



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

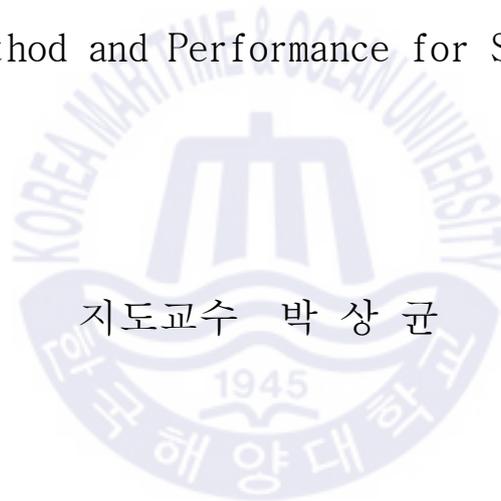
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

선박 PEMFC용 메탄연료 개질 방식 및 성능
최적화를 위한 연구

A Study on the Optimization of PEMFC Methane Fuel Reforming
Method and Performance for Ship



지도교수 박 상 균

2020년 2월

한국해양대학교 대학원

기관공학과

방 은 신

본 논문을 방은신의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 김명환



위원 길병래



위원 박상균



2019년 12월 24일

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
List of Symbols	vii
Abstract	x

제 1 장 서 론

1.1 연구배경	1
1.2 연구내용	6
1.3 연구방법	9

제 2 장 선박 동력용 저온형 메탄 개질 PEMFC 시스템

2.1 연료	12
2.1.1 가용 연료의 종류	12
2.1.2 선박용 개질 연료 선정의 적합성	16
2.2 메탄 개질 저온형 PEMFC의 개요 및 전체구성	21
2.3 메탄 개질 저온형 PEMFC의 세부구성	23
2.3.1 개질기	23
2.3.1.1 개질기의 종류 및 특성	23
2.3.1.2 수증기 개질	27
2.3.2 개질 가스 후처리 시스템	29
2.3.2.1 수성가스전환반응	30
2.3.2.2 일산화탄소 제거	32
2.3.3 연료전지 셀 및 스택	34
2.3.3.1 셀과 스택의 출력	34
2.3.3.2 셀의 이론전압	37

2.3.3.3 셀의 손실전압	42
2.3.3.4 스택 IV-Curve 검증	48
2.3.4 MBOP(Machinery Balance of Plant)	50
2.3.4.1 펌프	50
2.3.4.2 연소기	53
2.3.4.3 열교환기	54
2.3.4.4 압축기	56
2.3.4.5 PI-제어기	58
2.3.4.6 탱크	59

제 3 장 메탄 개질 PEMFC 시스템 모델 분석

3.1 개질기 관련	60
3.1.1 개질기 출구온도에 따른 성능평가	62
3.1.2 S/C 조절에 따른 성능평가	68
3.2 개질 가스 후처리 과정에 따른 결과 비교 분석	71
3.2.1 WGS(Water Gas Shift) Reactor 단독 적용	72
3.2.2 PROX Reactor 단독 적용	76
3.2.3 Methanation Reactor 단독 적용	82
3.2.4 WGS Reactor와 Methanation Reactor 동시 적용	87
3.2.5 WGS Reactor와 PROX Reactor 동시 적용	90
3.3 연료전지 스택 관련 성능평가	93
3.3.1 공기 화학양론에 따른 성능평가	93
3.3.2 작동온도에 따른 성능평가	95
3.3.3 연료압력에 따른 성능평가	97

제 4 장 메탄 개질 PEMFC 시스템의 성능 분석

4.1 출력 비교	99
4.2 시스템 적합도 비교	101

제 5 장 결론 102

참고문헌 104



List of Tables

Table 2.1	Some properties of hydrogen and other fuels considered for fuel cell systems (1)
Table 2.2	Some properties of hydrogen and other fuels considered for fuel cell systems (2)
Table 2.3	Typical compositions of natural gases from different geographic regions
Table 2.4	Advantage and disadvantage of major hydrogen production method
Table 2.5	$\Delta \bar{g}_f$, maximum EMF (or reversible open circuit voltage), and efficiency limit (HHV basis) for hydrogen fuel cells
Table 2.6	Stack operating condition
Table 3.1	Variables of Fig. 3.3, 3.4, 3.5
Table 3.2	Variables of Fig. 3.6, 3.7
Table 3.3	Result Data for reformer outlet side
Table 3.4	Result Data for WGS Reactor outlet side
Table 3.5	Efficiency
Table 3.6	Selectivity
Table 3.7	Fraction of hydrogen according to η (1-S)
Table 3.8	Result Data for PROX Reactor outlet side
Table 3.9	Result Data for Methanation Reactor outlet side
Table 3.10	Result Data for WGS outlet side
Table 3.11	Result Data for (WGS + Methanation Reactor) outlet side
Table 3.12	Result Data for (WGS + PROX Reactor) outlet side
Table 3.13	Voltage and output power according to the change of air stoichiometry
Table 3.14	Voltage and output power according to the change of operating temperature for stack(Cooling water outlet temperature)
Table 3.15	Voltage and output power according to the change of fuel pressure
Table 4.1	Table of Gas clean-up section processing results(Fuel cell stack inlet side)

List of Figures

- Fig. 1.1 Principle of PEMFC
- Fig. 1.2 Methane Reforming PEMFC System
- Fig. 2.1 Comparing simulation values with stacks IV-Curve
- Fig. 2.2 Pump Model
- Fig. 2.3 Burner Model
- Fig. 2.4 Heat Exchanger Model
- Fig. 2.5 Compressor Model
- Fig. 2.6 PI-Controller Model
- Fig. 2.7 Tank Model
- Fig. 3.1 Schematic of methane reforming system
- Fig. 3.2 The model of reforming system by using Matlab Simulink
- Fig. 3.3 The graph of molar flow for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value (1)
- Fig. 3.4 The graph of molar flow for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value (2)
- Fig. 3.5 The graph of molar fraction for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value
- Fig. 3.6 The graph of molar flow for reformer according to change of S/C and supply fuel pressure value
- Fig. 3.7 The graph of molar flow for reformer according to change of S/C value
- Fig. 3.8 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Basic)
- Fig. 3.9 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 1)
- Fig. 3.10 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 1)
- Fig. 3.11 The graph of molar flow of outlet side (Case 1)

- Fig. 3.12 The graph of molar fraction of outlet side (Case 1)
- Fig. 3.13 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 2)
- Fig. 3.14 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 2)
- Fig. 3.15 The graph of molar flow of outlet side (Case 2)
- Fig. 3.16 The graph of molar fraction of outlet side (Case 2)
- Fig. 3.17 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 3)
- Fig. 3.18 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 3)
- Fig. 3.19 The graph of molar flow of outlet side (Case 3)
- Fig. 3.20 The graph of molar fraction of outlet side (Case 3)
- Fig. 3.21 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 4)
- Fig. 3.22 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 4)
- Fig. 3.23 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 5)
- Fig. 3.24 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 5)
- Fig. 3.25 Voltage and output power according to the change of air stoichiometry
- Fig. 3.26 Voltage and output power according to the change of operating temperature for stack (Cooling water outlet temperature)
- Fig. 3.27 Voltage and output power according to the change of fuel pressure

List of Symbols

Symbol	Description	Unit
y_{H_2}	The yield of Hydrogen	[-]
y_{CO}	The yield of Carbon monoxide	[-]
P_e	Electric power	[W]
V_c	Cell voltage	[V]
I	Current	[A]
n	The number of cell	[-]
i	Current density	[A/cm ²]
A	Activated Area	[cm ²]
F	Faraday Constant, Electric charge per mole of electrons, 96485C	[-]
$F_{CH_4, min}$	Minimum feed rate required of methane	[mol/s]
$F_{H_2, req'd}$	Required molar flow of hydrogen for specified fuel cell stack output	[mol/s]
x	Conversion of methane	[-]
Δg	Gibbs free energy change	[kJ/mol]
Δh	Entalpy Change	[kJ/mol]
T	Temperature	[K]
Δs	Entropy change	[kJ/mol · K]
E	Open circuit voltage, Electromotive force	[V]
$\Delta \overline{g}_f$	Gibbs energy of formation per mole	[-]
N	Avogadro number, 6.022×10^{23}	[-]
e	Quantity of electric change per electrons, $1.602 \times 10^{-19}C$	[-]
z	Number of electrons moving per molecule of fuel	[-]
a	Chemical activity	[-]
P	Partial pressure of the gas, Pressure	[-]
P_0	Standard pressure(0.1MPa)	[-]
Δg_f^0	Gibbs free energy change per mole at standard pressure	[-]
R	Gas constant, 8.314J/(mol · K)	[-]
\overline{h}_f	Enthalpy of formation per mole	[-]

μ_f	Fuel utilization	[-]
η	Efficiency	[%]
V_c	Cell voltage	[V]
V_{fc}	Fuel cell output power	[V]
E_{nerst}	Nernst voltage	[V]
ΔV_{act}	Activation overvoltage	[V]
ΔV_{ohm}	Ohmic overvoltage	[V]
ΔV_{conc}	Concentration overvoltage	[V]
ΔV_{etc}	Etc overvoltage	[V]
y	Molar fraction	[mol/mol]
T_s	Stack temperature	[K]
p_{H_2}	Hydrogen partial pressure	[Pa]
p_{O_2}	Oxygen partial pressure	[Pa]
ΔS^0	Entropy change	[-]
i_0	Exchange current density	[A/cm ²]
α	Charge transfer coefficient	[-]
r	Specific surface area resistance	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
t_m	Thickness of the membrane	[cm]
σ_m	Membrane conductivity	[1/ $\Omega \cdot \text{cm}$]
λ_m	Function of membrane water content	[-]
a_x	Activity of gas	[-]
p_v	Water partial pressure	[Pa]
\dot{m}	Total mass flow	[g/s]
ρ	Density	[g/m ³]
Δp	Pressure loss	[Pa]
g	Gravitational acceleration, 9.8m/s ²	[-]
h	Specific enthalpy	[J/kg]
v	Velocity	[m/s]
\dot{W}	Power	[kW]
p	Pressure	[Pa]
\dot{H}	Total enthalpy flow	[J/s]
P_{mch}	Mechanical Power	[W]
P_{el}	Electrical Power	[W]
\dot{Q}	Heat Flow	[W]
ϵ	Effectiveness	[-]
C	Heat capacity ratio	[-]
UA	Coefficient of overall heat transfer rate	[W/K]

\dot{C}	Heat capacity rate	[W/K]
ν	Specific Volume	[m ³ /kg]
K_r	Equilibrium constant of reforming reaction	[-]
K_s	Equilibrium constant of transition reaction	[-]
ΔG_r	Gibbs free energy change of reforming reaction	[-]
ΔG_s	Gibbs free energy change of transition reaction	[-]
G	Gibbs free energy	[-]
K	Heat transfer coefficient	[W/K]



A Study on the Optimization of PEMFC Methane Fuel Reforming Method and Performance for Ship

Bang, Eun-Shin

Department of Marine Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

With the increase of fossil fuels used in industry all over the world, the emission of air pollutants and global warming materials generated in the process of burning fossil energy is continuously increasing. Therefore, the regulation of environmental pollutants to protect the environment is strengthened and policies on the introduction of alternative energy are in place. As one of several methods, fuel cells with hydrogen as an energy source have attracted attention. Fuel cells that use hydrogen as a fuel is a zero-emission system that produces only electricity, heat and water as a by-product, so no pollutants are emitted at all. Despite these eco-friendly advantages, however, pure hydrogen fuel is difficult due to problems such as the nature of hydrogen, which is difficult to exist naturally at room temperature, the construction of infrastructure to supply hydrogen produced through artificial processes, and the storage technology to store the produced hydrogen. It will take some time to commercialize. Therefore, as a method of applying fuel cells as a ship power source, we devised a 120kw class Polymer Electrolyte

Membrane Fuel Cell (PEMFC) system that uses liquefied natural gas (LNG) as hydrogen.

This paper uses a steam reforming method to produce hydrogen by reforming methane (CH_4), the main component of liquefied natural gas, into steam that can be easily obtained from a ship. In order to supply the reformed gas containing hydrogen to the PEMFC stack, the amount of carbon monoxide needs to be lowered to 10ppm or less. Various gas clean-up systems were selected by combining a water gas shift reactor (WGS), a methanation reactor of carbon monoxide, and a preferential oxidation reactor (PROX). The results of the selected methods were compared and analyzed, and the goal was to develop an optimal methane fuel reforming PEMFC system that satisfies the carbon monoxide concentration criteria and minimizes the loss of hydrogen.

Matlab/Simulink and Thermolib were used to design and analyze the fuel cell system. Hydrogen contained in the reformed gas was changed while changing various conditions such as feed fuel, air pressure, reformer outlet temperature, and steam per carbon (S/C). By analyzing the changes in the carbon monoxide and carbon dioxide components, we proposed conditions for the high methane reforming with low emissions of air pollutants. In addition, various gas clean-up systems were selected to remove carbon monoxide concentrations below the standard and simulated. The optimization method for gas clean-up system for PEMFC was explored by comparing the ratios of carbon monoxide, hydrogen and methane in post-processed gases.

Simulation results show that the reformer has a constant reformer outlet temperature and S/C, and as the pressure of the feed air and fuel is increased, the methane reforming rate and carbon monoxide and carbon dioxide production including hydrogen are decreased. When fixed, the higher the S/C, the higher the methane reforming rate, resulting in higher hydrogen production. However, if the S/C is too high, heat is consumed in the latent heat of vaporization of water, and the efficiency

is lowered. On the contrary, if the S/C is too low, coking occurs, so it is important to set an appropriate S/C. When the S/C and pressure were set equally and the operating temperature was increased, the production rate of hydrogen increased as the temperature increased, but the carbon monoxide ratio increased and the hydrogen ratio decreased due to the inhibition of the transition reaction above a certain temperature. Carbon monoxide levels increased as the reformer outlet temperature increased, while carbon dioxide reversed. Therefore, in the scope of this study, it was confirmed that S/C=3.0, feed fuel pressure of 1atm, and reformer outlet temperature of 860K are the most suitable conditions for reformer operation.

If only WGS or PROX is used alone in the gas clean-up system method, it is not suitable for PEMFC because it exceeds the standard concentration of carbon monoxide. In case of using Methanation Reactor alone, the standard value of carbon monoxide was satisfied, but the amount of hydrogen consumed in the reaction for carbon monoxide removal was reduced by 2/3 times the amount of hydrogen at the outlet of Methanation Reactor. Therefore, the amount of hydrogen consumed is not suitable for use in the system. In case of simultaneous application of WGS and Methanation Reactor and simultaneous application of WGS and PROX, the outlet gas met the carbon monoxide concentration of PEMFC and the flow rate of hydrogen was maintained above a certain value.

In terms of output power, WGS and Methanation Reactor were applied at the same time, but the output was slightly higher. However, there was no significant difference from WGS and PROX at the same time. If the performance is different due to this change, the selectivity and efficiency of the PROX may change, resulting in a different output. In addition, when WGS and Methanation Reactor are applied at the same time, there is a problem that methane, which is a greenhouse gas, is additionally generated, so it is not suitable as a fuel cell system with eco-friendliness. It was determined that it was the most suitable for the application of WGS and PROX as a PEMFC system using methane as a fuel

and, it was applied to this 120kW class PEMFC system.

Finally, in the scope of this study, when methane steam reformed gas is supplied to the stack through a gas clean-up system applied with WGS and PROX simultaneously, power of 121.3kW is generated at 216.6V with current of 560A and current density of 0.35A/cm². It confirmed that it became.

KEY WORDS: Reforming System 개질 시스템; PEMFC 고분자 전해질막 연료전지;
Gas Clean-up System 가스 후처리 시스템; Methane 메탄; Ship 선박.



선박 PEMFC용 메탄연료 개질 방식 및 성능 최적화를 위한 연구

방 은 신

한국해양대학교 대학원
기관공학과

초 록

전 세계적으로 산업계에서 사용하는 화석연료의 증가에 따라 화석에너지 연소과정에서 발생하는 대기오염 및 지구온난화 물질의 배출이 지속적으로 증가하고 있으며, 이로 인해 환경 보호를 위한 환경오염물질의 배출 규제가 강화되고 대체에너지 도입에 관한 정책이 마련되고 있다. 이에 따른 여러 방안 중 한 가지로서 수소를 에너지원으로 하는 연료전지가 주목받고 있다. 수소를 연료로 사용하는 연료전지는 부산물로 전기와 열, 물 만을 발생하므로 오염물질이 전혀 배출되지 않는 무배출 시스템이다. 그러나 친환경적인 장점에도 불구하고 상온에서 자연적으로 존재하기 어려운 수소의 특성과 인위적 과정을 통해 생산한 수소를 공급하기 위한 인프라 구축, 생산된 수소의 보관을 위한 저장기술 등의 문제로 인해 순수 수소연료의 상용화에는 다소 시간이 소요될 것으로 보인다. 따라서 연료전지를 선박동력원으로 적용하는 방안으로 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas)를 수소로 개질하여 사용하는 120kW급 선박용 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 시스템을 고안하였다.

본 논문은 액화천연가스의 주성분인 메탄(CH_4)을 선박에서 취득이 용이한 증기로 개질하여 수소를 생성하는 수증기 개질 방법을 사용한다. 수소가 포함된 개질 가스를 PEMFC 스택에 공급하기 위해서는 일산화탄소량을 10ppm 이하로 낮

취야 하므로 수성가스전환기(WGS, Water Gas Shift Recator), 일산화탄소의 메탄화(Methanation Reactor) 그리고 선택적 산화 촉매기(PROX, Preferential Oxidation Reactor)를 조합하여 다양한 가스 후처리 시스템을 선별하였다. 선별된 방법의 결과를 비교 분석하였으며, 일산화탄소의 농도 기준을 만족하면서도 수소의 손실을 최소화할 수 있는 최적의 메탄 연료 개질 PEMFC 시스템을 개발하는 것을 목표로 하였다.

