daten, Informationen zu den bisher installierten Anlagen, sowie aktuelle Presseartikel zum HotModule sind auf der Homepage der MTU CFC Solutions GmbH (2006) zu finden. Winkler (2002) fasst die Betriebserfahrungen der HotModule-Anlagen in Dorsten und Bielefeld zusammen. Die chemisch-physikalischen Vorgänge werden in Heidebrecht (2004) anhand des HotModule detailliert erläutert.

¹Das HotModule in Magdeburg ist damit das erste Brennstoffzellensystem, das diese Rekord-Betriebsdauer erzielte.

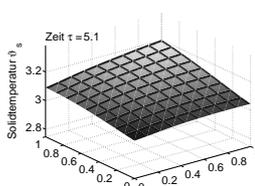




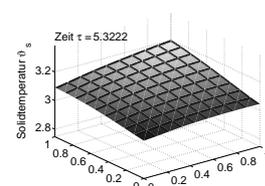
Abbildung 2.3: HotModule am IPF Heizkraftwerk in Magdeburg
Copyright: MTU CFC Solutions GmbH

2.4.1 Aufbau

Die HotModule-Anlage besteht aus drei Komponenten, einem zentralen Stahlkessel mit dem Brennstoffzellen-Stapel, einer vorgeschalteten Gasaufbereitung und einem Elektroschrank, in dem der erzeugte Gleichstrom in Wechselstrom umgewandelt wird und in dem die Anlagensteuerung untergebracht ist (siehe Abbildung 2.4).

Der vorgeschaltete Gasaufbereiter dient zur Entschwefelung des Brenngases. Anschließend wird das Gas befeuchtet, um den für die Reaktionen nötigen Wassergehalt zu gewährleisten. Desweiteren wird das Brenngas und auch die zugeführte Luft über einen Wärmetauscher angewärmt, um die Reaktionsfähigkeit des Gases zu fördern. Über einen Pre-Reformer wird bereits ein geringer Anteil Wasserstoff bereitgestellt, der durch chemische Reaktion aus dem im Brenngas vorhandenen Methan gewonnen wird.

Anschließend wird das Brenngas in das eigentliche HotModule, den Stahlkessel, geleitet. Den Kern der Anlage bilden ca. 350 einzelne Zellen. Sie werden hintereinander montiert und bilden so den Zellstapel. Die einzelnen Zellen sind als flache Sandwiches gebaut. Hier umschließen zwei Elektroden (Anode und Kathode) eine Trägerfolie, die mit einem Elektrolyt aus Lithium-Kalium-Karbonat gefüllt ist. Bei einer Arbeitstemperatur von 650 °C schmilzt dieser Elektrolyt und ermöglicht den Ionenaustausch. Außerdem erlauben es die hohen Temperaturen, auf teure Katalysatoren aus Edelmetall zu verzichten, sodass preiswertes Nickel eingesetzt wird, um die Brennstoffzellen-



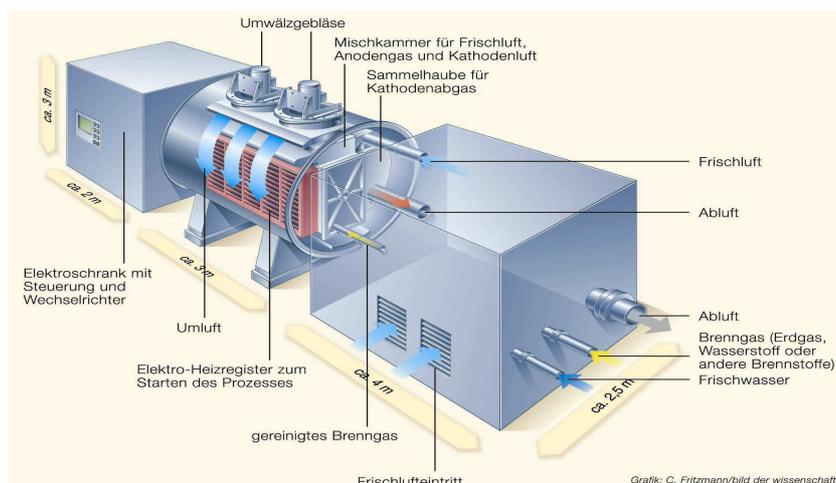
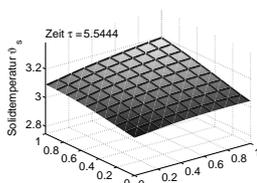


Abbildung 2.4: Schema des HotModule

Reaktion in Gang zu setzen. Das einströmende Prozessgas ist drucklos und besitzt eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit. Es gelangt durch einen Wärmetauscher und wird dann weiter verteilt durch die Anoden geleitet (von unten nach oben in Abbildung 2.5). In der sich anschließenden Mischkammer treffen Anodenabgas, Kathodenabluft und Frischluft zusammen. Nach dem katalytischen Brenner im oberen Teil der Brennstoffzelle passiert das Gasgemisch nun erneut den Wärmetauscher, um danach von links nach rechts durch die Kathode zu strömen. Anoden- und Kathodengas fließen also im sogenannten Kreuzstrom. Ein Teil des Gases wird nun in die Mischkammer zurückgeführt, ein anderer Teil gelangt als Abluft nach außen.

Typ	HM 300 (HotModule)
Länge	7,3 m
Breite	2,5 m
Höhe	3,2 m
Anzahl der Zellen	ca. 350
Brennstoff	Erdgas, Biogas, Klärgas, Methanol Deponiegas, Industrielle Restgase
Wirkungsgrad	
Maximaler Gesamtwirkungsgrad (bei $T_{\min} \approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$)	ca. 90 %
Elektrischer Wirkungsgrad des Zellblock	ca. 55 %



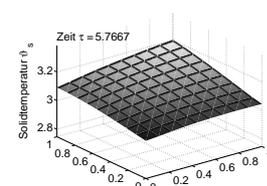
Elektrischer Systemwirkungsgrad	ca. 47 %
Leistung	
elektrische Leistung des Zellblocks	280 kW
Energiedichte der einzelnen Zellen	0,7 bis 0,8 kW
System	
Elektrische Netzleistung	245 kW
Thermische Leistung bei $T_{\min} = 55 \text{ °C}$	180 kW
Ablufttemperatur für Wärmenutzung	ca. 400 °C
Volumenstrom	max. 1500 m ³ /h
Feuchtigkeit	ca. 18 % Volumenprozent
Emissionen	
Nach BImSchG ¹ als Abluft klassifiziert, d.h. keine Abgasvorschriften erforderlich.	
SO ₂	< 0,01 ppm – nicht nachweisbar
NO _x	< 2 ppm – nicht nachweisbar
CO	< 9 ppm

Tabelle 2.5: Technische Daten des HotModule

2.4.2 Funktionsweise

Das in dieser Arbeit verwendete mathematische Modell einer MCFC beschränkt sich auf die Modellierung des zentralen Stahlkessels mit dem Zellstapel, der Mischkammer und dem katalytischen Brenner (siehe Abbildung 2.5). Die vor- oder nachgeschalteten Peripherien, z.B. zur Gasaufbereitung, werden nicht untersucht. Unter der Annahme, dass sich alle Zellen ähnlich verhalten, werden die chemischen Reaktionen im Zellstapel beispielhaft anhand einer einzigen (virtuell gemittelten) Zelle in Abbildung 2.6 dargestellt. Jede Zelle besteht aus dem Anodengaskanal und der porösen Anodenelektrode, dem Kathodengaskanal sowie der dazugehörigen Elektrode und dem zwischen Anode und Kathode liegenden Elektrolyt. Das Anodengasgemisch bestehend aus Methan und Wasser strömt von links nach rechts durch den Anodenkanal. Dabei reagieren Methan und Wasser mithilfe des Katalysators, und es wird der für die Stromerzeugung benötigte Brennstoff Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid produziert. Das entstandene

¹Bundes-Immissionsschutzgesetz



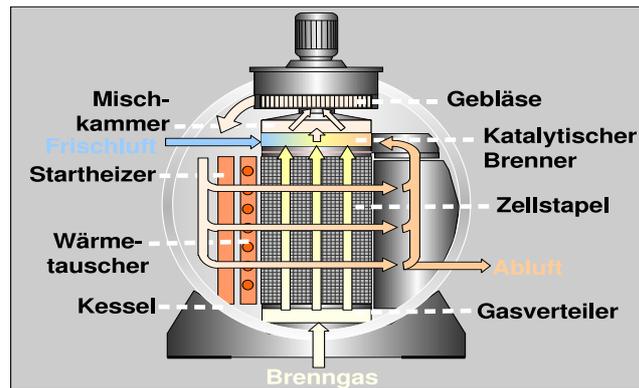
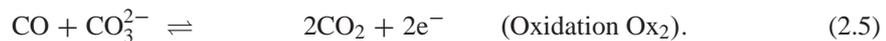
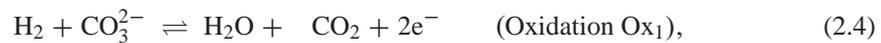


Abbildung 2.5: Innerer Aufbau des HotModule

Kohlenmonoxid reagiert weiter mit Wasser, sodass Wasserstoff und Kohlendioxid entstehen:

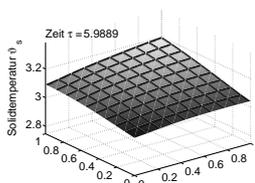


Diese wasserstoffproduzierenden Reforming-Reaktionen werden auch als Direktes Internes Reforming (DIR) bezeichnet. Obwohl die Wasser-Gas-Shift-Reaktion leicht exotherm ist, ist der Gesamtprozess endotherm. Wasserstoff und Kohlenmonoxid migrieren nun in die Anodenelektrode. Hier reagiert Wasserstoff elektrochemisch mit den Karbonat-Ionen des Elektrolyts und es entstehen Wasser, Kohlendioxid und freie Elektronen. Kohlenmonoxid verbindet sich ebenfalls mit den Karbonat-Ionen, sodass erneut Kohlendioxid sowie freie Elektronen entstehen:



Diese Oxidationsreaktion ist exotherm. Die entstehende Abwärme wird von der endothermen Reforming-Reaktion genutzt.

Das Anodenabgas, das aus unreformierten „feed“-Gas, den Reforming-Produkten Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sowie den Oxidations-Produkten Wasser und Kohlendioxid besteht, wird nun in den katalytischen Brenner geführt. Dort mischt sich das Gas mit Frischluft und einem Teil des Kathodenabgases. Im Brenner werden alle brennbaren Substanzen des Gasgemisches oxidiert, sodass sich der Gas-



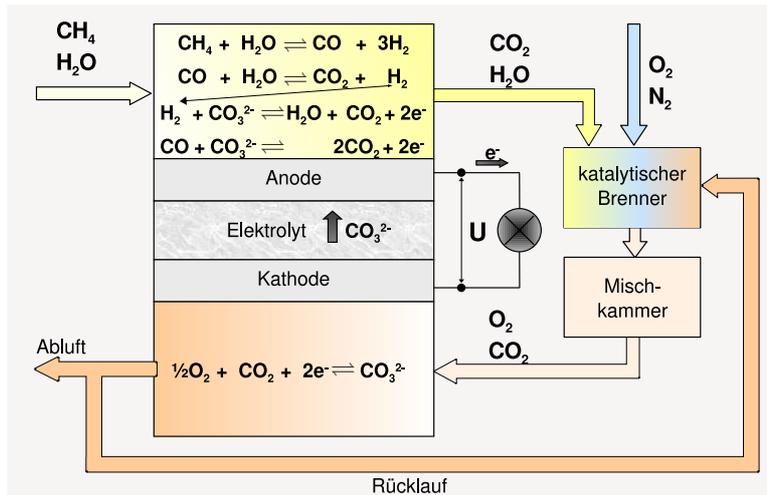
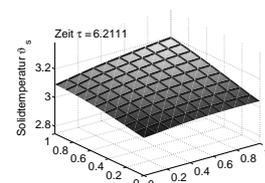


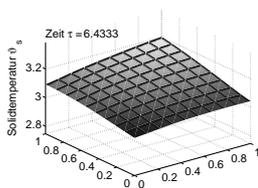
Abbildung 2.6: Funktionsweise des HotModule

strom nur noch aus Sauerstoff und Kohlendioxid zusammensetzt. Nach einem erneuten Mischen der Gase gelangen diese in die Kathode. Hier reagieren Sauerstoff mit Kohlendioxid an der Kathodenelektrode, und es entstehen Karbonat-Ionen. Dabei werden Elektronen von der Kathodenelektrode benötigt:



Diese Reduktionsreaktion ist exotherm. Ein Teil des Kathodenabgas wird anschließend in den katalytischen Brenner zurückgeführt, der Rest des Gases verlässt die Brennstoffzelle als Abluft. Die Karbonat-Ionen wandern dem chemischen Gradienten folgend durch den geschmolzenen Elektrolyt zur Anodenelektrode, während die freien Elektronen der Anodenelektrode über einen elektrischen Verbraucher zur Kathodenelektrode wandern. Dabei entsteht Strom.





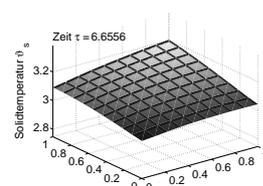
Kapitel 3

Partielles differential-algebraisches Gleichungsmodell (PDAE-Modell) der MCFC

Das letzten Kapitel erläuterte die Funktionsweise der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle. Daher schließt sich in diesem Kapitel die Beschreibung des mathematische Modells an, das die Vorgänge innerhalb der Brennstoffzelle charakterisiert.

Das Kapitel beginnt mit einer Einführung in partielle Differentialgleichungen, die den Hauptbestandteil des mathematischen Modells bilden. Dazu wird in Abschnitt 3.1 der Begriff Partielle Differentialgleichung definiert, und es wird auf einige Sonderformen von PDEs eingegangen. Die Wahl der Anfangs- und Randbedingungen beeinflusst die anschließend erläuterte Korrektheit von PDAEs. Es folgt die Klassifizierung der partiellen Differentialgleichungen in elliptisch, parabolisch und hyperbolisch. Diese verschiedenen Klassen legen wiederum die benötigten Anfangs- und Randbedingungen fest, bestimmen aber auch das physikalische und mathematische Verhalten der Differentialgleichung und nehmen somit Einfluss auf die später angewandten numerischen Lösungsmethoden.

In Abschnitt 3.2 wird das dynamische 2D PDAE-Modell von Heidebrecht (2005) vorgestellt. Dazu wird nach einigen Grundannahmen die Brennstoffzelle in mehrere Modellierungsabschnitte unterteilt. Dem Gasstrom folgend werden im ersten Schritt die Transportgleichungen für die chemisch reaktiven Gasströmungen in der Anode präsentiert. Darauf aufbauend werden die Prozesse im katalytischen Brenner und in der Mischkammer durch ein System von algebraischen und gewöhnlichen Differentialgleichungen abgebildet, welches die nichtlinearen Randbedingungen der folgenden

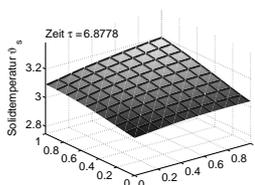


Transportgleichungen für die Kathode vorgibt. Die Anoden- und Kathodengleichungen werden durch die Gleichung für das Solid gekoppelt, die eine Grundgleichung des Modells bildet. Anschließend folgen die Gleichungen für das elektrische Potentialfeld, in welchem die Spannung an der Anoden- und Kathodenelektrode bzw. die totale Zellspannung durch partielle Integro-Differentialgleichungen bzw. eine gewöhnliche Integro-Differentialgleichung bestimmt wird. Der Abschnitt endet mit den algebraischen Gleichungen für die Elektrodenporen, in denen Oxidation und Reduktion stattfinden. Das Kapitel endet mit einer komprimierten Darstellung der Differentialgleichungen des Modells, sowie deren Anfangs- und Randbedingungen, in der die rechten Seiten der Differentialgleichungen durch abstrakte Funktionen gegeben sind.

3.1 Partielle Differentialgleichungen

Differentialgleichungen spielen bei der mathematischen Modellierung in den Natur-, Ingenieur- und Wirtschaftswissenschaften eine wichtige Rolle. So können mit ihrer Hilfe physikalische Prozesse wie Strömungen, Wärmeleitung oder Diffusion beschrieben werden. Ein mathematisches Modell eines technischen Prozesses benötigt jedoch in der Regel mehr als eine unabhängige Variable um den Zustand eines Systems zu beschreiben. So werden Strömungsvorgänge durch den Druck, die Dichte und die Geschwindigkeit als Funktion des Ortes und der Zeit beschrieben. Die Veränderungen dieser Systemzustände werden demzufolge durch Ableitungen nach der Zeit oder dem Ort dargestellt. Tauchen in einer Gleichung (oder in einem Gleichungssystem) Ableitungen nach mehreren Variablen auf, also beispielsweise Zeit- und Raumbewegung, so spricht man von einer partiellen Differentialgleichung (kurz: PDE, englisch: partial differential equation).

Einen kurzen Überblick und eine angewandte Einführung zu partiellen Differentialgleichungen bietet beispielsweise Strauss (1995). Eine breite Übersicht über die modernen Techniken zur Theorie partieller Differentialgleichungen und über verschiedene Lösungsansätze bieten Evans (1998) mit dem Hauptgewicht auf nichtlineare Gleichungen und Taylor (1997), der angefangen bei den Grundlagen der gewöhnlichen Differentialgleichungen, eine große Anzahl von Methoden für das Lösen wichtiger partieller Differentialgleichungen der mathematischen Physik vorstellt. Dagegen wird in Wloka (1982) die Theorie der partiellen Differentialgleichungen sehr allgemein und abstrakt, aber auch sehr exakt und detailliert behandelt.



3.1.1 Grundbegriffe

Eine PDE ist eine Gleichung für eine unbekannte Funktion in mindestens zwei Variablen, bei der gleichzeitig auch die partiellen Ableitungen der unbekannteten Funktion nach mindestens zwei Variablen auftreten:

Definition 3.1 (Partielle Differentialgleichung)

Sei n eine natürliche Zahl mit $n \geq 2$, X eine offene Teilmenge des \mathbb{R}^n und $x = (x_1, \dots, x_n)$ ein Punkt aus X , sowie $y : X \rightarrow \mathbb{R}$ eine unbekannte Funktion. Sei weiterhin k eine natürliche Zahl mit $k \geq 1$ und eine Funktion

$$F : \mathbb{R}^{nk} \times \mathbb{R}^{n(k-1)} \times \dots \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \times X \rightarrow \mathbb{R} \quad (3.1)$$

gegeben. Dann heißt die Gleichung der Form

$$F(D^k y(x), D^{k-1} y(x), \dots, Dy(x), y(x), x) = 0 \quad (3.2)$$

partielle Differentialgleichung (PDE) k -ter Ordnung in n Variablen, wobei $D^l y$ die Menge aller partiellen Ableitungen der Ordnung l bezeichnet¹.

Im Gegensatz zu gewöhnlichen Differentialgleichungen sind skalare partielle Differentialgleichungen höherer Ordnung nicht äquivalent zu einem System von partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung, obwohl viele Systeme der Praxis auf Systeme erster Ordnung reduziert werden können.

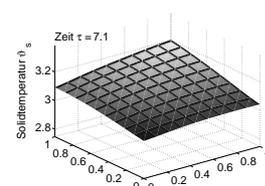
Bei der weiteren Betrachtung von partiellen Differentialgleichungen unterscheidet man nach dem Schwierigkeitsgrad der Differentialgleichung. Dabei hängt die Komplexität nicht nur von der Ordnung und der Anzahl der Variablen ab, sondern ist insbesondere an die Eigenschaften der Funktion F gekoppelt. Für spezielle Funktionen F lässt sich weiter klassifizieren:

Definition 3.2 (Lineare, semilineare, quasilineare, nichtlineare PDE)

Die partielle Differentialgleichung (3.2) heißt

- *linear*, wenn F linear in y und in allen Ableitungen von y ist,
- *semilinear*, wenn F linear in den höchsten Ableitungen von y ist und die Koeffizienten dieser Ableitungen nur von x abhängen,
- *quasilinear*, wenn F linear in den höchsten Ableitungen von y ist,

¹Da die Voraussetzungen zur Anwendung des Satzes von Schwarz nicht gegeben sind, ist die Reihenfolge der Ableitungen von Bedeutung.



- (voll) nichtlinear sonst.

Ein weiterer Spezialfall tritt auf, wenn die sogenannte rechte Seite der Differentialgleichung verschwindet:

Definition 3.3 (Homogene, inhomogene PDE)

Die partielle Differentialgleichung heißt

- homogen, wenn jeder Term der Gleichung (3.2) entweder die Funktion y oder eine ihrer Ableitungen enthält,
- inhomogen sonst.

Außerdem lassen sich Differentialgleichungen mit Integralgleichungen kombinieren:

Definition 3.4 (Integro-Differentialgleichung)

Gleichungen in denen neben partiellen Ableitungen der Funktion y in F auch Integrale auftreten, nennt man Integro-Differentialgleichungen.

Eine besondere Klasse bilden die zeitabhängigen Differentialgleichungen, bei denen eine unabhängige Variable physikalisch als Zeit interpretiert wird:

Definition 3.5 (Instationäre, stationäre PDE)

Die partielle Differentialgleichung (3.2) heißt

- instationär, wenn der Vektor der unabhängigen Variablen (x_1, \dots, x_n, t) von der Zeit t abhängt,
- stationär sonst.

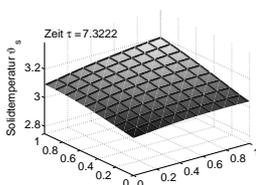
An die vorangegangenen Definitionen über partiellen Differentialgleichungen schließt sich nun an:

Definition 3.6 (Lösung einer PDE)

Unter einer Lösung einer PDE versteht man eine Funktion $y : X \rightarrow \mathbb{R}$, die partielle Ableitungen bis zur Ordnung k besitzt und die Gleichung (3.2) für alle $x \in X$ erfüllt.

Aus der Vielzahl der Anwendungen von partiellen Differentialgleichungen seien hier nur einige genannt:

- Transport- und Reaktionsprozesse in porösen Medien,
- Wettervorhersage (Klimadynamik, Ozeanströmungen),



- Diffusionsprozesse in der Finanzmathematik (Optionsscheine) oder der Biologie (Chemotaxis).

Da uns einige spezielle Differentialgleichungen noch weiter begleiten werden, seien hier zwei Beispiele vorgestellt:

Beispiel 3.1 (Transportgleichung)

Die Transportgleichung beschreibt den konvektiven Transport eines Stoffes in einem Medium mit der Geschwindigkeit c in Richtung der x -Achse. Die einfachste Gleichung dieser Art ist gegeben durch

$$\frac{\partial y}{\partial t}(x, t) + c \frac{\partial y}{\partial x}(x, t) = 0, \quad (3.3)$$

wobei die Funktion $y : \mathbb{R} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ für eine physikalische Größe, wie beispielsweise die Konzentration einer Substanz in einer Flüssigkeit, steht.

Wird die Geschwindigkeit $c \in \mathbb{R}$ als konstant angenommen, so handelt es sich hier um eine instationäre, örtlich 1-dimensionale, lineare PDE erster Ordnung. Die Geschwindigkeit kann aber auch orts- und zeitabhängig sein bzw. sogar von y selbst abhängen, sodass die PDE semilinear bzw. quasilinear wird.

Äußere Einwirkungen, beispielsweise die Konzentrationsänderung aufgrund einer chemischen Reaktion, werden durch Inhomogenitäten beschrieben:

$$\frac{\partial y}{\partial t}(x, t) + c \frac{\partial y}{\partial x}(x, t) = f(y, x, t). \quad (3.4)$$

In der Praxis ist die Funktion $f : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \times (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ oft nichtlinear.

Beispiel 3.2 (Diffusionsgleichung)

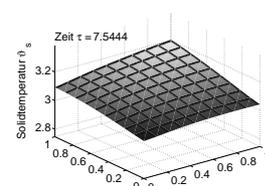
Die Diffusionsgleichung beschreibt die diffusiven Transport eines Stoffes in einem Medium. Die einfachste Gleichung im stationären Fall ist die Laplace-Gleichung

$$\Delta y(x) = 0, \quad (3.5)$$

wobei die Funktion y wieder für eine physikalische Größe wie die Konzentration einer Substanz oder die Temperatur steht. Der Laplace-Operator ist definiert als:

$$\Delta := \sum_{i=1}^k \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}. \quad (3.6)$$

Diese stationäre, homogene, lineare PDE k -ter Ordnung lässt sich zur Poisson-



Gleichung erweitern

$$\Delta y(x) = f, \quad (3.7)$$

die durch die Funktion f inhomogen wird. Der interessantere Fall ist jedoch die zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} - \Delta y(x, t) = 0, \quad (3.8)$$

bzw. die Reaktions-Diffusions-Gleichung

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} - \Delta y(x, t) = f(y, x, t), \quad (3.9)$$

die ähnlich zur Transportgleichung um eine rechte Seite f erweitert ist, die eine externe Wärmequelle – z. B. bei Verbrennungsvorgängen – beschreibt.

3.1.2 Anfangs- und Randwerte

Wie auch bei gewöhnlichen Differentialgleichungen sind bei PDEs weitere Zusatzbedingungen nötig, um eine eindeutige Lösung zu erhalten. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Differentialgleichungen reicht jedoch die Vorgabe eines Funktionswertes an einem Punkt nicht aus, man muss Funktionswerte (und/oder Ableitungen) auf einer Mannigfaltigkeit vorgeben. Aus physikalischer Sicht ist es sinnvoll, Bedingungen am Rand des zu betrachtenden Gebietes hinzuzunehmen oder bei zeitabhängigen Problemen sogenannte Anfangsbedingungen zu stellen, die den physikalischen Zustand des System zu einem Zeitpunkt t_0 festlegen:

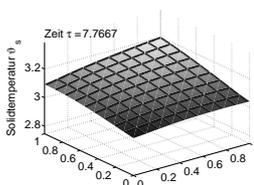
Definition 3.7 (Anfangsbedingungen)

Seien die Funktionen $g : X \rightarrow \mathbb{R}$ und $h : X \rightarrow \mathbb{R}$ gegeben. Sind für eine zeitabhängige partielle Differentialgleichung Bedingungen an Werte oder Ableitungswerte von y zu einem Anfangszeitpunkt t_0 festgelegt,

$$y(t_0, x) = g(x) \quad \text{oder} \quad \frac{\partial y}{\partial t}(t_0, x) = h(x), \quad \text{für alle } x \in X, \quad (3.10)$$

so werden diese als Anfangsbedingungen bezeichnet.

Randbedingungen legen Werte von y oder Ableitungen von y am Rand ∂X (oder, wenn X unbeschränkt ist, Abklingbedingungen im Unendlichen) fest. Randbedingungen können beliebig kompliziert (nichtlinear) sein, es tritt jedoch oft eine der drei folgenden Formen auf:



Definition 3.8 (Randbedingungen)

Sei $q_D : X_D \rightarrow \mathbb{R}$, $q_N : X_N \rightarrow \mathbb{R}$ und $q_R : X_R \rightarrow \mathbb{R}$ gegebene Funktionen, die als Randvorgaben bezeichnet werden und ∂X der Rand von X mit $X_D, X_N, X_R \subset \partial X$. Dann heißt die Bedingung

- Dirichlet-Randbedingung (Randbedingung 1. Art), wenn

$$y|_{X_D} = q_D(x) \quad \text{für alle } x \in X_D, \quad (3.11)$$

- Neumann-Randbedingung (Randbedingung 2. Art), wenn

$$\left. \frac{\partial y}{\partial \vec{n}} \right|_{X_N} = q_N(x) \quad \text{für alle } x \in X_N, \quad (3.12)$$

- Robin-Randbedingung (Cauchy-Randbedingung, Randbedingung 3. Art), wenn

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \vec{n}} + a(x)y \right) \Big|_{X_R} = q_R(x) \quad \text{für alle } x \in X_R \quad (3.13)$$

mit dem Normaleneinheitsvektor \vec{n} , der Normalenableitung $\frac{\partial y}{\partial \vec{n}}$ und einer gegebenen Funktion a .

Bemerkung 3.1

Man spricht von einem Anfangswert- oder Randwertproblem (AWP oder RWP), wenn zusätzlich zur PDE (3.2) Anfangs- oder Randbedingungen gestellt werden. Werden gleichzeitig Anfangs- und Randbedingungen betrachtet, nennt man solche Probleme Anfangs-Randwertprobleme (ARWP) für partielle Differentialgleichungen.

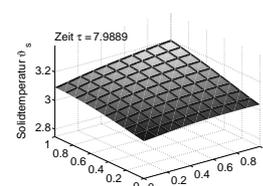
Jedoch führt nicht jede Zusatzbedingung zu einer vernünftigen Lösung. Dazu klärt der nächste Abschnitt, was unter einer vernünftigen Lösung verstanden wird.

3.1.3 Korrektheit

Das Konzept der Korrektgestelltheit geht auf Hadamard zurück. Das Prinzip besagt, dass ein mathematisches Modell höchstens dann korrekt formuliert sein kann, wenn eine eindeutige Lösung existiert. Diese Idee begründet sich auf die Annahme, dass jedem Modell ein real existierender physikalischer Vorgang zu Grunde liegt, und sich jeder Vorgang in der Natur stetig verhält. Dazu genauer:

Definition 3.9 (Korrektheit)

Eine partielle Differentialgleichung der Form (3.2) mit Nebenbedingungen heißt korrekt oder sachgemäß gestellt, wenn



- es eine Lösung y gibt (Existenz),
- die Lösung eindeutig ist (Eindeutigkeit¹),
- die Lösung stetig von den Nebenbedingungen abhängt (Stabilität).

St eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, so heißt das Problem inkorrekt gestellt.

Wie jedoch die Nebenbedingungen gewählt werden müssen, um ein korrekt gestelltes Problem zu erhalten, ist vom Typ der Differentialgleichung anhängig, der im folgenden Abschnitt anhand von quasilinearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung definiert wird.

3.1.4 Klassifikation

Für PDEs existiert keine einheitliche Lösungstheorie, da neben der Ordnung oder der Linearität bzw. Nichtlinearität noch weitere Eigenschaften die Lösbarkeit beeinflusst. Für jede der nun folgenden Klassen von Differentialgleichungen gibt es eine eigenständige Theorie bezüglich der Lösbarkeit. Es wird sich sogar zeigen, dass man die jeweiligen Eigenschaften auch für die numerischen Lösungsverfahren ausnutzen muss.

Der Übersicht halber beschränken wir uns im Folgenden auf skalare quasilineare partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung in n Variablen. Unter zusätzlichen Differenzierbarkeitsvoraussetzungen lässt sich der Satz von Schwarz anwenden, sodass die gemischten partiellen Ableitungen übereinstimmen und die Menge der partiellen Ableitungen der Ordnung l aus Definition 3.1 geschrieben werden kann als

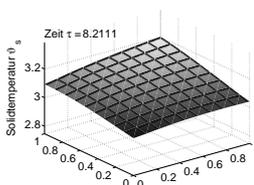
$$D^l y := \{D^\alpha y : |\alpha| = l\}, \quad y \in C^{|\alpha|} \quad (3.14)$$

mit

$$D^\alpha y := \frac{\partial^{|\alpha|} y}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} \quad (3.15)$$

und dem Multiindex $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, $|\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_n$, der aus ganzzahligen nicht-negativen Komponenten besteht.

¹Bei nichtlinearen Problemen muss man i.A. auf die Eindeutigkeit verzichten, wie einfache Beispiele bei ODEs und DAEs zeigen.



Dann erfolgt die Einteilung der quasilinearen PDEs zweiter Ordnung

$$\sum_{|\alpha|=2} A_\alpha(Dy, y, x) D^\alpha y = f(Dy, y, x) \quad (3.16)$$

entsprechend den Eigenwerten der symmetrischen Matrix A ,

$$A := \begin{pmatrix} A_{(2,0,\dots,0)} & A_{(1,1,0,\dots,0)} & \dots & A_{(1,0,\dots,0,1)} \\ A_{(1,1,0,\dots,0)} & & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & & A_{(0,\dots,0,1,1)} \\ A_{(1,0,\dots,0,1)} & \dots & A_{(0,\dots,0,1,1)} & A_{(0,\dots,0,2)} \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

die sich aus den Vorfaktoren der höchsten Ableitungen A_α , $|\alpha| = 2$, zusammensetzt. Da die Matrix symmetrisch ist, sind alle Eigenwerte reell und können in folgender Weise auftreten¹:

Definition 3.10 (Elliptische, parabolische, hyperbolische PDE)

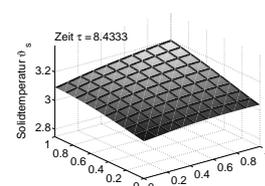
Eine quasilineare partielle Differentialgleichung der Form (3.16) mit der Matrix A aus Gleichung (3.17) heißt in einem festen Punkt $x \in X$ bezüglich der eingesetzten Lösung $y(x)$

- *elliptisch*, wenn alle Eigenwerte von A positiv oder negativ sind,
- *parabolisch*, wenn genau ein Eigenwert von A verschwindet,
- *hyperbolisch*, wenn kein Eigenwert von A verschwindet und ein Eigenwert ein anderes Vorzeichen besitzt,
- *ultrahyperbolisch*, sonst.

Die Schwierigkeit bei quasilinearen PDEs ergibt sich daraus, dass die Klassifizierung nur für einen Punkt $x \in X$ und für eine eingesetzte Lösung $y(x)$ erfolgen kann. Bei semilinearen PDEs ist die Klassifizierung lokal, d.h. abhängig vom eingesetzten Punkt $x \in X$. Erst bei konstanten Funktionen A_α ist die Klassifizierung global.

Anschaulich betrachtet, unterscheiden sich diese 3 Typen durch die Art der Ausbreitung von Störungen in der Lösung. Daraus resultiert nicht nur die Notwendigkeit, individuell passende Anfangs- bzw. Randwerte vorzugeben, um ein korrekt gestelltes Problem zu erhalten, sondern auch die differenzierte Behandlung bei der numerischen Lösung dieser Gleichungen, wie sich in den späteren Kapiteln zeigen wird.

¹Die Definition von parabolisch und hyperbolisch variiert in der Literatur. Die hier angegebenen Definition folgt Strauss (1995).



Die Ausbreitung der Störungen in der Lösung wird anhand von Charakteristiken überprüft. Die Methode der Charakteristiken sucht auf dem Definitionsgebiet der partiellen Differentialgleichung Kurven (sog. charakteristische Kurven), längs derer sich die PDE zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung reduziert (vgl. Evans (1998) oder Richter (1995)). Physikalisch gesehen sind dies Scharen von Linien, entlang denen sich Informationen zeitlich ausbreiten. Allerdings besitzt nicht jede partielle Differentialgleichung solche Kurven.

3.1.4.1 Elliptische partielle Differentialgleichungen

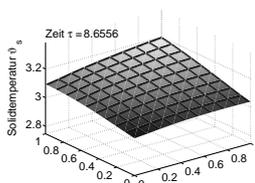
Elliptische partielle Differentialgleichungen treten typischerweise bei zeitunabhängigen Problemen auf, die Gleichgewichtszustände beschreiben und haben keine reellen Charakteristiken. Beispiele dafür sind die Laplace-Gleichung (3.5), die z. B. die stationäre Temperatur- oder elektrostatische Ladungsverteilung in einem Körper im homogenen Fall beschreibt und die Poisson-Gleichung (3.7) für den inhomogenen Fall.

In beiden Fällen breiten sich bei der Lösung keine Informationen mit der Zeit aus. Die Entwicklung wird folglich nur von den Randwerten bestimmt. Daher müssen, um die Lösungen elliptischer Differentialgleichungen eindeutig festlegen zu können, Bedingungen am Rand des Gebietes X vorgegeben werden. Elliptische PDEs stellen somit reine Randwertaufgaben dar, d.h. es existieren keine Anfangsbedingungen. Die häufigsten auftretenden Randbedingungen sind Dirichlet- oder Neumann-Randbedingungen, die beispielsweise im ersten Fall die Temperatur am Rand direkt festlegen und oder im zweiten Fall den Wärmefluss in oder aus dem Körper an dessen Rand modellieren. Dies schließt Isolationsbedingungen ein, wenn der Wärmefluss am Rand verschwindet.

Wesentlich für die Lösung elliptischer PDEs ist außerdem die Form des Gebietes X , das idealerweise konvex sein sollte oder sich durch eine Koordinatentransformation auf eine solche Form bringen lässt, um Singularitäten bei einspringenden Ecken zu vermeiden.

3.1.4.2 Parabolische partielle Differentialgleichungen

Parabolische partielle Differentialgleichungen beschreiben ähnliche Phänomene wie elliptische Gleichungen nur in der zeitabhängigen, instationären Variante und haben genau eine einparametrische Schar von reellen Charakteristiken. Ein anschauliches Beispiel dafür ist die Wärmeleitungs- oder Diffusionsgleichung (3.8), die die Ausbreitung der Temperatur oder die Verteilung chemischer Konzentrationen in einem Körper beschreibt. Die Informationen breiten sich dabei nur in eine Richtung aus. Damit die



Differentialgleichung eindeutig lösbar ist, müssen folglich zusätzlich zu den Anfangswerten Bedingungen am räumlichen Rand vorgegeben werden. Damit erhält man ein Anfangs-Randwertproblem (ARWP).

Wesentlich für die Lösbarkeit ist außerdem, dass die Anfangsbedingungen mit den Randbedingungen konsistent sind, also die Anfangsbedingungen die Randbedingungen erfüllen.

3.1.4.3 Hyperbolische partielle Differentialgleichungen

Hyperbolische Gleichungen besitzen eine Schar von reellen Charakteristiken und beschreiben allgemein Wellen und deren Ausbreitung. Im Unterschied zu parabolischen Gleichungen werden Lösungen von hyperbolischen Gleichungen wenig bis gar nicht gedämpft, sodass sich Wellen über weite Strecken ausbreiten können.

Ein Standard-Beispiel für eine hyperbolische partielle Differentialgleichung ist die Wellengleichung,

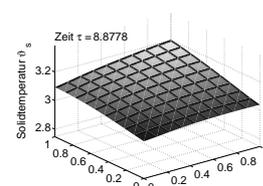
$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2} - \Delta y(x, t) = 0, \quad (3.18)$$

die Schwingungsvorgänge beschreibt, aber auch die Ausbreitung von Schall- und elektromagnetischen Wellen. In Gleichung (3.18) breitet sich die Welle in alle Richtungen aus, sodass die Zeitentwicklung nur von den Anfangsbedingungen bestimmt wird, wobei jedoch bei hyperbolischen Gleichungen zweiter Ordnung immer zwei Anfangswerte benötigt werden: Der Funktionswert und die zeitliche Ableitung des Funktionswertes zum Anfangszeitpunkt.

Dagegen führt das Beispiel der eingespannten Seite, bei der die Auslenkung der Seite die eindimensionale Wellengleichung erfüllt, auf ein ARWP, bei dem zusätzlich zu den Anfangswerten örtliche Randbedingungen benötigt werden.

3.2 Dynamisches Modell einer MCFC in 2D

Zur Modellierung der Strömungsvorgänge, der chemischen Reaktionen und der Wärmeleitung innerhalb einer Brennstoffzellen müssen verschiedene Klassen von Differentialgleichungen verwendet werden. Allerdings existiert kein gemeinsames mathematisches Grundmodell für alle Brennstoffzellentypen, da sich die einzelnen Brennstoffzellenanlagen in Aufbau und Funktionsweise zu stark unterscheiden. Allen gemein ist der Einsatz von algebraischen Differential- und/oder Integralgleichungen zur



Beschreibung des Verhaltens der Brennstoffzelle. Die Anzahl der unabhängigen Variablen, sowie der Typ, die Anzahl und die Art Kopplung der einzelnen Gleichungen hängen vom Aufbau und der spezifischen Funktionsweise der eingesetzten Brennstoffzellentypen (siehe Abschnitt 2.2) und dem zur Verfolgung des Modellierungsziels benötigten Detaillierungsgrad ab.

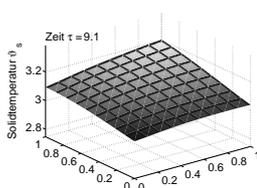
3.2.1 Rahmenbedingungen

Das Modell basiert auf dem örtlich zweidimensionalen, chemisch-physikalisch reduzierten Referenzmodell in Heidebrecht (2005), das durch Gundermann, Heidebrecht und Sundmacher (2006) validiert wurde, und beschreibt die dynamischen Vorgänge der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle aus Abschnitt 2.4.

Die Brennstoffzelle besteht aus einem dreidimensionalen Block mit 342 einzelnen Zellen. Unter der Annahme, dass sich alle Zellen ähnlich verhalten, wird stellvertretend nur eine (virtuell gemittelte) Zelle in örtlich zwei Dimensionen $\zeta_1, \zeta_2 \in [0, 1]$ modelliert, bestehend aus der Anode, der Kathode und dem Solid (siehe Abbildung 3.1). Anode und Kathode bestehen jeweils aus den Gaskanälen und den Poren, wobei in den Gaskanälen die Reformierungsreaktionen der Anode stattfindet, während die Oxidation und die Reduktion jeweils in den Poren der Anode bzw. der Kathode erfolgen. Der katalytischen Brenner und der Mischkammer verbinden den Anodenausgang bei $\zeta_1 = 1$ und den Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$. Der Anodeneingang befindet sich folglich bei $\zeta_1 = 0$ der Kathodenausgang bei $\zeta_2 = 1$. Das zugeführte Brenngas strömt vom Anodeneingang in Richtung ζ_1 von $\zeta_2 = 0$ nach $\zeta_2 = 1$. Unter Zugabe von Luft passiert das Gas anschließend den katalytischen Brenner und die Mischkammer, tritt am Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$ in die Kathode ein und fließt schließlich in ζ_2 -Richtung weiter. Daraus ergibt sich der sogenannte Kreuzstrom. Ein Teil des Gases gelangt vom Kathodenausgang als Rückfluss zum katalytischen Brenner zurück. Zur Beobachtung dieses dynamischen Prozesses wird die Zeit τ als weitere unabhängige Variablen eingeführt.

Zur Beschreibung der Gasströme innerhalb der Zelle müssen die Molenbrüche¹ der 7 in den chemischen Reaktionen auftretenden Substanzen (Methan CH_4 , Wasser H_2O , Wasserstoff H_2 , Kohlenmonoxid CO , Kohlendioxid CO_2 , Sauerstoff O_2 und Stickstoff N_2) in den verschiedenen Bauteilen der Brennstoffzelle betrachtet werden. Die Molenbrüche der einzelnen chemischen Stoffe in der Anode bzw. Kathode werden mit $\chi_{k,a}$

¹Der Molenbruch oder Stoffmengenanteil einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die relative Anzahl der Teilchen einer Komponente eines Stoffgemisches an der gesamten Teilchenzahl des Gemisches. Er berechnet sich aus der Division der Molzahl (Stoffmenge) der Komponente durch die Gesamtanzahl der Teilchen des Stoffgemisches.



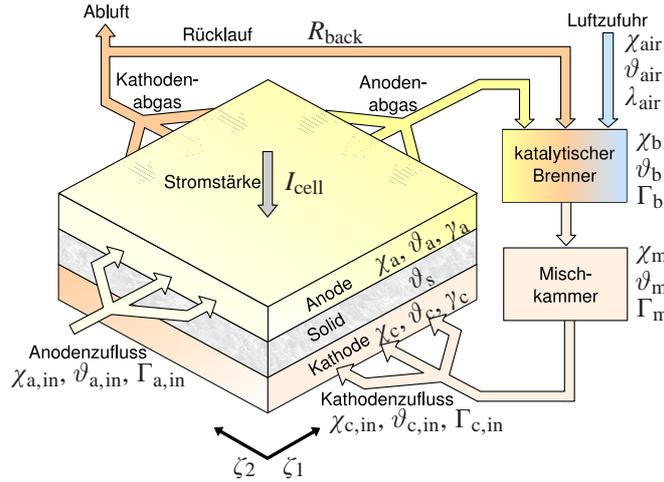


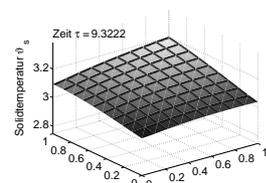
Abbildung 3.1: Kreuzstrom einer Zelle

bzw. $\chi_{k,c}$, die Molenbrüche in den Poren von Anode bzw. Kathode mit $\varphi_{k,ac}$ bzw. $\varphi_{k,cc}$ für $k \in \mathcal{C}$ und $\mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ bezeichnet und sind sowohl zeit- als auch ortsabhängig. Die Stoffstromdichte in der Anode γ_a bzw. der Kathode γ_c beschreibt die Menge des Gasmisches, das pro Zeit- und Flächeneinheit durch einen Querschnitt strömt und besitzt ebenfalls zwei Orts- und eine Zeitkoordinate.

Weiterhin hängen die Molenbrüche nicht nur vom Stoffstrom in den Kanälen ab, sondern werden auch durch die dort auftretenden chemischen Reaktionen beeinflusst. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch von der Temperatur bestimmt werden, muss im Modell auch die orts- und zeitabhängige Gastemperatur in der Anode ϑ_a und der Kathode ϑ_c berücksichtigt werden. Da gleichzeitig ein Wärmeaustausch mit den festen Bauteilen der Brennstoffzelle Änderungen in den Gastemperaturen bewirkt, muss zusätzlich die Temperatur im Solid ϑ_s modelliert werden. Die Dynamik dieses diffusiven Wärmetransportes spielt eine zentrale Rolle im Modell.

Dagegen werden der katalytische Brenner bzw. die Mischkammer als volumenlos betrachtet, sodass die Molenbrüche $\chi_{k,b}$ bzw. $\chi_{k,m}$ mit $k \in \mathcal{C}$, die Temperaturen ϑ_b bzw. ϑ_m und die Stoffstromdichten Γ_b bzw. Γ_m nur zeitabhängige und keine ortsabhängigen Variablen sind.

Ziel der Beschreibung der Vorgänge in der Brennstoffzelle ist die Berechnung der sich zeitlich ändernden Zellspannung. Dazu wird die Spannung an der Anoden- und der Kathodenelektrode Φ_a^S und Φ_c^S , sowie die örtlich verteilte Spannung an Anoden- und



Kathodenelektrode Φ_a^L und Φ_c^L nahe der elektrolytischen Doppelschicht¹ eingeführt. Alle im Modell verwendeten Größen sind dimensionslos. Um eine physikalische Interpretation zu erlauben, sind in Anhang B die Umrechnungen in dimensionsbehaftete Größen aufgeführt. Exemplarisch soll an dieser Stelle die dimensionslose Temperatur ϑ erwähnt werden, die sich aus

$$\vartheta = \frac{T}{T^\vartheta}, \quad (3.19)$$

ergibt, wobei T die Temperatur in Kelvin bezeichnet und die Konstante $T^\vartheta = 298.15$ [K] die Standardtemperatur von 25 °C definiert. Da die Molenbrüche $\chi_{k,a}$, $\chi_{k,c}$, $\chi_{k,m}$ und $\chi_{k,b}$ für alle Komponenten $k \in \mathcal{C}$ bereits in einem dimensionsbehafteten Gleichungssystem dimensionslos sind, können sie ohne Umrechnung direkt übernommen werden und geben den prozentualen Anteil der Stoffkomponente am Gesamtgas (als Zahl aus dem Intervall [0,1]) an.

Der Übersicht halber werden nur die wichtigsten Gleichungen des Brennstoffzellenmodells aufgeführt, die Gleichungen für die Hilfsvariablen sind in Anhang D, die Werte für die Konstanten in Anhang E zu finden. Die dort vorgestellten Parameter des MCFC-Modells bilden einen typischen Parametersatz bei hoher Zelleistung.

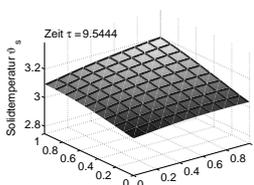
3.2.2 Anodenkanal

Die Berechnung der Molenbrüche $\chi_{k,a}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ der einzelnen Substanzen im Anodengaskanal wird analog zur Standard-Transportgleichung $\frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \zeta_1} + \frac{\partial x}{\partial \zeta_2} = 0$ hergeleitet:

$$\begin{aligned} V_a \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \tau} + \gamma_a \vartheta_a \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \zeta_1} = & \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} (v_{k,j} - \chi_{k,a} \bar{v}_j) Da_j r_j \\ & + \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}} (v_{k,j} - \chi_{k,a} \bar{v}_j) Da_j r_j \end{aligned} \quad (3.20)$$

für $k \in \mathcal{C}$ mit $\mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$. Die Inhomogenität dieser partiellen Differentialgleichung ersten Grades beschreibt den Einfluss der Reformierung und der Oxidation auf die Gaszusammensetzung. Dabei bezeichnen $r_{\text{Ref}_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $r_{\text{Ref}_2}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ die Reaktionsraten der Reformierung, die von der Temperatur des Gases und den Molenbrüchen abhängen (siehe Gleichungen (D.1), (D.2)). Da die Oxidation im Gegensatz zur Reformierung in den Poren der Anode stattfindet und

¹Die elektrolytischen Doppelschicht ist die Grenzschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt.



außerdem Ionenübergänge stattfinden, werden die Reaktionsraten $r_{\text{Ox}_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $r_{\text{Ox}_2}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ von den Molenbrüchen $\phi_{k,ac}$, $k \in \mathcal{C}$, in den Poren, von der Solidtemperatur ϑ_s und den Spannungen ϕ_a^L bzw. ϕ_a^S der Anodenelektrode bzw. nahe der elektrolytischen Doppelschicht beeinflusst (siehe Gleichungen (D.3), (D.4)). Die Damköhlerzahlen Da_{Ref_1} , Da_{Ref_2} sowie Da_{Ox_1} , Da_{Ox_2} lassen sich als dimensionslose, konstante Reaktionsraten interpretieren. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{k,j}$ der Komponente $k \in \mathcal{C}$ in Reaktion j multipliziert, der vorher um einen Anteil der Molzahländerung $\bar{\nu}_j$ der Gesamtreaktionen $j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2, \text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}$ bereinigt wurde.

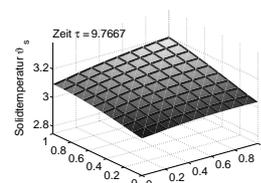
Die partielle Ableitung $\frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \zeta_1}$ legt die Flussrichtung ζ_1 fest. Wegen des positiven Vorfaktors, der aus der Gastemperatur ϑ_a und der Stoffstromdichte γ_a der Anode besteht und als Transportgeschwindigkeit interpretiert werden kann, findet kein Fluss in Rückrichtung statt.

Die PDE ist bezüglich der Molenbrüche $\chi_{k,a}$ nichtlinear, wobei die Nichtlinearitäten nur in der Inhomogenität durch den Term $\chi_{k,a} r_j$ mit $k \in \mathcal{C}$ und $j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2, \text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}$ auftreten. Da das Volumen der Anode V_a konstant ist und $\gamma_a \vartheta_a$ zwar von der Zeit τ und dem Ort (ζ_1, ζ_2) , aber nicht direkt von einer Ableitung von $\chi_{k,a}$ (oder sogar nur von $\chi_{k,a}$) abhängen, ist die Gleichung der partiellen Massenbilanz (3.20) semilinear bezüglich $\chi_{k,a}$.

Da auch die Temperatur des Gases mit dem Stoffstrom transportiert wird, basiert die partielle Differentialgleichung der Gastemperatur $\vartheta_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ der Anode ebenfalls auf einer Transportgleichung:

$$\begin{aligned} V_a \frac{\partial \vartheta_a}{\partial \tau} + \gamma_a \vartheta_a \frac{\partial \vartheta_a}{\partial \zeta_1} = & \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}} \frac{-\Delta_R h_j^0}{c_p} Da_j r_j \\ & + \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} \bar{\nu}_j Da_j r_j (\vartheta_s - \vartheta_a) + \vartheta_a \frac{q_{as}}{c_p}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

In diesem Fall beschreibt die inhomogene rechte Seite der Differentialgleichung nicht nur die Temperaturänderung, die durch die chemischen Reaktionen bedingt ist, sondern auch den Wärmeaustausch zum Solid. Der erste Term der rechten Seite bestimmt den Einfluss der Reformierungsreaktion, der von der bereits erwähnten Reaktionsgeschwindigkeit, der Gastemperatur selbst, sowie der als konstant angenommenen Reaktionsenthalpie $\Delta_R h_j^0$ abhängt. Die Temperaturänderung durch die Oxidation wird zusätzlich zur Reaktionsgeschwindigkeit auch vom Temperaturunterschied zwischen Anodengas und Solid beeinflusst. Die zwischen der Anode und dem Solid übertragene Wärmemenge $q_{as}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, dividiert durch die konstante molare Wärmekapazität c_p , beschreibt den Wärmeaustausch zwischen Gas und Solid und hängt somit



ebenfalls vom Temperaturunterschied zwischen Anodengas und Solid ab (siehe Gleichung (D.6)).

Analog zur PDE für die Molenbrüche erfolgt auch hier der Gasfluss in Richtung ζ_1 . Außerdem ist die PDE der Anodengastemperatur von erster Ordnung und semilinear bezüglich ϑ_a . Die Nichtlinearität resultiert wieder aus den Termen für die Reformierung und der Oxidation.

Die totale Massenbilanz ist ebenfalls von erster Ordnung bezüglich $(\gamma_a \vartheta_a)$, aber wegen der fehlenden Zeitableitung eine degenerierte PDE:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma_a \vartheta_a)}{\partial \zeta_1} = & \sum_{j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}} \frac{-\Delta_R \dot{H}_j^0}{c_p} Da_j r_j + \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} \bar{v}_j^+ Da_j r_j (\vartheta_s - \vartheta_a) + \frac{q_{as}}{c_p} \\ & + \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}} \bar{v}_j Da_j r_j + \vartheta_a \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} \bar{v}_j Da_j r_j. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Im Gegensatz zur partiellen Massenbilanz werden nur die chemischen Komponenten betrachtet, die bei den Reaktionen entstehen, sodass \bar{v}_j^+ die konstante Molzahländerung aller Reaktionsprodukte angibt. Die Multiplikation der Stoffstromdichte $\gamma_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ mit der Gastemperatur $\vartheta_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ kann als eine Art Geschwindigkeit interpretiert werden. Die bezüglich $(\gamma_a \vartheta_a)$ nichtlineare rechte Seite wird ähnlich zu den Gleichungen (3.20) und (3.21) durch die Änderung der Gastemperatur und der Molenbrüche bestimmt, die durch die Reaktionen in der Anode ausgelöst werden.

Entsprechend der Art der Differentialgleichung müssen die folgenden Anfangsbedingungen für die Gleichungen (3.20) und (3.21) vorgegeben werden:

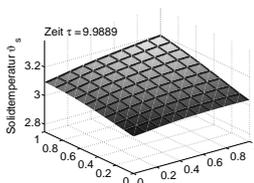
$$\chi_{k,a}(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{k,a,0}(\zeta_1, \zeta_2), \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.23)$$

$$\vartheta_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{a,0}(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.24)$$

Dabei sind die örtlich verteilten Werte für $\chi_{k,a,0}$, $k \in \mathcal{C}$, und $\vartheta_{a,0}$ geeignet zu wählen (siehe Abschnitt 5.3.1). Insbesondere muss jedoch $\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k,a}(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = 1$ gelten, da auch die Anfangswerte die totale Massenbilanz erfüllen müssen¹. Die Gleichung der totalen Massenbilanz (3.22) benötigt wegen der fehlenden Zeitableitung keine Anfangsbedingungen.

Weiterhin müssen für die Transportgleichungen Randbedingungen gestellt werden. Durch die vorgegebene Flussrichtung von $\zeta_1 = 0$ nach $\zeta_1 = 1$ werden Werte am

¹Die Molenbrüche $\chi_{k,a}$ erfüllen wegen der Herleitung der partiellen Massenbilanzen aus der totalen Massenbilanz, siehe auch Anhang C, ebenfalls die Bedingung $\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k,a}(\zeta_1, \zeta_2, \tau) = 1$. Diese Prüfsumme gibt bei späteren numerischen Berechnungen einen Hinweis auf die Güte der berechneten Lösung und sollte daher nur in Höhe der Computergenauigkeit von Wert 1 abweichen.



Anodeneingang bei $\zeta_1 = 0$ vorgegeben:

$$\chi_{k,a}(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \chi_{k,a,\text{in}}, \quad k \in \mathfrak{C}, \quad (3.25)$$

$$\vartheta_a(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \vartheta_{a,\text{in}}, \quad (3.26)$$

$$\gamma_a(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \Gamma_{a,\text{in}}. \quad (3.27)$$

Die Werte $\chi_{k,a,\text{in}}$, $k \in \mathfrak{C}$, $\vartheta_{a,\text{in}}$ und $\Gamma_{a,\text{in}}$ sind in der Simulation des stationären Zustandes der Brennstoffzelle konstant über Ort und Zeit (siehe Anhang E), treten aber in der Simulation der Dynamik der Brennstoffzelle als zeitabhängige Variablen und in der Optimierung als zeitabhängige Randsteuerungen auf.

Die Randbedingungen am Ausgang der Anode bei $\zeta_1 = 1$ sind frei, jedoch werden durch die Integration über den Anodenausgang die Durchschnitts-Ausgangsbedingungen $\chi_{k,a,\text{out}}(\tau)$ mit $k \in \mathfrak{C}$, $\vartheta_{a,\text{out}}(\tau)$ und $\Gamma_{a,\text{out}}(\tau)$ festgelegt:

$$\Gamma_{a,\text{out}} = \int_0^1 \gamma_a(\zeta_1 = 1, \zeta_2, \tau) d\zeta_2, \quad (3.28)$$

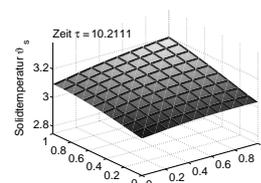
$$\chi_{k,a,\text{out}} = \frac{1}{\Gamma_{a,\text{out}}} \int_0^1 \gamma_a(\zeta_1 = 1, \zeta_2, \tau) \chi_{k,a}(\zeta_1 = 1, \zeta_2, \tau) d\zeta_2, \quad k \in \mathfrak{C}, \quad (3.29)$$

$$\vartheta_{a,\text{out}} = \frac{1}{\Gamma_{a,\text{out}}} \int_0^1 \gamma_a(\zeta_1 = 1, \zeta_2, \tau) \vartheta_a(\zeta_1 = 1, \zeta_2, \tau) d\zeta_2. \quad (3.30)$$

Diese Bedingungen am Anodenausgang dienen zur Berechnung der Molenbrüche, der Temperatur und der Stoffstromdichte in der Mischkammer, in die das Gas anschließend strömt.

3.2.3 Katalytischer Brenner und Mischkammer

Die Gleichungen des katalytischen Brenners und der Mischkammer verbinden Anodenausgang und Kathodeneingang miteinander. Daher wird die Stoffstromdichte des Brenners Γ_b durch eine explizite algebraische Gleichung mit 3 Termen modelliert, die den Zulauf aus dem Anodenausgang, dem Rücklauf vom Kathodenausgang und der



Luftzufuhr beschreibt:

$$\begin{aligned} \Gamma_b = & \Gamma_{a,\text{out}} \left(1 + \sum_{l \in \mathcal{C}} \bar{\nu}_{Cl} \chi_{l,a,\text{out}} \right) \\ & + \Gamma_{c,\text{out}} R_{\text{back}} \left(1 + \sum_{l \in \mathcal{C}} \bar{\nu}_{Cl} \chi_{l,c,\text{out}} \right) \\ & + \Gamma_{\text{air}} \left(1 + \sum_{l \in \mathcal{C}} \bar{\nu}_{Cl} \chi_{l,\text{air}} \right). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Dabei hängt der erste Term von der Stoffstromdichte $\Gamma_{a,\text{out}}$ sowie den Molenbrüchen $\chi_{l,a,\text{out}}$ am Anodenausgang ab, während der Rücklauf im zweiten Term zusätzlich zur Stoffstromdichte $\Gamma_{c,\text{out}}$ und den Molenbrüchen $\chi_{l,c,\text{out}}$ am Kathodenausgang auch von der Rücklauftrate R_{back} bestimmt wird. Im dritten Term muss neben den Molenbrüchen der Luftzufuhr auch die Stoffstromdichte der Luftzufuhr Γ_{air} definiert werden:

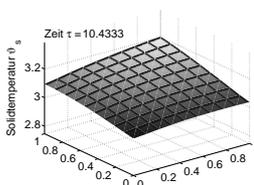
$$\Gamma_{\text{air}} = \Gamma_{a,\text{in}} \frac{\lambda_{\text{air}}}{\chi_{\text{O}_2,\text{air}}} \left(\sum_{k \in \mathcal{C}} (-\nu_{\text{O}_2,Ck} \chi_{k,a,\text{in}}) - \chi_{\text{O}_2,a,\text{in}} \right). \quad (3.32)$$

Die mit $\nu_{k,Cl}$ und $\bar{\nu}_{Cl}$ bezeichneten konstanten stöchiometrischen Koeffizienten legen fest, wieviel Mol eines Stoffes in der Reaktion entstehen¹. Die Luftzahl λ_{air} , die Molenbrüchen der zugeführten Luft $\chi_{l,\text{air}}$, sowie die Rücklauftrate R_{back} können in der Simulation konstant oder als Funktionen der Zeit gegeben sein und in der Optimalen Steuerung als zeitabhängige Randsteuerungen auftreten.

Ähnlich zur totalen Massenbilanz lässt sich auch die partielle Massenbilanz der einzelnen Molenbrüche

$$\begin{aligned} \chi_{k,b} = & \frac{\Gamma_{a,\text{out}}}{\Gamma_b} \left(\chi_{k,a,\text{out}} + \sum_{l \in \mathcal{C}} \nu_{k,Cl} \chi_{l,a,\text{out}} \right) \\ & + \frac{\Gamma_{c,\text{out}} R_{\text{back}}}{\Gamma_b} \left(\chi_{k,c,\text{out}} + \sum_{l \in \mathcal{C}} \nu_{k,Cl} \chi_{l,c,\text{out}} \right) \\ & + \frac{\Gamma_{\text{air}}}{\Gamma_b} \left(\chi_{k,\text{air}} + \sum_{l \in \mathcal{C}} \nu_{k,Cl} \chi_{l,\text{air}} \right), \quad k \in \mathcal{C}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

¹Die Koeffizienten $\nu_{\text{O}_2,Ck}$ bestimmen beispielsweise, ob Sauerstoff bei der katalytischen Verbrennung der Komponente $k \in \mathcal{C}$ verbraucht wird.



und die Enthalpiebilanz,

$$\begin{aligned} \vartheta_b = & \frac{\Gamma_{c,\text{out}} R_{\text{back}}}{\Gamma_b c_p} \left(\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k,\text{a},\text{out}} (-\Delta_C h_k^0) + c_p (\vartheta_{\text{a},\text{out}} - 1) \right) \\ & + \frac{\Gamma_{c,\text{out}} R_{\text{back}}}{\Gamma_b c_p} \left(\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k,\text{c},\text{out}} (-\Delta_C h_k^0) + c_p (\vartheta_{\text{c},\text{out}} - 1) \right) \\ & + \frac{\Gamma_{\text{air}}}{\Gamma_b c_p} \left(\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k,\text{air}} (-\Delta_C h_k^0) + c_p (\vartheta_{\text{air}} - 1) \right) + 1, \end{aligned} \quad (3.34)$$

die die Gastemperatur $\vartheta_b(\tau)$ berechnet, modellieren. Die molare Wärmekapazität c_p und die Standard-Verbrennungsenthalpie $\Delta_C h_k^0$ wird für jede Komponente $k \in \mathcal{C}$ als konstant angenommen. Die Lufttemperatur ϑ_{air} ist in der Simulation als konstante oder zeitabhängige Funktion gegeben und kann in der Optimalen Steuerung als Randsteuerung auftreten.

Mit Hilfe der berechneten Molenbrüchen und Gastemperaturen im Brenner lässt sich nun folgendes gewöhnliches Differentialgleichungssystem aufstellen, das das Mischen des Gases beschreibt und somit die Molenbrüche der Stoffkomponenten $\chi_{k,m}(\tau)$, die Gastemperatur $\vartheta_m(\tau)$, sowie die Stoffstromdichte $\Gamma_m(\tau)$ in der Mischkammer festlegt:

$$\frac{\partial \chi_{k,m}}{\partial \tau} = \Gamma_{b,\text{out}} (\chi_{k,b} - \chi_{k,m}) \frac{\vartheta_m}{V_m}, \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial \vartheta_m}{\partial \tau} = \Gamma_{b,\text{out}} (\vartheta_b - \vartheta_m) \frac{\vartheta_m}{V_m} - \frac{Q_m}{c_p} \frac{\vartheta_m}{V_m}, \quad (3.36)$$

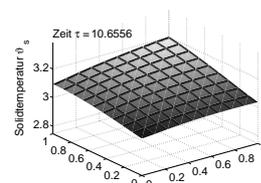
$$\Gamma_m = \Gamma_b \frac{\vartheta_b}{\vartheta_m} - \frac{Q_m}{c_p \vartheta_m}. \quad (3.37)$$

Dabei beschreibt die Hilfsvariable $Q_m(\tau)$ die Wärmeabgabe der Mischkammer an die Umgebung, die von der Temperaturdifferenz zwischen Mixer und Umgebung abhängt (siehe Gleichung (D.8)), und V_m das Volumen des Mixers. Durch die Definition der Brennergleichungen sind die ODEs (3.35) und (3.36) sowie die algebraische Gleichung (3.37) nichtlinear. Jedoch lässt sich die Gleichung (3.37) explizit nach der Stoffstromdichte Γ_m auflösen, sodass (3.37) durch Einsetzen in (3.35) und (3.36) eliminiert werden kann.

Für die Differentialgleichungen in der Mischkammer müssen außerdem die folgenden konstanten Anfangsbedingungen festgelegt werden (siehe Abschnitt 5.3.1):

$$\chi_{k,m}(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{k,m,0}(\zeta_1, \zeta_2), \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.38)$$

$$\vartheta_m(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{m,0}(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.39)$$



3.2.4 Kathodenkanal

Die partiellen Differentialgleichungen des Kathodenkanals berechnen sich analog zu denen der Anode. Einige Gleichungen vereinfachen sich sogar, da in der Kathode nur eine Reaktion (Reduktion) in den Poren stattfindet und keine chemische Reaktion im Gaskanal erfolgt. Im Gegensatz zur Anode werden die Molenbrüche $\chi_{k,c}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, $k \in \mathcal{C}$, die Gastemperatur $\vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und die Stoffstromdichte $\gamma_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ in Richtung ζ_2 transportiert:

$$V_c \frac{\partial \chi_{k,c}}{\partial \tau} + \gamma_c \vartheta_c \frac{\partial \chi_{k,c}}{\partial \zeta_2} = \vartheta_c \sum_{j=\text{Red}} (v_{k,j} - \chi_{k,c} \bar{v}_j) Da_j r_j, \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.40)$$

$$V_c \frac{\partial \vartheta_c}{\partial \tau} + \gamma_c \vartheta_c \frac{\partial \vartheta_c}{\partial \zeta_2} = \vartheta_c \sum_{j=\text{Red}} \bar{v}_j^- Da_j r_j (\vartheta_s - \vartheta_c) + \vartheta_c \frac{q_{cs}}{c_p}, \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma_c \vartheta_c)}{\partial \zeta_2} &= \vartheta_c \sum_{j=\text{Red}} \bar{v}_j Da_j r_j \\ &+ \vartheta_c \sum_{j=\text{Red}} \bar{v}_j^- Da_j r_j (\vartheta_s - \vartheta_s) + \frac{q_{cs}}{c_p}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

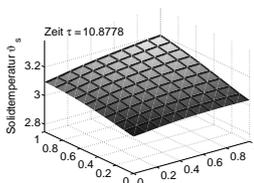
Erneut liegen hier semilineare partielle Differentialgleichungen erster Ordnung vor (entarteter Fall in Gleichung (3.42)), deren nichtlineare rechte Seiten den Einfluss der Reduktionsreaktion beschreiben. Da die Reduktion in den Poren stattfindet und außerdem Ionenübergänge auftreten, hängt die Reaktionsrate der Reduktion $r_{\text{Red}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ von den Partialdrücken $\varphi_{k,cc}$, $k \in \mathcal{C}$ in den Poren, der Solidtemperatur ϑ_s sowie den Spannungen ϕ_c^L und ϕ_c^S der Kathodenelektrode und nahe der elektrolytischen Doppelschicht ab (siehe Gleichung (D.5)). Im Falle der Enthalpie- und totalen Massenbilanz beschreibt die inhomogene rechte Seite der Differentialgleichungen (3.41) und (3.42) nicht nur die Temperaturänderung durch die chemischen Reaktionen, sondern durch die Hilfsvariable $q_{cs}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ auch den Wärmeaustausch zum Solid (siehe Gleichung (D.7)). Im Gegensatz zu \bar{v}_j^+ in der entarteten Gleichung der Anode stellt \bar{v}_j^- die konstante Molzahländerung aller Reaktanden dar.

Weiterhin müssen ähnlich zur Anode folgende örtlich verteilten Anfangsbedingungen geeignet gewählt werden (siehe auch Abschnitt 5.3.1):

$$\chi_{k,c}(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{k,c,0}(\zeta_1, \zeta_2), \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.43)$$

$$\vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{c,0}(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.44)$$

Für die vorzuziehenden Randbedingungen am Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$ muss das (gewöhnliche) differential-algebraische Gleichungssystem für die Mischkammer aus-



gewertet werden:

$$\chi_{k,c}(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) = \chi_{k,c,\text{in}}(\zeta_1, \tau) = \chi_{k,m}(\tau), \quad k \in \mathfrak{C}, \quad (3.45)$$

$$\vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) = \vartheta_{c,\text{in}}(\zeta_1, \tau) = \vartheta_m(\tau), \quad (3.46)$$

$$\gamma_c(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) = \gamma_{c,\text{in}}(\zeta_1, \tau) = \Gamma_m(\tau). \quad (3.47)$$

Die Bedingungen am Kathodenausgang $\zeta_2 = 1$ sind frei, legen jedoch – integriert über den Kathodenausgang – den Rücklauf des Gases fest, der wiederum in die Gleichungen für den katalytischen Brenner bzw. die Mischkammer Eingang findet. Dazu werden mit $\Gamma_{c,\text{out}}(\tau)$, $\chi_{k,c,\text{out}}(\tau)$, $k \in \mathfrak{C}$, und $\vartheta_{c,\text{out}}(\tau)$ die durchschnittliche Stoffstromdichte, die durchschnittlichen Molenbrüche der Komponenten und die durchschnittliche Gastemperatur am Kathodenausgang berechnet:

$$\Gamma_{c,\text{out}} = \int_0^1 \gamma_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) d\zeta_1, \quad (3.48)$$

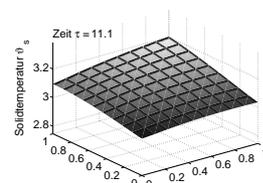
$$\chi_{k,c,\text{out}} = \frac{1}{\Gamma_{c,\text{out}}} \int_0^1 \gamma_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) \chi_{k,c}(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) d\zeta_1, \quad k \in \mathfrak{C}, \quad (3.49)$$

$$\vartheta_{c,\text{out}} = \frac{1}{\Gamma_{c,\text{out}}} \int_0^1 \gamma_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) \vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) d\zeta_1. \quad (3.50)$$

Folglich legen die Randbedingungen am Anoden- und Kathodenausgang, gekoppelt über das gewöhnliche DAE-System des Brenners (3.33)–(3.31) bzw. der Mischkammer (3.35)–(3.37), die Randbedingungen am Kathodeneingang fest.

