

Project III

HYSYS를 이용한 PAFC 연료전지 공정의 모사 및 설계

1 프로젝트의 개요

본 프로젝트는 현재 가정용 부터 중형의 대체 발전 장치로 이미 상업화가 이루어진 인산형 연료전지(PAFC-Phosphoric Acid Fuel Cell) 공정의 모사 및 설계를 수행하는 것이다.

연료전지 공정은 크게 CH₄로 부터 수소를 생산하는 reforming 공정 및 수소와 공기 중의 산소를 전기화학적으로 반응시켜 전기 및 열을 생산하는 단위전지 (cell)이 적층 되어있는 소위 stack이라 불리는 두 부분으로 구성된다. 여기서 reformer는 CH₄외에 MtOH, Naphtha를 원료로 사용하는 것들도 있다. Refoming 공정은 반응기와 열교환기로만 구성되어 있으며 분리공정은 포함되어 있지 않다.

프로젝트는 1차 설계된 50KW 급 연료전지 PFD 및 HYSYS 모사를 기반으로 3KW 및 200KW PAFC, 그리고 MtOH를 원료로 하는 reformer를 장착한 50Kw급 PAFC를 설계하는 것이다. 설계의 주안점은 각 용량에 해당하는 PAFC 공정의 개념을 확보하고, heat/material balance를 구하며, 주요 장치의 기본 규격을 결정하는 일이다. 여기서 공정의 개념이란 열교환망을 구성, 이를 통한 열 및 전기의 회수 방안을 의미한다. 한편 sizing을 요구하는 주요 장치는 reformer 및 가장 열교환량이 많은 열교환기 1개로 국한한다.

2 PAFC 공정

2.1 전체 공정의 개요

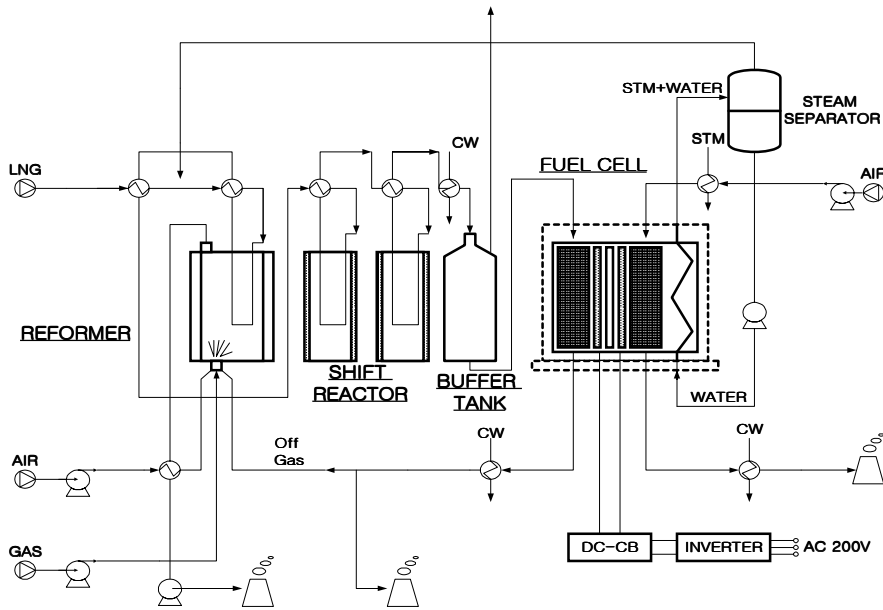


그림 1. 인산형 연료전지 발전시스템의 구성

그림 1은 PAFC 구성도의 일 예를 보인 것이다.

먼저 CH₄는 몇단의 열교환기를 거쳐 승온된 후 stack 냉각시 발생하는 steam과 함께 혼합되어 촉매반응기인 reformer에 가해진다. Reformer에서는 CH₄와 H₂O가 반응하여 수소가 생성되며 이외에 부산물로 CO, CO₂가 함께 발생된다. Reforming 반응은 흡열반응으로 반응온도를 유지시키기 위해서는 버너 혹은 그외의 수단을 이용한 외부가열이 필요하며 이때 가열에 필요한 연료는 stack에서의 미반응 H₂가 순환되어 사용되는 것이 보통이다.

Reformer에서 생성된 가스성분 중 특히 CO는 stack의 전극(일종의 촉매반응기)을 심하게 피독시키므로 CO₂로 변환시키는 일이 필요하다. 이 기능을 담당하는 반응기가 (water-gas) shift reactor이다. 이 반응기에서는 H₂O와 CO가 반응하여 CO₂와 H₂로 변환된다.

이제 CO가 충분히 제거된 H₂-rich 가스는 stack으로 공급되며, 이때 급격한 부하변동 등의 충격에 대응하기 위하여 buffer tank를 stack 바로 이전 단계에 설치하기도 한다.

Stack에는 공기가 외부로 부터 함께 공급되며 H₂와 O₂가 H₂O로 변환되며 전류를 발생시키는 전기화학 반응이 일어난다. 이때 상당한 열도 함께 발생되며 stack를 적정한 운전온도에 유지시키기 위해 냉각이 필요하다.

Stack을 순환하는 냉각수는 상당한 열을 stack으로 부터 흡수하며 steam을 발생시킨다. 발생한 steam의 일부는 reformer의 원료로 사용되며 나머지 열은 회수되어 난방 등 다른 용도로 사용된다.

이제 각 단위공정을 더 상세히 소개한다.