연료전지시스템을 설계 분석하기 위해 Matlab/Simulink 및 Thermolib을 이용하였으며 공급연료, 공기압력, 개질기의 출구온도 및 S/C(Steam per Carbon)등과 같은 다양한 조건을 변화시키면서, 개질 가스 중에 포함된 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 성분 변화 정도를 분석하여 대기오염물질의 배출이 적으면서도 메탄의 개질 정도가 우수한 조건을 제시하였다. 또한, 일산화탄소의 농도를 기준 이하로 제거하기 위한 다양한 개질 후처리 시스템을 선정하여 시뮬레이션하였으며, 후처리된 가스의 일산화탄소와 수소 그리고 메탄의 비율을 비교하여 PEMFC를 위한 개질 가스 후처리에 대한 최적화 방법을 모색하였다.

시뮬레이션 결과 개질기의 경우 개질기 출구온도와 S/C가 일정한 상태에서는 공급 공기와 연료의 압력을 높일수록 메탄의 개질률과 수소를 포함한 일산화탄소, 이산화탄소 생산량이 줄어들었으며, 압력과 개질기 출구온도를 일정하게 고정하였을 때는 S/C가 높을수록 메탄의 개질률이 높아져 수소 생산량 또한 많아지는 양상을 보였다. 단, S/C가 너무 높으면 물의 기화 잠열에 열량을 소비하게 되어 효율이 저하되고 반대로 너무 낮으면 코킹(Coking)현상이 일어나므로 적절한 S/C를 설정하는 것이 중요하다. S/C와 압력을 동일하게 설정하고 작동온도를 높이면 수소는 온도가 높아질수록 생성률이 증가하다가 일정 온도 이상에서는 전이반응의 억제로 일산화탄소의 비율은 높아지고 수소의 비율은 감소하는 경향을 보였다. 그리고 일산화탄소는 개질기 출구 온도를 높일수록 수치가 높아지며 이산화탄소는 반대의 양상을 보였다. 따라서 본 연구의 연구범위에서는 S/C=3.0, 공급 연료의 압력은 1atm, 개질기 출구온도 860K의 경우가 개질기의 운전조건으로 가장 적합함을 확인하였다.

개질 가스 후처리 방법 중 WGS나 PROX만을 단독으로 사용하는 경우 일산화탄

소의 기준 농도를 초과하여 PEMFC 용으로 사용이 부적합하다. Methanation Reactor를 단독으로 사용하는 경우 일산화탄소의 기준치는 만족하였으나 일산화탄소 제거를 위한 반응에 소모되는 수소량이 많아 Methanation Reactor 출구 측의 수소 몰유량이 입구 대비 2/3배정도 감소하였다. 따라서 소모 수소량이 많아 시스템에 사용하기에 부적합하다.

WGS와 Methanation Reactor를 동시 적용하는 경우와 WGS와 PROX를 동시 적용하는 경우의 출구 가스는 PEMFC 일산화탄소 기준 농도를 만족하였고 수소의 유량 역시 일정 값 이상으로 유지되었다.

출력 면에서는 WGS와 Methanation Reactor를 동시에 적용한 경우가 출력이 다소 높은 결과를 보였으나 WGS와 PROX를 동시에 적용한 경우와 큰 차이가 나지 않았으며, WGS와 PROX를 동시에 적용한 경우에 포함된 PROX 촉매 등의 조건이 달라져 성능이 달라지는 경우 PROX의 선택도와 효율이 변경되어 출력이 달라질 수 있다. 또한, WGS와 Methanation Reactor를 동시에 적용한 경우 온실가스인 메탄이 추가로 생성되는 문제가 있어 친환경성을 장점으로 가진 연료전지 시스템으로서 부적합하므로 WGS와 PROX를 동시에 적용한 경우가 메탄을 연료로 사용하는 PEMFC 시스템으로서 가장 적합한 것으로 판단하여 본 120kW급 선박용 PEMFC 시스템에 적용하였다.

최종적으로 본 연구범위에서 메탄을 수증기 개질한 가스를 WGS와 PROX를 동시에 적용한 후처리를 통과시켜 스택에 공급할 경우, 전류 560A, 전류밀도는 $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ 상태에서 216.6V에 121.3kW의 전력이 생성되는 것을 확인하였다.

KEY WORDS: Reforming System 개질 시스템; PEMFC 고분자 전해질막 연료전지; Gas Clean-up System 가스 후처리 시스템; Methane 메탄; Ship 선박.

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

전 세계적으로 온실가스 배출이 증가함에 따라 지구온난화가 심화되고 있으며, 이에 따라 해수의 온도 및 극지방의 빙하가 감소하고 해수면이 높아지는 등의 문제로 지구온난화의 심각성을 우려하는 목소리들이 커지고 있다. 따라서 지구온난화의 속도를 늦추고자 온실가스 배출에 대한 기준을 제정하고 있으며, 각종 규제를 강화하고 있다. 기후변화에 관한 유엔 기본협약(UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change)에서는 온실가스(GHG, Green House Gas) 배출량을 줄이기 위해 파리 협정을 채택하였으며, 이에 따라 국제해사기구(IMO, International Maritime Organization)는 선박으로부터 기인한 오염물질의 배출을 저감하기 위해 개최된 제74차 해양환경보호위원회(MEPC, Marine Environment Protection Committee)를 통해 이산화탄소의 항만 평균 배출량을 2030년까지 2008년 대비 최소 40% 감축을 목표로 하였으며, 선박에서의 연간 온실가스 총배출량은 2050년까지 2008년 대비 50% 이상 감축시키는 것을 목표로 설정하였다 [1].

이처럼 점차 강화되고 있는 환경규제를 만족하게 하기 위해서는 장기적으로 기존의 화석연료를 사용하던 선박용 엔진을 대체할 친환경 동력원의 필요성이 절실하며, 여러 가지 방안 중 한 가지로 연료전지가 주목받고 있다.

연료전지는 수소를 연료로 사용하며, 공기 중 산소와의 결합과정에서 전기를 생산하고, 부산물로서 순수한 물만을 배출하므로 운전 중 대기오염물질을 전혀 배출하지 않는 친환경 에너지원이다. 연료전지는 알칼리 연료전지(AFC, Alkaline Fuel Cell), 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), 인산염 연료전지(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), 고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) 및 용융 탄산염 연료전지(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) 그리고 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 혹은 동일한 지칭으로 양성자 교환막 연료전지(PEMFC, Proton

Exchange Membrane Fuel Cell)등으로 종류가 다양하여 사용 목적과 환경에 따라 유연한 적용이 가능하다.

본 논문에서 사용하는 고분자 전해질막 연료전지(이하 PEMFC)는 주로 과불소화 술폰산 고분자인 양성자 전도성 고분자 전해질막으로 만들어진다. PEMFC는 20~200[μm] 정도의 얇고 유연한 투명막을 사용하며, 막 양면에는 백금 기반의 촉매와 다공성 탄소 전극 지지 물질로 코팅되어있다. 사용된 막-전극 복합체(MEA, Membrane Electrode Assembly)는 전극-촉매-막-촉매-전극과 같은 순서로 구성되어 있고 고분자막의 충분한 전도성을 유지하기 위해 항상 가습된 상태를 유지해야 한다. 가습상태를 유지하기 위해 보통 90 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 작동온도를 갖는다. 이와 같은 것을 LT-PEMFC(Low Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 즉 저온 PEMFC라 하는데 통상 PEMFC는 저온형을 일컫는다 [2].

PEMFC는 연료극(Anode) 측에 공급된 수소가 전기 분해되어 수소이온과 전자를 만들고, 수소이온이 이동하며 생성된 전자의 이동으로 인해 전류가 흐르며 공기극(Cathode) 쪽에서 공급된 공기 중의 산소와 반응하여 물을 생성한다. 또한, 전자는 투과시키지 않고 수소이온만을 투과시킬 수 있는 고분자막이 전해질로 사용된다.

PEMFC는 다른 형태의 연료전지에 비해 전류밀도가 크고 비교적 저온인 90 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 작동된다. 구조가 간단하며 응답특성 및 시동성이 우수하고 내구성이 뛰어나므로 수소 외에도 메탄이나 메탄올과 같은 탄화수소화합물도 연료로 사용할 수 있다. 그러나 물관리가 어렵고 촉매로 쓰이는 백금(Pt)이 일산화탄소에 취약하여 피독현상이 일어나기 쉽다는 단점이 있다 [3].

PEMFC에는 저온형뿐만 아니라 가습이 필요 없고 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 운전 가능하여 일산화탄소에 대한 내성이 강한 고온형인 HT-PEMFC(High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)도 개발되어있으나 추가로 해결이 필요한 기술적 문제들이 있어 상용화까지는 시간이 필요하다 [4].

Fig. 1.1과 식 (1)~(3)은 PEMFC의 원리를 설명한다.

연료전지는 연료를 전자로 변환함으로써 전기를 생성하는데 에너지의 전환반응은 반응면에서 일어나며, 이는 에너지 전환이 일어나는 반응면의 면적에 비례하여 전자가 생성됨을 의미하므로 면적이 더 넓어질수록 더 많은 전류를 생성할 수 있음을 알 수 있다. 더 많은 전류를 만들기 위해 연료전지는 주로 그림 Fig. 1.1과 같은 얇은 평면의 구조로 만들어지며 전극은 접촉성과 반응면적을 높이기 위해 다공성 물질로 이루어진다. 그림과 같이 얇은 전해질을 중심으로 연료가 공급되는 연료극, 공기가 공급되는 공기극으로 구분되고 각 경계 및 반응면에서 전기화학적 반응이 일어나는데 연료극 측에서는 식 (2)의 반응이, 공기극 측의 경우 식 (3)과 같은 반응이 일어나 전체적으로 식 (1)의 반응이 연료전지에서 일어나게 되는 것이다 [2].

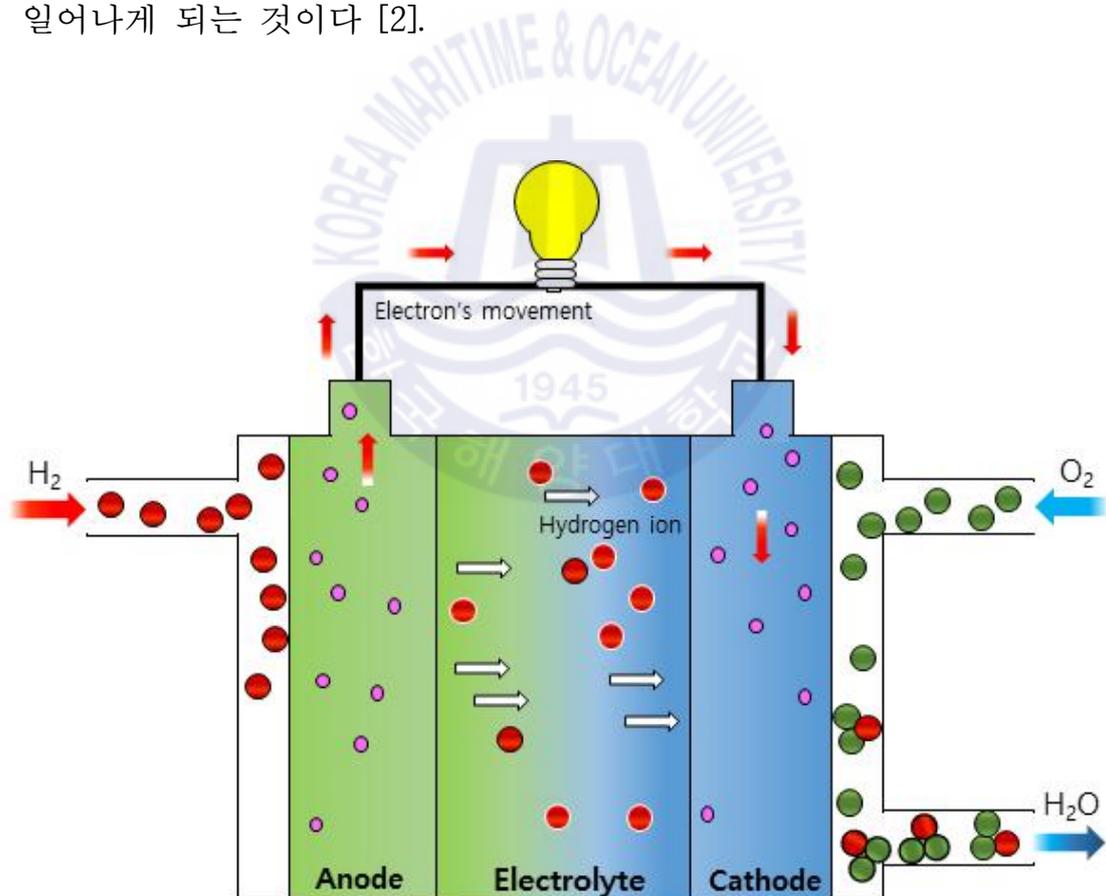
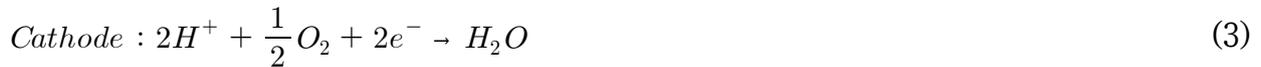
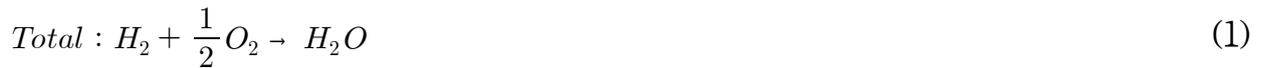


Fig.1.1 Principle of PEMFC



육상의 경우 해외뿐만 아니라 국내에서도 이미 수소 연료전지를 발전원으로 하는 전기자동차가 상용화되었으며, 연료전지를 이용한 발전시설도 다수 설립되어 운영 중인 반면 해상의 경우 미국과 유럽 등의 선진국을 중심으로 다양한 형태의 연구 및 실증 사업이 진행되고 있다 [4].

최근 미국의 ‘Sandia National Laboratories’는 DNVGL을 포함한 여러 기관과 함께 저온 PEMFC를 사용하는 수소 연료전지 선박 개발을 위한 ‘Zero-V 프로젝트’를 진행하고 있으며, 10노트(knot) 속력의 1.8MW급의 수소 연료전지 조사선으로 30kW급의 연료전지 모듈을 6개를 결합하여 180kW의 용량의 랙(Rack)을 만들고 이 랙(Rack)을 10개를 연결하여 1.8MW의 용량을 가지는 연료전지시스템을 설계하여 타당성을 입증하였다 [5].

선박 분야에서 연료전지를 발전원으로 설치하기 위해서는 연료로 사용되는 수소를 생산 및 공급하는 문제가 가장 큰 걸림돌로 인식되고 있다.

연료전지의 연료로 사용되는 수소를 만들기 위해서는 고도의 기술이 필요하며 대표적인 방안으로 부생 수소 포집법이 있다. 부생 수소는 다양한 산업과정 중 에서 부산물로 만들어지는 수소로 생산량은 많으나 생산된 수소 대부분을 공정 과정 중에서 자체적으로 소비하므로 외부 반출이 가능한 수소의 생산량이 현저히 부족하다. 둘째로 화석연료 개질 방법이 있다. 이 방식은 탄화수소연료인 화석연료를 개질하여 수소를 만들어내는 방법으로써 액화천연가스(이하 LNG, Liquefied Natural Gas)의 공급 인프라가 잘 갖춰진 우리나라에서는 유리하나 LNG의 주성분인 메탄을 개질하는 과정에서 대기오염물질인 일산화탄소와 이산화탄소가 발생하는 단점이 있으며, 이에 화석연료를 개질하는 방법을 이용하기 위해서는 대기오염물질을 최소한으로 줄일 수 있는 추가 공정이 필요하다. 마

지막으로 수전해(물을 전기분해하여 수소를 얻어내는 방법)를 통해 수소를 만들어내는 방식은 경제적 효율이 높지 않은 치명적인 결점이 있다. 따라서 현실적으로 가장 가능성이 큰 수소 생산방법은 화석연료를 개질하는 방법이다.

이에 본 논문에서는 공정과정 및 이송·보관에 기술적 어려움과 비용적 문제가 있는 수소를 연료전지의 연료로 바로 사용하지 않고 높은 기술적 신뢰도를 가진 LNG를 연료전지의 연료로 채택하여, LNG의 주성분인 메탄(CH_4)을 수증기 개질하여 취득한 수소를 연료로 사용하는 120kW급의 저온 PEMFC 시스템의 최적화 방법에 관하여 연구하였다.



1.2 연구내용

기체수소의 밀도는 STP(Standard Temperature and Pressure, STP: 0°C (273.15K), 1atm(101325Pa)) 기준으로 0.08988g/L로 매우 작고, 기체 수소는 액체 수소보다 부피가 800배나 크므로 수소를 연료로 사용하기 위해서는 부피를 최대한으로 줄여야만 한다. 수소의 부피를 줄이는 방법으로는 수소를 가압하거나 혹은 온도를 임계온도 이하로 떨어뜨려 액체 상태로 만드는 방법이 있다. 수소의 부피를 줄이는 방법으로 수소를 가압하는 방법이 가장 보편적이며, 현재 기술로 700bar까지 압축 가능하다. 이와 같은 수소 초고압 저장 방법의 경우 안전상의 문제도 중요 하지만, 수소를 압축상태로 유지하기 위해 내부 에너지가 압축에 사용되는 점도 간과해서는 안 된다. 예를 들어 300bar의 압축 수소를 실린더에 저장하는 경우, 압축된 수소기체의 10%의 내부 에너지가 압축에 이용된다. 이를 바탕으로 생각해보면, 수소를 700bar까지 압축하기 위해서는 수소 압축을 위해 필요한 추가적 내부 에너지까지 고려되어야 한다. 둘째, 수소를 액화시키려면 수소의 비등점 이하로 온도를 낮춰야 하며, 액체 수소의 밀도는 0.071g/cm³로 기체 수소보다 밀도가 크게 증가하여 직접 저장 방법 중 가장 높은 중량저장밀도를 가지게 된다. 그러나 수소를 액화하기 위해서는 수소연료 자체가 가진 에너지의 약 30% 정도가 필요하므로 결론적으로 압축 수소보다 1atm에서 냉각된 액체 수소를 만드는데 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다. 만약 이보다 더 높은 온도에서 액체 수소를 얻으려 한다면 기체수소를 고압으로 압축하여 기화점을 높여야 한다. 이와 같은 공정을 통해 수소의 부피를 줄여도 이 초저온 · 초고압 액체의 수소를 보관하기 위한 보관 용기가 초저온 · 초고압의 액체 수소를 안전하게 보관할 수 있을 정도의 내구성을 가지기 위해 두껍고, 강화된 이중벽 진공 단열재로 만들어진 수소 보관 탱크가 필요하다 [2].