3.2.5 Solid

Gekoppelt werden Anode und Kathode nicht nur durch die Randbedingungen mithilfe des Brenners und des Mixers, sondern auch durch die Solidtemperatur, die direkt Einfluss auf die temperaturabhängigen Reaktionen in den Anoden- und Kathodenporen nimmt und indirekt durch Wärmeleitung die Wasserstoffreformierung im Anodengaskanal beeinflusst. Daher stellt die folgende Wärmeleitungsgleichung für $\vartheta_s(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$



einen zentralen Bestandteil des Brennstoffzellenmodells dar:

$$\begin{aligned}
c_{p,s} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} - \frac{l_2}{Pe_s} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_1^2} - \frac{1}{Pe_s l_2} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_2^2} = & -c_p \sum_{j=Ox_1, Ox_2} \bar{v}_j^- Da_j r_j (\vartheta_a - \vartheta_s) \\
& -c_p \sum_{j=Red} \bar{v}_j^+ Da_j r_j (\vartheta_c - \vartheta_s) \quad (3.51) \\
& -q_{as} - q_{cs} + q_{solid}.
\end{aligned}$$

Die linke Seite beschreibt die Ausbreitung der Wärme in Richtung ζ_1 und ζ_2 in Abhängigkeit der Zeit τ . Dabei enthält die konstante Peclet-Zahl Pe_s die Wärmeleitungs-eigenschaften aller Solid Bestandteile, $c_{p,s}$ ist die Wärmekapazität des Solid und l_2 legt das geometrische Längenverhältnis von Kathode zu Anode fest.

Die ersten beiden Terme der nichtlinearen rechten Seite beschreiben analog zur Enthalpiebilanz in Anode und Kathode die Temperaturänderung, die durch die exotherme Oxidations- und die endotherme Reduktionsreaktion in den jeweiligen Poren ausgelöst werden. Ebenfalls analog beschreiben die temperaturabhängigen Terme $q_{as}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $q_{cs}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ den Wärmeaustausch zwischen Solid und Anode bzw. Solid und Kathode (siehe Gleichungen (D.6) und (D.7)). Dagegen gibt $q_{solid}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ die durch den Ionentransport durch das Elektrolyt induzierte Wärme an und ist daher von den Reaktionsraten, sowie den elektrischen Potentialen abhängig (siehe Gleichung (D.9)).

Die partielle Differentialgleichung für die Solidtemperatur ist somit eine PDE zweiter Ordnung. Da die Koeffizienten der zweiten Ableitungen höchstens von den Orts- oder der Zeitkoordinate abhängen und die rechte Seite erneut nichtlinear ist, ist die PDE semilinear. Die zugehörige Koeffizientenmatrix der zweiten Ableitungen ist eine Diagonalmatrix, jedoch verschwindet ein Eintrag in der Diagonale wegen der fehlenden 2. Ableitung nach der Zeit. Daher ist die Reaktions-Wärmeleitungsgleichung eine parabolische PDE.

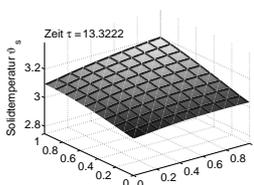
Daraus resultieren auch die benötigten und geeignet zu wählenden, örtlich verteilten Anfangsbedingungen (siehe auch Abschnitt 5.3.1)

$$\vartheta_s(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{s,0}(\zeta_1, \zeta_2) \quad (3.52)$$

und die Vorgabe der Randwerte auf dem Rand von $[0, 1]$:

$$\left. \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_1} \right|_{\zeta_1 \in \partial[0,1]} = 0, \quad (3.53)$$

$$\left. \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_2} \right|_{\zeta_2 \in \partial[0,1]} = 0. \quad (3.54)$$



Diese Neumann-Randbedingungen beschreiben die Isolation des Solids nach außen.

3.2.6 Potentialfeld

Als Potentialfeldmodell wählt Heidebrecht (2005) eine halb-dynamische Version, in der die Ladungsgleichgewichte des externen Verbrauchers als stationär angenommen werden. Die Wahl des Potentialfeldmodells hat maßgeblichen Einfluss auf den Differentiationsindex, der wiederum die numerische Lösbarkeit der Gleichungen bei der Integration bestimmt (siehe Abschnitt 4.4).

Die örtlich verteilten elektrischen Potentiale $\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ an der Anoden- und der Kathodenelektrode nahe der elektrolitischen Doppelschicht hängen von den Stromdichten $i_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, $i_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $i_e(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ in der Anode, in der Kathode und im Elektrolyt und von der örtlich verteilten Stromdichte $i(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ der Zelle ab:

$$\frac{\partial \Phi_a^L}{\partial \tau} = -\frac{1}{c_a}(i - i_a) \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial \Phi_c^L}{\partial \tau} = -\frac{1}{c_a}(i - i_a) - \frac{1}{c_e}(i - i_e). \quad (3.56)$$

Die Ladungskapazitäten c_a , c_c und c_e werden als konstant angenommen.

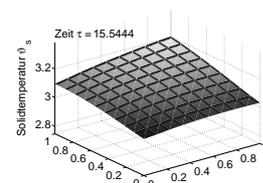
Da in den Gleichungen (3.55) und (3.56) nur die Zeitableitung vorkommt, die Funktionen $\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ aber auch von den Ortsvariablen abhängen, erhält man hier zunächst ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen unendlicher Dimension. Genauer gesagt, es entstehen unendlich viele, voneinander entkoppelte ODE-Systeme der Dimension 2.

Das elektrische Potential an der Anodenelektrode wird gleich Null gesetzt, $\Phi_a^S = 0$. Dagegen wird das vom Ort unabhängige Potential der Kathodenelektrode von den Differenzen zwischen den Gesamtstromstärken $I_a(\tau)$, $I_c(\tau)$ bzw. $I_e(\tau)$ in der Anode, der Kathode bzw. dem Elektrolyt und der Gesamtstromstärke I der Zelle beschrieben,

$$\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial \tau} = \frac{I_a - I_{\text{cell}}}{A \cdot c_a} + \frac{I_e - I_{\text{cell}}}{A \cdot c_e} + \frac{I_c - I_{\text{cell}}}{A \cdot c_c}, \quad (3.57)$$

wobei A den konstanten Flächeninhalt der Elektroden bezeichnet.

Die elektrischen Stromdichten aus den Gleichungen (3.55) und (3.56) werden mithilfe des dimensionslosen Faradayschen Gesetzes bestimmt und hängen von den elektrischen Potentialen i_a , i_c und i_e ab (siehe Gleichungen (D.10), (D.11) und (D.12)). Die



zeitabhängigen Gesamtstromstärken I_a , I_c und I_e erhält man dann aus der Integration dieser örtlich verteilten Stromdichten über (ζ_1, ζ_2) (siehe Gleichungen (D.13)–(D.15)). Dagegen müssen zur Berechnung der Zellgesamtstromdichte i , die über den Elektrolyt verteilt ist, sowohl die örtlich verteilten Stromdichten als auch die ortsunabhängigen Stromstärken in Anode, Kathode und Elektrolyt betrachtet werden (siehe Gleichung (D.16)). Da die Hilfsfunktionen der örtlich verteilten Stromdichten $i_a(\vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_a^S, (\varphi_{k,ac})_{k \in \mathcal{C}})$, $i_c(\vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, (\varphi_{k,cc})_{k \in \mathcal{C}})$ und $i_e(\Phi_a^L, \Phi_c^L)$ von der Solidtemperatur, den elektrischen Potentialen selbst und/oder den Partialdrücken abhängen, bilden die Gesamtstromstärken I_a , I_c und I_e und damit auch die Zellgesamtstromdichte i Integralgleichungen.

Insgesamt sind durch die Definition der Gesamtstromstärke und der Stromdichten sind die rechten Seiten der gewöhnlichen Differentialgleichungen ((3.55) – (3.57)) nichtlinear. Zusätzlich ist i durch die Integration der Stromdichten die Lösung einer Integralgleichung, und somit stellen auch die von i abhängenden gewöhnlichen Differentialgleichungen für die Potentiale Integro-Differentialgleichungen dar.

Die Gesamtstromstärke der Zelle I_{cell} ist gegeben und wird beispielsweise bei der Simulation von Lastwechseln sprunghaft geändert. Die in der Praxis wichtige Spannung der gesamten Zelle berechnet sich aus

$$U_{\text{cell}} = \Phi_c^S - \Phi_a^S, \quad (3.58)$$

wobei wegen $\Phi_a^S = 0$ die Zellspannung mit Φ_c^S gleichgesetzt werden kann.

Für die gewöhnlichen Differentialgleichungen der Potentiale mit der Ableitung erster Ordnung nach der Zeit sind nur Anfangsbedingungen zu wählen (siehe auch Abschnitt 5.3.1):

$$\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{a,0}^L(\zeta_1, \zeta_2), \quad (3.59)$$

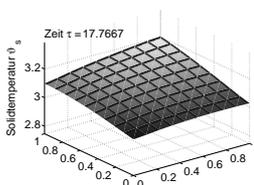
$$\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{c,0}^L(\zeta_1, \zeta_2), \quad (3.60)$$

$$\Phi_c^S(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{c,0}^S(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.61)$$

3.2.7 Elektrodenporen

Die Berechnung der Partialdrücke¹ in den Anodenporen $\varphi_{k,ac}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ bzw. in den Kathodenporen $\varphi_{k,cc}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ für die Komponenten der chemischen Reaktionen $k \in \mathcal{C}$ erfolgt nach einem ähnlichen Schema wie die Berechnung der Molenbrüche $\chi_{k,a}$

¹Der Partialdruck ist der Druck einer Komponente in einem Gasgemisch. Der Partialdruck entspricht damit den Gesamtdruck, den die Komponente bei alleinigem Auftreten ausüben würde.



bzw. $\chi_{k,c}$ in den Gaskanälen. Da jedoch keine Stoffströme in den Poren stattfinden, wird die Ortsableitung gleich Null gesetzt. Außerdem verschwinden die Zeitableitungen unter der Annahme, dass sich die Stoffbilanzen der Elektrodenporen im stationären Zustand befinden, sodass die Partialdrücke als algebraische Gleichungen modelliert werden:

$$0 = \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} \nu_{k,j} Da_j r_j - n_{k,\text{as}}, \quad k \in \mathcal{C}, \quad (3.62)$$

$$0 = \sum_{j = \text{Red}} \nu_{k,j} Da_j r_j - n_{k,\text{cs}}, \quad k \in \mathcal{C}. \quad (3.63)$$

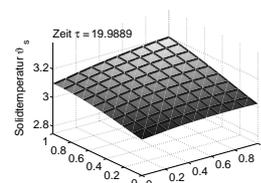
Hier sind sowohl die molaren Flussdichten $n_{k,\text{as}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $n_{k,\text{cs}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ (siehe Gleichungen (D.17) und (D.18)), als auch die bereits erwähnten Reaktionsraten r_j , $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Red}\}$ von den Partialdrücken abhängig. Insbesondere sind die algebraischen Gleichungen nichtlinear und lassen sich nicht explizit nach $\varphi_{k,\text{ac}}$ und $\varphi_{k,\text{cc}}$ auflösen.

Zur Vereinfachung können $\varphi_{k,\text{ac}}$ mit $k \in \{\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ und $\varphi_{k,\text{cc}}$ mit $k \in \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{N}_2\}$ a Priori als Null angenommen werden, da die entsprechenden Stoffe nicht in den Reaktionen innerhalb der Poren auftreten.

3.3 Zusammenfassung

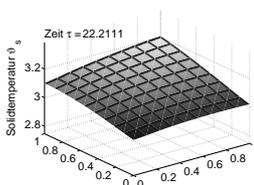
Zusammenfassend stellt Abbildung 3.1 eine Übersicht über alle Gleichungen des MCFC-Modells und die Abhängigkeiten der rechten Seiten dar. Die jeweiligen rechten Seiten sind nun abstrakter als Funktionen der physikalischen Größen dargestellt. Dabei sind die einzelnen Gleichungen bereits farblich in Blöcke gegliedert.

Die Solidtemperatur ϑ_s ist als zentrales Element in rot dargestellt, während alle sonstigen Variablen in der Anode, der Kathode und den Elektroden blau erscheinen. Eine Unterteilung erfolgt nochmals in die Variablen der nichtentarteten Transportgleichungen der Anode und der Kathode $\chi_a = (\chi_{k,a})_k$, ϑ_a , $\chi_c = (\chi_{k,c})_k$ und ϑ_c mit $k \in \mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$, die Variablen der entarteten Transportgleichungen γ_a und γ_c sowie die Gleichungen der elektrischen Potentiale Φ_a^L , Φ_c^L und Φ_c^S . Die aus den algebraischen Gleichungen zu berechnenden Partialdrücke $\varphi_{\text{ac}} = (\varphi_{k,\text{ac}})_k$ mit $k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2\}$ und $\varphi_{\text{cc}} = (\varphi_{k,\text{cc}})_k$ mit $k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\}$ in den Anoden- und Kathodenporen sind violett dargestellt. Alle Konstanten, unabhängigen Variablen und Funktionen sind schwarz belassen. Zusätzlich sind die rechten Seiten der Gleichungen abhängig von der ebenfalls schwarz gekennzeichneten Zellstromstärke I_{cell} , die in den ersten Simulationen konstant ist, jedoch bei der Untersu-



chung des dynamischen Verhaltens der Brennstoffzelle und bei der Optimalen Steuerung als zeitabhängige Funktion gegeben ist.

Die Tabelle 3.2 fasst alle dazugehörigen Anfangs- und Randbedingungen zusammen. Die schwarz gekennzeichneten Randbedingungen am Anodeneingang $\chi_{a,in} = (\chi_{k,a,in})_k$ mit $k \in \mathcal{C}$, $\vartheta_{a,in}$ und $\Gamma_{a,in}$ sind in der ersten Simulation konstant, treten jedoch in der Untersuchung des dynamischen Verhaltens als gegebenen zeitabhängige Funktionen und in der Optimalen Steuerung als Randsteuerungen auf. Gesondert sind auch noch einmal die Randbedingungen der Kathode aufgeführt, die durch $\chi_m = (\chi_{k,m})_k$ mit $k \in \mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ und ϑ_m beschrieben werden und über ein ODE-System berechnet werden. In die rechten Seiten des ODE-Systems gehen die schwarz gekennzeichneten Terme für die Luftzufuhr am katalytischen Brenner ϑ_{air} und λ_{air} , sowie die Rücklaufrate R_{back} ein, die in den ersten Simulationen konstant sind, jedoch in der optimalen Steuerung als zeitabhängige Randsteuerungen genutzt werden.



$$V_a \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \tau} + \gamma_a \vartheta_a \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \zeta_1} = f_{\chi_{k,a}}(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad \forall k \in \mathcal{C} \quad (3.64)$$

$$V_a \frac{\partial \vartheta_a}{\partial \tau} + \gamma_a \vartheta_a \frac{\partial \vartheta_a}{\partial \zeta_1} = f_{\vartheta_a}(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad (3.65)$$

$$V_c \frac{\partial \chi_{k,c}}{\partial \tau} + \gamma_c \vartheta_c \frac{\partial \chi_{k,c}}{\partial \zeta_2} = f_{\chi_{k,c}}(\chi_c, \vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad \forall k \in \mathcal{C} \quad (3.66)$$

$$V_c \frac{\partial \vartheta_c}{\partial \tau} + \gamma_c \vartheta_c \frac{\partial \vartheta_c}{\partial \zeta_2} = f_{\vartheta_c}(\chi_c, \vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial(\gamma_a \vartheta_a)}{\partial \zeta_1} = f_{\gamma_a}(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial(\gamma_c \vartheta_c)}{\partial \zeta_2} = f_{\gamma_c}(\vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad (3.69)$$

$$c_{p,s} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} - \frac{l_2}{P e_s} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_1^2} - \frac{1}{P e_s l_2} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_2^2} = f_{\vartheta_s}(\vartheta_a, \vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}) \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial \Phi_a^L}{\partial \tau} = f_{\Phi_a^L}(\vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}, I_{cell}) \quad (3.71)$$

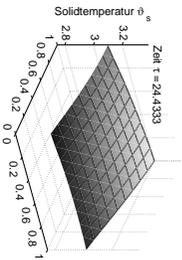
$$\frac{\partial \Phi_c^L}{\partial \tau} = f_{\Phi_c^L}(\vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}, I_{cell}) \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial \tau} = f_{\Phi_c^S}(\vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}, I_{cell}) \quad (3.73)$$

$$0 = f_{\varphi_{ac}}(\chi_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad \forall k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2\} \quad (3.74)$$

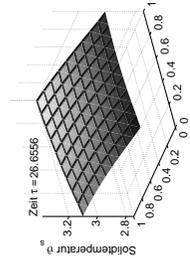
$$0 = f_{\varphi_{k,cc}}(\chi_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad \forall k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\} \quad (3.75)$$

Tabelle 3.1: PDAE-System der MCFC



Anfangswerte:	
$\chi_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{a,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.76)
$\vartheta_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{a,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.77)
$\chi_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{c,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.78)
$\vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{c,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.79)
$\vartheta_s(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{s,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.80)
$\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{a,0}^L(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.81)
$\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{c,0}^L(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.82)
$\Phi_c^S(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \Phi_{c,0}^S(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.83)
$\chi_m(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \chi_{m,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.84)
$\vartheta_m(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = \vartheta_{m,0}(\zeta_1, \zeta_2)$	(3.85)
Randwerte:	
$\chi_a(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \chi_{a,in}$	(3.86)
$\vartheta_a(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \vartheta_{a,in}$	(3.87)
$\chi_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) = \chi_m(\tau)$	(3.88)
$\vartheta_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) = \vartheta_m(\tau)$	(3.89)
$\frac{\partial \chi_{k,m}}{\partial \tau} = f_{\chi_{k,m}}(\chi_m, \vartheta_m, \vartheta_{air}, \lambda_{air}, R_{back}, \int_0^1 \chi_a d\zeta_1, \int_0^1 \vartheta_a d\zeta_1, \int_0^1 \chi_c d\zeta_2, \int_0^1 \vartheta_c d\zeta_2, \int_0^1 \gamma_a d\zeta_1, \int_0^1 \gamma_c d\zeta_2) \quad \forall k \in \mathcal{E}$	(3.90)
$\frac{\partial \vartheta_m}{\partial \tau} = f_{\vartheta_m}(\chi_m, \vartheta_m, \vartheta_{air}, \lambda_{air}, R_{back}, \int_0^1 \chi_a d\zeta_1, \int_0^1 \vartheta_a d\zeta_1, \int_0^1 \chi_c d\zeta_2, \int_0^1 \vartheta_c d\zeta_2, \int_0^1 \gamma_a d\zeta_1, \int_0^1 \gamma_c d\zeta_2)$	(3.91)
$\gamma_a(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = \Gamma_{a,in}$	(3.92)
$\gamma_c(\zeta_1, \zeta_2 = 1, \tau) = \Gamma_m(\tau)$	(3.93)
$\frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_1} \Big _{\zeta_1 \in \partial[0,1]} = 0 \quad \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_2} \Big _{\zeta_2 \in \partial[0,1]} = 0$	(3.94)

Tabelle 3.2: Anfangs- und Randwerte des PDAE-System der MCFC



Kapitel 4

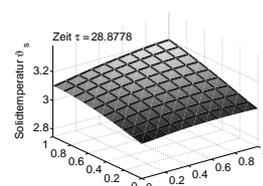
Analyse des PDAE-Systems der MCFC

Fasst man das Modell der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle nicht als Abfolge von einzelnen Gleichungen, sondern als gekoppeltes System auf, führt dies zur Betrachtung eines dynamischen, örtlich zweidimensionalen Gesamtsystems, das aus nicht-linearen partiellen, gewöhnlichen und Integro-Differentialgleichungen sowie algebraischen Gleichungen besteht. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse des Brennstoffzellen-PDAE-Systems bezüglich der analytischen und numerischen Lösbarkeit.

Dazu werden im ersten Abschnitt allgemeine PDAE-Systeme definiert und klassifiziert. Anschließend werden Fragen zur Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen spezieller Differentialgleichungen und Gleichungssystemen erörtert und schließlich das Konzept der Indizes erläutert, das Aufschluss über die analytische und numerische Lösbarkeit der Gleichungen geben soll. Abschnitt 4.2 formt die Einzelgleichungen des MCFC-Modells aus Abschnitt 3.2 des letzten Kapitels in eine abstrakte, schematische Schreibweise um, anhand derer das System einfacher klassifiziert werden kann. Der darauf folgende Abschnitt 4.3 untersucht die Existenz und Eindeutigkeit von sogenannten Subsystemen des MCFC-Modells. Das Kapitel endet mit der Analyse des Differentiations-, des Störungs- und des MOL-Indexes des Differentialgleichungssystems der Brennstoffzelle.

4.1 PDAE-Systeme

Systeme von Differentialgleichungen und speziell Systeme partieller Differentialgleichungen sind ein hochaktuelles Forschungsgebiet, das jedoch in der PDAE-Literatur



bisher nur wenig behandelt wird. Dabei treten gerade bei der Modellierung praktischer, insbesondere ingenieurwissenschaftlicher Problemstellungen große komplexe Systeme auf. Diese erfordern eine Weiterentwicklung der Lösungstheorie und die Konstruktion verbesserter numerischer Methoden. Entsprechende analytischen Erkenntnisse stehen jedoch derzeit nur teilweise zur Verfügung, sodass man sich auf skalare Gleichungen oder einfache Systeme, beispielsweise lineare Systeme mit nur zwei Gleichungen und niedriger Ordnung oder Standardsysteme wie die Navier-Stokes-Gleichungen, zurückzieht. Aber auch in diesen Fällen ist die Theorie bei Weitem noch nicht abgeschlossen oder vollständig.

Als klassische Literatur zu partiellen Differentialgleichungen sind Chester (1971) und besonders Taylor (1997) und Evans (1998) zu empfehlen, die sich insbesondere auch mit Systemen von PDEs beschäftigen. Zur Ergänzung kommen Hellwig (1977) sowie Renardy und Rogers (2004) in Frage. Ein ebenfalls detailliertes Buch über PDEs ist Wloka (1982), der speziell die Theorie von PDEs in Sobolev-Räumen behandelt.

4.1.1 Klassifikation

Ein Differentialgleichungssystem ist einfach ausgedrückt eine Anzahl von miteinander gekoppelten skalaren Differentialgleichungen. Dann lässt sich mit der Notation aus der Definition zu skalaren PDEs 3.1 formal definieren:

Definition 4.1 (Partielles Differentialgleichungssystem)

Seien n und m natürliche Zahlen mit $n, m \geq 2$, X eine offene Teilmenge des \mathbb{R}^n und $x = (x_1, \dots, x_n)$ ein Punkt aus X , sowie $y : X \rightarrow \mathbb{R}^m$, $y = (y_1, \dots, y_m)$, eine unbekannte Funktion. Sei weiterhin k eine natürliche Zahl mit $k \geq 1$ und eine Funktion

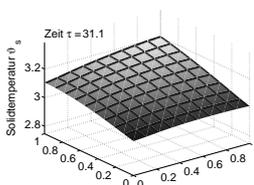
$$F : \mathbb{R}^{mnk} \times \mathbb{R}^{mnk-1} \times \dots \times \mathbb{R}^{mn} \times \mathbb{R}^m \times X \rightarrow \mathbb{R}^m$$

gegeben. Dann heißen die Gleichungen der Form

$$F(D^k y(x), D^{k-1} y(x), \dots, Dy(x), y(x), x) = 0 \quad (4.1)$$

partielles Differentialgleichungssystem (PDE-System) k -ter Ordnung mit m Gleichungen.

Analog zu den skalaren partiellen Differentialgleichungen können die Begriffe linear, semilinear, quasilinear und nichtlinear, homogen und inhomogen sowie stationär und instationär definiert werden.



Ein Sonderfall tritt auf, wenn das Differentialgleichungssystem intern in Differentialgleichungen und algebraische Nebenbedingungen zerfällt, also nicht alle Gleichungen Ableitungen enthalten:

Definition 4.2 (PDAE-System)

Tritt in (4.1) in mindestens einer der m Gleichungen keine der partiellen Ableitungen $D^k y(x), \dots, Dy(x)$ auf, so stellt diese Gleichung eine algebraische Gleichung dar und man spricht von einem partiellen differential-algebraischen Gleichungssystem (PDAE-System).

Eine echte differentiell-algebraische Gleichung liegt nur dann vor, wenn die algebraische Gleichung in Definition 4.2 nicht explizit nach einer Komponente der Lösung y auflösbar ist. Andernfalls kann die nach der Komponente umgeformte Gleichung in alle verbliebenen Gleichungen von (4.2) eingesetzt werden und das System reduziert sich um ein Dimension.

Wir konzentrieren uns zunächst auf Systeme von partiellen Differentialgleichungen, lassen also Entartungen gemäß Definition 4.2 außer acht.

Ebenfalls analog zur Lösung y von skalaren partiellen Differentialgleichungen schließt sich nun die Definition der Lösung an:

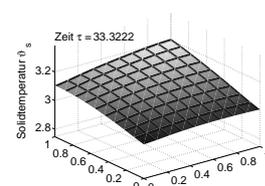
Definition 4.3 (Lösung eines PDE-Systems)

Unter einer Lösung eines PDE-Systems versteht man die Funktion $y = (y_1, \dots, y_m) : X \rightarrow \mathbb{R}^m$, die alle partiellen Ableitungen bis zur Ordnung k besitzen und die Gleichungen (4.1) für alle $x \in X$ erfüllen.

Bemerkung 4.1

Auch die Einteilung in parabolisch, elliptisch und hyperbolisch erfolgt ähnlich zu den skalaren Gleichungen. Existieren keine reellen Eigenwerte der aus den Koeffizientenmatrizen der höchsten Ableitungen zusammengesetzten Matrix, so ist das System elliptisch. Sind alle Eigenwerte reell und ist die Dimension des Eigenraumes gleich der Vielfachheit des Eigenwertes, spricht man von einem hyperbolischen PDE-System. Stimmt die Dimension des Eigenraumes nicht mit der Vielfachheit des Eigenwertes überein, ist das System parabolisch.

Physikalisch kann man diese Klassifikation anhand der Eigenschaften der Lösung nachvollziehen. So ist ein System hyperbolisch, wenn es ungedämpfte wellenähnliche Lösungen zulässt, parabolisch, wenn diese Lösungen gedämpft sind und elliptisch, wenn keine wellenähnlichen Lösungen auftreten. Im Gegensatz zu skalaren Gleichungen ist die Klassifikation der Gleichungen jedoch nicht mit einem spezifischen Lösungsansatz verbunden.



Die Begriffe Anfangswert-, Randwert- und Anfangswert-Randwertproblem lassen sich ebenfalls leicht auf Systeme von PDEs übertragen.

Um jedoch ein korrekt gestelltes Problem zu erhalten, müssen wie bei skalaren Gleichungen bestimmte Anfangs- und Randwerte vorgegeben werden. Erschwert wird dies durch das Zulassen von algebraischen Gleichungen, weil nun zusätzliche Bedingungen an die Anfangs- und Randwerte gestellt werden müssen, um eine Lösung des PDAE-Systems zu garantieren. Diese sogenannten *Konsistenzbedingungen* stellen sicher, dass die Anfangs- und Randwerte die algebraischen Gleichungen erfüllen. Hinweise auf Konsistenzbedingungen liefert beispielweise die Berechnung des Differentiationsindex (siehe Abschnitt 4.1.3.1).

4.1.2 Existenz und Eindeutigkeit

Da bisher keine allgemeine Theorie für Systeme partieller differential-algebraischer Gleichungen existiert, werden im Folgenden die einzelnen speziellen Gleichungen und Gleichungssysteme untersucht. Dazu wird ein Überblick über die Lösungstheorie bei nichtlinearen, algebraischen Gleichungen gegeben, gefolgt von Existenz- und Eindeutigkeitssätzen bei Anfangswertproblemen für Systeme nichtlinearer, gewöhnlicher Differentialgleichungen. Den Abschluss bilden die partiellen Differentialgleichungen, die noch einmal in skalare nichtlineare Gleichungen erster Ordnung, hyperbolische Systeme erster Ordnung und skalare parabolische Gleichungen zweiter Ordnung gegliedert sind.

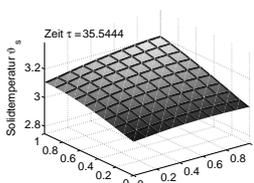
4.1.2.1 Nichtlineare algebraische Gleichungssysteme

Der Vollständigkeit halber werden hier die wichtigsten Ergebnisse zur Existenz- und Eindeutigkeit von Lösungen nichtlinearer Gleichungssysteme vorgestellt, deren Beweise in jedem Standardwerk zu nichtlinearen Gleichungssystemen nachgeschlagen werden kann (vgl. Renardy und Rogers (2004)). Dabei wird von folgendem nichtlinearen Gleichungssystem ausgegangen:

Definition 4.4 (Nichtlineares Gleichungssystem)

Sei X eine Teilmenge des \mathbb{R}^n und $x = (x_1, \dots, x_n)$ ein Punkt aus X , sowie $y : X \rightarrow \mathbb{R}^m$ eine unbekannte Funktion. Sei weiterhin eine Funktion $f : \mathbb{R}^m \times X \rightarrow \mathbb{R}^m$ gegeben. Dann heißen die Gleichungen der Form

$$f(y(x), x) = 0 \tag{4.2}$$



nichtlineares Gleichungssystem der unbekannt Funktion y mit m Gleichungen¹.

Der folgende Satz über implizite Funktion gibt ein Kriterium an, wann dieses Gleichungssystem lokal aufgelöst werden kann. Dazu muss mindestens Differenzierbarkeit vorausgesetzt werden, um eine lokale Existenz um einen Punkt zu sichern:

Satz 4.1 (Satz über implizite Funktionen)

Es sei ein nichtlineares algebraisches Gleichungssystem der Form (4.2) gegeben. Ist f C^1 -Funktion in einer Umgebung von (y_0, x_0) mit $f(y_0, x_0) = 0$ und ist die Matrix $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{(y_0, x_0)}$ nichtsingulär, dann existiert eine Umgebung $I \subset X$ von x_0 und eine Funktion $y : I \rightarrow \mathbb{R}^m$, sodass

$$y(x_0) = y_0 \quad \text{und} \quad f(y(x), x) = 0$$

für jedes $x \in I$ gilt.

Der Beweis des Satzes erfolgt mithilfe des Banachschen Fixpunktsatzes und liefert als weiteres Ergebnis, dass auch die Lösung y stetig differenzierbar ist (vgl. Heuser (1998), S. 299ff).

Die Frage nach der globalen Existenz von Lösungen kann jedoch im Allgemeinen nicht beantwortet werden. Deshalb bestimmt beim Einsatz von numerischen Verfahren die Wahl der Startlösung die berechnete Lösung, ob das Verfahren konvergiert (vgl. Ortega und Rheinboldt (2000)).

4.1.2.2 ODE-Systeme erster Ordnung

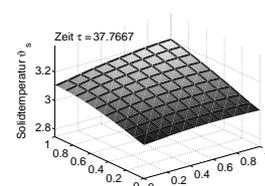
Im Falle von gewöhnlichen Differentialgleichungen höherer Ordnung oder bei Systemen erster Ordnung existieren Aussagen zur lokalen Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen:

Definition 4.5 (ODE-System)

Sei X eine offene Teilmenge des \mathbb{R} und t ein Punkt aus X , sowie $y : X \rightarrow \mathbb{R}^m$, $m \geq 2$, eine unbekannte Funktion. Sei weiterhin die Funktion $f : \mathbb{R}^m \times X \rightarrow \mathbb{R}^m$ gegeben. Dann heißen die Gleichungen der Form

$$\dot{y} = f(y, t) \tag{4.3}$$

¹In allgemeinerer Form muss die Anzahl der unbekannt Funktionen nicht gleich der Anzahl der Gleichungen sein.



explizites gewöhnliches Differentialgleichungssystem (ODE-System) erster Ordnung mit m Gleichungen¹.

Für diese ODE-Systeme besagt der sogenannte Existenzsatz von Peano, dass allein durch die Stetigkeit der rechten Seite eine Lösung des Anfangswertproblems für gewöhnliche Differentialgleichungssysteme garantiert werden kann. Ein Beweis im eindimensionalen Fall kann in den Standardwerken zu gewöhnlichen Differentialgleichungen gefunden werden (vgl. Heuser (1995), Walter (1996) oder Collatz (1990)), lässt sich aber leicht auf den höher dimensional Fall übertragen:

Satz 4.2 (Satz von Peano)

Ist die Funktion f stetig auf dem kompakten, achsenparallelen Quader

$$Q := \{(y, t) : \|y - y_0\|_\infty \leq a, |t - t_0| \leq b\} \subset \mathbb{R}^{k+1}$$

mit $a, b > 0$ und der Maximumsnorm $\|\cdot\|_\infty$ sowie beschränkt mit

$$M := \max_{(y,t) \in Q} \|f(y, t)\|_\infty \quad \text{mit} \quad a := \min\left(a, \frac{b}{M}\right),$$

dann hat das ODE-System (4.3) mit den Anfangswerten

$$y(t_0) = y_0, \tag{4.4}$$

eine Lösung $y(t)$ auf $[t_0 - a, t_0 + a]$.

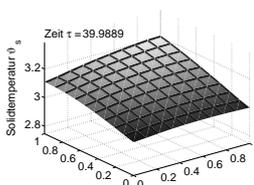
Allerdings ist damit noch nicht die Eindeutigkeit der Lösung festgelegt. Dazu muss erst eine weitere Forderung an das Funktionensystem f gestellt werden, die sogenannte Lipschitzbedingung. Damit wird dann nicht nur die Eindeutigkeit geliefert, sondern auch die iterative Konstruierbarkeit der Lösung gezeigt, die jedoch praktisch nicht von Bedeutung ist (Konstruierbarkeit der Lösung und Beweis für $k = 1$ vgl. Heuser (1995)):

Satz 4.3 (Satz von Picard-Lindelöf)

Sei Q ein Quader und f eine auf Q stetige und beschränkte Funktion wie in Satz 4.2 definiert. Weiterhin genüge die Funktion f einer lokalen Lipschitz-Bedingung bezüglich y mit der Lipschitzkonstanten L :

$$\|f(y, t) - f(\hat{y}, t)\|_\infty \leq L\|y - \hat{y}\|_\infty, \quad (y, t), (\hat{y}, t) \in Q.$$

¹Auch hier muss in allgemeinerer Form die Anzahl der unbekannt Funktionen nicht gleich der Anzahl der Gleichungen sein.



Dann besitzt das ODE-System (4.3) mit den Anfangswerten (4.4) eine eindeutige Lösung $y(t)$ auf $[t_0 - \alpha, t_0 + \alpha]$.

4.1.2.3 PDEs und PDE-Systeme

Im Gegensatz zu ODEs existieren für PDEs bzw. PDE-Systemen keine allgemeinen Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen. Deshalb zieht man sich auf einen allgemeinen lokalen Existenzsatz zurück, der voraussetzt, dass alle Funktionen des PDE-Systems reell analytisch sind. Dazu betrachtet man folgendes PDE-System vom Kowalewskaja-Typ der Dimension m :

$$\frac{\partial^{n_i} \hat{y}_i}{\partial x_1^{n_i}} + \hat{F}_i(D^{n_i} \hat{y}(x), D^{n_i-1} \hat{y}(x), \dots, D \hat{y}(x), \hat{y}(x), x) = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (4.5)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$\left. \frac{\partial^j \hat{y}_i}{\partial x_1^j} \right|_{x_1=0} = y_{0,i,j} \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, n_i,$$

wobei $n_i \in \mathbb{N}$ die höchste Ableitungsordnung der i -ten Gleichung ist und jede Funktion \hat{F}_i nur von x , \hat{y} und den Ableitungen von \hat{y} bis zur n_i -ten Ordnung, aber nicht von $\frac{\partial^{n_i} \hat{y}_i}{\partial x_1^{n_i}}$ abhängen darf.

Betrachtet man die Ableitungen der Lösung als neue Unbekannte, kann (4.5) auf ein quasilineares PDE-System erster Ordnung

$$\sum_{|\alpha|=1} A_\alpha(y, x) D^\alpha y = f(y, x). \quad (4.6)$$

mit den Anfangsbedingungen

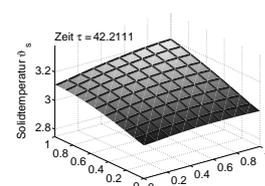
$$y(x)|_{x_1=0} = y_0 \quad (4.7)$$

reduziert werden (vgl. Egorov, Komech und Shubin (1999), S. 29, oder Evans (1998), S. 228f). Dann gilt der folgende Satz:

Satz 4.4 (Satz von Cauchy-Kowalewskaja)

Es sei ein quasilineares PDE-System erster Ordnung der Form (4.6) mit den Anfangswerten (4.7) gegeben. Sind die Funktionen A_α und f sowie y_0 reell-analytisch, dann existiert in einer Umgebung von $x = 0$ genau eine reell analytische Lösung von (4.6).

Der Beweis von Cauchy für lineare PDE-Systeme basiert auf der Tatsache, dass so-



wohl das PDE-System als auch die Lösung in eine Potenzreihe entwickelt werden können. Später erweiterte Kowalewskaja den Beweis auf nichtlineare PDE-Systeme (vgl. (Evans 1998), S. 228ff, oder (Taylor 1997), S. 387ff).

Der Satz von Cauchy-Kowalewskaja ist für eine sehr allgemeine Form von PDEs gültig. Da der Satz aber einerseits nur für reell analytische Funktionen gilt und andererseits nicht die Frage nach globalen Lösungen klärt, ist der Anwendungsbereich stark eingeschränkt. Es gibt Existenzbeweise mit schwächeren Voraussetzungen, die allerdings abhängig vom Differentialgleichungstyp sind. Deshalb werden im Folgenden spezielle PDEs bezüglich Existenz und Eindeutigkeit der Lösung untersucht, die sich später als Subsysteme im Brennstoffzellenmodell wiederfinden.

Nichtlineare PDEs erster Ordnung

Der einfachste Fall nichtlinearer partieller Differentialgleichungen sind skalare Gleichungen erster Ordnung

$$F(Dy, y, x) = 0 \quad (4.8)$$

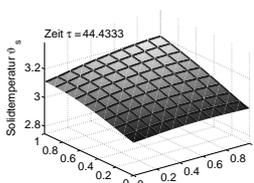
mit der offenen Menge $X \in \mathbb{R}^n$ und \bar{X} als Abschluss von X , einem Punkt $x \in X$, der gegebenen stetigen Funktion $F : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \times \bar{X} \rightarrow \mathbb{R}$ und der Unbekannten $y(x)$ mit $y : \bar{X} \rightarrow \mathbb{R}$. Zusätzlich werden Randbedingungen der Form

$$y|_G = g \quad (4.9)$$

vorgeben, wobei G eine Teilmenge des Randes von X und $g : G \rightarrow \mathbb{R}$ eine gegebene stetige Randwertfunktion darstellt.

Zur Lösung dieses Problems wird die Methode der Charakteristiken benutzt, die die nichtlineare PDE in ein ODE-System überführt (vgl. Evans (1998) oder Richter (1995)). Dabei liefert diese Methode nicht nur Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen, sondern gibt sogar eine Konstruktionsmethode für die Lösung an. Obwohl die Methode auch für Systeme und nichtlineare Gleichungen höherer Ordnung anwendbar ist, führt sie jedoch nur im linearen und teilweise auch im quasilinearen Fall zu praktisch berechenbaren Ergebnissen.

Ziel ist es, spezielle parametrische Kurven in X vorzugeben, die einen Punkt des Teilrandes G mit einem Punkt aus X verbinden und auf denen man mithilfe des durch die Randbedingungen vorgegebenen Wertes von y am Kurvenanfang den Wert von y für die gesamte Kurve berechnen kann. Anschließend soll diese Lösung auf den einzelnen Kurven zu einer Lösung für ganz X zusammengesetzt werden. Bewiesen werden kann



die Existenz einer solchen Lösung jedoch nur lokal in einer Umgebung von x_0 (vgl. Evans (1998), S.97ff):

Satz 4.5

Sei x_0 ein Punkt auf dem Rand G und V eine Umgebung von x_0 in \mathbb{R}^n . Dann existiert eine C^2 -Funktion y , die die Differentialgleichung (4.8) auf V mit Randbedingungen (4.9) auf $V \cap G$ löst.

Im homogenen, linearen Fall stellen die Charakteristiken beispielsweise Geraden dar, entlang derer die Lösung y konstant ist. In diesem Fall kann die lokale Lösung zu einer globalen Lösung erweitert werden. Dies scheitert jedoch bereits im quasilinearen Fall, wo sich die Charakteristiken außerhalb der Umgebung V schneiden können und daher keine globale Lösung existieren muss. Um dennoch die Lösung über V hinaus zu erweitern, wird das Konzept der schwachen Lösung eingeführt, bei dem geringere Glattheitsvoraussetzungen an die Lösung gestellt werden. Dies ist besonders bei sogenannten Erhaltungsgleichungen interessant, die die zeitliche Entwicklung einer physikalischen Größe in einem Kontrollvolumen beschreiben. Die Lösungen solcher Gleichungen können trotz glatter Anfangsdaten nach einer gewissen Zeit Unstetigkeiten (Schocks oder Kontaktunstetigkeiten) ausbilden. Eine umfangreiche Theorie zur Existenz von schwachen Lösungen bei Erhaltungsgleichungen ist in Evans (1998) und Renardy und Rogers (2004) zu finden.

Quasilineare, symmetrische PDE-Systeme erster Ordnung

In diesem Abschnitt wird speziell auf Existenz- und Eindeutigkeitsfragen für Anfangswertprobleme eines quasilinearen, symmetrischen, hyperbolischen PDE-Systems erster Ordnung eingegangen. Dazu die folgende Definition:

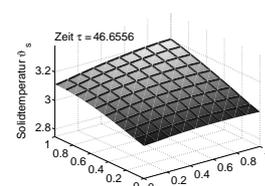
Definition 4.6 (Symmetrisches PDE-System erster Ordnung)

Sei ein instationäres, quasilineares PDE-System erster Ordnung

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \sum_{j=1}^n A_j(y, x, t) \frac{\partial y}{\partial x_j} = f(y, x, t) \quad (4.10)$$

gegeben. Sind alle A_j stetige $(m \times m)$ -Matrizen-Funktionen, die zusätzlich symmetrisch sind, und ist f ebenfalls eine stetige Funktion von y , x und t , dann heißt (4.10) quasilineares, symmetrisches, hyperbolisches PDE-System.

Ein globaler Existenzsatz existiert auch für solche speziellen Systeme nicht. Um eine lokale Existenzaussage zu erhalten, wandelt man das symmetrische PDE-Problem in



ein System von ODEs um, das von einem Parameter ε abhängt. Man zeigt nun, dass die ODEs für ein $\varepsilon > 0$ eine Lösung y_ε besitzen und der Grenzwert der Lösungen mit $\varepsilon \rightarrow 0$ gegen die Lösung des Ausgangsproblems y konvergiert. Damit lässt sich mithilfe der Sequenz y_ε von Lösungen der folgende Satz beweisen (vgl. Taylor (1997), Band III, S.360ff):

Satz 4.6

Zu einem quasilinearen, symmetrischen, hyperbolischen PDE-Systeme erster Ordnung der Form (4.10) seien die Anfangsbedingungen

$$y(x, 0) = y_0 \tag{4.11}$$

mit der Funktion y_0 im Sobolev-Raum $\mathcal{H}^k(X)$, $k > n/2 + 1$, gegeben. Dann gibt es eine eindeutige Lösung y auf einem Intervall I um $t = 0$ mit

$$y \in \mathcal{L}^\infty(\mathcal{H}^k(X), I) \cap \mathcal{C}^{0,1}(\mathcal{H}^{k-1}(X), I).$$

Auch dieser Satz zeigt nur die lokale Existenz einer Lösung, setzt aber im Gegensatz zum Satz von Cauchy-Kowalewskaja weniger strenge Bedingungen an die Funktionen voraus. Hier ist besonders interessant, wie weit sich die lokalen Lösungen des Existenzsatzes fortsetzen lassen. Dabei stellt sich allerdings heraus, dass sogenannte Singularitäten entstehen können. Dies motiviert das Konzept der schwachen Lösungen, bei dem an schwache Lösungen geringere Differenzierbarkeitsvoraussetzungen gestellt werden, sodass auch unstetige oder singuläre Lösungen zugelassen werden.

Die Idee ist also, das PDAE-System mit einer beliebigen Testfunktion zu multiplizieren, anschließend zu integrieren und statt für das originale PDAE-System nur noch eine Lösung in dieser schwächeren Form zu suchen. Damit lässt sich mithilfe des inneren Produkts $\langle \cdot, \cdot \rangle$ in $\mathcal{L}^2(X)$ der Begriff der schwachen Lösung definieren:

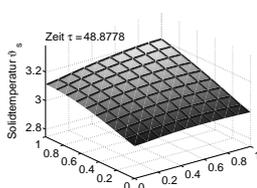
Definition 4.7 (Schwache Lösung)

Sei ein quasilineares, symmetrischen PDE-Systeme der Form (4.10) mit den Anfangsbedingungen (4.11) und der Funktion y_0 im Sobolev-Raum $\mathcal{H}^1(X)$ gegeben. Dann heißt

$$y \in \mathcal{L}^2(\mathcal{H}^1(X), [0, t_f]) \quad \text{mit} \quad \frac{\partial y}{\partial t} \in \mathcal{L}^2(\mathcal{H}^1(X), [0, t_f])$$

schwache Lösung von (4.10), wenn für jede Funktion $v \in \mathcal{H}^1(X)$ und $0 \leq t \leq t_f$ gilt:

$$\left\langle \frac{\partial y}{\partial t}, v \right\rangle + \int_X \sum_{|\alpha|=1} (A_\alpha D^\alpha y) v \, dx = \langle f, v \rangle. \tag{4.12}$$



Ein Existenzsatz lässt sich für solche schwachen Lösungen im linearen Fall mit einer von y unabhängigen rechten Seite f zeigen (vgl. Evans (1998), S. 402ff). Im inhomogenen, quasilinearen Fall lassen sich jedoch keine allgemeinen Aussagen über schwache Lösungen treffen, sodass man sich mit dem lokalen Existenzsatz begnügen muss.

Parabolische Gleichungen zweiter Ordnung

Auch für (skalare) parabolische Gleichungen zweiter Ordnung lassen sich keine allgemeinen Aussagen zur Existenz von Lösungen treffen. Dies gelingt nur für Spezialfälle, sodass man zunächst semilineare, parabolische Gleichungen

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} = f(Dy, y, x, t) \quad (4.13)$$

mit der kompakten Mannigfaltigkeit X und der Funktion $y : X \times [0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}$, der stetigen Funktion f und den konstanten Matrizen a_{ij} betrachtet. Hier beinhaltet Dy nur Ortsableitungen erster Ordnung. Außerdem soll die aus den Koeffizienten der Ableitungen zusammengesetzte Matrix gemäß der Definition einer parabolischen Differentialgleichung genau einen verschwindenden Eigenwert besitzen. Zusätzlich soll eine Lösung der Gleichung die Anfangs- und Randbedingungen¹

$$y(x, 0) = y_0, \quad y(x, t)|_{\partial X} = 0 \quad (4.14)$$

erfüllen.

Dann kann mithilfe der Umformung von (4.13) in eine Integralgleichung analog zu Taylor (1997), Band III, S. 288ff, folgender Satz bewiesen werden:

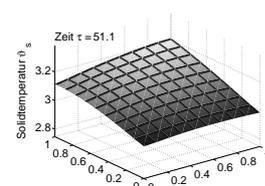
Satz 4.7

Wenn $y_0 \in C^1(\bar{X})$ und $y_0|_{\partial X} = 0$ gilt, die Anfangsbedingung also die Randbedingung erfüllt, dann existiert ein $t_f > 0$, für das die semilineare, parabolische PDE (4.13) mit den Anfangs- und Randbedingungen (4.14) eine eindeutige Lösung

$$y \in C\left(C^1(\bar{X}), [0, t_f]\right),$$

besitzt. Dabei kann t_f mithilfe der C^1 -Norm von f nach unten abgeschätzt werden.

¹Analoge Aussagen können statt für Dirichlet-Randbedingungen beispielsweise auch für Neumann-Randbedingungen oder Robin-Randbedingungen hergeleitet werden.



Analog zum Beweis in Taylor (1997) kann dieser Satz auch für Neumann-Randbedingungen $\frac{\partial y}{\partial n} = 0$ mit n als Normalenrichtung bewiesen werden. Dazu muss die Anfangswertfunktion zusätzlich die Bedingung $\frac{\partial y_0}{\partial n} = 0$ erfüllen.

Allerdings kann über das Langzeitverhalten von nichtlinearen parabolischen PDEs keine Aussage getroffen werden, wie das Beispiel $\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} - \Delta y(x,t) = y^2(x,t)$ mit $y|_{t=0} = y_0$ und $y|_{\partial X} = 0$ zeigt. Mit genügend großem y_0 bläht sich die Lösung mit der Zeit auf, sodass ab einem gewissen t_f keine Lösung mehr existiert. Da also auch in diesem Fall nur Aussagen zur lokalen Existenz getroffen werden können, wird nun das bereits erwähnte Konzept der schwachen Lösung genutzt, bei dem für die Lösung geringere Differenzierbarkeitseigenschaften vorausgesetzt werden. Dazu müssen wir uns jedoch erneut einschränken und betrachten nun lineare, parabolische Gleichungen zweiter Ordnung

$$\frac{\partial y}{\partial t} - \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_j} \left(a_{ij}(x,t) \frac{\partial y}{\partial x_i} \right) + \sum_{i=1}^n b_i(x,t) \frac{\partial y}{\partial x_i} + c(x,t) y = f(x,t) \quad (4.15)$$

mit der offenen, beschränkten Menge $X \subset \mathbb{R}^n$, der Funktion $y : X \times [0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}$, einer symmetrischen Matrix $A := (a_{ij})$ sowie den Anfangs- und Randbedingungen

$$y(x, 0) = y_0, \quad y(x, t)|_{\partial X} = 0. \quad (4.16)$$

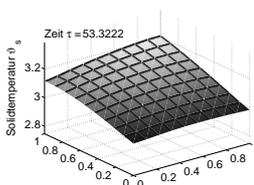
Multipliziert man Gleichung (4.15) von rechts mit einer beliebigen Funktion v , integriert anschließend und wälzt mithilfe der partiellen Integration eine Ortsableitung und die Zeitableitung von y auf v ab, dann erhält man die folgende Definition einer schwachen Lösung:

Definition 4.8 (Schwache Lösung)

Sei eine lineare, symmetrische, parabolische PDE der Form (4.15) mit den Anfangs- und Randbedingungen (4.16) und den Funktionen $a_{ij}, b_i, c, f \in \mathcal{L}^\infty(X, [0, t_f])$ und $y_0 \in \mathcal{L}^2(X)$ gegeben. Dann heißt $y \in \mathcal{L}^2(\mathcal{H}_0^1(X), [0, t_f])$ schwache Lösung der Gleichung (4.15), wenn für jede Funktion $v \in \mathcal{H}_0^1(X)$ und $0 \leq t \leq t_f$ gilt:

$$\left\langle y, \frac{\partial v}{\partial t} \right\rangle + \int_X \left(\sum_{i,j=1}^n a_{ij} \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial v}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^n b_i \frac{\partial y}{\partial x_i} v + c y v \right) dx = \langle f, v \rangle. \quad (4.17)$$

Um eine solche Lösung des Anfangs-Randwertproblems zu generieren, konstruiert man zuerst eine Folge von Funktionen, die eine endlich-dimensionale Approximation



für die Gleichung (4.15) mit (4.16) liefern und zeigt anschließend, dass eine Teilfolge existiert, die gegen die schwache Lösung konvergiert (vgl. Evans (1998), S. 350ff). Mit diesem Ansatz lässt sich der folgende Satz beweisen:

Satz 4.8

Sei eine lineare, parabolische Gleichungen der Form (4.15) mit den Anfangs- und Randwerten (4.16) gegeben. Dann besitzt dieses Anfangs-Randwertproblem eine eindeutige schwache Lösung.

An dieser Stelle ist interessant, welche Regularitätseigenschaften diese schwache Lösung besitzt, ob oder unter welchen Voraussetzungen die schwache Lösung beispielsweise stetig ist. Unter gewissen Bedingungen lässt sich sogar mit unendlich oft differenzierbaren Funktionen y_0 und f schließen, dass die schwache Lösung ebenfalls C^∞ -Funktion ist. Für Details sei auf Evans (1998), S. 367ff, verwiesen.

4.1.3 Indizes

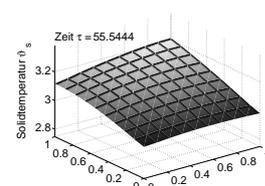
Indizes von PDAE-Systemen definieren strukturelle Eigenschaften des PDAE-Systems und stellen ein gewisses Maß für die analytische bzw. numerische Lösbarkeit des PDAE-Systems dar. Das Konzept der Indizes wurde ursprünglich für gewöhnliche DAE-Systeme entwickelt¹ und dann auf (lineare) partielle PDAE-Systeme übertragen (siehe Campbell und Marszalek (1996), Martinson und Barton (2000) oder Martinson und Barton (2002)). Aus den in der Literatur (vgl. Lucht und Debrabant (2002)) definierten Indizes für PDAE-Systeme seien hier der Differentiationsindex bezüglich der Zeit, der Störungsindex und der MOL-Index vorgestellt.

4.1.3.1 Differentiationsindex

Der Differentiationsindex charakterisiert den algebraischen Anteil der PDAE und verdeutlicht die Überführung von PDAE-Systemen in PDE-Systeme. Außerdem gibt dieser Index Hinweise darauf, welche Anfangsbedingungen vorzugeben sind und welche Anfangsbedingungen sogenannte Konsistenzbedingungen erfüllen müssen.

Bei DAE-Systemen gibt er die kleinste Anzahl von Differentiationen an, mit denen das DAE-System durch algebraische Umformungen in ein explizites ODE-System überführt werden kann. Ähnlich lässt sich auch der Differentiationsindex der Zeit für

¹Einen Überblick über die verschiedenen Indizes für nichtlineare DAEs ist beispielsweise in Campbell und Gear (1995) und Campbell und Marszalek (1999) zu finden.



zeitabhängige, quasilineare PDAE-Systeme der Form

$$A_t \frac{\partial y}{\partial t} + F(D_x^2 y, D_x y, y, x, t) = 0 \quad (4.18)$$

interpretieren, wobei A_t als konstante reellwertige Matrix und $D_x^2 y$, bzw. $D_x y$ in diesem Fall als Ableitungen zweiter bzw. erster Ordnung von y nach den unabhängigen Ortsvariablen $x = (x_1, \dots, x_n)$ gegeben sind. Weiterhin sei angenommen, dass eine hinreichend oft differenzierbare Lösung zu geeigneten Anfangs- und Randbedingungen existiert. Dann lässt sich aus Lucht und Debrabant (2002) die folgende Definition des differentiellen Zeitindex eines quasilinearen PDAE-Systems 2. Ordnung verallgemeinern (vgl. Chudej (2006) oder Pesch, Sternberg und Chudej (2006)):

Definition 4.9 (Differentieller Zeitindex)

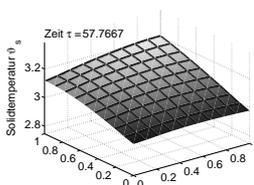
Der differentielle Zeitindex des Systems (4.18) mit geeigneten Anfangs- und Randbedingungen wird definiert als $\nu_t := 0$, wenn die Matrix A_t regulär ist. Ist A_t singulär, so gibt ν_t die kleinste Anzahl von Ableitungen der PDAEs (4.18) bezüglich der Zeit an, die benötigt werden, um $\frac{\partial y}{\partial t}$ als stetige Funktion von t, x, y und den partiellen Ortsableitungen von y zu erhalten.

Ähnlich zum hier definierten Differentiationsindex der Zeit kann auch ein differentielles Ortsindex definiert werden (vgl. Lucht und Debrabant (2002)). Der differentielle Ortsindex einer 1D Modellierung der MCFC ist in Chudej u. a. (2005) berechnet.

4.1.3.2 Störungsindex

Der Störungsindex gibt die Empfindlichkeit der Lösung bezüglich der Ausgangswerte, der Randwerte und der Funktion der rechten Seiten einer Gleichung an. Der Begriff wurde ursprünglich für DAEs entwickelt und dann auf PDAEs bzw. abstrakte differentialalgebraische Gleichungen (ADAEs) erweitert. Ein Konzept für den Störungsindex bei linearen PDAEs entwickelte Rang und Angermann (2005). In Chudej (2006) kann ein Beispiel für ein semilineares System der MCFC gefunden werden, wobei hier das semilineare PDAE-System als abstrakte DAE interpretiert und anschließend der Störungsindex für solche abstrakte DAE-Systeme definiert wird. Die genaue Vorgehensweise wird anhand eines semilinearen PDAE-Systems der Brennstoffzelle in Abschnitt 4.4.1 vorgestellt. Sei dazu die folgende Definition gegeben¹:

¹Der Nutzen der folgenden Vorgehensweise wird klar, wenn man die schwache Formulierung des quasilinearen PDAE-Systems (4.18) verwendet und dann zu parabolischen Gleichungen mit Daten in $(\mathcal{H}^1(X))^*$ gelangt (siehe Abschnitt 4.4.2).



Definition 4.10 (Abstraktes DAE-System)

Seien die Operatoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B} : \mathcal{H}^1(X, [0, t_f]) \rightarrow (\mathcal{H}^1(X))^*$ und die Funktion $f \in (\mathcal{H}^1(X))^*$ gegeben. Dann heißt die Gleichung

$$\mathfrak{A} \frac{\partial y}{\partial t} + \mathfrak{B} y = f. \quad (4.19)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\mathfrak{A}(y - y_0) = 0 \quad (4.20)$$

abstraktes differential-algebraisches Gleichungssystem.

Für ADAE-Systeme wurden bereits Untersuchungen zum Zeitindex durchgeführt (vgl. März (2002)), wir konzentrieren uns hier jedoch auf den Störungsindex. Dazu wird neben dem ADAE-System aus (4.19) das gestörte ADAE-System betrachtet,

$$\mathfrak{A} \frac{\partial \hat{y}}{\partial t} + \mathfrak{B} \hat{y} = f + \delta. \quad (4.21)$$

Ist y eine Lösung des ungestörten und \hat{y} eine Lösung des gestörten Problems mit den Anfangsbedingungen (4.20), dann ist $\varepsilon := \hat{y} - y$ die Lösung von $\mathfrak{A} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \mathfrak{B} \varepsilon = \delta$, und man kann den Störungsindex wie folgt definieren:

Definition 4.11 (Störungsindex)

Die ADAE (4.19) hat den Störungsindex $i_p = 1$, wenn die Ungleichung

$$\|\hat{y}(t) - y(t)\|_{\mathcal{H}^1(X)} \leq c \left[\|\hat{y}(0) - y(0)\|_{\mathcal{H}^1(X)} + \sup_{t \in J} \|\delta(t)\|_{\mathcal{H}^1(X)^*} \right] \quad (4.22)$$

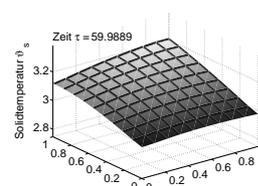
erfüllt ist.

Die Lösung des gestörten Problems hängt damit nur von der Störung, aber nicht von den Ableitungen der Störung ab.

4.1.3.3 MOL-Index

Der MOL-Index beschreibt den Differentiationsindex eines DAE-Systems, das aus der Ortsdiskretisierung eines PDAE-Systems mittels der Linienmethode (method of lines, MOL, siehe Abschnitt 5.1.1) generiert wurde (Diskretisierung des MCFC-Modells siehe Abschnitt 5.2). Sei dazu ein instationäres PDAE-System allgemeiner Form

$$\hat{F}(D^{k+1} \hat{y}(x, t), D^k \hat{y}(x, t), \dots, D \hat{y}(x, t), \hat{y}(x, t), x, t) = 0 \quad (4.23)$$



mit den Anfangsbedingungen

$$\hat{y}(x, 0) = \hat{y}_0 \quad (4.24)$$

und geeigneten Randbedingungen gegeben. Dann hat das aus einer geeigneten Semi-diskretisierung stammende MOL-DAE-System die allgemeine Form

$$F(\dot{y}, y, t) = 0 \quad (4.25)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$y(0) = y_0. \quad (4.26)$$

Dabei ist y eine Funktion der Zeit t , die alle unbekannt Funktionen von (4.23) auf Linien enthält, die von jedem Gitterpunkt der Ortsdiskretisierung ausgehen und in den Orts-Zeit-Zylinder gemäß (4.25) und (4.26) fortgesetzt werden (siehe Linienmethoden in Abschnitt 5.1.1).

Nun lässt sich der MOL-Index des PDAE-Systems als Differentiationsindex des DAE-Systems definieren, wenn vorausgesetzt wird, dass F genügend oft stetig differenzierbar ist (vgl. Campbell und Marszalek (1996)):

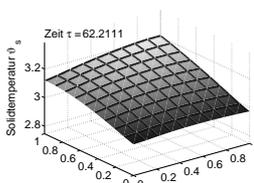
Definition 4.12 (MOL-Index)

Der MOL-Index der MOL DAE (4.25), (4.26) wird definiert als $\nu_{\text{MOL}} := 0$, wenn $\frac{\partial F}{\partial \dot{y}}$ regulär ist. Ist $\frac{\partial F}{\partial \dot{y}}$ singular, so gibt ν_{MOL} die kleinste Anzahl von Differentiationsschritten der DAEs (4.25) an, die benötigt werden, um \dot{y} als stetige Funktion von t und y zu erhalten.

Bemerkung 4.2

Der MOL-Index kann vom Abstand zwischen den Linien abhängen (vgl. Campbell und Marszalek (1996)).

Einige Indizes stellen somit Indikatoren für die analytische, andere für die numerische Lösbarkeit eines PDAE-Systems dar. Der differentielle Zeitindex gibt die Differenzierbarkeitseigenschaften der Funktionen des Systems und die Anfangswerte vor, der Störungsindex ist ein Maß für die Kondition des gestellten Problems und der MOL-Index beurteilt die numerische Lösbarkeit in Bezug auf einen Zeitschrittalgorithmus des DAE-Systems, das mittels der Linienmethode gewonnen wurde.



4.2 Schematische Darstellung des PDAE-Systems der MCFC

Nach der bisherigen Betrachtung der Einzelgleichungen des MCFC-Modells in Abschnitt 3.2 werden die gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen sowie die algebraischen Gleichungen nun als Gesamtsystem zusammengefasst.

Mithilfe der Definitionen $v_a := (\gamma_a \vartheta_a)$ und $v_c := (\gamma_c \vartheta_c)$ lassen sich die Gleichungen aus Tabelle 3.1 zur Beschreibung der MCFC in eine kompaktere Schreibweise überführen:

$$A_\tau \frac{\partial x}{\partial \tau} + B_{\zeta_1} \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta_1^2} + B_{\zeta_2} \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta_2^2} + C_{\zeta_1} \frac{\partial x}{\partial \zeta_1} + C_{\zeta_2} \frac{\partial x}{\partial \zeta_2} = f(x, \chi_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}, \lambda_{\text{air}}, I_{\text{cell}}). \quad (4.27)$$

Dabei beinhaltet der Vektor x alle unbekannt Funktionen¹,

$$x = (\chi_a, \vartheta_a, \chi_c, \vartheta_c, v_a, v_c, \vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{\text{ac}}, \varphi_{\text{cc}})^T, \quad (4.28)$$

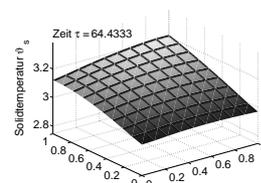
wobei $\chi_a = (\chi_{k,a})_k$ und $\chi_c = (\chi_{k,c})_k$ mit $k \in \mathcal{C}$ die Vektoren der Molenbrüche der Anode und der Kathode sowie $\varphi_{\text{ac}} = (\varphi_{k,\text{ac}})_k$ mit $k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2\}$ und $\varphi_{\text{cc}} = (\varphi_{k,\text{cc}})_k$ mit $k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\}$ die Vektoren der Partialdrücke der Anodenporen und der Kathodenporen darstellen. Die Inhomogenität des PDAE-Systems wird durch die nichtlineare Funktion $f : U \subset \mathbb{R}^{28} \rightarrow \mathbb{R}^{28}$ ausgedrückt, die alle rechten Seiten der Gleichungen der einzelnen unbekannt Funktionen aus Abschnitt 3.2 enthält. Zusätzlich zu x hängt die rechte Seite auch von den zeitabhängigen Funktionen der Luftzufuhr im Brenner $\chi_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}$ und λ_{air} sowie der Zellstromstärke I_{cell} ab, die jedoch in einem ersten Schritt der Simulation konstant sind.

Die Diagonalmatrix $A_\tau := \text{diag}(a_\tau)$ ist singular und enthält nur Nullen oder konstante Einträge:

$$a_\tau = \left(\underbrace{V_a}_{\chi_a}, \underbrace{V_a}_{\vartheta_a}, \underbrace{V_c}_{\chi_c}, \underbrace{V_c}_{\vartheta_c}, \underbrace{0, 0}_{v_a, v_c}, \underbrace{c_{p,s}}_{\vartheta_s}, \underbrace{1, 1, 1}_{\Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S}, \underbrace{0}_{\varphi_{\text{ac}}}, \underbrace{0}_{\varphi_{\text{cc}}} \right)^T. \quad (4.29)$$

In der Diagonale treten Nullen bei den algebraischen Gleichungen der Partialdrücke in den Poren $\varphi_{k,\text{ac}}$ mit $k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2\}$ und $\varphi_{k,\text{cc}}$ mit $k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\}$ sowie

¹Man beachte den Notationswechsel: In Anlehnung an die Schreibweise bei Optimalsteuerungsproblemen heißt die unbekannt Funktion (Zustandsvariable) fortan x . Die Ortsvariablen sind wie in der Modellbeschreibung in Abschnitt 3.2 mit ζ_1 und ζ_2 , die Zeitvariable mit τ bezeichnet. Die graue Unterlegung dient der besseren Unterscheidung der einzelnen Einträge des Vektors.



bei allen entarteten Differentialgleichungen für $(\gamma_a \vartheta_a)$ und $(\gamma_c \vartheta_c)$ auf, bei denen die Ableitung nach der Zeit τ verschwindet.

Die ebenfalls singulären diagonalen Matrizen $B_{\zeta_1} := \text{diag}(b_{\zeta_1})$ und $B_{\zeta_2} := \text{diag}(b_{\zeta_2})$ enthalten jeweils nur einen konstanten Eintrag aus der Wärmeleitungsgleichung der Solidtemperatur ϑ_s :

$$b_{\zeta_1} = -\frac{l_2}{Pe_s} (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0)^T, \quad (4.30)$$

$$b_{\zeta_2} = -\frac{1}{Pe_s l_2} (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0)^T. \quad (4.31)$$

Die Matrizen $C_{\zeta_1} := \text{diag}(c_{\zeta_1})$ und $C_{\zeta_2} := \text{diag}(c_{\zeta_2})$ sind wie alle Matrizen des PDAE-Systems singuläre Diagonalmatrizen, allerdings enthalten sie auf der Diagonalen die nicht-konstanten Einträge der neu eingeführten Hilfsvariablen v_a und v_c :

$$c_{\zeta_1} = (v_a, v_a, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T, \quad (4.32)$$

$$c_{\zeta_2} = (0, 0, v_c, v_c, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T. \quad (4.33)$$

Die Einträge definieren die Vorfaktoren der Ortsableitung in Richtung ζ_1 bzw. ζ_2 aller Transportgleichungen in der Anode bzw. der Kathode. Anhand dieser Matrizen lassen sich einige interessante Subsysteme klassifizieren. So ist beispielsweise das PDE-System der Anode bzw. der Kathode mit den Molenbrüchen χ_a bzw. χ_c und der Gasttemperatur ϑ_a bzw. ϑ_c jeweils ein hyperbolisches PDE-System erster Ordnung.

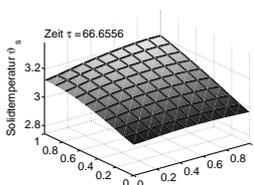
Insgesamt kann nun durch die konstante Matrix A_τ , aber die von der Lösung x abhängenden Matrizen C_{ζ_1} und C_{ζ_2} das PDAE-System (4.27) als semilinear klassifiziert werden.

Konsistente Anfangsbedingungen $x_0(\zeta_1, \zeta_2)$ des PDAE-Systems (4.27) werden wegen des differentiellen Zeitindex $\nu_\tau = 1$ (vgl. Abschnitt 4.4.1) durch

$$A_\tau (x(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) - x_0(\zeta_1, \zeta_2)) = 0 \quad (4.34)$$

gegeben (vgl. Sternberg, Chudej und Pesch (2007)) Durch die Nulleinträge in der Diagonalen von A_τ in Gleichung (4.29) müssen für die degenerierten Differentialgleichungen für v_a und v_c , sowie die algebraischen Gleichungen, die die Partialdrücke in den Poren definieren, keine Anfangsbedingungen vorgegeben werden. Mit der Wahl geeigneter Anfangswerte für das MCFC-Modell beschäftigt sich Abschnitt 5.3.1 des folgenden Kapitels.