2.2 Stack

단위 전지의 구조와 반응: 연료전지의 stack은 높은 전압을 얻을 수 있도록 여러 장의 단위전지를 직렬로 연결한 형태를 갖는다. 연료극(양극)에 개질된 H₂-rich 가스가 그리고 공기극(음극)으로는 공기중의 산소가 공급되어 단위전지 내부에서 전기화학 반응으로 전기를 발생하고 미반응 연료가스는 개질장치의 연소용 연료로 순환되어 사용된다. 단위 전지에서의 각 반응식은 다음과 같다.

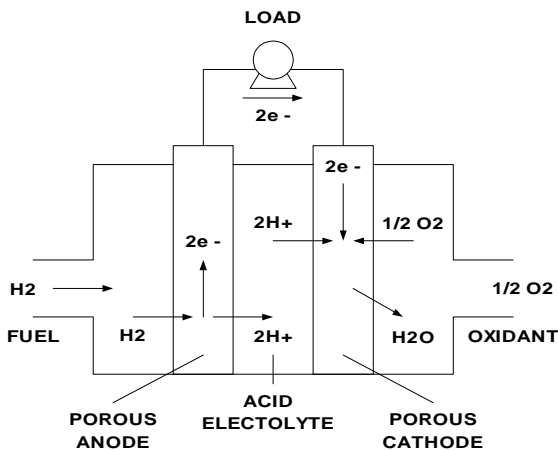
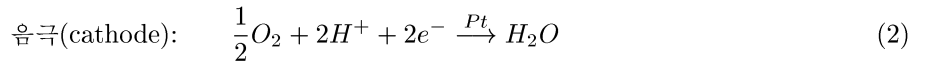


그림 2. 인산형 연료전지의 단위 cell

그림 2는 각 극에서의 반응과 이온의 이동 상태를 보인 것이다. 먼저 각 단위 전극반응은 촉매물질(보통 Pt 이나 Pd)이 입혀진 전극판 위에서 수행된다. 양극에서 발생된 H^+ ion은 phosphoric acid 전해질로 채워진 격막을 통하여 음극으로 이동되며, 전자는 부하와 연결된 외부의 선로를 통하여 음극으로 이동된다. 음극에서는 공기가 공급되며 H_2O 합성반응이 일어난다.

수소산화반응으로 얻을 수 있는 ΔH_f 중 전기 에너지로 변환되는 이론효율은 운전온도가 낮을 수록 높아지나, 실제 효율은 여러 비가역성의 문제로 인하여 운전온도가 높을 수록 높아진다. 이와 같이 고온에서 열적, 전기 화학적 안정성이 우수한 적절한 전해질을 구하는 것이 쉽지 않으며, 이런 조건을 만족시킬 수 있는 거의 유일한 전해질이 phosphoric acid (H_3PO_4)이다.

stack: 그림 3은 단위 전지를 적층시킨 stack의 구성을 보인 것이다. Stack에는 H_2 , 공기 및 냉각수가 지속적으로 공급되며 이외에 반응 중 증발되어 소모되는 phosphoric acid를 makeup하기 위한 phosphoric acid 공급관이 구축되어 있다.

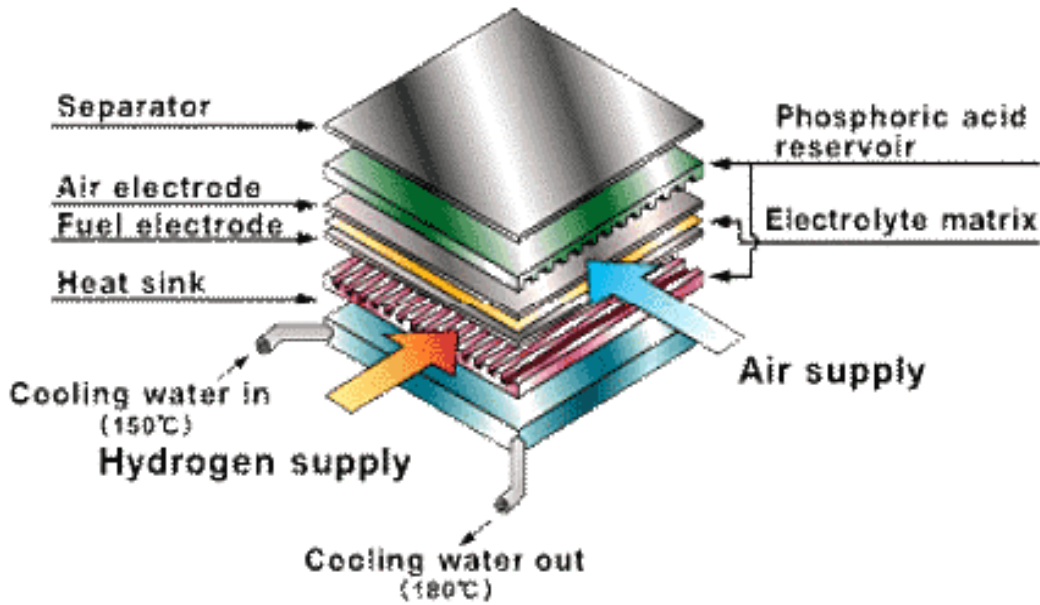


그림 3. Stack의 구조

이상 기전력과 효율:

단위 mol의 수소가 (3)의 반응을 할 때, 방출되는 열은 change in heat of formation, ΔH_f (KJ/mol)로 주어지며, 이때 이 에너지 변화량 중 "압력이나 부피의 변환에 의한 일효과를 무시하고, 외부에 가해지는 일로 변환될 수 에너지"는 change in Gibb's free energy of formation, ΔG_f (J/mol)로 주어진다. 바로 이 ΔG_f 가 수소 산화반응에서 전기에너지로 변환될 수 있는 (가역상태에서 얻어질 수 있는) 최대 에너지이다.