앞서 언급한 바와 같이 수소를 생성하고 보관하는 데에는 고도의 기술이 필요하다. 최근 기술의 발전으로 현대 자동차의 넥쏘와 같은 수소 연료전지 자동차가 보급되며 소규모의 연료전지시스템을 위한 수소 저장기술은 많이 보편화되었다. 그러나 자동차용이나 소형선박용이 아닌 긴 항해 일정을 가진 원양선박

용 연료전지시스템을 위해서는 다량의 수소 공급과 저장이 요구되며, 이때에는 적은 양의 수소를 보관하는 것보다 더 큰 기술과 비용이 필요하다. 또한, 아직 선박으로 다량의 수소를 보급하기 위한 인프라가 충분하지 않고 관련 시설을 건설하고 유지 보수하기 위한 비용 또한 상당하다. 이런 문제로 대양을 항해하는 원양선에 수소 연료전지시스템을 적용하기까지는 다소 시간이 필요할 것으로 생각된다.

이에 본 논문에서는 순수한 수소를 연료로 사용하는 방법이 아닌 메탄(CH_4)을 개질하여 수소를 생성하는 방법이 현실성 있고 기술적 신뢰도나 비용 면에서 경쟁력이 있다고 판단하여 메탄을 개질하여 사용하는 연료전지시스템의 최적화 방법에 관하여 연구하였다.

천연가스는 수소의 액화점보다 높은 $111.15\text{K}(-162^\circ\text{C})$ 로 냉각하여 LNG의 형태로 응축하여 보관할 수 있다. 게다가 현재 LNG 운반선 건조 기술이 우수하고 극조온 단열시스템을 적용한 기술이 보편적으로 상용화되어있으며, 최근 건조되는 선박의 경우 LNG 추진 시스템 사용하여 기술적으로 신뢰도가 높다. 그러나 메탄을 개질하는 반응 중에 일산화탄소와 이산화탄소 같은 대기오염물질이 필연적으로 만들어진다. 일산화탄소와 이산화탄소는 모두 대기오염물질이지만 특히 백금 촉매를 사용하는 PEMFC는 일산화탄소에 의한 피독현상에 취약하여 각별한 주의가 필요하다. 따라서 메탄 개질 시스템에서는 메탄으로부터 개질되어 나온 수소가스의 양은 최대한으로 유지하되 일산화탄소를 제거하여 최소화시키는 가스 후처리 공정이 추가적으로 필요하며 이 공정은 가스 클린-업 혹은 가스 클리닝 과정 등으로 불리지만 본 논문에서는 가스 후처리 과정(Gas Clean-up Section)이라고 명하였다.

본 논문에서는 메탄 개질기의 출구온도와 S/C(Steam per Carbon) 및 공급 연료의 압력을 조절함으로 개질기의 최적화 운전조건을 찾고, 다섯 가지의 가스 후처리 시스템을 제시하여 출구 측의 일산화탄소와 수소 및 메탄의 양을 비교하여 최적화된 가스 후처리 시스템을 선정하였다.

또한, 연료전지 스택에서는 공급 공기의 화학양론, 작동온도, 연료압력에 따른

성능평가를 통하여 메탄 개질 시스템을 사용하는 고분자막 연료전지시스템의 전체적 최적화 조건을 제시하였다.



1.3 연구 방법

본 연구에서는 Matlab Simulink와 Thermolib[2]을 이용하여 120kW급 선박용 메탄 개질 PEMFC 시스템 모델을 개발하였다.

Fig. 1.2는 메탄 개질 PEMFC 시스템의 전체 구성도를 나타내고 있으며 다음과 같이 구성되어 있다.

1. Gas Production Section

: 개질기를 통해 메탄을 수소를 포함한 개질 가스로 변환

2. Gas Clean-up Section

: 개질 가스를 후처리하여 가스 내 일산화탄소를 제거

3. Fuel Cell Section

: 생성된 수소를 연료로 이용하여 전기 생성

이처럼 크게 세 부분으로 나누며 최적의 개질 시스템을 모색하기 위해 각 부분별로 몇 가지 변수를 정하여 최적화 조건을 찾으려 하였다.

먼저 가스 생성부인 개질기(Reformer)에서는 작동온도, 연료압력 및 S/C(Steam Per Carbon)를 변수로 설정하고, 이 변수를 변경하면서 수소의 분율은 높고 일산화탄소의 분율은 낮으며 메탄의 개질률이 높은 최적의 조건을 제시하였다.

개질 가스 후처리 부에서는 개질 가스 내 일산화탄소를 제거하기 위한 과정으로 수성가스전환기(WGS, Water Gas Shift Reactor)와 메탄화 반응기(Methanation Reactor) 그리고 선택적 산화 촉매기(PROX, Preferential Oxidation Reactor)를 조합한 다섯 가지의 경우를 비교하여 어느 경우에 수소 분율이 높으면서도 일산화탄소의 분율이 낮은지를 비교하여 최적의 조합을 찾으려 하였다.

가스 후처리부에서 시뮬레이션한 다섯 가지 조합은 아래와 같다.

Case 1) WGS(Water Gas Shift) Reactor 단독 적용

Case 2) PROX Reactor 단독 적용

Case 3) Methanation Reactor 단독 적용

Case 4) WGS Reactor와 Methanation Reactor 동시 적용

Case 5) WGS Reactor와 PROX Reactor 동시 적용

가스 후처리부의 최적 구성을 알아보기 위해 위 다섯 가지 경우를 시뮬레이션한 데이터를 분석하였으며, 수소 분율 및 일산화탄소 분율을 비교하여 가장 적절한 조합을 도출하였다.

연료전지 스택 부분은 공급 공기의 화학양론, 연료와 공급 공기의 압력 및 작동 온도의 변화에 따른 출력 특성을 검토하였다.

가스 생성부, 가스 후처리부 그리고 연료전지 스택부 이 세 가지 부분의 최적화 조건을 종합한 전체 시스템의 출력 및 PEMFC 시스템으로서의 적합도를 비교하여 메탄 개질의 연료전지시스템의 최적화 조건을 제시하였다.

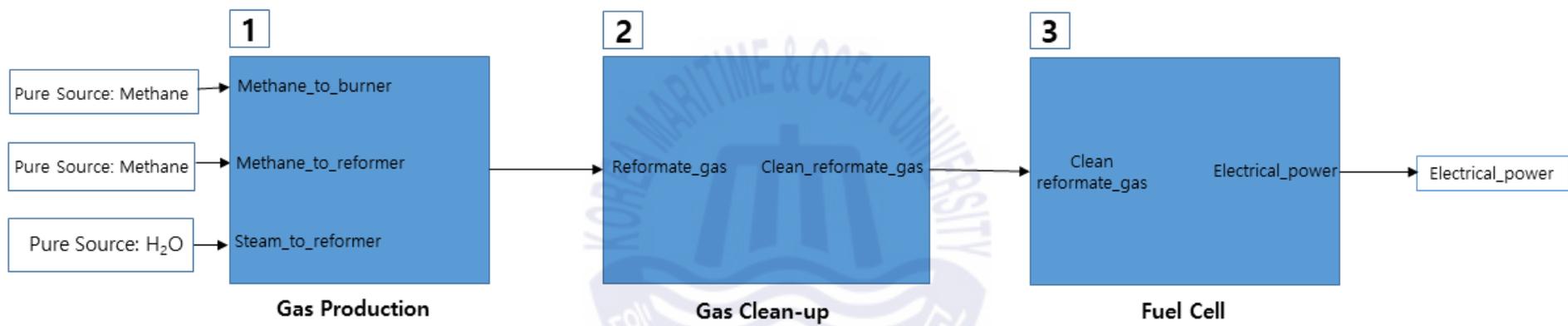


Fig. 1.2 Methane Reforming PEMFC System

제 2 장 선박 동력용 저온형 PEMFC 시스템

2.1 연료

2.1.1 가용 연료 종류

수소는 연료극의 전기화학적 반응 활성도가 높으며 수소의 산화 반응의 결과 환경적으로 무해한 물만 생성되므로 연료전지에서 주 연료로 사용된다. 이와 같이 수소를 연료로 사용하는 PEMFC를 무배출 시스템(Zero Emission)으로 부른다 [2].

유해물질을 배출하지 않는 수소를 연료전지의 연료원으로 직접 사용하는 것이 가장 이상적이나 수소는 상온에서 자연적으로 존재하기 어렵기에 수소가 포함된 물질로부터 인위적인 과정을 거쳐 생성해야 한다. 개질하여 수소를 생성할 수 있는 원료로는 화석연료, 바이오연료 그리고 물 등이 있다. 화석연료는 석탄과 석유, 석탄혼합물 및 천연가스 등이 있으며 Table 2.1~2.2는 수소를 포함한 연료전지시스템에 사용되는 연료들의 특성을 나타내고 있다.

Table 2.1 Some properties of hydrogen and other fuels considered for fuel cell systems (1) [3]

	Hydrogen H ₂	Methane CH ₄	Ammonia NH ₃	Methanol CH ₃ OH	Ethanol C ₂ H ₅ HO	Gasoline C ₈ H ₁₈
Molecular weight	2.016	16.04	17.03	32.04	46.07	114.2
Freezing point [°C]	-259.2	-182.5	-77.7	-98.8	-114.1	-56.8
Boiling point [°C]	-252.77	-161.5	-33.4	64.7	78.3	125.7
Net enthalpy of combustion at 25°C [KJ/mol]	241.8	802.5	316.3	638.5	1275.9	5512.0

* Gasoline is a blend of hydrocarbons and varies with producer, application, and season.

Table 2.2 Some properties of hydrogen and other fuels considered for fuel cell systems (2) [3]

	Hydrogen H ₂	Methane CH ₄	Ammonia NH ₃	Methanol CH ₃ OH	Ethanol C ₂ H ₅ HO	Gasoline C ₈ H ₁₈
Heat of vaporisation [KJ/kg]	445.6	510	1371	1129	839.3	368.1
Liquid density [kg/m ³]	77	425	674	786	789	702
Specific heat at STP [J/mol/k]	28.8	34.1	36.4	76.6	112.4	188.9
Flammability limits in air [%]	4~77	4~16	15~28	6~36	4~19	1~6
Autoignition temperature in air [°C]	571	632	651	464	423	220

* Gasoline is a blend of hydrocarbons and varies with producer, application, and season.

석탄은 화석연료 중 매장량이 가장 많으며 매장된 식물이 화석이 되고 이후 고압에 노출된 것이 고형화되어 생성된다. 석탄은 석탄 가스화 시스템을 통해 가스로 만들어 사용하며 가스화 방법으로는 이동상(moving bed), 분류상(entrained bed), 유동상(fluidised bed)이 존재한다. 세 가지 방법 모두 증기와 공기 및 산소를 이용해 석탄을 부분적으로 산화하여 가스를 생성하며, 이동상을 사용할 경우 메탄, 에탄에 포함된 450~650°C의 저온 가스를 발생하고 분류상을 사용할 경우 1200°C 이상의 고온에서 가스를 발생하기에 액체 탄화수소의 형태는 극소량만 생성되고 주로 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 가스를 얻을 수 있다. 마지막으로 유동상의 경우 925~1050°C에서 가스를 생성하며 두 가스화 장치의 중간 형태이다. 가스화 장치로부터 생성된 가스는 오염물질이 포함되어 있어 연료전지 공급 시에는 탈황장치나 일산화탄소 제거과정과 같은 오염물질 제거하는 장치가 추가적으로 필요하다 [3].

두 번째, 석유는 유기물들이 퇴적된 이후 오랜 시간 동안 고압에 노출되어 탄

화됨으로 만들어진다. 보통 원유를 그대로 사용하지 않고 정제하여 사용하며 우리가 쓰는 대부분의 에너지 공급원으로서 석유가 사용된다. 석유의 각성분마다 조성비가 다른 화합물들이 포함되어 있기에 온도에 따라서 원하는 물질을 얻을 수 있도록 온도 차에 따라 분류한다. 비등온도가 높은 점에서 얻어진 연료는 낮은 점에서 얻어진 연료에 비해 다환식 알칸과 방향족 탄화수소의 비율이 증가한다. 얻어진 연료는 그대로 사용할 수 있으나 필요에 따라 수소화 정제나 수소 처리 과정과 같은 추가 정제 과정을 가진다. 연료전지에 공급하기 위해서는 다양한 석유 추출물을 수소로 변환하는 과정에서 해당 연료의 화학적 조성을 이해하여야 하며, 그에 따른 적절한 연료처리방식을 선택할 필요가 있다.

석유 혼합물로는 타르샌드(tar sand), 오일셰일(oil shale), 가스 수화물(hydrate) 등이 있는데 타르샌드는 지하 2km 깊이 이내에 존재하는 사함 내부에 고체 또는 고체와 유사한 형태로 발견되나 높은 역청 성분으로 인해 채굴하는 것이 쉽지 않다. 오일셰일은 석유가 포함된 고밀도 층상 바위이며, 이를 증류해 석유를 얻을 수 있으나 현재 추가적인 기술 개발을 필요로 한다.

영구 동토 아래와 같은 고압 저온상태의 석유 저장층에 존재하는 가스하이드레이트의 일종인 클래스레이트(clathrate)는 물 분자 간 수소 결합에 의한 3차원 격자구조 내부 공동에 메탄, 에탄, 프로판, 질소, 산소, 이산화탄소 등의 저분자량 가스분자가 물리적으로 결합되어 생성된 복합물질로 얼음과 형상이 유사하다 [3]. 이러한 복합물질을 가스 수화물이라 하며 여기서 얻어진 저분자 탄화수소물질에서 수소를 추출할 수 있으나 이것 역시 추가적인 기술 개발이 필요하다.

천연가스는 지각의 다공질 바위에서 발생 되는 연소가 가능한 가스로 대부분의 경우 유전에서 액체 석유와 비투과성 암석층 사이에 포집된 채 유전의 상부에서 발견된다. 전체 조성비는 계절이나 천연가스 원에 따라 달라지나 보통 화학적으로 비등점이 낮은 탄화수소 혼합물을 포함하고 메탄이 가장 큰 비율을 차지하며 소량의 에탄, 프로판이 포함되어 있다. 이 외에도 질소, 이산화탄소 및 황 성분도 포함되어 있다. Table 2.3은 각국의 지역별 천연가스 조성비를 나

타낸다. 천연가스는 냄새가 없으므로 안전을 위해 정유회사와 배급회사에서 가스에 인위적으로 향을 첨가하여 배급한다 [3].

바이오 연료의 경우 바이오 물질 또는 바이오매스에서 얻을 수 있다. 저장과 생산이 용이하고, 질소산화물 및 황산화물이나 이산화탄소 발생량이 적어 친환경적이며, 모든 유기물이 바이오 연료를 얻을 수 있는 대상이 될 수 있다는 장점이 있다.

바이오매스는 높은 에너지양을 가진 재생에너지 공급원으로 헥타르당 톤[t/ha]을 단위로 사용하며 유기물을 직접 연소를 시키거나 열분해, 수소첨가 가스화 (Hydrogasfication), 혐기성 발효 등에 의해 바이오가스로 변환시켜 얻을 수 있고 발효시켜 에탄올로 변환하거나 열화학적 합성가스화 이후에 메탄올과 암모니아로 변환 혹은 수소처리에 의한 합성가스(Syngas)를 Fischer-Tropsch 방법에 의해 액체 탄화수소로 변환하는 과정을 통해 생성할 수 있다 [3]. 또한 바이오 연료는 도시의 쓰레기를 통해서도 만들 수 있으므로 매립된 쓰레기 및 폐기물의 발효 과정에서 발생하는 가스연료를 바이오가스라 하며 이를 재생에너지로 사용한다.

위와 같은 과정에서 만들어진 메탄, 메탄올, 에탄올 등의 탄화수소계열의 연료는 연료처리과정을 통해 연료전지의 연료로 사용할 수 있다.

Table 2.3 Typical compositions of natural gases from different geographic regions [3]

Component	North Sea	Qatar	Netherlands	Pakistan	Ekofisk	Indonesia
CH ₄	94.86	76.6	81.4	93.48	85.5	84.88
C ₂ H ₆	3.90	1259	2.9	0.24	8.36	7.54
C ₂ H ₈	-	2.38	0.4	0.24	2.85	1.60
i-C ₄ H ₁₀	0.15	0.11	-	0.04	0.86	0.03
n-C ₄ H ₁₀	-	0.21	0.1	0.06	-	0.12
C ₅₊	-	0.02	-	0.41	0.22	1.82
N ₂	0.79	0.24	14.2	4.02	0.43	4.0
S	4ppm	1.02	1ppm	N/A	30ppm	2ppm

Values are % by volume unless otherwise stated

2.1.2 선박용 개질 연료 선정의 적합성

18세기 산업혁명 이후부터 현재까지 화석연료는 산업 전 영역에서 꾸준히 사용되고 있다. 산업혁명 초기에는 석탄과 같은 고체연료가 주로 사용되어왔으나 고체연료의 경우 완전히 연소하지 못하고 폐기물이 발생하므로 석유와 같은 액체연료로 주이용 연료의 형태가 변경되었다. 그러나 석유계통의 휘발유나 경유와 같은 액체연료는 자원의 공급처와 물량이 한정되어있어 원유의 주 공급처에 문제가 발생하면 공급이 원활하지 않아 유가가 폭등하는 문제가 심심치 않게 발생하였고, 공급처에서 원유가 안정되게 공급된다 할지라도 한정된 자원이므로 가까운 미래에 연료가 고갈될 가능성을 생각하지 않을 수 없다. 이와 같은 이유로 원유를 대체할 연료의 필요성이 제기되었으며, 더불어 미래의 환경문제를 고려할 때 오염물질을 배출하는 정도가 작으면서도 에너지 효율이 높은 연료를 찾는 노력이 현재까지 계속되고 있다.