Neumann-Randbedingungen sind nur für die Wärmeleitungsgleichung der Solidtem-



peratur ϑ_s vorgegeben¹, da die Diagonalmatrizen B_{ζ_1} und B_{ζ_2} nur Einträge an der Stelle von ϑ_s enthalten, sodass der Wärmefluss am Rand des Gebietes verschwindet:

$$B_{\zeta_1} \left(\frac{\partial x}{\partial \zeta_1} \Big|_{\partial \zeta_1} \right) = 0, \quad B_{\zeta_2} \left(\frac{\partial x}{\partial \zeta_2} \Big|_{\partial \zeta_2} \right) = 0. \quad (4.35)$$

Die Dirichlet-Randbedingungen für den Anodeneingang bei $\zeta_1 = 0$ und den Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$ sind wie folgt definiert:

$$C_{\zeta_1} (x(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) - x_{a,in}(\zeta_2, \tau)) = 0, \quad (4.36)$$

$$C_{\zeta_2} (x(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) - x_{c,in}(\zeta_1, \tau)) = 0. \quad (4.37)$$

Erneut sind entsprechend den Null-Einträgen der Diagonalmatrizen C_{ζ_1} und C_{ζ_2} die Randwerte in den Vektoren $x_{a,in}$ und $x_{c,in}$ vorzugeben. Alle nicht verschwindenden Einträge von $x_{a,in}$ sind in den ersten Simulationen konstant (können aber später als Randsteuerungen in der Zeit variieren),

$$x_{a,in} = (\chi_{a,in}, \vartheta_{a,in}, 0, 0, v_{a,in}, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T. \quad (4.38)$$

Im Gegensatz dazu sind die Einträge des Vektors $x_{c,in}$,

$$x_{c,in} = (0, 0, \chi_m, \vartheta_m, 0, v_m, 0, 0, 0, 0, 0)^T, \quad (4.39)$$

mit $v_m = \Gamma_m \vartheta_m$ durch ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem bestimmt und daher nicht konstant. Dieses ODE-System beschreibt die Molenbruch- und Temperaturänderungen durch die katalytische Verbrennung und das Mischen der Gase und kann ebenfalls in eine schematische Schreibweise transformiert werden:

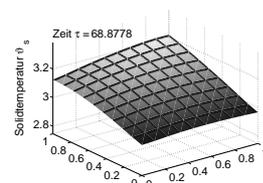
$$\frac{\partial x_m}{\partial \tau} = f_m(x_m, \vartheta_{air}, \lambda_{air}, R_{back}) \int_0^1 \chi_a d\zeta_1, \int_0^1 \vartheta_a d\zeta_1, \int_0^1 \chi_c d\zeta_2, \int_0^1 \vartheta_c d\zeta_2, \int_0^1 v_a d\zeta_1, \int_0^1 v_c d\zeta_2. \quad (4.40)$$

Analog zum PDAE-System enthält der Vektor x_m alle unbekannt Funktionen des Mischers:

$$x_m = (\chi_m, \vartheta_m)^T. \quad (4.41)$$

Die nichtlineare Funktion f_m beschreibt die rechten Seiten der Differentialgleichun-

¹Das Skalarprodukt wird hier durch das innere Produkt zweier Vektoren definiert: $\langle y, z \rangle := y^T z$.



gen des Mischers, die von x_m selbst, der Luftzufuhr zum Brenner und insbesondere von Integralen über dem Anodenausgang, sowie bei eingeschaltetem Rücklauf zum Brenner auch von Integralen über dem Kathodenausgang abhängig sind. Die zugehörigen konstanten Anfangsbedingungen sind durch

$$x_m(\zeta_1, \zeta_2, \tau = 0) = x_{m,0}(\zeta_1, \zeta_2) = (\chi_{m,0}, \vartheta_{m,0})^T \quad (4.42)$$

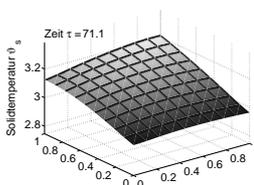
mit $\chi_{m,0} = (\chi_{k,m,0})_k$, $k \in \mathcal{C}$ gegeben.

4.3 Existenz und Eindeutigkeit des PDAE-Systems der MCFC

Ob eine Lösung des gesamten PDAE-Systems zu Beschreibung der Brennstoffzelle existiert, kann analytisch nicht festgestellt werden. Insbesondere machen die mit den Differentialgleichungen gekoppelten algebraischen Gleichungen, die nichtlinearen Randbedingungen am Kathodeneingang, die durch ein ODE-System gegeben sind, sowie die Kombination aus hyperbolischen Gleichungen erster Ordnung und einer parabolischen Gleichung zweiter Ordnung diese Überprüfung zumindest extrem schwierig, wenn nicht unmöglich. Daher wird das PDAE-System in Subsysteme zerlegt, für die analytische Aussagen getroffen werden können. Diese Vorgehensweise korrespondiert zudem auch mit der numerischen Vorgehensweise, instationäre partielle Differentialgleichungen von Zeitschritt zu Zeitschritt zu integrieren, wenn die Zeitschrittweite gegen Null geht.

4.3.1 Annahmen an die Lösung des PDAE-Systems der MCFC

Als Vorbereitung auf die nächsten Abschnitte soll geklärt werden, welche Glattheitseigenschaften eine Lösung des PDAE-Systems der MCFC, so sie existiert, besitzt. Es wird angenommen, dass die Lösung x des PDAE-Systems bezüglich Ort und Zeit stetig ist. Diese Annahme ist aus physikalischer Sicht plausibel, da die Wärmeleitungsgleichung weder Unstetigkeiten verursacht, noch transportiert und sich dadurch die Solidtemperatur ϑ_s stetig verhält. Einzig die Transportgleichungen für die Molenbrüche, Gastemperaturen und Stoffstromdichten in der Anode bzw. der Kathode könnten Unstetigkeiten, sogenannte Schocks, weitergeben, allerdings selbst nicht verursachen. Geht man also von zeitlich stetigen (in den ersten Simulationen sogar konstanten) Randbedingungen aus, die mit den Anfangsbedingungen konsistent sind, dann treten in der Lösung keine Schocks auf, da auch die Terme für die elektrochemischen



Reaktionen in den Transportgleichungen keine Sprünge in den Molenbrüchen und den Gastemperaturen verursachen.

Diese Stetigkeitsannahme kann jedoch nicht auf zeitlich unstetige Randbedingungen (z.B. bei der Steuerung) übertragen werden, da in diesem Fall die Unstetigkeiten der Randbedingungen mit dem Gasstrom weitertransportiert werden. In der Praxis treten auch bei der Steuerung der Anoden-Gaszufüsse keine Sprünge auf, da das Gas vorkonditioniert wird und so mögliche Unstetigkeiten in den Molenbrüchen, Stoffstromdichten und Gastemperaturen am Anodeneingang geglättet werden.

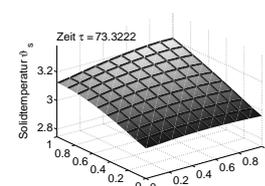
Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Lösung x beschränkt ist, da die Anfangs- und Randbedingungen (technisch) beschränkt sind. Durch diese Beschränkung der zugeführten Gasmenge kann nur eine endliche Menge in den chemischen Reaktionen umgesetzt werden bis die Reaktanden verbraucht sind, wodurch auch nur eine beschränkte Menge an Gasen, Temperaturen und elektrischen Potentialen generiert werden kann. Analog zur Stetigkeit kann auch für die stetige Differenzierbarkeit von x argumentiert werden, wobei auch hier keine Aussagen im Falle von unstetigen Randbedingungen gemacht werden können.

4.3.2 Algebraischen Gleichungen der Partialdrücke in den Poren

In einem ersten Schritt betrachtet man unabhängig vom Differentialgleichungssystem die algebraischen Gleichungen. Die Gleichungen (3.62) bzw. (3.63) zur Berechnung der Partialdrücke der Gaskomponenten in den Anodenporen bzw. den Kathodenporen bilden in jedem Punkt $(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \in [0, 1] \times [0, 1] \times [0, \tau_f]$ je ein nichtlineares Gleichungssystem. Setzt man die Lösungen der Molenbrüche, $\chi_{k,a}$ mit $k \in \mathcal{C}$ bzw. $\chi_{k,c}$ mit $k \in \mathcal{C}$, der Gastemperaturen ϑ_a bzw. ϑ_c und der Stoffstromdichten γ_a bzw. γ_c als stetig differenzierbar voraus, so sind die Gleichungen (3.62) bzw. (3.63) ebenfalls stetig differenzierbar. Dann lässt sich mithilfe des Satzes über implizite Funktionen 4.1 zeigen, dass lokal um einen Lösungspunkt eine Lösung existiert. D.h. mit geeigneter Wahl eines Startpunktes kann zu gegebener Lösung des PDE-Systems mittels eines numerischen Verfahrens eine Lösung generiert werden, da die vorauszusetzende Regularität der Funktionalmatrix in Satz 4.1 notwendig für die Konvergenz jedes geeigneten Iterationsverfahren ist und implizit numerisch überprüft wird.

4.3.3 ODE-System des Brenners und der Mischkammer

In einem nächsten Schritt betrachtet man gesondert das ODE-System (4.40) mit den Anfangsbedingungen (4.42), dass den katalytischen Brenner und die Mischkammer



modelliert. Dazu wird angenommen, dass alle Komponenten der Lösung x des PDAE-System (4.27) als zeitabhängige Funktionen gegeben sind und speziell die Molbrüche χ_a , die Gastemperatur ϑ_a sowie die Hilfsvariable v_a am Anodenausgang bei $\zeta_1 = 1$ stetig bezüglich der Zeit τ sind. Zusätzlich seien auch die Luftzusammensetzung χ_{air} , die Lufttemperatur ϑ_{air} und die Luftzahl λ_{air} der am Brenner zugeführten Luft als stetige Funktionen der Zeit gegeben sind.

Aus diesen Stetigkeitsannahmen folgt, dass die Integrale durch die in den Gleichungen (3.28)–(3.30) definierten Funktionen ebenfalls stetige Funktionen der Zeit sind. Folglich sind auch die Brennergleichungen (3.31), (3.33) und (3.34) stetig, woraus anschließend die Stetigkeit der durch die Gleichungen (3.35) und (3.36) definierten rechten Seite f_m des ODE-Systems (4.40) folgt.

Zusätzlich wird angenommen, dass die Lösung x beschränkt ist. Dann sind auch die Integralfunktionen (3.28)–(3.30) beschränkt, da über einem beschränkten Intervall $[0, 1]$ integriert wird. Analog zur Stetigkeit folgt mit der Submultiplikativität der Maximumsnorm und der Gültigkeit der Dreiecksungleichung auch die Beschränktheit der rechten Seite f_m .

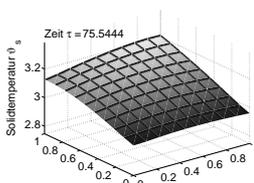
Daraus folgt mit dem Satz von Peano 4.2, dass das gewöhnliche Differentialgleichungssystem (4.40) in einer Umgebung von $\tau = 0$ eine Lösung x_m besitzt. Unter der zusätzlichen Annahme, dass f_m sogar lipschitz-stetig ist, ist nach dem Satz von Picard-Lindelöf 4.3 die Lösung x_m sogar eindeutig. Die Lipschitz-Stetigkeit folgt aus der Annahme der Beschränktheit der Ableitung der rechten Seite f_m , da mit ähnlicher Argumentation wie bei der Beschränktheit der Lösung in Abschnitt 4.3.1 auch die Ableitung der Lösung beschränkt ist.

Insgesamt kann also geschlossen werden, dass unter gewissen Stetigkeitsannahmen zu jeder Lösung des PDE-Systems (4.27) eine eindeutige Lösung des ODE-Systems (4.40) existiert, sodass die Randbedingungen des PDAE-Systems der MCFC am Kathodeneingang als zeitabhängige stetig differenzierbare Funktionen in Form von Dirichlet-Randbedingungen gegeben sind.

Existiert nur eine schwache Lösung x des PDAE-Systems, die insbesondere nicht stetig ist, kann wegen der daraus resultierenden unstetigen Seite f_m keine Aussage über die Existenz einer Lösung des ODE-Systems des katalytischen Brenners und der Mischkammer getroffen werden.

4.3.4 PDE-System der MCFC

In diesem Abschnitt wird nun das um die algebraischen Gleichungen und um das ODE-System der Kathoden-Randbedingungen reduzierte PDE-Systems betrachtet. Dass alle



Funktionen des PDE-Systems reell analytisch sind, kann insbesondere aufgrund der Terme, die die elektrochemischen Reaktionen beschreiben, nicht vorausgesetzt werden, sodass der lokale Existenzsatz von Cauchy-Kowalewskaja 4.4 nicht angewendet werden kann.

Daher erfolgt eine Aufspaltung des PDE-Systems in Subsysteme, die jeweils unabhängig voneinander bezüglich Existenz- und Eindeutigkeit betrachtet werden und somit Aufschluss über das Gesamtsystem geben sollen. Dazu wird das Kompletmodell in die entarteten Transportgleichungen, in je ein PDE-System für die (nicht-entarteten) Transportgleichungen, ein System für die Potentialgleichungen und die Wärmeleitungsgleichung aufgespalten¹.

4.3.4.1 Entartete Transportgleichungen

Wegen der fehlenden Ortsableitung betrachten man die Gleichungen für die Hilfsvariablen v_a und v_c gesondert. Es wird also angenommen, die Anodenmolenbrüche, die Temperaturen, die Potentiale sowie die Partialdrücke der Poren wären als stetige Funktionen des Ortes und der Zeit gegeben. Dann bilden die aus dem System (4.27) extrahierten Gleichungen

$$\frac{\partial v_a}{\partial \zeta_1} = f_{v_a}(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad \text{und} \quad \frac{\partial v_c}{\partial \zeta_2} = f_{v_c}(\vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad (4.43)$$

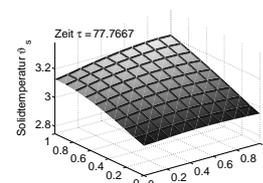
mit den Randbedingungen

$$v_a(0, \zeta_2, \tau) = v_{a,\text{in}} \quad \text{und} \quad v_c(\zeta_1, 0, \tau) = v_{c,\text{in}} \quad (4.44)$$

zu einem festen Zeitpunkt τ eine semilineare partielle Differentialgleichung erster Ordnung. Insbesondere wird auch für die nichtlinearen Randbedingungen am Kathodeneingang nach Abschnitt 4.3.3 angenommen, dass $v_{c,\text{in}}$ eine Lösung des ODE-Systems des Brenners ist und ebenfalls als stetige Funktion der Zeit geschrieben werden kann. Damit sind die rechten Seiten f_{v_a} und f_{v_c} der Differentialgleichungen und die Randwertfunktionen stetig, sodass mit der Anwendung von Satz 4.5 die lokale Existenz einer C^2 -Lösung bewiesen werden kann.

Eine globale Existenz der Lösung kann für nichtlineare Randwertprobleme nicht nachgewiesen werden. Man hofft aber, dass sich die Lösung wenigstens im schwachen Sin-

¹Insbesondere spielen die unterschiedlichen Zeitskalen der einzelnen Zustandsgrößen eine Rolle, die von unterschiedlichen Zeitkonstanten abhängen, siehe Abschnitt 5.3.1. Beispielsweise ist die langsame Dynamik der Solidtemperatur für die sich innerhalb von Millisekunden ändernden elektrischen Potentiale für das Kurzzeitverhalten von geringerer Bedeutung, sodass die Solidtemperatur in den Gleichungen der Potentiale als konstant oder stationär angenommen werden kann.



ne fortsetzen lässt. Ähnliches gilt bei einer nicht-stetigen rechten Seite oder nicht-stetigen Randwerten, wenn beispielsweise eine Randsteuerung in das Gesamtsystem (4.27) eingeht. In diesem Fall kann weder die lokale Existenz einer (klassischen) Lösung, noch die Existenz einer schwachen Lösung gezeigt werden. Da sich Brennstoffzellen in technischem Sinne jedoch „gutmütig“ verhalten, besitzen sie in der Praxis bei ausreichender Brenngas- und Luftzufuhr sowie geeigneter Stromabnahme (I_{cell} nicht zu hoch) eine Lösung, die im Falle von un stetigen Randbedingungen (unstetige Brenngas- oder Luftzufuhr) jedoch auch Sprünge aufweisen kann, also eine Lösung im schwachen Sinne ist.

4.3.4.2 PDE-Systeme der Transportgleichungen

Zur näheren Untersuchung der nichtentarteten Transportgleichungen für die Gas temperaturen und Molenbrüche in der Anode und der Kathode wird angenommen, die Hilfsvariablen v_a und v_c , die Solidtemperatur, die Potentiale sowie die Partialdrücke der Poren wären als stetige Funktionen des Ortes und der Zeit gegeben. Dann bilden die Transportgleichungen der Anode

$$\begin{pmatrix} V_a & 0 \\ 0 & V_a \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \begin{pmatrix} \chi_a \\ \vartheta_a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_a & 0 \\ 0 & v_a \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial \zeta_1} \begin{pmatrix} \chi_a \\ \vartheta_a \end{pmatrix} = f_a(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad (4.45)$$

und der Kathode

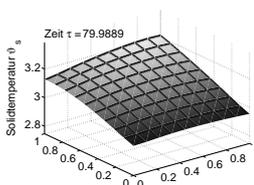
$$\begin{pmatrix} V_c & 0 \\ 0 & V_c \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \begin{pmatrix} \chi_c \\ \vartheta_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_c & 0 \\ 0 & v_c \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial \zeta_2} \begin{pmatrix} \chi_c \\ \vartheta_c \end{pmatrix} = f_c(\chi_c, \vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad (4.46)$$

nach Definition 4.6 offensichtlich je ein quasilineares, symmetrisches, hyperbolisches PDE-Systeme erster Ordnung, wobei die Funktionen f_a und f_c alle entsprechenden Komponenten aus f enthalten. Das System ist unter der Annahme, dass sich v_a und v_c laut Abschnitt 4.3.4.1 als Funktionen der Zeit und des Ortes schreiben lassen, sogar semilinear, weil die Koeffizienten der Ableitungen nur vom Ort oder der Zeit abhängen.

Da die Funktionen f_a und f_c als stetige Funktionen von χ_a, ϑ_a bzw. χ_c, ϑ_c und ζ_1, ζ_2 sowie τ gegeben sind, folgt mit den konstanten Anfangsbedingungen

$$\begin{pmatrix} \chi_a \\ \vartheta_a \end{pmatrix}(\zeta_1, \zeta_2, 0) = \begin{pmatrix} \chi_{a,0} \\ \vartheta_{a,0} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} \chi_c \\ \vartheta_c \end{pmatrix}(\zeta_1, \zeta_2, 0) = \begin{pmatrix} \chi_{c,0} \\ \vartheta_{c,0} \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

aus Satz 4.6, dass ein Lösung der Transportgleichungen in Anode bzw. Kathode auf einem Intervall um $\tau = 0$ existiert.



Damit ist jedoch noch nicht gezeigt, dass eine Lösung für das Randwertproblem mit

$$\begin{pmatrix} \chi_a \\ \vartheta_a \end{pmatrix} (0, \zeta_2, \tau) = \begin{pmatrix} \chi_{a,\text{in}} \\ \vartheta_{a,\text{in}} \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

existiert, sodass angenommen werden muss, dass die Randwerte die Lösung des Anfangswertproblems erfüllen. Im Falle von stetig differenzierbaren Randfunktionen $\chi_{a,\text{in}}$ und $\vartheta_{a,\text{in}}$ spekuliert man auf eine klassische Lösung für die Anode. Gleiches gilt für die Kathode, da bei einer klassischen Lösung der Anode laut Abschnitt 4.3.3 auf genügend glatte Randbedingungen für die Kathode geschlossen werden kann.

Sind die Randbedingungen nicht genügend glatt oder die rechten Seiten der Differentialgleichungen nicht stetig, ist die Existenz einer Lösung nicht gesichert.

4.3.4.3 PDE-System der elektrischen Potentiale

Bei der Analyse des Differentialgleichungssystem für die Potentiale seien nun die Solidtemperatur, die Partialdrücke der Poren und die Zellstromstärke als gegebene stetige Funktionen angenommen. Dann können die wegen der fehlenden Ortsableitung entarteten partiellen Differentialgleichungen

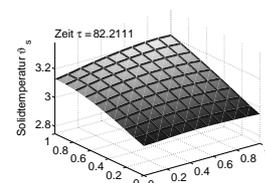
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \begin{pmatrix} \Phi_a^L \\ \Phi_c^L \\ \Phi_c^S \end{pmatrix} = f_\Phi(\vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}, I_{\text{cell}}) \quad (4.49)$$

als gewöhnliches Differentialgleichungssystem für jeden Punkt (ζ_1, ζ_2) mit den Anfangsbedingungen

$$\begin{pmatrix} \Phi_a^L \\ \Phi_c^L \\ \Phi_c^S \end{pmatrix} (\zeta_1, \zeta_2, 0) = \begin{pmatrix} \Phi_{a,0}^L \\ \Phi_{c,0}^L \\ \Phi_{c,0}^S \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

interpretiert werden. Numerisch bereiten die in der Funktion f_Φ enthaltenen Integrale Schwierigkeiten, analytisch kann man wegen der vorausgesetzten Stetigkeit der Molenbrüche und Temperaturen auch die Stetigkeit der rechten Seite f_Φ folgern und somit den Satz von Peano 4.2 anwenden. Folglich existiert unter den gegebenen Voraussetzungen in jedem Punkt (ζ_1, ζ_2) eine Lösung des Systems für die Potentialgleichungen. Sind die Funktionen sogar lipschitz-stetig analog zum Abschnitt 4.3.3, folgt sogar die Eindeutigkeit der Lösung mit dem Satz von Picard-Lindelöf 4.3.

Erneut ist jedoch die Existenz einer Lösung für unstetige Randbedingungen der Anode nicht gesichert.



4.3.4.4 Wärmeleitungsgleichung

Im letzten Schritt betrachtet man die Wärmeleitungsgleichung als zentrale Gleichung des PDAE-Systems. Dazu wird nun angenommen, die Gastemperaturen, die Potentiale und die Partialdrücke der Poren als stetige Funktionen der Zeit gegeben sind. Dann bildet die Wärmeleitungsgleichung eine semilineare parabolische PDE

$$c_{p,s} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} - \frac{l_2}{Pe_s} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_1^2} - \frac{1}{Pe_s l_2} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_2^2} = f_{\vartheta_s}(\vartheta_a, \vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{ac}, \varphi_{cc}) \quad (4.51)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\vartheta_s(\zeta_1, \zeta_2, 0) = \vartheta_{s,0} \quad (4.52)$$

und den Neumann-Randbedingungen

$$\left. \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_1} \right|_{\partial \zeta_1} = 0, \quad \left. \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \zeta_2} \right|_{\partial \zeta_2} = 0. \quad (4.53)$$

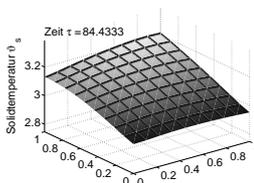
Da die konstanten Anfangsbedingungen die Neumann-Randbedingungen erfüllen, $\vartheta_{s,0}$ trivialerweise C^1 -Funktion ist und die rechte Seite f_{ϑ_s} als stetig angenommen wurde, folgt mit der Anwendung des Satzes 4.7, dass ein t_f existiert, sodass die Wärmeleitungsgleichung auf $[0, 1] \times [0, 1] \times [0, t_f]$ eine Lösung besitzt. Erneut schlägt der Beweis fehl, wenn man von einer nicht-stetigen rechten Seite ausgehen muss, die beispielsweise aus den nicht-stetigen Lösungen für die Molenbrüche bei unstetigen Randbedingungen resultieren kann.

Wegen der fehlenden allgemeinen Aussagen zur globalen Existenz klassischer Lösungen, wird nun für die Wärmeleitungsgleichung eine Lösung im schwachen Sinne gesucht. Die Existenz einer solchen kann für lineare parabolischen Gleichungen hergeleitet werden, sodass die Wärmeleitungsgleichung im folgenden Sinn

$$c_{p,s} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial \tau} - \frac{l_2}{Pe_s} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_1^2} - \frac{1}{Pe_s l_2} \frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial \zeta_2^2} = \hat{f}_{\vartheta_s} \vartheta_s + \tilde{f}_{\vartheta_s} \quad (4.54)$$

mit geeignet zu wählenden stetigen Funktionen \hat{f}_{ϑ_s} und \tilde{f}_{ϑ_s} linearisiert wird. Dann kann mit den ursprünglichen Anfangs- und Randbedingungen der Satz 4.8 angewendet werden, der eine schwache Lösung im Sinne von Definition 4.8 des linearisierten Problems garantiert.

Beim Brennstoffzellenmodell wird davon ausgegangen, dass die Wärmeleitung im Solid stärkeren Einfluss auf die Temperaturverteilung im Solid ausübt als die Wärmeer-



zeugung durch die Reaktionen in den Poren und der Wärmeaustausch zu den Kanälen, sodass der Laplace-Operator gegenüber der nichtlinearen rechte Seite dominiert. Da der Diffusionsterm eine glättende Eigenschaften besitzt, ist die Lösung, falls sie existiert, stetig differenzierbar. Diese Eigenschaft geht auch durch die Hinzunahme der Reaktionsterme nicht verloren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei stetig, differenzierbaren und konsistenten Anfangs- und Randwerten von einer klassischen Lösung des PDAE-Systems ausgegangen werden kann. Andernfalls wird zumindest auf eine Lösung im schwachen Sinne spekuliert, die abhängig von den Glattheitseigenschaften der Randbedingungen unstetig oder nicht differenzierbar sein kann. Weiterführende Existenz- oder Glattheitsaussagen sind wegen der Komplexität und der Nichtlinearität des Systems nicht möglich.

4.4 Indizes des PDAE-Systems der MCFC

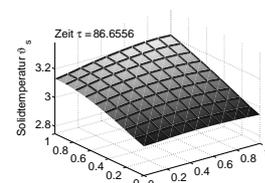
Die Indexanalyse soll zur Untersuchung der numerischen und analytischen Lösbarkeit des PDAE-Systems der Brennstoffzelle beitragen. Dazu sind hier die Ergebnisse von Rang und Chudej (2004), Chudej (2006) und Chudej, Pesch und Rang (2007) zusammengestellt. An einigen dort behandelten Fragestellungen bzw. Vorläuferarbeiten war auch die Autorin dieser Arbeit beteiligt (vgl. Pesch, Sternberg und Chudej (2006) und Sternberg, Chudej und Pesch (2007)).

4.4.1 Differentieller Zeitindex

Der differentielle Zeitindex wird für das PDAE-System (4.27) mit den Anfangswerten (4.34), den Neumann- Randbedingungen (4.35) und den Dirichlet-Randbedingungen (4.36) untersucht. Da die Matrix A_τ singularär ist, muss der Differentiationsindex der Zeit nach Definition 4.9 durch die Differentiation des PDAE-Systems nach τ berechnet werden.

Die partiellen Ableitungen der Solidtemperatur, der Gasttemperaturen, der Molenbrüche sowie der Potentiale liegen bereits in der erforderlichen Form als stetige Funktionen der Lösung x und der Ortsableitungen von x vor und sind ebenfalls stetig bezüglich der Zeit und des Ortes, wenn x als stetig angenommen wird. Diese Gleichungen sind also vom Zeitindex $\nu_\tau = 0$.

$$0 = f_{\varphi_{ac}}(\chi_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad \text{und} \quad 0 = f_{\varphi_{cc}}(\chi_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}). \quad (4.55)$$



Differenziert man diese Gleichungen nach τ , so erhält man

$$0 = \frac{\partial f_{\varphi_{ac}}}{\partial \tau} \quad \text{und} \quad 0 = \frac{\partial f_{\varphi_{cc}}}{\partial \tau}. \quad (4.56)$$

Da die Funktionen $f_{\varphi_{ac}}$ und $f_{\varphi_{cc}}$ bis auf sich selbst nur von Komponenten von x abhängen, deren zugehörige PDEs vom Zeitindex 0 sind, entstehen nach Anwendung der Kettenregel nur partielle Ableitungen, die durch stetige Funktionen ersetzt werden können:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial f_{\varphi_{ac}}}{\partial \varphi_{k,ac}} \frac{\partial \varphi_{k,ac}}{\partial \tau} &= \hat{f}_{\varphi_{ac}}, & k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2\}, \\ \sum_k \frac{\partial f_{\varphi_{cc}}}{\partial \varphi_{k,cc}} \frac{\partial \varphi_{k,cc}}{\partial \tau} &= \hat{f}_{\varphi_{cc}}, & k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Hier sind die Funktionen $\hat{f}_{\varphi_{ac}}$ und $\hat{f}_{\varphi_{cc}}$ als Funktionen der Lösung x sowie den örtlichen Ableitungen von x gegeben. Außerdem sind die Gleichungssysteme (4.57) linear und lassen sich nach $\frac{\partial \varphi_{ac}}{\partial \tau}$ bzw. $\frac{\partial \varphi_{cc}}{\partial \tau}$ auflösen, da die Determinanten der Matrizen $\frac{\partial f_{\varphi_{ac}}}{\partial \varphi_{ac}}$ und $\frac{\partial f_{\varphi_{cc}}}{\partial \varphi_{cc}}$ ungleich 0 sind¹. Somit sind die algebraischen Gleichungen vom Index $v_\tau = 1$, da sich $\frac{\partial \varphi_{ac}}{\partial \tau}$ bzw. $\frac{\partial \varphi_{cc}}{\partial \tau}$ als stetige Funktionen des Ortes, der Zeit, der Lösung x sowie der Ortsableitungen von x darstellen lassen.

In einem nächsten Schritt werden die entarteten Gleichungen für v_a und v_c

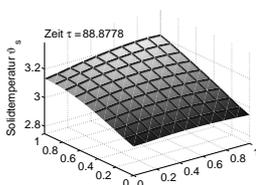
$$\frac{\partial v_a}{\partial \zeta_1} = f_{v_a}(\chi_a, \vartheta_a, \vartheta_s, \Phi_a^L, \varphi_{ac}) \quad \text{und} \quad \frac{\partial v_c}{\partial \zeta_2} = f_{v_c}(\vartheta_c, \vartheta_s, \Phi_c^L, \Phi_c^S, \varphi_{cc}) \quad (4.58)$$

betrachtet. Da die Funktionen f_{v_a} und f_{v_c} erneut nur von Komponenten von x abhängen, für die bereits die Ableitung nach der Zeit als stetige Funktion dargestellt werden kann, erhält man aus (4.58) die folgenden Systeme

$$\frac{\partial^2 v_a}{\partial \zeta_1 \tau} = \hat{f}_{v_a} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 v_c}{\partial \zeta_2 \tau} = \hat{f}_{v_c}, \quad (4.59)$$

wobei die Funktionen \hat{f}_{v_a} und \hat{f}_{v_c} als Funktionen der Lösung x sowie den örtlichen Ableitungen von x gegeben sind. Dann lassen sich die Gleichungen (4.59) nach der

¹Nach den Gleichungen (3.62) und (3.63) sowie den Hilfsgleichungen (D.3), (D.4) und (D.5) haben die Matrizen $\frac{\partial f_{\varphi_{ac}}}{\partial \varphi_{ac}}$ und $\frac{\partial f_{\varphi_{cc}}}{\partial \varphi_{cc}}$ die Form $A + B - I$, wobei $A := (a_{i,j})_{i,j}$, $B := (b_{i,j})_{i,j}$ durch $a_{i,j} := v_{i,Ox1} a_j$ und $b_{i,j} := v_{i,Ox2} b_j$ definiert sind, sodass A und B aus jeweils bis auf die zeilenabhängigen Vorfaktoren $v_{i,Ox1}$ und $v_{i,Ox2}$ identischen Zeilen bestehen, von denen nicht alle identisch Null sind. Daraus folgt, dass $A + B - I$ regulär ist.



Integration über ζ_1 bzw. ζ_2 darstellen als:

$$\frac{\partial v_a}{\partial \tau} = \frac{\partial v_{a,\text{in}}}{\partial \tau} + \int_0^{\zeta_1} \hat{f}_{v_a}|_{(\bar{\zeta}_1, \bar{\zeta}_2, \tau)} d\bar{\zeta}_1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial v_c}{\partial \tau} = \frac{\partial v_{c,\text{in}}}{\partial \tau} + \int_0^{\zeta_2} \hat{f}_{v_c}|_{(\zeta_1, \bar{\zeta}_2, \tau)} d\bar{\zeta}_2 \quad (4.60)$$

An dieser Stelle spielen die nichtlinearen Randbedingungen für die Kathode, die $v_{c,\text{in}}$ bestimmen und durch die Lösung eines ODE-Systems gegeben sind, eine zentrale Rolle. Ähnlich zu Abschnitt 4.3.3 wird angenommen, dass das ODE-System des Brenners und der Mischkammer als Funktionen der Zeit, sowie der Integrale der Molenbrüche und der Gastemperaturen über dem Anodenausgang geschrieben werden können, so dass die Randbedingungen der Kathode C^1 -Funktionen sind. Dann kann auch $\frac{\partial v_{c,\text{in}}}{\partial \tau}$ mithilfe der Kettenregel als stetige Funktion der Zeit, der Molenbrüche und der Gastemperaturen sowie deren Ortsableitungen und Integrale über dem Anodenausgang geschrieben werden. Somit sind auch die entarteten Gleichungen (4.58) vom Zeitindex $\nu_\tau = 1$.

Damit ist das PDAE-System (4.27) der Brennstoffzelle mit den Anfangs- und Randbedingungen (4.34), (4.35) und (4.36) insgesamt vom differentiellen Zeitindex $\nu_\tau = 1$.

4.4.2 Störungsindex

Der Störungsindex wird anhand eines linearen PDAE-Systems der Brennstoffzelle berechnet. Dazu wird das semilineare PDAE-System (4.27) in ein lineares System der Form

$$\frac{\partial y_1}{\partial \tau} = -g_1(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \frac{\partial y_1}{\partial \zeta_1} + \hat{f}_1(y_1, y_5, y_6, y_7), \quad (4.61)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial \tau} = -g_2(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \frac{\partial y_2}{\partial \zeta_2} + \hat{f}_2(y_2, y_5, y_6, y_8), \quad (4.62)$$

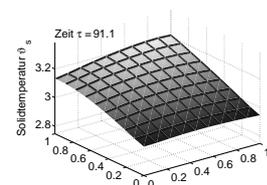
$$0 = \frac{\partial y_3}{\partial \zeta_1} + \hat{f}_3(y_1, y_5, y_6, y_7), \quad (4.63)$$

$$0 = \frac{\partial y_4}{\partial \zeta_2} + \hat{f}_4(y_2, y_5, y_6, y_7), \quad (4.64)$$

$$\frac{\partial y_5}{\partial \tau} = \sigma_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial \zeta_1^2} + \sigma_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial \zeta_2^2} + \hat{f}_5(y_1, y_2, y_5, y_6, y_7, y_8), \quad (4.65)$$

$$\frac{\partial y_6}{\partial \tau} = \hat{f}_6(y_5, y_6, y_7, y_8), \quad (4.66)$$

$$0 = \hat{f}_7(y_1, y_5, y_6, y_7), \quad 0 = \hat{f}_8(y_2, y_5, y_6, y_8) \quad (4.67)$$



überführt. Der Vektor der unbekannt Funktionen y ist dabei definiert als $y = (y_1, \dots, y_8)^T$ mit

$$\begin{aligned} y_1 &:= (\chi_a^T, \vartheta_a)^T, & y_2 &:= (\chi_c^T, \vartheta_c)^T, & y_3 &:= v_a = g_a \vartheta_a, \\ y_4 &:= v_c = g_c \vartheta_c, & y_5 &:= \vartheta_s, & y_6 &:= (\Phi_a^L, \Phi_c^L, \Phi_c^S)^T, \\ y_7 &:= \phi_{ac}, & y_8 &:= \phi_{cc}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Die linearen Funktionen $\hat{f}_i := -\sum_{j=1}^8 c_{i,j}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)y_j + \bar{f}_i(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ für $i = 1, \dots, 8$ sind Approximationen der rechten Seite f des Systems (4.27). Weiterhin bilden die positiven Funktionen $g_1 > 0$ sowie $g_2 > 0$ Approximationen für die Variablen v_a und v_c . Die Konstanten $\sigma_1 := (B_{\zeta_1})_{18,18} > 0$ und $\sigma_2 := (B_{\zeta_2})_{18,18} > 0$ definieren Einträge der Koeffizientenmatrizen B_{ζ_1} , und B_{ζ_2} .

Zusätzlich wird angenommen, dass Koeffizienten $c_{i,j}$, $g_1 > 0$ und $g_2 > 0$ Funktionen aus $\mathcal{C}([0, T], \mathcal{L}_\infty([0, 1], [0, 1]))$ sind und \bar{f} eine Funktion aus $\mathcal{C}([0, T], \mathcal{L}^2([0, 1], [0, 1]))$ ist.

Die Anfangsbedingungen für $\tau = 0$ sind dann durch Tabelle 3.2 mit $y(\zeta_1, \zeta_2, 0) = y_0$ gegeben¹:

$$\begin{aligned} y_1(\zeta_1, \zeta_2, 0) &= y_{1,0} := (\chi_{a,0}^T, \vartheta_{a,0})^T, \\ y_2(\zeta_1, \zeta_2, 0) &= y_{2,0} := (\chi_{c,0}^T, \vartheta_{c,0})^T, \\ y_5(\zeta_1, \zeta_2, 0) &= y_{5,0} := \vartheta_{s,0}, \\ y_6(\zeta_1, \zeta_2, 0) &= y_{6,0} := (\Phi_{a,0}^L, \Phi_{c,0}^L, \Phi_{c,0}^S)^T. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Die Randbedingungen aus Tabelle 3.2 treten in Dirichlet- und Neumann-Form auf:

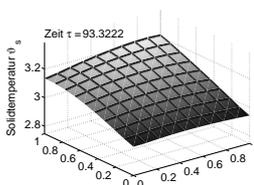
$$\begin{aligned} y_1(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) &= y_{1,\zeta_1} := (\chi_{a,\text{in}}^T, \vartheta_{a,\text{in}})^T, \\ y_2(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) &= y_{2,\zeta_2} := (\chi_{m}^T, \vartheta_m)^T, \\ y_3(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) &= y_{3,\zeta_1} := \Gamma_{a,\text{in}} \vartheta_{a,\text{in}}, \\ y_4(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) &= y_{4,\zeta_2} := \Gamma_m \vartheta_m, \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\left. \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_1} \right|_{\partial \zeta_1} = 0, \quad \left. \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_2} \right|_{\partial \zeta_2} = 0. \quad (4.71)$$

Im Folgenden werden y_1 , y_2 , y_6 , y_7 und y_8 als skalarwertig angenommen, um die Schreibweise zu verkürzen.

Mithilfe einer Standard-Koordinatentransformation können anschließend die Dirich-

¹Einer kompakteren Schreibweise wegen, wird in y_6 die ursprünglich ortsunabhängige Variable $\Phi_{c,0}^S(\tau)$ durch die im Ort konstante Variable $\Phi_{c,0}^S(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ ersetzt. Außerdem gilt: $\Phi_{a,0}^S(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \equiv 0$.



let-Randbedingungen in eine homogene Form gebracht werden. Dazu sei eine neue Lösungsfunktion y^{neu} mit

$$y_i^{\text{neu}} := \begin{cases} y_i - y_{i,\zeta_1}, & \text{für } i = 1, 3, \\ y_i - y_{i,\zeta_2}, & \text{für } i = 2, 4, \\ y_i, & \text{für } i = 5, \dots, 8, \end{cases} \quad (4.72)$$

definiert. Mit der neuen rechten Seite \hat{f}^{neu} mit

$$\hat{f}_j^{\text{neu}} = \hat{f}_j - \sum_{i=1,3} c_{j,i} y_{i,\zeta_1} - \sum_{i=2,4} c_{j,i} y_{i,\zeta_2} \quad (4.73)$$

erfüllt y^{neu} das lineare System (4.61), die Anfangsbedingungen (4.69), die Neumann-Randbedingung (4.71) und die homogenen linearen Randbedingungen $y_i^{\text{neu}}(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = 0$ für $i = 1, 3$, und $y_i^{\text{neu}}(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) = 0$ für $i = 2, 4$. Im Folgenden wird der Index „neu“ unterdrückt.

Weiterhin wird angenommen, dass eine genügend glatte (klassische) Lösung y des linearen Systems existiert.

Zur Formulierung des abstrakten Problems wird das lineare System (4.61) mit einer Testfunktionen $\tilde{y} \in \mathcal{V}$ mit

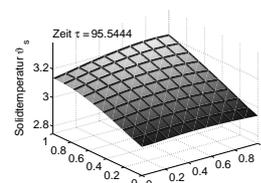
$$\begin{aligned} \mathcal{V} := \{ \tilde{y} = (\tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_8)^T : \tilde{y}_i \in \mathcal{H}^1([0, 1], [0, 1]) \text{ für } i = 1, 8; \\ \tilde{y}_i(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = 0 \text{ für } i = 1, 3; \\ \tilde{y}_i(\zeta_1, \zeta_2 = 0, \tau) = 0 \text{ für } i = 2, 4 \}, \end{aligned}$$

multipliziert, deren Komponenten die homogenen Dirichlet-Randbedingungen erfüllen. Als Skalarprodukt sei im Folgenden $\langle v_i, w_i \rangle := \iint_{[0,1] \times [0,1]} |v_i w_i| \, d\zeta_1 \, d\zeta_2$ mit der dazugehörigen Norm $\|v_i\|^2 := \langle v_i, v_i \rangle$ mit $\|v\|^2 = \sum_i \|v_i\|^2$ definiert.

Dann folgt mit Integration über $[0, 1] \times [0, 1]$ und partieller Integration einiger Bestandteile aus dem linearen PDAE-System (4.61)

$$\left\langle \frac{\partial y_1}{\partial \tau}, \tilde{y}_1 \right\rangle + \left\langle g_1 \frac{\partial y_1}{\partial \zeta_1}, \tilde{y}_1 \right\rangle + \sum_{i \in I_1} \langle c_{1,i} y_i, \tilde{y}_1 \rangle = \langle \bar{f}_1, \tilde{y}_1 \rangle, \quad (4.74)$$

$$\left\langle \frac{\partial y_2}{\partial \tau}, \tilde{y}_2 \right\rangle + \left\langle g_2 \frac{\partial y_2}{\partial \zeta_2}, \tilde{y}_2 \right\rangle + \sum_{i \in I_2} \langle c_{2,i} y_i, \tilde{y}_2 \rangle = \langle \bar{f}_2, \tilde{y}_2 \rangle, \quad (4.75)$$



$$\left\langle \frac{\partial y_3}{\partial \zeta_1}, \tilde{y}_3 \right\rangle + \sum_{i \in I_3} \langle c_{3,i} y_i, \tilde{y}_3 \rangle = \langle \bar{f}_3, \tilde{y}_3 \rangle, \quad (4.76)$$

$$\left\langle \frac{\partial y_4}{\partial \zeta_2}, \tilde{y}_4 \right\rangle + \sum_{i \in I_4} \langle c_{4,i} y_i, \tilde{y}_4 \rangle = \langle \bar{f}_4, \tilde{y}_4 \rangle, \quad (4.77)$$

$$\left\langle \frac{\partial y_5}{\partial \tau}, \tilde{y}_5 \right\rangle + \left\langle \sigma_1 \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_1}, \frac{\partial \tilde{y}_5}{\partial \zeta_1} \right\rangle + \left\langle \sigma_2 \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_2}, \frac{\partial \tilde{y}_5}{\partial \zeta_2} \right\rangle + \sum_{i \in I_5} \langle c_{5,i} y_i, \tilde{y}_5 \rangle = \langle \bar{f}_5, \tilde{y}_5 \rangle, \quad (4.78)$$

$$\left\langle \frac{\partial y_6}{\partial \tau}, \tilde{y}_6 \right\rangle + \sum_{i \in I_6} \langle c_{6,i} y_i, \tilde{y}_6 \rangle = \langle \bar{f}_6, \tilde{y}_6 \rangle, \quad (4.79)$$

$$\sum_{i \in I_7} \langle c_{7,i} y_i, \tilde{y}_7 \rangle = \langle \bar{f}_7, \tilde{y}_7 \rangle, \quad (4.80)$$

$$\sum_{i \in I_8} \langle c_{8,i} y_i, \tilde{y}_8 \rangle = \langle \bar{f}_8, \tilde{y}_8 \rangle \quad (4.81)$$

mit $I_1 = I_3 = \{1, 5, 6, 7\}$, $I_2 = I_4 = \{2, 5, 6, 8\}$, $I_5 = \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$, $I_6 = \{5, 6, 7, 8\}$, $I_7 = \{1, 5, 6, 7\}$ und $I_8 = \{2, 5, 6, 8\}$.

Diese Gleichungen können mithilfe der \mathcal{H}^1 -Operatoren \mathfrak{A} und \mathfrak{B} von \mathcal{V} in den dualen Raum \mathcal{V}^* mit

$$\langle \mathfrak{A}y, \tilde{y} \rangle := \sum_{i=1,2,5,6} \langle y_i, \tilde{y}_i \rangle, \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathfrak{B}y, \tilde{y} \rangle := & \left\langle \sigma_1 \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_1}, \frac{\partial \tilde{y}_5}{\partial \zeta_1} \right\rangle + \left\langle \sigma_2 \frac{\partial y_5}{\partial \zeta_2}, \frac{\partial \tilde{y}_5}{\partial \zeta_2} \right\rangle + \left\langle g_1 \frac{\partial y_1}{\partial \zeta_1}, \tilde{y}_1 \right\rangle + \left\langle g_2 \frac{\partial y_2}{\partial \zeta_2}, \tilde{y}_2 \right\rangle \\ & + \sum_{j=1,\dots,8; i \in I_j} \langle c_{j,i} y_j, \tilde{y}_i \rangle, \end{aligned} \quad (4.83)$$

als abstrakte DAE gemäß der Definition 4.10,

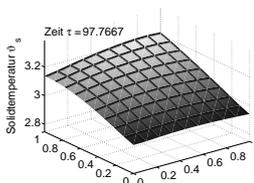
$$\mathfrak{A} \frac{\partial y}{\partial \tau} + \mathfrak{B}y = \bar{f}, \quad (4.84)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\mathfrak{A}(y - y_0) = 0 \quad (4.85)$$

geschrieben werden.

Sei nun $y \in \mathcal{V}$ die Lösung des ungestörten DAE-Systems (4.84) und $\hat{y} \in \mathcal{V}$ eine Lösung eines gestörten DAE-Systems $\mathfrak{A} \frac{\partial \hat{y}}{\partial \tau} + \mathfrak{B}\hat{y} = f + \delta$, wobei y und \hat{y} die Anfangsbedingungen (4.85) erfüllen. Dann kann für $\varepsilon := \hat{y} - y$ mithilfe von $\varepsilon_0 := \hat{y}_0 - y_0$



eine Abschätzung geliefert werden, sodass der folgende Satz gilt¹:

Satz 4.9

Das lineare PDAE-System (4.61) besitzt den Störungsindex $i_p = 1$, d.h. es gilt die Abschätzung

$$\|\hat{y}(\zeta_1, \zeta_2, \tau) - y(\zeta_1, \zeta_2, \tau)\| \leq c \left[\|\hat{y}(\zeta_1, \zeta_2, 0) - y(\zeta_1, \zeta_2, 0)\| + \sup_{\tilde{\tau} \in [0, \tau]} \|\delta(\zeta_1, \zeta_2, \tilde{\tau})\|_{\mathcal{V}^*} \right]. \quad (4.86)$$

Beweis:

Wegen $\varepsilon := \hat{y} - y \in \mathcal{V}$ erfüllt $\varepsilon \in \mathcal{V}$ die abstrakte ADAE

$$\mathfrak{A} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \mathfrak{B} \varepsilon = \delta \quad (4.87)$$

mit den Anfangsbedingungen (4.85) und den mithilfe der Koordinatentransformation homogenisierten Randbedingungen (4.70). Ziel ist es, jede Komponente von ε abzuschätzen, um so eine Gesamtabstschätzung für

$$\|\hat{y} - y\| = \|\varepsilon\| = \sqrt{\|\varepsilon_1\|^2 + \dots + \|\varepsilon_8\|^2} \quad (4.88)$$

zu erhalten.

Abschätzung für $\|\varepsilon_7\|$ und $\|\varepsilon_8\|$:

Da ε eine Lösung des abstrakten DAE-Systems (4.87) ist, gilt mit $\beta_{ij} = \sup_{\zeta_1, \zeta_2} |c_{i,j}|$, $\zeta_1 \in [0, 1]$, $\zeta_2 \in [0, 1]$ und $\beta_7 = \sup_{\tilde{\tau}} \{\beta_{7,1}, \beta_{7,5}, \beta_{7,6}\}$, $\tilde{\tau} \in [0, \tau]$ nach den Gleichungen (4.67)

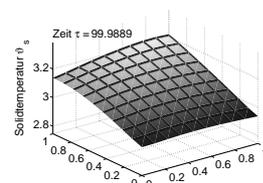
$$\|\varepsilon_7\| \leq \frac{1}{\|c_{7,7}\|} \|\delta_7\| + \sum_{i=7} \| -c_{7,i} \varepsilon_i \| \leq \frac{1}{\|c_{7,7}\|} \|\delta_7\| + \beta_7 \sum_{i=1,5,6} \|\varepsilon_i\| \quad (4.89)$$

und mit $\beta_8 = \sup_{\tilde{\tau}} \{\beta_{8,2}, \beta_{8,5}, \beta_{8,6}\}$

$$\|\varepsilon_8\| \leq \frac{1}{\|c_{8,8}\|} \|\delta_8\| + \sum_{i=2,5,6} \| -c_{8,i} \varepsilon_i \| \leq \frac{1}{\|c_{8,8}\|} \|\delta_8\| + \beta_8 \sum_{i=1,5,6} \|\varepsilon_i\|. \quad (4.90)$$

Abschätzung für $\|\varepsilon_3\|$ und $\|\varepsilon_4\|$:

¹Eine Abschätzung für ein lineares System ohne Partialdrücke und ohne elektrische Potentiale ist in Chudej, Pesch und Rang (2007) zu finden.



Für ε_3 gilt wegen der homogenen Dirichlet-Randbedingung $\varepsilon_3(\zeta_1 = 0, \zeta_2, \tau) = 0$

$$\begin{aligned} |\varepsilon_3(\zeta_1, \zeta_2, \tau)|^2 &\leq \left[\int_0^{\zeta_1} \left| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1}(\tilde{\zeta}_1, \zeta_2, \tau) \right| d\tilde{\zeta}_1 \right]^2 \leq \left[\int_0^1 \left| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \right| d\zeta_1 \right]^2 \\ &\leq \int_0^1 \left| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \right|^2 d\zeta_1. \end{aligned} \quad (4.91)$$

Damit folgt durch die Integration über ζ_2

$$\int_0^1 |\varepsilon_3(\zeta_1, \zeta_2, \tau)|^2 d\zeta_2 \leq \iint_{[0,1] \times [0,1]} \left| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \right|^2 d\zeta_1 d\zeta_2 = \left\| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1} \right\|^2 \quad (4.92)$$

und der anschließenden Integration über ζ_1

$$\iint_{[0,1] \times [0,1]} |\varepsilon_3(\zeta_1, \zeta_2, \tau)|^2 d\zeta_1 = \|\varepsilon_3\|^2 \leq \iint_{[0,1] \times [0,1]} \left\| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1} \right\|^2 d\zeta_1 = \left\| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1} \right\|^2 \leq \left\| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1} \right\|^2. \quad (4.93)$$

Für $\frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1}$ kann die partielle Differentialgleichung (4.63) eingesetzt werden, sodass mit $\beta_3 = \sup_{\tilde{\tau}} \{\beta_{3,1}, \beta_{3,5}, \beta_{3,6}, \beta_{3,7}\}$ folgt:

$$\|\varepsilon_3\|^2 \leq \left\| \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial \zeta_1} \right\|^2 \leq \|\delta_3\| + \sum_{i \in I_3} \|c_{3,i} \varepsilon_i\| \leq \|\delta_3\| + \beta_3 \sum_{i \in I_3} \|\varepsilon_i\|. \quad (4.94)$$

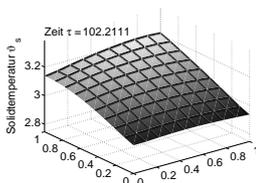
Analog gilt für ε_4 mit $\beta_4 = \sup_{\tilde{\tau}} \{\beta_{4,2}, \beta_{4,5}, \beta_{4,6}, \beta_{4,8}\}$ die Abschätzung

$$\|\varepsilon_4\|^2 \leq \|\delta_4\| + \beta_4 \sum_{i \in I_4} \|\varepsilon_i\|. \quad (4.95)$$

Abschätzung für $\|\varepsilon_1\|, \|\varepsilon_2\|, \|\varepsilon_5\|$ und $\|\varepsilon_6\|$:

Für die Abschätzung wird die folgenden Aussage benötigt: Es existiert eine Konstante $\tilde{c} > 0$, sodass für alle $\varepsilon \in \mathcal{V}$ gilt:

$$\langle \mathcal{B}\varepsilon, \varepsilon \rangle \geq \sigma_1 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_1} \right\|^2 + \sigma_2 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_2} \right\|^2 - \tilde{c} \|\varepsilon\|^2. \quad (4.96)$$



Denn mit der Gleichung (4.83) folgt

$$\begin{aligned} \langle \mathfrak{B}\varepsilon, \varepsilon \rangle := & \langle \sigma_1 \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial \zeta_1}, \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial \zeta_1} \rangle + \langle \sigma_2 \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial \zeta_2}, \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial \zeta_2} \rangle \langle g_1 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \zeta_1}, \varepsilon_1 \rangle + \langle g_2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \zeta_2}, \varepsilon_2 \rangle \\ & + \sum_{j=1, \dots, 8; i \in I_j} \langle c_{j,i} \varepsilon_j, \varepsilon_i \rangle. \end{aligned} \quad (4.97)$$

Die einzelnen Terme lassen sich leicht abschätzen mit

$$2 \langle g_1 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \zeta_1}, \varepsilon_1 \rangle = \langle g_1, \frac{\partial \varepsilon_1^2}{\partial \zeta_1} \rangle \geq \inf_{\zeta_1, \zeta_2} g_1(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \iint_{[0,1] \times [0,1]} \frac{\partial \varepsilon_1^2}{\partial \zeta_1} d\zeta_1 d\zeta_2 \quad (4.98)$$

$$= \inf_{\zeta_1, \zeta_2} g_1(\zeta_1, \zeta_2, \tau) \int_0^1 [\varepsilon_1(1, \zeta_2, \tau)]^2 d\zeta_2 \geq 0 \quad (4.99)$$

und analog $\langle g_2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \zeta_2}, \varepsilon_2 \rangle \geq 0$, sowie mithilfe der Cauchy-Schwarz-Ungleichung

$$\sum_{j=1, \dots, 8; i \in I_j} \langle c_{j,i} \varepsilon_j, \varepsilon_i \rangle \geq - \sum_{j=1, \dots, 8; i \in I_j} \beta_{j,i} \|\varepsilon_j\| \|\varepsilon_i\| \geq -\tilde{c} \|\varepsilon\|^2 \quad (4.100)$$

mit $\tilde{c} = \sup_{\tau} \|(\beta_{j,i})_{j,i}\|_2$, woraus, eingesetzt in Gleichung (4.97), direkt die Ungleichung (4.96) folgt.

Mit Hilfe der abstrakten DAE (4.84) und der Ungleichung (4.96) werden nun die fehlenden Komponenten von ε abgeschätzt:

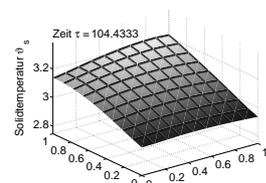
$$\langle \delta, \varepsilon \rangle - \langle \mathcal{A} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}, \varepsilon \rangle = \langle \mathfrak{B}\varepsilon, \varepsilon \rangle \geq \sigma_1 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_1} \right\|^2 + \sigma_2 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_2} \right\|^2 - \tilde{c} \|\varepsilon\|^2, \quad (4.101)$$

woraus sofort folgt

$$\langle \mathcal{A} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}, \varepsilon \rangle + \sigma_1 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_1} \right\|^2 + \sigma_2 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_2} \right\|^2 - \tilde{c} \|\varepsilon\|^2 \leq \langle \delta, \varepsilon \rangle. \quad (4.102)$$

Mit Einsetzen der Definition des Operators \mathcal{A} aus (4.82) und Vernachlässigung von $\sigma_1 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_1} \right\|^2$ und $\sigma_2 \left\| \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta_2} \right\|^2$ mit $\sigma_1, \sigma_2 > 0$ folgt

$$\sum_{i=1,2,5,6} \langle \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \tau}, \varepsilon_i \rangle - \tilde{c} \|\varepsilon\|^2 \leq \langle \delta, \varepsilon \rangle. \quad (4.103)$$



Dann erhält man mithilfe der Abschätzung $\langle \delta, \varepsilon \rangle \geq \frac{1}{2\mu} \|\delta\|^2 + \frac{\mu}{2} \|\varepsilon\|^2$ mit $\mu = 2$ die Gleichung

$$\sum_{i=1,2,5,6} \left\langle \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \tau}, \varepsilon_i \right\rangle - (\tilde{c} + 1) \|\varepsilon\|^2 \leq \frac{1}{4} \|\delta\|^2. \quad (4.104)$$

Wegen $2 \left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}, \varepsilon \right\rangle = \frac{d}{d\tau} \|\varepsilon\|^2$ folgt weiter

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1,2,5,6} \frac{d}{d\tau} \|\varepsilon_i\|^2 - (\tilde{c} + 1) \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \leq \frac{1}{4} \|\delta\|^2 + (\tilde{c} + 1) \sum_{i=3,4,7,8} \|\varepsilon_i\|^2. \quad (4.105)$$

Mithilfe der Abschätzungen (4.89) und (4.90) sowie (4.94) und (4.95) folgt daraus

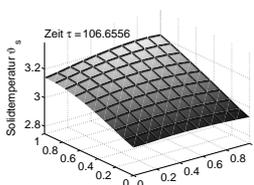
$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i=1,2,5,6} \frac{d}{d\tau} \|\varepsilon_i\|^2 - (\tilde{c} + 1) \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \leq \frac{1}{4} \|\delta\|^2 + (\tilde{c} + 1) \\ & \cdot \left[\left(\|\delta_3\| + \beta_3 \sum_{i \in I_3} \varepsilon_i \right)^2 + \left(\|\delta_4\| + \beta_4 \sum_{i \in I_4} \varepsilon_i \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{\|c_{7,7}\|} \|\delta_7\| + \beta_7 \sum_{i \in I_7 \cap \{7\}} \|\varepsilon_i\| \right)^2 + \left(\frac{1}{\|c_{8,8}\|} \|\delta_8\| + \beta_8 \sum_{i \in I_8 \cap \{8\}} \|\varepsilon_i\| \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (4.106)$$

Durch sukzessives Auflösen der quadratischen Terme¹ mithilfe der Abschätzung $(a + b)^2 \leq (1 + \frac{\mu}{2})a^2 + (1 + \frac{1}{2\mu})b^2$ ergibt sich beispielsweise

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{\|c_{7,7}\|} \|\delta_7\| + \beta_7 \sum_{i=1,5,6} \|\varepsilon_i\| \right)^2 \\ & \leq \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) \|c_{7,7}\|^2 \|\delta_7\|^2 + \left(1 + \frac{1}{2\mu}\right) \left(\beta_7 \sum_{i=1,5,6} \|\varepsilon_i\| \right)^2 \\ & \leq \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) \|c_{7,7}\|^2 \|\delta_7\|^2 + \beta_7^2 \sum_{i=1,5,6} \hat{\mu}_i \|\varepsilon_i\|^2 \end{aligned} \quad (4.107)$$

mit $\hat{\mu}_1 = (1 + \frac{1}{2\mu})(1 + \frac{\mu}{2})$, $\hat{\mu}_5 = (1 + \frac{1}{2\mu})(1 + \frac{1}{2\mu_1})(1 + \frac{\mu_5}{2})$ und $\hat{\mu}_6 = (1 + \frac{1}{2\mu})(1 +$

¹In den ersten beiden quadratischen Terme müssen zuvor unter Verwendung von Gleichung (4.89) und (4.90) die Variablen $\|\varepsilon_7\|$ und $\|\varepsilon_8\|$ ersetzt werden.



$\frac{1}{2\mu_1})(1 + \frac{1}{2\mu_5})(1 + \frac{\mu_6}{2})$. Alle quadratischen Terme können also mithilfe von Konstanten durch $\|\varepsilon_i\|^2$ und $\|\delta_i\|^2$ abgeschätzt werden.

Insgesamt lassen sich daher Konstanten C und D finden, sodass aus Gleichung (4.106) folgt:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1,2,5,6} \frac{d}{d\tau} \|\varepsilon_i\|^2 - (\tilde{c} + 1) \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \leq \frac{C}{2} \|\delta\|^2 + \frac{D}{2} \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \quad (4.108)$$

Mit der Definition einer neuen Konstanten $\alpha := 2(\tilde{c} + 1) + D$ lässt sich noch einfacher schreiben

$$\frac{d}{d\tau} \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 - \alpha \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \leq C \|\delta\|^2. \quad (4.109)$$

Durch die Multiplikation mit $e^{-\alpha\tau}$ und Integration über $[0, \tau]$ mit $\varepsilon_{i,0}(\zeta_1, \zeta_2, 0) = \varepsilon_{i,0}$ für $i = 1, 2, 5, 6$ und anschließender Multiplikation mit $e^{\alpha\tau}$ kann

$$\sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_i\|^2 \leq e^{\alpha\tau} \sum_{i=1,2,5,6} \|\varepsilon_{i,0}\|^2 + \int_0^\tau C e^{\alpha(t-s)} \|\delta(\zeta_1, \zeta_2, s)\|^2 ds \quad (4.110)$$

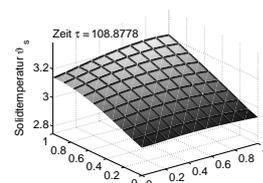
geschlussfolgert werden.

Insgesamt folgt aus den Gleichungen (4.89), (4.90), (4.94), (4.95) und (4.110) eingesetzt in Gleichung (4.88) die Behauptung des Satzes 4.9. Damit ist der Störungsindex $i_p = 1$ des linearen MCFC-Modells (4.61) bewiesen.

Der Störungsindex $i_p = 1$ beschreibt die Empfindlichkeit der Lösung in Bezug auf Anfangswerte, Randwerte und rechte Seiten. Im Speziellen besagt $i_p = 1$, dass bei einer mögliche Störung in den Anfangs- und Randbedingungen (über $\delta(t)$), wie beispielsweise bei einer Randsteuerung, die gestörte Lösung nur von der Störung selbst, aber nicht von ihren Ableitungen abhängt.

4.4.3 MOL-Index

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle der MOL-Index des MCFC-Modells erwähnt, der auf der Semidiskretisierung des PDAE-Systems mithilfe der Linienmethode in ein MOL-DAE-System in Abschnitt 5.2 aufbaut. Als Standarddiskretisierung wird der skalierte Laplace-Operator der Wärmeleitungsgleichung durch einen 5-Punkte-Differenzenstern approximiert, während für die Ortsableitungen Upwindformeln eingesetzt werden können, da die Flussrichtung der Gase bekannt ist. Das resul-



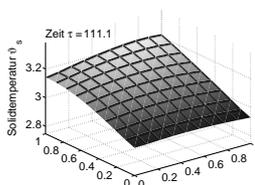
tierende semi-explizite MOL-DAE-System in Abschnitt 5.2 hat dann den MOL-Index $\nu_{\text{MOL}} = 1$. Ein Beweis für die 1D Modellierung der MCFC ist in Chudej u.A. (2005) zu finden. Damit nähert sich die berechnete numerische Lösung des MOL-DAE-Systems bei hinreichend feiner Diskretisierung beliebig genau der exakten Lösung der MOL-DAE. Ein ähnliches Resultat wird bezüglich der exakten Lösung des PDAE-Systems erwartet.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Theorie zur Existenz von Lösungen bei PDAE-Systemen sowie ausgewählte Indexkonzepte vorgestellt und diese anschließend auf das MCFC-Modell angewendet.

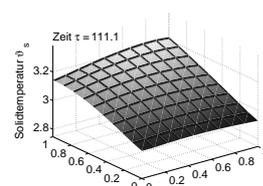
Insbesondere wurde das Gleichungsmodell der MCFC in mehrere Teilmodelle zerlegt, deren Existenz der Lösung separat und von den anderen Gleichungen entkoppelt untersucht wurde. Für das nichtlineare algebraisches Gleichungssystem der Partialdrücke kann eine lokale Lösung unter gewissen Glattheitsvoraussetzungen an die Funktionen mithilfe des Satzes über implizite Funktionen garantiert werden kann, während das gewöhnliches Differentialgleichungssystem zur Beschreibung des Brenners und der Mischkammer unter gewissen Glattheitsvoraussetzungen an die rechte Seite wegen des Satzes von Peano eine lokale Lösung besitzt. Das partielle Differentialgleichungssystem wurde in weitere Untersysteme zerlegt, wobei für die entarteten Transportgleichungen bei glatte Randbedingungen die lokale Existenz einer C^2 -Lösung bewiesen werden kann, und für das Anfangswertproblem des quasilineares, symmetrisches, hyperbolisches PDE-Systeme erster Ordnung der nichtentarteten Transportgleichungen in der Anode und der Kathode ebenfalls eine lokale Lösung bewiesen werden kann, die jedoch die Randbedingungen erfüllen muss, damit auch eine Lösung des Randwertproblems existiert. Das PDE-System der elektrischen Potentiale ließ sich als unendlichdimensionales gewöhnliches Differentialgleichungssystem darstellen, sodass auch hier mit Anwendung des Satzes von Peano von der Existenz einer lokalen Lösung ausgegangen werden kann. Abschließend konnte für eine linearisierte Wärmeleitungsgleichung die Existenz einer Lösung gezeigt werden. Insgesamt kann also bei stetig, differenzierbaren und konsistenten Anfangs- und Randwerten von einer klassischen Lösung des PDAE-Systems ausgegangen werden kann. Andernfalls wird zumindest auf eine Lösung im schwachen Sinne spekuliert, die abhängig von den Glattheitseigenschaften der Randbedingungen unstetig oder nicht differenzierbar sein kann.

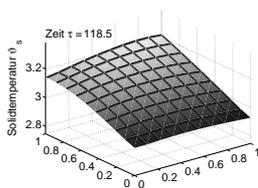
Ein ähnliches Ergebnis zur Beurteilung der numerischen und analytischen Lösbarkeit zeigen die Ergebnisse der Indexanalyse. Der die Differenzierbarkeitseigenschaften der



Lösung und der Funktionen des PDAE-Systems angegebene differentielle Zeitindex ist $v_\tau = 1$, der die Empfindlichkeit der Lösung in Bezug auf eine Störung beschreibende Störungsindex des linearisierten Problems ist ebenfalls $i_p = 1$ und der MOL-Index, der den Zeitindex des mithilfe der Linienmethode diskretisierten Problems definiert, ist $v_{MOL} = 1$.

Insgesamt kann also bei stetig, differenzierbaren und konsistenten Anfangs- und Randwerten von einer klassischen Lösung des PDAE-Systems ausgegangen werden kann, die sich außerdem auch bezüglich Störungen stabil verhält. Andernfalls wird zumindest auf eine Lösung im schwachen Sinne spekuliert, die abhängig von den Glattheitseigenschaften der Randbedingungen unstetig oder nicht differenzierbar sein kann.



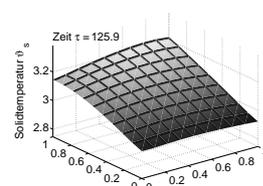


Kapitel 5

Numerik des PDAE-Systems der MCFC

Viele aus der Praxis stammende partielle Differentialgleichungen lassen sich nicht analytisch lösen, weshalb numerische Verfahren zur Lösung von PDEs eine wesentliche Rolle spielen. Dabei ist die Wahl des eingesetzten Verfahrens abhängig von der Art der zu lösenden Differentialgleichung. Im folgenden wird daher aus der Vielzahl möglicher Verfahren nur eine kleine Auswahl vorgestellt, die für die Behandlung des MCFC-Modells verwendet wird.

Dazu werden in einem ersten Abschnitt numerische Diskretisierungsverfahren vorgestellt. Insbesondere wird auf die Semidiskretisierung von PDAE-Systeme mittels der Finiten-Differenzen-Methode und die Diskretisierung von DAE-Systemen mithilfe von Runge-Kutta-Verfahren eingegangen und anschließend die Konvergenz beider Verfahren betrachtet. Im nachfolgenden Abschnitt 5.2 wird die spezielle Semidiskretisierung des PDAE-Brennstoffzellenmodells mithilfe von Differenzenverfahren nach Heidebrecht (2005) vorgestellt. Der letzte Abschnitt präsentiert die numerischen Lösungen des MCFC-Modells, die man nach der Semidiskretisierung und der anschließenden Lösung des DAE-Systems unter Anwendung eines Runge-Kutta-Verfahrens mit der Software NUDOCCCS erhält. Der Schwerpunkt der numerischen Simulation liegt dabei auf dem numerischen Anfahren der Brennstoffzelle, der Auswertung des stationären Zustandes sowie der Untersuchung des dynamischen Verhaltens, beispielsweise bei Lastwechseln.



5.1 Numerik von DAE- und PDAE-Systemen

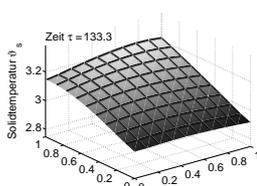
Um große und komplexe Systeme, bestehend aus gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen, zu lösen, nutzt man im Allgemeinen Näherungsverfahren, die das unendlichdimensionale Problem zur Bestimmung von Lösungsfunktionen in ein endlichdimensionales Problem zur Berechnung von diskreten Funktionen transformieren. Dabei approximieren diese numerischen Verfahren die gesuchte Lösung durch Näherungswerte auf einer endlichen Anzahl von Gitterpunkten. Solche Diskretisierungsverfahren sind fast universell auf gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen, aber auch auf Systeme von Differentialgleichungen und insbesondere auf Systeme von differential-algebraischen Gleichungen anwendbar.

Daher kann zur Vertiefung neben der klassischen Literatur zu partiellen Differentialgleichungen auch auf Standardwerke zur Numerischen Mathematik (vgl. Stoer und Bulirsch (1990), Deuffhard und Bornemann (1994)) bzw. zur Numerik von gewöhnlichen Differentialgleichungen (vgl. Strehmel und Weiner (1995), Hairer, Nørsett und Wanner (1993) und Hairer und Wanner (1996)) verwiesen werden. Insbesondere sei jedoch Literatur zur Numerik partieller Differentialgleichungen, z.B. Strauss (1995) oder Knabner und Angermann (2000), empfohlen, die eine umfangreiche Übersicht mit Schwerpunkt auf die Finiten-Elemente- und die Finiten-Differenzen-Verfahren geben.

5.1.1 Semidiskretisierung von PDAE-Systemen

Im Folgenden wird als Diskretisierungsverfahren für die partiellen differential-algebraischen Gleichungen die Linienmethode – ein Semidiskretisierungsverfahren – genutzt, bei der nur ein Teil der unabhängigen Variablen diskretisiert wird. Da man bei zeitabhängigen Problemen die Orts- und Zeitdiskretisierung oft unabhängig voneinander betrachtet, unterscheidet man die vertikale Linienmethode, bei der durch Semidiskretisierung bezüglich der Ortsvariablen aus dem Anfangs-Randwertproblem von partiellen Differentialgleichungen ein Anfangswertproblem von gewöhnlichen Differentialgleichungen entsteht (siehe Abbildung 5.1), und die horizontale Linienmethode (Rothe-Methode, vgl. Großmann und Roos (2005)), bei der durch Diskretisierung der Zeit das Ausgangsproblem durch eine Folge von elliptischen Randwertproblemen ersetzt wird (vgl. Schiesser (1991)).

Die partiellen Ortsableitungen werden dabei mit klassischen Diskretisierungsmethoden approximiert. Im Allgemeinen werden dazu Finite-Elemente-Verfahren (FEM, vgl. Braess (2003), Schwarz (1991) oder Goering, Roos und Tobiska (1993)), die den Definitionsbereich der PDE in Polygone zerlegen und die Lösung durch auf den



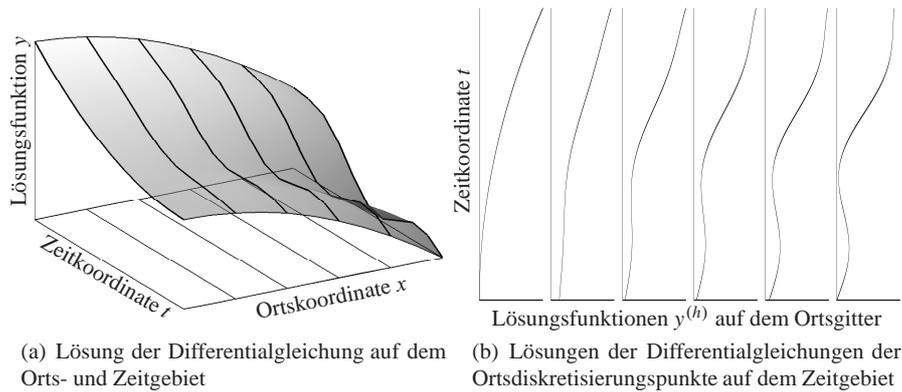


Abbildung 5.1: Vertikale Linienmethode in örtlich 1D

Polygonen definierte Funktionen approximieren, oder Finite-Differenzen-Verfahren (FDM), die die Differentialquotienten in den Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten ersetzen, genutzt. Wir beschränken uns im Folgenden auf die vertikale Linienmethode und die Diskretisierung durch Finite-Differenzen-Verfahren.