(1)-(3)에서 1 mol의 수소가 반응을 하면 $2N_{Av}$ 의 전자가 발생되므로 $-2F$ (Coulombs)의 전기량이 이동한다. 여기서 F 는 Faraday 상수(96,500 C/mol)이다. Cell 전압을 E (Volts)라 하면 $-2FE$ (J/mol) 만한 전기적 일을 외부에 행하는 것이 되며, 바로 이 전지에너지가 ΔG_f 와 일치하는 것이다. 즉,

$$\Delta G_f = -2FE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G_f}{2F} \tag{4}$$

이제 표준상태를 벗어난 일반적인 조건에서의 Gibb's free energy of formation의 변화량은

$$\Delta G_f = \Delta G_f^o - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (5)$$

으로 표현된다. 여기서 ΔG_f^o 는 표준압력, 즉 1 bar에서의 ΔG_f 이며 온도의 함수이다. 이제 이상기체를 가정하면

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{tot}}, \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{tot}}, \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{tot}} \quad (6)$$

이다. 따라서

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{tot}^{1/2} P_{H_2O}} \right), \quad E^o = \frac{\Delta G_f^o}{2F} \quad (7)$$

로 표현되며, 이 식을 Nernst 식이라 부른다. 표 1에 온도와 H_2O 의 성상에 따른 ΔG_f^o , E^o , 그리고 한계효율을 보였다. 여기서 한계효율은 $\Delta G_f^o / \Delta H_f^o$ 로 정의된 것이다. 이제 E^o 의 온도에 대한 관계를 고려하여 정리된 식은 다음과 같다.

$$E = 1.261 - 0.00025T + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{tot}^{1/2} P_{H_2O}}$$

표 1. 수소 연료전지의 ΔG_f^o , E^o 및 한계효율.

Temp C	Form of H_2O	ΔG_f^o (KJ/mole)	E^o (V)	한계효율 %
25	liquid	-237.2	1.23	83
80	liquid	-228.2	1.18	80
100	Gas	-225.3	1.17	79
200	Gas	-220.4	1.14	77
400	Gas	-210.3	1.09	74
600	Gas	-199.6	1.04	70
800	Gas	-188.6	0.98	66
1000	Gas	-177.4	0.92	62

Nernst 식으로 주어진 cell의 기전력은 이상적인 상태 (열역학적으로는 가역적 상태)에서 얻을 수 있는 이상 기전력이며, 흔히 open circuit voltage (OCV)라고 부른다. 그것은 이 기전력이 부하측으로 전류를 흘리지 않으며 측정될 때 나타나는 값이라는 의미이며, 전류가 흐르기 시작하면 여러 비가역적 현상이 나타나며 기전력이 낮아진다는 것을 의미하기도 한다. 실제로는 open circuit 상태에서 얻어지는 기전력이 위의 값 보다 낮게 나타나며 이러한 비가역적 현상을 이해하는 것은 cell의 수지식을 수립함에 있어서도 매우 중요한 구실을 한다.

Cell 반응의 비가역성과 운전전압

실제 운전 상태에서의 cell 전압을 측정하면 그림 3과 같은 전형적인 패턴을 보인다. 실제 측정되는 전압은 Nernst 식으로 주어지는 이상 기전력 보다 매우 낮은 값을 가지며 심지어는 전류가 0일 때의 open circuit voltage도 이상 기전력 보다 낮게 나타난다.

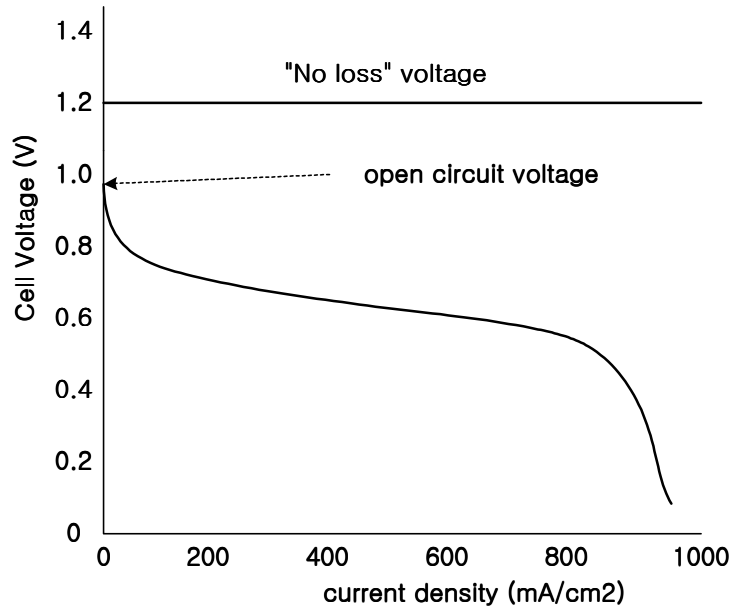


그림 4. 전류에 따른 cell의 운전전압.

이와 같은 현상을 전기적 등가회로로 표현하면 그림 4와 같다. Cell 내에 전류와 관계없이 항상 나타나는 얼마간의 역기전력이 있으며 (E_r), 또한 전류가 흐르면 전압강하를 유발시키는 내부 저항 요인들이 있다는 것이다.

