

고분자 전해질형 연료전지 발전 시스템의 전산모사

백영순*[†]

*한국가스공사 연구개발원

Computer Modeling of the Power Generation System Using Polymer Electrolyte Fuel Cell

YOUNGSOON BAEK*[†]

* R&D Division of Korea Gas Corporation, Yeonsooku, Incheonsi, 406-130, Korea

ABSTRACT

In this study, a computer modeling work has been performed for the power generation system using polymer electrolyte fuel cell with Aspen Plus general purpose chemical process simulator. Stoichiometric reactor module was used for the modeling of reformer for the production of hydrogen. For the modeling of the electrochemical reaction, Gibbs reactor module built-in Aspen Plus was utilized. SRK equation of state model was selected for the proper simulation of the overall fuel cell system.

KEY WORDS : Polymer electrolyte fuel cell(고분자 전해질형 연료전지), Reformer(개질기), Computer simulation(전산 모사)

1. 서 론

고분자 전해질용 연료전지 발전 시스템은 스택에 수소를 공급하기 위해 원료로부터 수소를 만드

는 공정과 전기를 생산하는 스택, 그리고 리포머, 버너 및 스택에서 발생하는 열을 회수하거나 제거하는 냉각시스템으로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 수소를 얻기 위한 원료로써 천연 가스를 이용하였으며, 실제적인 개발 목표로써 수소 이용률 75%, 에너지 이용 효율 56%로 가정하여 2kW의 전력을 생산하기 위한 고분자 전해질용

[†]Corresponding author : ysbaek@kogas.re.kr

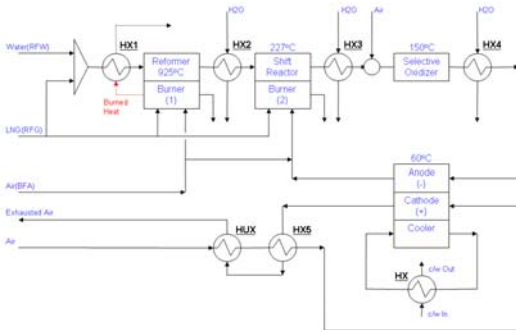


Fig. 1 A schematic diagram for overall fuel cell system

연료전지 발전시스템의 공정모사 연구를 수행하였다. 본 연구를 통하여 개발하고자 하는 3kW급 가정용 연료전지 발전 시스템의 개념도는 다음 Fig. 1과 같다.

고분자 전해질 형 연료전지의 장점으로는 이를 이용하여 발전할 경우 연료전지 장치에서 발생하는 폐열(천연가스 700~800°C, 메탄올 200~300°C)과 전지 본체에서 발생하는 열(60~80°C)을 회수하여 이용할 수 있다는 데 있다¹⁻³⁾. 이때의 전체 효율(전기 및 열에너지의 입력에 대한 비율)은 80% 이상이 된다는 점이 대표적이다. 또한 발전과정 시 기존 발전소에서 공해 요인인 NOx, SOx 등이 무시할 정도로 크게 낮아진다. 더욱이 기존 화력발전 시 터빈과 같이 대형 회전자가 없기 때문에 소음요인도 아주 적은 장점을 갖고 있다. 또 다른 장점으로 발전시스템의 모든 구성품이 모듈형태로 대량 생산이 가능하고 신속한 조립설치가 가능하여 건설 기간이나 건설 부지를 절감할 수 있다. 전지 본체의 상용화 시대가 오면 경제적으로 발전소를 건설할 수 있다. 전력 수요에 맞게 필요한 만큼의 추가 결합이 가능하고 전력 수요 변화에 신속히 대처할 수 있으며 일부의 고장이나 수리 시에도 나머지 부분의 계속적인 발전이 가능하다. 게다가 연료전지는 가격이 저렴하여 탄화수소 계열의 천연가스, 납사, 합성연료인 DME(dimethyl ether, 이하) 메탄올, 에탄올 등의 연료를 수소가스로 개질하여 사용할 수 있다. 더욱이 발전소의 경우 부지 문제가 제기되면서 입지여건

이 좋다. 무엇보다 주민들의 반대 민원이 없어서 무공해 산업으로 불린다. 이런 정도면 연료전지는 장차 민원으로 인해 발전소를 세우지 못하는 원자력 발전이나 화력발전에 비해 그 미치는 영향이 훨씬 긍정적이고 장래도 밝다고 말할 수 있다.