선박 또한 현재 주로 사용 중인 HFO, MDO 및 MGO와 같은 석유 계열의 연료에서 다른 종류의 연료를 사용하기 위한 움직임이 나타나고 있으며, 그 예로 DF(Dual-Fuel) 엔진과 같이 LNG와 DO를 혼소하거나 아예 가스연료를 사용하는 가스 엔진 등이 보급되어가고 있다.

본 연구는 선박의 동력원으로써 PEMFC를 사용하는 시스템이므로 선박이라는 상황에 맞는 적절한 연료를 선택하여야 한다. 연료로 사용하기 위해서는 먼저 합리적인 가격이어야 하며, 필요할 때 공급이 용이할 수 있게 생산 및 공급 인프라가 잘 구축되어 있어야 한다. 또한 폭발이나 독성에 대한 안전성이 고려되어야 하고, 마지막으로 항해 일정이 긴 원양 선박의 특성을 고려하여 충분한 양의 연료를 저장할 수 있도록 저장성이 좋아야 한다. 수소를 연료로 하는 PEMFC의 경우 이론적으로 수소가 포함된 모든 연료를 사용할 수 있으나 본 논문에서는 그중 일부만을 선정, 비교하여 어떤 연료가 위의 조건들을 만족하여 선박용으로써 가장 적합할지 알아보도록 한다.

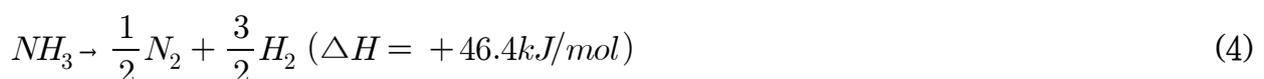
PEMFC 시스템을 선박에 적용하였을 때 연료로 사용 가능한 후보는 다음과 같다.

첫째, 순수한 수소이다.

수소는 분자량 2.016으로 매우 가볍고 빙점 -259.2°C , 비등점은 -252.77°C 로 매우 낮아 상온에서 기체 상태로 존재한다. 연료전지의 원리에 따라 순수한 수소와 산소가 만나 반응할 경우 물과 전기 그리고 열만을 생성하므로 매우 친환경적인 연료이다. 또한, 수소는 우주에서 가장 흔한 물질이다. 그러나 순수한 수소 형태로는 존재하지 않기 때문에 수소를 포함하는 다른 물질에서 수소를 분리해야만 한다. 수소를 생성하는 방법으로는 공정에서 부생되는 수소를 포집하거나 물로부터 전기분해하는 수분해 방법 등이 있지만 주로 화석연료에서 개질하는 방법을 이용해 수소를 생성한다. 이렇게 만들어진 수소는 기체 상태이므로 밀도가 낮아 보관이 어려우므로 가압하거나 냉각하여 저장해야 하는데 수소의 비등점이 다른 물질보다 월등하게 낮아 많은 에너지를 필요로 한다. 이런 이유로 인해 수소의 생산 단가는 다른 기존의 화석연료 등에 비하여 월등하게 높아진다. 또한, 가격 측면뿐 아니라 생성된 수소를 보관하고 공급할 수 있는 시설이 충분하지 않다는 것도 수소를 보편적인 연료로 사용하는데 장애요소로 작용하며 수소는 특정 조건에서 수소와 공기가 혼합되어 폭발할 수 있기에 안정성 부분에서도 주의가 필요하다. 따라서 순수한 수소를 선박용 연료로 사용하기까지는 아직 시간이 더 필요할 것으로 생각된다.

둘째로 암모니아가 있다.

암모니아는 염기성 물질이며 분자량 17.03에 빙점 -77.7°C , 비등점 -33.4°C 로 상온에서는 기체 상태로 존재하나 물에 잘 녹는 특징이 있어 액체 상태인 암모니아수 형태로 보관 가능하며, 비등점이 낮아 비교적 낮은 8기압에서 액체 상태로 저장할 수 있다. 암모니아의 분자식은 NH_3 로 수소를 3개 가지고 있으나 탄소를 포함하지 않으므로 일산화탄소나 이산화탄소와 같은 대기오염물질이 발생하지 않는다. 암모니아의 수소 분리반응은 다음 식 (4)와 같다.



암모니아는 저장성이 우수하여 1kg의 수소를 8.5L의 암모니아에 저장할 수 있지만 유독성을 가진 발암물질로 인체에 매우 유해하다는 단점이 존재한다. 적은 농도에서는 암모니아 특유의 냄새가 나는 정도지만 농도가 높아질수록 기관지를 자극해 기침을 일으키고 두통을 유발하며 심할 경우 호흡 정지를 일으켜 사망하게 한다. 더욱이 공기보다 가볍기에 누출될 시 빠른 속도로 퍼지므로 누출로 인한 사고가 발생할 경우 위험성이 매우 크다. 또한 암모니아는 냉각 효과가 뛰어나 냉매로써 사용되므로, 암모니아에서 수소를 생성시키는 분리반응을 일으키기 위한 개질 반응 시에도 문제가 발생한다. 이 말은 즉, 많은 양을 저장하기 위해 암모니아를 액체로 보관할 경우 암모니아를 개질시키기 위해 기화하는 과정에서 많은 양의 에너지를 필요로 한다는 것이다. 식 (5)는 암모니아가 액체에서 기체로 상태 변환이 일어날 경우의 엔탈피 증가량을 나타낸다.



뿐만 아니라 암모니아는 연료전지에 사용될 경우 연료전지 중의 수분과 반응 후 잔존하는 미량의 암모니아가 만나 수산화암모늄을 발생시킬 수 있는데, 이는 강한 알칼리성 물질로서 셀을 영구적으로 손상시키므로 PEMFC에는 치명적이다 [3].

셋째는 메탄올이다.

메탄올은 메틸알코올이라고도 명칭 되며, 분자식은 CH_3OH 로 무색무취의 휘발성이 강한 물질이다. 분자량은 32.04, 빙점 $-89.8^\circ C$, 비등점 $67.7^\circ C$ 로 상온에서 액체 상태로 존재하며 1kg의 수소를 10L의 메탄올에 저장할 수 있어 저장성이 좋다. 뿐만 아니라 메탄올은 저가라는 장점이 있다 [3].

메탄올의 수증기 개질 반응은 아래 식 (6)과 같다.



메탄올을 수증기 개질할 경우 메탄올 1kg에 대해 0.188kg의 수소가 발생되므

로 수소 운반체로서 적합한 물질이며, 메탄올을 개질하여 수소를 생성하는 방법 외에도 메탄올을 직접 연료로 사용하는 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)를 사용하는 방법도 있다. DMFC를 사용할 경우 수소를 생성하고 이를 저장하는 과정을 생략할 수 있으나, PEMFC에 비해 연료극에서의 반응이 느리기 때문에 전압과 전류밀도가 낮아 출력이 낮다. 또한, DMFC는 주로 수소이온교환막이나 알칼리와 같은 저온의 전해질을 사용하며, DMFC에 수소이온교환막의 전해질을 사용할 경우 이 막은 메탄올을 쉽게 흡수하여 개회로 전압을 감소시키고 연료 전지의 성능을 떨어뜨린다. 수소이온교환막이 아닌 알칼리 전해질을 사용할 경우 생성물인 이산화탄소와 알칼리 전해질 간의 반응으로 산성인 탄산염을 생성하게 되어 알칼리 전해질을 산화시켜 수명을 단축시킨다 [3].

마지막으로 메탄 연료를 사용하는 경우이다.

메탄은 분자량 16.04에 빙점 -182.5°C , 비등점 -161.5°C 의 무색무취의 가연성 기체이다. 순수한 메탄은 냄새가 없으나 산업용의 경우 일부러 냄새를 나게 하는 물질을 첨가하여 판매한다. Table 2.2에서 보았듯이 생산지에 따라 천연가스 내 메탄의 조성비는 다르나 천연가스 대부분은 메탄으로 구성되어 있다.

메탄을 주 연료로 하는 천연가스는 상온에서 기체 상태로 존재하나 이송의 편의와 보관의 용이성을 높이기 위해 액화시키는데 이를 흔히 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas)라 부른다. LNG는 도시가스의 원료로 많이 사용하므로 이미 인프라가 잘 구축되어 있으며, LNG 운반선이 많이 건조되고 운항 중이므로 기술에 대한 신뢰도 역시 높다.

선박의 동력원으로서 연료전지를 사용할 경우 최종적으로는 수소를 주 연료로 사용할 것이다. 그러나 수소를 직접 사용하기까지는 아직 해결이 필요한 여러 문제가 남아 있으므로 가솔린이나 디젤유를 대신할 중간단계의 연료로서 신뢰도가 높은 LNG를 사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 LNG를 연료전지의 연료로 선택하였고, LNG의 주성분은 메탄이므로 순수한 메탄을 연료로 하여 시뮬레이션하였다.

메탄을 수증기 개질할 경우 반응식은 다음 식 (7)과 같다.



식 (7)과 같이 메탄을 수증기 개질할 경우 수소와 더불어 일산화탄소가 생성된다.

앞서 설명한 바와 같이 PEMFC 전해질의 촉매로 사용되는 백금은 일산화탄소에 취약하여 기준량보다 높은 일산화탄소에 노출될 경우 피독현상이 일어나 연료전지의 성능과 수명을 떨어뜨린다. 따라서 연료가스 내의 일산화탄소의 농도를 기준치 이하로 유지하는 것이 중요하다. 즉, 메탄을 연료로 사용할 경우 메탄 개질 가스 내의 일산화탄소를 기준치 이하로 유지 시키는 후처리 시스템이 필수적이다.



2.2 메탄 개질 저온형 PEMFC의 개요 및 전체구성

본 연구에서 사용된 PEMFC는 저온PEMFC이며 MEA의 가습을 유지하기 위해 작동온도를 90℃ 이하로 설정한다. 또한, 촉매로 사용되는 백금(Pt)성분이 일산화탄소에 취약하여 피독현상이 발생할 수 있으므로 이를 방지하기 위해 공급되는 가스 내 일산화탄소의 농도를 10ppm이하로 유지해야 한다.

따라서 이를 위한 시스템이 필요하며 본 연구에서는 여러 가지 반응기의 조합을 통해 최적의 메탄 연료 개질 시스템을 설계하는 것을 목적으로 하였다.

본 논문에서 사용된 메탄 개질 고분자 전해질막 연료전지시스템의 전체 구성은 앞서 설명한 Fig. 1.2와 같다.

1. Gas Production Section

: 개질기를 통해 메탄을 수소를 포함한 개질 가스로 변환

2. Gas Clean-up Section

: 개질 가스를 후처리하여 가스 내 일산화탄소를 제거

3. Fuel Cell Section

: 생성된 수소를 연료로 이용하여 전기 생성

먼저 가스 생성부에서는 개질기 내의 수증기 개질반응을 통해 연료전지의 연료인 수소를 포함한 개질 가스를 생성하며, 개질기의 작동온도, 공급 연료압력 및 S/C(Steam Per Carbon)에 따라 개질 가스의 조성비는 달라진다. 개질 가스에는 수소 이외에도 연료전지 스택 내의 촉매 성분인 백금에 영향을 미치는 일산화탄소가 포함되어있다. 일산화탄소는 백금분자에 흡착되어 촉매로서 백금의 활성도를 감소시키므로 연료전지의 수명에 영향을 미친다. 따라서 개질 가스 내의 일산화탄소를 허용치 이하로 낮추기 위한 개질 가스 후처리 과정이 필요하다.

두 번째, 개질 가스 후처리 부는 개질 가스 내 일산화탄소를 10ppm 이하로 낮추는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 수성가스전환기(WGS, Water Gas Shift Reactor), 메탄화 반응기(Methanation Reactor) 그리고 선택적 산화 촉매기(PROX, Preferential Oxidation Reactor)를 조합한 여러 경우의 결과를 비교하여 일산화탄소를 기준치 이하로 유지하고 수소의 손실을 최소화하여 양호한 출력을 얻을 수 있는 조건을 선정한다.

가스 후처리부에서 시뮬레이션한 다섯 가지 조합은 아래와 같다.

Case 1) WGS(Water Gas Shift) Reactor 단독 적용

Case 2) PROX Reactor 단독 적용

Case 3) Methanation Reactor 단독 적용

Case 4) WGS Reactor와 Methanation Reactor 동시 적용

Case 5) WGS Reactor와 PROX Reactor 동시 적용

위와 같은 후처리 과정을 통과한 가스는 연료전지의 스택에 공급되어 전기화학 반응을 통해 전기를 생성한다.

2.3 저온형 PEMFC의 세부구성

2.3.1 개질기

2.3.1.1 개질기의 종류 및 특성

메탄 개질형 PEMFC 시스템을 설계하기 위해서는 메탄을 연료전지의 연료인 수소로 변환 개질과정이 필요하다.

수소를 생성하기 위한 연료 개질의 방식에는 수증기 개질(SR, Steam Reforming), 부분 산화개질(POX, Partial Oxidation Reforming), 자열 개질(AR, Autothermal Reforming), 가스화(Gasification) 및 혐기성소화(AD, Anaerobic digestion) 개질 등이 있으며 이 외에도 물을 전기분해하여 수소를 생성할 수 있다 [2].

첫 번째로 수증기 개질(SR, Steam Reforming) 방법의 경우 흡열반응으로서 고온에서 촉매 존재 하에 탄화수소의 연료가 수증기와 혼합되면 다음과 같은 흡열반응이 일어난다.



수증기 개질 방식을 제외한 다른 개질 방식의 경우 개질을 위해 산소(O₂)가 필요하며 이를 위해 공기를 공급한다. 이때 공기 성분의 79%에 달하는 질소(N₂)도 함께 공급되기에 개질기 출구 측의 배출 가스는 질소로 인해 희석되어 출구 가스 내 수소의 비율이 낮아진다. 반면에 수증기 개질 방식은 개질 반응시 수분(H₂O)을 사용하여 산소(O₂)가 불필요하므로 여러 개질 방법 중 가장 높은 수득률을 가진다. 하지만 개질반응으로 일산화탄소가 생성되기 때문에 PEMFC용으로 사용하기 위해서는 일산화탄소를 기준 이하로 제거해야한다.

둘째로 부분 산화 개질 방식(POX, Partial Oxidation Reforming)의 경우 발열반응으로 탄화수소의 연료와 산소의 부분적 산화 반응을 이용하여 연료가 일산화

탄소와 수소의 혼합가스가 되도록 만드는 개질 방식이며 촉매 반응 하에 진행된다. 연료가 완전히 연소 될 경우, 반응 생성물은 이산화탄소와 수증기뿐 이다. 질량보존법칙에 의하면 반응식의 왼쪽과 오른쪽 항의 수소, 탄소 그리고 산소의 몰 개수는 같아야만 한다.

프로판을 예시로 들어보자.

프로판(C_3H_8)의 완전연소의 식은 식 (9)와 같으며 1mol의 프로판의 완전연소에 필요한 최소량의 산소는 5mol이다. 이같이 완전연소를 위한 최소량의 산소를 ‘산소의 화학량 적량’ 이라 한다.

POX에서는 탄화수소의 연료가 산소의 화학량 적량보다 적은 산소와 반응하는 불완전연소를 통해 일산화탄소와 수소가 생성되며 반응식은 다음 식 (9)와 같다.



위와 같은 반응식에 따라 임의의 탄화수소연료를 사용할 경우 POX에서 개질은 식 (11)과 같이 정리할 수 있다.

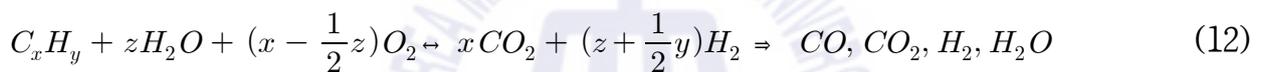


산소가 반응에 필요하므로 출구 기체는 공기 내의 산소와 함께 공급된 질소에 의해 희석되어 세 가지 개질방법 중 가장 낮은 수소 수득률을 가진다.

수증기 개질반응과 마찬가지로 개질 생성물로 일산화탄소가 만들어지므로 PEMFC용으로 사용하기 위해서는 일산화탄소를 기준 이하로 제거해야 한다.

자열 개질(AR, Autothermal reforming)은 수증기 개질반응, 부분 산화 개질반응 그리고 수성가스전환반응을 하나의 과정으로 통합한 개질 방식이다. 자열 개질은 동일한 반응기에서 반응을 진행하고 흡열반응인 수증기 개질반응과 수성가스전환반응을 위한 열의 공급을 부분 산화 개질반응을 통해 공급받는다. 자열 개질에서는 증기를 반응물로 사용하므로 수증기 개질을 포함하고 또한 산소의 화학량 적량보다 적은 양의 산소를 사용하기에 부분 산화 개질반응을 포함한다.

식 (12)는 자열 개질 반응식이다.



증기 탄소비의 값은 z/x 이며 증기 탄소비는 반응이 흡열반응이나 발열반응이 되지 않고 에너지가 평형이 되도록 선정해야 한다.

공기 내의 산소가 반응에 참여하므로 기체는 공기 내의 질소에 의해 희석되어 수소 수득률이 낮아지나 반응물인 수증기가 수소 수득률을 증가시키므로 자열 개질 방식은 중간 정도의 수소 수득률을 가진다.

Table 2.4는 각 개질방법의 장점과 단점을 나타낸다.