5.1.1.1 Finite-Differenzen-Verfahren

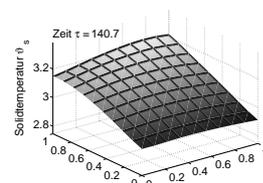
Die Finite-Differenzen-Methode ist das einfachste numerische Verfahren, um sowohl gewöhnliche als auch partielle Differentialgleichungen zu diskretisieren. Die Idee ist, die Ableitungen in den Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten zu ersetzen und diese Quotienten nur an ausgewählten Punkten, den sogenannten Stützstellen oder Gitterpunkten, auszuwerten¹. Der folgende Abschnitt stellt einige ausgewählte Approximationsmöglichkeiten für partielle Ableitungen vor. Für eine Vertiefung sei auf Thomas (1995) und Mitchell und Griffiths (1980) verwiesen.

Sei nun im Folgenden $y : X_1 \times \dots \times X_n \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m$ eine hinreichend glatte Funktion mit $X_i \subset \mathbb{R}$ für alle $i = 1, \dots, n$. Wir betrachten das PDAE-Systeme der Form

$$A(y, x, t) \frac{\partial y}{\partial t} \sum_{|\alpha| \leq k} A_\alpha(y, x, t) D_x^\alpha y = f(y, x, t). \tag{5.1}$$

Dabei bezeichnet α einen Multiindex und $D_x^\alpha y$ alle Ortsableitungen der Ordnung $k =$

¹Auch die Finite-Elemente-Methode lässt sich in gewissen Fällen als Finite-Differenzen-Verfahren interpretieren (vgl. Braess (2003), Schwarz (1991) oder Goering, Roos und Tobiska (1993)).



$\alpha_1 + \dots + \alpha_n$. Weiterhin sind Anfangsbedingungen des Typs

$$A(y, x, t) (y(x, t_0) - y_0(x)) = 0 \quad (5.2)$$

und Dirichlet-, Neumann- sowie Robin-Randbedingungen der Form

$$y|_{X_D} = q_D(x), \quad \frac{\partial y}{\partial \vec{n}} \Big|_{X_N} = q_N(x), \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial y}{\partial \vec{n}} + y \right) \Big|_{X_R} = q_R(x) \quad (5.3)$$

mit der Anfangswertfunktion $y_0 : X_1 \times \dots \times X_n \rightarrow \mathbb{R}^m$ sowie den Randwertfunktionen $q_D : X_D \rightarrow \mathbb{R}^m$, $q_N : X_N \rightarrow \mathbb{R}^m$ und $q_R : X_R \rightarrow \mathbb{R}^m$ für $X_D, X_N, X_R \subset \overline{X_1 \times \dots \times X_n}$ gegeben.

Zunächst wird ein Gitter

$$X^{(h)} := \{x_1^{(0)}, \dots, x_1^{(N_1)}\} \times \dots \times \{x_n^{(0)}, \dots, x_n^{(N_n)}\} \quad (5.4)$$

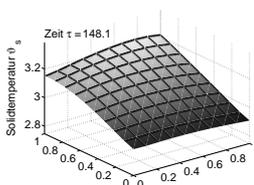
auf das Ortsgebiet $X_1 \times \dots \times X_n$ mit $x_i^{(j)} \in X_i$ gelegt für alle Gitterlinien $j = 0, \dots, N_i$ und alle Ortsindizes $i = 1, \dots, n$. Zur Vereinfachung wählen wir das Gitter je Koordinatenrichtung äquidistant. Dadurch ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Punkten auf der x_i -Koordinate konstant und es gilt: $x_i^{(j+1)} = x_i^{(j)} + h_i$ für $i = 1, \dots, n$ und $j = 0, \dots, N_i - 1$.

Anschließend werden die partiellen Ableitungen der Lösungsfunktion y , ausgewertet in jedem Gitterpunkt, durch einen entsprechenden Differenzenquotienten ersetzt, der für die Approximation auf Werte von y in benachbarten Gitterpunkten zurückgreift. Wenn y eine C^2 -Funktion ist, erhält man solche Differenzenoperatoren beispielweise mithilfe der Taylorentwicklungen zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} y|_{x^{(j_1, \dots, j_i+1, \dots, j_n)}} &= y|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} + h_i \frac{\partial y}{\partial x_i} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} + \frac{1}{2} h_i^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x_i^2} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \\ &\quad + \mathcal{O}(h_i^3) \quad \text{für } j_i \in \{0, \dots, N_i - 1\}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} y|_{x^{(j_1, \dots, j_i-1, \dots, j_n)}} &= y|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} - h_i \frac{\partial y}{\partial x_i} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} + \frac{1}{2} h_i^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x_i^2} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \\ &\quad + \mathcal{O}(h_i^3) \quad \text{für } j_i \in \{1, \dots, N_i\}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

mit $x^{(j_1, \dots, j_n)} := (x_1^{(j_1)}, \dots, x_n^{(j_n)})$ für alle $i \in \{1, \dots, n\}$. Daraus lassen sich folgende einfache Approximationen ableiten (siehe Abbildung 5.2):



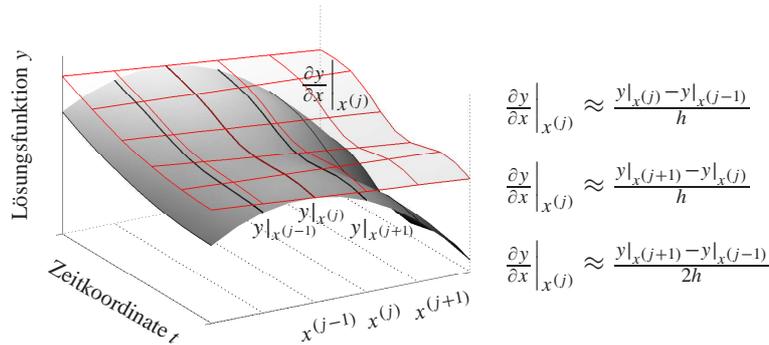


Abbildung 5.2: Differenzenquotienten erster bzw. zweiter Ordnung in örtlich 1D

Definition 5.1 (Rückwärts-, Vorwärts- und zentraler Differenzenquotient)

Die Näherungen der partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \approx \frac{y|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} - y|_{x^{(j_1, \dots, j_i-1, \dots, j_n)}}}{h_i} \quad \text{für } j_i \in \{1, \dots, N_i\},$$
(5.7)

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \approx \frac{y|_{x^{(j_1, \dots, j_i+1, \dots, j_n)}} - y|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}}}{h_i} \quad \text{für } j_i \in \{0, \dots, N_i - 1\},$$
(5.8)

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \approx \frac{y|_{x^{(j_1, \dots, j_i+1, \dots, j_n)}} - y|_{x^{(j_1, \dots, j_i-1, \dots, j_n)}}}{2h_i} \quad \text{für } j_i \in \{1, \dots, N_i - 1\},$$
(5.9)

für alle $i \in \{1, \dots, n\}$ heißen Rückwärts- (5.7) und Vorwärts-Differenzenquotienten (5.8) mit der Fehlerordnung $\mathcal{O}(h_i)$ bzw. zentraler Differenzenquotient (5.9) mit der Fehlerordnung $\mathcal{O}(h_i^2)$.

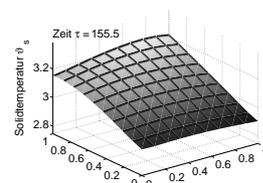
Ähnlich zur Definition des zentralen Differenzenquotienten (5.9) liefert die Summation der Taylorapproximationen zweiter Ordnung (5.5) sowie (5.6) und die Vernachlässigung der \mathcal{O} -Terme eine Differenzenapproximation für die zweite Ableitung:

Definition 5.2 (Zentraler zweiter Differenzenquotient)

Die Näherung der zweiten partiellen Ableitung

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x_i^2} \Big|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} \approx \frac{y|_{x^{(j_1, \dots, j_i+1, \dots, j_n)}} - 2y|_{x^{(j_1, \dots, j_i, \dots, j_n)}} + y|_{x^{(j_1, \dots, j_i-1, \dots, j_n)}}}{h_i^2}$$
(5.10)

für alle $j_i \in \{1, \dots, N_i - 1\}$ mit $i \in \{1, \dots, n\}$ heißt zentraler zweiter Differenzen-



quotient und ist von der Fehlerordnung $\mathcal{O}(h_i^2)$.

Alle aufgeführten Approximationen sind 3-Punkt-Differenzenapproximationen, die die erste bzw. zweite Ableitung mit der Genauigkeit $\mathcal{O}(h_i)$ bzw. $\mathcal{O}(h_i^2)$ approximieren. Eine höhere Genauigkeit erhält man durch Taylorapproximationen höherer Ordnung unter Benutzung von mehr als drei Punkten. So lässt sich beispielsweise die erste Ableitung mithilfe der Taylorapproximation vierter Ordnung durch eine 5-Punkt-Differenzenapproximation mit einer Genauigkeit von $\mathcal{O}(h_i^4)$ annähern. In gleicher Weise lassen sich auch höhere Ableitungen als zweiter Ordnung darstellen, indem ebenfalls Taylorapproximationen höherer Ordnung genutzt werden. Außerdem können mithilfe der mehrdimensionalen Taylorapproximation auch gemischte Ableitungen wie beispielsweise $\frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_k}$ approximiert werden, die im weiteren Verlauf allerdings nicht benötigt werden.

Da für das PDAE-System (5.1) zusätzlichen die Randbedingungen (5.3) vorgegeben sind, müssen Gitterpunkte, die auf dem Rand¹ des Definitionsgebietes liegen, gesondert behandelt werden. Der einfachste Fall sind Dirichlet-Randbedingungen, bei denen die vorgegebenen Funktionen direkt an den Randgitterpunkten ausgewertet werden,

$$y|_{x^{(j_1, \dots, j_n)}} = q_D|_{x^{(j_1, \dots, j_n)}}, \quad \text{für alle } x^{(j_1, \dots, j_n)} \in X_D, \quad (5.11)$$

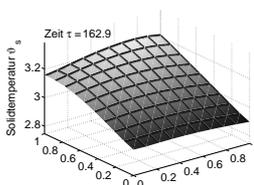
und so für die numerische Rechnung direkt übernommen werden können.

Neumann-Randbedingungen sind etwas aufwändiger zu handhaben. Die einfachste Möglichkeit ist, die Normalenableitung durch den Vorwärts- bzw. Rückwärts-Differenzenquotienten² zu approximieren. Ist das örtliche Definitionsgebiet beispielsweise ein Quader, so lassen sich die Neumann-Randbedingungen durch

$$\frac{y|_{x^{(j_1, \dots, j_i=1, \dots, j_n)}} - y|_{x^{(j_1, \dots, j_i=0, \dots, j_n)}}}{h_i} = q_N|_{x^{(j_1, \dots, j_i=0, \dots, j_n)}} \quad (5.12)$$

¹Bei Rändern von Definitionsgebieten der Differentialgleichungen, die nicht mit den Gitterlinien zusammenfallen, müssen neben den auf dem Rand liegenden Gitterpunkten auch randnahe innere Punkte als Randpunkte behandelt werden (vgl. Schwarz (1991) S. 438ff.).

²Will man die daraus resultierende niedrige Fehlerordnung $\mathcal{O}(h_i)$ vermeiden und durch $\mathcal{O}(h_i^2)$ ersetzen, müssen zusätzlichen Stützstellen eingeführt werden, sodass der zentrale Differenzenquotient für die Approximation angewandt werden kann. In diesem Fall wird der Wert für den Randpunkt mit den Differenzenoperatoren für die inneren Gitterpunkte und mithilfe der zusätzlichen Stützstellen ausgewertet und anschließend werden die Werte an den zusätzlichen Stützstellen berechnet (vgl. Strauss (1995), S. 213).



bzw.

$$\frac{y|_x(j_1, \dots, j_i=N_i, \dots, j_n) - y|_x(j_1, \dots, j_i=N_i-1, \dots, j_n)}{h_i} = q_N|_x(j_1, \dots, j_i=N_i, \dots, j_n) \quad (5.13)$$

für $i \in \{1, \dots, n\}$ approximieren.

Robin-Randbedingungen ergeben sich aus der Kombination von Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen, zum Beispiel:

$$\frac{y|_x(j_1, \dots, j_i=1, \dots, j_n) - y|_x(j_1, \dots, j_i=0, \dots, j_n)}{h_i} + y|_x(j_1, \dots, j_i=0, \dots, j_n) = q_R|_x(j_1, \dots, j_i=0, \dots, j_n) \quad (5.14)$$

bzw.

$$\frac{y|_x(j_1, \dots, j_i=N_i, \dots, j_n) - y|_x(j_1, \dots, j_i=N_i-1, \dots, j_n)}{h_i} + y|_x(j_1, \dots, j_i=N_i-1, \dots, j_n) = q_R|_x(j_1, \dots, j_i=N_i-1, \dots, j_n) \quad (5.15)$$

Die Anfangsbedingungen (5.2) werden analog zu Dirichlet-Randbedingungen behandelt

$$A(y, x, t)|_x(j_1, \dots, j_n) (y(x, t_0) - y_0(x))|_x(j_1, \dots, j_n) = 0, \quad (5.16)$$

für alle $j_i \in \{0, \dots, N_i\}$ mit $j \in \{1, \dots, n\}$, d.h. sie werden direkt an den Gitterpunkten ausgewertet.

Kompakter lässt sich der Differenzenoperator in Form einer Matrix darstellen. Dazu definiert man zunächst

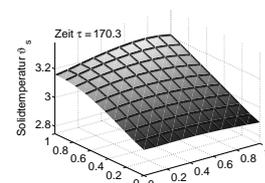
$$y^{(j_1, \dots, j_n)} = y|_x(j_1, \dots, j_n) \quad (5.17)$$

und führt anschließend einen Vektor

$$y_i^{(h)} := \left(y_i^{(1, \dots, 1)}, \dots, y_i^{(N_1, \dots, N_n)} \right)^T, \quad (5.18)$$

ein, dessen Elemente $y_i^{(h)} : [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^{N_1 \dots N_n}$ für $i = 1, \dots, m$ die an allen Gitterpunkten von $X^{(h)}$ ausgewertete Lösung y des PDAE-Systems ist. Dann lässt sich die Ortsableitung $D_x^\alpha y_i$ einer Komponente y_i von y approximieren durch

$$D_x^\alpha y_i \approx A_\alpha^{\text{FD}} y_i^{(h)}. \quad (5.19)$$



Die Einträge der konstanten $(N_1 \cdot \dots \cdot N_n) \times (N_1 \cdot \dots \cdot N_n)$ -dimensionalen Matrix¹ A_α^{FD} werden durch das spezielle Differenzenschema (beispielsweise (5.7), (5.8), (5.9) oder (5.10)) und die Approximation der Randbedingungen (beispielsweise (5.11), (5.12) oder (5.14)) festgelegt. Die Zeile der Matrix bestimmt dabei, an welchem Punkt aus $X(h)$ die Approximation der Ableitung bestimmt wird, während die Spalte angibt, welche Elemente aus $y_i^{(h)}$ zur Approximation genutzt werden. Beispielsweise enthält jede Zeile bei einem 3-Punkt-Differenzenapproximationen drei Einträge, da die Approximation der Ableitung in einem Punkt nur vom Lösungsvektor an diesem Gitterpunkt selbst und seinen zwei Nachbarpunkten abhängt.

Als Beispiel sei eine Approximation der Ableitung erster Ordnung nach x_i mithilfe des zentralen Differenzenquotienten für alle inneren Punkte $x^{(j_1, \dots, j_n)}$ mit $j_i \in \{1, \dots, N_i - 1\}$ und $i = 1, \dots, n$ und dem Vorwärts- bzw. Rückwärts-Differenzenquotienten auf dem Rand für $x^{(j_1, \dots, j_n)}$ mit $j_i \in \{0, N_i\}$ und $i = 1, \dots, n$ gegeben. Damit lautet die Matrix:

$$A_{0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0}^{\text{FD}} := 2h \begin{pmatrix} B & & \\ & \ddots & \\ & & B \end{pmatrix} \quad \text{mit } B := \begin{pmatrix} 2 & 2 & & \\ 1 & 2 & 1 & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 & 2 & 1 \\ & & & & 2 & 2 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

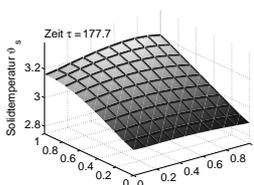
5.1.1.2 Semidiskretes DAE-System

Zusammenfassend erhält man nach der Approximation der partiellen Ortsableitungen mithilfe finiter Differenzen, dem Einsetzen dieser Approximationen in das PDAE-System (5.1) und dem Aufstellen der diskretisierten Randbedingungen für jeden Gitterpunkt aus $G^{(h)}$ eine semidiskrete, zeitabhängige Gleichung, die durch die finiten Differenzen auch von benachbarten Gitterpunkten abhängt. Dadurch entsteht ein gekoppeltes System von differential-algebraischen Gleichungen der Dimension² $m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n$, wobei entartete Differentialgleichungen des PDAE-Systems (5.1) ohne Zeitableitung nun durch algebraische Gleichungen approximiert werden.

Zur Darstellung des semidiskreten DAE-Systems sei ein neuer Lösungsvektor $\tilde{y}^{(h)} : [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^{m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n}$ eingeführt, der im Gegensatz zur exakten Lösung $y^{(h)} :$

¹Die Matrix A_α^{FD} kann auch von i abhängen, wenn die einzelnen Lösungskomponenten von y unterschiedlich behandelt werden sollen.

²Die Zahl m gibt die Anzahl der Komponenten der Lösung y an, wobei für jede Komponente eine Approximation auf $N_1 \cdot \dots \cdot N_n$ Gitterpunkten berechnet werden soll.



$[t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^{m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n}$ auf dem Gitter $X^{(h)}$ mit

$$y^{(h)} := \left(y_1^{(1, \dots, 1)}, \dots, y_m^{(1, \dots, 1)}, \dots, y_1^{(N_1, \dots, N_n)}, \dots, y_m^{(N_1, \dots, N_n)} \right)^T \quad (5.21)$$

eine Approximation dieser Gitterfunktion darstellt.

Mit den folgenden Definitionen der Gitterfunktionen

$$A^{(j_1, \dots, j_n)} := A(y^{(h)}, x^{(j_1, \dots, j_n)}, t), \quad (5.22)$$

$$A_\alpha^{(j_1, \dots, j_n)} := A_\alpha(y^{(h)}, x^{(j_1, \dots, j_n)}, t), \quad (5.23)$$

$$f^{(j_1, \dots, j_n)} := f(y^{(h)}, x^{(j_1, \dots, j_n)}, t), \quad (5.24)$$

wobei $j_i \in \{1, \dots, N_i\}$ und $i \in \{1, \dots, n\}$ ist, stellt die $(m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n) \times (m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n)$ -dimensionale Funktionalmatrix $A^{(h)}(\tilde{y}^{(h)}, t)$,

$$A^{(h)} := \text{diag} \left(A^{(1, \dots, 1)}, \dots, A^{(N_1, \dots, N_n)} \right), \quad (5.25)$$

die semidiskretisierte Matrix A auf dem Gitter $X^{(h)}$ dar. Analog beschreibt die Funktion $f^{(h)}(\tilde{y}^{(h)}, t) : X^{(h)} \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^{m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n}$ mit

$$f^{(h)} = \left(f(y^{(1, \dots, 1)}, t)^T, \dots, f(y^{(N_1, \dots, N_n)}, t)^T \right)^T \quad (5.26)$$

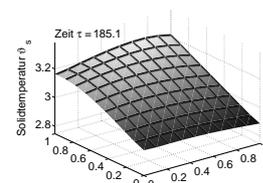
die semidiskretisierte rechte Seite f des PDAE-Systems (5.1) auf $X^{(h)}$.

Mithilfe dieser Gitterfunktionen lässt sich nun das semidiskrete DAE-System des PDAE-Systems (5.1) schreiben als

$$A^{(h)} \dot{\tilde{y}}^{(h)} + \sum_{|\alpha| \leq k} A_\alpha^{(h)} \tilde{y}^{(h)} = f^{(h)}. \quad (5.27)$$

Dabei beschreibt die $(m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n) \times (m \cdot N_1 \cdot \dots \cdot N_n)$ -dimensionale Funktionalmatrix $A_\alpha^{(h)}$ die Approximation der Ortsableitungen $A_\alpha \frac{\partial^{|\alpha|} y}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}}$ mit dem Multiindex $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$.

Gemäß der gewählten Finite-Differenzen-Methode wird dazu für jede dieser Ableitungen von y_1, \dots, y_m ein Finite-Differenzen-Schema in Form einer Matrix aufgestellt. Seien also $A_{\alpha, y_1}^{\text{FD}}, \dots, A_{\alpha, y_m}^{\text{FD}}$ die Approximationen der Ortsableitungen für jede Kom-



ponente y_i von y . Dann kann $A_\alpha^{(h)}$ definiert werden als¹

$$A_\alpha^{(h)} := \begin{pmatrix} A_\alpha^{(1,\dots,1)} & \dots & A_\alpha^{(N_1,\dots,N_n)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_\alpha^{(1,\dots,1)} & \dots & A_\alpha^{(N_1,\dots,N_n)} \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} (A_{\alpha,y_1}^{\text{FD}})^T e_1 & \dots & (A_{\alpha,y_m}^{\text{FD}})^T e_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (A_{\alpha,y_1}^{\text{FD}})^T e_{(N_1 \dots N_n)} & \dots & (A_{\alpha,y_m}^{\text{FD}})^T e_{(N_1 \dots N_n)} \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

mit den Einheitsvektoren e_i , $i = 1, \dots, N_1 \cdot \dots \cdot N_n$, und der komponentenweisen Matrixmultiplikation „ \circ “.

Mit der Definition

$$\hat{f}^{(h)} := f^{(h)} - \sum_{|\alpha| \leq k} A_\alpha^{(h)} \tilde{y}^{(h)} = f^{(h)} \quad (5.29)$$

lässt sich das semidiskrete DAE-System (5.27) in noch allgemeinerer Form

$$A^{(h)} \dot{\tilde{y}}^{(h)} = \hat{f}^{(h)} \quad (5.30)$$

schreiben. Zusammen mit den semidiskreten Anfangsbedingungen

$$A^{(h)} (\tilde{y}^{(h)}(t_0) - \tilde{y}_0^{(h)}) = 0 \quad (5.31)$$

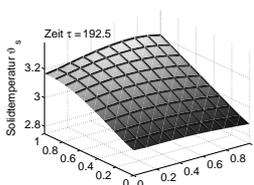
mit

$$\tilde{y}_0^{(h)} := (y_1^{(1,\dots,1)}(t_0), \dots, y_m^{(N_1,\dots,N_n)}(t_0))^T \quad (5.32)$$

bildet das DAE-System (5.30) ein Anfangswertproblem.

Dieses DAE-System ist im Allgemeinen steif im Sinne von Strehmel und Weiner (1995), wobei der Grad der Steifigkeit von der Feinheit des Gitters abhängt (vgl. Schiesser (1991), S. 214).

¹Die Einträge der zweiten Matrix werden mit den Einheitsvektoren multipliziert, um eine Umordnung der Matrixeinträge innerhalb der Matrix zu erzielen, da $[A_{\alpha,y_1}^{\text{FD}} \dots A_{\alpha,y_m}^{\text{FD}}]$ im Gegensatz zu $[A_\alpha^{(1,\dots,1)} \dots A_\alpha^{(N_1,\dots,N_n)}]$ erst nach den Gitterpunkten $x^{(1,\dots,1)}, \dots, x^{(N_1,\dots,N_n)}$ und dann nach den Gleichungen des PDAE-Systems $1, \dots, m$ geordnet ist.



5.1.1.3 Konsistenz und Konvergenz

Die berechneten Funktionswerte in den Gitterpunkten stellen nur Näherungen für die exakten Werte der Lösung dar. Um die Güte der Lösung und des Verfahrens abzuschätzen, wird zunächst der lokale (Orts-)Diskretisierungsfehler eingeführt¹:

Definition 5.3 (Lokaler Ortsdiskretisierungsfehler)

Sei $y^{(h)}$ der Vektor der auf das Gitter eingeschränkten exakten Lösung des PDAE-Systems (5.1) sowie $A^{(h)}$ die Funktionalmatrix und $\hat{f}^{(h)}$ die rechte Seite des semidiskreten DAE-Systems (5.30). Dann heißt

$$d^{(h)}(t) := A^{(h)}(y^{(h)}, t) \dot{y}^{(h)} - \hat{f}^{(h)}(y^{(h)}, t) \quad (5.33)$$

lokaler Ortsdiskretisierungsfehler.

Der lokale Ortsdiskretisierungsfehler wird also bestimmt, indem die exakte Lösung in die diskretisierten Gleichungen eingesetzt wird. Er entsteht durch die Verwendung von Differenzenquotienten statt der exakten Ableitungen und ist somit vom gewählten Differenzenverfahren und den Schrittweiten h_i abhängig. Mithilfe des lokalen Ortsdiskretisierungsfehlers und einer diskreten \mathcal{L}_2 -Norm²

$$\|y^{(h)}\|_{\mathcal{L}_2^{(h)}} := \sqrt{\sum_{i=1}^n h_i y^{(h)T} y^{(h)}} \quad (5.34)$$

lässt sich im Anschluss die Konsistenz der Semidiskretisierung definieren:

Definition 5.4 (Konsistenzordnung)

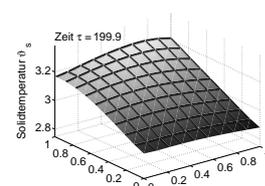
Die Semidiskretisierung heißt konsistent von der Ordnung (p_1, \dots, p_n) , wenn mit der diskreten \mathcal{L}_2 -Norm gilt:

$$\max_{t \in [t_0, t_f]} \|d^{(h)}(t)\|_{\mathcal{L}_2^{(h)}} = \sum_{i=1}^n \mathcal{O}(h_i^{p_i}) \quad \text{für } h \rightarrow 0. \quad (5.35)$$

Die Konsistenzordnung lässt sich für spezielle Ortsdiskretisierungen mithilfe der Taylorapproximation leicht zeigen (vgl. Debrabant und Strehmel (2005), S. 28f) und hängt direkt von der Fehlerordnung der verwendeten Finiten Differenzen ab. Die Konsistenz

¹Die Definitionen zu den Diskretisierungsfehlern, der Konsistenz und der Konvergenz sind Verallgemeinerungen der Definitionen aus Eichler-Liebenow (1999) und Debrabant (2004).

²Für stetige $y \in \mathcal{L}_2(\bar{X})$ gilt insbesondere $\|y^{(h)}(t)\|_{\mathcal{L}_2^{(h)}} \rightarrow \|y(x, t)\|_{\mathcal{L}_2}$ für $h \rightarrow 0$ (vgl. Eichler-Liebenow (1999), S. 7).



ist eine Mindestanforderung an die Semidiskretisierung. Weit wichtiger sind jedoch Aussagen über die globalen Eigenschaften der Lösung. Dazu die folgenden Definition:

Definition 5.5 (Globaler Ortsdiskretisierungsfehler)

Sei $y^{(h)}$ die Gitterfunktion der exakten Lösung des PDAE-Systems (5.1) und $\tilde{y}^{(h)}(t)$ die Lösung des DAE-Systems (5.30) mit konsistenten Anfangswerten, dann heißt

$$\eta^{(h)}(t) := y^{(h)}(t) - \tilde{y}^{(h)}(t) \quad (5.36)$$

globaler Ortsdiskretisierungsfehler.

Der globale Diskretisierungsfehler bestimmt somit, wie weit die berechnete Lösung von der exakten Lösung abweicht. Damit lässt sich die Konvergenz einer Semidiskretisierung definieren:

Definition 5.6 (Konvergenzordnung)

Die Semidiskretisierung heißt konvergent der Ordnung (p_1, \dots, p_n) , wenn gilt:

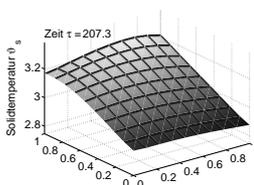
$$\max_{t \in [t_0, t_f]} \|\eta^{(h)}(t)\|_{\mathcal{L}_2^{(h)}} = \sum_{i=1}^n \mathcal{O}(h_i^{p_i}) \quad \text{für } h \rightarrow 0. \quad (5.37)$$

Ist eine Semidiskretisierung konvergent, so verkleinert sich der Fehler der Approximation der Lösung mit der Verfeinerung der Schrittweite.

Während sich die Konsistenz der Semidiskretisierung mittels Finiter Differenzen leicht prüfen lässt, gibt es für die Konsistenz kein einfach abzuschätzendes Kriterium. Beispielsweise zeigte Debrabant (2004), dass die Konvergenzordnung für spezielle lineare PDAE-Systeme von den Anfangsbedingungen und bestimmten Verfahrensmatrizen abhängt. Diese Verfahrensmatrizen setzen die sich aus den Matrizen des DAE-Systems (5.30) und der Finiten-Differenzen-Approximation zusammen und müssen in einer geeigneten Norm nach oben beschränkt sein, um die Konvergenz der Semidiskretisierung zu garantieren.

Bemerkung 5.1

Die zur Semidiskretisierung genutzten Finite-Differenzen-Methoden eignen sich auch zur Voll-Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen. Dabei werden Orts- und Zeitvariablen diskretisiert, indem man ein Gitter auf ganz $X_1 \times \dots \times X_n \times [t_0, t_f]$ definiert und alle partiellen Orts- und Zeitableitungen in den Differentialgleichungen durch finiten Differenzen ersetzt. Mithilfe einer geeigneten Approximation der Anfangs- und Randbedingungen erhält man auf diese Weise ein großes Gleichungssystem, dessen Lösung die Lösung des PDE-Systems approximiert. Dazu wurden Diffe-



renzenschemata entwickelt, die gezielt für parabolische, hyperbolische, elliptische und insbesondere Erhaltungsgleichungen konstruiert wurden und spezielle Konsistenz-, Stabilitäts- und Konvergenzeigenschaften besitzen (vgl. Thomas (1995) oder Mitchell und Griffiths (1980)). Wir nutzen jedoch den Weg über die Semidiskretisierung, approximieren das PDAE-System durch ein DAE-System und können auf diese Weise auf Standardalgorithmen zur Lösung von ODE- und DAE-Systemen zurückgreifen.

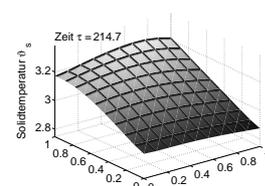
5.1.2 Diskretisierung von DAE-Systemen

Zur numerischen Behandlung von gewöhnlichen Differentialgleichungen existiert eine große Bandbreite an Verfahren. Während für Randwertaufgaben die bereits erwähnten Finiten Elemente, aber auch Finite Differenzen oder Schießverfahren genutzt werden, liegt der Schwerpunkt bei der Lösung von Anfangswertaufgaben bei den Einschritt- oder Mehrschrittverfahren, bei denen die Berechnung des nächsten Schrittes von einem oder mehreren zuvor berechneten Werten abhängt. Wir werden uns mit einer speziellen Verfahrensklasse der Einschrittmethode, den Runge-Kutta-Verfahren, beschäftigen, bei denen zur Berechnung des nächsten Schrittes Funktionswerte an einem oder mehreren Zwischenpunkten einbezogen werden und die sich speziell auch an steife Differentialgleichungen und differential-algebraische Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen anpassen lassen.

Eine Einführung in die numerischen Lösungsmöglichkeiten von ODEs und DAEs liefern die Standardwerke zur Numerischen Mathematik von Stoer und Bulirsch (1990) und Deuffhard und Bornemann (1994). Einen umfassenderen Überblick über die Theorie und die Algorithmen der wesentlichen Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen bietet beispielsweise Strehmel und Weiner (1995). In Hairer, Nørsett und Wanner (1993) und Hairer und Wanner (1996) werden neben der klassischen Theorie insbesondere die Einschritt- und Mehrschrittverfahren und speziell auch Runge-Kutta-Verfahren zur Lösung von nicht-steifen und steifen, gewöhnlichen Differentialgleichungen behandelt.

5.1.2.1 Runge-Kutta-Verfahren

Das klassische Runge-Kutta-Verfahren ersetzt wie auch die Differenzenverfahren die Differentialquotienten der Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten. Die dabei auftretenden Fehler werden durch geeignete Kombinationen verschiedener Differenzquotienten teilweise wieder kompensiert.



Sei also im Folgenden ein Anfangswertproblem der Form

$$\dot{y} = f(y, t) \quad (5.38)$$

mit hinreichend glatten Funktionen $y : [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m$ und $f : \mathbb{R}^m \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m$ sowie den Anfangsbedingungen

$$y(t_0) = y_0 \quad (5.39)$$

gegeben. Analog zur Ortsdiskretisierung definieren wir nun ein Gitter auf $[t_0, t_f]$ auf dem die Lösungsfunktion y approximiert werden soll,

$$\{t^{(i)} : i = 0, \dots, N \text{ mit } t_0 = t^{(0)} < \dots < t^{(N)} = t_f\}, \quad (5.40)$$

wobei N die Anzahl der Gitterpunkte bezeichnet und $h_i = t^{(i+1)} - t^{(i)}$ den Abstand zwischen zwei benachbarten Punkten definiert.

Wir betrachten nun die Integraldarstellung des ODE-Systems

$$y(t^{(i+1)}) = y(t^{(i)}) + \int_{t^{(i)}}^{t^{(i+1)}} f(y(\tau), \tau) d\tau \quad (5.41)$$

für alle $i = 0, \dots, N - 1$. Da das Integral im Allgemeinen nicht analytisch lösbar ist, soll die Funktion f durch eine leichter integrierbare Funktion ersetzt werden.

Beispiel 5.1 (Euler-Verfahren)

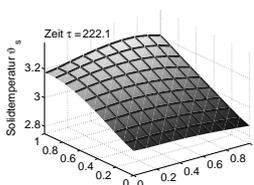
Im einfachsten Fall wird f durch den Funktionswert am linken Randpunkt des Integrationsintervalls $f(y(t^{(i)}), t^{(i)})$ approximiert. Dies wird das Euler-Vorwärtsverfahren genannt.

Im allgemeineren Fall wird das Intervall $[t^{(i)}, t^{(i+1)}]$ nochmals in mehrere Gitterpunkte zerlegt. Durch die Funktionswerte von f , ausgewertet an den neuen Gitterpunkten, legt man ein Interpolationspolynom als Approximation von f . Aus dieser Vorgehensweise erhält man die Klasse der Runge-Kutta-Verfahren. Sei dazu das Intervall $[t^{(i)}, t^{(i+1)}]$ für alle $i = 0, \dots, N - 1$ zerlegt in

$$\{t^{(i,j)} : t^{(i,j)} = t^{(i)} + h_i \sigma_j \text{ mit } 0 \leq \sigma_j \leq 1, j = 1, \dots, s\}, \quad (5.42)$$

mit gewählten Konstanten σ_j .

Legt man anschließend durch diese Punkte ein Lagrange-Interpolationspolynom und



setzt dieses in die Integraldarstellung ein, erhält man die Approximation

$$y(t^{(i+1)}) \approx y(t^{(i)}) + \int_{t^{(i)}}^{t^{(i+1)}} \sum_{j=1}^s f(y(t^{(i,j)}), t^{(i,j)}) \prod_{l \neq j} \frac{\tau - y(t^{(i,l)})}{y(t^{(i,j)}) - y(t^{(i,l)})} d\tau, \quad (5.43)$$

woraus nach Vereinfachung und der geeigneter Wahl der Konstanten β_j

$$y(t^{(i+1)}) \approx y(t^{(i)}) + h_i \sum_{j=1}^s \beta_j f(y(t^{(i,j)}), t^{(i,j)}) \quad (5.44)$$

folgt. Auf ähnliche Weise können in Gleichung (5.43) auch die Funktionswerte an den zusätzlichen Stützstellen $t^{(i,j)}$ berechnet werden,

$$y(t^{(i,j)}) \approx y(t^{(i)}) + h_i \sum_{l=1}^s \gamma_{j,l} f(y(t^{(i,l)}), t^{(i,l)}), \quad (5.45)$$

mit ebenfalls entsprechend zu wählenden Konstanten $\gamma_{j,l}$. Damit lässt sich zur Berechnung der Näherung der Lösung $\tilde{y}^{(j)} \approx y(t^{(j)})$ die Klasse der Runge-Kutta-Verfahren wie folgt definieren:

Definition 5.7 (Runge-Kutta-Verfahren)

Sei $\tilde{y}^{(h)}$ eine gesuchte Funktion auf dem Gitter $\{t^{(i)} : i = 0, \dots, N\}$ mit der Schrittweite $h_i = t^{(i+1)} - t^{(i)}$. Dann nennt man die Gleichungen

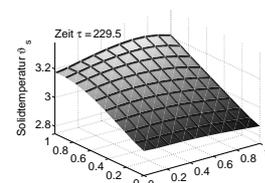
$$\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)}) = \tilde{y}^{(h)}(t^{(i)}) + h_i \sum_{j=1}^s \beta_j k_{i,j} \quad (5.46)$$

mit den Koeffizienten

$$k_{i,j} = f \left(\tilde{y}^{(h)}(t^{(i)}) + h_i \sum_{l=1}^s \gamma_{j,l} k_{i,l}, t^{(i)} + h_i \sigma_j \right) \quad (5.47)$$

ein s -stufiges Runge-Kutta-Verfahren. Der konstante Gewichtungsvektor β_j , die konstante Verfahrensmatrix $\Gamma := (\gamma_{j,l})_{j,l=1,\dots,s}$ und der konstante Knotenvektor σ_j charakterisieren ein spezielles Runge-Kutta-Verfahren.

Die Runge-Kutta-Verfahren liefern also eine Berechnungsvorschrift zu Approximation der Lösung des Anfangswertproblems in jedem Gitterpunkt des zugrundeliegenden Zeitintervalls. Je nach Wahl der Verfahrensmatrix lässt sich das Verfahren weiter klas-



sifizieren:

Definition 5.8 (Explizite und implizite Runge-Kutta-Verfahren)

Gilt $\gamma_{j,l} = 0$ für alle $j \leq l$, so ist das Verfahren explizit und alle Gleichungen lassen sich nach den zu berechnenden Werten $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)})$ auflösen. Andernfalls heißt das Verfahren implizit.

Grundsätzlich sind explizite Verfahren einfacher zu handhaben als implizite Verfahren, da das zugehörige Gleichungssystem durch sukzessives Einsetzen gelöst werden kann. Insbesondere bei voll-impliziten Verfahren muss in jedem Schritt ein im Allgemeinen nichtlineares Gleichungssystem gelöst werden. Daher werden implizite Verfahren meist nur für steife Differentialgleichungen und DAE-Systeme verwendet, zu deren Lösung explizite Verfahren nicht geeignet sind (vgl. Strehmel und Weiner (1995), S. 208f).

Beispiel 5.2 (Euler-Verfahren)

Das bereits erwähnte Euler-Verfahren, bei dem die Ableitung in der Differentialgleichung durch den Rückwärts-Differenzenquotienten approximiert wird, $y^{(j+1)} = y^{(j)} + h^{(j)} f(y^{(j)}, t^{(j)})$, ist ein einstufiges, explizites Verfahren mit den Koeffizienten¹ $\gamma_{11} = 0$, $\beta_1 = 1$ und $\sigma_1 = 0$.

5.1.2.2 Konsistenz, Konvergenz und Stabilität

Um weitere spezielle Runge-Kutta-Verfahren zu gewinnen, werden nun die Parameter β_j , $\gamma_{j,l}$ und σ_j so bestimmt, dass das Verfahren gewissen Konsistenz- und Konvergenzeigenschaften genügt. Dazu werden analog zu den Definitionen in Abschnitt 5.1.1.3 die Begriffe des lokalen Diskretisierungsfehlers und der Konsistenzordnung bzw. des globalen Diskretisierungsfehlers und der Konvergenzordnung eingeführt:

Definition 5.9 (Lokaler Zeitdiskretisierungsfehler)

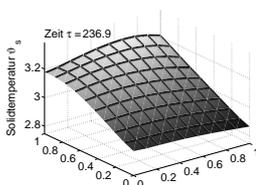
Sei y die exakte und hinreichend glatte Lösung des ODE-Systems (5.38) mit den Anfangswerten (5.39) und $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)})$ das Ergebnis eines Runge-Kutta-Schrittes (5.46) mit $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i)}) = y(t^{(i)})$. Dann heißt

$$d^{(h)}(t^{(i+1)}) := y(t^{(i+1)}) - \tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)}) \tag{5.48}$$

für $i = 0, \dots, N - 1$ lokaler Zeitdiskretisierungsfehler.

Der lokale Zeitdiskretisierungsfehler beschreibt also die Güte der Approximation von $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)})$, sodass damit ein Maß für die lokale Genauigkeit definiert werden kann:

¹Ein spezielles Verfahren lässt sich kompakt durch das Butcher-Array darstellen, das die Berechnungskoeffizienten β_j , $\gamma_{j,l}$ und σ_j enthält (vgl. Deuffhard und Bornemann (1994), S. 115).



Definition 5.10 (Konsistenzordnung)

Ein Runge-Kutta-Verfahren heißt konsistent der Ordnung p bezüglich einer Vektornorm $\|\cdot\|_{\mathbb{R}^m}$, wenn $p \in \mathbb{N}$ die größte Zahl ist, sodass mit den Konstanten C und $h_{\max} > 0$ gilt:

$$\max_{i=0, \dots, N-1} \|d^{(h)}(t^{(i+1)})\|_{\mathbb{R}^m} \leq C h^{p+1} \quad \text{für } h \in]0, h_{\max}] \quad (5.49)$$

Als globalen Diskretisierungsfehler dagegen bezeichnet man den Gesamtfehler der Approximation auf dem definierten Zeitgitter bis zum i -ten Zeitpunkt:

Definition 5.11 (Globaler Diskretisierungsfehler)

Sei y die exakte und hinreichend glatte Lösung des ODE-Systems (5.38) mit Anfangswerten (5.39) und $\tilde{y}^{(h)}$ das Ergebnis eines Runge-Kutta-Verfahrens mit dem Startvektor $\tilde{y}^{(h)}(t_0) = y(t_0)$, dann heißt

$$\eta^{(h)}(t^{(i)}) := y^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}^{(h)}(t^{(i)}) \quad (5.50)$$

für $i = 1, \dots, N$ globaler Zeitdiskretisierungsfehler.

Damit lässt sich nun die Konvergenz von Runge-Kutta-Verfahren definieren:

Definition 5.12 (Konvergenzordnung)

Ein Runge-Kutta-Verfahren heißt konvergent der Ordnung p , wenn $p \in \mathbb{N}$ die größte Zahl ist, sodass mit den Konstanten C und $h_{\max} > 0$ gilt:

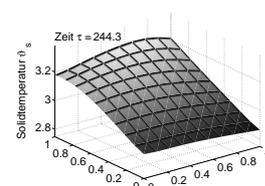
$$\max_{i=1, \dots, N} \|\eta^{(h)}(t^{(i)})\|_{\mathbb{R}^m} \leq C h^p \quad \text{für } h \in]0, h_{\max}]. \quad (5.51)$$

Konvergenz bedeutet folglich, dass das Verfahren die exakte Lösung y des ODE-Systems auf dem Zeitgitter mit feiner werdender Diskretisierung beliebig genau approximiert¹.

Die Konstante C ist unabhängig von h_{\max} , aber insbesondere von der Lipschitzkonstanten der rechten Seite des ODE-Systems (5.38) abhängig. Daher stellen speziell die aus einer Semidiskretisierung stammenden steifen ODE-Systeme, die durch sehr große Lipschitz-Konstanten und gleichzeitig durch eine einseitige Lipschitz-Konstante moderater Größe gekennzeichnet sind, hohe Anforderung an das numerischen Verfahren.

Aus der Konsistenzbedingung folgen Forderungen an die Koeffizienten des Runge-Kutta-Verfahrens, wobei mit zunehmender Ordnung die Anzahl dieser Konsistenzglei-

¹Speziell für Einschrittverfahren lässt sich die Beziehung Konsistenz + Stabilität = Konvergenz herstellen (vgl. Deuffhard und Bornemann (1994), S. 106ff).



chungen schnell wächst. Im Allgemeinen hat ein explizites s -stufiges Runge-Kutta-Verfahren höchstens Konvergenzordnung s (vgl. Deuffhard und Bornemann (1994), S. 116f), während ein implizites Verfahren eine maximale Konvergenzordnung von $2s$ besitzt (vgl. Deuffhard und Bornemann (1994), S. 233f).

Neben der Konvergenz gibt es noch ein weiteres Kriterium für die Wahl der Koeffizienten. Zusätzlich zu den Konvergenzeigenschaften wird die Stabilität eines numerischen Verfahrens, also die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Störungen der Daten, untersucht.

Zur exakten Definition der Stabilität sei zunächst die Stabilitätsfunktion eingeführt:

Definition 5.13 (Stabilitätsfunktion)

Sei β der konstante Gewichtungsvektor und $\Gamma := (\gamma_{j,l})_{j,l=1,\dots,s}$ die konstante Verfahrensmatrix eines Runge-Kutta-Verfahrens aus Definition 5.7. Weiterhin sei mit I_s die $s \times s$ -dimensionale Einheitsmatrix und mit $\vec{1}_s$ der s -dimensionale Einsvektor bezeichnet. Dann heißt die Funktion $R : \mathbb{C} \cup \{\infty\} \rightarrow \mathbb{C} \cup \{\infty\}$ mit

$$R(z) = 1 + z\beta^T (I_s - z\Gamma)^{-1} \vec{1}_s \quad (5.52)$$

Stabilitätsfunktion des Runge-Kutta-Verfahrens.

Beispielsweise ist die Stabilitätsfunktion eines impliziten s -stufigen Runge-Kutta-Verfahrens eine rationale Funktion, deren Zähler und Nenner höchstens den Grad s besitzen (vgl. Strehmel und Weiner (1995), S. 242).

Für Einschrittverfahren lässt sich damit allgemein der Begriff der A-Stabilität formulieren:

Definition 5.14 (A-Stabilität)

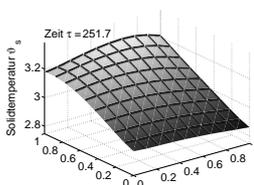
Ein Einschrittverfahren heißt A-stabil, wenn gilt:

$$|R(z)| \leq 1 \quad \text{für alle } z \in \mathbb{C} \text{ mit } \operatorname{Re}(z) \leq 0. \quad (5.53)$$

A-Stabilität bedeutet, dass das numerische Verfahren bei der Lösung der Testgleichung von Dahlquist (1963)

$$\dot{y} = zy, \quad y(0) = y_0 \quad (5.54)$$

mit der exakten Lösung $y(t) = e^{zt}$ für alle komplexen z mit negativem Realteil bei beliebiger Schrittweite eine monoton fallende Folge von Näherungen liefert. Damit wird die Eigenschaft, dass die exakte Lösung der Gleichung (5.54) für alle Schrittweiten monoton fällt, $|y(t^{(i+1)})| \leq |y(t^{(i)})|$, auch auf die numerisch berechnete Näherung



$\tilde{y}^{(h)}$ übertragen. Für Runge-Kutta-Verfahren lassen sich folgende Schlussfolgerungen (vgl. Strehmel und Weiner (1995), S. 251) ziehen:

Satz 5.1

Explizite Runge-Kutta-Verfahren sind nicht A-stabil.

Implizite Runge-Kutta-Verfahren können dagegen sogar bei höherer Ordnung und geeigneter Konstruktion A-stabil sein. Diese fehlende Stabilitätseigenschaft bei expliziten Verfahren erklärt, warum diese Verfahren nicht für steife Systeme geeignet sind.

Eine strengere Anforderung an ein Verfahren ist die L-Stabilität, die der weiteren Unterscheidung der Stabilitätseigenschaften von impliziten Verfahren dient:

Definition 5.15 (L-Stabilität)

Gilt zusätzlich zur A-Stabilität

$$\lim R(z) = 0 \quad \text{für } \operatorname{Re} z \rightarrow -\infty \quad (5.55)$$

so heißt das Verfahren L-stabil.

Hier wird wiederum die Eigenschaft der exakten Lösung des Testproblems, $\lim y(t^{(i+1)}) \rightarrow 0$ für $(h_i \operatorname{Re} z) \rightarrow -\infty$, auf die Näherung $\tilde{y}^{(h)}$ übertragen.

Eine noch schärfere Stabilitätseigenschaft beruht auf einer auch für nichtlineare Systeme geeigneten Testgleichung von Dahlquist (1976):

Definition 5.16 (B-Stabilität)

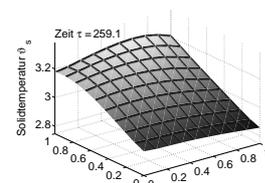
Sei f die rechte Seite des ODE-System (5.38) mit einer einseitigen Lipschitzkonstante $L \leq 0$. Dann heißt ein Einschrittverfahren B-stabil, wenn ausgehend von zwei Startwerten $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i)})$ und $\tilde{v}^{(h)}(t^{(i)})$ für die numerischen Lösungen $\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)})$ und $\tilde{v}^{(h)}(t^{(i+1)})$ nach einem Verfahrensschritt gilt:

$$\|\tilde{y}^{(h)}(t^{(i+1)}) - \tilde{v}^{(h)}(t^{(i+1)})\| \leq \|\tilde{y}^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{v}^{(h)}(t^{(i)})\|. \quad (5.56)$$

Auch hier wird die Eigenschaft $\|y(t^{(i+1)}) - v(t^{(i+1)})\| \leq \|y(t^{(i)}) - v(t^{(i)})\|$ der exakten Lösungen y und v des ODE-Systems (5.38) zu den beliebigen Anfangswerten $y(t^{(i)})$ und $v(t^{(i)})$ auf die mithilfe eines Einschrittverfahrens berechnete numerische Lösung übertragen.

Abgestimmt auf diese Stabilitätseigenschaften wurde eine spezielle Untergruppe der s -stufigen Runge-Kutta-Verfahren, die RADAU-Verfahren¹, konstruiert.

¹Neben den RADAU-Verfahren gibt es weitere Konstruktionsmöglichkeiten für Runge-Kutta-Verfahren, die beispielsweise auf Gauß- oder Lobatto-Verfahren führen (vgl. Strehmel und Weiner (1995) S.220ff).



$\frac{4-\sqrt{6}}{10}$	$\frac{88-7\sqrt{6}}{360}$	$\frac{296-169\sqrt{6}}{180}$	$\frac{-2+3\sqrt{6}}{225}$
$\frac{4+\sqrt{6}}{10}$	$\frac{296-169\sqrt{6}}{180}$	$\frac{88+7\sqrt{6}}{360}$	$\frac{-2-3\sqrt{6}}{225}$
1	$\frac{16-\sqrt{6}}{36}$	$\frac{16+\sqrt{6}}{36}$	$\frac{1}{9}$
	$\frac{16-\sqrt{6}}{36}$	$\frac{16+\sqrt{6}}{36}$	$\frac{1}{9}$

Tabelle 5.1: Butcher-Array des RADAU5-Verfahrens

Diese impliziten Verfahren besitzen zwar keine maximale Ordnung, werden aber wegen ihrer günstigen Stabilitätseigenschaften oft in der Praxis verwendet. Zur Konstruktion dieser Verfahren wird $\sigma_s = 0$ (Radau-I-Verfahren) oder $\sigma_s = 1$ (Radau-II-Verfahren) gesetzt. Alle weiteren Werte σ_1 bis σ_{s-1} werden so festgelegt, dass mit den durch σ_1 bis σ_{s-1} bestimmten zusätzlichen Stützstellen die Ordnung der dem Verfahren zugrundeliegenden Quadraturformel maximal ist (vgl. Strehmel und Weiner (1995), S. 222). Damit gelten die folgenden Eigenschaften:

Satz 5.2

Die von Ehle (1968) konstruierten s -stufigen Radau-IA- und Radau-IIA-Verfahren besitzen die Ordnung $2s - 1$ und sind sowohl L -stabil als auch B -stabil.

Eine Herleitung der Ordnung zeigt Strehmel und Weiner (1995), S. 224. Die Stabilität ist in Strehmel und Weiner (1995), S. 246 bzw. S. 255 bewiesen.

Als einen Vertreter der RADAU-Verfahren zeigt die Tabelle 5.1 das Butcher-Array $\frac{\sigma}{\beta} \left| \begin{array}{c} \Gamma \\ \beta \end{array} \right.$ eines 3-stufigen RADAU-Verfahrens der Ordnung 5. Solche RADAU-Verfahren der Ordnung 5 bilden zusammen mit einer Schrittweitensteuerung die Grundlage des Programms RADAU5 (vgl. Hairer und Wanner (1996)), dass sich insbesondere auch auf quasilineare DAE-Systeme der Form

$$A(y, t)\dot{y} = f(y, t), \quad y(t_0) = y_0 \quad (5.57)$$

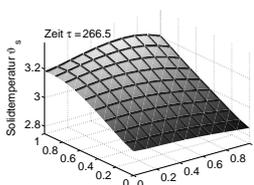
mit geeignet glatten Funktionen y , f und A sowie einem Differentiationsindex von $\nu_t = 1$ anwenden lässt. Dazu muss das Problem jedoch in die Form

$$\dot{y} = \hat{f} \quad \text{mit} \quad A\hat{f} - f = 0 \quad (5.58)$$

überführt werden (vgl. Deuffhard und Bornemann (1994), S. 253).

Bemerkung 5.2

Die Steuerung der Schrittweite ist in diesem Fall (und bei allen steifen Systemen)



von besonderem Interesse, da mithilfe eines problemangepassten Gitters die Genauigkeit der Approximation der Lösung bei möglichst geringem Rechenaufwand gesteuert wird. Insbesondere muss eine Gitterverfeinerung bei Gebieten mit sich schnell ändernder Lösung, wie das bei steifen Systemen oft der Fall ist, vorgenommen werden. Zur Schrittweitensteuerung bei Einschrittverfahren siehe beispielsweise Deuffhard und Bornemann (1994).

5.1.3 Gesamtkonvergenz der Semidiskretisierung des PDAE-Systems und der Diskretisierung des DAE-Systems

Von wesentlichem Interesse ist die Konvergenz des Gesamtverfahrens, welches sich aus der Semidiskretisierung (z.B. mithilfe von Finiten Differenzen) und der anschließenden Integration des entstandenen Anfangswertproblems (z.B. mithilfe eines Runge-Kutta-Verfahrens) zusammensetzt. Somit ist die Konvergenzordnung des gesamten Verfahrens von der Konvergenz der Semidiskretisierung und der Zeitintegration abhängig.

Wir führen dazu einen Notationswechsel durch und bezeichnen mit $y_x^{(h)}$ die exakte Lösung des PDAE-Systems (5.1) auf dem Ortsgitter und mit $\tilde{y}_x^{(h)}$ die Approximation der Gitterlösung. Weiterhin sei $y_t^{(h)}$ die exakte Lösung des semidiskreten ODE-Systems (5.38) auf dem Zeitgitter und $\tilde{y}_t^{(h)}$ die Approximation dieser Gitterlösung. Dann lässt sich definieren:

Definition 5.17 (Lokaler Gesamtdiskretisierungsfehler)

Sei $y_x^{(h)}$ die exakte Lösung des PDAE-Systems (5.1) mit den Anfangswerten (5.2) und den Randbedingungen (5.3) auf dem Ortsgitter $X^{(h)} := \{x_1^{(0)}, \dots, x_1^{(N_1)}\} \times \dots \times \{x_n^{(0)}, \dots, x_n^{(N_n)}\}$. Sei weiterhin $\tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i+1)})$ das Ergebnis eines Zeitschrittes eines Einschrittverfahrens wie z.B. eines Runge-Kutta-Verfahrens (5.46) mit dem Startvektor $\tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i)}) = y_x^{(h)}(t^{(i)})$ auf dem Zeitgitter $\{t^{(0)}, \dots, t^{(N)}\}$. Dann heißt

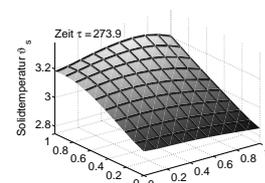
$$d^{(h)}(t^{(i+1)}) := y_x^{(h)}(t^{(i+1)}) - \tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i+1)}) \quad (5.59)$$

für $i = 0, \dots, N - 1$ lokaler Gesamtdiskretisierungsfehler.

Wir kommen aber direkt zum wesentlich aussagekräftigeren globalen Gesamtdiskretisierungsfehler:

Definition 5.18 (Globaler Diskretisierungsfehler)

Sei $y_x^{(h)}$ die exakte Lösung des PDAE-Systems (5.1) mit den Anfangswerten (5.2) und den Randbedingungen (5.3) auf dem Ortsgitter. Sei weiterhin $\tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i+1)})$ das Ergeb-



nis eines Einschrittverfahrens wie z.B. eines Runge-Kutta-Verfahrens (5.46) mit dem Startvektor $\tilde{y}_t^{(h)}(t_0) = y_x^{(h)}(t_0)$ auf dem Zeitgitter. Dann heißt

$$\eta^{(h)}(t^{(i)}) := y_x^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i)}) \quad (5.60)$$

für $i = 1, \dots, N$ globaler Gesamtdiskretisierungsfehler.

Im Folgenden nehmen wir der Einfachheit halber an, dass das Ortsgitter äquidistant mit einer Schrittweite von h_x und das Zeitgitter äquidistant mit einer Schrittweite von h_t ist. Damit lässt sich nun die Konvergenz des gesamten Verfahrens definieren:

Definition 5.19 (Konvergenzordnung)

Das Gesamtverfahren heißt konvergent der Ordnung (p_t, p_x) , wenn mit $i = 1, \dots, N$ gilt:

$$\|\eta^{(h)}(t^{(i)})\| = \mathcal{O}(h^{p_t}) + \mathcal{O}(h^{p_x}) \quad \text{für } h_t, h_x \rightarrow 0. \quad (5.61)$$

Wir können $\eta^{(h)}(t^{(i)})$ mit der Definition 5.18 schreiben als

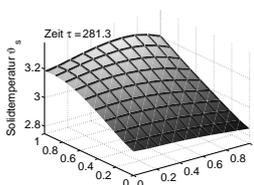
$$\eta^{(h)}(t^{(i)}) = y_x^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}_x^{(h)}(t^{(i)}) + \tilde{y}_x^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i)}). \quad (5.62)$$

Bezeichnet $\eta_t^{(h)}$ den globalen Zeitdiskretisierungsfehler aus der Definition 5.11 und $\eta_x^{(h)}$ den globalen Ortsdiskretisierungsfehler aus der Definition 5.5, dann gilt $\eta_t^{(h)} := y_t^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}_t^{(h)}(t^{(i)})$ und $\eta_x^{(h)} := y_x^{(h)}(t^{(i)}) - \tilde{y}_x^{(h)}(t^{(i)})$. Da außerdem die Approximation $\tilde{y}_x^{(h)}$ der Lösung des PDAE-Systems eine exakte Lösung des DAE-Systems darstellt, also $\tilde{y}_x^{(h)} = y_t^{(h)}$ folgt mithilfe der Dreiecksungleichung aus Gleichung (5.62)

$$\eta^{(h)}(t^{(i)}) \leq \eta_x^{(h)}(t^{(i)}) + \eta_t^{(h)}(t^{(i)}). \quad (5.63)$$

Wir setzen verständlicherweise voraus, dass $\eta_t^{(h)}$ verschwindet, wenn die Zeitschrittweite h_t gegen Null geht, und ebenso, dass $\eta_x^{(h)}$ verschwindet, wenn die Ortschaftweite h_x gegen Null geht. Trotzdem kann nicht notwendigerweise davon ausgegangen werden, dass auch der Gesamtdiskretisierungsfehler klein wird, da die Lipschitzkonstante des DAE-Systems die Abschätzungen von $\eta_t^{(h)}$ beeinflusst, diese Konstante aber bei aus PDAEs mittels Semidiskretisierung entstandenen DAE-Systemen beliebig groß wird für $h_x \rightarrow 0$. Daher muss das Verfahren für die Zeitintegration unabhängig vom Verhältnis von Orts- zu Zeitschrittweite konvergieren, um die Konvergenz des Gesamtverfahrens zu sichern (vgl. Eichler-Liebenow (1999), S. 12).

Speziell für lineare PDAE-Systeme, die durch eine Semidiskretisierung mittels Finiter Differenzen und anschließender Zeitintegration mittels eines Runge-Kutta-Verfahrens



gelöst werden, können hinreichende Bedingungen für die Konvergenz der Gesamtdiskretisierung angegeben werden. Die Konvergenzordnung ist dabei abhängig vom Typ und der Homogenität/Inhomogenität der Randbedingungen sowie dem differentiellen Zeitindex, wobei die Ordnung beispielsweise bei homogenen Randbedingungen um bis zu eins höher ist als bei inhomogenen Randbedingungen und bei Dirichlet-Randbedingungen geringer als bei Neumann-Randbedingungen (vgl. Debrabant (2004)). Daher muss davon ausgegangen werden, dass auch für nichtlineare PDAE-Systeme eine Ordnungsreduktion stattfindet.

5.2 Semidiskretisierung des MCFC-Modells

Zur Semidiskretisierung des MCFC-Modells werden Differenzenquotienten erster und zweiter Ordnung mit einer Konsistenzordnung von mindestens $p = 1$ verwendet. Dazu wird ein äquidistantes, quadratisches Ortsgitter auf $(\zeta_1, \zeta_2) \in [0, 1] \times [0, 1]$ mit $G_N := \{(\zeta_1^m, \zeta_2^n) : \zeta_1^m = (m-1)/(N-1), \zeta_2^n = (n-1)/(N-1) \text{ mit } m, n = 1, \dots, N\}$ eingeführt. Die Lösungsfunktion $x|_{(\zeta_1^m, \zeta_2^n)}$ wird nun an allen Gitterpunkten durch die zeitabhängigen Funktionen $x^{m,n}$ approximiert.

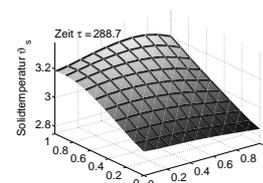
Da bei allen Ortsableitungen erster Ordnung die Flussrichtung a priori bekannt ist (Fluss in Richtung ζ_1 in der Anode und in Richtung ζ_2 in der Kathode), werden diese durch den Rückwärtsdifferenzenquotienten aus Definition 5.1 approximiert. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die Funktionen γ_a und γ_c immer durch ihren Wert des in Flussrichtung zurückliegenden Punktes approximiert werden (siehe Herleitung in Anhang C).

Damit lautet beispielsweise die semidiskretisierte Transportgleichung für die Temperatur des Anodengases:

$$\begin{aligned} V_a \left(\frac{\partial \vartheta_a^{m,n}}{\partial \tau} \right) + \gamma_a^{m-1,n} \vartheta_a^{m,n} \left(\frac{\vartheta_a^{m-1,n} - \vartheta_a^{m,n}}{1/N} \right) \\ = f_{\vartheta_a}(\chi_a^{m,n}, \vartheta_a^{m,n}, \vartheta_s^{m,n}, \Phi_a^{L;m,n}, \phi_{ac}^{m,n}) \quad \text{für } m, n = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Da in der Praxis bereits Reaktionen direkt am Anodeneingang der Brennstoffzelle stattfinden, werden auch in $\zeta_1 = 0$, also für $\vartheta_a^{1,n}$ und $\gamma_a^{1,n}$, Differentialgleichungen angesetzt. Zusätzlich werden Hilfsgitterpunkte $(0, n)$ mit $\vartheta_a^{0,n} := \vartheta_{a,\text{in}}$ und $\gamma_a^{0,n} := \gamma_{a,\text{in}}$ eingeführt, die nun die Funktionen der Randbedingungen übernehmen¹. Zur Approximation der partiellen Differentialgleichung des Anodengastemperatur ist

¹Im folgenden wird vom Anodeneingang bei $\zeta_1 = 0$ und vom realen Anodeneingang A_{in} gesprochen, der vor $\zeta_1 = 0$ liegt.



also ein System aus N^2 gewöhnlichen Differentialgleichungen zur Berechnung der N^2 zeitabhängigen Funktionen $\vartheta_a^{m,n}$ mit $m, n = 1, \dots, N$ notwendig.

Analog dazu ist beispielsweise die semidiskretisierte Gleichung der Gastemperatur in der Kathode gegeben durch:

$$\begin{aligned} V_c \left(\frac{\partial \vartheta_c^{m,n}}{\partial \tau} \right) + \gamma_c^{m,n-1} \vartheta_c^{m,n} \left(\frac{\vartheta_c^{m,n-1} - \vartheta_c^{m,n}}{1/N} \right) \\ = f_{\vartheta_c}(\chi_c^{m,n}, \vartheta_c^{m,n}, \vartheta_s^{m,n}, \Phi_c^{L;m,n}, \Phi_c^{S;m,n}, \varphi_{cc}^{m,n}) \quad \text{für } m, n = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Auch in der Kathode werden zusätzliche Hilfsgitterpunkte $(m, 0)$ eingeführt, in denen die Werte $\vartheta_c^{m,0}$ und $\gamma_c^{m,0}$ mit den Randbedingungen am Kathodeneingang ϑ_m und γ_m gleichgesetzt werden¹. Hier stellt die Stoffstromdichte der Mischkammer γ_m eine Hilfsvariable dar, deren Berechnungsvorschrift (3.37) in die Gleichungen (5.65) direkt eingesetzt werden kann, während die Gastemperatur der Mischkammer ϑ_m als Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung (3.36) gegeben ist. Damit ergeben sich insgesamt N^2 gewöhnliche Differentialgleichungen für N^2 Kathodentemperaturen und eine Differentialgleichung für die Temperatur in der Mischkammer.

Analog kann mit den Transportgleichungen für die je 7 Molenbrüche in der Anode und der Kathode $\chi_a^{m,n}$ und $\chi_c^{m,n}$ verfahren werden, wobei in der Anode weitere $7N^2$ und in der Kathode ebenfalls $7N^2$ gewöhnlichen Differentialgleichungen entstehen. Zusätzlich kommen 7 Differentialgleichungen für die Molenbrüche im Mixer hinzu, die die Randbedingungen der Kathode in den Hilfsgitterpunkten mit $\chi_c^{m,0} = \chi_m$ durch die Differentialgleichungen (3.35) festlegen.

Für die entarteten Transportgleichungen ergibt sich wegen der fehlenden Zeitableitung eine Besonderheit. Aus ihnen werden nach erfolgter Semidiskretisierung

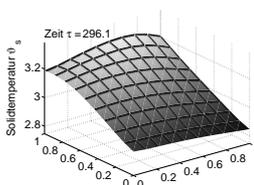
$$\frac{\gamma_a^{m-1,n} \vartheta_a^{m-1,n} - \gamma_a^{m,n} \vartheta_a^{m,n}}{1/N} = f_{v_a}(\chi_a^{m,n}, \vartheta_a^{m,n}, \vartheta_s^{m,n}, \Phi_a^{L;m,n}, \varphi_{ac}^{m,n}) \quad (5.66)$$

für $m, n = 1, \dots, N$ und

$$\frac{\gamma_c^{m,n-1} \vartheta_c^{m,n-1} - \gamma_c^{m,n} \vartheta_c^{m,n}}{1/N} = f_{v_c}(\gamma_c^{m,n}, \vartheta_c^{m,n}, \vartheta_s, \Phi_c^{L;m,n}, \Phi_c^{S;m,n}, \varphi_{cc}^{m,n}) \quad (5.67)$$

für $m, n = 1, \dots, N$ algebraischen Gleichungen zur Berechnung von $\gamma_a^{m,n}$ und $\gamma_c^{m,n}$, wobei erneut $\gamma_a^{0,n} = \gamma_{a,\text{in}}$ und $\gamma_c^{m,0} = \gamma_m$ gesetzt werden. Insbesondere lässt sich Gleichung (5.66) analytisch nach $\gamma_a^{m,n}$ auflösen, sodass $\gamma_a^{m,n}$ zur Hilfsvariablen degeneriert. Damit werden N^2 algebraische Gleichungen für die Stoffstromdichte der

¹Auch hier wird im folgenden vom Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$ und vom realen Kathodeneingang C_{in} gesprochen, der vor $\zeta_2 = 0$ liegt.



Kathode dem semidiskreten Modell zugeführt.

Die Ableitungen zweiter Ordnung der Wärmeleitungsgleichung werden durch den zentralen zweiten Differenzenquotienten aus Definition 5.2 dargestellt, sodass die Wärmeleitungsgleichung die folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} c_{p,s} \left(\frac{\partial \vartheta_s^{m,n}}{\partial \tau} \right) - \frac{l_2}{P e_s} \left(\frac{\vartheta_s^{m-1,n} - 2\vartheta_s^{m,n} + \vartheta_s^{m+1,n}}{(1/N)^2} \right) \\ - \frac{1}{P e_s l_2} \left(\frac{\vartheta_s^{m,n-1} - 2\vartheta_s^{m,n} + \vartheta_s^{m,n+1}}{(1/N)^2} \right) \\ = f_{\vartheta_s}(\vartheta_a^{m,n}, \vartheta_c^{m,n}, \vartheta_s^{m,n}, \Phi_a^{L;m,n}, \Phi_c^{L;m,n}, \Phi_c^{S;m,n}, \varphi_{ac}^{m,n}, \varphi_{cc}^{m,n}) \quad \text{für } m, n = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Dabei werden die homogenen Neumann-Randbedingungen durch Vorwärts- bzw. Rückwärtsdifferenzenquotienten approximiert siehe Gleichung 5.12, sodass $\vartheta_s^{0,n} = \vartheta_s^{1,n}$ und $\vartheta_s^{N,n} = \vartheta_s^{N+1,n}$ bzw. $\vartheta_s^{m,0} = \vartheta_s^{m,1}$ und $\vartheta_s^{m,N} = \vartheta_s^{m,N+1}$ für $m, n = 1, \dots, N$ gelten soll. Insgesamt wird die PDE für die Solidtemperatur daher durch ein ODE-System aus N^2 Gleichungen approximiert.

Die Gleichungen für die drei elektrischen Potentiale enthalten keine Ortsableitungen und können deshalb direkt auf dem Ortsgitter ausgewertet werden. Dabei entstehen weitere $2N^2$ gewöhnliche Differentialgleichungen für die zwei ortsabhängigen Potentiale und eine gewöhnliche Differentialgleichungen für das ortsunabhängige Potential. Gleiches gilt für die sechs algebraischen Gleichungen der Molenbrüche in den Poren der Anode und der Kathode, sodass $6N^2$ algebraische Gleichungen das semidiskretisierte Modell erweitern.