이와 같은 장점을 지닌 고분자 전해질형 연료전지 발전시스템의 상용화를 위해서는 실제 운전이 원활히 이루어질 수 있도록 하는 공정 제어시스템의 개발도 반드시 병행되어야 함은 당연한 일이라 할 것이다.

2. 이론적 배경

전체적인 공정의 모사를 위한 열역학 모델식으로는 1972년에 Soave가 제안한 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 사용하였는데 그 표현식은 아래의 식 (1)과 같다⁴⁾.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1)$$

한편, 위의 식 (1)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter인데, 이는 임계온도와 임계압력의 함수로써 아래의 식 (2)와 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.(4)

$$a = 0.427480 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

위의 식 (2)에서 혼합물에 대해서는 아래의 식 (4)와 (5)와 같이 사용한다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

위의 식 (4)에서 식 (5)사이에서 사용한 Soave의 상태방정식은 천연가스의 개질반응과 연료전지 전기화학반응에 대한 평형 및 열물성을 예측하는데 사용하였다. 한편 식 (5)의 각각의 이상분계 상호작용 매개변수는 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산할 수 있도록 회귀분석을 통해서 결정된 값을 이며 이는 Aspen Plus에 내장되어 있는 값들을 이용하였다.

3. 연료전지 시스템의 모델링

3.1 스택의 모델링

Fig. 2는 고분자 전해질형 연료전지 스택의 양극(anode)과 음극(cathode)에서 전기화학적 반응이 이루어지는 과정을 개념적으로 도시하였으며, 식 (6)과 식 (7)에서는 양극과 음극에서 이루어지는 실제적인 전기화학적 반응을 나타내었다. 한편, 식 (8)에서는 전체적인 반응을 표시하였다.

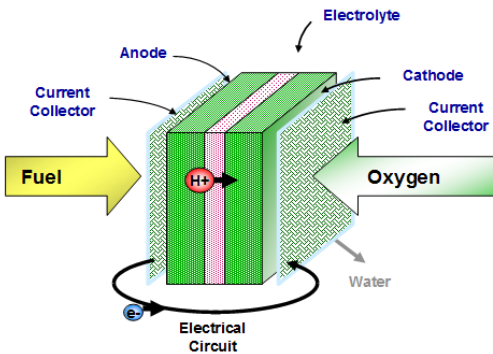
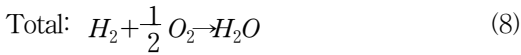
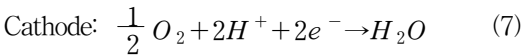
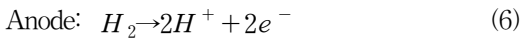


Fig. 2 Electrochemical reaction occurred in fuel cell stack

위의 연료전지 반응을 Aspen Plus 공정모사기에서 구현할 수 있는 방법은 다음의 세 가지이다. 첫째 방법은 전체적으로 수소와 산소가 양론비로 반응하여 물이 생성되는 양론 반응으로 간주하여 이때 발생하는 반응 엔탈피의 56%를 전기를 발생시키는 효율로 간주하여 푸는 방법이고 두 번째 방법은 각각의 양극과 음극에서 이루어지는 반응과 이에 대한 Gibbs 자유에너지 변화 및 연료전지 효율을 구현할 수 있는 FORTRAN 부 프로그램을 작성하여 이를 Aspen Plus의 User Added Subroutine으로 link시키는 방법과 세 번째로는 스택 내에서 이루어지는 연료전지 반응 효율을 열 및 유체 역학적으로 해석할 수 있는 도구인 전산 유체역학 프로그램을 Aspen Plus와 연결하여 구현하는 방법이다. 이 중에서 첫 번째 방법을 서술하면 다음과 같다. 우선 2kW의 전력을 생산하기 위해서 연료전지 스택 부분을 아래 Fig. 3과 같은 방법으로 모사하였다.