Table 2.4 Advantage and disadvantage of major hydrogen production methods [2]

Type	Advantage	Disadvantage
Steam reforming	<ul style="list-style-type: none"> · Highest H₂ yield 	<ul style="list-style-type: none"> · Requires careful thermal management to provide heat for reaction, especially for (a) start-up and (b) dynamic response · Only work on certain fuels
Partial oxidation	<ul style="list-style-type: none"> · Quick to start and respond because reaction is exothermic · Quick dynamic response · Less careful thermal management required · Works on many fuels 	<ul style="list-style-type: none"> · Low H₂ Yield · Highest pollutant emissions (HCs, CO)
Autothermal reforming	<ul style="list-style-type: none"> · Simplification of thermal management by combining exothermic and endothermic reaction in same process · Compact due to reduction in heat exchangers · Quick to start 	<ul style="list-style-type: none"> · Low H₂ Yield · Requires careful control system design to balance exothermic and endothermic processes during load changes and start-up

2.3.1.2 수증기 개질

본 연구에서는 수소 수득률(y_{H_2})이 높은 수증기 개질(Steam reforming)방식을 사용하였다.

$$\text{수득률 } y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} \quad (13)$$

위 식 (13)에서 n_{H_2} 는 개질기의 출구에서의 수소(H_2)의 몰수이고 n 은 개질기 출구에서 발생하는 전체 기체의 몰수를 의미한다. 따라서 수소 수득률(y_{H_2})은 생성된 수소 몰수를 개질기 출구 측의 전체 몰수로 나눈 것으로 정의된다 [2].

메탄을 수증기 개질하는 경우 식 (14)의 개질반응과 식 (15)의 전이반응 두 가지가 동시에 일어난다.

1) 개질반응



($\Delta H = +206.4 \text{ kJ/mol}$)

2) 전이반응



($\Delta H = -41.2 \text{ kJ/mol}$)

개질반응은 흡열반응이고 전이반응은 약한 발열반응이므로 두 반응을 합한 전체 반응은 흡열반응이다. 따라서 버너를 통해 개질기로 개질반응을 위한 열원

을 공급한다.

증기 개질기는 열이 외부로 방출되지 않도록 설계하며 내부의 흡열반응이 유지되게 하는 것이 필수적이다. 보통 증기 개질기는 관형 개질기로 설계된다. 관형상의 개질기는 수증기 개질의 반응물이 통과하는 촉매로 차 있는 튜브가 들어있는 히터(Furnace)를 가지고 있다. 천연가스나 황을 수반하는 연료를 개질시키기 위해 개질기를 사용할 경우 수증기 개질 촉매는 점차적으로 연료 속에 포함된 황 화합물에 의해 오염될 수 있으므로 많은 개질 시스템에서는 황을 제거하기 위한 장비를 설계하여 개질기에 들어가는 연료의 황 함유량을 10~15ppm 수준으로 낮춘다. 수증기 개질의 흡열반응은 튜브 내부에서 발생하므로 보통 연료의 일부는 튜브를 가열하기 위해 사용하며, SOFC나 MCFC와 같은 고온의 연료전지시스템의 경우 연료전지 스택 출구에서 나오는 배기가스를 이용해 개질기의 튜브를 가열하기도 한다.



2.3.2 개질 가스 후처리 시스템

탄화수소(C_nH_m)형태의 연료를 전기화학적 반응으로 변환시켜 수소가 풍부한 유체 형태로 만들어 연료전지의 연료극으로 공급하며, 이 때 공기극에서 공급되는 산소와의 산화반응이 원활하게 발생하도록 하는 것이 연료 개질 시스템이다. 따라서 연료전지를 위한 개질 시스템은 탄화수소형태의 연료를 불순물은 가장 적고, 수소 함유량은 최대한 높게 개질하는 것을 목적으로 하며 시스템은 연료전지의 종류에 따라 달라진다. PEMFC와 PAFC의 경우 연료 내 불순물에 민감하여 기준이상의 불순물이 존재할 경우 촉매층에서 피독현상이 발생할 수 있으므로, 이를 방지하기 위해서 순수한 수소가 아닌 탄화수소계 연료를 개질하여 사용할 경우는 피독현상을 일으키는 불순물을 제거하기 위한 추가적인 과정이 필요하다. PEMFC나 PAFC의 경우 작동온도가 낮기 때문에 외부개질이 필수적인 반면, MCFC와 SOFC는 작동온도가 높아 내부개질이 가능하다. 그러나 내부개질 시 연료극 표면의 탄소 흡착현상(Cocking)으로 성능의 저하를 일으킬 수 있으므로 MCFC와 SOFC 역시 1개 이상의 외부개질 단계를 포함하여야 한다 [3].

본 논문에서는 메탄 개질용 PEMFC 시스템을 사용하였으며, 이와 같은 저온용 연료전지 개질 시스템의 경우 일산화탄소와 같은 불순물에 취약하므로 이에 대한 기준치가 높을 수밖에 없다. 따라서 이러한 연료전지 개질 시스템의 경우 먼저 수소 생산을 위한 연료의 개질과정을 거쳐 불순물을 없애기 위한 추가과정이 반드시 포함되어야 한다.

2.3.2.1 수성가스전환반응

메탄을 수증기 개질하는 경우 개질반응식에 따라 일산화탄소가 만들어지며, 개질기의 출구에서 배출되는 일산화탄소의 이차반응을 통해 추가로 수소를 생성할 수 있는데 이를 수성가스전환반응(WGS Reaction, Water-gas Shift Reaction)이라고 한다 [2].

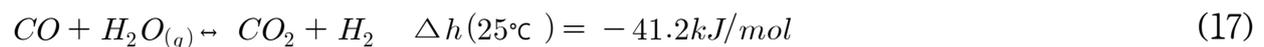
PEMFC의 경우 기준이상의 일산화탄소에 노출될 경우 촉매의 피독현상으로 인해 연료전지가 손상될 수 있다. 수성가스전환반응은 개질 가스 내의 일산화탄소를 수증기와의 반응을 통해 수소와 이산화탄소로 전환시킴으로써 개질 가스 내의 수소 수득률을 높이고 일산화탄소 수득률을 낮추는 역할을 한다.

일산화탄소 수득률을 개질된 가스에 대한 일산화탄소의 몰비율로 정의하면 다음 식 (16)과 같다.

$$y_{CO} = \frac{n_{CO}}{n} \quad (16)$$

여기서, n_{CO} 는 개질 가스 내의 일산화탄소의 몰수를, n 은 개질 가스의 총 몰수를 의미한다. 수성가스전환반응은 일반적으로 촉매 하에서 일산화탄소 수득률을 0.2~1.0% 감소시킨다 [2].

수증기와 일산화탄소가 반응할 경우 WGS에서는 아래 식 (17)과 같은 약한 발열반응이 일어난다.



발열반응이므로 르 샤틀리에 법칙에 따라 수성가스전환반응은 높은 온도에서는 평형이 반응물 방향으로 기울어져 일산화탄소와 수분이 증가하나 수소의 수득률은 줄어들게 된다. 낮은 온도에서는 수소의 수득률이 높지만 높은 온도에

서는 반응의 속도가 빠르기 때문에 높은 수소의 수득률과 빠른 반응속도를 위해서는 수성가스전환기를 2단계로 분리한다. 이를 LTS(저온형 수성전환기)와 HTS(고온형 수성전환기)라 부르며 HTS를 사용하여 고온에서 반응이 빠르게 일어나게 하고 LTS를 이용하여 수득률을 높인다 [2][4][6][7].

또한, 수성가스전환기에서는 소결(Sintering)과 피독(Poisoning)에 의한 촉매의 비활성화 부분도 고려되어야 하는데 소결은 높은 온도의 영향으로 촉매의 표면적을 감소시킨다. 고온에 노출될 경우 촉매 입자는 서로 뭉치며 표면적을 작게 하여 낮은 에너지 상태를 유지함에 따라 반응기의 촉매는 활성화되지 않는다. 따라서 작동 온도를 낮춤으로 인해 촉매의 주성분인 구리 분자들의 이동을 감소시켜 소결을 줄일 수 있다. 피독은 촉매 층의 화학적 비활성화 현상으로 황이나 일산화탄소와 같은 불순물이 촉매 입자 위에 쌓여 반응면적을 감소시킴으로써 촉매 활성도를 낮춘다 [2].

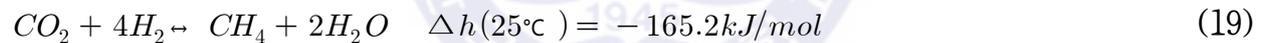


2.3.2.2 일산화탄소 제거

수성가스전환기 만을 단독으로 사용하는 경우 통상적인 일산화탄소 허용치인 10ppm 이하를 만족하는 것은 어려우므로 추가로 일산화탄소를 제거하는 과정이 필요하며, 방법으로는 화학적 반응을 이용하는 방법과 물리적 분리법을 이용하는 것이 있다.

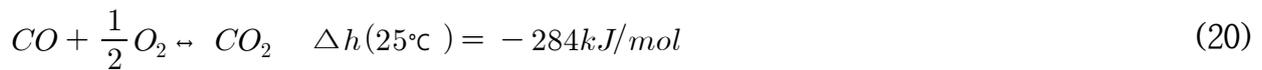
본 연구에서는 압력변동 흡착법이나 팔라듐막 분리를 이용하는 물리적 분리법이 아닌 화학적 반응을 이용한 일산화탄소를 제거방법을 적용하고자 한다.

첫 번째, 일산화탄소 제거를 위한 화학적 반응은 선택적 일산화탄소의 메탄화(Selective methanation of CO)를 이용하는 방법이다. 개질된 가스에는 일산화탄소와 이산화탄소가 모두 포함되어있기에 이 가스가 수소와 반응하면 선택적 메탄화에서는 식 (18)~(19)의 반응이 동시에 일어난다.



선택적 메탄화 시 촉매를 이용하여 일산화탄소를 제거하는 반응을 촉진하고 이산화탄소가 수소와 만나 수소를 소모하는 반응은 억제할 수 있다. 이 반응은 산소를 필요로 하지 않기 때문에 공기를 추가로 공급할 필요가 없는 장점이 있으나, 일산화탄소를 제거하기 위한 수소 소모량이 많고 반응 결과물로 지구온난화물질인 메탄을 생성하므로 개질 가스 내 일산화탄소의 분율이 적은 경우에 적당한 방법이다 [8].

두 번째는 선택적 일산화탄소의 산화(Selective oxidation of CO)이다. 일산화탄소를 공기 중의 산소와 반응시켜 이산화탄소로 전환함으로써 일산화탄소의 농도를 줄일 수 있으며, 식 (20)과 같이 나타낼 수 있다.



선택적 일산화탄소 산화 반응 시에는 식 (20) 뿐만 아니라 식 (21)과 같이 수소가 산화되어 수분이 되는 반응도 동시에 일어난다.



식 (20)은 일산화탄소의 수득률을 낮추지만, 식 (21)은 수소의 수득률을 낮추므로 촉매를 이용하여 식 (20)의 반응을 촉진시키고 식 (21)의 반응을 억제시킬 수 있다. 또한, 선택적 일산화탄소의 산화 반응은 일산화탄소를 제거하기 위해서는 산화시킬 공기를 공급해야 하기에 이 과정에서 질소가 유입되어 수소 수득률을 떨어뜨린다.

2.3.3 연료전지 셀 및 스택

2.3.3.1 셀과 스택의 출력

PEMFC의 출력은 다음 식 (22)와 같이 계산한다.

$$P_e = V_c \times I \times n = V_c \times (i \times A) \times n \quad (22)$$

여기서, P_e : Electric power [W]

V_c : Cell voltage [V]

I : Current [A]

n : The number of cell

i : Current density [A/cm^2]

A : Activated Area [cm^2]

식 (23)은 시스템에 필요한 수소의 사용량을 구하는 식이다.

$$H_2 \text{ 사용량} = \frac{In}{2F} = \frac{P_e}{2 \times V_c \times F} \quad [mol/s] \quad (23)$$

여기서, F : Faraday Constant, Electric charge per mole of electrons, 96485C
수소의 분자량은 $2.02 \times 10^{-3} kg/mol$ 이므로 이에 따라 수소의 사용량은 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 H_2 \text{ 사용량} &= \frac{2.02 \times 10^{-3} \times P_e}{2 \times V_c \times F} \\
 &= 1.05 \times 10^{-8} \times \frac{P_e}{V_c} \text{ [kg/s]}
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

식 (24)는 수소를 연료로 사용하는 연료전지에서만 사용 가능하므로 본 논문과 같이 메탄을 사용하는 경우 메탄에서 얻을 수 있는 수소의 양을 별도로 계산하는 식이 필요하다.

메탄의 수증기 개질반응은 다음 식 (25)와 같으며 개질반응으로 수소분자 3개를 생성한다.



이에 따라 최소의 메탄 유량($F_{CH_4, \min}$ [mol/s])을 구하기 위한 식은 아래와 같다 [9].

$$F_{CH_4, \min} = \frac{F_{H_2, req'd}}{3x}
 \tag{26}$$

여기서, $F_{CH_4, \min}$: Minimum feed rate required of methane [mol/s]

$F_{H_2, req'd}$: Required molar flow of hydrogen for specified fuel cell stack output [mol/s]

x : Conversion of methane [-]

보통 연료 이용률은 0.95가 사용[3]되므로 이를 대입하여 연료전지에 필요한 메탄의 최소량을 계산한다.

120kW급의 PEMFC로 시스템을 구성하고, 세부적인 사항으로 셀수는 320개, 면적은 0.16m², 전류값 560A라 정하였으며 여유값으로 수소량을 1.2배 하면 2.25g/s이다. 이를 메탄 개질 통해 수소를 얻어야 하기에 식에 따라 최소 메탄 몰유량을 계산한다. 메탄의 전환율을 0.95로 하고 필요 메탄 유량을 mol 단위에서 g 단위로 변경하기 위해 메탄의 분자량인 32.04를 곱하여 계산하면 12.53g/s 여유값으로 1.6배를 곱하면 20.04g/s가 최종 공급 메탄 유량으로 나온다. 따라서 공급 메탄량을 20g/s로 하였고 이는 0.75mol/s이다. 또한 연료전지 스택에 필요한 공기의 양을 계산하는 식은 다음 식 (27)과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{공기사용량} &= \frac{28.97 \times 10^{-3} \times P_e}{0.21 \times 4 \times V_c \times F} \quad [kg/s] & (27) \\
 &= 3.57 \times 10^{-7} \times \frac{P_e}{V_c} \\
 &= 3.57 \times 10^{-7} \times I \times n
 \end{aligned}$$

전류값(I)은 560A, 셀개수(n)은 320개이므로 공기사용량은 0.064kg/s이고 이는 230kg/h와 같다.

2.3.3.2 셀의 이론전압

식 (28)은 연료전지의 개회로 전압(OCV, Open Circuit Voltage)을 구하는 식이다. [3]

$$E = - \frac{\Delta \bar{g}_f}{zF} \quad (28)$$

여기서, E : Open circuit voltage [V]

$\Delta \bar{g}_f$: Gibbs energy of formation per mole

$$\Delta \bar{g}_f = \text{생성물질의 } \bar{g}_f - \text{반응물질의 } \bar{g}_f \quad (29)$$

$$\Delta g = \Delta h - T \cdot \Delta S \quad (30)$$

여기서, Δg : Gibbs free energy change [kJ/mol]

Δh : Enthalpy Change [kJ/mol]

T : Temperature [K]

Δs : Entropy change [kJ/mol · K]

F 는 패러데이 상수(Faraday constant)로 $F = N \cdot e = 96845C$ 을 나타낸다. z 는 연료 한 분자당 이동하는 전자의 수를 의미하므로 수소를 사용하는 연료전지의 경우 $z=2$ 이고 이를 대입하면 식 (31)로 정리된다.

$$E = - \frac{\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (31)$$

반응물질과 생성물질의 활성도에 따라 깁스에너지의 변화 정도는 달라진다. 아래와 같은 식 (32)가 있다고 가정해보자.



J 와 K 그리고 M 의 활성도는 동일하지 않다. 화학적 활성도를 a 라고 할 때 이상기체의 경우 $a = \frac{P}{P_0}$ 으로 정의한다.

여기서, P : Partial pressure or Pressure of the gas

P_0 : Standard pressure(0.1MPa)

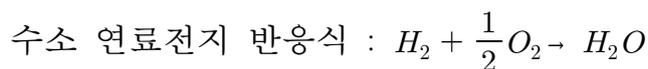
Balmer의 열역학이론에 따라 다음 식(33)과 같이 정리된다.

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (33)$$

여기서, $\Delta \bar{g}_f^0$: Gibbs free energy change per mole at standard pressure

R : Gas constant, 8.314J/(mol · K)

이를 수소를 연료로 사용하는 연료전지에서 일어나는 반응식에 대입하면 아래 식 (34)와 같이 나타낼 수 있다.



$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (34)$$

$\Delta \bar{g}_0$ 값은 아래 Table 2.5에 주어진 값이며 위의 식을 식 (31)에 대입하면 다음과 같이 정리되고 식 (35)를 네른스트 방정식(Nernst Equation)이라 부른다 [3].

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (35)$$

$$= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right)$$

Table 2.5 $\Delta \bar{g}_f^0$, maximum EMF (or reversible open circuit voltage), and efficiency limit (HHV basis) for hydrogen fuel cells [3]

From of water product	Temp [°C]	$\Delta \bar{g}_f^0$ [kJ/mol]	Max EMF [V]	Efficiency limit [%]
Liquid	25	-237.2	1.23	83
Liquid	80	-228.2	1.18	80
Gas	100	-225.2	1.17	79
Gas	200	-220.4	1.14	77
Gas	400	-210.3	1.09	74
Gas	600	-199.6	1.04	70
Gas	800	-188.6	0.98	66
Gas	1000	-177.4	0.92	62

효율은 발생된 전기에너지를 깃스 자유에너지의 변화량을 나눈 값이므로 연료 전지의 효율은 식 (36)과 같다.

$$\text{연료전지 효율} = \frac{1\text{mol의 연료에서 발생하는 전기에너지}}{-\Delta \bar{h}_f} \quad (36)$$

$\Delta \bar{h}_f$ 값은 동일한 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ 반응식이라 할지라도 수소가 연소하여 수 증기가 생성될 경우 $-241.83[\text{kJ/mol}]$ 으로 저위발열량(HHV, high heating value), 반응의 결과로 액체인 물이 생성되는 경우는 $-285.84[\text{kJ/mol}]$ 으로 고위발열량(LHV, lower heating value)의 값을 갖는다. 이는 물 당 물의 증발 엔탈피에 따라 달라지므로 효율을 나타내려는 경우에는 고위와 저위발열량 중 어느 쪽인지를 밝혀야 한다. 대부분은 좋은 효율을 위해 저위발열량을 사용한다.