Insgesamt wurde das PDAE Modell aus Abschnitt 4.2

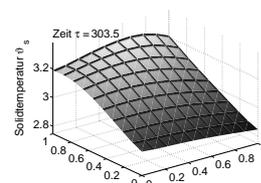
$$A_\tau \frac{\partial x}{\partial \tau} + B_{\zeta_1} \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta_1^2} + B_{\zeta_2} \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta_2^2} + C_{\zeta_1} \frac{\partial x}{\partial \zeta_1} + C_{\zeta_2} \frac{\partial x}{\partial \zeta_2} = f(x, \chi_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}, \lambda_{\text{air}}, I_{\text{cell}}) \quad (5.69)$$

mit 22 partiellen Differentialgleichungen und 6 algebraischen Gleichungen mit den entsprechenden Anfangsbedingungen (4.34), den Neumann Randbedingungen (4.35), sowie Dirichlet-Randbedingungen (4.36) und 8 gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{\partial x_m}{\partial \tau} = f_m \quad (5.70)$$

ebenfalls mit entsprechenden Anfangsbedingungen (4.42) in ein DAE-System aus $19N^2 + 9$ gewöhnlichen Differentialgleichungen¹ und $7N^2$ algebraischen Gleichungen

¹Aus den zwei entarteten partiellen Differentialgleichungen sind Hilfsgleichungen bzw. algebrai-



gegeben sind. Damit folgt nach Gleichung (5.25)

$$B_{\zeta_1}^{(h)} := \begin{pmatrix} B_{\zeta_1}^{(1,\dots,1)} & \dots & B_{\zeta_1}^{(N^2)} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{\zeta_1}^{(1,\dots,1)} & \dots & B_{\zeta_1}^{(N^2)} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} (B^{\text{FD}})^T e_1 & \dots & (B^{\text{FD}})^T e_1 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ (B^{\text{FD}})^T e_{N^2} & \dots & (B^{\text{FD}})^T e_{N^2} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.76)$$

Die 8×8 -dimensionalen Null-Matrizen resultieren in (5.76) aus den Mixergleichungen, in denen keine Ortsableitungen auftreten. Analog lassen sich $B_{\zeta_2}^{(h)}$, sowie $C_{\zeta_1}^{(h)}$ und $C_{\zeta_2}^{(h)}$ berechnen, wobei die Finite-Differenzenmatrix für die Ortsableitungen erster Ordnung durch

$$C^{\text{FD}} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ -1 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.77)$$

gegeben ist.

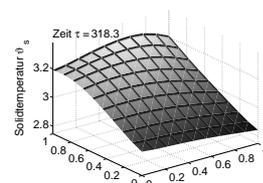
Noch allgemeiner lässt sich die Gleichung (5.71) schreiben als

$$A_{\tau}^{(h)} \frac{\partial x^{(h)}}{\partial \tau} = f^{(h)}(x^{(h)}, \chi_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}, \lambda_{\text{air}}, I_{\text{cell}}) \quad (5.78)$$

und bildet damit ein gewöhnliches differential-algebraisches Gleichungssystem mit den konstanten Anfangsbedingungen

$$A_{\tau}^{(h)} \left(x^{(h)}(\tau = 0) - x_0^{(h)} \right) = 0. \quad (5.79)$$

Dabei müssen für die algebraischen Gleichungen wegen der fehlenden Zeitableitung keine Anfangsbedingungen vorgegeben werden.



5.3 Simulation des MCFC-Modells

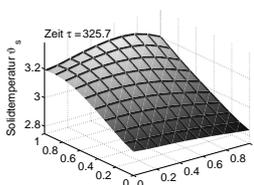
Zur Simulation der MCFC wird das aus der Semidiskretisierung resultierende DAE-System (5.78) mit Hilfe des RADAU5-Verfahrens (vgl. Hairer und Wanner (1996)) gelöst, welches unter anderem in die Fortran-Software NUDOCCCS (NUMerical Discretization method for Optimal Control problems with Constraints in Control and State (vgl. Büskens (1998) und Büskens (1996))) integriert ist. Das Programm NUDOCCCS wurde zur numerischen Berechnung von optimalen Steuerungen (siehe Abschnitt 6.1) entwickelt, kann aber auch zur Simulation genutzt werden, indem keine Steuerungen zugelassen werden.

5.3.1 Numerisches Anfahren

Das numerische Anfahren der Brennstoffzelle ist mit dem praktischen Anfahren der Brennstoffzelle zu vergleichen, bei dem die MCFC sukzessiv in Betrieb genommen wird. Dazu muss die Brennstoffzelle zunächst auf die Betriebstemperatur von ca. 600 bis 650 °C gebracht werden, sodass die Karbonate des Elektrolyten schmelzen und dadurch der Ionentransport stattfinden kann. In einem zweiten Schritt wird langsam der Wasserstoffanteil des zugeführten Gases erhöht, jedoch noch kein Strom abgenommen, sodass zwar die Reforming-Reaktionen, jedoch noch keine Reaktionen mit Ionenübergängen (Reduktion und Oxidation) stattfinden. Im letzten Schritt wird die abgenommene Strommenge und die zugeführte Gasmenge stückweise erhöht, wobei nach jeder Erhöhung ein Zeitraum von mehreren Stunden abgewartet wird, damit die Brennstoffzelle wieder einen stationären Zustand erreicht. Ebenso wird auch bei späteren Lastwechseln, also bei Änderungen in der abgenommenen Strommenge, vorgegangen, um große Temperatursprünge zu vermeiden.

Ein ähnliches Anfahrscenario muss für das mathematische Modell durchgeführt werden, um geeignete Anfangswerte für die Differentialgleichungen und genügend gute Startschätzungen für die algebraischen Gleichungen zu finden. Als Beispiel wird das Anfahrscenario für das semidiskrete DAE-Modell (5.78) bei einer 10x10 Ortsdiskretisierung¹ des Gebietes $[0, 1] \times [0, 1]$ vorgestellt.

¹In der NUDOCCCS aufrufenden Fortran-Datei muss die Definition der Matrix $DLDX$ auskommentiert werden, da sie mit den Dimensionen $(\text{Anzahl der zeitdiskreten Punkte})^2 \cdot (\text{Anzahl der Differentialgleichungen nach der Semidiskretisierung})^2$, hier also $21^2 \cdot (26 \cdot 10^2 + 9)^2 \approx 3 \cdot 10^9$, bereits bei grober Zeitdiskretisierung die maximale vom Fortran-Compiler g77 unterstützte Matrizengröße überschreitet. Die Matrix $DLDX$ wird nur zur Sensitivitätsanalyse genutzt und wird zur Berechnung der Optimalen Steuerung nicht benötigt. Zusätzlich muss im Programm NUDOCCCS in der Subroutine RADSCHNITT (Unterfunktion von RADAU5) der standardmäßig auf 1000000 gesetzte Parameter NRADPRM1 erhöht werden, um einen genügend großen Arbeitsspeicher für RADAU5 zu garantieren.

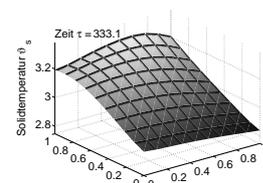


Da das semidiskrete DAE-System der MCFC sensitiv auf kleine Änderungen in den Partialdrücken der Poren reagiert und außerdem nur ungenaue Startschätzungen der Partialdrücke zur Verfügung stehen, wird in einem ersten Schritt ein MCFC-Modell gelöst, welches ohne die Berechnung der Partialdrücke auskommt. Da die Partialdrücke in der Praxis nur geringfügig von den Molenbrüchen abweichen, können die Partialdrücke in den Poren mit den jeweiligen Molenbrüchen gleichgesetzt werden ($\varphi_{k,ac} = \chi_{k,a}$ für $k \in \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2\}$ und $\varphi_{k,cc} = \chi_{k,c}$ für $k \in \{\text{CO}_2, \text{O}_2\}$). Desweiteren wird an der Brennstoffzelle kein Strom abgenommen ($I_{\text{cell}} = 0$). Da in diesem Fall keine Reaktionen mit Ionenübergang stattfinden, also auch kein Wasserstoff verbraucht wird, würde zu viel brennbares Material in den katalytischen Brenner gelangen, sodass mit einem materialgefährdenden Temperaturanstieg zu rechnen wäre. Um dies zu verhindern, wird bei kleiner abgenommener Strommenge die zugeführte Stoffmenge am Anodeneingang reduziert ($\gamma_{a,\text{in}} = 0.3$). Außerdem wird zur weiteren Vereinfachung des Modells der Rücklauf vom Kathodenausgang zum katalytischen Brenner auf Null gesetzt ($R_{\text{back}} = 0$). Alle weiteren Anfangswerte, Randwerte, Startschätzungen und Parameter bleiben unverändert, sodass die Standardparametersatz in Anhang E genutzt werden kann.

Für dieses leicht geänderte semidiskrete DAE-System kann nun für das Zeitintervall $[0, 0.1]$ eine numerische Integration mithilfe der Software NUDOCSS durchgeführt werden, wobei im Folgenden, die Anzahl der zeitdiskreten Punkte eines äquidistanten Gitters in NUDOCSS auf $N = 21$ gesetzt werden und als Integrationsmethode RADAU5 gewählt wird.

Die numerischen Ergebnisse dieser Rechnung zum Endzeitpunkte $\tau_f = 0.1$ stellen nun geeignete Anfangswerte und Startschätzungen für das semidiskrete Modell der MCFC inklusive der Partialdrücke dar. Es folgt daher die Berechnung des kompletten semidiskreten Modells mit der Strommenge $I_{\text{cell}} = 0.7$, der vollen Stoffstromdichte am Anodeneingang $\gamma_{a,\text{in}} = 1.0$ und dem Standardrücklauf $R_{\text{back}} = 0.5$.

An dieser Stelle müssen jedoch die Zeitskalen der einzelnen Variablen beachtet werden, die von unterschiedlichen Zeitkonstanten abhängen (vgl. Heidebrecht (2005)). Diese Zeitkonstanten werden von den Kapazitäten der elektrischen Ladung, der Masse und der Temperatur in unterschiedlichen Größenordnungen definiert. Beispielsweise reagieren die elektrischen Potentiale Φ_a^L , Φ_c^L und Φ_c^S innerhalb von Millisekunden auf Veränderungen in der Brennstoffzelle, da die elektrischen Kapazitäten der Doppelschicht c_a und c_c eine Größenordnung von 10^{-5} besitzen. Die Molenbrüche und Temperaturen der Stoffströme χ_a und ϑ_a sowie χ_c und ϑ_c ändern sich im Sekundenbereich, weil die Volumen der Anode, der Kathode und des Mixers V_a , V_c und V_m die Massekapazitäten definieren und eine Größenordnung von 10^0 besitzen. Die dritte und langsamste Zeitskala weist die durch Wärmeleitung bestimmte Solidtemperatur



ϑ_s auf, die erst nach Minuten bis Stunden ihre endgültige Verteilung im Solid erreicht und durch die Wärmekapazität $c_{p,s}$ der Größenordnung 10^4 bestimmt wird.

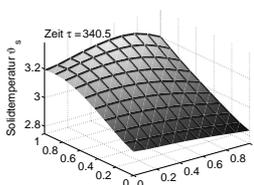
Durch diese Steifheit des Systems muss die Zeitschrittweite an die verschiedenen Zeitskalen angepasst werden, d.h. es wird eine sehr kleine Schrittweite im Millisekundenbereich gefordert, während die Schrittweiten im Sekunden- bis Minutenbereich bzw. im Stundenbereich weitaus höher sein können. Daher erfolgt jeweils eine getrennte Berechnung¹ des semidiskreten Modells in den Zeitintervallen² $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$, wobei jedes Intervall in jeweils 21 äquidistante zeitdiskrete Punkte unterteilt wird. Die numerischen Ergebnisse am Intervallende dienen dabei jeweils als Anfangswerte und Startschätzungen zur Berechnung des nächsten Intervalls. Abweichend werden die Anfangs- und Startwerte für das erste Intervall $[0, 0.1]$ des semidiskreten MCFC-Modells, durch das zuvor berechnete, leicht geänderte semidiskrete Modell ohne Partialdrücke generiert. Als Startschätzungen für die Partialdrücke werden im ersten Intervall die Anfangswerte der Molenbrüche der Anode und der Kathode benutzt, da das leicht geänderte Modell keine Partialdrücke berechnet und deshalb auch keine Startschätzungen zur Verfügung stellt.

Auf die grafische Darstellung des gesamten Anfahrprozesses soll an dieser Stelle verzichtet werden. Alle Programmdateien, die numerischen Ergebnisse sowie die grafischen Ausgaben sind auf der beigegeführten CD im Ordner $10 \times 10 / \text{anfahren}$ zu finden³. Insbesondere soll auf die Datei `readme.txt` verwiesen werden, die die im Ordner enthaltenen Dateien erläutert und die zur Berechnung nötigen Funktionsaufrufe beschreibt. Dieses beschriebene Anfahrscenario ist sehr aufwändig und muss beispielsweise bei höherer Ortsdiskretisierung oder kleinen Modelländerungen neu angepasst oder weiter verfeinert werden. Dies liegt in erster Linie an den algebraischen Gleichungen für die Partialdrücke in den Poren, für die das Programm NUOCCCS (insbesondere auch wegen der steifen Differentialgleichungen) gute Schätzwerte benötigt. Außerdem muss auch im Hinblick auf weitere Simulationen, die optimale Steuerung und die parametrische Sensitivitätsanalyse des Modells die Rechenzeit und der benötigte Speicherplatz kritisch betrachtet werden. Bei der verwendeten 10×10 -Diskretisierung hat das Anfahrscenario eine Rechenzeit von fast einem Tag (Standard-PC, 1.8 GHz Prozessor).

¹Eine Gesamtrechnung über alle Zeitintervalle ist wegen des begrenzten Speicherplatzes nicht möglich.

²Eine dimensionslose Zeiteinheit entspricht 12.5 Sekunden.

³Aus Platzspargründen sind alle Ergebnisse inklusive der Verzeichnisstruktur als tar-Datei archiviert und anschließend als gz-Datei komprimiert.



Gaszufuhr am Anodeneingang:	
Molenbruch von Methan $\chi_{\text{CH}_4, \text{a}, \text{in}}$	1.0/3.5
Molenbruch von Wasser $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a}, \text{in}}$	2.5/3.5
Temperatur $\vartheta_{\text{a}, \text{in}}$	3.0
Stoffstromdichte $\gamma_{\text{a}, \text{in}}$	1.0
Luftzufuhr am Brenner:	
Luftzahl λ_{air}	2.2
Lufttemperatur ϑ_{air}	1.5
Zellstromstärke I_{cell}	0.7
Kathodenrücklauf R_{back}	0.5

Tabelle 5.2: Input-Parameter im stationären Zustand

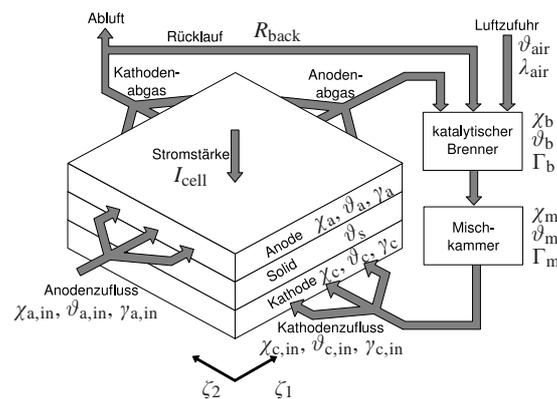
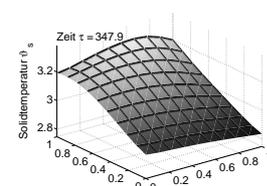


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau einer Zelle

5.3.2 Stationärer Zustand

Als Ergebnis des Anfahrensprozesses erhält man nach über 1000 Zeiteinheiten (über 3 Stunden) einen stationären Zustand der Brennstoffzelle mit den Input-Parametern aus Tabelle 5.2 auf einem 10x10 Ortsgitter, der im Folgenden grafisch dargestellt wird. Ähnliche Simulationsergebnisse, die mithilfe der Software ProMoT (vgl. Tränkle, Zeitz, Ginkel und Gilles (2000)) implementiert und durch das Programm DIVA (vgl. Vande Wouwer, Saucez und Schiesser (2001)) berechnet wurden, sind in Heidebrecht (2005) zu finden.

Zur Erinnerung zeigt Grafik 5.3 noch einmal den schematischen Aufbau einer einzelnen Zelle, bestehend aus dem Anoden- und Kathodengaskanal, die durch eine Elektrolytschicht getrennt sind, sowie dem katalytischen Brenner und der Mischkammer.



Besonders zu beachten ist hier der sogenannte Kreuzstrom, d.h. die Flussrichtung der Anode steht senkrecht auf der Flussrichtung der Kathode, wodurch die durch Wärmeleitung gekoppelten Gasttemperaturen in den Kanälen beeinflusst werden.

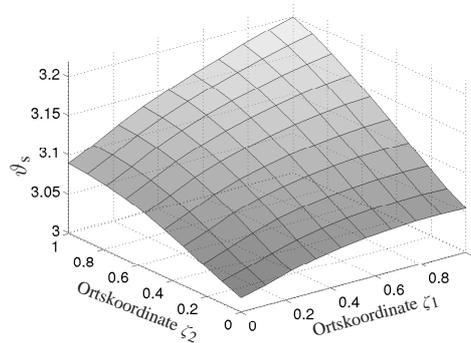
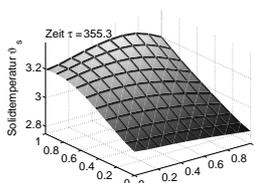


Abbildung 5.4: Solidtemperatur ϑ_s im stationären Zustand

Die Temperatur des Solids ϑ_s bildet dabei das zentrale Element des MCFC-Modells und beschreibt die Temperatur der festen Bauteile, kennzeichnet also insbesondere die Wärmeverteilung in der porösen Matrix, die das Elektrolyt enthält. Die Grafik 5.4 zeigt die örtlich verteilte Temperatur des Solids auf $[0, 1] \times [0, 1]$ im stationären Zustand ($\vartheta_s = 3.0$ entspricht 894.45 Kelvin oder 621.3 °C). Die Solidtemperatur wird unter Anderem von den exothermen Reaktionen in den Anoden- und Kathodenporen bestimmt, deren temperaturabhängige Reaktionsraten auch von der Gaskonzentration in den Poren beeinflusst wird. Diese Gaskonzentrationen, genauer die Partialdrücke der Poren, hängen wiederum von der Gaskonzentration in den Gaskanälen ab, sodass also insgesamt die Gaszusammensetzung der Kanäle Auswirkungen auf die Solidtemperatur hat. Außerdem ist die Solidtemperatur aufgrund der Wärmeleitung auch an die Temperaturen in den Kanälen der Anode und der Kathode gekoppelt. Aus der Wirkung der Gaszusammensetzung und der Gastemperatur resultiert dann die ungleichmäßige Temperaturverteilung im Solid.

Beispielsweise ist die Solidtemperatur in der Ecke ($\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1$) besonders hoch ($\vartheta_s(1, 1) = 3.199$ entspricht ca. 950 Kelvin oder 676.85 °C), weil hier auch die Anoden- und Kathodengasttemperatur besonders hoch sind, und analog in der Ecke ($\zeta_1 = 0, \zeta_2 = 0$) besonders niedrig¹ ($\vartheta_s(0, 0) = 3.017$ entspricht ca. 900 Kelvin oder 626.85 °C), weil hier die Gastemperaturen niedrig sind. Dagegen ist in den übrigen zwei Ecken nur eine der beiden Gastemperaturen hoch, sodass auch die Solidtempe-

¹Im Allgemeinen sind die numerischen Werte auf drei Stellen hinter dem Komma gerundet angegeben.



ratur gemäßigt ist. Zur Vermeidung temperaturbedingter Materialermüdung müssen große Temperaturunterschiede im Solid verhindert werden.

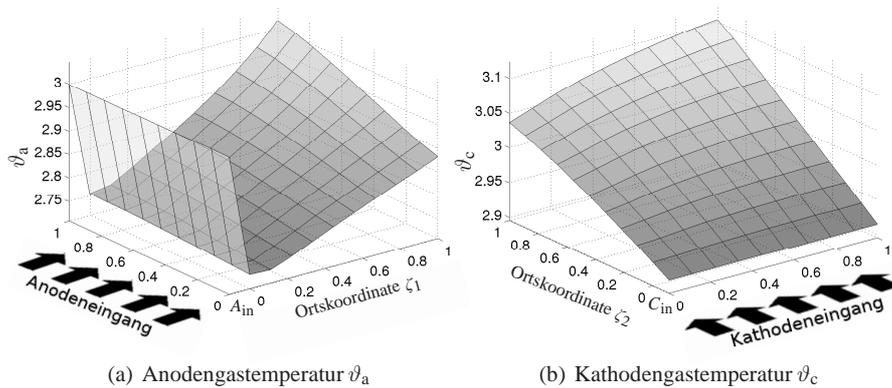
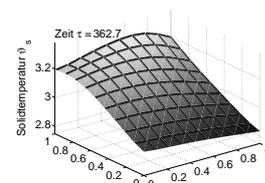


Abbildung 5.5: Gastemperaturen im stationären Zustand

Hauptursache dieser örtlichen Temperaturverschiebung ist der Wärmeaustausch mit den Gaskanälen. Dazu zeigt die Grafik 5.5 die Temperaturen in der Anode und der Kathode, in denen zusätzlich zu den Temperaturen auf $[0, 1] \times [0, 1]$ auch die Anodeneingangstemperatur bei A_{in} und die Kathodeneingangstemperatur bei C_{in} eingezeichnet sind. Das Gasgemisch am Anodeneingang in Grafik 5.5(a) ist bereits vorgewärmt ($\vartheta_{a,in} = 3.0$). In Richtung des Anodenausgangs bei $\zeta_1 = 1$ nimmt die Temperatur wegen der im Anodenkanal ablaufenden endothermen Reforming-Reaktion ab. Mithilfe des durch diese Reaktion entstandenen Wasserstoffs läuft anschließend die exotherme Oxidations-Reaktion in den Anodenporen ab, sodass die Gastemperatur wieder steigt. Das Gasgemisch am Anodenausgang wird nun mit kühler Luft und heißem Gas aus der Rückführung im katalytischen Brenner durch die Verbrennung der Restgase weiter erhitzt. Nach einem Mischvorgang gelangt das Gas als Kathodenzufluss bei $\zeta_2 = 0$ in die Kathode, siehe Grafik 5.5(b). Dort steigt die Temperatur aufgrund der exothermen Reduktions-Reaktion in den Kathodenporen weiter an. Beide Gastemperaturen sind wegen des Wärmeaustausches mit dem Solid nicht gleichmäßig quer des Gaskanals verteilt. Eine besonders hohe Temperatur weist jeweils die Ecke ($\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1$) auf, woraus die ebenfalls hohe Solidtemperatur in diesem Bereich resultiert. Eine besonders niedrige Temperatur herrscht dagegen in ($\zeta_1 = 0, \zeta_2 = 0$), denn obwohl die Temperatur am realen Anodeneingang sehr hoch ist, sinkt sie beim Eintritt in die Anode sofort ab.

Wie die Gastemperaturen werden auch die Molenbrüche der einzelnen Stoffe in den Gaskanälen durch die Reaktionen bestimmt. Grafik 5.6 zeigt die Molenbrüche χ_a in der Anode im stationären Zustand, wobei $\chi_{O_2,a}$ und $\chi_{N_2,a}$ nicht dargestellt sind, weil



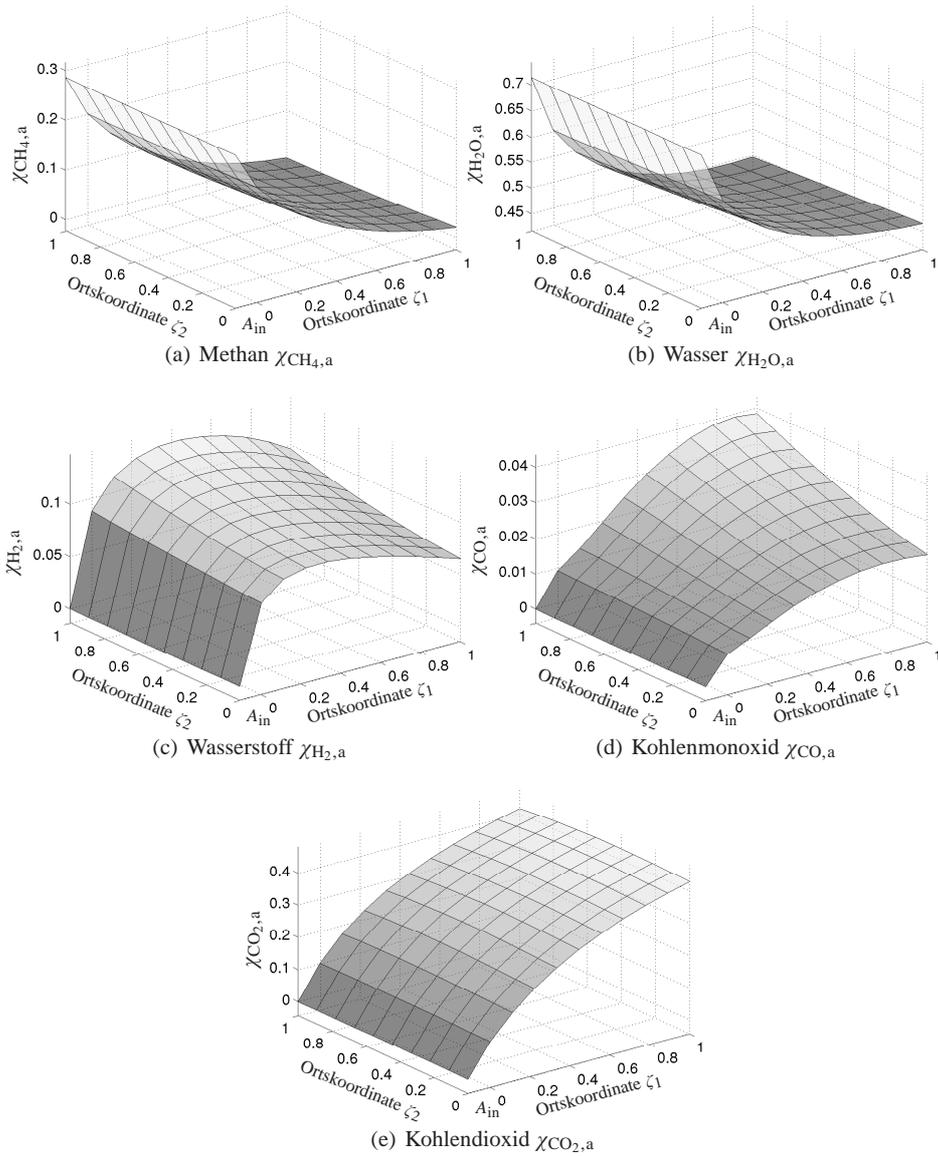
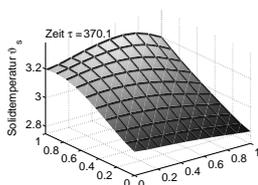


Abbildung 5.6: Molenbrüche der Anode im stationären Zustand

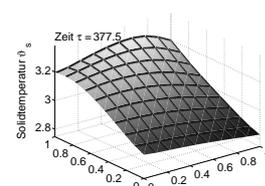


der Sauerstoff- und Stickstoffanteil in der Anode verschwindend gering ist. Die Molenbrüche sind dimensionslos und stellen somit den Anteil am Gesamtmolenbruch des Anodengasgemisches dar. Deutlich ist in den Grafiken 5.6(a) und 5.6(b) die zugeführte Methanmenge $\chi_{\text{CH}_4,\text{a,in}} = 1.0/3.5$ und Wassermenge $\chi_{\text{H}_2,\text{a,in}} = 2.5/3.5$ am realen Anodeneingang bei A_{in} zu erkennen. Beide Stoffe werden in der anschließenden Reforming-Reaktion verbraucht, sodass der Methan- und Wasseranteil in Richtung Anodenausgang sinkt. Gleichzeitig entsteht durch die Reforming-Reaktion Wasserstoff $\chi_{\text{H}_2,\text{a}}$, Kohlenmonoxid $\chi_{\text{CO},\text{a}}$ und Kohlendioxid $\chi_{\text{CO}_2,\text{a}}$, sodass diese Molenbrüche in Flussrichtung ansteigen, siehe Grafik 5.6(c), 5.6(d) und 5.6(e). Wasserstoff wird in der Oxidations-Reaktion jedoch wieder verbraucht, sodass bereits nach kurzer Zeit in der Anode ein Absinken des Wasserstoffanteils stattfindet.

Auch die Molenbrüche der Anode sind längs des Anodenkanals nicht gleichverteilt. Dies resultiert aus der Ungleichverteilung der Temperatur der Anode. Durch die höhere Temperatur bei $\zeta_2 = 1$ werden insbesondere die endothermen Reaktionen gefördert, sodass in diesem Bereich eine höhere Reaktionsrate der Reforming-Reaktion zu finden ist, während die Oxidationsrate nahezu unbeeinflusst bleibt. Daher ist beispielsweise in der Ecke ($\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1$) aufgrund der höheren Temperatur der Methananteil leicht niedriger als in einem anderen Punkt auf der Geraden $\zeta_1 = 1$, da mit erhöhter Reformingrate mehr Methan verbraucht wird. Der Wasserstoffanteil dagegen ist leicht höher, weil bei etwa gleichbleibender Oxidationsrate mehr Wasserstoffgehalt aufgrund der erhöhten Reformingrate erzeugt wird.

Die Molenbrüche der Kathode werden im Gegensatz zur Anode nur von einer einzigen Reaktion beeinflusst. Grafik 5.7 stellt die Molenbrüche χ_c in der Kathode im stationären Zustand dar. Die Molenbrüche $\chi_{\text{CH}_4,\text{c}}$, $\chi_{\text{H}_2,\text{c}}$ und $\chi_{\text{CO},\text{c}}$ werden nicht dargestellt, weil ihr Anteil in der Kathode verschwindend gering ist. Insbesondere zeigen die Molenbrüche am Kathodeneingang bei C_{in} das Ergebnis des katalytischen Brenners und der Mischkammer. Die Restgase $\chi_{\text{CH}_4,\text{a}}$, $\chi_{\text{H}_2,\text{a}}$ und $\chi_{\text{CO},\text{a}}$ aus der Anode wurden vollständig verbrannt. Dabei wurden die aus der Anode und der Kathodenrückführung stammenden Wasser- $\chi_{\text{c,H}_2\text{O}}$ und Kohlendioxidanteile $\chi_{\text{CO}_2,\text{c}}$ erhöht (Grafik 5.7(a) und 5.7(b)), während sich der Sauerstoffanteil $\chi_{\text{O}_2,\text{c}}$ aus der Luftzufuhr verringerte (Grafik 5.7(c)). Bedingt durch die Reduktionsreaktion sinkt der Sauerstoffanteil und der Kohlendioxidanteil in der Kathode längs der Kathodenkanals. Die Wasser- und die aus der Luftzufuhr stammenden Stickstoffmengen (Grafik 5.7(d)) ändern sich nicht. Die geringfügige Änderung der Molenbrüche ist auf die Änderung der Stoffstromdichten zurückzuführen, die in Grafik 5.8 für die Anode und die Kathode dargestellt sind.

Der Vollständigkeit halber seien die Partialdrücke φ_a und φ_c der Poren in Grafik 5.9 erwähnt, die sich nur geringfügig von den Molenbrüchen in der Gaskanälen unterscheiden.



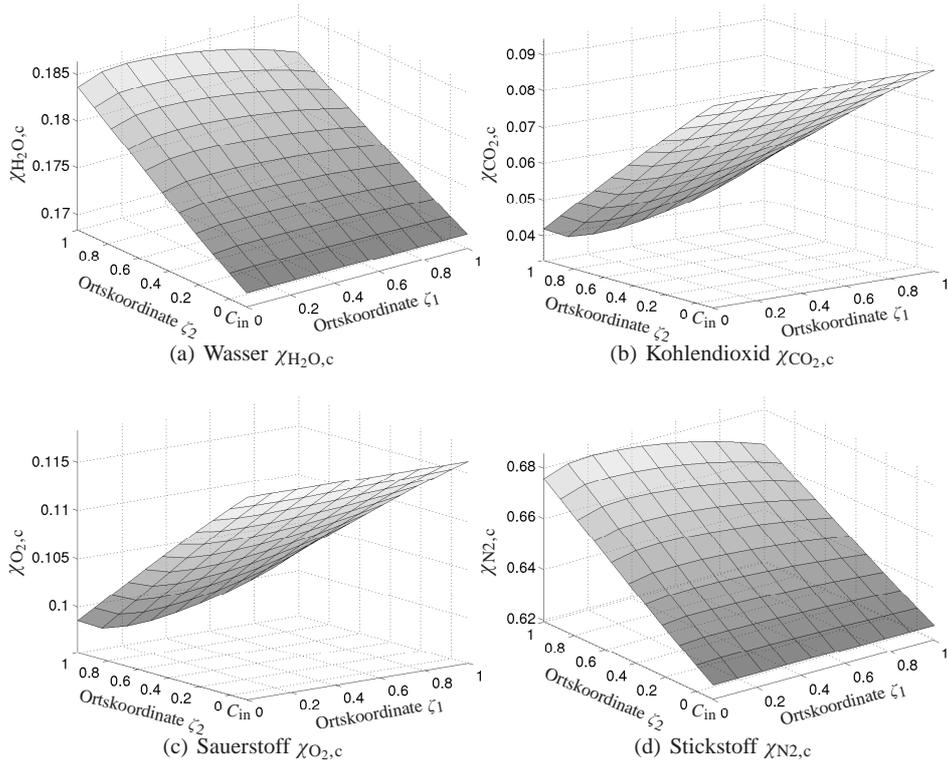


Abbildung 5.7: Molenbrüche der Kathode im stationären Zustand

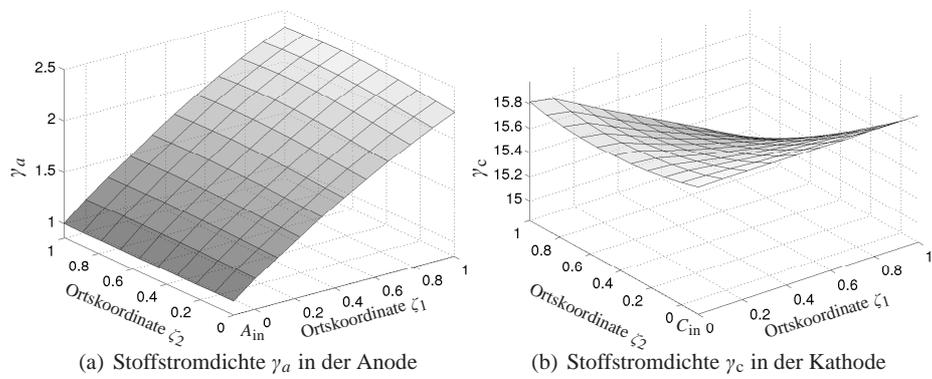
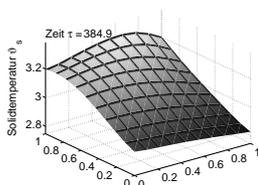


Abbildung 5.8: Stoffstromdichten im stationären Zustand



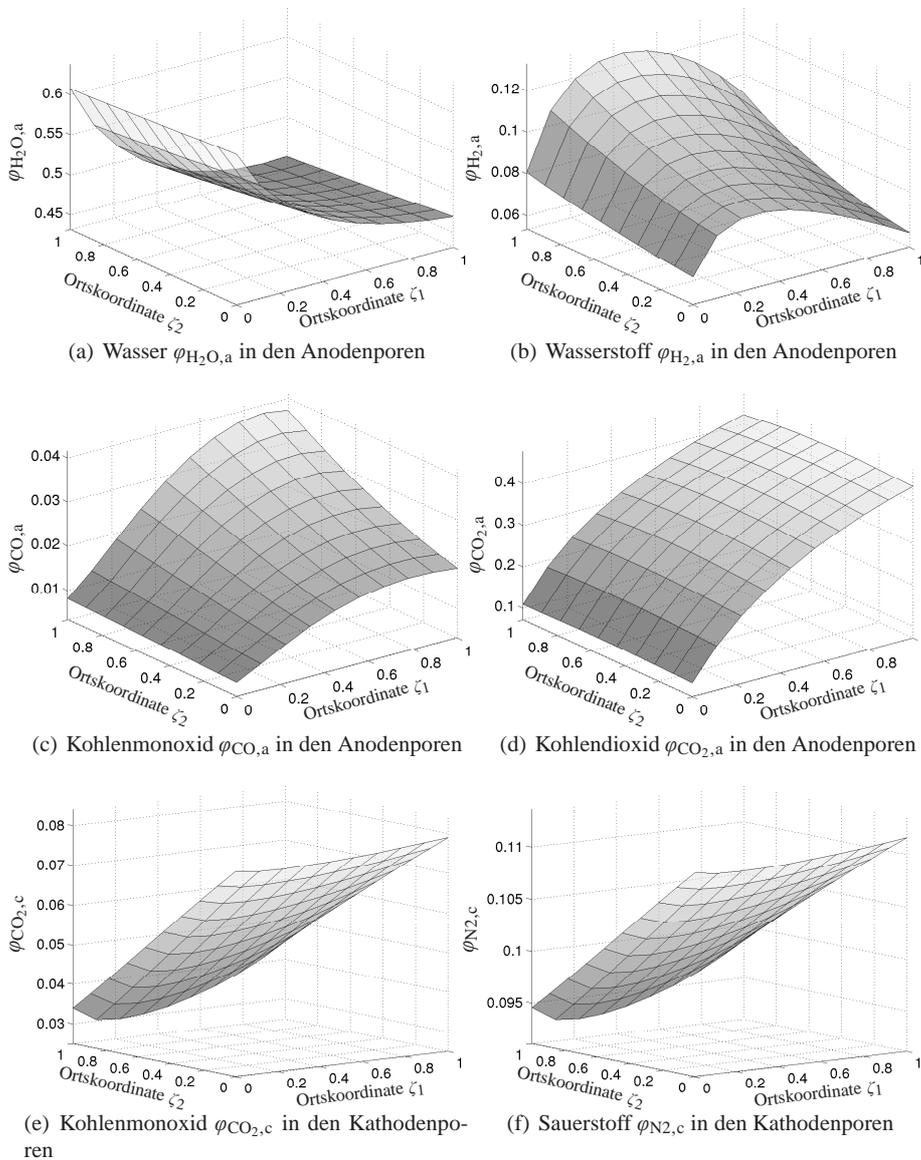
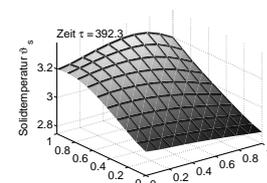


Abbildung 5.9: Partialdrücke der Anoden- und Kathodenporen im stationären Zustand



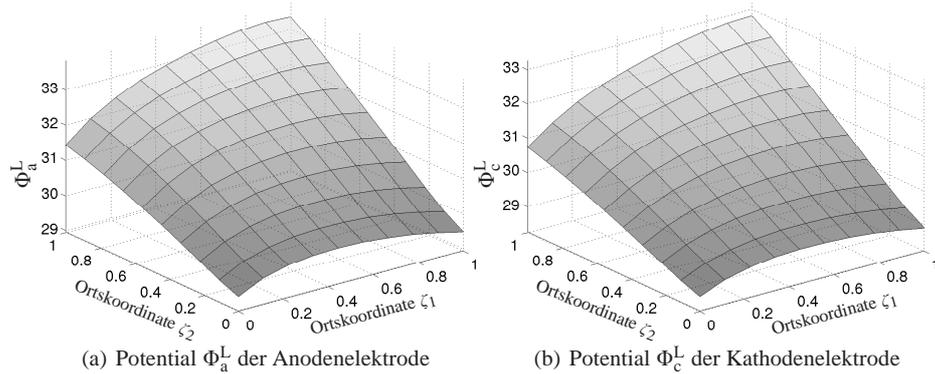


Abbildung 5.10: Elektrische Potentiale nahe den Doppelschichten im stationären Zustand

	dimensionslos	dimensionsbehaftet
Zellspannung U_{cell}	29.773	0.765 V
Zelleistung P_{cell}	47.638	0.753 kW
elektrischer Wirkungsgrad η_{el}	0.497	0.497

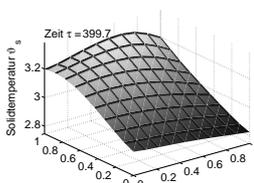
Tabelle 5.3: Output-Parameter im stationären Zustand

Die Grafik 5.10 zeigt die elektrischen Potentiale Φ_a^L und Φ_c^L an den Elektroden. Sie geben direkt Aufschluss über die Reaktionsraten der Reaktionen mit Ionenübergängen, da hohe elektrische Potentiale wie beispielsweise in der Ecke ($\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1$) aus hohen Reaktionsraten der Oxidationsreaktion in Grafik 5.10(a) und Reduktionsreaktion in Grafik 5.10(b) resultieren. Die elektrischen Potentiale korrelieren mit der Solidtemperatur in Grafik 5.4, da sowohl die Solidtemperatur als auch die elektrischen Potentiale direkt an die Reaktionsraten der Porenreaktionen gekoppelt sind. Insbesondere folgen aus einer hohen Reaktionsrate auch hohe Solidtemperaturen und hohe elektrische Potentiale.

Alle weiteren Output-Parameter der Brennstoffzelle im stationären Zustand sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Die dimensionslose Spannung der gesamten Zelle bei einer Zellstromstärke von $I_{\text{cell}} = 0.7$ (ca. 1000 Ampere) beträgt $\Phi_c^S = U_{\text{cell}} = 29.773$ (ca. 0.7 Volt) pro Zelle. Damit hat die Brennstoffzelle eine Zelleistung¹ von

$$P_{\text{cell}} = (I_{\text{cell}} U_{\text{cell}}) / F = 47.638 \quad (\text{ca. } 0.753 \text{ Kilowatt}). \quad (5.80)$$

¹Die Division durch die Konstante $F = 3.5/8.0$ in der Berechnung der Zelleistung wird durch die verschiedenen Standardwerte zur Berechnung der dimensionslosen Spannung und der dimensionslosen Stromstärke notwendig.



Zur Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades wird das Verhältnis von Zelleistung, abzüglich des internen Leistungsverbrauchs, zur Verbrennungsenthalpie der zugeführten Gasflusses ermittelt. Der interne Leistungsverlust durch das Gebläse am Brenner wird aus der berechneten Stoffstromdichte des Brenners $\Gamma_{b,out} = 15.924$ und einem Leistungskoeffizienten $f_{blower} = 0.1$ bestimmt. Das zugeführte Gas besteht aus Wasserdampf und Methan, sodass sich die Verbrennungsenthalpie des Gasflusses aus der zugeführten Stoffstromdichte $\Gamma_{a,in}$ und dem Molenbruch von Methan $\chi_{a,CH_4,in} = 1.0/3.5$ sowie der Standardenthalpie bei der Verbrennung von Methan $\Delta_c h_{CH_4}^0 = -323.8498$ berechnet. Daraus ergibt sich für den elektrischen Wirkungsgrad

$$\eta_{el} = \frac{P_{cell} - \Gamma_{b,out} f_{blower}}{\Gamma_{a,in} \chi_{a,CH_4,in} (-\Delta_c h_{CH_4}^0)} = 0.497, \quad (5.81)$$

der damit bei rund 50 % liegt.

Inwieweit sich diese Werte nach einem sogenannte Lastwechsel ändern zeigt der folgende Abschnitt.

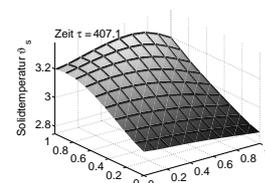
Alle Programmdateien, die numerischen Ergebnisse sowie die grafischen Ausgaben sind auf der beigefügten CD im Ordner¹ 10x10/anfahren/dir_Icell07_back05_gain1_mitphi_T1000 zu finden.

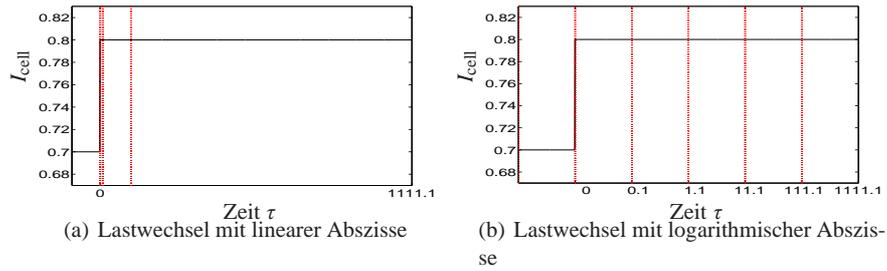
5.3.3 Dynamisches Verhalten

Da uns insbesondere das zeitabhängige Verhalten der Brennstoffzelle, speziell im Hinblick auf eine zeitabhängige Optimale Steuerung, interessiert, wird in diesem Abschnitt ein dynamisches Simulationsszenario vorgestellt. Grundlage dazu bildet der stationäre Zustand der Brennstoffzelle und die anschließende Änderung eines oder mehrerer Input-Parameter (Tabelle 5.4). Beispielhaft soll dies anhand eines Lastwechsels dargestellt werden, bei dem die Zellstromstärke sprunghaft von $I_{cell} = 0.7$ auf $I_{cell} = 0.8$ steigt, siehe Abbildung 5.11(a) und Abbildung 5.11(b) mit logarithmischer Abszisse und eingezeichneten Zeitintervallen.

Dazu werden die Werte des stationären Zustandes als Anfangswerte und Startschätzungen genutzt und erneut Rechnungen auf einem 10x10 Ortsgitter für die Zeitintervalle $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$ mit jeweils 21 äquidistanten zeitdiskreten Punkte und dem RADAU5-Verfahren als Zeitintegrator durchgeführt. Die Tabelle 5.4 fasst noch einmal die Input-Parameter des Lastwechsels zusammen.

¹Siehe auch `readme.txt` desselben Ordners.

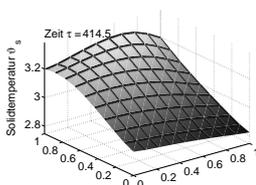


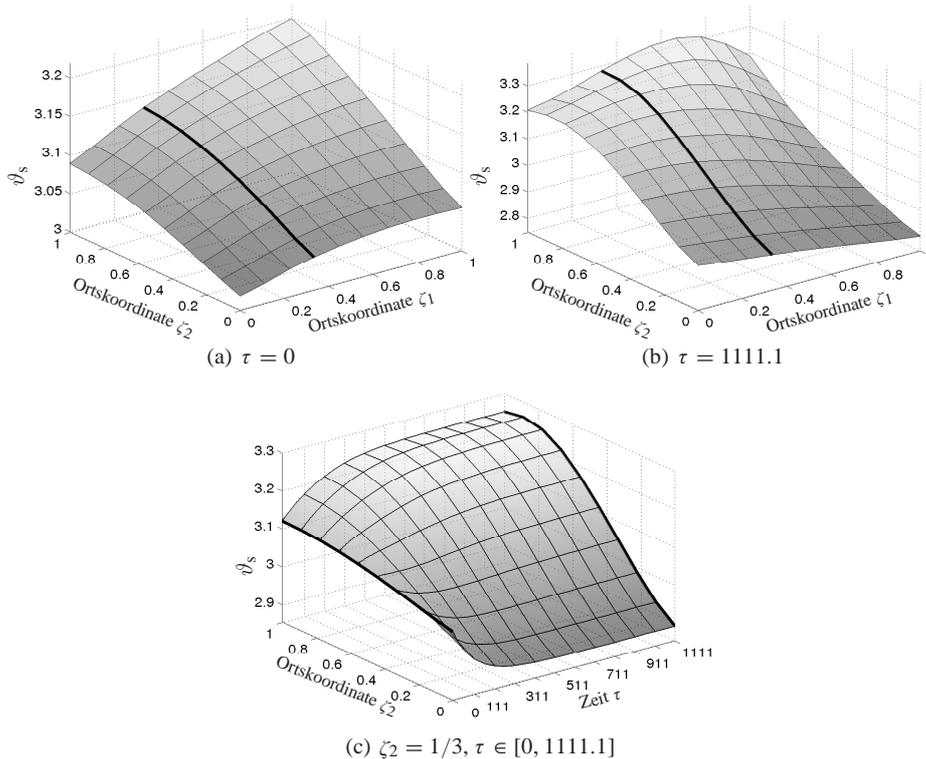
Abbildung 5.11: Lastwechsel von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.8$

Gaszufuhr am Anodeneingang:	
Molenbruch von Methan $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$	1.0/3.5
Molenbruch von Wasser $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}$	2.5/3.5
Temperatur $\vartheta_{\text{a, in}}$	3.0
Stoffstromdichte $\gamma_{\text{a, in}}$	1.0
Luftzufuhr am Brenner:	
Luftzahl λ_{air}	2.2
Lufttemperatur ϑ_{air}	1.5
Zellstromstärke I_{cell}	0.8
Kathodenrücklauf R_{back}	0.5

Tabelle 5.4: Input-Parameter nach dem Lastwechsel

Als zentrales Element betrachten wir erneut die Solidtemperatur ϑ_s in Grafik 5.12 nach dem Lastwechsel. Dabei zeigt die Grafik 5.12(a) die Solidtemperatur zum Zeitpunkt $\tau = 0$ des ersten Berechnungsintervalls $[0, 0.1]$, also die Solidtemperatur des stationären Zustandes vor dem Lastwechsel, und die Grafik 5.12(b) die Solidtemperatur zum Zeitpunkt $\tau = 1111.1$ des letzten Berechnungsintervalls $[111.1, 1111.1]$ auf dem Ortsgebiet $[0, 1] \times [0, 1]$. In großen Bereichen des Solids ist ein Temperaturanstieg zu verzeichnen, der auf die erhöhten Reaktionsraten der exothermen, also wärmeabgebenden Reduktions- und Oxidationsreaktionen zurückzuführen ist. Diese erhöhten Reaktionsraten resultieren wiederum aus dem wachsenden Bedarf an Reaktionsprodukten aus den Reaktionen mit Ionenübergang, um die gestiegene Zellstromstärke zu erreichen. Einen gegenteiligen Effekt erzeugt die niedrigere Brenner-temperatur, da wegen der erhöhten Oxidationsrate in der Anode mehr brennbares Material bereits in der Anode verbraucht wird und auf diese Weise weniger Wärme durch Verbrennung im katalytischen Brenner erzeugt wird. Das kühlere Gas des Brenners strömt in die Kathode und kühlt dort auch das Solid speziell im Bereich des Kathodeneingangs bei $\zeta_2 = 0$ ab. Insgesamt ist also eine Umverteilung der Solidtemperatur zu erkennen, bei



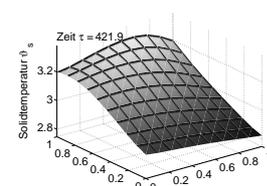
Abbildung 5.12: Solidtemperatur ϑ_s nach dem Lastwechsels

der die Temperaturunterschiede zunehmen, sodass sich auch die Materialbelastung bei höheren Zellstromstärken verstärkt.

In beide Grafiken 5.12(a) und 5.12(b) ist bei $\zeta_2 = 1/3$ ein Längsschnitt in Flussrichtung des Kathodengases eingezeichnet, anhand dessen wir den Verlauf der Temperaturänderung im Solid über alle Berechnungsintervalle beobachten wollen. Dazu bildet die Grafik 5.12(c) den Längsschnitt $\zeta_2 = 1/3$ über das komplette Zeitintervall $[0, 1111.1]$ nach dem Lastwechsel ab. Zu beachten ist hier der Koordinatenwechsel¹. Deutlich zu erkennen ist die große Zeitkonstante der Solidtemperatur. Die Solidtemperatur reagiert nur langsam, aber dafür gemäßigt auf den Lastwechsel und benötigt über 500 Zeiteinheiten, also mehr als 1.5 Stunden, um erneut in einen stationären Zustand zu gelangen.

Stellvertretend für die Reaktionen in der Anode und der Kathode zeigt die Grafik 5.13 die Molenbrüche von Wasserstoff in der Anode und Kohlendioxid in der Kathode.

¹Erneut sind bei $\tau = 0$ und $\tau = 1111.1$ die Längsschnitte angedeutet.



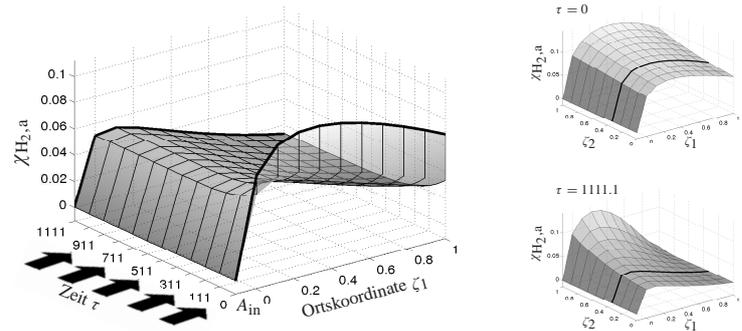
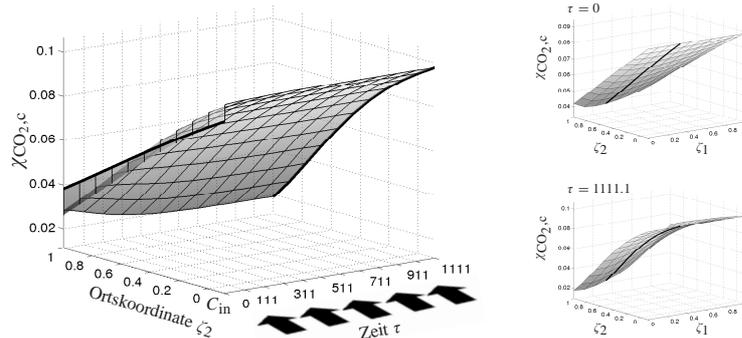
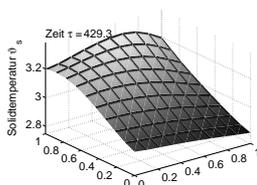
(a) Wasserstoff $\chi_{H_2,a}$ in der Anode(b) Kohlendioxid $\chi_{CO_2,c}$ in der Kathode

Abbildung 5.13: Molenbrüche nach dem Lastwechsel

Da durch die Erhöhung der Zellstromstärke der Bedarf an Reaktionsprodukten aus den Reaktionen mit Ionenübergang wächst, steigen die Reaktionsraten der Oxidations- und Reduktions-Reaktion. Infolge dessen sinkt der Molenbruch von Wasserstoff in der Anode in Grafik 5.13(a), die den zeitlichen Verlauf von $\chi_{H_2,a}$ entlang eines Schnitts längs der Anode bei $\zeta_2 = 1/3$ darstellt. Der Wasserstoffanteil reagiert entsprechend der Zeitkonstante für die Stoffströme wesentlich schneller auf den Lastwechsel als die langsame Solidtemperatur. Die Reforming-Reaktion bleibt abgesehen vom Einfluss der veränderten Anodentemperatur weitgehend unbeeinflusst, sodass die Wasserstoffproduktion das Niveau vor dem Lastwechsel hält.

In der Kathode betrachten wir in Grafik 5.13(b) den Molenbruch von Kohlendioxid $\chi_{CO_2,c}$ auf einem Schnitt bei $\zeta_1 = 1/3$ längs der Kathode. Dabei sind zwei Effekte zu erkennen: Zum einen steigt der Kohlendioxidanteil am Kathodeneingang innerhalb von Sekunden an, da in der Anode vermehrt Kohlendioxid produziert wird und dieses über den Brenner und den Mixer in die Kathode gelangt, zum anderen sinkt der Molen-



bruch, da auch die Reaktionsrate der Reduktion steigt und somit mehr Kohlendioxid verbraucht wird. In beiden Grafiken ist deutlich die im Vergleich zur Solidtemperatur schnellere Reaktionszeit im Sekundenbereich zu erkennen, die von der Zeitkonstante der Stoffströme verursacht wird. Andererseits beeinflusst die sich über die Wärmeleitung nur langsam einstellende Solidtemperatur auch die temperaturabhängigen Reaktionen in den Gaskanälen, sodass auch die Stoffströme erst nach Stunden vollständig einen neuen stationären Zustand erreichen.

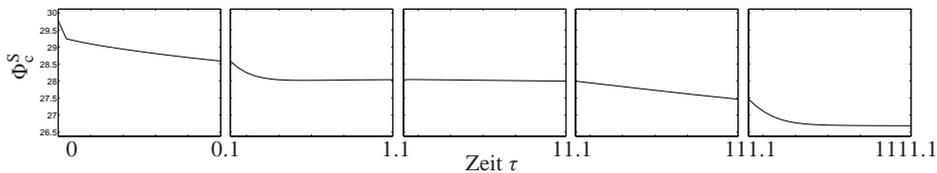


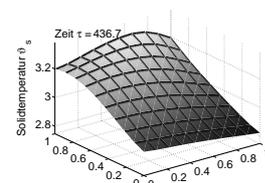
Abbildung 5.14: Zellspannung Φ_c^S nach dem Lastwechsel

Noch schneller als die Stoffströme reagieren die elektrischen Potentiale auf eine Erhöhung der Zellstromstärke. Dazu zeigt die Abbildung 5.14 die ortsunabhängige Zellspannung Φ_c^S über alle fünf Zeitintervalle¹. Hier sind drei zeitliche Effekte zu beobachten: Erstens das schnelle Absinken der Spannung im Millisekundenbereich durch die kleine Zeitkonstante der Ladungskapazitäten im ersten Zeitintervall $[0, 0.1]$, anschließend der Effekt der sich im Minutenbereich ändernden Stoffströme im zweiten Intervall $[0.1, 1.1]$ und schließlich das Langzeitverhalten über mehrere Stunden im letzten Intervall $[111.1, 1111.1]$, bis sich auch die Solidtemperatur und damit alle anderen Variablen wieder in einem stationären Zustand befinden. Somit nimmt auch die Leistung der Brennstoffzelle erst Stunden nach einem Lastwechsel einen zeitlich konstanten Wert an.

Die Output-Parameter des neuen stationären Zustands bei einer Stromstärke von $I_{\text{cell}} = 0.8$ (ca. 1125 Ampere) sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Da im Vergleich zum stationären Fall bei $I_{\text{cell}} = 0.7$ die Zelleistung bei gleicher Brennstoffmengen Zufuhr steigt und zusätzlich sogar die Stoffstromdichte des Brenners $\Gamma_{b,\text{out}} = 4.394$ und damit der Eigenverbrauch an Strom sinkt, ist eine Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades auf über 50% zu verzeichnen. Dieser Prozess der Leistungs- und Wirkungsgradsteigerung lässt sich jedoch nicht beliebig fortsetzen, da bereits ab $I_{\text{cell}} > 0.85$ kritische Temperaturen in der Brennstoffzelle erreicht werden.

Die Rechenzeit beträgt etwa 17 Stunden, wenn bereits die Daten aus dem Anfahrscenario vorliegen. Alle Programmdateien, die numerischen Ergebnisse sowie die graphi-

¹Man beachte die unterschiedlichen Längen der einzelnen Intervalle. Das Intervall $[0.1, 1.1]$ zeigt beispielsweise nur den Millisekundenbereich, das Intervall $[111.1, 1111.1]$ dagegen nur den Stundenbereich. Die Darstellung ähnelt also einer logarithmischen Zeitskala.



	dimensionslos	dimensionsbehaftet
Zellspannung U_{cell}	26.686	0.686 V
Zelleistung P_{cell}	48.797	0.771 kW
elektrischer Wirkungsgrad η_{el}	0.512	0.512

Tabelle 5.5: Output-Parameter nach dem Lastwechsel

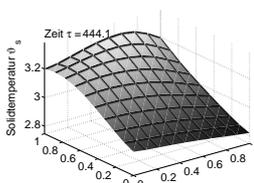
schen Ausgaben sind auf der beigefügten CD im Ordner¹ `10x10/sprungIcell` zu finden. Weitere dynamische Szenarien bei geänderter Gaszufuhr (Gaszusammensetzung, Stoffstromdichte und Temperatur), bei geänderter Luftzufuhr (Luftzahl und Temperatur) oder geänderter Kathodenrücklaufmenge befinden sich in den Ordnern `10x10/sprung*`. Die Simulationen der Sprünge in den Randwerten zeigt speziell die Robustheit des MCFC-Modells und der Brennstoffzelle, da wegen der ausgleichenden Wirkung der Solidtemperatur Unstetigkeiten geglättet werden. Insbesondere wurden zur besseren grafischen Darstellung des dynamischen Verhaltens bei zweidimensionalen Variablen Video-Sequenzen im mpg-Format erstellt, die ebenfalls in den jeweiligen Verzeichnissen zu finden sind.

5.4 Zusammenfassung

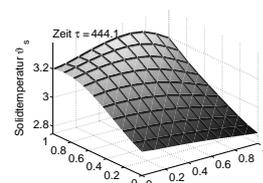
In diesem Kapitel wurde die Theorie der Semidiskretisierung von PDAE-Systemen mithilfe von Finiten Differenzen und der Diskretisierung von DAE-Systemen mithilfe von Runge-Kutta-Verfahren vorgestellt und anschließend dazu verwendet, ein semidiskretes DAE-Modell der MCFC aufzustellen und dieses zu lösen.

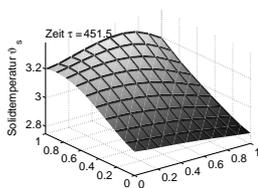
Nach der Darstellung des Anfahrscenarios, das der Bereitstellung geeigneter Anfangswerte für die Differentialgleichungen und guter Startschätzungen für die algebraischen Gleichungen dient, lag das Hauptaugenmerk auf der Präsentation der numerischen Ergebnisse des stationären Zustandes nach dem Anfahren der Brennstoffzelle und der Dynamik des Systems bei einem Lastwechsel. Die Simulation des stationären Zustandes bei Standardeingabedaten zeigt insbesondere die Auswirkungen des speziellen physikalischen Aufbaus der Brennstoffzelle, da die kreuzweise angeordneten Anoden- und Kathodenkanäle, die über die Wärmeleitung durch das Solid miteinander verbunden sind, eine Ungleichverteilung der Stoffströme quer zum jeweiligen Gaskanal bewirken. Diese Ungleichverteilung lässt sich insbesondere bei der Solidtemperatur beobachten, die wiederum Auswirkungen auf jede einzelne Variable des System besitzt.

¹Siehe auch `readme.txt` desselben Ordners.



Prägend für die Dynamik der Brennstoffzelle sind die 3 Zeitkonstanten des Systems, die die Variablen in sehr schnell, schnell und langsam reagierende Zustände unterteilen. Trotzdem erreicht jede beobachtete physikalische Größe erst dann einen zeitlich konstanten Wert, wenn auch die langsamste Variable, die Solidtemperatur, ihren stationären Zustand erreicht hat, da die Variablen untereinander vernetzt sind. Eine realistische Zielsetzung ist es daher neben dem mittelfristigen Verhalten, das Langzeitverhalten der Brennstoffzelle positiv zu beeinflussen.



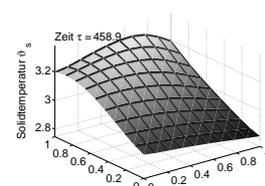


Kapitel 6

Steuerung des PDAE-Systems der MCFC

Da viele praktisch relevante partielle Differentialgleichungen nicht analytisch lösbar sind, werden auch Optimalsteuerungsprobleme, deren Nebenbedingungen durch PDAE-Systeme beschrieben werden, mithilfe numerischer Verfahren gelöst. In jüngerer Zeit wurde eine Vielzahl von Ansätzen zur Steuerung von PDAE-Systemen entwickelt, die im Allgemeinen die spezielle Struktur der partiellen Differentialgleichungen ausnutzen. Im Folgenden wird eine relativ universell einsetzbare Methode vorgestellt, die bereits im letzten Kapitel bei der numerischen Lösung von PDAE-Systemen Anwendung gefunden hat.

Dazu beschäftigt sich der Abschnitt 6.1 mit der numerischen Lösung von Optimalsteuerungsproblemen bei partiellen Differentialgleichungen mithilfe der Ansätze „first optimize, then discretize“ und „first discretize, then optimize“. In den folgenden zwei Abschnitten wird die zweite Methode auf das MCFC-Modell angewendet und die aus optimalen Steuerungen auf Teilintervallen zusammengesetzte suboptimale Steuerung eines Lastwechsels präsentiert. Dazu wird in Abschnitt 6.2 der Abstand der Zellspannung zu einem vorgegebenen Sollwert minimiert, während im Abschnitt 6.3 eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Solid erreicht werden soll. In Abschnitt 6.4 wird untersucht, inwieweit bereits die Anordnung der Gaskanäle die Temperaturverteilung des Solids beeinflusst. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung.



6.1 Optimale Steuerung von PDAE- und DAE-Systemen

Zur numerischen Lösung von Optimalsteuerungsproblemen existieren zwei verschiedene Ansätze, die sich durch die Reihenfolge von Diskretisierung und Optimierung unterscheiden. Eine Möglichkeit ist „first discretize, then optimize“, bei der die Differentialgleichungen in einem ersten Schritt mittels der in Kapitel 5 bereits diskutierten Verfahren diskretisiert werden und anschließend ein Optimierungsalgorithmus angewendet wird, um das endlichdimensionale Problem zu lösen. Im Gegensatz dazu werden bei dem Ansatz „first optimize, then discretize“ erst die Optimalitätsbedingungen des kontinuierlichen Problems aufgestellt, die im Anschluss daran diskretisiert werden. Welche der beiden Methoden Anwendung findet, hängt sowohl von der Struktur des Differentialgleichungssystems ab als auch von der Möglichkeit leicht aufstellbarer Optimalitätsbedingungen ab.

6.1.1 „First optimize, then discretize“

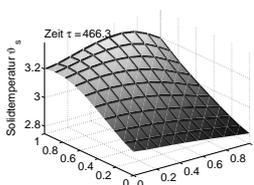
Da die Wärmeleitungsgleichung und auch die Steuerung der Temperatur eine zentrale Rolle im Modell der MCFC spielen, untersuchen wir an dieser Stelle die Existenz von Lösungen des Optimalsteuerungsproblems einer Wärmeleitungsgleichung. Zur Steuerung einer Temperaturverteilung in einem Medium ist es für spezielle Wärmeleitungsgleichungen möglich, die Optimalitätsbedingungen aufzustellen, sodass der Ansatz „first optimize, then discretize“ genutzt werden kann.

Neben Literatur zur Semidiskretisierung von PDAE-Systemen und zur Diskretisierung von DAE-Systemen sei als Einführung in die Theorie der Optimalen Steuerung von partiellen Differentialgleichungen das Standardwerk von Lions (1971) empfohlen. Ergänzend sei auf das aktuell erschienene Buch von Tröltzsch (2005) verwiesen, das sich insbesondere auf die Analysis von Optimalsteuerungsproblemen konzentriert und dessen Ergebnisse für das Optimalsteuerungsproblem einer instationären Temperaturquelle im Folgenden in verkürzter Form wiedergegeben werden.

Dazu wird zunächst ein Optimalsteuerungsproblem mit einer linearen Wärmeleitungsgleichung definiert:

Definition 6.1 (Optimale instationäre Temperaturquelle)

Seien ein beschränktes Lipschitzgebiet $X \subset \mathbb{R}^n$ mit dem Rand ∂X sowie das Zeitintervall $[0, t_f]$ mit $t_f > 0$ gegeben. Seien weiterhin die Vorgabe $y_X \in \mathcal{L}^2(X \times [0, t_f])$, die Schranken $u_a \in \mathcal{L}^2(X \times [0, t_f])$ und $u_b \in \mathcal{L}^2(X \times [0, t_f])$ sowie die Anfangswert-



funktion $y_0 \in \mathcal{L}^2(X)$ gegeben. Dann definiert das Problem

$$\min J(y, u) := \frac{1}{2} \iint_{X \times [0, t_f]} (y(x, t) - y_X(x, t))^2 dt dx + \frac{\lambda}{2} \iint_{X \times [0, t_f]} u(x, t)^2 dt dx \quad (6.1)$$

unter

$$\frac{\partial y}{\partial t}(x, t) - a \Delta y(x, t) + by(x, t) = cu(x, t) \quad \text{für } x \in X, t \in [0, t_f], \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \vec{n}}(x, t) + \alpha y(x, t) = 0 \quad \text{für } x \in \partial X, t \in [0, t_f], \quad (6.3)$$

$$y(x, 0) = y_0 \quad \text{für } x \in X, \quad (6.4)$$

$$u_a(x, t) \leq u(x, t) \leq u_b(x, t) \quad \text{für fast alle } x \in X, t \in [0, t_f], \quad (6.5)$$

ein Optimalsteuerungsproblem der instationären Wärmeleitungsgleichung mit linearer Inhomogenität und einer verteilten linearen Steuerung. Dabei sind die Parameter a , b , c und α zeit- und ortsabhängige Funktionen aus $\mathcal{L}^2(X \times [0, t_f])$.

Eine Lösung im klassischen Sinne kann für diese Aufgabenstellung nicht garantiert werden. Wir beschränken uns daher auf schwache Lösungen aus \mathcal{L}^2 , deren schwache Ortsableitungen erster Ordnung ebenfalls in \mathcal{L}^2 liegen. Dazu wird die Differentialgleichung 6.2 mit einer Testfunktion w aus \mathcal{L}^2 , deren Orts- und Zeitableitungen ebenfalls in \mathcal{L}^2 liegen, multipliziert und anschließend über Ort und Zeit integriert. Mit der partiellen Integration einzelner Terme folgt dann:

Definition 6.2 (Schwache Lösung)

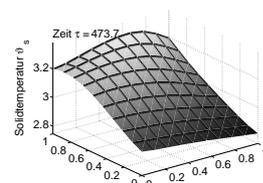
Ist die Variationsformulierung

$$\begin{aligned} & \iint_{X \times [0, t_f]} y \frac{\partial w}{\partial t} dt dx + \iint_{X \times [0, t_f]} a \nabla y \nabla w dt dx - \iint_{X \times [0, t_f]} b y w dt dx \\ &= - \iint_{X \times [0, t_f]} c u w dt dx + \iint_{\partial X \times [0, t_f]} \alpha y w dt ds(x) - \int_X y_0(x) w(x, 0) dx \end{aligned} \quad (6.6)$$

für alle $w \in \mathcal{W}_2^{1,1}(X, [0, t_f])$ mit $w(x, t_f) = 0$ erfüllt, dann heißt die Funktion $y \in \mathcal{W}_2^{1,0}(X, [0, t_f])$ schwache Lösung des Optimalsteuerungsproblems 6.1.

Satz 6.1

Das Optimalsteuerungsproblem 6.1 besitzt für jede Steuerung $u \in \mathcal{L}^2(X, [0, t_f])$



und jede Anfangswertfunktion $y_0 \in \mathcal{L}^2(X)$ genau eine schwache Lösung $y \in \mathcal{W}_2^{1,0}(X, [0, t_f])$.

Der Beweis ist ein Spezialfall aus Tröltzsch (2005), S. 276ff.