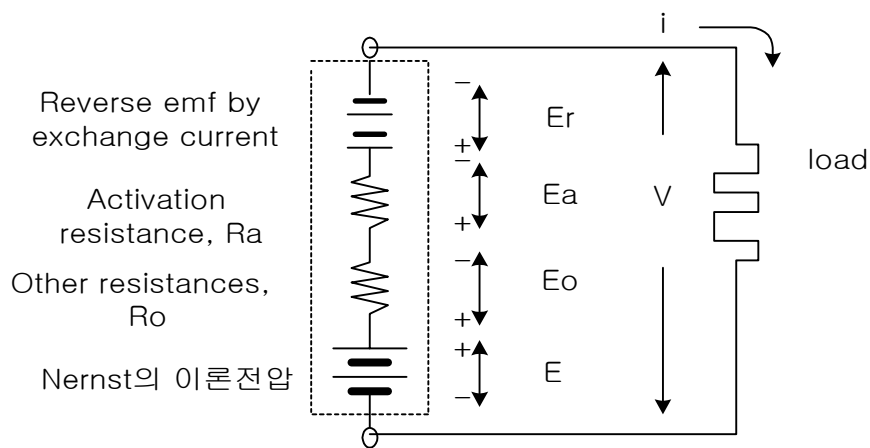


그림 5. Cell 운전상태 기전력을 나타내는 전기 등가회로

이러한 상태에서 부하에 걸리는 전압(외부에서 측정되는 전압)은

$$V = E - E_r - E_a(R_a) - E_o(R_o) = E - E_r - IR_o - IR_a$$

이 된다. 비이상성으로 인하여 나타나는 전압강하를 overpotential, overvoltage, 또는 polarization이라고 부르기도 한다. 실제 전지에서의 overpotential은 위와 같이 저항과 선류의 선형곱으로 나타나지 않으며 비선형꼴로 표현된다. 이제 주요한 overpotential의 원인과 그 표현식을 살펴보면 다음과 같다.

1. Activation Overpotential (AOP): AOP는 가장 중요한 전압강하의 요인이며, 전극 촉매상에서 반응이 일어나기 위하여, 즉 반응의 activation을 위하여 요구되는 driving force라 할 수 있다. 이 전압강하는 양극과 음극 각각에서 나타나며 소위 Tafel 식으로 표현된다.

$$V_{AOP} = \begin{cases} \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_o} \right), & i \geq i_o \\ \approx 0, & i \leq i_o \end{cases} \quad (8)$$

여기서 α 는 charge transfer coefficient라 부르며 수소전극에서는 0.5 부근의 값을, 산소전극에서는 0.1-0.5 사이의 값을 가진다. i 는 current density (mA/cm^2)이며, i_o 는 exchange current density라고 불리운다.

Exchange current는 그림 4의 E_r 을 설명하는 중요한 단서이다. Open circuit 상태에서도 cell 내에서는 사실 전해질을 통하여 전자 및 proton이 이동을 하며 (1)-(3)의 반응이 가역적으로 진행된다. 이때 전해질을 통하여 내부적으로 흐르는 전류밀도가 i_o 이며 이 값은 전극판 촉매의 활성이 강할수록 큰 값을 가진다. PAFC의 경우 (1)의 반응이 진행되는 수소전극에서의 i_o 는 대략 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 값을, (2)의 반응이 있는 음극에서는 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 전형적으로 가진다. 그림 6에 AOP이 고려된 운전전압을 여러 i_o 에 따라 보였다.

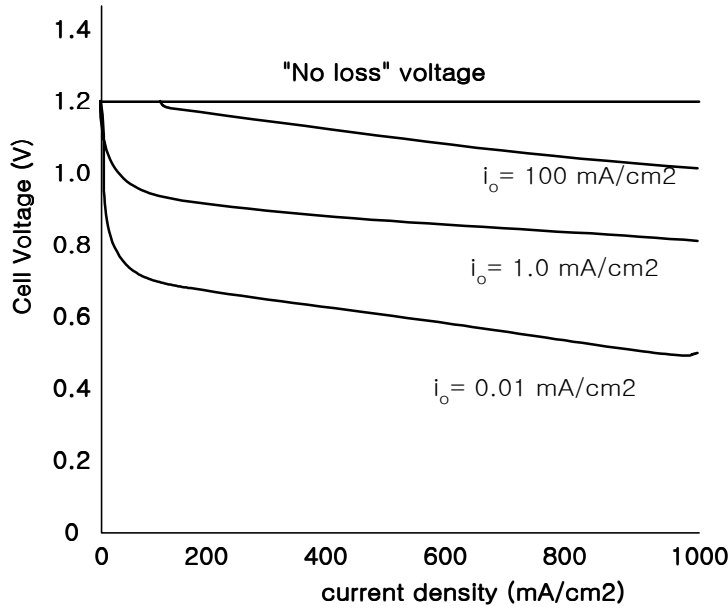


그림 6. Activation overpotential이 고려된 cell의 운전전압.

그림에서 볼 수 있는 것과 같이 i_o 가 클 때에는, 즉 촉매의 활성이 높을 때에는 AOP이 크게 문제되지 않으나, i_o 가 작을 때에는 문제가 된다. 따라서 수소 연료전지에서는 산소극의 AOP를 고려하는 것으로 충분하다.

$$V_{AOP}^{O_2} = \begin{cases} \frac{RT}{(0.1 \sim 0.5)F} \ln\left(\frac{i}{2}\right), & i \geq 2(mA/cm^2) \\ \approx 0, & i \leq 2 \end{cases} \quad (9)$$

2. **Fuel Crossover:** 미량의 수소분자가 전해질을 거쳐 산소극으로 직접 이동되어 (또한 산소분자가 수소극에서) 직접 반응이 일어나는 현상을 의미하며, 전자가 외부 회로를 거쳐 흐르지 아니하고, 반대로 흐른 현상에 해당되므로 역전류가 흐른 것으로 해석할 수 있다. 이 역전류를 internal current라 부른다.