연료전지로 이용 가능한 최대 전기에너지는 깃스 자유에너지의 변화량과 같다. 따라서 최대효율은 식 (37)과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{최대효율} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100 [\%] \quad (37)$$

수소 연료전지로부터 나오는 모든 에너지가 전기에너지로 변환된다면 기전력은 식 (38)과 같다.

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta \bar{h}_f}{2F} \quad (38) \\ &= 1.48\text{V} \text{ [고위발열량(HHV) 기준]} \\ &= 1.25\text{V} \text{ [저위발열량(LHV) 기준]} \end{aligned}$$

위는 100% 효율을 갖는 경우이므로 실제의 연료전지의 경우 (HHV기준) 셀의 효율식은 식 (39)와 같다.

$$\text{셀의 효율} = \frac{V_c}{1.48} \times 100 [\%] \quad (39)$$

실제 연료전지의 경우, 공급된 연료 전체가 사용되지 않기에 식 (39)에 식 (40)과 같은 연료 이용률(μ_f)을 곱한 값이 식 (41)의 연료전지 효율(η)이 된다.

$$\mu_f = \frac{\text{셀에서 반응한 연료의 질량}}{\text{셀로 공급된 연료의 질량}} \quad (40)$$

$$\eta = \mu_f \times \frac{V_c}{1.48} \times 100 [\%] \quad (41)$$

보통 연료 이용률(μ_f)은 0.95가 사용되므로 이를 적용하면 연료전지 효율은 식 (42)과 같이 정리할 수 있다.

$$\eta = 0.95 \times \frac{V_c}{1.48} \times 100 [\%] \quad (42)$$

2.3.3.3 셀의 손실전압

실제 연료전지의 출력 전압은 여러 가지 손실로 인해 네른스트 방정식으로 도출되는 이론적 전압보다 강하되어 얻어진다. 식 (43)은 손실전압을 계산한 연료전지 출력을 나타낸다.

$$V_{fc} = E_{nerst} - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc} - \Delta V_{etc} \quad (43)$$

여기서, V_{fc} : Fuel cell output power [V]

E_{nerst} : Nernst voltage [V]

ΔV_{act} : Activation overvoltage [V]

ΔV_{ohm} : Ohmic overvoltage [V]

ΔV_{conc} : Concentration overvoltage [V]

ΔV_{etc} : Etc overvoltage [V]

무손실 상태의 이론전압은 네른스트 방정식에 따라 식 (44)와 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} E_{nerst} &= \frac{-\Delta g_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

이 식을 통해 네른스트 전압 혹은 개회로 전압을 구할 수 있고, E_{nerst} 는 네른스트 전압 혹은 개회로 전압이라고도 불리므로 이후부터는 E 로 나타내도록 한다.

위 식에서 $\frac{-\Delta g^0}{2F}$ 는 1atm, 25°C 라는 표준 상태에서 보통 1.229V의 기준 전압을 갖는다. 이를 적용하여 온도에 관해 정리하면 아래 식 (45)와 같다. [3][10][11]

$$\begin{aligned} \frac{-\Delta g^0}{2F} &= 1.229 + (T_s - T_0) \left(\frac{\Delta S_0^0}{2F} \right) \\ &= 1.229 - \frac{298.15 \cdot \Delta S_0^0}{2F} + \left(\frac{\Delta S_0^0}{2F} \right) T_s \end{aligned} \quad (45)$$

이를 표준 상태 엔트로피 변화의 열역학적 값을 사용해 정리하면 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$E = 1.229 - 0.85 \times 10^{-4} (T_s - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_s \left[\ln \left(\frac{p_{H_2}}{1.01325} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{1.01325} \right) \right] \quad (46)$$

여기서, T_s : Stack temperature [K]

p_{H_2} : Hydrogen partial pressure [Pa]

p_{O_2} : Oxygen partial pressure [Pa]

$$p_{H_2} = \frac{(p_{inlet, anode} \times y_{H_2, inlet}) + (p_{outlet, anode} \times y_{H_2, outlet})}{2} \quad (47)$$

$$p_{O_2} = \frac{(p_{inlet, cathode} \times y_{O_2, inlet}) + (p_{outlet, cathode} \times y_{O_2, outlet})}{2} \quad (48)$$

여기서, y : Molar fraction [mol/mol]

셀의 재료나 구성 및 운전조건 등이 다른 경우 아래의 손실전압들의 값이 변하므로, 이로 인해 전압 강하가 일어난다.

첫 번째로 활성화 손실전압이다.

활성화 손실전압은 전극의 표면에서 반응이 늦게 일어나므로 발생하며 전자를 전달시키는 화학반응이 이루어지는 과정에서 전압 손실이 일어난다 [12].

중 저온의 연료전지에서 활성화 과전압은 가장 큰 부분을 차지하며 대부분의 경우 식 (49)와 같은 타펠(Tafel)의 식에 따라 활성화 과전압의 값을 구할 수 있다 [3][10][11].

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (49)$$

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (50)$$

$$V_{act} = v_0 + v_a(1 - e^{-10i}) \quad (51)$$

$$v_0 = 0.279 - 8.5 \times 10^{-4}(T_s - 298.15) + 4.308 \times 10^{-5} T_s \left[\ln\left(\frac{p_{ca} - p_{sat}}{1.01325}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{0.1173(p_{ca} - p_{sat})}{1.01325}\right) \right] \quad (52)$$

$$v_a = (-1.618 \times 10^{-5} T_s + 1.618 \times 10^{-2}) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right)^2 + (1.8 \times 10^{-4} T_s - 0.166) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right) + (-5.8 \times 10^{-4} T_s + 0.5736) \quad (53)$$

여기서, i_0 : Exchange current density [A/cm²]

α : Charge transfer coefficient

α 는 연료극의 경우 재료와 관계없이 보통 0.5의 값을 가지고, 공기극의 경우 대부분 $0.1 < \alpha < 0.5$ 의 값을 가진다.

전기화학반응이 느린 경우 상수 A는 커지고 반응이 빨라지면 상수 i_0 값이 커진다. i_0 는 과전압이 0(zero)에서 증가하기 시작하는 점의 전류밀도이다.

타펠의 식은 $i > i_0$ 의 범위에서만 성립한다.

두 번째는 저항 손실전압이다.

저항손실은 전극의 전기저항과 전해질의 이온 흐름에 대한 저항 때문에 발생하는 손실로 주된 저항손실은 전해질에서 발생한다.

이에 관련된 전압강하에 대한 식은 다음 식 (54)과 같다 [3][10][11].

$$\Delta V_{ohm} = i \cdot r \quad (54)$$

여기서, i : Current density [A/cm²]

r : Specific surface area resistance [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

비면적저항 r 은 다음의 식 (55)~(60)으로 구할 수 있다.

$$r = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (55)$$

$$\sigma_m = (0.005139\lambda_m - 0.00326) \exp \left[350 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (56)$$

$$\lambda_m = \begin{cases} 0.043 + 17.8a_x - 39.85a_x^2 + 36.0a_x^3, & 0 < a_x \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_x - 1) & , 1 < a_x \leq 3 \end{cases} \quad (57)$$

$$a_x = \frac{\left(\frac{p_{v,anode}}{p_{sat,anode}} \right) + \left(\frac{p_{v,cathode}}{p_{sat,cathode}} \right)}{2} \quad (58)$$

$$p_{v,anode} = \frac{(p_{inlet,anode} \times y_{H_2O,inlet}) + (p_{outlet,anode} \times y_{H_2O,outlet})}{2} \quad (59)$$

$$p_{v,cathode} = \frac{(p_{inlet,cathode} \times y_{H_2O,inlet}) + (p_{outlet,cathode} \times y_{H_2O,outlet})}{2} \quad (60)$$

여기서, t_m : Thickness of the membrane [cm]

σ_m : Membrane conductivity [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]

λ_m : Function of membrane water content [-]

a_x : Activity of gas [-]

p_v : Water partial pressure [Pa]

저항손실을 감소시키기 위해서는 가능한 전기전도도가 높은 전극을 사용하며, 적절한 재료를 선택하고 전해질의 두께를 얇게 해야 한다.

세 번째는 농도 손실전압이다.

연료전지에 공기나 수소를 공급하면 셀에서 이들이 소모되어 압력이 감소하게 된다. 이러한 셀 내의 반응으로 인한 농도손실은 높은 전류밀도에서 빠른 전압 강하의 원인이 되고, 농도손실로 인한 전압 강하를 근사화하면 다음 식 (61)과 같다 [10][11].

$$V_{con} = i \left(c_1 \frac{i}{2.2} \right)^2 \quad (61)$$

$$c_1 = \begin{cases} (7.16 \times 10^{-4} T_s - 0.622) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right) + (-1.45 \times 10^{-3} T_s + 1.68) \\ \text{for } \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right) < 2 \text{ atm} \\ (8.66 \times 10^{-5} T_s - 0.068) \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right) + (-1.6 \times 10^{-4} T_s + 0.54) \\ \text{for } \left(\frac{p_{O_2}}{0.1173} + p_{sat} \right) \geq 2 \text{ atm} \end{cases}$$

마지막으로 위의 세 가지 경우를 제외한 연료전지의 스택 내의 전류의 누수나 연료의 투과 현상 등으로 인한 기생 전류($i_{parasitic}$)로 전압손실이 발생하며, 이를 고려하여 출력 전압을 계산해야 한다. 그러나 보통 그 정도가 미미하므로 본 연구에서는 기타 손실전압은 고려하지 않았다.



2.3.3.4 스택 IV-Curve 검증

본 연구에서 사용하는 PEMFC 스택의 검증을 위해 시뮬레이션 결과로 나온 IV-Curve와 시뮬레이션과 유사한 조건의 스택을 사용한 실험값의 IV-Curve 간의 유사성을 비교하는 방법으로 스택의 신뢰도를 확인하였다.

실험값에서는 연료전지 스택에 공기가 아닌 산소를 공급하였으므로 검증을 위해서 실험값과 동일하게 산소를 공급한 경우의 시뮬레이션 계산 결과를 비교하였다. 또한, 본 연구에서 사용되는 스택에는 산소가 아닌 공기를 공급하였으므로 산소를 이용한 실험 결과와 시뮬레이션 결과에 추가하여 공기를 공급할 경우의 시뮬레이션 결과도 함께 나타내었다.

Table 2.6는 시뮬레이션에서 사용된 운전조건을 나타낸다. 이와 같은 운전조건으로 산소 이용(실험값), 산소 이용(시뮬레이션 계산값), 공기 이용(시뮬레이션 계산값) 이 세 가지의 결과를 Fig. 2.1에 나타내었다.

세 가지의 경우를 비교해본 결과, 산소 이용(실험값)과 산소 이용(시뮬레이션 계산값)이 거의 유사한 형태의 IV-Curve를 나타내었고, 공기 이용(시뮬레이션 계산값) 시에는 출력이 낮음을 알 수 있다. 이를 통하여 본 연구에서 사용된 시뮬레이션 스택의 신뢰성을 검증하였다.

Table 2.6 Stack operating condition

Parameters	Value
Number of cells	320
Active area	1600 [cm ²]
Membrane thickness	0.03 [cm]
Anode inlet pressure	253312 [Pa]
Cathode inlet pressure	253312 [Pa]
Operating temperature	353 [K]
Stoichiometric ratio of fuel	1.2
Stoichiometric ratio of oxidant	2
Anode inlet gas humidity	100 [%]
Cathode inlet gas humidity	100 [%]

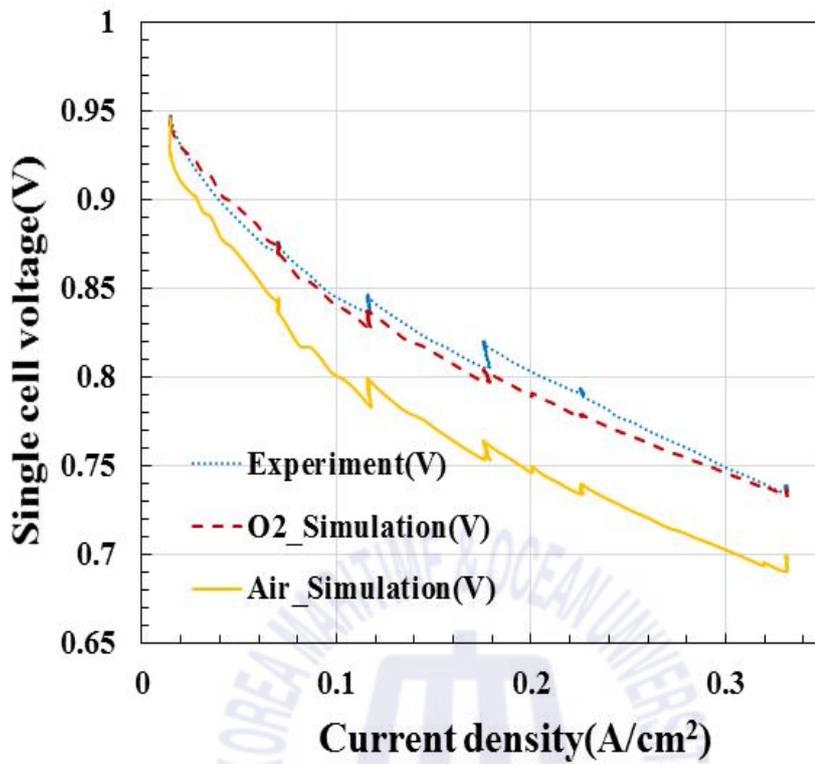


Fig. 2.1 Comparing simulation values with stacks IV-Curve

2.3.4 MBOP(Machinery Balance of Plant) 구성

2.3.4.1 펌프

펌프는 전력을 소모하여 유입된 액체를 주어진 목표지점으로 전달하거나 목표의 압력으로 승압시키는 역할을 한다.

유량은 수두에 관련된 함수이며 유량(Q)과 수두(Head)는 아래와 같이 식 (62)~(64)로 정의된다.

$$Q = f(Head) \quad (62)$$

$$Q = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (63)$$

$$Head = \frac{\Delta p}{\rho g} \quad (64)$$

여기서, \dot{m} : Total mass flow [g/s]

ρ : Density [g/m³]

Δp : Pressure loss [Pa]

g : Gravitational acceleration, 9.8m/s²

펌프는 열역학 제1 법칙에 따라 아래의 식 (65)와 같이 나타낼 수 있으며,

$$\dot{m}(h_{in} + \frac{1}{2}v_{in}^2) = \dot{m}(h_{out} + \frac{1}{2}v_{out}^2) + \dot{W} \quad (65)$$

여기서, \dot{m} : Total mass flow [g/s]

h : Specific enthalpy [J/kg]

v : Velocity [m/s]

\dot{W} : Power [W]

이 식을 다음 식 (66)과 같이 간략화할 수 있다.

$$\dot{m}(h_{out} - h_{in}) = \frac{(p_{out} - p_{in})}{\rho} \quad (66)$$

여기서, p : Pressure [Pa]

일은 식 (67)에 의해서 계산할 수 있다.

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \frac{(h_{out} - h_{in})}{\eta} = \frac{(p_{out} - p_{in})}{\eta\rho} \quad (67)$$

여기서, η : Efficiency [-]

펌프를 구동하는데 필요한 전력은 아래 식 (68)과 같이 구할 수 있다.

$$P_{mch} = \frac{\dot{m}\Delta p}{\rho\eta} \quad (68)$$

출력 엔탈피는 식 (69)과 같이 입력 엔탈피와 필요 전력을 합한 값과 같다.

$$\dot{H}_{out} = \dot{H}_{in} + P_{mch} \quad (69)$$

본 연구에서 사용된 펌프는 주어진 최대 질량 유량에 펌프 효율을 곱한 것을 질량 유량으로 하며 출력 질량 흐름을 지연시키는 특성 시간은 시간 상수와 함께 식 (70)과 같은 1차 전달 함수로 구현된다.

$$\frac{y(s)}{u(s)} = \frac{1}{\tau s + 1} \quad (70)$$

시뮬레이션에 이용되는 펌프 블록에서 u 는 질량 유량에 대한 제어 신호, y 는 자연 제어 신호, 그리고 τ 는 특성 시간을 의미한다 [12].

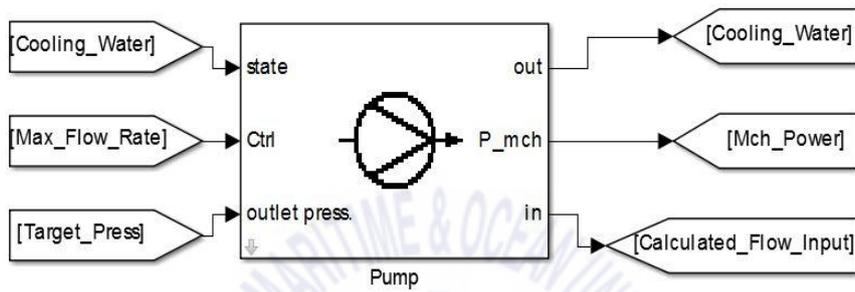


Fig. 2.2 Pump Model

2.3.4.2 연소기

연소기는 산소(O₂)와 질소(N₂)가 포함된 공기를 연료(CH₄)와 혼합하여 연소시킴으로 열을 공급하는 장치이다. 연소기에서 일어나는 화학반응은 다음 식 (71)과 같다.