Zusätzlich liegt die schwache Lösung (vgl. Tröltzsch (2005), S. 119ff) in $\mathcal{W}(0, t_f)$, so dass die Abbildung $(u, y_0) \mapsto y$ von $\mathcal{L}^2(X, [0, t_f]) \times \mathcal{L}^2(X)$ in $\mathcal{W}(0, t_f)$ linear und stetig ist. Daher kann analog zu Tröltzsch (2005), S. 123ff, die Existenz der Optimalen Steuerung bewiesen werden, indem das Optimalsteuerungsproblem in ein Optimierungsproblem überführt wird, für das Aussagen über die Existenz einer Lösung gemacht werden können. Dazu wird die Lösung y in der Zielfunktion durch eine lineare und stetige Abbildung ersetzt, die die Steuerung u mithilfe der Differentialgleichung auf y abbildet. Auf diese Weise wird die Differentialgleichungsnebenbedingung eliminiert. Da das neu entstandene Zielfunktional des Optimierungsproblems konvex und stetig ist und zusätzlich die zulässige Menge $U_{\text{ad}} := \{u \in \mathcal{L}^2(X, [0, t_f]) : u_a(x, t) \leq u(x, t) \leq u_b(x, t) \text{ für fast alle } x \in X, t \in [0, t_f]\}$ konvex, abgeschlossen, nichtleer und beschränkt in $\mathcal{L}^2(X, [0, t_f])$ ist, kann ein allgemeiner Existenzsatz für quadratische Optimierungsprobleme in Hilberträumen (vgl. Tröltzsch (2005), S. 39f) angewendet werden. Aus der Existenz einer Lösung des quadratischen Optimierungsproblems folgt dann die Existenz einer Lösung des äquivalenten Optimalsteuerungsproblems:

Satz 6.2

Das Optimalsteuerungsproblem 6.1 besitzt eine optimale Lösung, die für $\lambda > 0$ eindeutig bestimmt ist.

Damit besitzt das Optimalsteuerungsproblem 6.1 mindestens eine optimale Steuerung \bar{u} mit einem zugehörigen optimalen Zustand \bar{y} .

Zunächst wird jeder Lösung ein sogenannter adjungierter Zustand zugeordnet:

Definition 6.3

Die Lösung p der adjungierten Gleichungen

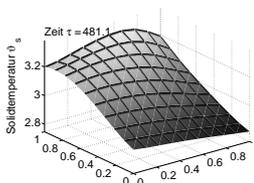
$$-\frac{\partial p}{\partial t}(x, t) - a(x, t)\Delta p(x, t) = \bar{y} - y_X \quad \text{für } x \in X, t \in [0, t_f], \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \bar{n}}(x, t) + ap = \bar{y} - y_X \quad \text{für } x \in \partial X, t \in [0, t_f], \quad (6.8)$$

$$p(x, t_f) = 0 \quad \text{für } x \in X, \quad (6.9)$$

heißt adjungierter Zustand.

Die Existenz und Eindeutigkeit des adjungierten Zustandes p wird durch folgenden Satz geliefert, der ein Spezialfall des Beweises in Tröltzsch (2005), S. 126 darstellt.



Satz 6.3

Die adjungierten Gleichungen aus Definition 6.3 besitzen genau eine schwache Lösung $p \in \mathcal{W}_2^{1,0}(X, [0, t_f])$.

Um nun die notwendigen und hinreichenden Optimalitätsbedingungen aufzustellen, wird zunächst eine Variationsungleichung in Abhängigkeit des Zustandes y aufgestellt. Anschließend wird y mithilfe des adjungierten Zustandes ersetzt, sodass die Variationsungleichung nur noch von der Steuerung u abhängt:

Satz 6.4

Die Steuerung $\bar{u} \in U_{\text{ad}}$ mit dem zugehörigen Zustand \bar{y} ist genau dann optimal für das Optimalsteuerungsproblem 6.1, wenn die Lösung $p \in \mathcal{W}(0, t_f)$ der Gleichungen (6.7)-(6.9) die Variationsungleichung

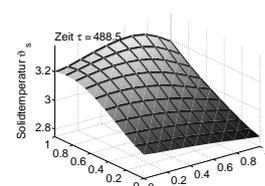
$$\iint_{X \times [0, t_f]} c(x, t) p(x, t) + \lambda (u(x, t) - \bar{u}(x, t)) \, dt \, dx \geq 0 \quad (6.10)$$

für alle $u \in U_{\text{ad}}$ erfüllt.

Der Beweis kann wiederum als Spezialfall in Tröltzsch (2005), S. 126f, nachgeschlagen werden. Im Allgemeinen lässt sich keine analytische Lösung dieser Optimalitätsbedingungen finden, sodass auch in diesem Fall auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden muss. Eine Möglichkeit ist das Gradienten-Projektions-Verfahren (vgl. Gruver und Sachs (1981) und Kelley (1999)), das das Verfahren des steilsten Abstiegs zur Optimierung von nichtlinearen, differenzierbaren Funktionen auf Probleme mit Intervallrestriktionen erweitert. Eine weitere Lösungsvariante der Variationsungleichung ist die Diskretisierung in ein endlichdimensionales Problem und der anschließenden Lösung beispielsweise mithilfe eines SQP-Verfahrens (vgl. Alt (2002), Gill, Murray und Wright (1981) oder Nocedal und Wright (2006)).

Bemerkung 6.1

Die Vorgehensweise „first optimize, then discretize“ kann auf das MCFC-Modell aus Tabelle 3.1 und 3.2 angewendet werden, wenn die Reaktionsraten r_{Ox_1} , r_{Ox_2} und r_{Red} als konstant angenommen werden und für alle Differentialgleichungen bis auf die Wärmeleitungsgleichung eine analytische Lösung in linearer Abhängigkeit von der Solidtemperatur und der Steuerung sowie des Ortes und der Zeit angegeben werden kann. Dann liegt die Wärmeleitungsgleichung (3.51) in der benötigten Form (6.2) vor, sodass über den Weg „first optimize, then discretize“ eine Lösung generiert werden kann.



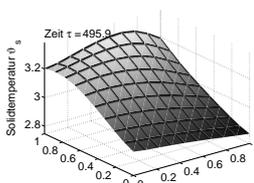
Bemerkung 6.2

Werden die Reaktionsraten des MCFC-Modells nicht konstant gesetzt, liegen aber analytische Lösungen der Differentialgleichungen bis auf die Wärmeleitungsgleichung vor, entsteht eine semilineare Wärmeleitungsgleichung. Dabei treten die Solidtemperatur und die Steuerung in der Inhomogenität nichtlinear auf. Tröltzsch (2005) behandelt einige spezielle semilineare parabolische Optimalsteuerungsprobleme. Dabei ist jedoch die Differenzierbarkeit des Steuerungs-Zustands-Operators und damit die Existenz einer schwachen Lösung von der Art des Auftretens der Steuerung in der Differentialgleichung abhängig (vgl. Tröltzsch (2005), S. 209f). Da jedoch keine analytische Lösung der Differentialgleichungen des MCFC-Problems vorliegt und somit auch die Struktur der nichtlinear auftretenden Steuerung in der Wärmeleitungsgleichung nicht bekannt ist, kann in diesem Fall die Existenz einer schwachen Lösung des Optimalsteuerungsproblems nicht garantiert werden.

6.1.2 „First discretize, then optimize“

Durch die komplexe Struktur des MCFC-Modells (zwei Ortsdimensionen, hochdimensionales System, Semilinearität, nichtlineare Randbedingungen, nichtlineare algebraische Gleichungen, entartete Differentialgleichungen, Kopplung der inhomogenen Wärmeleitungsgleichung mit inhomogenen Reaktions-Konvektions-Gleichungen) ist es einerseits schwierig, die notwendigen Optimalitätsbedingungen aufzustellen, und andererseits bereitet die fortlaufende Weiterentwicklung des Modells seitens der Ingenieure Probleme, da mit jedem geringfügig geänderten Modell ein komplett neues Gleichungssystem für die Optimalitätsbedingungen aufgestellt werden muss. Daher wird auf die sehr allgemein anwendbare Methode „first discretize, then optimize“ ausgewichen, die bereits für die Lösung von PDAE-Systemen in Kapitel 5 genutzt wurde. Durch eine Semidiskretisierung analog zu Abschnitt 5.1.1 wird das Optimalsteuerungsproblem mit partiellen Differentialgleichungen in ein Optimalsteuerungsproblem mit gewöhnlichen Differentialgleichungen transformiert. Die anschließende Diskretisierung mittels eines Runge-Kutta-Verfahrens wandelt das unendlichdimensionale optimale Steuerungsproblem mit gewöhnlichen Differentialgleichungen in ein endlichdimensionales nichtlineares Optimierungsproblem um.

Einen Überblick über die hier Anwendung findende Theorie der Optimalsteuerung bei gewöhnlichen Differentialgleichungen geben Hestenes (1980) und Leitmann (1981), die auf die klassischen Methoden der Optimalen Steuerung und Variationsmethoden eingehen und die notwendigen und hinreichenden Bedingungen vorstellen. Ebenfalls sehr ausführlich entwickelt das Buch von Pontrjagin, Boltjanskij, Gamkrelidze und Misčenko (1964) systematisch die Theorie optimaler Steuerprozesse. Bryson und Ho



(1975) widmen sich in einem Kapitel speziell den numerischen Methoden der Optimalen Steuerung. Weiterhin fasst Büskens (1998) die Methoden der numerischen Lösungsverfahren zur Berechnung Optimaler Steuerungen zusammen und geht detailliert auf die hier verwendeten direkten Verfahren ein.

6.1.2.1 Optimalsteuerungsprobleme

Die bisher betrachteten PDAE-Systeme beschreiben dynamische (physikalische, chemische, usw.) Zustände auf einem Ortsgebiet. Führt man in das PDAE-System eine zusätzliche Funktion $u : X_1 \times \cdots \times X_n \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^d$ ein, die auf die rechte Seite des Systems, aber auch auf die Koeffizienten der Ableitungen Einfluss nimmt, so kann man die Dynamik des PDAE-Systems steuern. Das Ziel ist es, aus den zugelassenen Steuerfunktionen diejenige zu wählen, die das PDAE-System unter gewissen Kriterien optimiert. Es lässt sich formal das Optimalsteuerungsproblem definieren:

Definition 6.4 (Optimales Steuerungsproblem)

Seien $u : X_1 \times \cdots \times X_n \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^d$ und $y : X_1 \times \cdots \times X_n \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m$ sowie $A, A_\alpha : \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^m \times (X_1 \times \cdots \times X_n) \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m \times \mathbb{R}^m$ und $f : \mathbb{R}^m \times \mathbb{R}^d \times X_1 \times \cdots \times X_n \times [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^m$ hinreichend glatte Funktionen mit $X_i \subset \mathbb{R}^d$ für alle $i = 1, \dots, n$ und S eine nichtleere, konvexe und abgeschlossene Teilmenge des \mathbb{R}^d . Dann heißt das Problem

$$\min_{u, y} J(u, y) \quad (6.11)$$

unter der Dynamik

$$A(u, y, x, t) \frac{\partial y}{\partial t} + \sum_{|\alpha| \leq k} A_\alpha(u, y, x, t) D_x^\alpha y = f(u, y, x, t), \quad (6.12)$$

den Anfangsbedingungen

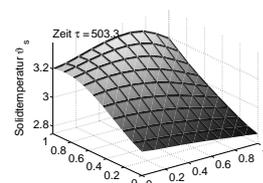
$$A(u, y, x, t) (y(x, t_0) - y_0(x)) = 0, \quad (6.13)$$

den Dirichlet-, Neumann- und/oder Robin-Randbedingungen der Form

$$y|_{X_D} = q_D(u, x), \quad \left. \frac{\partial y}{\partial \vec{n}} \right|_{X_N} = q_N(u, x), \quad \left(\frac{\partial y}{\partial \vec{n}} + y \right) \Big|_{X_R} = q_R(u, x) \quad (6.14)$$

sowie dem Steuerbereich

$$u(x, t) \in S \quad (6.15)$$



optimales Steuerungsproblem (OCP, optimal control problem)¹. Hierbei sind mit $D_x^\alpha y$ alle Ortsableitungen der Ordnung $k := \alpha_1 + \dots + \alpha_n$ und mit $X_D, X_N, X_R \subset \partial(X_1 \times \dots \times X_n)$ Teilmengen des Randes von $(X_1 \times \dots \times X_n)$ bezeichnet.

Die Formulierung der Dynamik des Steuerungsproblems ist äquivalent zur Definition des PDAE-Systems (5.1), wobei die Funktionen A, A_α und f nun zusätzlich neben den Zustandsvariablen y , den Ortskoordinaten x und der Zeitkoordinate t auch von der örtlich verteilten und zeitabhängigen Steuerung $u(x, t)$ abhängen.

Das Zielfunktional ist im Allgemeinen von der Form

$$J(u, y) := g(u, y) + \iint g_0(u, y, x, t) dt dx. \quad (6.16)$$

Unter gewissen Glattheitsvoraussetzungen lässt sich das Integral in eine Differentialgleichungsform umformulieren, sodass nach der Einführung zusätzlicher Komponenten des Zustandes y und den zugehörigen Differentialgleichungen obiges Zielfunktional in die einfachere Form

$$J(u, y) := \tilde{g}(u, y) \quad (6.17)$$

mit $\tilde{g} \in \mathbb{R}$ transformiert werden kann.

Für die Lösung des PDAE-Systems gilt weiter:

Definition 6.5 (Zulässigkeit)

Ein Lösungspaar (u, y) des PDAE-Systems (6.12) heißt zulässig zum Optimalsteuerungsproblem (6.11)-(6.15), falls zusätzlich die Randbedingungen (6.14) und die Gleichung (6.15) erfüllt sind.

Unter allen zulässigen Lösungen soll nun diejenige gewählt werden, die das Zielfunktional minimiert:

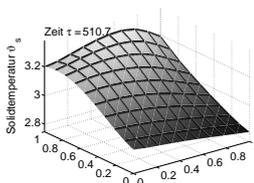
Definition 6.6 (Optimale Lösung)

Als optimale Lösung des Steuerungsproblems (6.11)-(6.15) mit fester Endzeit² t_f bezeichnet man das zulässige Funktionenpaar (u^*, y^*) , für das

$$J(u^*, y^*) \leq J(u, y) \quad (6.18)$$

¹Optimalsteuerungsprobleme können mit noch allgemeineren Anfangs- und Randbedingungen formuliert werden.

²Es ist möglich, Steuerungsprobleme mit freier Endzeit auf Probleme mit fester Endzeit zu transformieren. Dazu wird eine neue Zeitvariable $\hat{t} \in [0, 1]$ eingeführt. Mit $t := \hat{t} \cdot t_f$ und der Definition $\hat{y}(x, \hat{t}) := y(x, \hat{t} \cdot t_f)$ erhält man mit der neuen Zustandskomponente $\hat{y}_{m+1} \equiv t_f$ einen äquivalenten Steuerprozess.



für alle zulässigen Lösungen (u, y) gilt.

6.1.2.2 Semidiskretisierung

Die Semidiskretisierung erfolgt analog zu Abschnitt 5.1.1 auf dem Ortsgitter $X^{(h)}$. Zusätzlich muss nun jedoch auch die Steuerung auf diesem Gitter diskretisiert werden. Es sei $\tilde{u}^{(h)} : [t_0, t_f] \rightarrow \mathbb{R}^{d(N_1, \dots, N_n)}$ mit

$$\tilde{u}^{(h)} := \left((\tilde{u}^{(1, \dots, 1)})^T, \dots, (\tilde{u}^{(N_1, \dots, N_n)})^T \right)^T \quad (6.19)$$

die Approximation der Steuerung auf dem Ortsgitter. Dabei ist $\tilde{u}^{(j_1, \dots, j_n)}(t) := \tilde{u}(x_1^{(j_1)}, \dots, x_n^{(j_n)}, t)$ die Approximation auf jedem Ortsgitterpunkt $(x_1^{(j_1)}, \dots, x_n^{(j_n)})$ aus $X^{(h)}$. Gleichzeitig muss auch das Zielfunktional J durch eine adäquate Formulierung eines Zielfunktional $\tilde{J}^{(h)}$ approximiert werden. Ist J in der einfachen Form (6.17) gegeben, kann $\tilde{J}^{(h)} = J|_{X^{(h)}}$ gesetzt werden.

Anschließend wird das PDAE-Optimalsteuerungsproblem mithilfe der semidiskreten Form des PDAE-Systems aus Gleichung (5.30) in ein DAE-Optimalsteuerungsproblem transformiert:

Definition 6.7 (Semidiskretes Optimalsteuerungsproblem)

Seien $\tilde{u}^{(h)}$, $\tilde{y}^{(h)}$ und $\tilde{J}^{(h)}$ die Approximationen der Steuerung u , der Zustandsvariablen y und des Zielfunktional J des Optimalsteuerungsproblems aus Definition 6.4 auf einem Ortsgitter $X^{(h)}$. Dann heißt das Problem

$$\min_{\tilde{u}^{(h)}, \tilde{y}^{(h)}} \tilde{J}^{(h)}(\tilde{u}^{(h)}, \tilde{y}^{(h)}) \quad (6.20)$$

unter der Dynamik

$$A^{(h)} \dot{\tilde{y}}^{(h)} = \hat{f}^{(h)}, \quad (6.21)$$

den Anfangsbedingungen

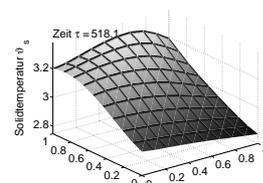
$$A^{(h)} \left(\tilde{y}^{(h)}(t_0) - \tilde{y}_0^{(h)} \right) = 0 \quad (6.22)$$

sowie dem Steuerbereich

$$\tilde{u}^{(h)} \in S \quad (6.23)$$

semidiskretes Optimalsteuerungsproblem.

Die Funktionen $A^{(h)}$ und $\hat{f}^{(h)}$ aus Abschnitt 5.1.1.2 hängen hier im Gegensatz zum



semidiskreten System (5.30) auch von der semidiskreten Steuerung $\tilde{u}^{(h)}$ ab. Damit ist ein Optimalsteuerungsproblem entstanden, dessen Dynamik durch ein Anfangswertproblem in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen gegeben ist.

6.1.2.3 Diskretisierung

Zur Lösung des Optimalsteuerungsproblems mit Nebenbedingungen in Form eines DAE-Systems wird nun ein direktes Verfahren eingesetzt, das das Optimalsteuerungsproblem durch eine Diskretisierung der Zeit in ein endlichdimensionales Optimierungsproblem überführt (vgl. Büskens (1998)). Dies entspricht der Vorgehensweise bei der Diskretisierung von DAE-Systemen aus Abschnitt 5.1.2. Dazu wird erneut ein Gitter $X^{(H)}$ definiert, das das Zeitintervall in diskrete Punkte unterteilt. Anschließend werden die semidiskreten Zustände und Steuerungen auf diesen Zeitgitterpunkten, bei mehrstufigen Verfahren auch auf weiteren Zwischenpunkten, beispielsweise mit einem Runge-Kutta-Verfahren approximiert (vgl. Abschnitt 5.1.2.1). Seien also $\tilde{u}^{(H)}$ und $\tilde{y}^{(H)}$ solche Approximationen der Steuerung $\tilde{u}^{(h)}$ und der ortsdiskreten Zustandsvariablen $\tilde{y}^{(h)}$ des semidiskreten Optimalsteuerungsproblems 6.7 auf dem Zeitgitter $X^{(H)}$. Beschreibt weiterhin die geeignet glatte Funktion G die Approximation der Zielfunktion und die ebenfalls geeignet glatte Funktion C die Approximation des DAE-Systems, der Anfangsbedingungen, sowie der Steuerbeschränkungen, dann erhält man aus dem Optimalsteuerungsproblem über das semidiskrete Optimalsteuerungsproblem ein diskretes Problem:

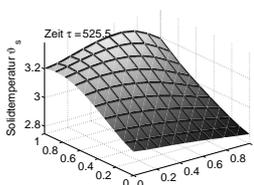
Definition 6.8 (NLP-Problem)

Seien $G : \mathbb{R}^{d(N_1 \dots N_n) \cdot (N \cdot s)} \times \mathbb{R}^{m(N_1 \dots N_n) \cdot (N \cdot s)} \rightarrow \mathbb{R}$ und $C : \mathbb{R}^{d(N_1 \dots N_n) \cdot (N \cdot s)} \times \mathbb{R}^{m(N_1 \dots N_n) \cdot (N \cdot s)} \rightarrow \mathbb{R}^l$ stetig differenzierbare Funktionen. Dann heißt

$$\min_{\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}} G(\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}) \quad \text{unter} \quad C(\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}) \leq 0. \quad (6.24)$$

nichtlineares Optimierungsproblem (NLP-Problem, nonlinear programming problem).

Die Anzahl der Gleichungen in C , die aus der Diskretisierung des DAE-Systems resultieren, ergibt sich aus der Anzahl der ortsdiskreten Punkte $(N_1 \dots N_n)$ und der Anzahl der Gleichungen des PDAE-Systems m , multipliziert mit $N \cdot s$, wobei N die Anzahl der zeitdiskreten Punkte und s die Anzahl der Stufen des Diskretisierungsverfahrens ist. Hinzu kommen $m(N_1 \dots N_n)$ Gleichungen, die die Anfangsbedingungen des DAE-Systems approximieren. Weiterhin nehmen wir an, dass die Steuerbeschränkungen durch N_g Gleichungs- und N_u Ungleichungsnebenbedingungen an die Steuerung



approximiert werden können, die nun ebenfalls in C enthalten sind¹. Insgesamt ergibt sich als Dimension $l = m(N_1 \cdot \dots \cdot N_n) \cdot (N \cdot s) + m(N_1 \cdot \dots \cdot N_n) + N_g + N_u$.

Dieses nichtlineare Optimierungsproblem kann mithilfe von Standardmethoden zur Nichtlinearen Optimierung gelöst werden (vgl. Alt (2002), Gill, Murray und Wright (1981) oder Nocedal und Wright (2006)). Zu den verbreitetsten Methoden zählt dabei das SQP-Verfahren (sequential quadratic programming), das als Erweiterung des Newton-Verfahrens zur Lösung der Kuhn-Tucker-Bedingungen aufgefasst werden kann. Eine Übersicht über die notwendigen und hinreichenden Bedingungen von (parametrischen) NLP-Problemen liefert der Abschnitt 7.1.2.

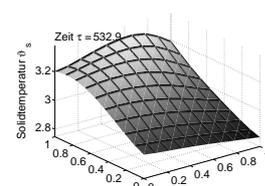
Insbesondere kommen Methoden der large-scale Optimierung zum Einsatz (vgl. Di Pillo und Roma (2006) oder Biegler, Ghattas, Heinkenschloss und van Bloemen Waanders (2003)), da das NLP-Problem durch die Diskretisierung eine sehr große Anzahl an Optimierungsvariablen und Nebenbedingungen besitzt. Die hier verwendete Software NUDOCCCS ist ein direkter Löser für Optimalsteuerungsprobleme mit DAE-Systemen. Intern verwendet NUDOCCCS verschiedene Integrationsmethoden, wobei im Falle von steifen Differentialgleichungen RADAU5 gewählt werden sollte. Zur Lösung des NLP-Problems wird der SQP-Optimierungsalgorithmus E04UCF der NAG-Library (vgl. NAG (2006)) eingesetzt.

6.2 Suboptimale Steuerung eines Lastwechsels der MCFC

Ein Nachteil von Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen ist die langsame Systemantwort auf sogenannte Lastwechsel, d.h. auf eine Änderung der Zellstromstärke I_{cell} während des Betriebes der Brennstoffzelle. Auch hier kommen die drei verschiedenen Zeitskalen der Variablen zum Tragen, indem sehr schnelle Variablen, wie die Zellspannung, sehr rasch auf einen Lastwechsel reagieren, während die Stoffströme und insbesondere die Solidtemperatur nur langsam die Wirkungen aufgrund einer veränderten Stromstärke zeigen. Gleichzeitig ist ein besonders schneller Lastwechsel mit Temperaturschwankungen verbunden, die insbesondere bei einer Erhöhung der Stromstärke kompensiert werden müssen.

Ziel der Optimalen Steuerung ist es daher, nach einem Lastwechsel möglichst schnell in den neuen stationären Zustand zu gelangen. Indiz dafür ist die Zellspannung, die relativ stark und sehr schnell auf einen plötzlichen Wechsel der Stromstärke reagiert,

¹In allgemeinerer Form sind in NLP-Problemen auch Ungleichungsnebenbedingungen an die diskreten Zustände zugelassen.



aber auch den Einfluss aller anderen physikalischen Größen wiedergibt und deshalb erst dann vollständig in einen stationären Zustand übergeht, wenn auch die langsamste Variable, die Solidtemperatur, keine zeitabhängigen Veränderungen mehr aufweist.

Wir gehen erneut vom stationären Zustand der MCFC aus Abschnitt 5.3.2 bei den gegebenen Standarddaten aus Anhang E und einer Stromstärke von $I_{\text{cell}} = 0.7$ aus. Ähnlich wie in Abschnitt 5.3.3 zur Dynamik der Brennstoffzelle wird ein Lastwechsel von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.6$ vorgenommen. Die Zellspannung beträgt bei $I_{\text{cell}} = 0.7$ im stationären Standardfall 29.433, während im stationären Zustand bei $I_{\text{cell}} = 0.6$ eine Zellspannung von 30.788 in einer separaten Rechnung ermittelt wurde. Diese Sollzellspannung $\Phi_{\text{soll}} = 30.788$ soll nach dem Lastwechsel so schnell wie möglich erreicht werden, sodass die Zielfunktion den Abstand zwischen der berechneten Spannung und der Sollzellspannung über dem Berechnungszeitraum minimiert¹:

$$\min \int_{\tau_0}^{\tau_f} (\Phi_c^S - \Phi_{\text{soll}})^2 d\tau. \quad (6.25)$$

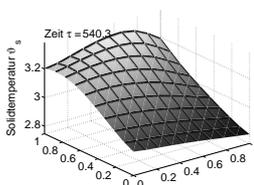
Dazu wird das Berechnungsintervall $[0, 1111.1]$ erneut in die einzelnen Intervalle $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$ zerlegt und für jedes Intervall eine optimale Steuerung berechnet, wobei die Anfangswerte und Startschätzungen für $[0, 0.1]$ aus den Simulationsergebnissen des stationären Zustandes im Standardfall und für alle weiteren Intervalle aus den Berechnungsergebnissen des vorherigen Intervalls eingelesen werden.

Als Steuerungen kommen alle Input-Parameter $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}$, $\vartheta_{\text{a, in}}$, $\Gamma_{\text{a, in}}$, λ_{air} , ϑ_{air} und R_{back} in Frage, deren gesuchte zeitabhängige Verläufe Randsteuerungen bilden. Die Steuerbereich (zum Vergleich auch der Standardwert) sind in der Tabelle 6.1 angegeben. Zu beachten ist hier, dass

$$\sum_{k \in \mathcal{C}} \chi_{k, \text{a, in}} = 1 \quad (6.26)$$

für die chemischen Stoffe $\mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ gelten muss, also $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}} = 1$, da außer Methan und Wasser keine weiteren Stoffe am Anodeneingang zugeführt werden. Somit wird nur der Molenbruch für Methan gesteuert, während der Wasseranteil aus dem optimal gesteuerten Methananteil berechnet wird. Damit ergeben sich sechs mögliche Steuerungen für das Modell, deren Steuerbereiche aufgrund der (In-)Stabilität der Brennstoffzelle jedoch nicht beliebig, sondern ähnlich wie in der Praxis moderat gewählt werden müssen.

¹Da die Steuerung nichtlinear in das MCFC-Modell eingeht, ist ein Regularisierungsterm der Steuerung in der Zielfunktion nicht zwingend notwendig.



	unterer Wert	Standardwert	oberer Wert
Gaszufuhr am Anodeneingang:			
Molenbruch von Methan $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$	0.25	1.0/3.5	0.4
Molenbruch von Wasser $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}$	0.6	2.5/3.5	0.75
Temperatur $\vartheta_{\text{a, in}}$	2.8	3.0	3.2
Stoffstromdichte $\Gamma_{\text{a, in}}$	0.85	1.0	1.5
Luftzufuhr am Brenner:			
Luftzahl λ_{air}	1.5	2.2	2.5
Lufttemperatur ϑ_{air}	1.0	1.5	2.0
Kathodenrücklauf R_{back}	0.4	0.5	0.6

Tabelle 6.1: Steuervariablen

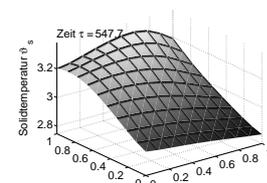
Aufgrund des erhöhten Rechenaufwands zur Ermittlung der Optimalen Steuerung wird in diesem Fall eine Ortsdiskretisierung von 3×3 (zuzüglich der Werte am Anoden- und Kathodeneingang) gewählt¹. Alle fünf Zeitintervalle werden erneut in je 21 äquidistante Stützstellen unterteilt. Die berechnete Lösung ist auf den Teilintervallen optimal, die aus den Teilintervallen zusammengesetzte Lösung jedoch nur suboptimal². Als Integrationsmethode wird das in der verwendeten Software NUOCCCS eingesetzte RADAU5-Verfahren genutzt.

Die Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf der Zellspannung Φ_c^S auf den fünf Zeitintervallen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet in allen Teilgrafiken 6.1(a)-6.1(g) den Verlauf der Zellspannung der Simulation des Lastwechsels von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.6$. In der Simulation ist deutlich der schnelle Anstieg der Zellspannung im ersten Zeitintervall bis $\tau = 0.005$ zu erkennen, der die direkte Reaktion der Spannung auf den Lastwechsel darstellt. Darauf folgt ein langsamerer Anstieg von $\tau = 0.005$ im ersten Intervall bis $\tau = 0.015$ im zweiten Intervall, der die Reaktion der Stoffströme auf den Lastwechsel und den damit verbundenen Einfluss auf die Zellspannung kennzeichnet. In den letzten Intervallen $[0.1, 1.1]$ bis $[111.1, 1111.1]$ schwingt sich die Zellspannung, verursacht durch die langsame Temperaturänderung des Solids, in den stationären Zustand, also den Sollwert ein. Dieses Einschwingen wirkt sich negativ auf die Zelleistung aus und soll während eines Lastwechsels vermieden werden.

Die durchgezogene Linie stellt die Zellspannung während des auf den Zeitintervall-

¹Da sich an die Optimale Steuerung in Kapitel 7 eine Sensitivitätsanalyse anschließen soll, darf die Sensitivitätsmatrix $DLDX$ im Programm NUOCCCS die für den Compiler maximal zulässige Matrizengröße nicht überschreiten.

²Eine Berechnung der Steuerung auf dem Gesamtintervall ist wegen des Speicherbedarfs und auch wegen der hohen Rechenzeit nicht möglich ohne die Diskretisierung auf den Teilintervallen zu vergrößern, was jedoch wegen der Steifheit der Variablen besonders in Bezug auf die verschiedenen Zeitskalen von sehr schnellen bis langsamen Variablen nicht möglich ist.



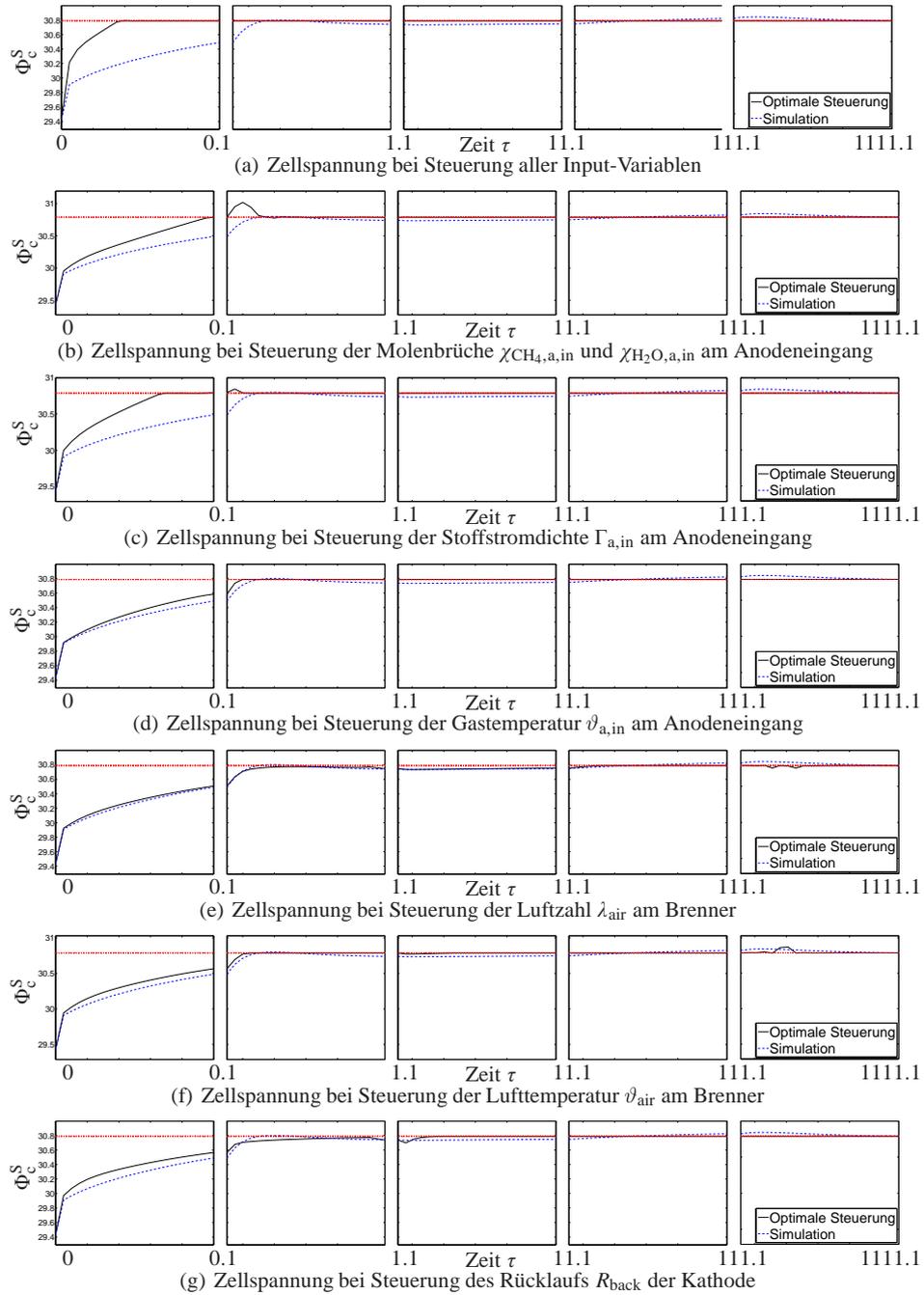
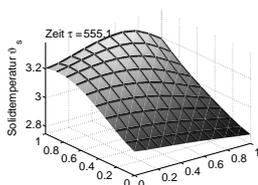


Abbildung 6.1: Zellspannung Φ_C^S bei optimaler Steuerung auf den Zeitintervallen



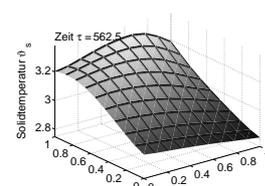
len optimal gesteuerten Lastwechsels dar. Die Grafik 6.1(a) zeigt die Zellspannung bei gleichzeitiger Steuerung aller Input-Variablen aus der Tabelle 6.1. Deutlich ist die wesentlich schnellere Annäherung an die Sollzellspannung insbesondere in den ersten Teilintervallen zu sehen, sodass die Zellspannung ab $\tau = 0.03$ (0.375 Sekunden) weniger als 0.1 Prozent von der Sollzellspannung abweicht. Die optimal gesteuerte Zellspannung erreicht im ersten Intervall sogar eine Abweichung von weniger als 0.001 Prozent, wohingegen diese Bedingung in der Simulation erst im letzten Berechnungsintervall, also nach mehreren Stunden erfüllt wird. Die Amplitude der Schwingungen der Zellspannung liegt im letzten Intervall bei der Simulation noch bei etwa 0.027. Auch die optimal gesteuerte Zellspannung unterliegt solchen Schwingungen, die jedoch im letzten Zeitintervall eine Amplitude von $0.757 \cdot 10^{-3}$ besitzen und nur noch von numerischer, nicht aber von praktischer Bedeutung sind.

Der Zielfunktionswerte der Optimalen Steuerung auf den einzelnen Teilintervallen sind $0.509 \cdot 10^{-2}$, $0.133 \cdot 10^{-5}$, $0.913 \cdot 10^{-7}$, $0.254 \cdot 10^{-6}$ und $0.500 \cdot 10^{-4}$, insgesamt also $0.514 \cdot 10^{-2}$. Auch anhand dieser Werte lässt sich eine gute Annäherung an den Sollwert der Zellspannung bereits im zweiten Teilintervall erkennen¹. Setzt man die Ergebnisse der Simulation in die Zielfunktion ein, weist die Simulation Abweichungen von $0.332 \cdot 10^{-1}$, $0.401 \cdot 10^{-2}$, $0.235 \cdot 10^{-1}$ und $0.494 \cdot 10^{-1}$, 1.112 zur Sollzellspannung auf mit einer Gesamtabweichung von etwa 1.223.

Ob eine technisch aufwändige Steuerung aller Input-Parameter notwendig ist, zeigen die Ergebnisse in den Abbildungen 6.1(b)-6.1(g). Die dargestellten Zellspannungen resultieren aus der optimalen Steuerung von nur einem einzigen Input-Parameter. Alle übrigen Input-Parameter werden auf ihre Standardwerte zurückgesetzt. Gute Resultate zeigen insbesondere die Randsteuerungen des Molenbruches $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$ und der Stoffstromdichte $\Gamma_{\text{a, in}}$ am Anodeneingang in Grafik 6.1(b) und 6.1(c), die bereits im ersten Zeitintervall $[0, 0.1]$ die Zellspannung deutlich anheben. Unter diesen beiden Steuerungsmöglichkeiten hebt sich besonders die Stoffstromdichte hervor, da es hier im Gegensatz zur Steuerung mithilfe der Molenbrüche zu einer weniger ausgeprägten Überspannung am Anfang des zweiten Intervalls kommt. Weiterhin können auf diese Weise ebenfalls die Schwingungen der Zellspannung, wie sie die Simulation des Lastwechsels in den letzten Intervallen zeigt, kompensiert werden. Als Zielfunktionswerte ergeben sich $0.132 \cdot 10^{-1}$, $0.186 \cdot 10^{-3}$, $0.310 \cdot 10^{-7}$, $0.303 \cdot 10^{-7}$ und $0.519 \cdot 10^{-5}$ für die fünf Intervalle also insgesamt rund $0.134 \cdot 10^{-1}$. Damit liegt der Zielfunktionswert in derselben Größenordnung wie der Zielfunktionswert bei Steuerung aller Input-Parameter.

Zudem ist die Steuerung der Stoffstromdichte praktisch gut zu realisieren. Dazu zeigt

¹Die zunehmenden Werte der Zielfunktion in den Teilintervallen resultieren aus der zunehmenden Intervalllänge.



die Abbildung 6.2 die Optimale Steuerung der Stoffstromdichte am Anodeneingang auf den Teilintervallen. Die Steuerung beginnt im ersten Intervall an der oberen Schranke, muss aber die sich bereits abzeichnende Überspannung anschließend durch eine Steuerung an der unteren Schranke kompensieren. Mit weiter zunehmender Zeit nimmt die Stoffstromdichte dann den Standardwert der Simulation $\Gamma_{a,in} = 1.0$ an.

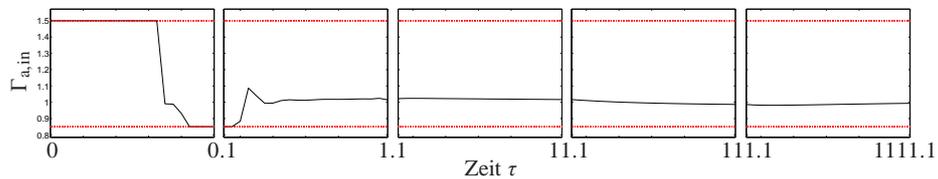


Abbildung 6.2: Steuerung der Stoffstromdichte $\Gamma_{a,in}$ am Anodeneingang

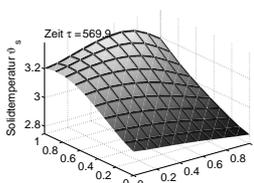
Das Augenmerk dieser optimalen Steuerung lag allein auf der Zellspannung. In der Praxis ist jedoch auch die Temperatur des Solids von Bedeutung, da große Temperaturunterschiede in den festen Bauteilen der Brennstoffzelle wegen möglicher Materialschäden oder -ermüdungen vermieden werden sollen.

Die Rechenzeit der optimalen Steuerung bei Steuerung aller Input-Variablen beträgt etwa drei Tage, aber nur 2 Stunden bei alleiniger Steuerung der Stoffstromdichte am Anodeneingang. Damit ist die Optimale Steuerung aller Input-Variablen selbst bei grober Ortsdiskretisierung sehr aufwändig.

Das Anfahren der Brennstoffzelle mit Standarddaten für die Ortsdiskretisierung 3×3 ist im Ordner `3x3/anfahren` zu finden. Der daraus resultierende stationäre Zustand befindet sich im Ordner `3x3/anfahren/dir_Icell07_back05_gain1_mitphi_T1000`. Die Simulation des Lastwechsels und die Optimale Steuerung beinhalten die Ordner `3x3/sprungIcell` und `3x3/opt_sprungIcell` auf beigefügter CD. Auch hier sind neben den Programmdateien, numerischen Ergebnissen und Grafiken auch Videosequenzen der einzelnen Variablen während des Lastwechsels zu finden.

6.3 Suboptimale Steuerung unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung im Solid der MCFC

In der Praxis erfolgen Lastwechsel immer sukzessiv, d.h. nach einer kleinen Änderung der Stromstärke folgt ein Zeitraum von bis zu mehreren Stunden, in der die Brennstoffzelle wieder in einen stationären Zustand gelangt. Grund dieses Vorgehens ist die



Vermeidung von Spannungen im Material, die durch starke Temperaturunterschiede im Solid ausgelöst werden und insbesondere bei schnellen Lastwechseln auftreten. Diese Prozedur ist nicht nur sehr zeitaufwändig und damit teuer, sondern beispielsweise bei einem kontrollierten „Nothalt“ auch schwer realisierbar. Ziel ist es daher, die Temperaturverteilung während eines Lastwechsels zu kontrollieren.

6.3.1 Steuerung am Referenzmodell

Da die Materialspannungen bei einer Lasterhöhung zunehmen, betrachten wir den interessanteren Fall und erhöhen die Stromstärke von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.75$. Als Sollzustand wird eine (ungefähr) konstante Solidtemperatur ϑ_{soll} gewünscht. Da die zu steuernde Solidtemperatur eine hohe Zeitkonstante besitzt und zu den sich sehr langsamen ändernden Variablen zählt, wird das Quadrat der Abweichung der tatsächlichen zur gewünschten Solidtemperatur nur im letzten Zeitintervall $[111.1, 1111.1]$ ins Zielfunktional aufgenommen. Daher optimieren wir analog zum Abschnitt 6.2 mit der Zielfunktion (6.25) (aber mit $I_{\text{cell}} = 0.75$ und der aus einer zusätzlichen Simulationsrechnung stammenden Sollzellspannung $\Phi_{\text{soll}} = 28.2184706$) auf den Teilintervallen bis $\tau = 111.1$. Die Ergebnisse dieser Rechnungen nutzen wir als Anfangswerte und Startschätzungen für die folgende Rechnung auf dem Intervall $[111.1, 1111.1]$.

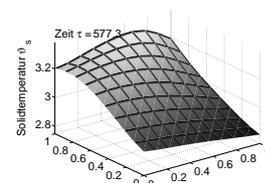
Als Zielfunktion für das letzte Zeitintervall wird jetzt das Quadrat der Abweichung zwischen tatsächlicher und gewünschter Solidtemperatur gewählt,

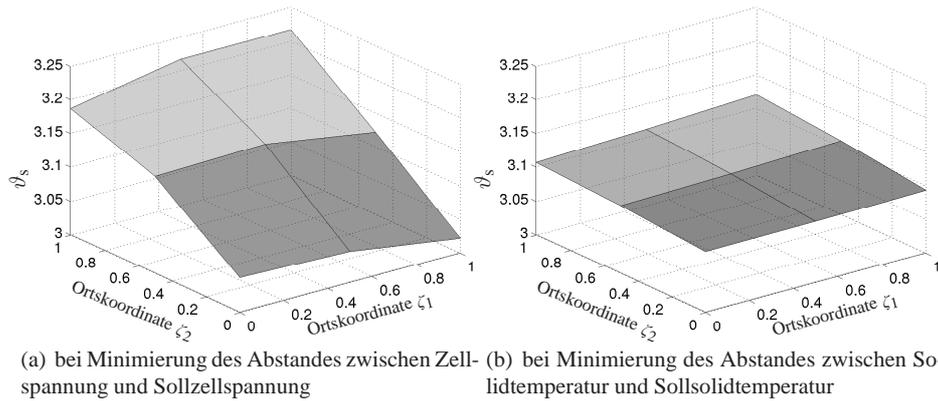
$$\min_{\tau_0} \int_{\tau_0}^{\tau_f} \int_{[0,1] \times [0,1]} (\vartheta_s - \vartheta_{\text{soll}})^2 d\zeta d\tau, \quad (6.27)$$

wobei die Solidtemperatur nun neben der Zeit mit $\tau_0 = 111.1$ und $\tau_f = 1111.1$ auch über dem Ort integriert wird¹. Die Temperatur soll auf einen Wert von $\vartheta_{\text{soll}} = 3.1$ angeglichen werden. Auch in diesem Fall wird mit einer Ortsdiskretisierung von 3×3 , 21 äquidistante Stützstellen auf dem Zeitintervall und dem RADAU5-Verfahren in der Software NUDOCSSS als Integrationsmethode gerechnet.

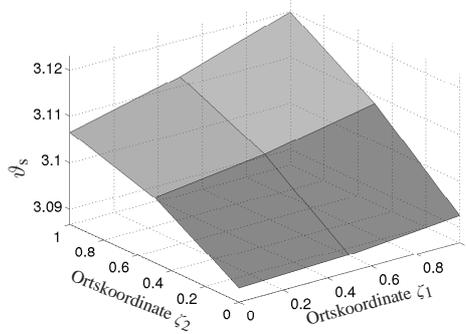
Die Abbildung 6.3(b) zeigt als Ergebnis die optimale Solidtemperatur bei Minimierung des Abstandes der Solidtemperatur zur Sollsolidtemperatur bei Steuerung aller Input-Parameter zum Ende des letzten Intervalls bei $\tau = 1111.1$. Dazu ist als Vergleich in Abbildung 6.3(a) noch einmal die Solidtemperatur bei Minimierung des Abstandes der Zellspannung zur Sollzellspannung aus Abschnitt 6.2 ebenfalls für $\tau = 1111.1$

¹Der Einfachheit halber wird bei der Semidiskretisierung der Zielfunktion das Ortsintegral durch die Summe aller Temperaturendifferenzen an den Ortsgitterpunkten approximiert.



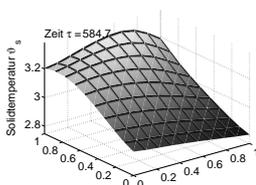
Abbildung 6.3: Solidtemperatur ϑ_s in $\tau = 1111.1$ nach dem Lastwechsel

angegeben. Deutlich ist die wesentlich gleichmäßigere Temperaturverteilung in Ab-
bildung 6.3(b) zu erkennen.

Abbildung 6.4: Solidtemperatur ϑ_s in $\tau = 1111.1$ bei Minimierung des Abstandes
zwischen Solidtemperatur und Sollsolidtemperatur bei geänderter Temperaturskala

Zur genaueren Betrachtung stellt Abbildung 6.4 die Solidtemperatur noch einmal mit
geänderter Temperaturskala dar und zeigt die Veränderung der qualitativen Tempera-
turverteilung (Orte der Temperaturmaxima- und -minima). Das Temperaturmaximum
liegt noch immer bei $(\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1)$ jedoch ist der Wert von 3.217 auf 3.120 gesun-
ken. Das Temperaturminimum, wurde von $(\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 0)$ nach $(\zeta_1 = 0, \zeta_2 = 0)$
verschoben und besitzt nun einen Wert von 3.090 statt 3.021. Die maximale Tem-
peraturdifferenz sinkt damit von 0.196 (58.330 Kelvin bzw. 58.330 °C)¹ auf 0.023

¹Da die Temperaturen in Kelvin und Grad Celsius gleich skaliert sind und nur einen verschobe-
nen Nullpunkt besitzen, ist die Temperaturdifferenz in Kelvin gleich der Temperaturdifferenz in Grad



Steuerung	Zielfunktionswert
$\lambda_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}, R_{\text{back}}, \chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}, \vartheta_{\text{a, in}}, \Gamma_{\text{a, in}}$	2.508
λ_{air}	42.466
ϑ_{air}	41.186
R_{back}	28.991
$\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$	35.769
$\vartheta_{\text{a, in}}$	41.273
$\Gamma_{\text{a, in}}$	35.927

Tabelle 6.2: Zielfunktionswerte bei verschiedenen Steuerungen

(8.760 Kelvin bzw. 8.760 °C).

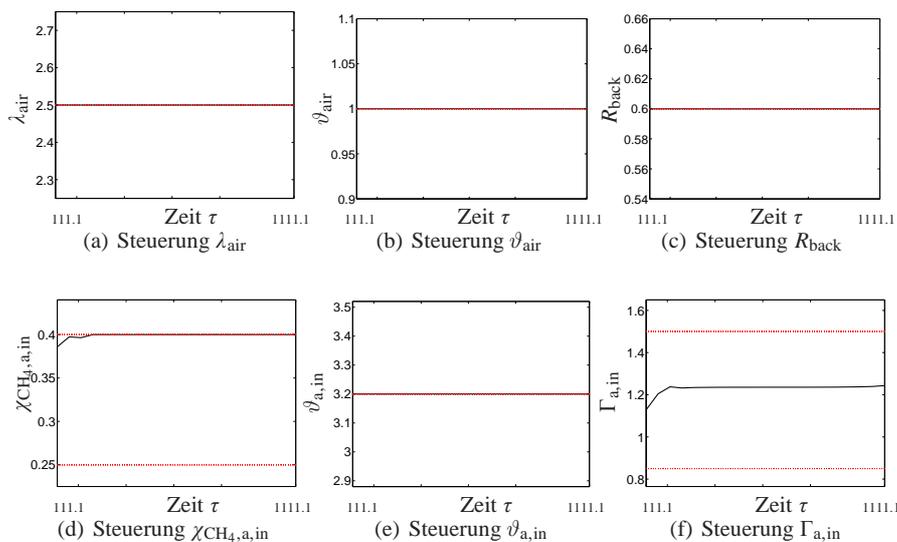
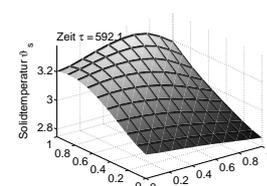


Abbildung 6.5: Steuerungen der Input-Variablen

Im Gegensatz zur Steuerung des letzten Abschnittes resultiert diese wesentlich gleichmäßigere Temperaturverteilung aus dem Zusammenspiel der Steuerung aller Input-Variablen, die in Abbildung 6.5 dargestellt sind. Die Steuerungen der Luftzahl λ_{air} , der Lufttemperatur ϑ_{air} , des Kathodenrücklaufes R_{back} und der Gastemperatur am Anodeneingang $\vartheta_{\text{a, in}}$ liegen dabei auf der oberen oder unteren Schranke.

Die Rechenzeit dieser Optimalen Steuerung auf dem Intervall $[111.1, 1111.1]$ beträgt etwa 36 Stunden. Die Rechenergebnisse sowie weitere Grafiken der Optimalen Steuerung befinden sich im Ordner `3x3/opt_sprungIce11/` auf beigefügter CD. Zum Celsius.



Steuerung	örtlich konstant	örtlich verteilt
$\lambda_{\text{air}}, \vartheta_{\text{air}}, R_{\text{back}}, \chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}(\zeta_2), \vartheta_{\text{a, in}}, \Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2)$	2.508	2.250
$\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}(\zeta_2)$	35.769	35.604
$\Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2)$	35.927	35.900

Tabelle 6.3: Zielfunktionswerte bei verschiedenen, teilweise örtlich verteilten Steuerungen

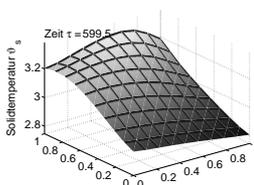
Vergleich dazu sei auf die Simulation des Lastwechsels von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.75$ im Ordner 3x3/sprungIcell/ verwiesen.

6.3.2 Steuerung mit örtlich verteiltem Stoffzufluss der Anode

Um die örtlich verteilte Solidtemperatur noch effektiver zu steuern, wird nun eine örtlich verteilte Steuerung eingeführt und somit das Referenzmodell erweitert. $\vartheta_{\text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ Daher wird die Konstruktion der Brennstoffzelle verändert, indem eine am Anodeneingang örtlich verteilte Steuerung der Stoffströme konstruiert wird. Dazu werden die Randsteuerungen $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ und $\Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ eingeführt¹. Eine ortsabhängige Temperatursteuerung der Anodengase wäre technisch aufwändiger. Auch die Luftzufuhr und der Kathodenrücklauf lassen sich technisch nicht als über den Kathodeneingang verteilte Steuerungen realisieren, da die Gase zuvor in der Mischkammer gemixt werden. Alle weiteren Optimierungsparameter wie die Zielfunktion, die Schranken der Steuerungen, sowie die Parameter des Programms NUDOCSSS bleiben wie im vorherigen Abschnitt 6.3.1 angegeben.

Verglichen werden die Zielfunktionswerte (bei Minimierung des Abstandes zwischen Solidtemperatur und Sollsolidtemperatur) der über dem Anodeneingang konstanten Steuerungen mit den Zielfunktionswerten der örtlich verteilten Steuerungen. Die Tabelle 6.3 zeigt dazu die berechneten Werte, die jedoch nur geringfügig voneinander abweichen. Beispielsweise verringert sich der zu minimierende Zielfunktionswert bei örtlich verteilter Steuerung der Stoffstromdichte $\Gamma_{\text{a, in}}$ nur um etwa 0.027. Eine Änderung der Konstruktionsweise des Anodeneingangs der Brennstoffzelle führt also zu keiner verbesserten Temperaturverteilung im Solid.

¹In Gleichung (3.32) zur Berechnung der Stoffstromdichte der Luftzufuhr und müssen die konstanten Werte von $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$ und $\Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ durch die Integrale $\int_0^1 \chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}} d\zeta_2$ und $\int_0^1 \Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2, \tau) d\zeta_2$ ersetzt werden. In allen weiteren Gleichungen des Modells in den Tabellen 3.1 und 3.2 werden die Konstanten $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}$, und $\Gamma_{\text{a, in}}$ durch die ortsabhängigen Variablen $\chi_{\text{CH}_4, \text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ und $\Gamma_{\text{a, in}}(\zeta_2, \tau)$ ersetzt.



Der Rechenaufwand beträgt bei Steuerung aller Input-Variablen etwa drei bis vier Tage.

Die vollständigen Ergebnisse dieser Optimalen Steuerung sind in den Ordnern `3x3/opt_thetas/*v` auf beigefügter CD zu finden.

6.4 Temperaturverteilung bei Kreuzstrom-, Gegenstrom- und Gleichstrommodellen

Neben der optimalen Steuerung der Input-Variablen kann die Solidtemperatur auch über eine Modelländerung bzw. einen veränderten Aufbau der Brennstoffzelle beeinflusst werden. Dazu kann beispielsweise die Verteilung des Katalysators in der Anode und der Kathode optimiert werden, wie dies Heidebrecht (2005) beispielhaft für die Reforming-Reaktionen zeigt, indem er das zweidimensionale Ortsgebiet in vier Sektoren mit unterschiedlichen Damköhlerzahlen einteilt und mit Hilfe aller weiteren Input-Parameter die elektrische Leistung optimiert. Das Resultat ist eine auf dem Ortsgebiet gleichförmigere Stromdichte, die höhere Stromstärken erlaubt und zu einer höheren elektrischen Leistung führt.

Ein weiterer Vergleich ergibt sich aus der Konstruktionsweise der Lage der Gaskanäle zueinander. Im vorliegenden Modell sind sie kreuzförmig angeordnet, es ist jedoch technisch ebenfalls möglich die Kanäle parallel zueinander anzuordnen¹, wobei die Flussrichtung gleich oder entgegengesetzt ist, wie die Schemata in Abbildung 6.6 verdeutlichen. In Fall des Gegen- oder Gleichstroms vereinfacht sich das Modell, da nur

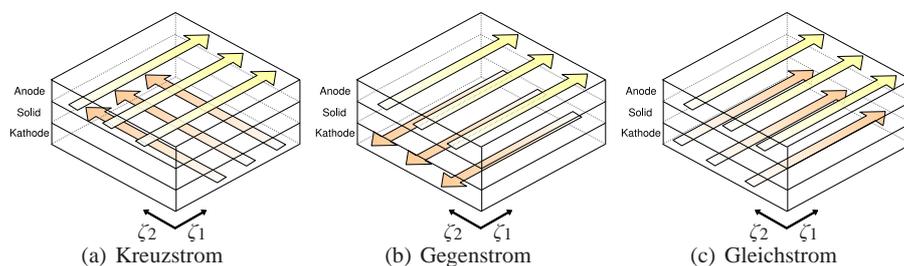
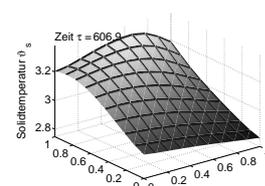


Abbildung 6.6: Anordnungsmöglichkeiten der Gaskanäle

noch Ableitungen in Richtung ζ_1 auftreten und deshalb alle Variablen entlang der ζ_2 -Koordinate gleichförmig verteilt sind. Wir wollen insbesondere die unterschiedlichen

¹Im August 1999 wurde in Kawagoe (Japan) eine 1000 Kilowatt MCFC Demonstrationsanlage mit 4 x 250 Kilowatt Stacks in Betrieb genommen, von denen jeweils zwei im Gegenstrom und zwei im Gleichstrom arbeiten. Die Reformierung von Wasserstoff erfolgt jedoch extern.



Temperaturverteilungen in den Kanälen und im Solid betrachten. Dazu wird für jedes Modell der stationäre Zustand bei Standardparametern aus Anhang E berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde trotz der vereinfachten Modelle bei Gleich- und Gegenstrom örtlich 2D gerechnet und das Anfahrscenario des Kreuzstrommodells aus Abschnitt 5.3.1 auch für die anderen zwei Modelle benutzt. Analog zu Abschnitt 5.3.1 wurde in allen Fällen eine 10×10 Ortsdiskretisierung auf dem Ortsgebiet $[0, 1] \times [0, 1]$ verwendet. Das Berechnungsintervall der Zeit $[0, 1111.1]$ wird erneut in die Zeitintervalle $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$ zerlegt, wobei jedes Zeitintervall in 21 zeitdiskrete Punkte unterteilt wird. Als Integrationsmethode der Software NUDOCSS wird RADAU5 gewählt.

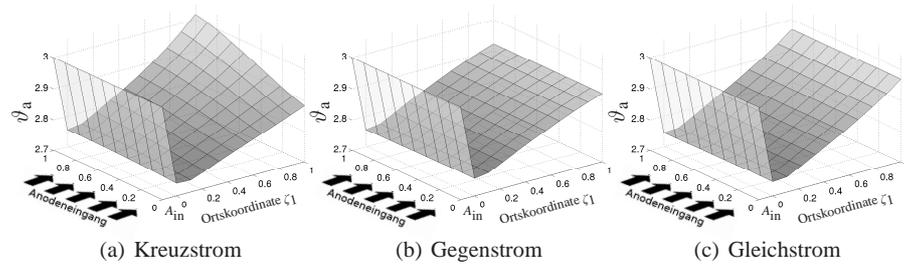
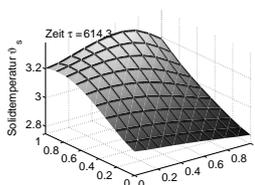


Abbildung 6.7: Gastemperatur ϑ_a der Anode bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle

Die Abbildung 6.7 zeigt als Ergebnis des Anfahrscenarios die Gastemperaturen der Anode im stationären Zustand bei Standardparametern für die unterschiedlichen Anordnungen der Gaskanäle. In Abbildung 6.7(a) ist noch einmal das Ergebnis aus Abschnitt 5.3.2 dargestellt. Die Anodentemperatur sinkt aufgrund der endothermen Reformingreaktion bei der Herstellung von Wasserstoff und steigt durch die exotherme Oxidationsreaktion, in der Wasserstoff verbraucht wird und dabei freie Ionen abgegeben werden. Deutlich ist die Verschiebung der Temperatur in Richtung der ζ_2 -Achse zu erkennen, wobei die Temperatur bei $\zeta_2 = 0$ niedriger und bei $\zeta_2 = 1$ höher ist. Die Maximaltemperatur wird bei $(\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1)$ erreicht. Im Gleichstrom- oder Kreuzstrommodell in Abbildung 6.7(b) und 6.7(c) kommt es zu keinerlei Verschiebungen in ζ_2 -Richtung. Der qualitative Verlauf (Absinken durch Reformierung, Anstieg durch Oxidation) der Anodengastemperatur bleibt jedoch bestehen. Bemerkenswert ist aber, dass bei beiden Modellen mit parallelen Gaskanälen die Temperaturen unter der Temperatur des Kreuzstrommodells liegen und speziell im Gegenstrommodell auch in ζ_1 -Richtung wesentlich gleichmäßiger verteilt ist.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Abbildung 6.8 der Gastemperaturen der Kathode im stationären Zustand. Auch hier zeigen alle Abbildungen 6.8(a), 6.8(b) und 6.8(c) einen ähnlichen Verlauf, wobei hier nun die unterschiedlichen Flussrichtungen zu beachten



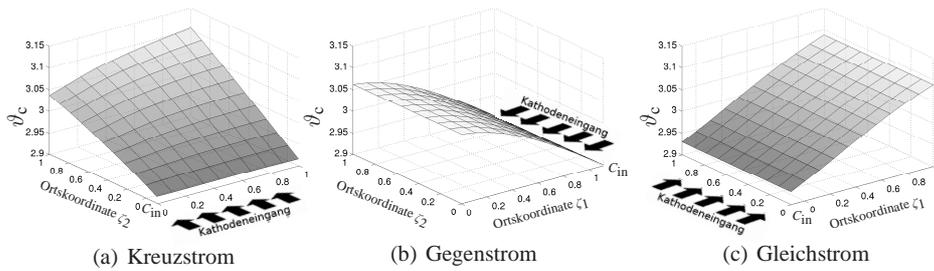


Abbildung 6.8: Gastemperatur ϑ_c der Kathode bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle

sind (Kathodeneingang bei $\zeta_2 = 0$ und Flussrichtung in ζ_1 bei Kreuzstrom in Grafik 6.8(a); Kathodeneingang bei $\zeta_1 = 1$ und Flussrichtung in ζ_1 bei Gegenstrom in Grafik 6.8(b); Kathodeneingang bei $\zeta_1 = 0$ und Flussrichtung in ζ_1 bei Gleichstrom in Grafik 6.8(c)). Generell steigt die Gastemperatur wegen der exothermen Reduktionsreaktion an. Auch hier ist besonders das Gegenstrommodell zu beachten, in dem die Maximaltemperatur im Vergleich zu beiden anderen Modellen wesentlich niedriger ist.

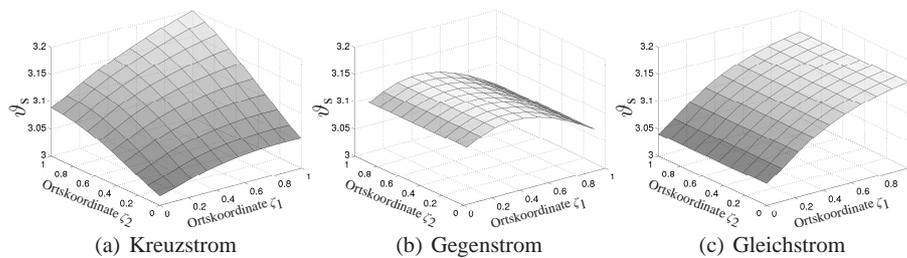
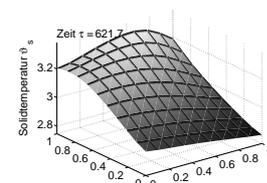


Abbildung 6.9: Solidtemperatur ϑ_s bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle

Das wichtigste Ergebnis liefert jedoch die Solidtemperatur in Abbildung 6.9 im stationären Zustand, die, um Materialermüdung zu vermeiden, möglichst gleichförmig verteilt sein soll. Aufgrund der Wärmeleitung wird die Maximaltemperatur im Kreuzstrommodell in Abbildung 6.9(a) bei $\zeta_1 = 1, \zeta_2 = 1$ erreicht, da die Gastemperaturen jeweils am Ende der Gaskanäle am höchsten sind.

Die Temperaturverteilungen in den Kanälen ist im Gegenstrommodell und im Gleichstrommodell ähnlich. Allerdings sind die Kanäle im Verhältnis zueinander verschieden angeordnet. So trifft beispielsweise im Gegenstrommodell der heiße Anodenausgang auf dem im Vergleich zum Kathodenausgang kühleren Kathodeneingang. Es kommt hier also wesentlich besser zu einem Temperaturengleich durch das Solid, sodass die Temperatur (bei gleicher Stromstärke) wesentlich gleichmäßiger verteilt ist.



	Kreuzstrom	Gegenstrom	Gleichstrom
Zellspannung U_{cell}	29.773 (0.765 V)	30.160 (0.775 V)	29.529 (0.759 V)
Zelleistung P_{cell}	47.638 (0.753 kW)	48.257 (0.763 kW)	47.246 (0.747 kW)
elektrischer Wirkungsgrad η_{el}	0.497	0.504	0.494

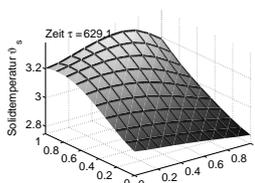
Tabelle 6.4: Output-Parameter bei verschiedenen Anordnungen der Gaskanäle im stationären Zustand

Die Ergebnisse der Output-Parameter in Tabelle 6.4 zeigt, dass das Gegenstrommodell neben der besseren Temperaturverteilung auch eine höhere Leistungsfähigkeit im Vergleich zum Kreuzstrommodell zeigt. Dagegen weist das Gleichstrommodell zwar eine gleichmäßigere Solidtemperatur als das Kreuzstrommodell auf, jedoch ist die Zellspannung und damit auch die Zelleistung sowie der elektrische Wirkungsgrad niedriger.

Ein weiteres Ergebnis dieser Berechnungen ist, dass die wegen der Recheneinsparnis teilweise genutzten einfacheren 1D-Gegenstrom-Modelle (vgl. Petzet (2003), Scherdel (2003) und Hönick (2006)) nicht zur Beschreibung der MCFC mit Kreuzstrom geeignet sind, da die Temperaturverteilung im eindimensionalen Fall nicht auf den zweidimensionalen Fall mit Kreuzstrom übertragbar ist. Da insbesondere die Temperaturspitzen im praktischen Einsatz der Brennstoffzelle möglichst genau beobachtet bzw. vorhergesagt werden müssen, ist die Verschiebung dieser Maxima in den verschiedenen Modellen als kritisch zu betrachten.

Die Simulationsdauer des gesamten Anfahrens ist bei den Gleich- und Gegenstrommodellen bereits deutlich niedriger als beim Kreuzstrommodell, obwohl auch bei den Gleich- und Gegenstrommodellen in örtlich 2D gerechnet wurde. (Da allerdings keine Ableitungen in eine zweite Ortsrichtung existieren, kann die Rechnung auf ein äquivalentes 1D-Modell reduziert werden, bei dem weitere bedeutende Zeiteinsparungen zu erwarten sind.)

Die Simulationsergebnisse der Modelle sind in den Ordnern `10x10/anfahren/`, `10x10/anfahren_gegenstrom/` und `10x10/anfahren_gleichstrom/` auf beigefügter CD zu finden. Die Unterordner `dir_Icell07.back05.gain1` mit `phi_T1000` enthalten die hier gezeigten stationären Zustände der drei Modelle.



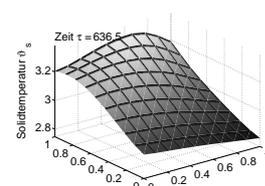
6.5 Zusammenfassung

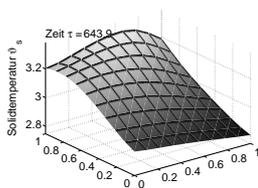
Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Steuerung des MCFC-Brennstoffzellenmodells. Im ersten Abschnitt wurden dazu in kurzer Form die beiden Strategien „first optimize, then discretize“ und „first discretize, then optimize“ vorgestellt. Im ersten Fall wurden zur Lösung des Optimalsteuerungsproblems der instationäre Temperaturquelle die notwendigen und hinreichenden Optimalitätsbedingungen aufgestellt, die anschließend mithilfe numerischer Verfahren (Diskretisierung) gelöst werden können. Für komplexere Systeme wie das MCFC-Modell wurde der Ansatz „first discretize, then optimize“ gewählt, der die Semidiskretisierung des Optimalsteuerungsproblems mit partiellen Differentialgleichungen in ein Optimalsteuerungsproblem mit gewöhnlichen Differentialgleichungen und die anschließende Diskretisierung in ein nichtlineares Optimierungsproblem vorgestellt. Die folgenden Abschnitte beschäftigten sich mit der optimalen Steuerung des MCFC-Modells.

In einem ersten Schritt wurde dazu die Steuerung eines Lastwechsel auf Teilintervallen vorgestellt, bei dem die Zellspannung einen aus der Simulation des stationären Zustandes berechneten Sollwert erreichen soll. Mithilfe der Steuerung der Input-Variablen lässt ein deutlich schnelleres Erreichen der Sollzellspannung und außerdem ein Ausgleichen der Schwingungen der Spannung nach einem Lastwechsel erreichen. Als Ergebnis lieferten diese Untersuchungen außerdem, dass in der Praxis bereits gute Ergebnisse erzielt werden können, wenn die Stoffstromdichte am Anodeneingang als alleinige Steuerung der Input-Variablen gewählt wird.

Eine Steuerung der Solidtemperatur ist jedoch nur durch die Steuerung aller Input-Variablen möglich, da der Einfluss einer einzelnen Input-Variablen bei den gegebenen Steuerbeschränkungen zu gering ist. Die Einführung einer über dem Anodeneingang verteilten Steuerung der Gasttemperatur und der Molenbrüche ändert dieses Ergebnis nicht.

Jedoch können durch eine Designänderungen der MCFC, indem die Gaskanäle nicht kreuzförmig, sondern parallel angeordnet werden, bessere Ergebnisse zur gleichmäßigeren Temperaturverteilung des Solids erzielt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass im hohen Lastbereich bei Standarddaten die Temperaturverteilung in Modellen mit parallelen Kanälen gleichmäßiger ist, und dass sich die Temperaturen im Gegenstrommodell bei sogar höherem Wirkungsgrad besonders gut ausgleichen.





Kapitel 7

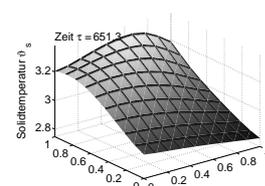
Parametrische Sensitivitätsanalyse des PDAE-Systems der MCFC

Bei aus der Praxis stammenden Problemen wird das Lösen von Optimalsteuerungsproblemen durch Ungenauigkeiten in der zugrundeliegenden Datenbasis des Modells erschwert. Die Modellparameter sind im Allgemeinen der Praxis entnommene Schätz- und Mittelwerte. Damit ergibt sich für die optimale Steuerung ein zusätzliches Problem: Es ist nicht ausreichend, die optimale Lösung zu finden, sondern es muss untersucht werden, inwieweit schon geringe Störungen der Modellparameter die Lösung ändern. Diese Untersuchung liefert die in diesem Kapitel vorgestellte parametrische Sensitivitätsanalyse, die sich mit dem Verhalten der Lösung bei kleinen Störungen von Systemdaten beschäftigt.