현재 연료전지의 스택 반응의 모사를 위해서 양론 반응기를 사용하였으며 연료전지 내의 음극과 양극에서 이루어지는 각각의 반응의 총괄반응을 가정하여 총괄반응에 대하여 발생하는 반응열의 56%가 전기로써 생산된다고 간주하였다. 또한 연료로써의 수소 이용률은 75%를 가정하였다. 그리하여 본 연료전지 시스템에서 생산되는 전력이

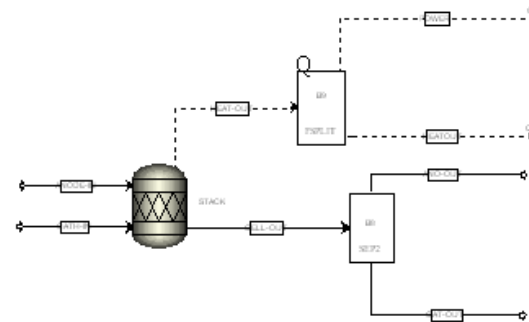


Fig. 3 A schematic diagram around fuel cell stack

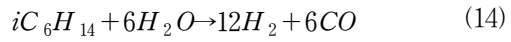
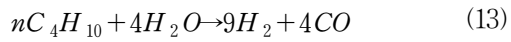
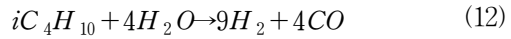
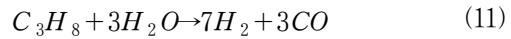
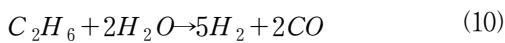
Table 1 Heat and mass balance of fuel cell stack

	ANODE-IN	ANODE-OUT	CATH-IN	CATH-OUT
H ₂	0.0704956	0.0176238	-	-
H ₂ O	0.0208904	0.0201027	0.017009	0.017009
CH ₄	0.0008087	0.0008087	-	-
CO	5.27x10 ⁻⁶	5.27x10 ⁻⁶	-	-
CO ₂	0.00183192	0.0183192	-	-
O ₂	2.63x10 ⁻⁶	2.65x10 ⁻⁶	0.074079	0.074079
N ₂	0.0009944	0.0010009	0.278677	0.278677
C ₂ H ₆	0.0008121	8.12x10 ⁻⁴	-	-
C ₃ H ₈	1.22x10 ⁻⁵	1.22x10 ⁻⁵	-	-
iC ₄ H ₁₀	3.27x10 ⁻⁶	3.27x10 ⁻⁶	-	-
nC ₄ H ₁₀	3.45x10 ⁻⁶	3.45x10 ⁻⁶	-	-
iC ₆ H ₁₄	5.45x10 ⁻⁷	5.45x10 ⁻⁷	-	-
Flow (Kmol/h)	0.1123477	0.0586948	0.3697641	0.3969811
Temp(°C)	60.0	620	49.0	62
Enthalpy (Watt)	-3407.650	-3484.299	-1070.022	-4624.490

2kW가 되도록 물질수지를 다음의 Table 1과 같이 완성하였다.

3.2 개질기의 모델링

스택 내에서 연료전지 반응이 이루어지기 위해서는 수소가 필요한데 이는 탄화수소와 수증기의 개질반응을 통해서 수소를 생산 해 내야 하므로 탄화수소 원료로써 천연가스를 사용하였으며, 물을 가열하여 수증기로 전환한 다음에 리포머 내에서 다음의 반응이 이루어지도록 아래의 식 (9)에서 식 (14)사이에 나타내었다.



리포머의 반응 온도는 750°C이며 각각의 반응은 양론 반응으로 간주하여 탄화수소 성분에 대하여 94.64%의 반응 전환율로 가정한다. 각 반응에 대한 촉매가 결정이 되고 kinetics가 구해지면 반응기 형태 및 dimension에 따른 좀 더 상세한 반응에 대한 결과를 얻을 수 있다. 또한 위의 반응을 흡열반응이므로 반응에 필요한 열은 버너에서 천연가스의 연소를 통해서 얻어진 열을 가해 준다. 리포머 주변의 열 및 물질수지 관계식은 다음의 Table 2에 나타내었다. 아래의 Fig. 4에는 개질기에 대하여 Aspen Plus로 모델링한 flow sheet를 나타내었다. 위의 식 (9)에서 식 (14)사이의 반응은 아래의 Fig. 4의 REFORM1에서 일어난다.