본 시스템에서 사용되는 연소기는 공급되는 산소와 연소에 소모되는 산소의 비율을 1.1로 설정하였으며, 연소기에 공급되는 공기와 연료의 양은 PI-제어기로 조절되며 관련으로 Fig 3.2를 참조하도록 한다.

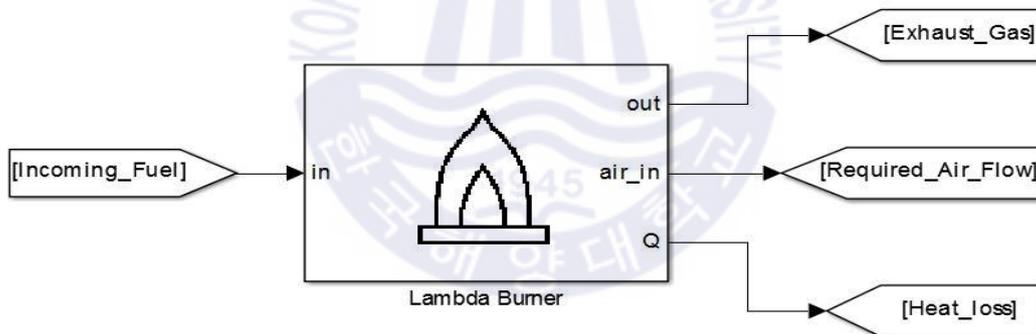


Fig. 2.3 Burner Model

2.3.4.3 열교환기

열교환기는 서로 다른 온도를 가진 유체 간의 열전달을 위한 장치를 의미한다. 본 연구에서는 계산을 위해 NTU(Number of transfer unit, 전달단위수)를 이용하여 두 유체사이에서 가능한 최대의 열전달을 계산하고 이때는 대향유동(Counter flow), 단일 통로로 가정한다.

본 연구에서 사용되는 열교환기의 유효성 ϵ 은 아래 식 (72)과 같다.

$$\epsilon \equiv \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} \quad (72)$$

여기서, \dot{Q} : Heat Flow [W]

대향유동의 경우 식 (73)와 같이 유효성 ϵ 을 정의한다.

$$\epsilon = \left(\frac{1 - \exp(-NTU(1+C))}{1+C} \right) \quad (73)$$

여기서, C : Heat capacity ratio [-]

$$NTU = \frac{UA}{\dot{C}_{\min}} \quad (74)$$

여기서, UA : Coefficient of overall heat transfer rate [W·K]

\dot{C} : Heat capacity rate [W/K]

$$C = \frac{\dot{C}_{\min}}{\dot{C}_{\max}} \quad (75)$$

여기서, $\dot{C}_{\min} = \min(\dot{m}_1 c_{p1}, \dot{m}_2 c_{p2})$

$\dot{C}_{\max} = \max(\dot{m}_1 c_{p1}, \dot{m}_2 c_{p2})$

위의 식에서

$$Q_{max} = \dot{C}_{min}(T_h - T_c) \quad (76)$$

여기서, T : Temperature [K]

주변(환경)으로의 열손실은 식 (77),(78)과 같다.

$$\dot{Q}_{env} = K_{env}A_{env}(T_{TM} - T_{env}) \quad (77)$$

$$Q_{1,env}(flow1 \rightarrow env) = K_{env}A_{env}(T_1 - T_{env}) \quad (78)$$

여기서, K : Heat transfer coefficient [W/K]

T_1 과 T_{env} 간의 온도 차에 의해서 발생할 수 있는 손실 보완을 위해 온도에 따른 엔탈피 변화량의 열량 계산은 다음 식 (79)와 같다.

$$\dot{Q}_{1,env} = sign(\dot{Q}'_{env}) \times \min(|\dot{Q}'_{1,env}|, |\dot{H}_1(T_1) - \dot{H}_1(T_{env})|) \quad (79)$$

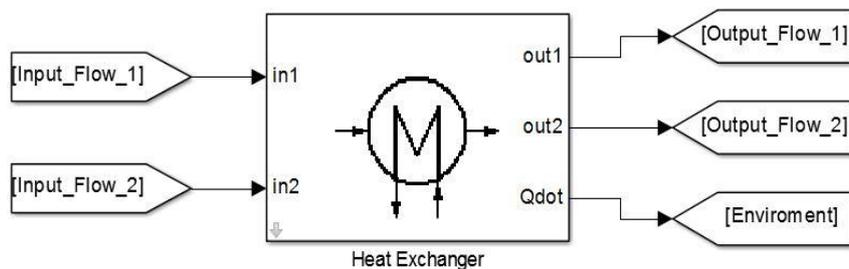


Fig. 2.4 Heat Exchanger Model

2.3.4.4 압축기

압축기는 유입되는 유체의 압력을 증가시켜 출구압력을 증가시키거나 유체를 전달하는 일을 한다.

본 논문에서는 폴리트로픽 모드로 압축기를 사용하였으며 이 경우 입출력 상태의 폴리트로픽 관계 ($p\nu^n = \text{constant}$)를 사용하여 출력의 열역학적 상태와 필요한 기계 출력을 식 (80)과 같이 결정한다.

$$P_{\max} = \frac{n(p\nu - p_1\nu_1)}{1-n} \quad (80)$$

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (81)$$

여기서 P_{mch} 는 질량 유량 당 요구 전력, p 는 압력, ν 는 비체적을 의미한다.

총 질량 유량은 최대 질량 유량과 제어 값의 곱에 의해 결정되며 제어 값이 1일 때 최대의 질량 유량값을 가진다. 입력 매체의 질량 유량은 무시된다.

$$\dot{m}_{out} = \dot{m}_{\max} \times ctrl \quad (82)$$

특성 시간은 질량 유량의 지연과 관련 있으며, 식 (83)과 같이 시간 상수를 포함한 1차 전달 함수를 사용한다.

$$\frac{y(s)}{u(s)} = \frac{1}{\tau s + 1} \quad (83)$$

시뮬레이션에 이용되는 압축기 블록에서 u 는 질량 유량에 대한 제어 신호, y

는 지연된 제어 신호, 그리고 τ 는 특성 시간을 의미한다 [12].

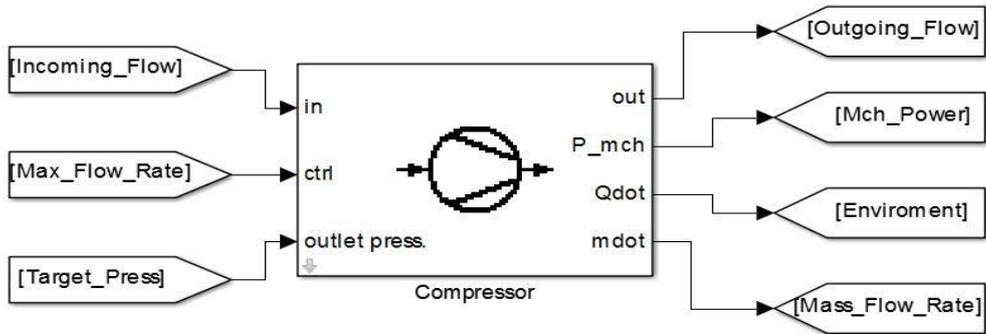
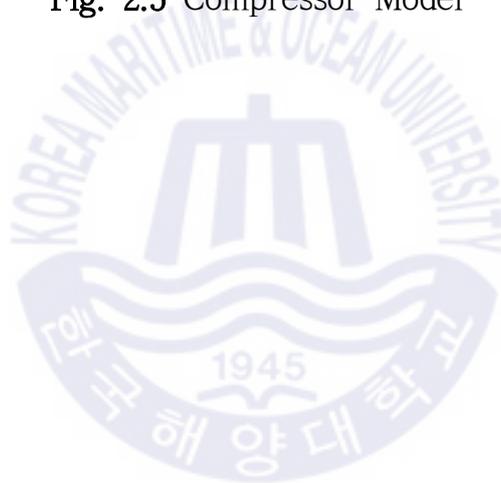


Fig. 2.5 Compressor Model



2.3.4.5 PI-제어기

본 연구에 사용된 PI-제어기는 측정값(y)과 설정값(r)의 차이 값인 오차(e)를 이용하여 설정값(r)에 근접하도록 작동값(u)를 조절한다.

PI-제어기의 보정은 비례이득(Kr)과 오차 신호의 적분 시간(Tn)을 통해 이루어지며 비례 제어는 비례이득(Kr) 값에 비례하여 현재의 오차($e=r-y$)를 처리하는 반면 적분 제어는 적분시간(Tn)에 따른 과거의 누적된 정보를 사용하여 오차를 처리하여 신호를 수정한다. Kr과 Tn은 모두 스칼라값이며 최대값은 1, 최소값은 0이다.

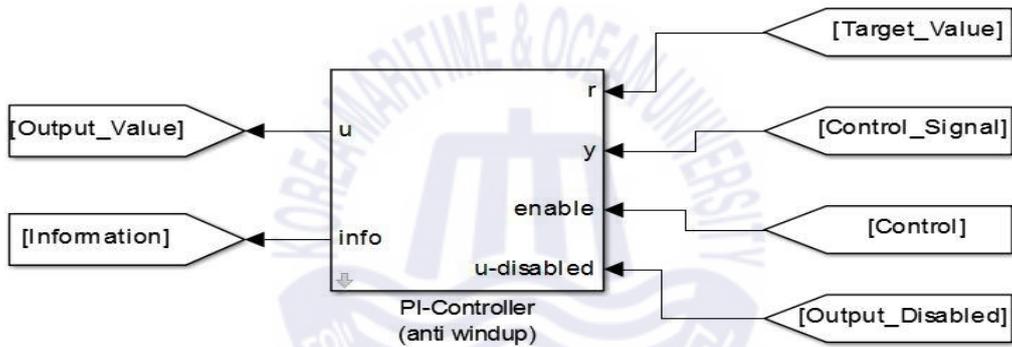


Fig. 2.6 PI-Controller Model

2.3.4.6 탱크

탱크는 유체를 보관하기 위한 용도로 사용하였고 본 시스템에서는 연료전지에 냉각수를 일정하게 공급하기 위한 용도로 사용하였다.

시뮬레이션을 위해 탱크는 완벽하게 단열이 되고 0.1MPa의 압력을 유지하는 정압탱크로 외부와의 기계적 일 교환은 없다고 가정, 유입되는 몰유량과 나가는 몰유량이 일정하다고 가정하였다.

탱크에서 공급된 물은 펌프를 통해 연료전지 스택의 냉각용으로 사용된다.

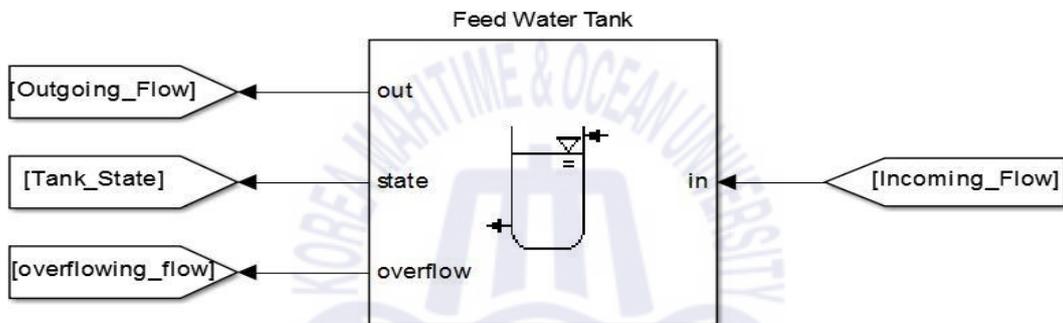


Fig. 2. Tank Model

제 3 장 메탄 개질 PEMFC 시스템 모델 분석

3.1 개질기 관련

개질반응과 전이반응은 온도나 압력과 같은 조건에 영향을 받아 개질 가스의 분율이 변화되므로, 본 연구에서는 개질기 작동온도와 공급연료 및 공기의 압력 그리고 S/C(Steam per Carbon)를 변화시켜 최적의 조건을 찾는 것을 목표로 하였다.

시뮬레이션 결과 수증기 개질에 의한 혼합가스 조성이 평형상수(K)와 깁스에너지(G)의 관계인 화학 평형식의 계산이 유사한 결과를 도출하였으며, 따라서 본 모델의 신뢰성을 검증하였다. [13]

식 (83)은 평형상수(K)와 깁스에너지(G)의 관계를 나타낸 화학 평형식이다.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (84)$$

여기서 R은 기체정수이고 T는 온도를 의미한다. 평형상수는 반응식에 따라 달라질 수 있으며 대표적인 개질반응의 평형상수(K_r)와 전이반응의 평형상수(K_s)는 다음 식 (85),(86)과 같다.

$$K_r = \frac{P_{H_2}^{(n+\frac{m}{2})} \cdot P_{CO}^n}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (85)$$

$$K_s = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (86)$$

이 식에서 P 는 해당 기체 성분의 분압을 의미한다.

본 논문에서 다루는 메탄을 식 (85),(86)에 대입하여 메탄의 개질반응과 전이반응 식을 정리한 결과는 다음 식 (87)~(92)과 같다.

1) 개질반응

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) \quad (87)$$

$$K_r = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{P_{CO_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (88)$$

$$\Delta G_r = G_{CO} + 3G_{H_2} - G_{CH_4} - G_{H_2O} \quad (89)$$

2) 전이반응

$$K_s = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (90)$$

$$K_s = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (91)$$

$$\Delta G_s = G_{CO_2} + G_{H_2} - G_{CO} - G_{H_2O} \quad (92)$$



3.1.1 개질기 출구온도 및 연료 압력에 따른 성능평가

개질기에서는 개질반응인 식 (14)와 전이반응인 식 (15)의 두 가지 반응이 동시에 일어난다. 흡열반응인 개질반응과 발열반응인 전이반응이 동시에 개질기에서 일어나지만 동일 온도에서 개질반응의 엔탈피 변화량이 더 크기에 전체적인 반응은 흡열반응이다. 따라서 흡열반응을 위한 열원 공급을 목적으로 연소기를 이용한다. 개질기에서 수증기와 반응한 메탄은 일산화탄소와 수소로 개질되고, 개질반응 생성물로 만들어진 일산화탄소는 수증기와 반응하여 이산화탄소와 수소가 된다.

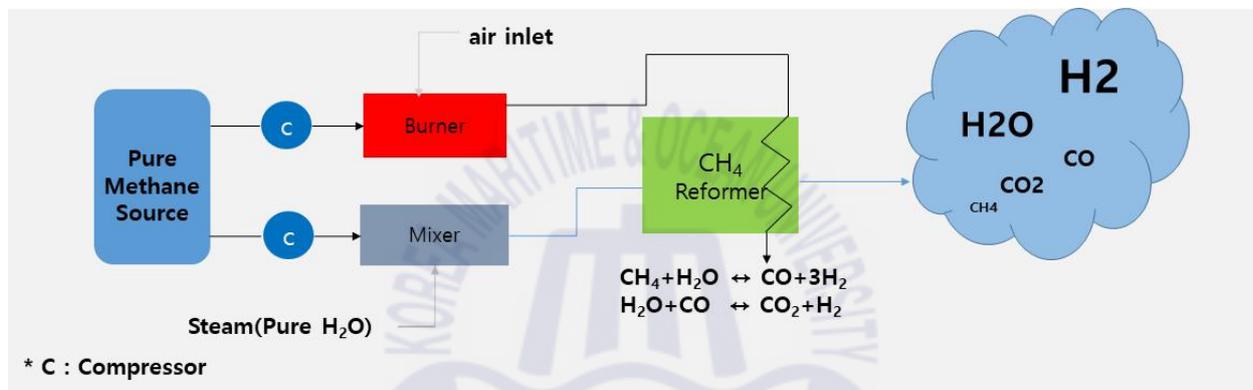


Fig. 3.1 Schematic of methane reforming system

Fig. 3.1은 본 연구에서 설계한 개질 시스템의 개략도를 나타내며 Fig. 3.2는 이를 Matlab Simulink를 이용하여 개질 시스템으로 구성한 모습이다.