Zu diesem Zweck wird im ersten Abschnitt des Kapitels die parametrische Sensitivitätsanalyse von PDAE-Systemen erläutert, die durch Diskretisierung auf die Sensitivität von NLP-Problemen zurückgeführt wird. Im sich anschließenden Abschnitt wird die Sensitivität des MCFC-Modells bezüglich ausgesuchter Störungen in den Modellparametern vorgestellt. Dazu wird das Modell bezüglich Störungen der Zellstromstärke, der Anodeneingangstemperatur und der Luftzahl am Brenner untersucht. Das Kapitel endet mit einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse.

7.1 Parametrische Sensitivitätsanalyse von PDAE-Systemen

Die parametrische Sensitivitätsanalyse eines Optimalsteuerungsproblems beschäftigt sich mit dem Verhalten der Lösung bei kleinen Störungen von Systemdaten, unter-



sucht somit die Auswirkungen von kleinen Parameteränderungen auf die optimale Steuerung und die Lösung des PDAE-Systems. Die numerische Sensitivitätsanalyse eines PDAE-Systems wird durch die Semidiskretisierung des PDAE-Systems und der anschließenden Diskretisierung des entstandenen DAE-Systems ähnlich zu Abschnitt 5.1 (Numerik von PDAE-Systemen) und zu Abschnitt 6.1.2 (Optimale Steuerung von PDAE-Systemen) auf die Sensitivität eines gestörten nichtlinearen Optimierungsproblems zurückgeführt.

7.1.1 Sensitivität parametrischer Optimalsteuerungsprobleme

Nun werden neben der Lösung des ungestörten optimalen Steuerungsproblems aus Definition 6.4 die Steuerung und die Zustandsvariable in Abhängigkeit eines kleinen Störparameters $p \in P \subset \mathbb{R}^k$ betrachtet. Ausgehend vom Optimalsteuerungsproblem wird dazu das folgende parameterabhängige Problem definiert:

Definition 7.1 (Parameterabhängiges Optimalsteuerungsproblem)

Seien die Funktionen u , y , sowie A , A_α , f wie in Definition 6.4 gegeben, jedoch zusätzlich von einem Parameter $p \in P \subset \mathbb{R}^k$ abhängig. Dann heißt das Problem

$$\min_{u,y} J(u, y, p) \quad (7.1)$$

$$A(u, y, x, t, p) \frac{\partial y}{\partial t} + \sum_{|\alpha| \leq k} A_\alpha(u, y, x, t, p) D_x^\alpha y = f(u, y, x, t, p), \quad (7.2)$$

$$A(u, y, x, t, p) (y(x, t_0, p) - y_0(x, p)) = 0, \quad (7.3)$$

$$y|_{X_D} = q_D(u, x, p), \quad \left. \frac{\partial y}{\partial \vec{n}} \right|_{X_N} = q_N(u, x, p), \quad \left(\frac{\partial y}{\partial \vec{n}} + y \right) \Big|_{X_R} = q_R(u, x, p) \quad (7.4)$$

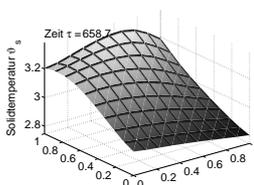
$$u(x, t, p) \in S \subset \mathbb{R}^d \quad (7.5)$$

parameterabhängiges Optimalsteuerungsproblem. Für einen festen Parameter p_0 erhält man das ungestörte Problem.

Der Parameter p kann also eine Störung des Zielfunktional, der Dynamik und der Anfangs- und Randbedingungen bedeuten. Stellen $u(p)$ und $y(p)$ eine von p abhängige Lösung des gestörten Problems dar, und sind diese darüber hinaus nach p differenzierbar, kann als Kenngröße für die Änderung der optimalen Steuerung und der Zustandsvariablen bezüglich einer Störung p das Sensitivitätsdifferential angegeben werden:

Definition 7.2 (Sensitivitätsdifferential)

Seien $u(p)$, $y(p)$ und $J(u, y, p)$ die optimale Steuerung, die Zustandsvariable und die



Zielfunktion des gestörten Problems 7.1. Dann bezeichnet man die Ableitungen nach dem Störparameter p im Nominalwert p_0 ,

$$\frac{\partial u}{\partial p}(p_0), \quad \frac{\partial y}{\partial p}(p_0), \quad \frac{\partial J}{\partial p}(p_0), \quad (7.6)$$

als Sensitivitätsdifferenziale von u , y und J .

Diese Sensitivitätsdifferenziale werden mithilfe der Sensitivitäten des diskreten Optimierungsproblems approximiert, das nach Semidiskretisierung und Diskretisierung des parametrischen Optimalsteuerungsproblems entstanden ist.

7.1.2 Sensitivität parametrischer Optimierungsprobleme

Für gestörte Probleme lässt sich analog zu ungestörten Optimalsteuerungsaufgaben eine Semidiskretisierung auf dem Ortsgitter $X^{(h)}$ und anschließend eine Diskretisierung auf dem Zeitgitter $X^{(H)}$ wie in Abschnitt 6.1.2.2 und 6.1.2.3 durchführen. Das Resultat der Diskretisierung des parameterabhängigen Problems 7.1 ist ein gestörtes NLP-Problem analog zum ungestörten NLP-Problem 4.2:

Definition 7.3 (Parameterabhängiges NLP-Problem)

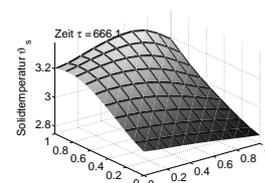
Seien $G : \mathbb{R}^{N_z} \times P \rightarrow \mathbb{R}$ und $C : \mathbb{R}^{N_z} \times P \rightarrow \mathbb{R}^l$ stetig differenzierbare Funktionen. Dann heißt

$$\min_{\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}} G(\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}, p) \quad \text{unter} \quad C(\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)}, p) \leq 0, \quad p \in P, \quad (7.7)$$

parameterabhängiges NLP-Problem zum Parameter $p \in P$.

Die Lösungen des NLP-Problems $\tilde{u}^{(H)}$ und $\tilde{y}^{(H)}$ stellen Approximationen der Lösungen $u^{(H)}$ und $y^{(H)}$ des Optimalsteuerungsproblems 7.1 auf dem Orts- und Zeitgitter $X^{(H)}$ dar. Die Dimension von $((\tilde{u}^{(H)})^T, (\tilde{y}^{(H)})^T)^T$ ist durch $N_z = (d + m)(N_1 \cdot \dots \cdot N_n) \cdot (N \cdot s)$ gegeben, wobei d die Anzahl der Steuerungen, m die Anzahl der Differentialgleichungen des PDAE-Systems, $(N_1 \cdot \dots \cdot N_n)$ die Anzahl der ortsdiskreten Punkte, N die Anzahl der zeitdiskreten Punkte und s die Anzahl der Stufen des Diskretisierungsverfahrens bezeichnet.

Anschließend lassen sich die Sensitivitätsdifferenziale der Lösungen u , y und der Zielfunktion J des Optimalsteuerungsproblems mithilfe der Sensitivitäten des Optimie-



rungsproblems approximieren:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_{p_0} \approx \frac{\partial \tilde{u}^{(H)}}{\partial p}(p_0), \quad (7.8)$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial p} \right|_{p_0} \approx \frac{\partial \tilde{y}^{(H)}}{\partial p}(p_0), \quad (7.9)$$

$$\left. \frac{\partial J}{\partial p} \right|_{p_0} \approx \frac{\partial G^{(H)}}{\partial p}(p_0). \quad (7.10)$$

Die Berechnung dieser Sensitivität des NLP-Problems ist ein Nebenprodukt des Satzes über die Differenzierbarkeit der Lösung des gestörten NLP-Problems. Dazu werden im Folgenden die notwendigen Bedingungen des NLP-Problems aufgestellt, zu deren Vorstellung jedoch vorab Definitionen erwähnt werden müssen. Analog zur Zulässigkeit bei Steuerungsproblemen wird die Zulässigkeit von NLP-Problemen definiert:

Definition 7.4 (Zulässiger Punkt)

Ein Punkt $z = (\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)})$ heißt zulässig zum nichtlinearen Optimierungsproblem aus Definition 7.3, falls z die Nebenbedingung $C(z, p) \leq 0$ erfüllt.

Unter allen zulässigen Punkten ist nun derjenige Punkt gesucht, der zumindest in einer Umgebung die Zielfunktion, d.h. lokal, minimiert:

Definition 7.5 (Lokales Minimum)

Ein zulässiger Punkt \bar{z} wird lokales Minimum zum nichtlinearen Optimierungsproblem 7.3 genannt, falls eine Umgebung $U_{\bar{z}} \subset \mathbb{R}^{N_z}$ von \bar{z} existiert, sodass

$$G(\bar{z}, p) \leq G(z, p) \quad (7.11)$$

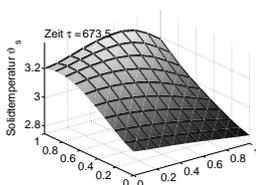
für alle zulässigen $z \in U_{\bar{z}}$ gilt.

Ein zulässiger Punkt \bar{z} heißt strenges lokales Minimum, falls

$$G(\bar{z}, p) < G(z, p) \quad (7.12)$$

erfüllt ist.

Die notwendigen Bedingungen sollen mithilfe der Lagrange-Funktion dargestellt werden, wobei nun die Nebenbedingung mithilfe eines Multiplikators an die Zielfunktion angekoppelt wird:



Definition 7.6 (Lagrange-Funktion)

Sei die Funktion $L : \mathbb{R}^{N_z} \times \mathbb{R}^l \times P \rightarrow \mathbb{R}$ mit einem Parameter $\eta \in \mathbb{R}^l$ gegeben durch:

$$L(z, \eta, p) := G(z, p) + \eta^T C(z, p). \quad (7.13)$$

Dann heißt $L(z, \eta, p)$ Lagrange-Funktion zum gestörten NLP-Problem 7.3.

Sei nun durch l die Dimension der Nebenbedingung $C \leq 0$ und durch N_u die Anzahl der Ungleichungsnebenbedingungen gegeben, sodass die Nebenbedingung äquivalent ist zu

$$C_i = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, l - N_u, \quad (7.14)$$

$$C_i \leq 0 \quad \text{für } i = l - N_u + 1, \dots, l. \quad (7.15)$$

Dann lässt sich für einen zulässigen Punkt definieren, welche Beschränkungen aktiv sind:

Definition 7.7 (Aktive Menge, aktive Beschränkungen)

Sei \bar{z} ein zulässiger Punkt des nichtlinearen Optimierungsproblems 7.3. Dann wird

$$M(\bar{z}, p) := \{1, \dots, l - N_u\} \cup \{i \in \{l - N_u + 1, \dots, l\} \mid C_i(\bar{z}, p) = 0\} \quad (7.16)$$

die aktive Menge zum Punkt \bar{z} genannt. Die aktiven Beschränkungen und die zugehörigen Multiplikatoren werden durch

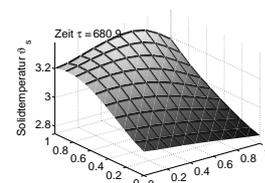
$$C^a := (C_i)_{i \in M(\bar{z}, p)} \quad \text{und} \quad \eta^a := (\eta_i)_{i \in M(\bar{z}, p)} \in \mathbb{R}^{N_a}, \quad (7.17)$$

definiert, wobei N_a die Mächtigkeit der aktiven Menge M ist.

Damit lassen sich mithilfe der partiellen Ableitungen der Lagrange-Funktion $\frac{\partial L}{\partial z}$, der Zielfunktion $\frac{\partial G}{\partial z}$ sowie der Funktion der Nebenbedingungen $\frac{\partial C}{\partial z}$ und der aktiven Menge die notwendigen Bedingungen erster Ordnung für die optimale Lösung \bar{z} des nichtlinearen Problems formulieren, die aber nur unter einer starken Regularitätsbedingung (maximaler Rang der Jacobimatrix $\frac{\partial C^a}{\partial z}$) gelten:

Satz 7.1 (Strenge KKT-Bedingungen)

Sei \bar{z} die optimale Lösung des gestörten nichtlinearen Optimierungsproblems 7.3 und die dazugehörige Jacobi-Matrix $\frac{\partial C^a}{\partial z}(\bar{z}, p)$ habe maximalen Rang N_a . Dann existiert



ein eindeutig bestimmter Multiplikator $\eta \in \mathbb{R}^l$, der die Bedingungen

$$\frac{\partial L}{\partial z}(\bar{z}, \eta, p) = \frac{\partial G}{\partial z}(\bar{z}, p) + \eta^T \frac{\partial C}{\partial z}(\bar{z}, p) = 0, \quad (7.18)$$

$$\eta_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, l, \quad (7.19)$$

$$\eta_i = 0, \quad i \notin M(\bar{z}, p) \quad (7.20)$$

erfüllt. Diese Bedingungen werden strenge Karush-Kuhn-Tucker-Bedingungen (KKT-Bedingungen) genannt.

Ein Beweis kann unter Anderem in Fletcher (1987) nachgeschlagen werden. Um zu garantieren, dass ein Punkt, der die KKT-Bedingungen erfüllt, auch eine optimale Lösung ist, müssen zusätzlich hinreichende Bedingungen erfüllt sein:

Satz 7.2 (SSC-Bedingungen)

Für einen fest vorgegebenen Parameter p sei \bar{z} ein zulässiger Punkt, der die strengen KKT-Bedingungen erfüllt. Außerdem seien die Gradienten $\frac{\partial C^a}{\partial z}$ linear unabhängig,

$$\text{rang} \left(\frac{\partial C^a}{\partial z}(\bar{z}, p) \right) = N_a. \quad (7.21)$$

Es gelte weiterhin die strikte Komplementarität des Multiplikators der aktiven Beschränkungen,

$$\eta^a > 0, \quad (7.22)$$

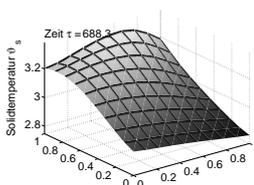
und die Hesse-Matrix der Lagrange-Funktion sei positiv definit auf den Kern von $\frac{\partial C^a}{\partial z}(\bar{z}, p_0)$,

$$v^T \frac{\partial^2 L}{\partial^2 z}(\bar{z}, \eta, p_0) v > 0, \quad \text{für alle } v \neq 0 \text{ mit } \frac{\partial C^a}{\partial z}(\bar{z}, p_0) v = 0. \quad (7.23)$$

Dann existiert ein $\varepsilon > 0$ und eine Konstante $c > 0$, sodass mit der euklidischen Norm die Ungleichung

$$G(z, p_0) \geq G(\bar{z}, p_0) + c \|z - \bar{z}\|^2 \quad (7.24)$$

für alle zulässigen z mit $\|z - \bar{z}\|^2 \leq \varepsilon$ gilt. Diese Bedingungen heißen SSC-Bedingungen (strong second order sufficient conditions).



Den Beweis liefert beispielsweise Fiacco (1983). Damit lässt sich der Satz über die Differenzierbarkeit der optimalen Lösung formulieren. Als Nebenprodukt des Beweises wird eine Formel für die Sensitivität abgeleitet.

Satz 7.3 (Differenzierbarkeit der optimalen Lösung)

Seien z_0 und η_0 ein zulässiger Punkt und ein Multiplikator, die die SSC-Bedingungen erfüllen. Dann existiert eine Umgebung $P_0 \subset P$ von p_0 und differenzierbare Funktionen $z : P_0 \rightarrow \mathbb{R}^{N_z}$ und $\eta : P_0 \rightarrow \mathbb{R}^l$ mit den folgenden Eigenschaften:

Für die Funktionen $z(p)$ und $\eta(p)$ gilt im Punkt p_0

$$z(p_0) = z_0, \quad \eta(p_0) = \eta_0. \quad (7.25)$$

Die aktive Menge ist konstant in P_0 ,

$$M(z(p), p) \equiv M(z_0, p_0), \quad \text{für alle } p \in P_0. \quad (7.26)$$

Die Gradienten $\frac{\partial C^a}{\partial z}$ sind linear unabhängig,

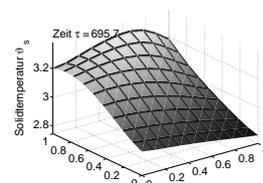
$$\text{rang} \left(\frac{\partial C^a}{\partial z}(z(p), p) \right) = N_a, \quad \text{für alle } p \in P_0. \quad (7.27)$$

Für alle $p \in P_0$ erfüllt $(z(p), \eta(p))$ die SSC-Bedingungen des gestörten Problems. Insbesondere sind $(z(p), \eta(p))$ strenge lokale Minima des gestörten nichtlinearen Optimierungsproblems 7.3.

Die Resultate des Satzes werden in Fiacco (1983) bewiesen. Als Nebenprodukt des Beweises wird eine Formel für die Sensitivität abgeleitet, sodass sich eine explizite Formel für die Sensitivitätsdifferenziale ergibt:

$$\begin{pmatrix} \frac{dz}{dp}(p_0) \\ \frac{d\eta}{dp}(p_0) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 L}{\partial z^2}(z_0, \eta_0^a, p_0) & \frac{\partial C^a}{\partial z}(z_0, p_0)^T \\ \frac{\partial C^a}{\partial z}(z_0, p_0) & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 L}{\partial z \partial p}(z_0, \eta_0^a, p_0) \\ \frac{\partial C^a}{\partial p}(z_0, p_0) \end{pmatrix}. \quad (7.28)$$

Die Sensitivität der Lösung z und des Multiplikators η^a kann also bei bekannter Lösung z_0 des ungestörten Problems mit dem zugehörigen Multiplikator η_0 mithilfe der Gradienten $\frac{\partial C^a}{\partial z}$ und $\frac{\partial C^a}{\partial p}$ sowie den Termen der Hessematrix der Lagrangefunktion $\frac{\partial^2 L}{\partial z^2}$ sowie $\frac{\partial^2 L}{\partial z \partial p}$ direkt angegeben werden.



Die Sensitivität der Zielfunktion ist dann gegeben durch

$$\frac{dG}{dp}(z_0, p_0) = \frac{\partial G}{\partial z}(z_0, p_0) \frac{\partial z}{\partial p}(p_0) + \frac{\partial G}{\partial p}(z_0, p_0). \quad (7.29)$$

Nun wird die Sensitivität der Zielfunktion durch die Sensitivität der Lagrangefunktion ausgedrückt, die wegen $\frac{\partial L}{\partial z} = 0$ durch

$$\frac{dL}{dp}(z_0, p_0) = \frac{\partial L}{\partial p}(z_0, p_0) \quad (7.30)$$

gegeben ist. Dazu werden die KKT-Bedingungen genutzt, die auch als

$$\frac{\partial L}{\partial z}(z, \eta^a, p) = \frac{\partial G}{\partial z}(z, p) + (\eta^a)^T \frac{\partial C^a}{\partial z}(z, p) = 0 \quad (7.31)$$

geschrieben werden können, da diejenigen Multiplikatoren η verschwinden, deren zugehörige Nebenbedingung nicht aus der aktiven Menge ist. Folglich gilt speziell für (z_0, p_0)

$$\frac{\partial G}{\partial z}(z_0, p_0) + (\eta^a)^T \frac{\partial C^a}{\partial z}(z_0, p_0) = 0. \quad (7.32)$$

Außerdem wird durch die Formel für das Sensitivitätsdifferential (7.28) die Gleichung

$$\frac{\partial C^a}{\partial z}(z_0, p_0) \frac{dz}{dp}(p_0) = -\frac{\partial C^a}{\partial p}(z_0, p_0) \quad (7.33)$$

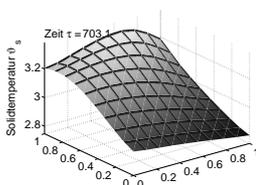
geliefert. Eingesetzt in die Gleichung der Sensitivität der Zielfunktion (7.29) liefern die Gleichungen (7.32) und (7.33) die Sensitivität

$$\frac{dG}{dp}(z_0, p_0) = \frac{\partial G}{\partial p}(z_0, p_0) + (\eta^a)^T \frac{\partial C^a}{\partial p}(z_0, p_0) = \frac{\partial L}{\partial p}(z_0, \eta_0^a, p_0) \quad (7.34)$$

bezüglich der Störung p .

Die Sensitivitäten von $\tilde{u}^{(H)}$ und $\tilde{y}^{(H)}$ sind wegen $z = (\tilde{u}^{(H)}, \tilde{y}^{(H)})$ direkt durch die Gleichung (7.28) gegeben. Da $\tilde{u}^{(H)}$ und $\tilde{y}^{(H)}$ die Steuerung u und den Zustand y sowie weiterhin G die Zielfunktion J des parameterabhängigen Optimalsteuerungsproblems 7.1 approximieren, sind die Sensitivitätsdifferentialie $\frac{\partial z}{\partial p}$ und $\frac{\partial G}{\partial p}$ des parameterabhängigen NLP-Problems (7.3) Approximationen der Sensitivitätsdifferentialie (7.8)-(7.10) des Optimalsteuerungsproblems.

Die Berechnung dieser Sensitivitäten bezüglich eines nominellen Störparameters lassen sich dann mithilfe des Fortran-Programm NUODOCCS durchführen, wenn dem



Programm das mithilfe der Semidiskretisierung gewonnene parameterabhängige Optimalsteuerungsproblem eines DAE-Systems zugrunde liegt.

7.2 Parametrische Sensitivitätsanalyse eines Lastwechsels der MCFC

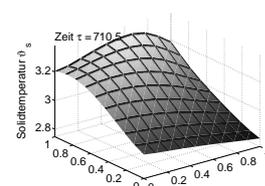
Neben der optimalen Steuerung eines Lastwechsels ist ebenso interessant, inwieweit die Steuerung und damit auch die Zustandsvariablen auf eine Störung im Gleichungssystem des MCFC-Modells reagieren. Insbesondere muss geprüft werden, wie sich die Dynamik der Brennstoffzelle bei einer Parameteränderung während des Betriebes der Brennstoffzelle ändert.

Dazu wird die parametrische Sensitivität während eines auf Subintervallen optimal gesteuerten Lastwechsels untersucht (siehe Abschnitt 6.2), bei dem die Zellstromstärke abrupt von $I_{\text{cell}} = 0.7$ auf $I_{\text{cell}} = 0.6$ sinkt und mithilfe einer gesteuerten Stoffstromdichte am Anodeneingang $\Gamma_{a,\text{in}}$ eine Sollspannung erreicht werden soll. Aufgrund der langen Rechenzeiten und des großen Speicherbedarfs¹ wird wie bei der optimalen Steuerung eine 3x3 Ortsdiskretisierung auf den Teilintervallen $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$ mit je 21 zeitdiskreten Punkten verwendet.

Die Sensitivität hängt insbesondere von der Art des gestörten Parameters ab. Daher werden im Folgenden die Sensitivitäten bezüglich einer Störung der Zellstromstärke, die direkten Einfluss auf alle Zustandsvariablen besitzt, bezüglich einer Störung der Anodeneingangstemperatur, die direkten Einfluss auf die Anodenreaktionen nimmt und bezüglich einer Störung der Luftzahl im Brenner, deren stärkster Einfluss nicht nur im Brenner und im Mixer sondern auch in der Kathode zu erwarten ist, untersucht.

Die Dynamik der Sensitivität einer Zustandsvariablen wird von der Zeitkonstanten der Zustandsvariablen beeinflusst, die angibt, wie schnell eine Variable auf Änderungen reagiert. Aus diesem Grunde werden beispielhaft für alle anderen Variablen des Modells die Sensitivität der sich nur langsam ändernden Solidtemperatur, die Sensitivitäten der Gastemperaturen in der Anode und der Kathode als Vertreter der schnellen Variablen und die Sensitivität der sehr schnell reagierenden Zellspannung mit einer sehr kleinen Zeitkonstante untersucht.

¹Die Sensitivitätsmatrix $DLDX$ des Programms NUOCCCS besitzt bei einer 3x3 Ortsdiskretisierung und 21 zeitdiskreten Punkten etwa $2.5 \cdot 10^8$ Einträge.



7.2.1 Sensitivität bezüglich der Störung der Zellstromstärke I_{cell}

Es wird angenommen, dass sich während des auf Teilintervallen optimal gesteuerten Lastwechsel die Zellstromstärke I_{cell} marginal ändert, sodass die Sensitivitäten auf den Teilintervallen $[0, 0.1]$, $[0.1, 1.1]$, $[1.1, 11.1]$, $[11.1, 111.1]$ sowie $[111.1, 1111.1]$ hinsichtlich einer Störung der Form $I_{\text{cell}} = 0.6 + p$ mit dem nominellen Wert des Störparameter $p = 0.01$ untersucht wird.

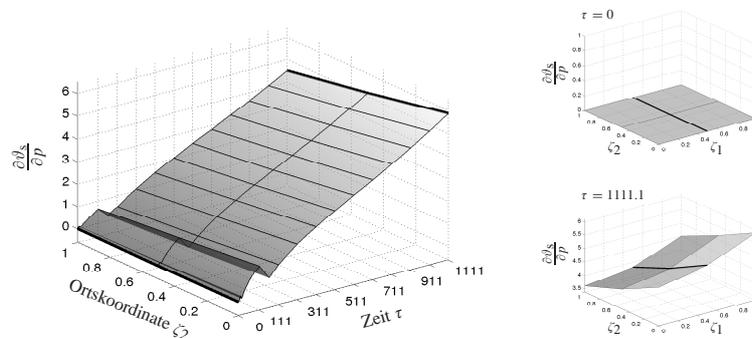
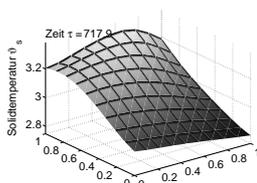


Abbildung 7.1: Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}

Die Grafik 7.1 zeigt die Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ auf dem Zeitintervall $[0, 1111.1]$ für den Schnitt $\zeta_1 = 0.5$ längs der Anode. Die Sensitivität am Intervallanfang bei $\tau = 0$ ist Null, da die Störung nicht die Anfangswerte betrifft. Deutlich ist jedoch zu erkennen, dass die Solidtemperatur relativ langsam auf eine veränderte Zellstromstärke reagiert, aber die Sensitivität am Ende des Zeitintervalls relativ hoch ist, sodass aus einer marginalen Erhöhung der Zellstromstärke eine deutliche Temperatursteigerung resultiert. Dieser Temperaturanstieg erfolgt jedoch gleichmäßig über dem Ortsgebiet, sodass nur eine leicht erhöhte Materialbelastung durch örtliche Temperaturunterschiede zu erwarten ist (jedoch erhöhte Materialbelastungen aufgrund höherer Temperaturen).

Die Sensitivitäten der Gastemperaturen in Anode und Kathode werden in Grafik 7.2 für den Anodenschnitt bei $\zeta_2 = 0.5$ und den Kathodenschnitt bei $\zeta_1 = 0.5$ im Zeitintervall $[0, 1111.1]$ vorgestellt. Die Gastemperaturen reagieren wegen der kleineren Zeitkonstanten wesentlich schneller auf eine Änderung der Zellstromstärke. Insbesondere kommt es innerhalb der ersten Sekunden¹ und Minuten zu starken Schwankungen der Sensitivität. Diese Schwankungen verebben nach wenigen Minuten, und die Temperatur passt sich an die neue Zellstromstärke an, indem die Temperatur am Anoden-

¹Eine Zeiteinheit entspricht 12.5 Sekunden.



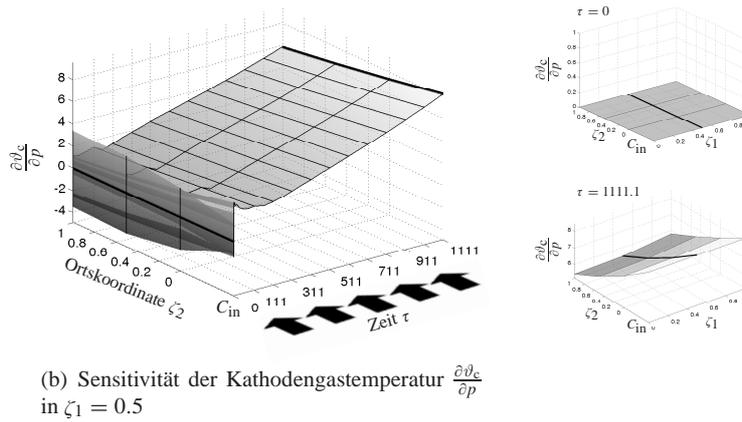
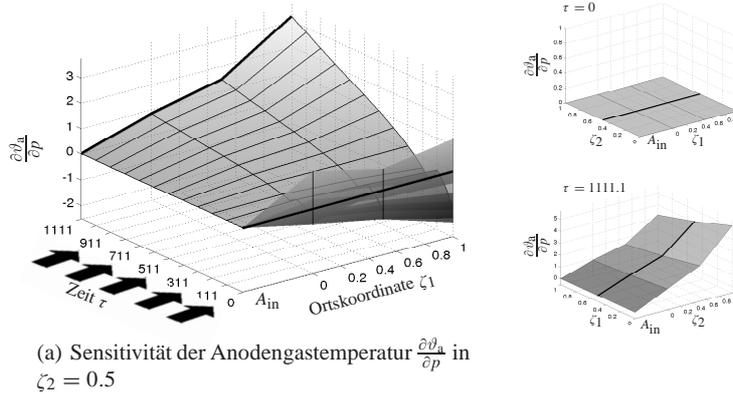
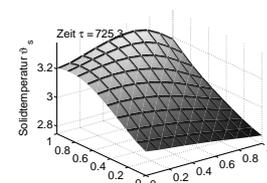


Abbildung 7.2: Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}

ausgang zunimmt (Grafik 7.2(a)), weil die Reaktionsraten der Oxidations-Reaktionen sinken (weniger Wasserstoff wird benötigt). Daher steigt die Sensitivität auf Werte über Null. Auch die Sensitivität der Kathodentemperatur steigt (Grafik 7.2(b)), da über den Brenner und den Mischer wärmere Gase vom Anodenausgang zugeführt werden und damit der Effekt der sinkenden Temperatur aufgrund der niedrigeren Reaktionsrate der exothermen Reduktions-Reaktion kompensiert wird.

Am empfindlichsten bezüglich einer Störung der Zellstromstärke ist jedoch die Zellspannung, die wegen der sehr kleinen Zeitkonstanten innerhalb von Millisekunden auf eine Änderung der Stromstärke reagiert. Die Grafik 7.3 zeigt dazu die Sensitivität der Zellspannung in allen fünf Zeitintervallen. Im ersten Intervall bis etwa $\tau = 0.08$ ist deutlich der plötzliche Einfluss der Änderung der Stromstärke zu erkennen. Die hohe Sensitivität bei $\tau = 0.08$ resultiert aus einem veränderten Sprungpunkt der Steuerung, wie die Sensitivität der Steuerung noch zeigen wird. Auch der Abschnitt bis $\tau = 0.5$



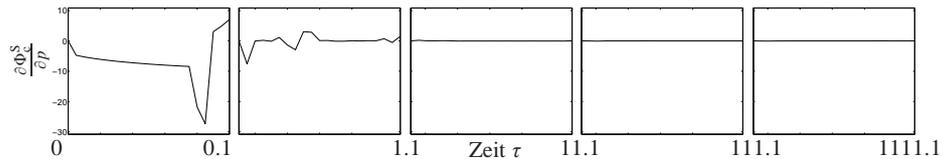


Abbildung 7.3: Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}

des zweiten Intervalls ist das Ergebnis einer veränderten Steuerung. Jedoch erreicht die Zellspannung auch im gestörten Fall zum Ende des Beobachtungszeitraum den vorgeschriebenen Sollzustand, sodass die Sensitivität gegen Null geht.

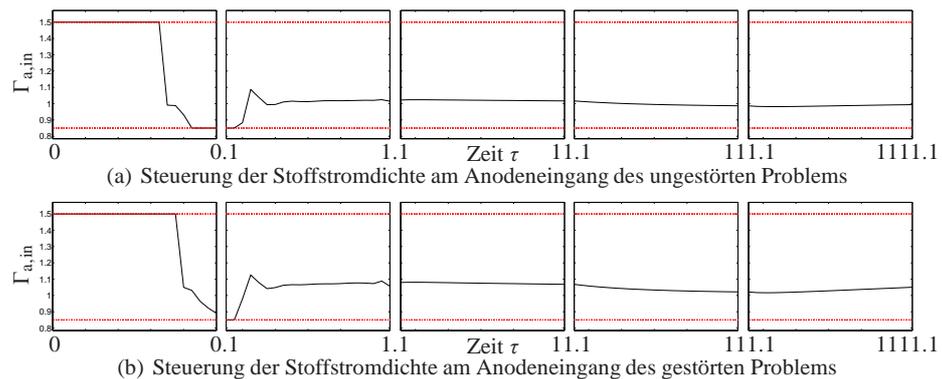
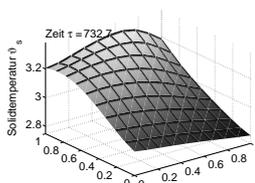


Abbildung 7.4: Steuerung $\Gamma_{a,\text{in}}$ des ungestörten und des gestörten Problems

Zur Untersuchung der Steuerung ist in Grafik 7.4(a) die Steuerung der Stoffstromdichte im ungestörten Fall für $p = 0$ und zum Vergleich in Grafik 7.4(b) die Steuerung im gestörten Fall für $p = 0.01$ dargestellt. Die wesentliche Struktur der Steuerung bleibt auch bei einer Störung der Zellstromstärke erhalten (Steuerung auf der oberen Schranke, Absprung und innere Steuerung, kurzzeitige Steuerung auf der unteren Schranke und anschließendes Einpendeln in den stationären Zustand).

Dieses Ergebnis bestätigt die Sensitivitätsanalyse der Steuerung in Grafik 7.5(a). Insbesondere zeigt sich jedoch eine hohe Sensitivität beim Absprungpunkt der Steuerung von der oberen Schranke ab etwa $\tau = 0.075$, d.h. der Absprungpunkt verschiebt sich. Die Grafik 7.5(b) zeigt dasselbe Ergebnis in einer anderen Größenskala der Sensitivitätsachse, sodass in den letzten Teilintervallen zu erkennen ist, dass die Sensitivität nicht nahe Null ist, die Steuerung also nicht wie im ungestörten Fall zu ihrem Standardwert zurückfindet.

Die Sensitivität der Zielfunktion beträgt in den einzelnen Teilintervallen $0.165 \cdot 10^{-1}$,



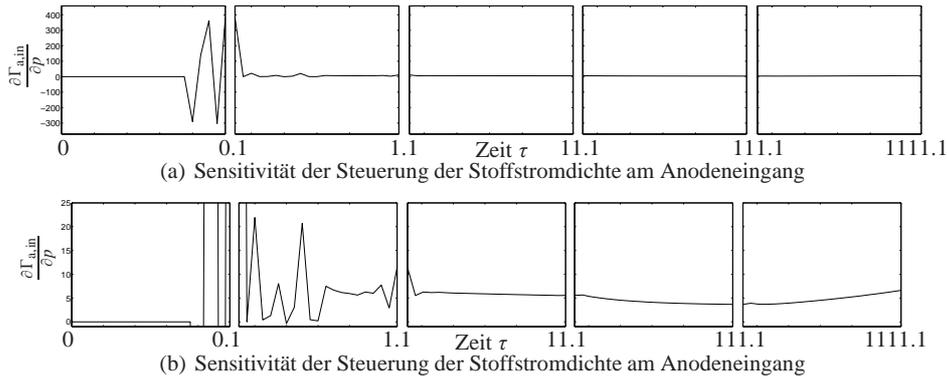


Abbildung 7.5: Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Zellstromstärke I_{cell}

$0.181 \cdot 10^{-4}$, $0.360 \cdot 10^{-6}$, $0.784 \cdot 10^{-7}$, und $0.939 \cdot 10^{-5}$ und damit kumuliert über alle Intervalle rund $0.165 \cdot 10^{-1}$. Damit liegt die Sensitivität der Zielfunktion in der Größenordnung der nominellen Störung selbst.

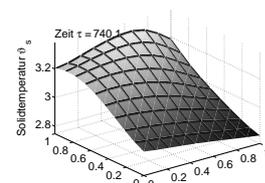
Insgesamt sind also alle Zustandsvariablen direkt von einer Störung der Zellstromstärke betroffen, und reagieren entsprechend ihrer Zeitkonstante schnell. Die Temperatur des Solids behält jedoch ihre ausgleichende Funktion bei, sodass zwar insbesondere am zeitlichen Intervallanfang hohe Sensitivitäten auftreten, diese jedoch mit der Zeit gedämpft werden.

7.2.2 Sensitivität bezüglich der Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$

Im zweiten Fall wird angenommen, dass sich während des gesteuerten Lastwechsels die Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$ in der Form $\vartheta_{a,in} = 3.0 + p$ mit dem nominellen Wert des Störparameter $p = 0.01$ ändert.

Die Grafik 7.6 zeigt im Vergleich zur Störung der Zellstromstärke eine geringere Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ auf dem Zeitintervall $[0, 1111.1]$ für den Schnitt $\zeta_1 = 0.5$. Marginale Störungen der Anodeneingangstemperatur beeinflussen die Solidtemperatur also nur gering und führen zu einer kaum wahrnehmbaren Temperaturänderung.

Dagegen zeigt die Grafik 7.7(a) wegen $\frac{\partial \vartheta_{a,in}}{\partial p} = 1$ eine relativ hohe Sensitivität am realen Anodeneingang A_{in} , die jedoch durch die temperaturabhängigen Reaktionen der Anode ausgeglichen werden, sodass die Sensitivität innerhalb der Anode geringer ist.



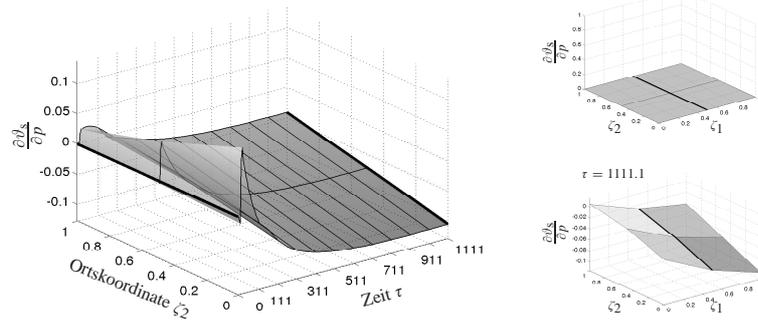
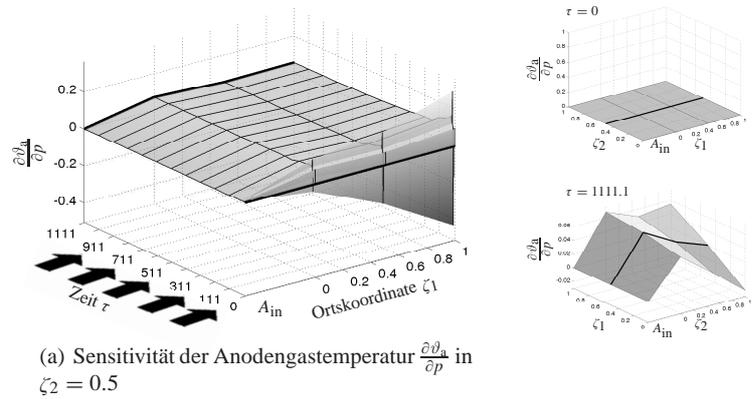
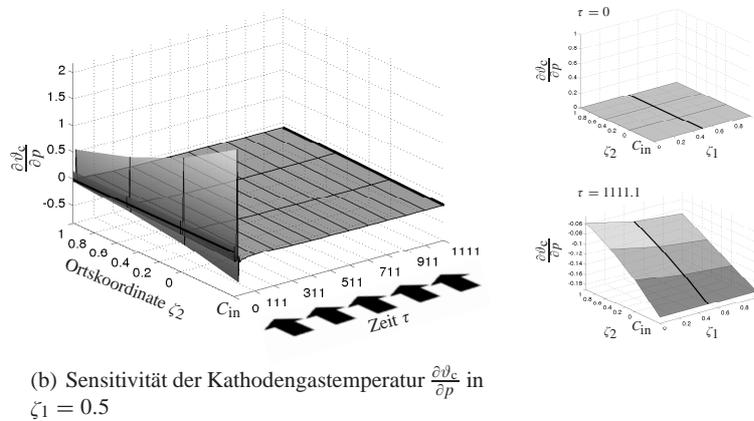


Abbildung 7.6: Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \vartheta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$

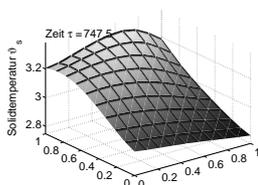


(a) Sensitivität der Anodengasttemperatur $\frac{\partial \vartheta_a}{\partial p}$ in $\zeta_2 = 0.5$



(b) Sensitivität der Kathodengasttemperatur $\frac{\partial \vartheta_c}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$

Abbildung 7.7: Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$



Auch in diesem Fall zeigt sich eine erhöhte Sensitivität in den ersten Sekunden nach dem Lastwechsel über die gesamte Anodenkanallänge, die sich durch den Brenner und den Mixer auch in der Kathode in Grafik 7.7(b) fortsetzt.

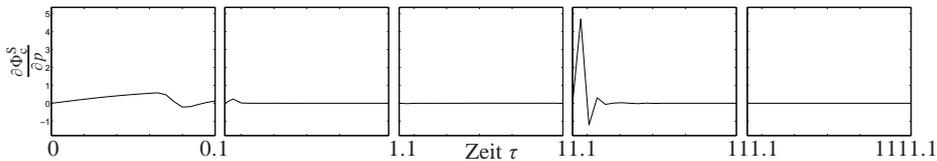


Abbildung 7.8: Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$

Ein Ähnliches Ergebnis zeigt die Sensitivität der Zellspannung, die kaum auf eine Störung der Zellspannung reagiert, sodass die Sensitivität nahe Null ist. Der relativ große Ausschlag im dritten Zeitintervall bei $\tau = 11.1$ wird numerisch durch den Übergang in ein neues Berechnungsintervall verursacht.

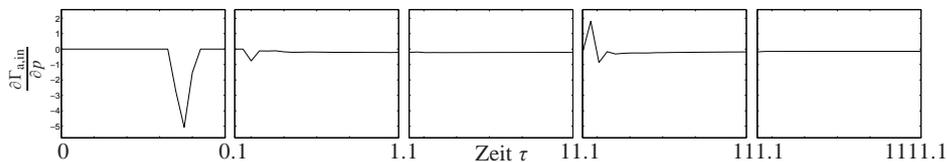
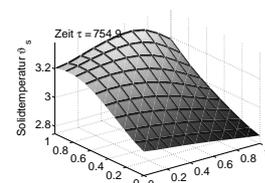


Abbildung 7.9: Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Anodeneingangstemperatur $\vartheta_{a,in}$

Auch die Sensitivität der Steuerung ist „harmlos“. Einzig die Absprungpunkte von der oberen Schranke bei $\tau = 0.075$ und von der unteren Schranke bei $\tau = 0.3$ verschieben sich und verursachen daher große Amplituden der Sensitivität.

Die Sensitivität der Zielfunktion beträgt in den einzelnen Teilintervallen $0.131 \cdot 10^{-1}$, $0.195 \cdot 10^{-3}$, $0.251 \cdot 10^{-7}$, $0.297 \cdot 10^{-7}$, und $0.508 \cdot 10^{-5}$ und damit insgesamt rund $0.133 \cdot 10^{-1}$. Damit liegt die Sensitivität der Zielfunktion ebenfalls in der Größenordnung der nominellen Störung selbst und ist sogar niedriger als die Sensitivität der Zielfunktion bei der Störung der Zellstromstärke.

Das Gesamtergebnis gleicht der Sensitivitätsanalyse bei Störung der Zellstromstärke, allerdings hat die Änderung der Gastemperatur am Anodeneingang nur auf die Stoffströme einen direkten Einfluss. Daher treten bei der Zellspannung und der Steuerung nur relativ geringe Sensitivitätsschwankungen im Millisekundenbereich auf, da aufgrund der Zeitkonstanten die Stoffströme erst im Sekunden- bis Minutenbereich Einfluss nehmen können. Neben der langfristigen Dämpfung durch die Solidtemperatur, erfolgt hier also ebenfalls eine mittelfristige Dämpfung durch die Stoffströme.



7.2.3 Sensitivität bezüglich der Störung der Luftzahl λ_{air}

Der dritte Fall behandelt die Sensitivität bei Störung der Luftzahl λ_{air} im Brenner der Form $\lambda_{\text{air}} = 2.3 + p$ mit dem nominellen Wert des Störparameter $p = 0.01$, bei der die dem Brenner zugeführte Luftmenge geändert wird.

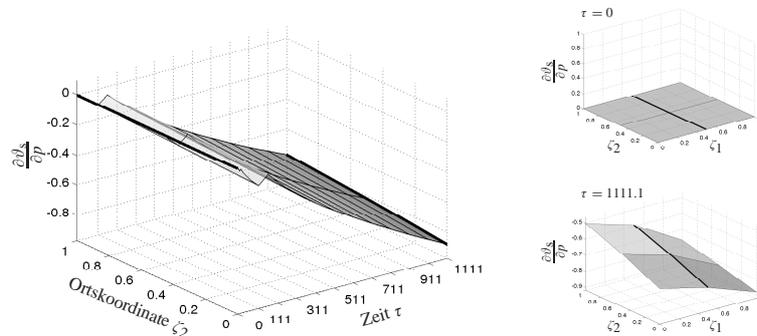


Abbildung 7.10: Sensitivität der Solidtemperatur $\frac{\partial \theta_s}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$ bei Störung der Luftzahl λ_{air}

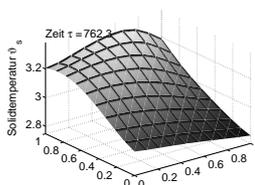
Bei den Sensitivitäten der Temperaturen in Grafik 7.10 ist zu bemerken, dass die Sensitivitätsschwankungen am Anfang des Beobachtungszeitraums nur noch in der Kathode stattfinden, da die Kathode direkt von der Änderung der Luftzahl betroffen ist. Durch den nur indirekten Einfluss auf die Anode können keine Sensitivitätsschwankungen in den ersten Minuten festgestellt werden. Auch sind in der Anode insgesamt im Gegensatz zur Störung der Anodeneingangstemperatur die Auswirkungen aufgrund einer gestörten Luftzahl geringer. Die direkten Auswirkungen bleiben auf die Kathode beschränkt, werden aber mit der Wärmeleitung auf die Solidtemperatur übertragen.

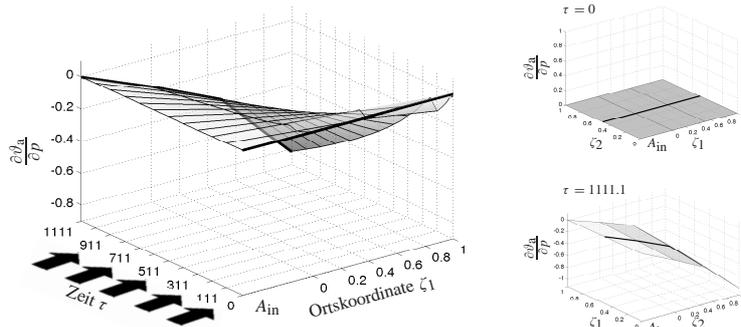
Auch die Zellspannung in Grafik 7.12 reagiert – ausgelöst durch die Veränderungen in der Kathode – sehr schnell auf eine Störung der Luftzahl.

Analog zu den bisher gezeigten Ergebnissen ist auch in der Sensitivität der Steuerung in Grafik 7.13 die Verschiebung der Auf- und Absprungpunkte durch hohe Sensitivitäten zu erkennen, wobei die Struktur der Steuerung erhalten bleibt.

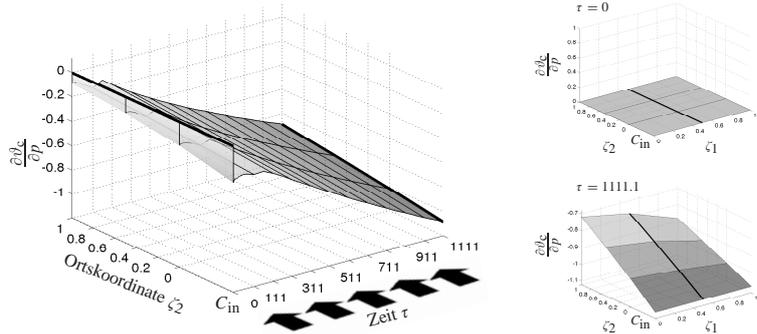
Die Sensitivität der Zielfunktion beträgt in den einzelnen Teilintervallen $0.132 \cdot 10^{-1}$, $0.185 \cdot 10^{-3}$, $0.313 \cdot 10^{-7}$, $0.275 \cdot 10^{-7}$, und $0.470 \cdot 10^{-5}$ und damit insgesamt rund $0.134 \cdot 10^{-1}$. Damit liegt die Sensitivität der Zielfunktion ebenfalls in der Größenordnung der nominellen Störung und ist vergleichbar mit der Sensitivität der Zielfunktion bei der Störung der Anodeneingangstemperatur.

Analog zur Sensitivitätsanalyse bei Störung der Gastemperatur am Anodeneingang wirkt auch hier die Solidtemperatur im Minuten bis Stundenbereich und die Stoff-





(a) Sensitivität der Anodengasttemperatur $\frac{\partial \vartheta_a}{\partial p}$ in $\zeta_2 = 0.5$



(b) Sensitivität der Kathodengasttemperatur $\frac{\partial \vartheta_c}{\partial p}$ in $\zeta_1 = 0.5$

Abbildung 7.11: Sensitivitäten der Temperaturen bei Störung der Luftzahl λ_{air}

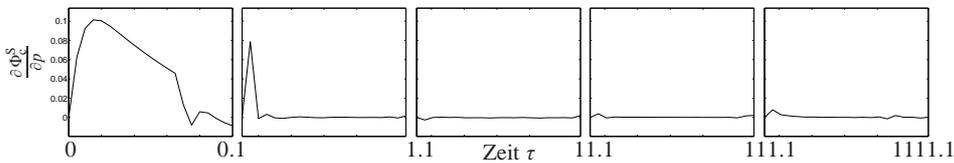


Abbildung 7.12: Sensitivität der Zellspannung $\frac{\partial \Phi_c^S}{\partial p}$ bei Störung der Luftzahl λ_{air}

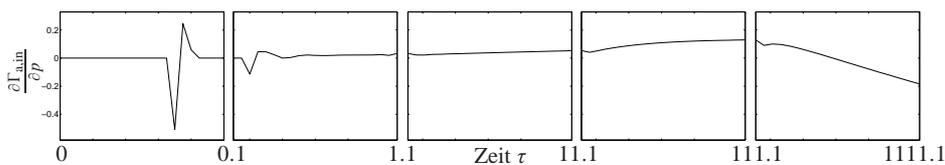
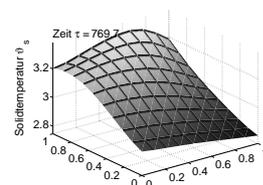


Abbildung 7.13: Sensitivität der Steuerung $\frac{\partial \Gamma_{a,in}}{\partial p}$ bei Störung der Luftzahl λ_{air}



ströme im Sekunden- bis Minutenbereich ausgleichend. Insbesondere werden sogar die Anodenstoffströme gedämpft, sodass kaum Sensitivitätsschwankungen im Sekunden- bis Minutenbereich auftreten, da die Störung der Luftzufuhr nicht direkt an die Anode gekoppelt ist.

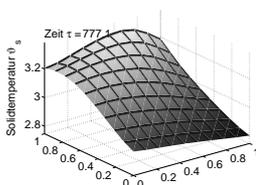
Die Rechenzeiten der Sensitivitätsanalysen betragen etwa 70 Stunden auf einem Standard-PC (1.8 GHz). Alle Rechenergebnisse sowie weitere grafische Ausgaben sind im Ordern `3x3/sen_sprungIcell_*` der beigefügten CD zu finden.

7.3 Zusammenfassung

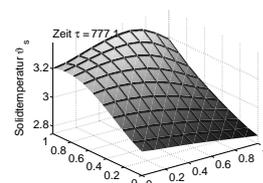
Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der parametrischen Sensitivitätsanalyse des MCFC-Brennstoffzellenmodells zur Untersuchung der optimalen Steuerung und der optimal gesteuerten Zustände bei Parameterstörungen. Dazu wurde im ersten Abschnitt die Theorie der parametrischen Sensitivitätsanalyse für Optimierungsprobleme vorgestellt, die auf semidiskretisierte und anschließend diskretisierte Optimalsteuerungsprobleme mit partiellen Differentialgleichungen angewendet wurde. In den folgenden Abschnitten wurden einige Sensitivitätsuntersuchungen am Brennstoffzellenmodell während eines auf Teilintervallen mithilfe der Stoffstromdichte am Anodeneingang optimal gesteuerten Lastwechsels durchgeführt.

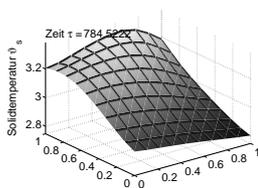
Das MCFC-Modell erwies sich als sensitiv gegenüber Störungen in der Zellstromstärke, da die Zellstromstärke auf alle Variablen des Modells starken Einfluss nimmt. Insbesondere treten in diesem Fall große Schwankungen der Sensitivität am Anfang des Beobachtungsintervalls durch die plötzliche Änderung der Zellstromstärke auf. Weniger sensitiv reagiert das MCFC-Modell während eines Lastwechsel auf eine veränderte Temperatur der an der Anode zugeführten Gase. Auch hier treten insbesondere am Anfang des Zeitintervalls hohe Sensitivitäten auf. Insgesamt sind die Sensitivitäten jedoch um eine Größenordnung kleiner als bei der Störung der Zellstromstärke. Im letzten Fall der Störung der Luftzufuhr am katalytischen Brenner reagiert sogar nur die Kathode mit großen Sensitivitätsschwankungen am Intervallanfang, da die Luftzufuhr keinen direkten Einfluss auf die Anode verübt.

Die Sensitivität einer Zustandsvariablen hängt also von der Art des Störparameters und dessen Einfluss auf diese Variable ab. Bestimmte Parameter wie die Zellstromstärke und die Zellspannung (insgesamt alle Variablen und Parameter, die ortsübergreifend mit der Elektrik der Brennstoffzelle zusammenhängen) beeinflussen das gesamte System stark, während sich andere nur auf Teilbereiche, wie beispielsweise die Anode oder die Kathode, beziehen und über die Veränderung dieser Teilbereiche in abgeschwächter Form Einfluss auf das komplette Modell nehmen.



In allen drei Sensitivitätsanalysen blieb jedoch die Struktur der optimalen Steuerungen erhalten, die am Anfang des Beobachtungsintervalls den Wert der oberen Schranke annimmt, nach erstmaligem Erreichen der Sollspannung die obere Schranke verlässt und sich unter kurzem Aufspringen auf die untere Schranke ihrem Standardwert des stationären Zustandes nähert. Außerdem liegt die Sensitivität der Zielfunktion in allen vorgestellten Beispielen in der Größenordnung des nominellen Störparameters. Das Brennstoffzellenmodell verhält sich somit auch bei der optimalen Steuerung robust.





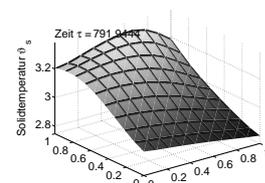
Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, das PDAE-System zur Beschreibung der Dynamik einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle aus Sicht der Mathematik zu betrachten, hinsichtlich der Existenz einer Lösung zu untersuchen sowie eine numerische Lösung des PDAE-Systems und des Optimalsteuerungsproblems zu generieren und deren Sensitivität zu analysieren. Diese Zusammenfassung stellt noch einmal kurz die wichtigsten Inhalte dieser Arbeit vor, fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen kurzen Ausblick auf mögliche weitere Zielsetzungen.

Alle benötigten physikalischen und chemischen Grundlagen wurden in Kapitel 2 eingeführt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit partiellen Differentialgleichungen, die die Grundbausteine des MCFC-Modells bilden. Im Gegensatz dazu wurden in Kapitel 4 Systeme von Gleichungen (insbesondere Teilmodelle des PDAE-Systems der MCFC) hinsichtlich der analytischen und numerischen Lösbarkeit untersucht. Anschließend wurde in Kapitel 5 die vorgestellte Lösungsmöglichkeit mithilfe der Semidiskretisierung und Diskretisierung von PDAE-Systemen genutzt, um für das MCFC-Modell eine numerische Lösung zu generieren. Kapitel 6 erweiterte das PDAE-System zu einem Optimalsteuerungssystem mit PDAEs, stellte zwei Ansätze zur numerischen Lösung vor und präsentierte ebenfalls numerisch berechnete Ergebnisse. Darauf aufbauend untersuchte Kapitel 7 die Sensitivität der Optimalen Steuerung bezüglich Störungen in den Parametern.

Aufgrund der komplexen Struktur ist das PDAE-System der MCFC nicht analytisch lösbar. Die Ergebnisse machen jedoch deutlich, dass sich durch eine genauere Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Teilmodelle des PDAE-Systems Aussagen zur Existenz von Lösungen der Einzelmodelle (teilweise in linearisierter Form) gewinnen lassen, wenn die Anfangs- und Randwerte als stetig differenzierbar und konsistent angenommen werden. Eine detaillierte Indexanalyse zeigt, dass der differentielle Zei-



tindex des MCFC-Modells gleich eins ist. Zusätzlich gelingt es für ein semilineares PDAE-System des MCFC-Modells den Störungsindex vom Wert eins zu berechnen und damit die Robustheit des Modells hinsichtlich Parameterstörungen sicherzustellen. In Bezug auf die beabsichtigte Lösung des PDAE-Systems mittels numerischer Verfahren wird auch der MOL-Index untersucht. Mit einem Wert von eins kann dieser die korrekte Approximation der exakten Lösung durch das mithilfe der Linienmethode generierte MOL-DAE-System garantieren.

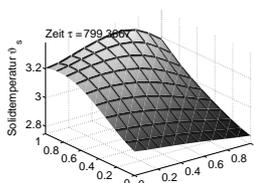
Die mittels Semidiskretisierung des PDAE-Systems und anschließender Diskretisierung des DAE-Systems ermittelte numerische Lösung bestätigt die Analysen zur Existenz einer Lösung durch die Robustheit des berechneten dynamischen Verhaltens der Brennstoffzelle. Gleichzeitig werden auch die Ergebnisse zur Berechnung des MOL-Indexes und insbesondere zur Berechnung des Störungsindex am semilinearen Modell durch die Stabilität der numerischen Lösung bei Änderungen der Input-Variablen, wie beispielsweise der Änderung der Zellstromstärke, validiert.

Mithilfe der Optimalen Steuerung kann die Effizienz eines Lastwechsels durch ein schnelleres Erreichen der Zellspannung des neuen stationären Zustandes mithilfe der Steuerung aller Input-Variablen und sogar durch alleinige Steuerung der Stoffstromdichte am Anodenausgang gesteigert werden. Zur Verringerung der Materialspannungen durch Temperaturunterschiede im Solid müssen jedoch alle Input-Parameter als Steuerungen eingesetzt werden, um eine deutlich gleichmäßigere Temperaturverteilung zu erreichen. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich des Kreuz-, Gegen- und Gleichstrommodells, dass bereits die Anordnung der Gaskanäle signifikante Auswirkungen auf die Temperatur des Solids besitzt.

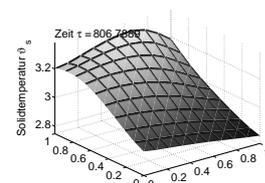
Die parametrische Sensitivitätsanalyse für das gesteuerte PDAE-System weist analoge Ergebnisse zum Störungsindex und zur numerischen Lösung des dynamischen Verhaltens bei schnellen Änderungen der Input-Variablen des ungesteuerten PDAE-Systems auf. Auch hier wird klar die Robustheit der Lösungen des PDAE-Systems und der berechneten optimalen Steuerung gegenüber Störungen in den Modellparametern gezeigt.

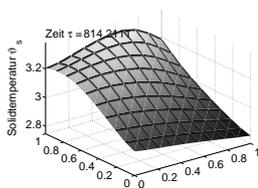
Trotzdem bleibt der nicht lieferbare Beweis zur Existenz einer Lösung des gesamten PDAE-Systems problematisch, sodass langfristige Forschungen zur Theorie der Differentialgleichungen neue Erkenntnisse zur Lösbarkeit von PDAE-Systemen und Optimalsteuerungsproblemen mit PDAE-Systemen (insbesondere bei praxisnahen komplexen Problemstellungen) zur Verfügung stellen müssen.

Eine weitere Problematik stellt die vergleichsweise grobe Ortsdiskretisierung dar, die bereits bei einem groben Ortsgitter auf ein sehr großes Gleichungssystem mit bis zu mehreren Millionen Variablen führt und daher an die Kapazitätsgrenzen des Spei-



cherplatzes und der Rechenzeit stößt. Neben der Weiterentwicklung der Methoden zur Lösung extrem großer Gleichungssysteme beschäftigt sich ein zweiter wichtiger Ansatz mit der Reduktion der Modellkomplexität, ohne dass dabei wichtige Daten verloren gehen. POD-Methoden (proper orthogonal decomposition methods) erlauben eine erhebliche Reduktion der Anzahl der gewöhnlichen Differentialgleichungen zur Approximation von PDAEs im Vergleich zur Anzahl der mithilfe der Linienmethode entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichungen. Die der Approximation zugrunde liegenden ortsabhängigen Basisfunktionen gewährleisten durch ihre spezielle Konstruktion eine hinreichend große Basis des endlich-dimensionalen Raumes zur Bestimmung einer Näherungslösung. Jedoch hängen die Basisfunktionen von sogenannten „snap shots“, also Simulationsergebnissen zu verschiedenen, vorgegebenen Steuerungen ab und haben daher nur lokal in einem begrenzten Bereich Gültigkeit. Bei der Durchsuchung des Lösungsraumes in einem Iterationsprozess müssen diese Funktionen daher adaptiv in Abhängigkeit ihres Gültigkeitsbereiches und damit in Abhängigkeit der Steuerung des Iterationsschrittes ausgetauscht und gegebenenfalls angepasst werden. Mithilfe des auf diese Weise reduzierten Modells sollten effizientere, schnellere und gleichzeitig genauere Steuerungskonzepte zur Prozessführung bei Brennstoffzellen entwickelt werden können. Einen Ansatz dazu bietet der bereits entwickelte Feedback-Regler auf POD-Basis (vgl. Grötsch, Mangold, Sheng und Kienle (2007) und Sheng, Mangold und Kienle (2006)).





Anhang A

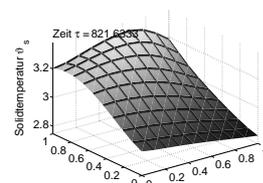
Anlagenparameter ausgewählter Brennstoffzellen

Hersteller	Sulzer Hexis
Nutzung	Heizgerät
Elektrische Leistung	1 kW
Thermische Leistung	2.5 kW
elektrischer Systemwirkungsgrad	25 % – 30 %
Gesamtwirkungsgrad	85 %
Brennstoffzellentyp	SOFC
Elektrolyt	Zirkonoxid
Temperaturbereich	800 bis 1.000 °C
Brennstoff	Erdgas

Tabelle A.1: Anlagenparameter Sulzer Hexis Galileo 1000 N
Daten aus Sulzer Hexis (2006)

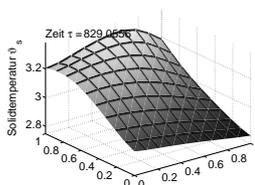
Hersteller	Vaillant
Nutzung	Heizgerät
Elektrische Leistung	1 kW – 4.6 kW
Thermische Leistung	1.5 kW – 7 kW
elektrischer Systemwirkungsgrad	35 %
Gesamtwirkungsgrad	80 %
Brennstoffzellentyp	PEMFC
Elektrolyt	Kunststoffmembran
Temperaturbereich	80 bis 90 °C
Brennstoff	Erdgas

Tabelle A.2: Anlagenparameter des Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerätes
Daten aus Vaillant (2006)



ONSI PC 25	
Hersteller	ONSI
Nutzung	Blockheizkraftwerk
Elektrische Leistung	200 kW
Thermische Leistung	220 kW
elektrischer Wirkungsgrad	40 %
Gesamtwirkungsgrad	80 % – 85 %
Brennstoffzellentyp	PAFC
Elektrolyt	Phosphorsäure
Temperaturbereich	200 °C
Brennstoff	Erdgas

Tabelle A.3: Anlagenparameter ONSI PC 25
 Daten aus Kurzweil (2003) und Ledjeff-Hey, Mahlendorf und Roes (2001)



Anhang B

Umrechnung dimensionsloser Größen

Die Berechnung der dimensionslosen Temperatur ist in Gleichung (B.5) angegeben. Die Molenbrüche χ sind auch in einem dimensionsbehafteten Gleichungssystem bereits dimensionslos und müssen nicht mehr umgerechnet werden.

Die Konzentration ϕ der einzelnen chemischen Komponenten in den Poren ist durch die Division des Drucks p [Pa] der Komponente durch den Standarddruck $p^\vartheta = 10^5$ [Pa] definiert:

$$\phi = \frac{p}{p^\vartheta}. \quad (\text{B.1})$$

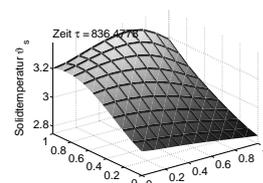
Die dimensionslose Zellstromstärke I_{cell} setzt sich aus der dimensionsbehafteten Stromstärke \tilde{I} [A] und der Stromstärke $I^\vartheta = 1406.4$ [A] unter Standardbedingungen zusammen:

$$I_{\text{cell}} = \frac{\tilde{I}_{\text{cell}}}{I^\vartheta}. \quad (\text{B.2})$$

Das Verhältnis der geometrischen Dimensionen mit der Länge der Anode L_1 [m] und L_2 [m] als Länge der Kathode ist gegeben durch

$$l_2 = \frac{L_2}{L_1} = 0.666. \quad (\text{B.3})$$

Die dimensionslose Stoffstromdichte γ_a bzw. γ_c in den Gaskanälen der Anode und Kathode hängt von Stoffstromdichte g_a [mol/m² s] bzw. g_c [mol/m² s] und der Standardstoffstromdichte g^ϑ [mol/m² s] ab. Letztere ergibt sich aus der Division des molaren Flusses $G^\vartheta = 6.377$ [mol/s] unter Standardbedingungen und dem jeweiligen Querschnitt $L_2 h_a$ [m²] bzw. $L_1 h_c$ [m²] mit $L_1 = 1.2$ [m] und $L_2 = 0.8$ [m] sowie



den Höhen $h_a = h_c = 0.002$ [m]. Folglich gilt:

$$\gamma_a = \frac{g_a L_2 h_a}{G^\vartheta} \quad \text{bzw.} \quad \gamma_c = \frac{g_c L_1 h_c}{G^\vartheta}. \quad (\text{B.4})$$

Die dimensionslose Temperatur ϑ ergibt sich aus der Standardtemperatur von 25 °C, $T^\vartheta = 298.15$ [K], und der Temperatur T in Kelvin:

$$\vartheta = \frac{T}{T^\vartheta}. \quad (\text{B.5})$$

Die dimensionslosen elektrischen Potentiale Φ lassen sich aus der Faraday-Konstante $\tilde{F} = 96485.34$ [C/mol], der allgemeinen Gaskonstante $R = 8.314$ [J/mol K] und den dimensionsbehafteten Potentialen $\tilde{\Phi}$, die in Volt angegeben werden, ableiten:

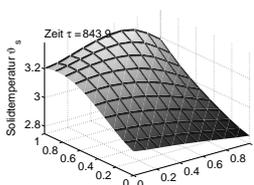
$$\Phi = \tilde{\Phi} \frac{\tilde{F}}{R T^\vartheta}. \quad (\text{B.6})$$

Die Umrechnung der dimensionslose Zelleistung P_{cell} in die dimensionsbehaftete Zelleistung \tilde{P}_{cell} [kW] wird mithilfe der Standardleistung $P^\vartheta = 0.0158$ [kW] bestimmt, die sich wegen $P_{\text{cell}} = (I_{\text{cell}} P_{\text{cell}})/F$ und $\tilde{P}_{\text{cell}} = \tilde{I}_{\text{cell}} \tilde{U}_{\text{cell}}$ aus den Umrechnungsformeln der elektrischen Potentiale (Zellspannung) (B.6) und der Zellstromstärke (B.2) ergibt:

$$P_{\text{cell}} = \frac{\tilde{P}_{\text{cell}}}{P^\vartheta}. \quad (\text{B.7})$$

Die reelle Zeit t ergibt sich aus dimensionslose Zeit τ mithilfe der Zeitkonstanten $t^\vartheta = 12.5$ [s], sodass

$$\tau = \frac{t}{t^\vartheta}. \quad (\text{B.8})$$



Anhang C

Semidiskretisierung der Stoffstromdichten γ_a und γ_c

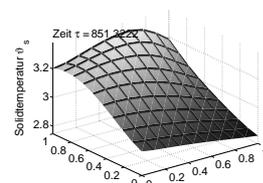
Die partiellen Differentialgleichungen für die Molenbrüche (3.20) bzw. (3.40) und die Gastemperatur (3.21) bzw. (3.41) leiten sich aus den partiellen Stoffbilanzen der Molzahlen und der Temperaturbilanz her und erfüllen gleichzeitig die totale Massenbilanz. Daher soll auch die semidiskrete Form der partiellen Differentialgleichungen die Massenbilanz erfüllen.