3.3 Shift Reactor의 모델링

리포머에서의 반응의 대부분은 탄화수소가 수증기에 의해서 대부분 CO로 전환이 된다. 물론 일부가 CO₂로 전환되기도 하지만 CO₂로 전환시키는 반응의 대부분은 뒤의 shift reactor와

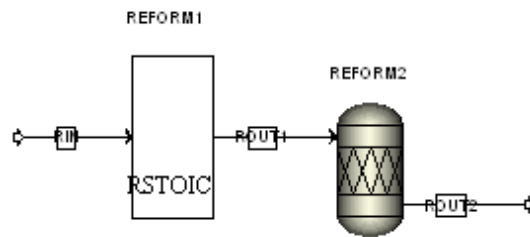


Fig. 4 A schematic diagram around reformer

Table 2 Heat and mass balance of fuel cell reformer

	H ₂ O	LNG	REACT	PROD
H ₂	0.0574	-	0.0574	0.0446830
H ₂ O	-	-	-	0.0418597
CH ₄	-	0.012794 ₁	0.012794 ₁	0.0006858
C ₂ H ₆	-	0.012860 ₃	0.012860 ₃	6.88775 _{x10⁻⁵}
C ₃ H ₈	-	0.001928 ₃₄	0.001928 ₃₄	1.03355 _{x10⁻⁵}
iC ₄ H ₁₀	-	0.005180 ₄	0.000518 ₀₄	2.77669 _{x10⁻⁶}
nC ₄ H ₁₀	-	0.000192 ₈₃₄	0.000019 ₂₈₃	2.93069 _{x10⁻⁶}
iC ₆ H ₁₄	-	0.001928 ₃₄	0.000192 ₈₃₄	4.62782 _{x10⁻⁷}
CO	-	-	-	0.0155403
CO ₂	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	2.878 _{x10⁻⁵}
O ₂	-	-	-	-
Flow (Kmol/h)	0.0574	0.1439	0.2013	0.1029
Temp (°C)	25.0	650.0	650.0	750.0

selective oxidizer에서 진행이 된다. 리포머 반응기 출구의 고온의 반응생성물을 열 교환시켜서 열을 회수하고 이를 shift reactor에 주입하여 수증기와 CO가 다음 반응에 의하여 CO₂로 전환되는 반응이 일어난다. 반응 전환율은 CO의 37.5%가 CO₂로 전환되는 것으로 간주한다. shift reactor에서 반응은 아래의 식 (15)에 나타내었다. 한편 식 (15)의 반응은 Fig. 4의 REFORM2 반응기에서 이루어진다.



3.4 Selective Oxidizer의 모델링

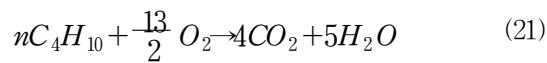
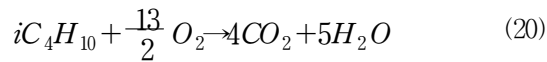
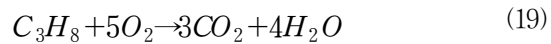
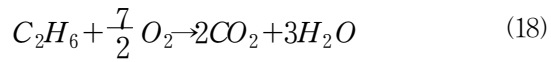
CO는 스택의 전극 촉매를 심하게 피독하므로 CO₂로 변환하는 일이 필요하다. 이 기능을 담당하는 반응기가 selective oxidizer이다. shift reactor에서는 수증기를 이용해서 CO에서 CO₂로 전환시켰다. 그러나 전환율이 37.5%에 불과하

므로 CO를 전환시키기 위하여 selective Oxidizer를 사용하여 존재하는 CO의 99%를 CO₂로 전환한다. 반응 전환율은 CO의 99%가 CO₂로 전환되는 것으로 간주하고 반응 후의 CO의 농도는 약 43ppm(몰 기준) 정도이다. selective oxidizer에서 이루어지는 반응은 아래의 식 (16)에 나타내었다.



3.5 버너의 모델링

리포머 내의 수소를 생산하는 반응은 흡열반응이다. 따라서 반응열만큼의 열을 외부에서 가해 주어야 한다. 리포밍 반응이 일어나기 위한 열량은 버너에서 천연가스를 연소하여 필요한 반응열만큼을 공급한다. 버너에서는 각 탄화수소의 연소가 일어나며 반응 전환율은 100%로 간주하였다. 버너에서 이루어지는 연소반응은 아래의 식 (17)에서 식 (22)사이에서 나타내었다.