3. **분압강하에 의한 전압강하:** Nernst 식은 cell내의 평균분압에 의해 기전력을 표현해 주고 있는 반면, 반응이 일어나는 촉매 표면에서는 가스의 소모에 의해 지역적으로 분압이 낮아지며 전압강하가 나타난다.

4. **Ohmic Loss:** 전해질과 전극판이 가지고 있는 전기저항에 의한 전압강하이다.

앞에서 고려한 모든 비가역성을 고려하여 표현된 cell 운전 기전력의 식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V = E - (i + i_n)r - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_o}\right) + B \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_l}\right) \quad (10)$$

위 식의 상수들의 전형적인 값을 세 종류의 연료전지에 대해 표 2에 보였다.

표 2. 수소 연료전지에 대한 식 (10) 상수들의 전형적인 수치.

Constant	Low Temp. Cell ($\approx 80C$) (e.g., PEMFC)	Mid Temp. Cell ($\approx 200C$) (e.g., PAFC)	Hi Temp. Cell ($\approx 800C$) (e.g., SOFC)
E (Volts)	1.2		1.0
i_n (mA/cm ²)	2	2	2
r K Ω cm ²	30×10^{-6}	100×10^{-6}	300×10^{-6}
i_o (mA/cm ²)	0.067	2	300
A (Volts)	0.06	0.045	0.03
B (Volts)	0.05	0.06	0.08
i_l (mA/cm ²)	900	900	900

열 및 물질 수지식

대상 stack은 n 개의 단위 cell이 적층되어 있으며, cell의 유효 단면적은 S cm²라 한다. 그림 7은 열 및 물질 수지식 수립을 위한 stack의 모형과 주요 변수들을 보인 것이다. 이 그림의 변수들과 함께 수지식 수립을 위해 사용되는 변수들의 정의는 표 3과 같다.

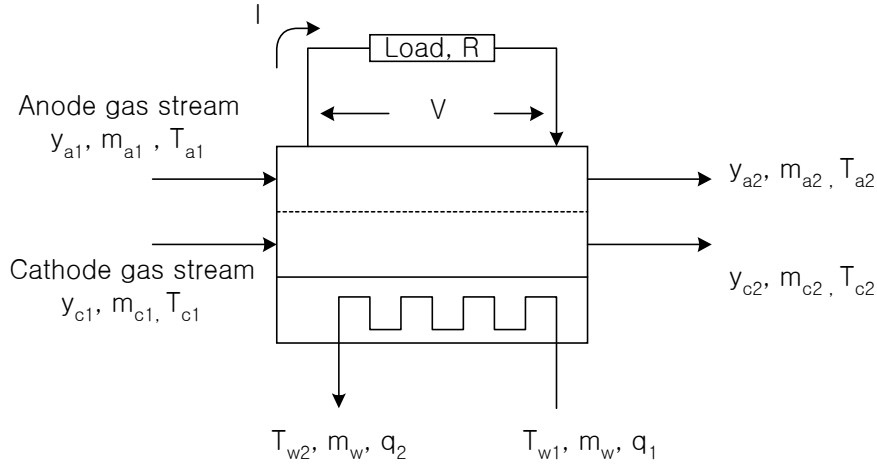


그림 7. 열 및 물질 수지식 수립을 위한 stack의 모형.

Variable	Unit	Description	Variable	Unit	Description
y		mol fraction	a		anode
m	mol/min	molar flow rate	c		cathode
λ	J/mol	heat of vaporization of water	s		stack
T	C	temperature	w		cooling water
q		steam fraction	S	cm ²	effective area of a unit cell
c		average specific heat	n		number of unit cells in the stack
V	cm ³	gas volume	η		수소이용율 $\leq \eta_{max} = 0.85$

수지식을 세우기 전에 식 (10)의 운전 기전력은 cell 반응과정 중 수소의 소모량 및 발열량과도 밀접한 관계가 있으므로 먼저 이 문제를 검토하기로 하자.

회로에 부하 $R(\Omega)$ 가 연결되어 있을 때 흐르는 전류는 식 (10)의 내부의 전류와 일치되어야 한다. 따라서 전류밀도 i 는 Ohm의 법칙을 이용하여,

$$\frac{SR}{n}i = V(i) = E - (i + i_n)r - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) + B \ln \left(1 - \frac{i + i_n}{i_l} \right) \quad (11)$$

을 만족하는 값으로 결정된다. 이때 단위 시간당 수소 소모량은 $m_{H2,rxn} = Si/2F$ (mol/sec)이 된다. 그림 7에서 수소의 공급량은 이 소모량 보다 많아야 하며 더 구체적으로는 수소이용율 (소모량/공급량)이 최대 이용율 η_{max} 보다 작도록 공급이 되어야 한다. Stack으로의 수소 공급량이 늘어나면 기전력이 상승하는 효과가 나타나지만 매우 미미하다. 그러나 수소 공급량이 필요량 이하로 떨어지면 cell 전압이 급격히 떨어진다.

한편, 반응에 의해 stack 내부에서 발생하는 열은 $-m_{H2,rxn}\Delta H_f - R(Si)^2$ (J/sec) 로 표현될 것이다.

수지식은 다음의 조건이 주어졌을 때에 나머지 변수값들을 결정하기 위한 목적으로 수립하는 것으로 한다.