Dazu wird beispielhaft für alle anderen Gleichungen die PDE für die Molenbrüche der Anode hergeleitet und diese Herleitung anschließend erneut für die semidiskrete Form der Gleichungen durchgeführt. Seien dazu mit $\chi_{k,a}$ die partiellen Molenbrüche der Stoffe $k \in \mathcal{C}$ und mit ϑ_a die Gastemperatur der Anode wie in Abschnitt 3.2 zur Modellbeschreibung bezeichnet. Die Reaktionsraten r_j seien wie in Anhang D definiert und die Damköhlerzahlen Da_j sowie die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{k,j}$ mit $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}$ und die Molzahländerung $\bar{\nu}_j$ sind in Anhang E gegeben. Zusätzlich bezeichnen $c_{k,a}$ die partiellen Molzahlen der Stoffe $k \in \mathcal{C}$ und $c_a = \sum_k c_{k,a}$ die Gesamtmolzahl mit der Umrechnung

$$\chi_{k,a} = \frac{c_{k,a}}{c_a}. \quad (\text{C.1})$$

Es gelte die totale Massenbilanzgleichung mit $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}$

$$\frac{V_a}{c_a \vartheta_a} \frac{\partial c_a}{\partial \tau} = -\frac{\partial \gamma_a}{\partial \tau} + \sum_j \bar{\nu}_j Da_j r_j \quad (\text{C.2})$$



und die partiellen Stoffbilanzen¹ für $k \in \mathfrak{K}$ und $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}$:

$$\frac{V_a}{c_a} \frac{\partial c_{k,a}}{\partial \tau} = -\frac{\partial(\gamma_a \chi_{k,a})}{\partial \zeta_1} + \sum_j v_{i,j} Da_j r_j. \quad (\text{C.3})$$

Gesucht sind Gleichungen für die partielle Stoffbilanz der Molenbrüche, die auch die totale Massenbilanzgleichung erfüllen. Dazu lässt sich für $\frac{\partial \chi_k}{\partial \tau}$ mit $k \in \mathfrak{C}$ leicht herleiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \tau} &\stackrel{(\text{C.1})}{=} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{c_{k,a}}{c_a} \right) = \frac{1}{c_a} \frac{\partial c_{k,a}}{\partial \tau} - \frac{c_{k,a}}{c_a^2} \frac{\partial c_a}{\partial \tau} \stackrel{(\text{C.1})}{=} \frac{1}{c_a} \frac{\partial c_{k,a}}{\partial \tau} - \frac{\chi_{k,a}}{c_a} \frac{\partial c_a}{\partial \tau} \\ &\stackrel{(\text{C.3})}{=} \frac{\vartheta_a}{V_a} \left(-\frac{\partial(\gamma_a \chi_{i,a})}{\partial \zeta_1} + \sum_j v_{i,j} Da_j r_j \right) - \frac{\vartheta_a \chi_{k,a}}{V_a} \left(-\frac{\partial \gamma_a}{\partial \tau} + \sum_j \bar{v}_j Da_j r_j \right) \\ &= \frac{\vartheta_a}{V_a} \left(-\gamma_a \frac{\partial \chi_{i,a}}{\partial \zeta_1} + \sum_j (v_{i,j} - \chi_k \bar{v}_j) Da_j r_j \right) \end{aligned}$$

Daraus folgen die Gleichungen der Stoffbilanz der Molenbrüche für $k \in \mathfrak{K}$ und mit $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}$

$$\frac{V_a}{\vartheta_a} \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \tau} = -\gamma_a \frac{\partial \chi_{i,a}}{\partial \zeta_1} + \sum_j (v_{i,j} - \chi_k \bar{v}_j) Da_j r_j. \quad (\text{C.4})$$

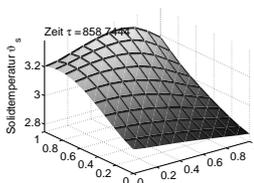
Auch die semidiskrete Form dieser Gleichung soll die semidiskrete Form der Stoffbilanzen erfüllen. Daher wird eine Semidiskretisierung auf die Stoffbilanzen (C.3) und (C.2) angewendet (Rückwärts-Differenzenquotienten entsprechend der Flussrichtung bei einer Schrittweite $h^{(i)}$ für $i = 1, \dots, N$) und damit anschließend die semidiskreten Gleichungen für die Stoffbilanzen der Molenbrüche hergeleitet:

$$\frac{V_a}{c_a} \frac{\partial c_a^{(i)}}{\partial \tau} = -\frac{\gamma_a^{(i)} - \gamma_a^{(i-1)}}{h^{(i)}} + \sum_j \bar{v}_j r_j^{(i)}, \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{V_a}{c_a} \frac{\partial c_{k,a}^{(i)}}{\partial \tau} = -\frac{(\gamma_a \chi_{k,a})^{(i)} - (\gamma_a \chi_{k,a})^{(i-1)}}{h^{(i)}} + \sum_j v_{i,j} Da_j r_j^{(i)}. \quad (\text{C.6})$$

Dann folgt mit der analogen Herleitung für die semidiskrete Variante der partiellen

¹Die Bilanzgleichungen in dimensionsloser Form ergeben sich aus denen in der Literatur angegebenen dimensionsbehafteten Standard-Stoffbilanzgleichungen und der anschließenden Umrechnung in eine dimensionslose Form mithilfe der Formeln in Anhang B.



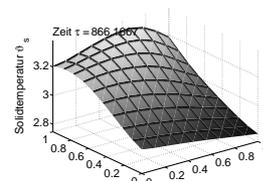
Stoffbilanz der Molenbrüche:

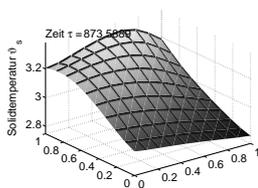
$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \chi_{k,a}^{(i)}}{\partial \tau} \stackrel{(C.1)}{=} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{c_{k,a}^{(i)}}{c_a^{(i)}} \right) \stackrel{(C.1)}{=} \frac{1}{c_a^{(i)}} \frac{\partial c_{k,a}^{(i)}}{\partial \tau} - \frac{\chi_{k,a}^{(i)}}{c_a^{(i)}} \frac{\partial c_a^{(i)}}{\partial \tau} \\
& \stackrel{(C.6)}{\stackrel{(C.5)}{=}} \frac{\vartheta_a^{(i)}}{V_a} \left(-\frac{(\gamma_a \chi_{k,a})^{(i)} - (\gamma_a \chi_{k,a})^{(i-1)}}{h^{(i)}} + \sum_j v_{i,j} Da_j r_j^{(i)} \right) \\
& \quad - \frac{\vartheta_a^{(i)} \chi_{k,a}^{(i)}}{V_a} \left(-\frac{\gamma_a^{(i)} - \gamma_a^{(i-1)}}{h^{(i)}} + \sum_j \bar{v}_j r_j^{(i)} \right) \\
& = \frac{\vartheta_a^{(i)}}{V_a} \left(-\gamma_a^{(i-1)} \frac{\chi_{i,a}^{(i)} - \chi_{i,a}^{(i-1)}}{\partial \zeta_1} + \sum_j (v_{i,j} - \chi_k^{(i)} \bar{v}_j) Da_j r_j^{(i)} \right)
\end{aligned}$$

Insgesamt folgen also für die semidiskreten Gleichungen der Stoffbilanz der Molenbrüche mit $k \in \mathfrak{K}$

$$\frac{V_a}{\vartheta_a} \frac{\partial \chi_{k,a}}{\partial \tau} = -\gamma_a^{(i-1)} \frac{\chi_{i,a}^{(i)} - \chi_{i,a}^{(i-1)}}{\partial \zeta_1} + \sum_j (v_{i,j} - \chi_k^{(i)} \bar{v}_j) Da_j r_j^{(i)}. \quad (C.7)$$

Damit ist auch in der semidiskreten Variante die totale Bilanzgleichung erfüllt. Ein analoges Resultat erhält man für die Transportgleichung der Anodentemperatur sowie für die Molenbrüche und die Temperatur der Kathode.





Anhang D

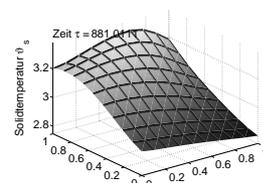
Hilfsgleichungen

Die örtlich verteilte und zeitabhängige Reaktionsrate gibt die Konzentrationsänderungen pro Zeitintervall an und ist damit ein Maß für die Geschwindigkeit einer Reaktion. Im Falle der chemischen Reforming-Reaktion hängen $r_{\text{Ref}_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $r_{\text{Ref}_2}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ neben den Stoffkonzentrationen der Kanäle auch von der Temperatur ab:

$$r_{\text{Ref}_1} = \exp \left(Arr_{\text{Ref}_1} \left(\frac{1}{\vartheta_{\text{Ref}_1}^0} - \frac{1}{\vartheta_a} \right) \right) \cdot \left(\chi_{\text{CH}_4, a} \chi_{\text{H}_2\text{O}, a} - \frac{1}{K_{\text{Ref}_1}} \chi_{\text{CO}, a} (\chi_{\text{H}_2, a})^3 \right), \quad (\text{D.1})$$

$$r_{\text{Ref}_2} = \exp \left(Arr_{\text{Ref}_2} \left(\frac{1}{\vartheta_{\text{Ref}_2}^0} - \frac{1}{\vartheta_a} \right) \right) \cdot \left(\chi_{\text{CO}, a} \chi_{\text{H}_2\text{O}, a} - \frac{1}{K_{\text{Ref}_2}} \chi_{\text{CO}_2, a} \chi_{\text{H}_2, a} \right). \quad (\text{D.2})$$

Im Falle der elektrochemischen Oxidations- und Reduktions-Reaktionen fließen wegen der Ionenübergänge in den Poren auch die elektrischen Potentiale und die Stoffkonzentrationen in den Poren in die Berechnung von $r_{\text{Ox}_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, $r_{\text{Ox}_2}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$



und $r_{\text{Red}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ ein:

$$r_{\text{Ox}_1} = \exp \left(Arr_{\text{Ox}_1} \left(\frac{1}{\vartheta_{\text{Ox}_1}^0} - \frac{1}{\vartheta_s} \right) \right) \cdot \left[\varphi_{\text{H}_2, \text{ac}} \exp \left(\alpha_{\text{Ox}_1, +} n_{\text{Ox}_1} \frac{(\Phi_a^S - \Phi_a^L) - \Delta \Phi_{\text{Ox}_1, 0}}{\vartheta_s} \right) - \varphi_{\text{H}_2\text{O}, \text{ac}} \varphi_{\text{CO}_2, \text{ac}} \exp \left(-(1 - \alpha_{\text{Ox}_1, +}) n_{\text{Ox}_1} \frac{(\Phi_a^S - \Phi_a^L) - \Delta \Phi_{\text{Ox}_1, 0}}{\vartheta_s} \right) \right], \quad (\text{D.3})$$

$$r_{\text{Ox}_2} = \exp \left(Arr_{\text{Ox}_2} \left(\frac{1}{\vartheta_{\text{Ox}_2}^0} - \frac{1}{\vartheta_s} \right) \right) \cdot \left[\varphi_{\text{CO}_2, \text{ac}} \exp \left(\alpha_{\text{Ox}_2, +} n_{\text{Ox}_2} \frac{(\Phi_a^S - \Phi_a^L) - \Delta \Phi_{\text{Ox}_2, 0}}{\vartheta_s} \right) - (\varphi_{\text{CO}_2, \text{ac}})^2 \exp \left(-(1 - \alpha_{\text{Ox}_2, +}) n_{\text{Ox}_2} \frac{(\Phi_a^S - \Phi_a^L) - \Delta \Phi_{\text{Ox}_2, 0}}{\vartheta_s} \right) \right], \quad (\text{D.4})$$

$$r_{\text{Red}} = \exp \left(Arr_{\text{Red}} \left(\frac{1}{\vartheta_{\text{Red}}^0} - \frac{1}{\vartheta_s} \right) \right) \cdot \left[(\varphi_{\text{CO}_2, \text{cc}})^{-2} \exp \left(\alpha_{\text{Red}, +} \frac{(\Phi_c^S - \Phi_c^L) - \Delta \Phi_{\text{Red}, 0}}{\vartheta_s} \right) - (\varphi_{\text{O}_2, \text{cc}})^{0.75} (\varphi_{\text{CO}_2, \text{cc}})^{-0.5} \exp \left(\alpha_{\text{Red}, -} \frac{(\Phi_c^S - \Phi_c^L) - \Delta \Phi_{\text{Red}, 0}}{\vartheta_s} \right) \right]. \quad (\text{D.5})$$

Die übertragene Wärmemenge $q_{\text{as}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ bzw. $q_{\text{cs}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ von der Anode bzw. von der Kathode zum Solid definiert sich mit Hilfe der Stanton-Zahl, die als Wärmeübergangskoeffizient dient, und der Temperaturdifferenz zwischen der Anode bzw. der Kathode und dem Solid:

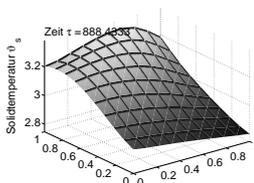
$$q_{\text{as}} = St_{\text{as}}(\vartheta_s - \vartheta_a), \quad (\text{D.6})$$

$$q_{\text{cs}} = St_{\text{cs}}(\vartheta_s - \vartheta_c). \quad (\text{D.7})$$

Analog wird der Wärmestrom $Q_{\text{m}}(\tau)$ in der Mischkammer bestimmt:

$$Q_{\text{m}} = St_{\text{m}}(\vartheta_m - \vartheta_u). \quad (\text{D.8})$$

Die mit $q_{\text{solid}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ bezeichnete Wärmequellendichte des Solid resultiert aus der Wärmeentwicklung durch den Ionentransport im Elektrolyt, der durch die elektroche-



mischen Reaktionen ausgelöst wird:

$$q_{\text{solid}} = \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} \left[-\Delta_R h_j^0 + n_j (\Phi_a^S - \Phi_a^L) \right] Da_j r_j + \sum_{j=\text{Red}} \left[-\Delta_R h_j^0 + n_j (\Phi_c^S - \Phi_c^L) \right] Da_j r_j + (\Phi_a^L - \Phi_c^L) i_e \frac{1}{F}. \quad (\text{D.9})$$

Die Stromdichten $i_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $i_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ der Anode und der Kathode sind ein Maß für die Stromstärke pro Flächeneinheit. Als Grundlage zur Berechnung dient das dimensionslose Faradaysche Gesetz,

$$i_a = \sum_{j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2\}} F n_j Da_j r_j, \quad (\text{D.10})$$

$$i_c = - \sum_{j=\text{Red}} F n_j Da_j r_j, \quad (\text{D.11})$$

während die Stromdichte des Elektrolyts, $i_e(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, linear von der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyts und Differenz der Potentiale abhängt:

$$i_e = \kappa_e (\Phi_a^L - \Phi_c^L). \quad (\text{D.12})$$

Die Stromstärke gibt die Zahl der bewegten Elektronen pro Zeit an. Somit errechnen sich die Gesamtstromstärken $I_a(\tau)$, $I_c(\tau)$ und $I_e(\tau)$ der Anode, der Kathode und des Elektrolyts durch die Integration über den Ort aus den Stromdichten:

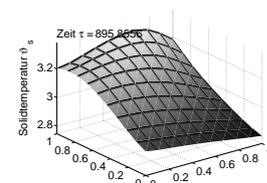
$$I_a = \int_0^1 \int_0^1 i_a d\zeta_1 d\zeta_2, \quad (\text{D.13})$$

$$I_c = \int_0^1 \int_0^1 i_c d\zeta_1 d\zeta_2, \quad (\text{D.14})$$

$$I_e = \int_0^1 \int_0^1 i_e d\zeta_1 d\zeta_2. \quad (\text{D.15})$$

Die Gesamtstromstärke $i(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ der Zelle ist dagegen wieder zeit- und orts-abhängig, da sie sich nicht nur aus den Gesamtstromstärken sondern auch aus den örtlich verteilten Stromdichten berechnet:

$$i = \left(\frac{1}{c_a} + \frac{1}{c_c} + \frac{1}{c_e} \right)^{-1} \left(\frac{i_a}{c_a} + \frac{i_c}{c_c} + \frac{i_e}{c_e} - \frac{I_a}{A \cdot c_a} - \frac{I_c}{A \cdot c_c} - \frac{I_e}{A \cdot c_e} \right) + \frac{I_{\text{cell}}}{A}. \quad (\text{D.16})$$



Die molare Flussdichte gibt die molare Menge des Stoffes $k \in \mathcal{C}$, $\mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ an, die in einer bestimmten Zeit durch ein gegebenes Volumen hindurchfließt. Dabei werden die Flussdichten $n_{k,\text{as}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $n_{k,\text{cs}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ mit Hilfe eines Stofftransportkoeffizienten und dem partiellen Druckunterschied von den Poren zu den Gaskanälen bestimmt:

$$n_{k,\text{as}} = D_{k,\text{as}}(\varphi_{k,\text{ac}} - \chi_{k,\text{a}}), \quad k \in \mathcal{C}, \quad (\text{D.17})$$

$$n_{k,\text{cs}} = D_{k,\text{cs}}(\varphi_{k,\text{cc}} - \chi_{k,\text{c}}), \quad k \in \mathcal{C}. \quad (\text{D.18})$$

Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Ref}_1}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ bzw. $K_{\text{Ref}_2}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ gibt das Mengenverhältnis der chemischen Stoffe an, bei der sich die Reforming-Reaktion bzw. die Wasser-Gas-Shift-Reaktion im chemischen Gleichgewicht befindet, also der Fluss durch die Hinreaktion gleich dem Fluss durch die Rückreaktion ist:

$$K_{\text{Ref}_1} = \exp\left(30.19 - \frac{90.41}{\vartheta_{\text{a}}}\right), \quad (\text{D.19})$$

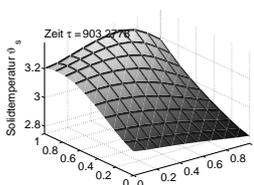
$$K_{\text{Ref}_2} = \exp\left(-3.97 + \frac{14.57}{\vartheta_{\text{a}}}\right). \quad (\text{D.20})$$

Die Gleichgewichtspotentialdifferenzen oder Gleichgewichtsspannungen der Oxidations- und Reduktionsreaktion $\Delta\Phi_{\text{Ox}_1,0}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$, $\Delta\Phi_{\text{Ox}_2,0}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ und $\Delta\Phi_{\text{Red},0}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ sind von der Temperatur im Solid abhängig:

$$\Delta\Phi_{\text{Ox}_1,0} = 28.26 - 19.84\vartheta_{\text{s}}, \quad (\text{D.21})$$

$$\Delta\Phi_{\text{Ox}_2,0} = 20.98 - 17.86\vartheta_{\text{s}}, \quad (\text{D.22})$$

$$\Delta\Phi_{\text{Red},0} = 78.00 - 23.06\vartheta_{\text{s}}. \quad (\text{D.23})$$



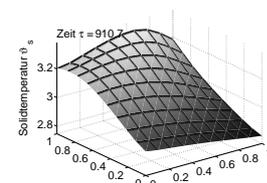
Anhang E

Modellparameterwerte

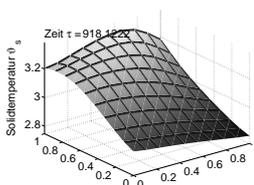
Die Modellparameter und Standardwerte des chemisch-physikalisch reduzierten Referenzmodell sind dem Anhang A.6 und dem Kapitel 2.2 aus Heidebrecht (2005) entnommen.

Die Menge $\mathfrak{R} := \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2, \text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Red}\}$ enthalte die Indices der chemischen Reaktionen, während $\mathfrak{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$ die Indices der chemischen Substanzen, die in den Reaktionen auftreten, definiert.

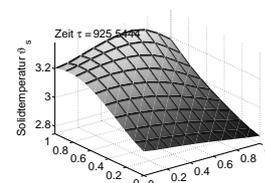
A	1					Flächeninhalt der Elektroden
Arr_j	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	Arrhenius-Zahl der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
	84.4	6.2	21.6	21.6	31.2	
$D_{k,as}$	100.0					Stofftransportkoeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ zwischen Anode und Elektrode
$D_{k,cs}$	100.0					Stofftransportkoeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ zwischen Kathode und Elektrode
Da_j	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	Damköhlerzahl der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
	25.0	100.0	5.0	5.0	0.3	
F	3.5/8.0					Faraday-Konstante
G^ϑ	6.377 [mol/s]					molarer Standardfluss
I^ϑ	1406.4 [A]					Standardstromstärke
I_{cell}	0.7					Stromstärke
L_1	1.2 [m]					Länge der Zelle
L_2	0.8 [m]					Breite der Zelle



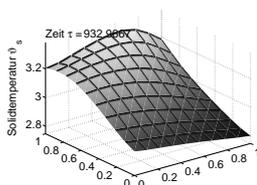
P^ϑ	0.0158 [kW]	Standardleistung										
Pe_s	2.5	Peclet-Zahl										
R	8.314 [J/mol K]	allgemeine Gaskonstante										
R_{back}	0.5	Rücklaufrate										
St_{as}	80.0	Stanton Zahl der Anode										
St_{cs}	120.0	Stanton Zahl der Kathode										
St_{m}	1.0	Stanton-Zahl der Mischkammer										
T^ϑ	298.15 [K]	Standardtemperatur										
V_{a}	1.0	Volumen der Anode										
V_{c}	1.0	Volumen der Kathode										
V_{m}	5.0	Volumen der Mischkammer										
$\Delta_C h_l^0$	$:= \sum_{k \in \mathcal{C}} \nu_{k,C} h_k$	Verbrennungsenthalpie des chemischen Stoffes $l \in \mathcal{C}$										
$\Delta_R h_j^0$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ref₁</th> <th>Ref₂</th> <th>Ox₁</th> <th>Ox₂</th> <th>Red</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>90.5</td> <td>-14.5</td> <td>56.0</td> <td>42.0</td> <td>156.0</td> </tr> </tbody> </table>	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	90.5	-14.5	56.0	42.0	156.0	Enthalpie der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red								
90.5	-14.5	56.0	42.0	156.0								
$\Gamma_{\text{a,in}}$	1.0	Stoffstromdichte am Anodeneingang										
$\Phi_{\text{a},0}^{\text{L}}$	32.3	Anfangswert der Spannung an der Anodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht bei $\tau = 0$										
$\Phi_{\text{a},0}^{\text{S}}$	32.3	Anfangswert der Spannung an der Anoden- und der Kathodenelektrode bei $\tau = 0$										
$\Phi_{\text{a}}^{\text{S}}$	0.0	Spannung an der Anoden- und der Kathodenelektrode										
$\Phi_{\text{c},0}^{\text{L}}$	32.3	Anfangswert der Spannung an der Kathodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht bei $\tau = 0$										
$\alpha_{j,+}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ref₁</th> <th>Ref₂</th> <th>Ox₁</th> <th>Ox₂</th> <th>Red</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>-</td> <td>0.5</td> <td>0.5</td> <td>2.5</td> </tr> </tbody> </table>	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	-	-	0.5	0.5	2.5	Übergangsrate der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red								
-	-	0.5	0.5	2.5								
$\alpha_{j,-}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ref₁</th> <th>Ref₂</th> <th>Ox₁</th> <th>Ox₂</th> <th>Red</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>-</td> <td>0.5</td> <td>0.5</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table>	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	-	-	0.5	0.5	0.5	Übergangsrate der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red								
-	-	0.5	0.5	0.5								



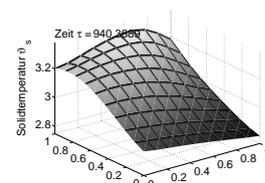
\bar{v}_j	$:= \sum_{k \in \mathcal{C}} \nu_{k,j}$	Molzahländerung der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
\bar{v}_j^+	$:= \sum_{k \in \mathcal{C}, \nu_{k,j} > 0} \nu_{k,j}$	Molzahländerung der Produkte der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
\bar{v}_j^-	$:= \sum_{k \in \mathcal{C}, \nu_{k,j} < 0} \nu_{k,j}$	Molzahländerung der Reaktanden der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
\bar{v}_{Cl}	$:= \sum_{k \in \mathcal{C}} \nu_{k,Cl}$	Molzahländerung des chemischen Stoffes $l \in \mathcal{C}$ bei der katalytischen Verbrennung
$\chi_{k,a,0}$	CH ₄ 0.1 H ₂ O 0.45 H ₂ 0.1 CO 0.05 CO ₂ 0.3 O ₂ 0.0 N ₂ 0.0	Anfangswert des Molenbruchs in der Anode des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei $\tau = 0$
$\chi_{k,a}$	CH ₄ 1/3.5 H ₂ O 2.5/3.5 H ₂ 0.0 CO 0.0 CO ₂ 0.0 O ₂ 0.0 N ₂ 0.0	Molenbruch am Anodeneingang des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$
$\chi_{k,air}$	CH ₄ 0.0 H ₂ O 0.0 H ₂ 0.0 CO 0.0 CO ₂ 0.0 O ₂ 0.21 N ₂ 0.79	Molenbruch der Luftzufuhr des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$



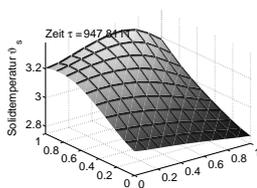
$\chi_{k,c,0}$	CH ₄ 0.0 H ₂ O 0.15 H ₂ 0.0 CO 0.0 CO ₂ 0.1 O ₂ 0.1 N ₂ 0.65	Anfangswert des Molenbruchs in der Kathode des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei $\tau = 0$																																																																
$\chi_{k,m,0}$	CH ₄ 0.0 H ₂ O 0.2 H ₂ 0.0 CO 0.0 CO ₂ 0.1 O ₂ 0.1 N ₂ 0.6	Anfangswert des Molenbruchs in der Mischkammer des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei $\tau = 0$																																																																
κ_e	1.0	Ionenleitfähigkeit des Elektrolyts																																																																
λ_{air}	2.2	Luftzahl																																																																
$\nu_{k,j}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Ref₁</th> <th>Ref₂</th> <th>Ox₁</th> <th>Ox₂</th> <th>Red</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₄</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>H₂O</td> <td>-1</td> <td>-1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>H₂</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>1</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>-1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>-1</td> </tr> <tr> <td>O₂</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-0.5</td> </tr> <tr> <td>N₂</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red	CH ₄	-1	0	0	0	0	H ₂ O	-1	-1	1	0	0	H ₂	3	1	-1	0	0	CO	1	-1	0	-1	0	CO ₂	0	1	1	2	-1	O ₂	0	0	0	0	-0.5	N ₂	0	0	0	0	0	stöchiometrischer Koeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ in Reaktion $j \in \mathcal{R}$																
	Ref ₁	Ref ₂	Ox ₁	Ox ₂	Red																																																													
CH ₄	-1	0	0	0	0																																																													
H ₂ O	-1	-1	1	0	0																																																													
H ₂	3	1	-1	0	0																																																													
CO	1	-1	0	-1	0																																																													
CO ₂	0	1	1	2	-1																																																													
O ₂	0	0	0	0	-0.5																																																													
N ₂	0	0	0	0	0																																																													
$\nu_{k,l}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>CH₄</th> <th>H₂O</th> <th>H₂</th> <th>CO</th> <th>CO₂</th> <th>O₂</th> <th>N₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₄</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>H₂O</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>H₂</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>O₂</td> <td>-2</td> <td>0</td> <td>-0.5</td> <td>-0.5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>N₂</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	-1	0	0	0	0	0	0	H ₂ O	2	0	1	0	0	0	0	H ₂	0	0	-1	0	0	0	0	CO	0	0	0	-1	0	0	0	CO ₂	1	0	0	1	0	0	0	O ₂	-2	0	-0.5	-0.5	0	0	0	N ₂	0	0	0	0	0	0	0	stöchiometrischer Koeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei der katalytischen Verbrennung von Komponente $l \in \mathcal{C}$
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	O ₂	N ₂																																																											
CH ₄	-1	0	0	0	0	0	0																																																											
H ₂ O	2	0	1	0	0	0	0																																																											
H ₂	0	0	-1	0	0	0	0																																																											
CO	0	0	0	-1	0	0	0																																																											
CO ₂	1	0	0	1	0	0	0																																																											
O ₂	-2	0	-0.5	-0.5	0	0	0																																																											
N ₂	0	0	0	0	0	0	0																																																											
\tilde{F}	96485.34 [C/mol]	Faraday-Konstante																																																																



ϑ_j^0	Ref ₁ 2.93	Ref ₂ 2.93	Ox ₁ 2.93	Ox ₂ 2.93	Red 2.93	Reaktionstemperatur der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
$\vartheta_{a,0}$	3.0					Anfangswert der Gastemperatur der Anode bei $\tau = 0$
$\vartheta_{a,0}$	3.0					Gastemperatur am Anodeneingang
ϑ_{air}	1.5					Gastemperatur der Luftzufuhr
$\vartheta_{c,0}$	3.0					Anfangswert der Gastemperatur der Kathode bei $\tau = 0$
$\vartheta_{m,0}$	3.0					Anfangswert der Gastemperatur der Mischkammer bei $\tau = 0$
$\vartheta_{s,0}$	3.1					Anfangswert der Temperatur des Solids bei $\tau = 0$
ϑ_u	1.0					Umgebungstemperatur
c_a	10^{-5}					Ladungskapazität der elektrolytischen Doppelschicht nahe der Anode
c_c	10^{-5}					Ladungskapazität der elektrolytischen Doppelschicht nahe der Kathode
c_e	10^{-5}					Ladungskapazität des Elektrolyts
$c_{p,s}$	10^4					Wärmekapazität des Solid
c_p	4.5					molare Wärmekapazität
f_{blower}	0.1					Leistungskoeffizient des Gebläses
G^ϑ	6.377 [m mol/s]					Standardstoffstromdichte
h_a	0.002 [m]					Höhe der Anode
h_c	0.002 [m]					Höhe der Kathode
$h_{f,k}$	CH ₄	-30.2199				Bildungsenthalpie des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ bei der katalytischen Verbrennung
	H ₂ O	-97.6182				
	H ₂	0.0				
	CO	-44.6114				
	CO ₂	-158.8333				
	O ₂	0.0				
	N ₂	0.0				

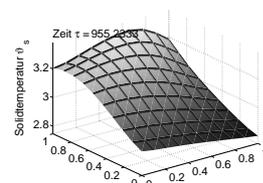


l_2	0.666	geometrischen Längenverhältnis von Kathodenlänge zu Anodenlänge
n_j	Ref ₁ Ref ₂ Ox ₁ Ox ₂ Red – – 2 2 2	Anzahl der Elektronen in der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$
p^ϑ	10^5 [Pa]	Standarddruck
t^ϑ	12.5 [s]	Zeitkonstante

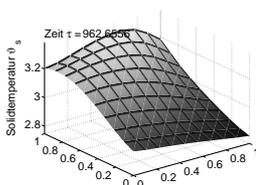


Symbolverzeichnis

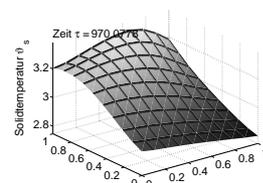
$(\mathcal{H}^k)^*$	Dualraum zu \mathcal{H}^k ; Menge aller linearen stetigen Funktionale auf \mathcal{H}^k
A^{-1}	Inverse der Matrix A
$D^l y$	Menge aller partiellen Ableitungen von y der Ordnung l
$D^\alpha y$	Menge aller partiellen Ableitungen von y der Ordnung $ \alpha $ mit dem Multiindex α
$D_x^l y$	Menge aller partiellen Ortsableitungen von y der Ordnung l
I_s	$s \times s$ -dimensionale Einheitsmatrix
$[\cdot, \cdot]$	abgeschlossenes Intervall
Δ	Laplace-Operator mit $\Delta := \sum_{i=1}^k \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$
\mathbb{R}	Menge der reellen Zahlen
α	Multiindex aus ganzzahligen nicht-negativen Komponenten mit $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ mit $ \alpha = \alpha_1 + \dots + \alpha_n$
\circ	komponentenweise Matrixmultiplikation
\dot{y}	Ableitung von y
$\frac{\partial}{\partial t}$	partielle Ableitung nach t
$\frac{d}{dt}$	totale Ableitung nach t
∞	unendlich
$\langle \cdot, \cdot \rangle$	Skalarprodukt
\lim	Limes
\mathbb{C}	Menge der komplexen Zahlen
\mathcal{C}	Menge der stetigen Funktionen
\mathcal{C}^k	Menge der k -mal stetig differenzierbaren Funktionen

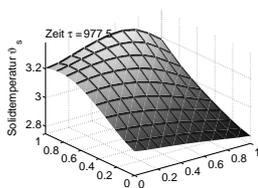


$\mathcal{C}^{k-1,k}$	Menge der k -mal differenzierbaren Funktionen
\mathcal{C}_c^∞	Menge der unendlich oft differenzierbaren Funktionen mit kompaktem Träger
\mathcal{H}^k	Sobolev-Raum mit $\mathcal{H}^k := \mathcal{W}^{k,2}$
\mathcal{H}_0^k	Abschluss der Menge \mathcal{C}_c^∞ in \mathcal{H}^k
\mathcal{L}^k	Menge der Lebesgue-integrierbaren Funktionen
\mathcal{L}^∞	Menge der fast überall gleichmäßig beschränkten und messbaren Funktionen
\mathcal{O}	Landau-Symbol; asymptotische obere Schranke
$\mathcal{W}_2^{1,0}$	Sobolev-Raum; Menge aller Funktionen $y \in \mathcal{L}^2$, deren schwache Ortsableitungen erster Ordnung in \mathcal{L}^2 liegen; $\mathcal{W}_2^{1,0} = \mathcal{H}^{1,0}$
$\mathcal{W}_2^{1,1}$	Sobolev-Raum; Menge aller Funktionen $y \in \mathcal{L}^2$, deren schwache Orts- und Zeitableitungen erster Ordnung in \mathcal{L}^2 liegen; $\mathcal{W}_2^{1,1} = \mathcal{H}^{1,1}$
$\mathcal{W}^{k,p}$	Sobolev-Raum; Menge der reellwertigen Funktionen aus \mathcal{L}^p , deren gemischte partielle, schwache Ableitungen bis zur Ordnung k in \mathcal{L}^p liegen
\mathfrak{A}	Operator mit $\mathfrak{A} : \mathcal{H}^1 \rightarrow (\mathcal{H}^1)^*$
\mathfrak{B}	Operator mit $\mathfrak{B} : \mathcal{H}^1 \rightarrow (\mathcal{H}^1)^*$
max	Minimumsfunktion
min	Maximumsfunktion
∇	Nabla-Operator mit $\nabla := \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right)$
ν_{MOL}	MOL-Index
ν_t	differentieller Zeitindex
Re	Realteil
diag	Diagonalmatrix
rang	Rang einer Matrix
sign	Signum; Vorzeichenfunktion
∂X	Rand der Menge X
sup	Supremumsfunktion
$\vec{1}_s$	s -dimensionaler Einsvektor
\vec{n}	Normaleneinheitsvektor
\bar{X}	Abschluss der Menge X
$\ f\ _{(\mathcal{H}^1)^*}$	Norm des Dualraumes $(\mathcal{H}^1)^*$ mit $\ f\ _{(\mathcal{H}^1)^*} := \sup_{\ y\ _{\mathcal{H}^1}} f(y) $
$\ x\ _\infty$	Maximumsnorm mit $\ x\ _\infty := \max_{i=1}^n x_i $



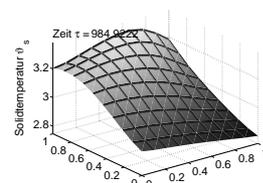
$\ y\ _{\mathbb{R}^m}$	Vektornorm des Raumes \mathbb{R}^m
$\ y\ _{\mathcal{H}^1}$	Norm des Raumes \mathcal{H}^1 mit $\ x\ _{\mathcal{H}^1} := (\int y^2 + \nabla y ^2)^{1/2}$
$\ y\ _{\mathcal{W}_2^{1,0}}$	Norm des Sobolev-Raumes $\mathcal{W}_2^{1,0}$ mit $\ y\ _{\mathcal{W}_2^{1,0}} := (\int y^2 + \nabla y ^2)^{1/2}$
$\ y\ _{\mathcal{W}_2^{1,1}}$	Norm des Sobolev-Raumes $\mathcal{W}_2^{1,1}$ mit $\ y\ _{\mathcal{W}_2^{1,1}} := \left(\int y^2 + \nabla y ^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \right)^{1/2}$
$\ y\ _{\mathcal{W}^{k,p}}$	Norm des Sobolev-Raumes $\mathcal{W}^{k,p}$ mit $\ y\ _{\mathcal{W}^{k,p}} := \left(\sum_{ \alpha \leq k} \int D^\alpha y ^p \right)^{1/p}$, $1 \leq p < \infty$
$\ y\ _{\mathcal{L}_2}$	\mathcal{L}_2 -Norm mit $\ y\ _{\mathcal{L}_2} := \int y^T y$
$\ y^{(h)}\ _{\mathcal{L}_2^{(h)}}$	diskrete \mathcal{L}_2 -Norm der Funktion $y^{(h)}$ auf dem Gitter $X^{(h)}$ der Schrittweiten h_i mit $\ y^{(h)}\ _{\mathcal{L}_2^{(h)}} := \sqrt{\sum_{i=1}^n h_i y^{(h)T} y^{(h)}}$
$] \cdot , \cdot [$	offenes Intervall
e_i	i -ter Einheitsvektor
i_p	Störungsindex
x^T	Transposition von x
$ \cdot $	Betragsfunktion



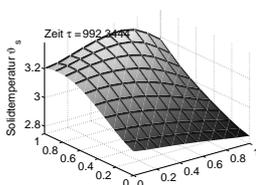


Abkürzungsverzeichnis

1D	eine Dimension
2D	zwei Dimensionen
ADAE	abstrakte differential-algebraische Gleichung (abstract differential algebraic equation)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (alkaline fuel cell)
ARWP	Anfangs-Randwertproblem
AWP	Anfangswertproblem
BlmSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BZ	Brennstoffzelle
DAE	differential-algebraische Gleichung (differential algebraic equation)
DIR	direktes internes Reforming
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (direct methanol fuel cell)
FD	finite Differenzen
FDM	Finite-Differenzen-Methode (finite difference method)
FEM	Finite-Elemente-Methode (finite element method)
HKW	Heizkraftwerk
KKT-Bedingung	Karush-Kuhn-Tucker-Bedingung
KW	Kraftwerk
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung

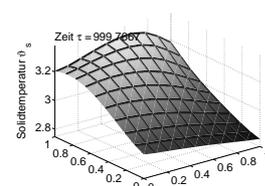


MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (molten carbonate fuel cell)
MOL	Linienmethode (method of lines)
NLP-Problem	nichtlineares Optimierungsproblem (nonlinear programming problem)
OCP	Optimalsteuerungsproblem (optimal control problem)
ODE	gewöhnliche Differentialgleichung (ordinary differential equation)
Ox ₁	Oxidations-Reaktion 1
Ox ₂	Oxidation-Reaktion 2
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell)
PDAE	partielle differential-algebraische Gleichung (partial differential algebraic equation)
PDE	partielle Differentialgleichung (partial differential equation)
PEMFC	Polymer-Membran-Brennstoffzelle (proton exchange membrane fuel cell)
Red	Reduktions-Reaktion
Ref ₁	Reforming Reaktion
Ref ₂	Wasser-Gas-Shift-Reaktion
RK-Verfahren	Runge-Kutta-Verfahren
RWP	Randwertproblem
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SQP	sequentielle quadratische Programmierung (sequential quadratic programming)
SSC-Bedingungen	strenge hinreichende Bedingungen zweiter Ordnung (strong second order sufficient conditions)

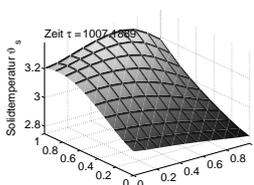


Verzeichnis der Modellvariablen

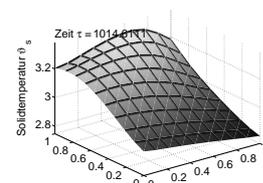
A	Flächeninhalt der Elektroden; konstant siehe Anhang E
Arr_j	Arrhenius-Zahl der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
$D_{k,as}$	Stofftransportkoeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ zwischen Anode und Elektrode; konstant siehe Anhang E
$D_{k,cs}$	Stofftransportkoeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ zwischen Kathode und Elektrode; konstant siehe Anhang E
Da_j	Damköhlerzahl der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
F	Faraday-Konstante siehe Anhang E
G^ϑ	molarer Standardfluss in mol/s; konstant siehe Anhang E
I^ϑ	Standardstromstärke in Ampere; konstant siehe Anhang E
I_a	Gesamtstromdichte der Anode mit $I_a(\tau)$ siehe Gleichung (D.13)
I_{cell}	Zellstromstärke; konstant siehe Anhang E oder $I_{cell}(\tau)$
I_c	Gesamtstromdichte der Kathode mit $I_c(\tau)$ siehe Gleichung (D.14)
I_e	Gesamtstromdichte des Elektrolyts mit $I_e(\tau)$ siehe Gleichung (D.15)
K_j	Gleichgewichtskonstante der Reaktion $j \in \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2\}$ mit $K_j(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.19) und (D.20)



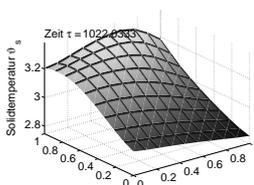
L_1	Länge der Zelle in Meter; konstant siehe Anhang E
L_2	Breite der Zelle in Meter; konstant siehe Anhang E
P^ϑ	Standardleistung in Kilowatt; konstant siehe Anhang E
P_{cell}	Zelleistung siehe Gleichung (5.80)
Pe_s	Peclet-Zahl; konstant siehe Anhang E
Q_m	Wärmeabgabe der Mischkammer an die Umgebung mit $Q_m(\tau)$ siehe Gleichung (D.8)
R	allgemeine Gaskonstante in J/mol K siehe Anhang E
R_{back}	Rücklaufrate; konstant siehe Anhang E oder $R_{\text{back}}(\tau)$
St_{as}	Stanton Zahl der Anode; konstant siehe Anhang E
St_{cs}	Stanton Zahl der Kathode; konstant siehe Anhang E
St_m	Stanton Zahl der Mischkammer; konstant siehe Anhang E
T	Temperatur in Kelvin
T^ϑ	Standardtemperatur in Kelvin; konstant siehe Anhang E
U_{cell}	Zellspannung mit $U_{\text{cell}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.58)
V_a	Volumen der Anode; konstant siehe Anhang E
V_c	Volumen der Kathode; konstant siehe Anhang E
V_m	Volumen der Mischkammer; konstant siehe Anhang E
$\Delta\Phi_{j,0}$	Gleichgewichtsspannungen der Reaktion $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Red}\}$ mit $\Delta\Phi_{j,0}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.21)-(D.23)
$\Delta_C h_k^0$	Verbrennungsenthalpie des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$; konstant siehe Anhang E
$\Delta_R h_j^0$	Enthalpie der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
$\Gamma_{a,\text{in}}$	Stoffstromdichte am Anodeneingang mit $\Gamma_{a,\text{in}}$ konstant siehe Anhang E oder $\Gamma_{a,\text{in}}(\tau)$ oder $\Gamma_{a,\text{in}}(\zeta_2, \tau)$
$\Gamma_{a,\text{out}}$	Durchschnitts-Stoffstromdichte am Anodenausgang mit $\Gamma_{a,\text{out}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.28)
Γ_b	Stoffstromdichte im katalytischen Brenner mit $\Gamma_b(\tau)$ siehe Gleichung (3.31)



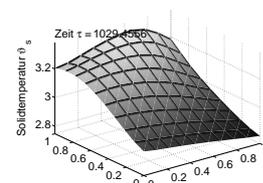
$\Gamma_{c,in}$	Stoffstromdichte am Kathodeneingang $\zeta_2 = 0$ mit $\Gamma_{c,in}(\tau)$ siehe Gleichung (3.47)
$\Gamma_{c,out}$	Durchschnitts-Stoffstromdichte am Kathodenausgang mit $\Gamma_{c,out}(\tau)$ siehe Gleichung (3.48)
Γ_m	Stoffstromdichte in der Mischkammer mit $\Gamma_m(\tau)$ siehe Gleichung (3.37)
$\Phi_{a,0}^L$	Anfangswert des elektrischen Potentials an der Anodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht mit $\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\Phi_{a,0}^S$	Anfangswert des elektrischen Potentials an der Anodenelektrode; konstant siehe Anhang E
Φ_a^L	elektrisches Potential an der Anodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht mit $\Phi_a^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.55)
Φ_a^S	elektrisches Potential an der Anodenelektrode; konstant siehe Anhang E
$\Phi_{c,0}^L$	Anfangswert des elektrischen Potentials an der Kathodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht mit $\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\Phi_{c,0}^S$	Anfangswert des elektrischen Potentials an der Kathodenelektrode; konstant siehe Anhang E
Φ_c^L	elektrisches Potential an der Kathodenelektrode nahe der elektrolytischen Doppelschicht mit $\Phi_c^L(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.56)
Φ_c^S	elektrisches Potential an der Kathodenelektrode mit $\Phi_c^S(\tau)$ siehe Gleichung (3.55)
$\alpha_{j,+}$	Übergangsrate der Reaktion $j \in \{Ox_1, Ox_2, Red\}$; konstant siehe Anhang E
$\alpha_{j,-}$	Übergangsrate der Reaktion $j \in \{Ox_1, Ox_2, Red\}$; konstant siehe Anhang E
\bar{v}_j	Molzahländerung der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
\bar{v}_j^+	Molzahländerung der Produkte der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
\bar{v}_j^-	Molzahländerung der Reaktanden der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E



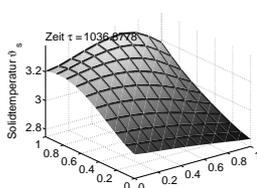
\bar{v}_{Cl}	Molzahländerung des chemischen Stoffes $l \in \mathfrak{C}$ bei der katalytischen Verbrennung; konstant siehe Anhang E
$\chi_{a,0}$	Vektor der Anfangswerte der Molenbrüche der Anode mit $\chi_{a,0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\chi_{a,in}$	Vektor der Molenbrüche am Anodeneingang mit $\chi_{a,in}$ konstant siehe Anhang E oder $\chi_{a,in}(\tau)$ oder $\chi_{a,in}(\zeta_2, \tau)$
χ_{air}	Vektor der Molenbrüche der Luftzufuhr; konstant siehe Anhang E
χ_a	Vektor der Molenbrüche in der Anode mit $\chi_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$
χ_b	Vektor der Molenbrüche im katalytischen Brenner mit $\chi_b(\tau)$
$\chi_{c,0}$	Vektor der Anfangswerte der Molenbrüche der Kathode mit $\chi_{c,0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\chi_{c,in}$	Vektor der Molenbrüche am Kathodeneingang mit $\chi_{c,in}(\tau)$
χ_c	Vektor der Molenbrüche in der Kathode mit $\chi_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$
$\chi_{m,0}$	Vektor der Anfangswerte der Molenbrüche der Mischkammer; konstant siehe Anhang E
χ_m	Vektor der Molenbrüche in der Mischkammer mit $\chi_m(\tau)$
$\chi_{k,a,0}$	Anfangswert des Molenbruchs der Anode des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ mit $\chi_{k,a,0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\chi_{k,a,in}$	Molenbruch am Anodeneingang des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$; konstant siehe Anhang E oder $\chi_{k,a,in}(\tau)$ oder $\chi_{k,a,in}(\zeta_2, \tau)$
$\chi_{k,a,out}$	Durchschnitts-Molenbruch am Anodenausgang des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ mit $\chi_{k,a,out}(\tau)$ siehe Gleichung (3.29)
$\chi_{k,air}$	Molenbruch der Luftzufuhr des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$; konstant siehe Anhang E
$\chi_{k,a}$	Molenbruch in der Anode des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ mit $\chi_{k,a}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.20)



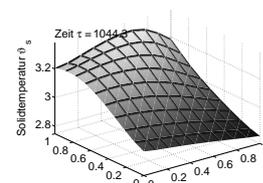
$\chi_{k,b}$	Molenbruch im katalytischen Brenner des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,b}(\tau)$ siehe Gleichung (3.33)
$\chi_{k,c,0}$	Anfangswert des Molenbruchs der Kathode des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,c,0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\chi_{k,c,in}$	Molenbruch am Kathodeneingang des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,c,in}(\tau)$ siehe Gleichung (3.45)
$\chi_{k,c,out}$	Durchschnitts-Molenbruch am Kathodenausgang des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,c,out}(\tau)$ siehe Gleichung (3.49)
$\chi_{k,c}$	Molenbruch in der Kathode des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,c}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.40)
$\chi_{k,m,0}$	Anfangswert des Molenbruchs der Mischkammer des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$; konstant siehe Anhang E
$\chi_{k,m}$	Molenbruch in der Mischkammer des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ mit $\chi_{k,m}(\tau)$ siehe Gleichung (3.35)
η_{el}	elektrischer Wirkungsgrad siehe Gleichung (5.81)
γ_a	Stoffstromdichte in der Anode mit $\gamma_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.22)
γ_c	Stoffstromdichte in der Kathode mit $\gamma_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.42)
κ_e	Ionenleitfähigkeit des Elektrolyts; konstant siehe Anhang E
λ_{air}	Luftzahl; konstant siehe Anhang E oder $\lambda_{air}(\tau)$
\mathcal{C}	Menge der chemischen Stoffe mit $\mathcal{C} := \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$
\mathfrak{R}	Menge der chemischen Reaktionen mit $\mathfrak{R} := \{\text{Ref}_1, \text{Ref}_2, \text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Red}\}$
$\nu_{k,j}$	stöchiometrischer Koeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ in Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
$\nu_{k,Cl}$	stöchiometrischer Koeffizient des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei der katalytischen Verbrennung des chemischen Stoffes $l \in \mathcal{C}$; konstant siehe Anhang E
τ	dimensionslose Zeitvariable
\tilde{F}	Faraday-Konstante in C/mol; siehe Anhang E



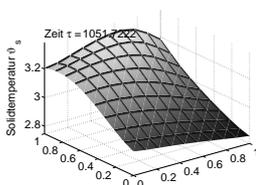
\tilde{I}	Stromstärke in Ampere
\tilde{P}_{cell}	Zelleistung in Kilowatt
$\tilde{\Phi}$	elektrisches Potential in Volt
φ_{ac}	Vektor der Partialdrücke in den Anodenporen mit $\varphi_{\text{ac}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$
φ_{cc}	Vektor der Partialdrücke in den Kathodenporen mit $\varphi_{\text{cc}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$
$\varphi_{k,\text{ac}}$	Partialdruck in den Anodenporen des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ mit $\varphi_{k,\text{ac}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.62)
$\varphi_{k,\text{cc}}$	Partialdruck in den Kathodenporen des chemischen Stoffes $k \in \mathfrak{C}$ mit $\varphi_{k,\text{cc}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.63)
ϑ_j^0	Reaktionstemperatur der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$; konstant siehe Anhang E
$\vartheta_{\text{a},0}$	Anfangswert der Gastemperatur der Anode mit $\vartheta_{\text{a},0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\vartheta_{\text{a},\text{in}}$	Gastemperatur am Anodeneingang mit $\vartheta_{\text{a},\text{in}}$ konstant siehe Anhang E oder $\vartheta_{\text{a},\text{in}}(\tau)$
$\vartheta_{\text{a},\text{out}}$	Durchschnitts-Gastemperatur am Anodenausgang mit $\vartheta_{\text{a},\text{out}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.30)
ϑ_{air}	Gastemperatur der Luftzufuhr; konstant siehe Anhang E oder $\vartheta_{\text{air}}(\tau)$
ϑ_{a}	Gastemperatur in der Anode mit $\vartheta_{\text{a}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.21)
ϑ_{b}	Gastemperatur im katalytischen Brenner mit $\vartheta_{\text{b}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.34)
$\vartheta_{\text{c},0}$	Anfangswert der Gastemperatur der Kathode mit $\vartheta_{\text{c},0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
$\vartheta_{\text{c},\text{in}}$	Gastemperatur am Kathodeneingang mit $\vartheta_{\text{c},\text{in}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.46)
$\vartheta_{\text{c},\text{out}}$	Durchschnitts-Gastemperatur am Kathodenausgang mit $\vartheta_{\text{c},\text{out}}(\tau)$ siehe Gleichung (3.50)
ϑ_{c}	Gastemperatur in der Kathode mit $\vartheta_{\text{c}}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.41)
$\vartheta_{\text{m},0}$	Anfangswert der Gastemperatur der Mischkammer; konstant siehe Anhang E



ϑ_m	Gastemperatur in der Mischkammer mit $\vartheta_m(\tau)$ siehe Gleichung (3.36)
$\vartheta_{s,0}$	Anfangswert der Temperatur des Solids mit $\vartheta_{s,0}(\zeta_1, \zeta_2)$ konstant siehe Anhang E
ϑ_s	Temperatur des Solid mit $\vartheta_s(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (3.51)
ϑ_u	Umgebungstemperatur; konstant siehe Anhang E
ζ_1	dimensionslose Ortsvariable
ζ_2	dimensionslose Ortsvariable
c_a	Ladungskapazität der Anode; konstant siehe Anhang E
c_c	Ladungskapazität der Kathode; konstant siehe Anhang E
c_e	Ladungskapazität des Elektrolyts; konstant siehe Anhang E
$c_{p,s}$	Wärmekapazität des Solid; konstant siehe Anhang E
c_p	molare Wärmekapazität; konstant siehe Anhang E
f_{blower}	Leistungskoeffizient des Gebläses; konstant siehe Anhang E
g^ϑ	Standardstoffstromdichte in mol/m ² s; konstant siehe Anhang E
g_a	Stoffstromdichte der Anode in mol/m ² s
g_c	Stoffstromdichte der Kathode in mol/m ² s
h_a	Höhe der Anode in Meter; konstant siehe Anhang E
h_c	Höhe der der Kathode in Meter; konstant siehe Anhang E
$h_{f,k}$	Bildungsenthalpie des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei der katalytischen Verbrennung; konstant siehe Anhang E
$h_{f,k}$	Bildungsenthalpie des chemischen Stoffes $k \in \mathcal{C}$ bei der katalytischen Verbrennung
i	Stromdichte mit $i(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.16)
i_a	Stromdichte in der Anode mit $i_a(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.10)
i_c	Stromdichte in der Kathode mit $i_c(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.11)

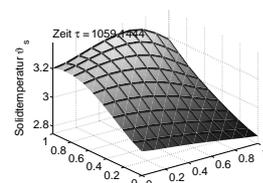


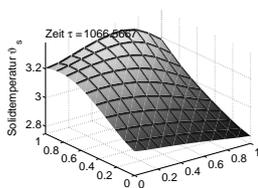
i_e	Stromdichte im Elektrolyt mit $i_e(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.12)
l_2	Längenverhältnis von Kathode zu Anode; konstant siehe Anhang E
n_j	Anzahl der Elektronen der Reaktion $j \in \{\text{Ox}_1, \text{Ox}_2, \text{Red}\}$; konstant siehe Anhang E
$n_{k,as}$	molare Flussdichte von der Anode zum Solid mit $n_{k,as}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.17)
$n_{k,cs}$	molare Flussdichte von der Kathode zum Solid mit $n_{k,cs}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.18)
p	Druck in Pascal
p^ϑ	Standarddruck in Pascal; konstant siehe Anhang E
q_{as}	übertragene Wärmemenge zwischen Anode und Solid mit $q_{as}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.6)
q_{cs}	übertragene Wärmemenge zwischen Kathode und Solid mit $q_{cs}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.7)
q_{solid}	durch den Ionentransport durch das Elektrolyt induzierte Wärme mit $q_{solid}(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.9)
r_j	Reaktionsraten der Reaktion $j \in \mathfrak{R}$ mit $r_j(\zeta_1, \zeta_2, \tau)$ siehe Gleichung (D.1)-(D.5)
t	Zeit in Sekunden
t^ϑ	Zeitkonstante in Sekunden; siehe Anhang E



Verzeichnis der chemischen Symbole

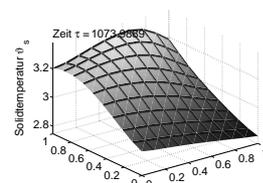
C_xH_x	Kohlenwasserstoffe
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
CO_3^{2-}	Karbonationen
e^-	Elektron
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H^+	Wasserstoffproton
Ka_3CO_3	Kaliumkarbonat
KOH	Kaliumlauge
Li_3CO_3	Lithiumkarbonat
N_2	Stickstoff
$NaOH$	Natriumlauge
NO_x	Stickstoffoxide
O_2	Sauerstoff
OH	Hydroxid
SO_x	Schwefeloxide

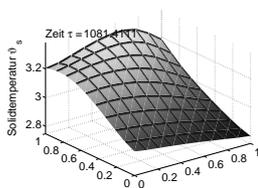




Verzeichnis der Einheiten

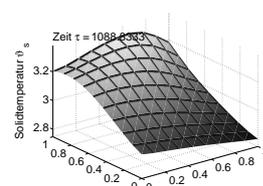
°C	Grad Celsius
A	Ampere
C	Coulomb
g	Gramm
GHz	Gigahertz
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
m	Meter
mol	Mol
MW _{el}	Megawatt, elektrisch
Pa	Pascal
ppm	Teile pro Million (parts per million)
s	Sekunde
V	Volt



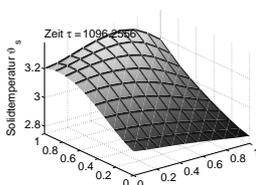


Literatur

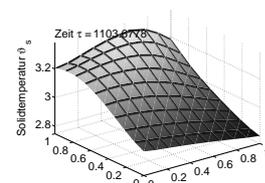
- Alt, W. (2002). *Nichtlineare Optimierung*. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn.
- Biegler, L. T., O. Ghattas, M. Heinkenschloss und B. van Bloemen Waanders (Hrsg.) (2003). *Large-scale PDE-constrained optimization*, Volume 30. Berlin: Springer-Verlag. 1. Sandia Workshop in Santa Fe, 2001.
- Blomen, L. J. (Hrsg.) (1993). *Fuel cell systems*. New York u.a.: Plenum Press.
- Braess, D. (2003). *Finite Elemente* (3. Aufl.). Berlin u.a.: Springer.
- Bryson, Jr., A. E. und Y. C. Ho (1975). *Applied optimal control*. Hemisphere Publishing Corp. Washington, D. C.
- Büskens, C. (1996). *NUDOCCCS – User’s Manual*. Münster: Universität Münster.
- Büskens, C. (1998). *Optimierungsmethoden und Sensitivitätsanalyse für optimale Steuerprozesse mit Steuer- und Zustands-Beschränkungen*. Dissertation, Universität Münster, Münster.
- California Fuel Cell Partnership (Zugriff: Juli 2006). California Fuel Cell Partnership Homepage. www.cafcp.org.
- Campbell, S. und W. Marszalek (1996). ODE/DAE integrators and MOL problems. *ZAMM* 76(1), S. 251–254.
- Campbell, S. L. und C. W. Gear (1995). The index of general nonlinear DAEs. *Numer. Math.* 72(2), S. 173–196.
- Campbell, S. L. und W. Marszalek (1999). The index of an infinite-dimensional implicit system. *Math. Comput. Model. Dyn. Syst.* 5(1), S. 18–42.
- Chester, C. R. (1971). *Techniques in partial differential equations*. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Chudej, K. (2006). Index Analysis for Singular PDE Models of Fuel Cells. In: A. Di Bucchianico (Hrsg.), *Progress in industrial mathematics at ECMI 2004*, S. 212 – 216. Springer.



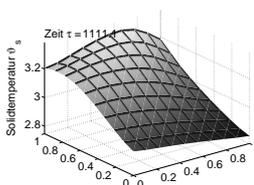
- Chudej, K., P. Heidebrecht, V. Petzet, S. Scherdel, K. Schittkowski, H. J. Pesch und K. Sundmacher (2005). Index analysis and numerical solution of a large scale nonlinear PDAE system describing the dynamical behaviour of molten carbonate fuel cells. *ZAMM* 85(2), S. 132–140.
- Chudej, K., H. J. Pesch und J. Rang (2007). *Molten Carbonate Fuel Cells*, Kapitel Index analysis of models. Berlin: Wiley-VCH. (zur Publikation angenommen).
- Collatz, L. (1990). *Differentialgleichungen* (7. Aufl.). Stuttgart: B. G. Teubner.
- Dahlquist, G. (1976). Error analysis for a class of methods for stiff non-linear initial value problems. In: *Numerical analysis (Proc. 6th Biennial Dundee Conf., Univ. Dundee, Dundee, 1975)*, S. 60–72. Lecture Notes in Math., Vol. 506. Berlin: Springer.
- Dahlquist, G. G. (1963). A special stability problem for linear multistep methods. *Nordisk Tidskr. Informations-Behandling* 3, S. 27–43.
- Daimler Chrysler (Zugriff: Juli 2006). Daimler Chrysler Homepage. www.daimlerchrysler.com.
- Debrabant, K. (2004). *Numerische Behandlung linearer und semilinearer partieller differentiell-algebraischer Systeme mit Runge-Kutta-Methoden*. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, Halle.
- Debrabant, K. und K. Strehmel (2005). Convergence of Runge-Kutta methods applied to linear partial differential-algebraic equations. *Appl. Numer. Math.* 53(2-4), S. 213–229.
- Deuffhard, P. und F. Bornemann (1994). *Numerische Mathematik. II*. Berlin: Walter de Gruyter & Co.
- Di Pillo, G. und M. Roma (Hrsg.) (2006). *Large-scale nonlinear optimization*, Volume 83. New York: Springer. 4. Workshop in Erice, 2004.
- Egorov, Y. V., A. I. Komech und M. A. Shubin (1999). *Elements of the modern theory of partial differential equations*. Berlin u.a.: Springer.
- Ehle, B. L. (1968). High order A-stable methods for the numerical solution of systems of D.E.'s. *Nordisk Tidskr. Informationsbehandling (BIT)* 8, S. 276–278.
- Eichler-Liebenow, C. (1999). *Zur numerischen Behandlung räumlich mehrdimensionaler parabolischer Differentialgleichungen mit linear-impliziten Splitting-Methoden und linearer partieller differentiell-algebraischer Systeme*. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, Halle.
- Evans, L. C. (1998). *Partial differential equations*. Providence, RI: American Mathematical Society.



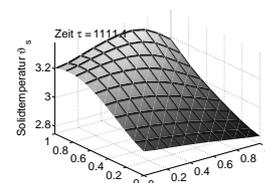
- Fiacco, A. V. (1983). *Introduction to sensitivity and stability analysis in nonlinear programming*. Orlando, FL: Academic Press Inc.
- Fletcher, R. (1987). *Practical methods of optimization* (2. Aufl.). A Wiley-Interscience Publication. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Geitmann, S. (2006). *Wasserstoff-Autos - Was uns in Zukunft bewegt*. Kremmen: Hydrogeit Verlag.
- Gill, P. E., W. Murray und M. H. Wright (1981). *Practical optimization*. London: Academic Press Inc.
- Goering, H., H.-G. Roos und L. Tobiska (1993). *Finite-Element-Methode* (3. Aufl.). Berlin: Akademie Verlag.
- Großmann, C. und H.-G. Roos (2005). *Numerische Behandlung partieller Differentialgleichungen* (3. Aufl.). Wiesbaden: Teubner.
- Grötsch, M., M. Mangold, M. Sheng und A. Kienle (2007). *Molten Carbonate Fuel Cells*, Kapitel Model Reduction and State Estimation. Berlin: Wiley-VCH. (zur Publikation angenommen).
- Gruver, W. A. und E. Sachs (1981). *Algorithmic methods in optimal control*. Boston, Mass.: Pitman.
- Gundermann, M., P. Heidebrecht und K. Sundmacher (2006). Validation of a mathematical model using an industrial MCFC plant. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3, S. 303–307.
- Hairer, E., S. P. Nørsett und G. Wanner (1993). *Solving ordinary differential equations. I* (2. Aufl.). Berlin: Springer-Verlag.
- Hairer, E. und G. Wanner (1996). *Solving ordinary differential equations. II* (2. Aufl.). Berlin: Springer-Verlag.
- Heidebrecht, P. (2004). *Modelling, Analysis and Optimisation of a Molten Carbonate Fuel Cell with Direct Internal Reforming (DIR-MCFC)*. Dissertation, Universität Magdeburg, Magdeburg.
- Heidebrecht, P. (2005). *Modelling, analysis and optimisation of a molten carbonate fuel cell with direct internal reforming (DIR-MCFC)*. Düsseldorf: VDI-Verlag.
- Hellwig, G. (1977). *Partial differential equations* (2. Aufl.). Stuttgart: B. G. Teubner.
- Hestenes, M. R. (1980). *Calculus of variations and optimal control theory*. Huntington, N.Y.: Robert E. Krieger Publishing Co. Inc.
- Heuser, H. (1995). *Gewöhnliche Differentialgleichungen* (3. Aufl.). Stuttgart: B. G. Teubner.



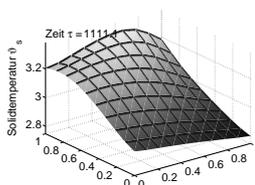
- Heuser, H. (1998). *Lehrbuch der Analysis. Teil 2* (10. Aufl.). Stuttgart: B. G. Teubner.
- Hönick, M. (2006). Numerische Simulation und optimale Steuerung eines MCFC-Brennstoffzellenmodells mittels der Linienmethode. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Hoogers, G. (Hrsg.) (2003). *Fuel cell technology handbook*. Boca Raton u.a.: CRC Press.
- Karamanolis, S. (2003). *Brennstoffzellen Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie*. Würzburg: Vogel-Fachbuch.
- Kelley, C. T. (1999). *Iterative methods for optimization*. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM).
- Knabner, P. und L. Angermann (2000). *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Berlin u.a.: Springer-Lehrbuch.
- Kurzweil, P. (2003). *Brennstoffzellentechnik Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Wiesbaden: Vieweg.
- Larminie, J. (2004). *Fuel cell systems explained*. Chichester u.a.: Wiley.
- Ledjeff-Hey, K., F. Mahlendorf und J. Roes (Hrsg.) (2001). *Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Heidelberg: C.F. Müller.
- Leitmann, G. (1981). *The calculus of variations and optimal control*. New York: Plenum Press.
- Lions, J.-L. (1971). *Optimal control of systems governed by partial differential equations*. New York: Springer-Verlag.
- Lucht, W. und K. Debrabant (2002). On quasi-linear PDAEs with convection: applications, indices, numerical solution. *Appl. Numer. Math.* 42(1–3), S. 297–314.
- MAN Brennstoffzellenbus (Zugriff: Juli 2006). MAN Brennstoffzellenbus Homepage. www.brennstoffzellenbus.de.
- Martinson, W. S. und P. I. Barton (2000). A differentiation index for partial differential-algebraic equations. *SIAM J. Sci. Comput.* 21(6), S. 2295–2315.
- Martinson, W. S. und P. I. Barton (2002). Index and characteristic analysis of linear PDAE systems. *SIAM J. Sci. Comput.* 24(3), S. 905–923.
- März, R. (2002). Differential algebraic systems anew. *Appl. Numer. Math.* 42(1–3), S. 315–335.
- Mitchell, A. R. und D. F. Griffiths (1980). *The finite difference method in partial differential equations*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. A Wiley-Interscience Publication.



- MTU CFC Solutions GmbH (Zugriff: Juli 2006). Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle - Kraft-Wärme-Kopplung der Zukunft. www.mtu-friedrichshafen.com/cfc/de/cfcs/cfcs.htm.
- NAG (2006). *NAG Library Manual*. Oxford: The Numerical Algorithms Group Ltd. www.nag.com/numeric/FL/manual/pdf/frontmatter/mark21.pdf.
- Nocedal, J. und S. J. Wright (2006). *Numerical optimization* (2. Aufl.). New York: Springer.
- Ortega, J. M. und W. C. Rheinboldt (2000). *Iterative solution of nonlinear equations in several variables*. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM).
- Pesch, H. J., K. Sternberg und K. Chudej (2006). Towards the numerical solution of a large scale PDAE constrained optimization problem arising in molten carbonate fuel cell modeling. In: *Large-scale nonlinear optimization*, S. 243–253. New York: Springer.
- Petzet, V. (2003). Numerische Simulation von Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen: 1-D PDAE Modelle, ihr Differentiations-Index und ihre numerische Diskretisierung. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Pontrjagin, L. S., V. G. Boltjanskij, R. Gamkrelidze und E. F. Misčenko (1964). *Mathematische Theorie optimaler Prozesse*. R. Oldenbourg, Munich-Vienna.
- Rang, J. und L. Angermann (2005). Perturbation index of linear partial differential-algebraic equations. *Appl. Numer. Math.* 53(2-4), S. 437–456.
- Rang, J. und K. Chudej (2004). A perturbation index for a singular PDE model of a fuel cell. Mathematik-Bericht 2004/6, Institut für Mathematik, Technische Universität Clausthal.
- Renardy, M. und R. C. Rogers (2004). *An introduction to partial differential equations* (2. Aufl.). New York: Springer.
- Richter, W. (1995). *Partielle Differentialgleichungen*. Heidelberg: Spektrum, Akad. Verl.
- Scherdel, S. (2003). Numerische Simulation von Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen: 1-D PDAE Modelle, ihr MOL-Index und ihre numerische Diskretisierung. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Schiesser, W. E. (1991). *The numerical method of lines*. San Diego, CA: Academic Press Inc. Integration of partial differential equations.



- Schwarz, H.-R. (1991). *Methode der finiten Elemente* (3. Aufl.). Stuttgart: B. G. Teubner.
- Sheng, M., M. Mangold und A. Kienle (2006). A strategy for the spatial temperature control of a molten carbonate fuel cell system. *Journal of Power Sources* 162(2), S. 1213–1219.
- Smart Fuel Cell (Zugriff: Juli 2006). Smart Fuel Cell Homepage. www.smartfuelcell.de.
- Sternberg, K., K. Chudej und H. J. Pesch (2007). Suboptimal Control of a 2D Molten Carbonate Fuel Cell PDAE Model. *Math. Comput. Model. Dyn. Syst.* (zur Publikation angenommen).
- Stoer, J. und R. Bulirsch (1990). *Numerische Mathematik. 2* (3. Aufl.). Berlin: Springer-Verlag.
- Strauss, W. A. (1995). *Partielle Differentialgleichungen*. Braunschweig u.a.: Vieweg.
- Strehmel, K. und R. Weiner (1995). *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen*. Stuttgart: B. G. Teubner.
- Sulzer Hexis (Zugriff: Juli 2006). Sulzer Hexis Homepage. www.hexis.ch.
- Sundmacher, K., A. Kienle, H. J. Pesch und J. Berndt (Hrsg.) (2007). *Molten Carbonate Fuel Cells*. Berlin: Wiley-VCH. (zur Publikation angenommen).
- Taylor, M. E. (1997). *Partial differential equations. I–III*. New York: Springer.
- Thomas, J. W. (1995). *Numerical partial differential equations: finite difference methods*. New York: Springer-Verlag.
- Tränkle, F., M. Zeitz, M. Ginkel und E. Gilles (2000). PROMOT: A Modeling Tool for Chemical Processes. Identifiability of dynamic systems represented by bond graphs. *Math. Comput. Model. Dyn. Syst.* 6(3), S. 283–307.
- Tröltzsch, F. (2005). *Optimale Steuerung partieller Differentialgleichungen*. Vieweg.
- Vaillant (Zugriff: Juli 2006). Vaillant Homepage. www.vaillant.de.
- Vande Wouwer, A., P. Saucez und W. Schiesser (Hrsg.) (2001). *Adaptive Method of Lines*. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.
- Walter, W. (1996). *Gewöhnliche Differentialgleichungen* (6. Aufl.). Berlin u.a.: Springer.
- Winkler, W. (2002). *Brennstoffzellenanlagen*. Berlin u.a.: Springer.
- Wloka, J. (1982). *Partielle Differentialgleichungen*. Stuttgart: B. G. Teubner.



Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema „Simulation, Optimale Steuerung und Sensitivitätsanalyse einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle mithilfe eines partiellen differential-algebraischen dynamischen Gleichungssystems“ selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht. Ich habe weder diese noch eine gleichartige Promotionsprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, den 18. 12 2006

Kati Sternberg

Lebenslauf

Persönliche Angaben

- Kati Sternberg
- kati.sternberg@uni-bayreuth.de
- geb. 01.06.1977 in Demmin
- ledig

Ausbildung

- 9/1984 - 8/1992 Arthur-Becker-Schule Demmin
- 9/1992 - 6/1996 Goethe-Gymnasium Demmin
- 6/1996 Abitur (Note 1,3)
- 10/1996 - 9/2002 Studium in Wirtschaftsmathematik an der Universität Bayreuth
- 4/1999 Vordiplom in Wirtschaftsmathematik (Note 2,3)
- 9/2002 Diplom in Wirtschaftsmathematik (Note 1,5)

Tätigkeiten

- 10/2002 - 12/2005 Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Ingeniermathematik an der Universität Bayreuth im BMBF-Projekt „Optimale Prozessführung bei Brennstoffzellen“
- seit 01/2006 Promotionsabschlussstipendium des HWP-Programms „Chancengleichheit für Frauen in Forschung und Lehre“

Bayreuth, den 18. 12. 2006

Kati Sternberg