3.6 가습기의 모델링

고분자 전해질 막의 Membrane의 성능저하를

막기 위하여 cathode와 anode에서 각각 들어오는 stream을 가습하여 고분자 전해질 형 연료전지에 주입한다. 여기에서 anode쪽의 stream은 리포머에서 수소를 생산하기 위하여 충분한 양의 과잉 수증기를 공급해 주기 때문에 충분히 가습이 된 상태로 연료전지로 주입되게 된다. 그런데 cathode 쪽은 별도의 가습기를 설치해야 하는데 cathode의 가습은 다음 3가지 형태의 가습기를 모사하였다.

Case 1: HUX를 통한 가습

Case 1은 HUX를 통한 가습의 경우 스택의 온도가 올라갈수록 heat duty가 조금씩 감소한다. 이는 스택의 온도 상승으로 인한 물의 포화증기압이 상승하게 되어 가습 공기 중의 물의 양이 많아지게 되어 결과적으로 스택의 온도가 상승하게 되면 가열해야 할 물의 유량이 많아지게 되므로 그에 따른 현열이 많이 필요하게 되어 전체적으로 얻어지는 열량에서 가습 공기를 가열하는 열량에 많이 빼앗기게 되므로 얻어지는 heat duty는 감소하는 것으로 나타난다. 즉 온도에 따른 스택 power는 큰 차이는 없으나 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다. 아래의 Table 3은 스택온도에 따른 가습되는 물의 양과 가습기의 heat duty 및 power와 스택의 효율을 나타내었다.

Case 2: Humidifier를 통한 가습

Case 2의 경우는 스택 cooler에서 발생하는 열량을 water로 cooling하여 그 물을 가습에 사용하는 경우이며, 액체 상태의 물이 공기를 가습하는 경우이므로 가습되어 나오는 온도가 크지 않으며

Table 3 The effect of stack temperature change on the humidification of HUX

온도(℃)	62	70	80
가습되는 물의 양(kmol/h)	17.01	20.47	24.18
Heat duty (Watt)	3,780	3,762	3,739
생산되는 전력 (Watt)	2,108	2,096	2,082
발생하는 열량 (Watt)	1,672	1,665	1,656
스택 효율 (%)	55.76	55.73	55.70

Table 4 The effect of stack temperature change on humidification of Humidifier

온도(℃)	62	70	80
가습되는 물의 양(kmol/h)	17.04	20.45	24.20
Heat duty (Watt)	3,735	3,713	3,681
생산되는 전력 (Watt)	2,083	2,069	2,051
발생하는 열량 (Watt)	1,652	1,644	1,631
스택 효율 (%)	55.76	55.73	55.70
Cooling water량 (mole/hr)	16.06	15.73	15.26

Case 1과 마찬가지로 스택의 온도가 올라갈수록 가습 되어 들어가는 물의 양이 많아지므로 현열이 많이 발생한다. 따라서 스택온도가 올라갈수록 power 또한 큰 차이는 없으나 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다. Table 4은 스택온도에 따른 가습되는 물의 양과 가습기의 heat duty 및 power와 스택의 효율을 나타내었다.

Case 3: Saturator를 통한 가습

Case 3의 경우는 각 가습 온도와 스택온도에 따른 power가 계산되는 경우이다. 이 경우에서 스택 온도가 일정하면 가습온도가 증가됨에 따라 발생하는 현열이 감소되므로 스택 heat duty가 증가되고 이에 따라 스택의 power 또한 증가되는 것을 알 수 있다. 하지만 가습에 필요한 열 공급이 가습 온도가 증가될수록 커지기 때문에 시스템 전체 효율을 고려했을 경우 가습 온도가 높아질수록 전체 효율을 낮아지게 된다. 반면에, 가습 온도가 일정할 경우 스택 온도가 증가될수록 가습 온도와 스택온도의 차이만큼 현열이 발생되므로 스택온도가 증가될수록 스택의 heat duty가 조금씩 감소되며 이에 따라 스택 power 또한 조금씩 감소되는 것을 알 수 있다. Table 5는 스택온도에 따른 가습되는 물의 양과 가습기의 heat duty 및 power와 스택의 효율을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LNG를 개질기의 연료로 사용하