- 부하의 저항 R

- 양극과 음극입력 흐름의 모든 조건: $y_{a1}, m_{a1}, T_{a1}, y_{c1}, m_{c1}, T_{c1}$
- 냉각수 입력 흐름의 조건 : T_{w1}, m_w, q_1
item 냉각수 출구측 압력: P_w

Stack은 기본적으로 distributed parameter system 이지만 간략화를 위하여 lumped parameter system으로 가정하고 수치식을 수립한다.

물질 수지: 물질수지는 H_2 와 O_2 에 관한 두 가지가 필요하다. 물질수지의 dynamics는 열수지에 비해 무척 빠르므로 pseudo-steady state 가정을 도입한다.

Rate of Input - Rate of Output + Rate of Generation =0으로 부터

$$H_2 : \quad m_{a1}y_{a1}^{H_2} - m_{a2}y_{a2}^{H_2} - \frac{Si}{2F} = 0, \quad \eta = 1 - \frac{m_{a2}y_{a2}^{H_2}}{m_{a1}y_{a1}^{H_2}} \leq 0.85 \quad (12)$$

$$O_2 : \quad m_{c1}y_{c1}^{O_2} - m_{c2}y_{c2}^{O_2} - \frac{Si}{4F} = 0 \quad (13)$$

열 수지: Lumped parameter system 가정에 의하여 $T_{a2} = T_{c2} = T_s$ 로 일정하다고 가정한다.

$$\begin{aligned} Stack : \quad M c_s \frac{dT_s}{dt} &= (c_{a1}m_{a1}T_{a1} + c_{c1}m_{c1}T_{c1}) - (c_{a2}m_{a2} + c_{c2}m_{c2})T_s - UA(T_s - T_{w2}) \\ &\quad - \frac{Si}{2F} \Delta H_f^{H_2O} - RS^2i^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Cooling coil이 함유하고 있는 총 enthalpy는 $M_w c_w (T_{w2} - T_d) + M_w q_2 \lambda$ 이며, 이때 T_{w2} 는 운전압력에 의해 결정되는 상수이며 운전압력은 출구에 항상 증기가 함유되도록 주어질 것이므로 Rate of accumulation은 $M_w \lambda (dq_2/dt)$ 가 될 것이다. 결국 cooling coil의 heat balance는

$$M_w \lambda \frac{dq_2}{dt} = M_w c_w (T_{w1} - T_{w2}) - q_2 m_w \lambda + UA(T_s - T_{w2}) \quad (15)$$

식 (12)-(16)을 (11)과 함께 연립하여 풀어야 한다.

2.3 Reformer

그림 8은 reformer의 전형적인 구조를 보인 것이다. 원료가스는 예열부를 거쳐 반응온도에 근접한 후 반응부에서 촉매와 접촉하며 개질이 일어난다. 개질반응은 700-800 C 부근에서 진행되며 개질이 끝난 고온 반응가스는 원료가스의 온도와 내부적으로 열교환을 시킨 후 반응기를 빠져 나가고 있다. 이 반응열을 공급하기 위해서 burner가 사용되며 연소가스는 반응부와 먼저 접촉하여 필요한 열을 공급한 후 예열부에서 reformer로 들어오는 원료가스의 온도를 상승 시키며 빠져 나간다.

실제 개질기는 반드시 위와 같은 구조를 갖는 것이 아니다. 여기서는 개질기를 간단히 모형화하기 위하여 그림 9와 같은 단순한 plug flow 반응기로 생각하였다. 이 반응기는 개질기의 동작을 설명하는데에 충분한 모형이다.

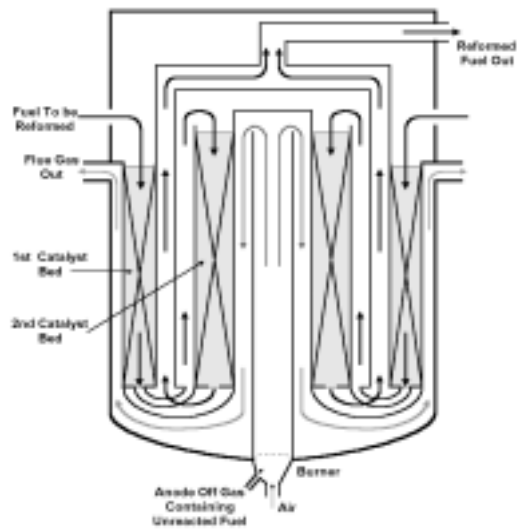


그림 8. 개질 반응기의 전형적 구조

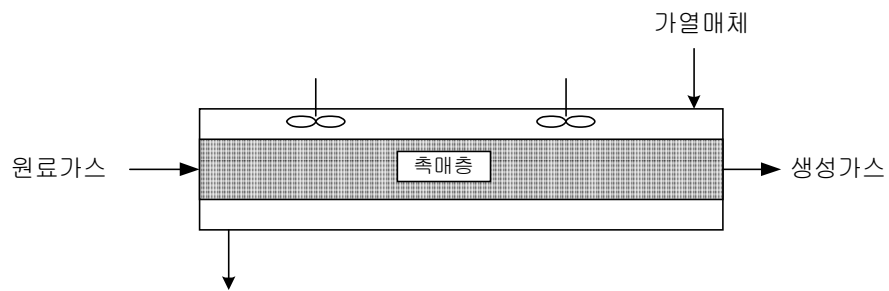
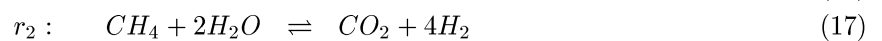
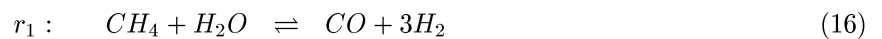


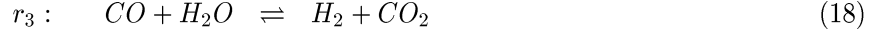
그림 9. 개질 반응기의 모형

2.3.1 반응

Methane reforming

Methane reforming 반응은 Ni계열 촉매에서 아래와 같이 일어난다. (16),(17)은 흡열 반응이고 (18)은 발열 반응이다. Reformer에서 예열을 거쳐 반응이 시작되는 부분에서의 gas의 온도는 700 C 가량이다. Methane reforming 반응의 특징은 반응기 초반 부분에서 흡열 반응이 급격히 진행되어 가스의 온도가 급격히 떨어졌다가 다시 온도가 상승하여 800도 이상의 syn gas가 반응기를 빠져나간다.





위 세 반응의 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / DEN^2 \\ r_2 &= \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_1 K_2} \right) / DEN^2 \\ r_3 &= \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \end{aligned}$$

여기서

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2O}}$$

속도상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} k_1 &= 9.490 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{28879.0}{T}\right) && \left[\frac{kmol \cdot kPa^{0.5}}{kg \cdot h} \right] \\ k_2 &= 2.290 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{29336.0}{T}\right) && \left[\frac{kmol \cdot kPa^{0.5}}{kg \cdot h} \right] \\ k_3 &= 4.390 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8074.3}{T}\right) && \left[\frac{kmol \cdot kPa^{-1}}{kg \cdot h} \right] \end{aligned}$$

흡착 평형 상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K_{CH_4} &= 6.65 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{4604.28}{T}\right) && [kPa^{-1}] \\ K_{H_2O} &= 1.77 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1066.35}{T}\right) && \\ K_{H_2} &= 6.12 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{9971.13}{T}\right) && [kPa^{-1}] \\ K_{CO} &= 8.23 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{8497.71}{T}\right) && [kPa^{-1}] \end{aligned}$$

평형 상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} K_1 &= 10266.76 \times \exp\left(-\frac{26830.0}{T} + 30.11\right) && [kPa^2] \\ K_2 &= \exp\left(\frac{4400.0}{T} - 4.063\right) && \end{aligned}$$

위 식에서 T 의 단위는 $^{\circ}K$ 이다.

Methanol reforming

Methanol reforming 반응은 CuO/ZnO 계열 촉매에서 아래와 같이 일어난다. (19),(21)은 흡열반응이고, (20)는(shift reaction) 발열반응이다. Methanol reforming 반응은 300 C 정도의 낮은 온도에서 일어난다. 또한 methanol reforming 반응은 shift reactor가 따로 필요하지 않고 reformer가 이 역할도 함께 수행한다.



Methanol reforming의 반응속도식은 Asprey 등 (Applied Catalysis A: General, vol. 179, pp. 51-70, 1999)에 발표되어 있는 자료를 이용한다.

Modeling

Reformer의 plug flow 반응기의 모델은 distributed parameter 계로서 원료가스의 종류와 상관없이 그림 10의 dz 미세구간에 대해 아래와 같이 모델링 된다.

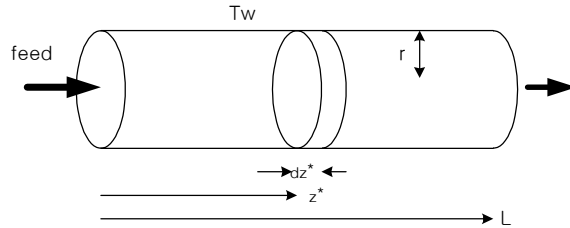


그림 10. 1차원 모델링을 위한 plug flow 반응기

물질 수지식(methane reforming)

$$S \cdot \varepsilon \cdot dz^* \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial t} = v \cdot S \cdot C_i^*|_{z^*} - v \cdot S \cdot C_i^*|_{z^*+dz^*} + \rho_b \cdot \eta_i \cdot R_i^* \cdot S \cdot dz^*$$

여기서 ε 은 void fraction, η 는 effectiveness factor (≈ 0.001), ρ_b 는 bulk density, v 는 선속도, 그리고 S 는 촉매 층의 단면적을 의미하며, effectiveness factor가 고려된 R_i^* 는 i 번째 성분의 단위시간 단위 촉매 질량당 생성속도 (mol/gcat sec)이다.

변수들의 normalization을 위하여 다음과 같이 새 변수들을 정의하자.

$$C_i = \frac{C_i^*}{C_R^*} \quad z = \frac{z^*}{L} \quad R_i = \frac{R_i^*}{C_R^*}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} &= -\frac{v}{L\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} + \frac{\rho_b R_{CH_4}}{\varepsilon} & R_{CH_4} &= -\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 \\
\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} &= -\frac{v}{L\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} + \frac{\rho_b R_{CO_2}}{\varepsilon} & R_{CO_2} &= \eta_2 r_2 + \eta_3 r_3 \\
\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} &= -\frac{v}{L\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} + \frac{\rho_b R_{CO}}{\varepsilon} & R_{CO} &= \eta_1 r_1 - \eta_3 r_3
\end{aligned}$$

물질수지의 동적응답은 열수지에 비하여 매우 빠르므로 유사정상상태 (pesudo-steady state) 가정을 도입한다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_i}{\partial t} &\approx 0 \\
\frac{dC_i}{dz} &= -\frac{L\rho_b R_i}{v}, \quad i = CH_4, CO_2, CO
\end{aligned}$$