Table 5 The effect of stack temperature change on humidification of Saturator

스택온도 (°C)	가습온도 (°C)	Power (Watt)	Heat (Watt)
62	46	2,189	1,737
62	50	2,248	1,783
62	50	2,458	1,950
70	46	2,081	1,653
70	50	2,087	1,658
70	60	2,104	1,671
70	70	2,413	1,917
80	46	2,058	1,637
80	50	2,063	1,641
80	60	2,078	1,653
80	70	2,095	1,666
80	80	2,118	1,684

여 수소를 생산하고 이로부터 고분자 전해질형 연료전지 발전 시스템을 사용하여 전기화학적 반응을 일으키는 과정에 대해서 Aspen Plus 화학공정 모사기를 사용하여 전산모사를 수행한 결과들을 주요기에 대하여 고찰하면 다음과 같다.

Fig. 3에 나타낸 연료전지 스택 부분의 모델링 결과로 얻은 결론은 전기화학반응의 결과로 총 얻어지는 에너지 3,515Watt 중에서 전기로 얻어지는 양은 1,968Watt이었다. 이는 전기로의 전환효율이 56%임을 알 수 있다. 한편 양극에서 수소이용률 75%를 가정하였는데 모사 결과 수소의 주입유량이 70.4955gmole/hr이고 출구에서 수소 유량이 17.6238gmole/hr이었다. 따라서 수소의 전환 이용률은 75%임을 알 수 있다.

개질반응은 흡열반응이므로 이에 필요한 반응열은 버너를 통해서 LNG를 연소하여 필요한 열을 공급하도록 하였다. 개질기에서 연소 효율은 94.64%로 가정하였으며 이것은 Fig. 4의 REFORM1 반응기에서 각각의 연소 반응시에 탄화수소의 전환율에 반영하였다. 한편 연료전지에서 필요한 수소량인 70.4955gmole/hr를 얻기 위해

개질반응에서 추가되어야 할 열량은 1,212Watt임을 알 수 있었다. 이에 필요한 반응열을 추산하여 필요한 양론비에 의해서 개질 반응시 필요한 열량을 버너를 통해서 공급하도록 하였다. 한편, 연료전지에서 이루어지는 전기화학반응에서 이론적인 효율은 반응에 따른 Gibbs 자유에너지변화를 반응에 따르는 엔탈피 변화로 나누어야 하지만 실제적인 효율은 56%로 가정하였으며 나머지 열량은 열로써 회수하도록 하였다. 또한 shift reactor 모델링에서는 일산화탄소를 수증기와 접촉시켜 반응함으로써 수소와 이산화탄소를 얻어내는 반응공정을 모사하였다. 한편 selective oxidizer를 사용하여 일산화탄소를 산화반응에 의해서 이산화탄소로 전환시킴으로써 일산화탄소의 함량을 43ppm까지 낮추도록 모델링 작업을 수행하였다. 또한 가습기는 3가지 형태로 모델링 작업을 수행하였는 바 HUX를 통한 가습과 humidifier를 통한 가습 및 saturator를 통한 가습에 대해서 각각 사례연구를 실시하여 각각에 대해서 최적의 조업 조건을 모델링 작업을 통해서 결정하였으며 그 결과는 Table 3에서 Table 5 사이에 나타내었다.

참고문헌

- 1) 김진철, 김광만, “상반전 기법으로 제조한 PVdF-HPF(SiO₂, TiO₂) 고분자 전해질을 채용한 리튬금속 고분자 2차전지의 충방전 특성”, Vol. 46, No. 1, 2008, pp. 131-136.
- 2) 서영주, 차종호, 이훈, 하용준, 고정환, 이철행, “메조포러스 ZnS가 충전된 PVdF-HPF”, Vol. 46, No. 1, 2008, pp. 170-174.
- 3) 홍석주, 임문섭, 전영남, “고분자 전해질 연료전지용 플라즈마 개질 시스템에서 수소 생산 및 CO 산화반응에 관한 연구”, Vol. 45, No. 6, 2007, pp. 656-662.
- 4) Soave, G., Chem. eng. Sci., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, 27(6), 1197-1203. (1972).