에너지 수지식

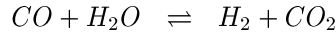
$$\begin{aligned}
S \cdot dz^* \cdot (\varepsilon \cdot \rho_g \bar{c}_{p,g} + \rho_b c_{p,cat}) \frac{\partial T}{\partial t} &= v \cdot S \cdot \rho_g \cdot \bar{c}_{p,g} T|_{z^*} \\
&- v \cdot S \cdot \rho_g \cdot \bar{c}_{p,g} T|_{z^*+dz^*} + 2\pi r dz^* U (T_w - T) - \sum_{i=1}^3 \rho_b \cdot S \cdot dz^* \eta_i r_i \Delta H_i
\end{aligned} \quad (22)$$

Let $\alpha = (\varepsilon \cdot \rho_g \bar{c}_{p,g} + \rho_b c_{p,cat})$, then

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{v \cdot \rho_g \cdot \bar{c}_{p,g}}{L\alpha} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{2U(T_w - T)}{\alpha r} - \left(\frac{\rho_b}{\alpha} \sum_{i=1}^3 \eta_i r_i \Delta H_i \right) \quad (23)$$

2.4 Shift Reaction

Reformer에서 나오는 개질가스 중에는 10% 전후의 고농도 CO 가스가 포함되어 있다. CO 가스는 인산형 연료전지에서 본체 촉매의 피독물질로 작용하여 전지 성능을 저하시키기때문에 이를 1% 이하로 제거해 주어야만 한다. 개질가스가 shift converter로 들어와 Ni,Mo로 구성된 촉매층을 통과하게 되고 CO가 제거된 개질가스는 스택으로 공급된다. 이 반응은 발열반응이며 반응속도가 매우 빨라 사실상 평형상태로 생성물 농도가 형성된다.



2.5 배열회수 장치

인산형 연료전지 발전시스템에서는 개질기에서의 연소가스 및 연료전지 본체내에서 나오는 배열은 고온이기때문에 이를 유효하게 활용할 필요가 있어 열로서 이용하거나 동력으로 회수하고 있다. 열 이용으로서는 냉·난방 등에

이용하고 있고 동력회수에 있어서는 터빈을 이용하여 공기를 공급할 수 있는 compressor 구동 동력원으로 이용이 가능하다.

그림 11은 stack의 냉각 및 열회수 unit의 개요를 보인 것이다. Stack의 운전온도는 180 C 정도이며 상당량의 발열이 일어난다. 먼저 증기/물 분리 탱크의 압력을 stack 운전 온도에서의 물의 증기압 (약 8기압)과 일치시켜 제어함으로써, 냉각수가 열교환을 통하여 일정한 온도를 유지하며 스팀을 발생시키도록 하였다. 발생된 스팀의 일부는 개질기의 원료로 사용되며 이때 소모된 물의 양은 makeup 된다. 스팀의 압력이 8기압정도로 매우 높기 때문에 이 스팀은 개질기로 공급되는 낮은 압력의 CH4를 pumping하는 역할도 하게 된다.

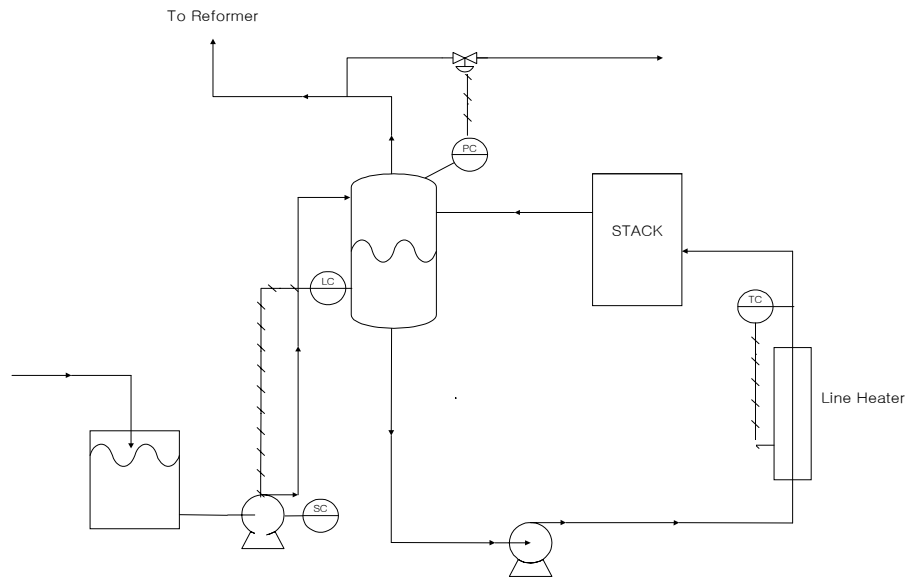


그림 11. Cooling unit.

3 Project 진행

프로젝트 내용:

- 1차 설계된 50KW 급 연료전지 PFD 및 HYSYS 모사를 기반으로 3KW 및 200KW PAFC, 그리고 MtOH를 원료로 하는 reformer를 장착한 50Kw급 PAFC를 설계하여 이를 HYSYS Simulator에 구현하고 (이 단계에서 stack의 steady state simulator를 새로 구성할 필요가 있을 것임)
- 설계치 전력을 소모하는 부하, 이의 50%를 소모하는 부하의 두 경우에 대해 정상운전이 가능한 원료 공급량을 찾고 각각의 경우에 대한 heat/material balance, 수소 이용율 등을 구할 것

일 정:

- 예비 보고서 제출 및 발표: 5월 25일 (금)
- 최종 보고서 제출 및 발표: 6월 22일 (금)