Fig. 3.3~3.5는 메탄(0.75mol/s, 293K)과 수증기(593K)의 비율(S/C)을 3.0으로 고정한 상태에서 개질기의 출구 온도를 800K~1000K의 범위에서 50K씩 상승시키며 시뮬레이션하고, 공급 연료와 수증기의 압력을 동일하게 1atm부터 5atm까지 증가시키며 계산한 결과를 각각 몰유량과 몰분율로 나타낸 그래프다. Fig. 3.3~3.4는 결과를 몰유량으로 나타내었고 Fig. 3.5는 결과를 몰분율로 나타내었다. 이들 그래프를 통하여 온도가 높아질수록 출구 유량과 수소와 일산화탄소의 유량은 점점 증가하나 이산화탄소의 유량은 점차적으로 감소하는 것을 확인하였으며, 또한 수소의 유량은 온도가 높아질수록 계속 증가하는 것이 아니라

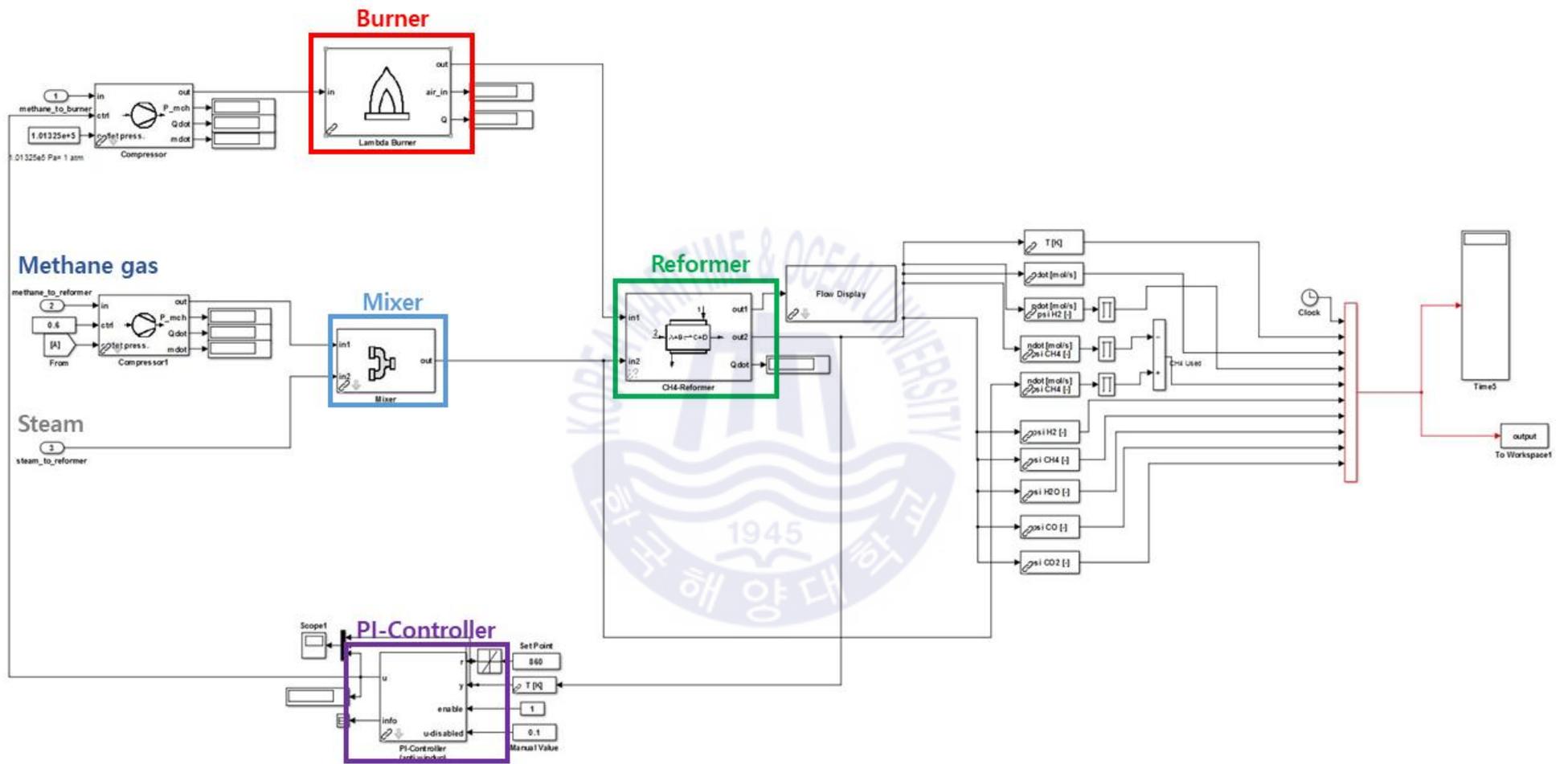


Fig. 3.2 The model of reforming system by using Matlab Simulink

860K를 기점으로 이전까지는 온도가 올라갈수록 수소생성량이 많아지다가 이후로는 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 일정 온도 이상에서 수소의 생성률이 감소하는 것은 전이반응이 억제되어 일산화탄소가 늘어나는 방향으로 반응이 일어나기 때문이다. 또한 Fig. 3.3~3.5에서 확인되는 바와 같이 르 샤틀리에 원리(Le Chatelier's principle)에 따라 전체적인 계의 압력이 증가할 경우 압력이 감소하는 방향으로 진행되기 때문에 공급연료와 수증기의 압력이 증가할수록 출구 개질 가스의 전체적인 생성량은 감소한다. 따라서 1atm부터 5atm까지 공급 연료와 공급 수증기의 압력이 높아질수록 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 생성량 모두가 감소한다.



Table 3.1 Variables of Fig. 3.3, 3.4, 3.5

Pressure [atm]	1	2	3	4	5
Outlet Temperature [K]	800	850	900	950	1000

S/C=3.0으로 일정

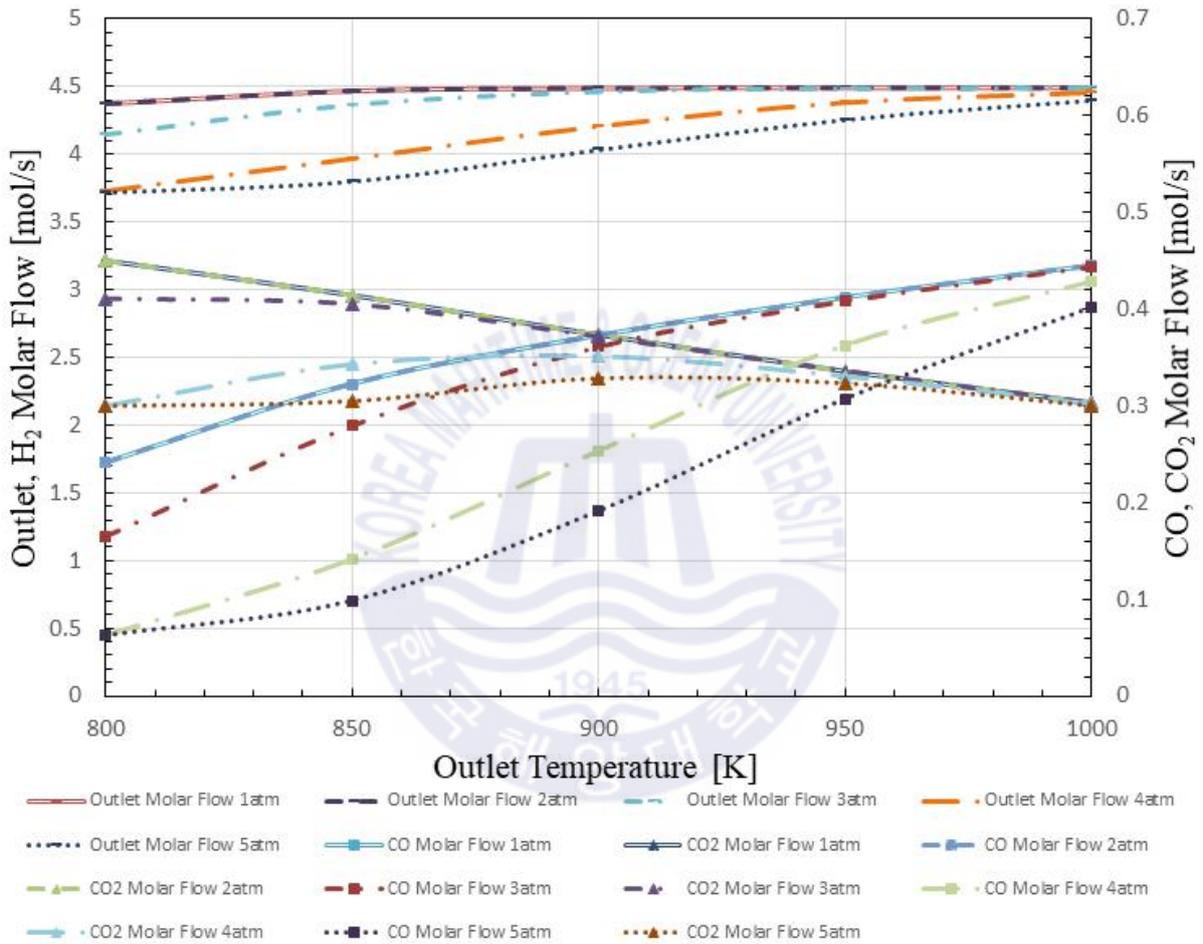


Fig. 3.3 The graph of molar flow for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value (1)

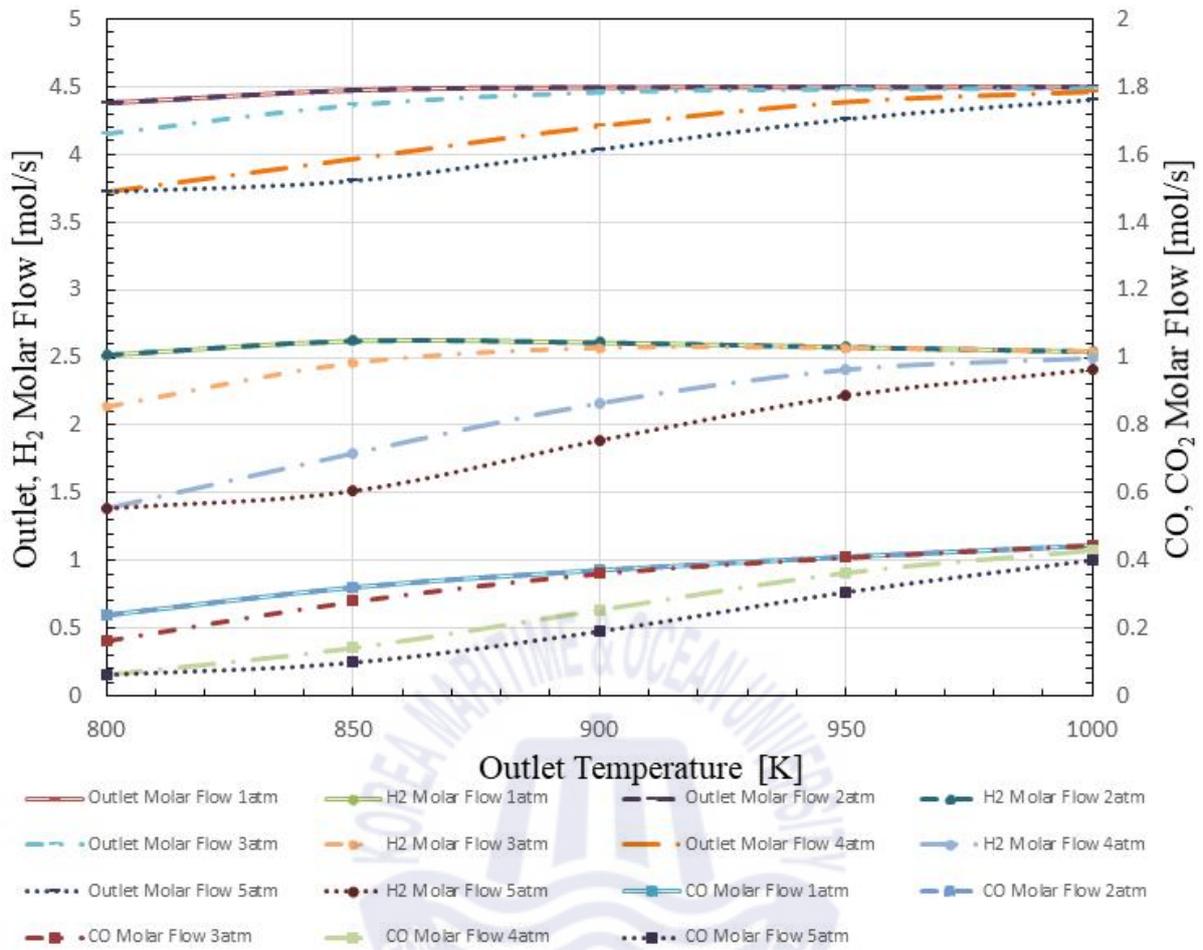


Fig. 3.4 The graph of molar flow for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value (2)

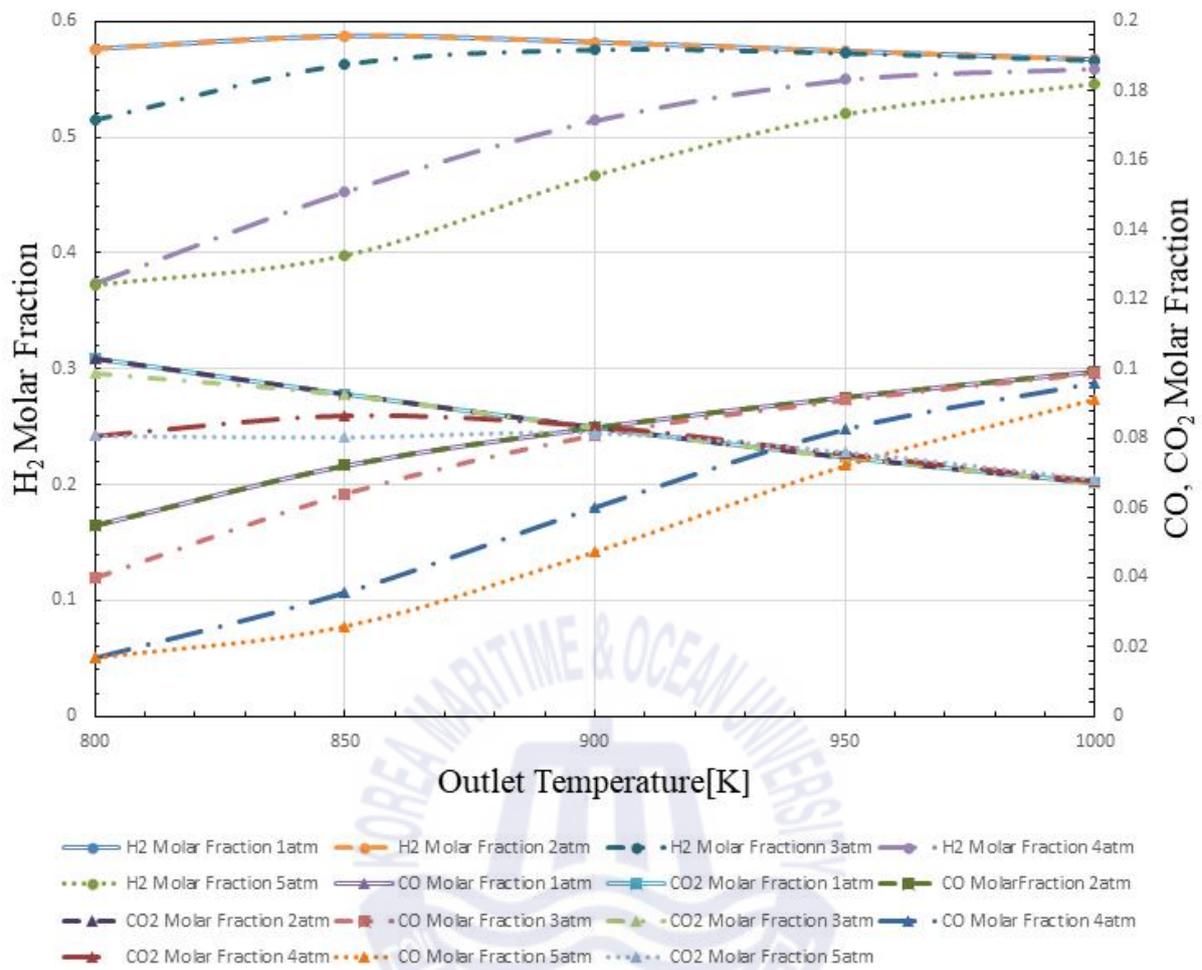


Fig. 3.5 The graph of molar fraction for reformer according to change of outlet side temperature and supply fuel pressure value

3.1.2 S/C 조절 및 연료 압력에 따른 성능평가

Fig. 3.6~3.7는 개질기의 출구온도를 1000K으로 고정한 상태에서 공급연료와 수증기의 압력 동일하게 1atm부터 5atm까지 증가시키며, 메탄(0.75mol/s, 293K)과 수증기(593K)의 비율(S/C)의 비율을 2.0부터 4.0까지 0.5씩 증가시키며 계산한 결과에 따른 그래프이다. Fig. 3.6은 일정한 출구온도에서 S/C 변화에 따른 결과를 몰유량으로 보여주고 있으며, 연료와 수증기의 압력을 1atm부터 5atm까지 압력을 변화시킨 경우도 포함하여 나타낸다. Fig. 3.7은 공급 연료와 수증기의 압력이 1atm인 경우만을 몰유량의 결과로 나타낸다. 이들 그래프에서는 S/C가 커질수록 수소의 생성량이 증가하는 결과를 보이는데 이는 르 샤틀리에 원리(Le Chatelier's principle)에 따라 수증기를 과도하게 공급할 경우 H_2 가 생성되는 방향으로 화학반응의 평형이 이동되므로 H_2 수득률이 증가되기 때문이다. 환원하자면, S/C를 증가시키는 경우 전체적인 계의 수분이 증가하므로 이를 감소하기 위한 방향으로 반응이 일어나 S/C를 높일수록 수소와 일산화탄소는 증가하고 이산화탄소는 감소하는 결과를 얻을 수 있다. 그러나 수증기를 너무 과하게 공급하는 경우 물의 기화잠열에 열량을 소모하게 되어 효율이 저하되고 반대로 너무 낮은 경우에는 촉매 표면에서 탄소가 석출(Coking)되는 현상이 발생하므로 적절한 S/C를 유지할 필요가 있다 [2].

일반적으로 탄화수소의 연료 개질 시 탄소의 석출현상을 방지하기 위해 S/C=2를 초과하는 비율로 개질이 수행되지만 자열개질이나 수증기 개질과 같이 산소를 공급하지 않는 탄화수소에서는 S/C=3.0 정도를 적당량으로 사용한다. 이보다 과도한 증기를 공급할 경우 시스템 전체의 효율이 떨어진다고 [8][13][14].

또한 Fig. 3.6과 같이 출구온도를 일정하게 유지한 상태에서 S/C를 2.0부터 4.0까지 증가시키며 계산할 경우 공급연료와 수증기의 압력이 증가할수록 출구 개질 가스의 전체적인 생성량이 감소하는 경향을 보인다. 이는 르 샤틀리에 원리(Le Chatelier's principle)에 따라 전체적인 계의 압력이 증가할 경우 압력이 감소하는 방향으로 진행되기 때문이다. 따라서 공급 연료와 공급 수증기의 압력이 높아질수록 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 생성량이 감소하여 출구유량이 감소하게 된다.

Table 3.2 Variables of Fig. 3.6, 3.7

Pressure [atm]	1	2	3	4	5
S/C	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

개질기 출구온도는 1000K로 일정

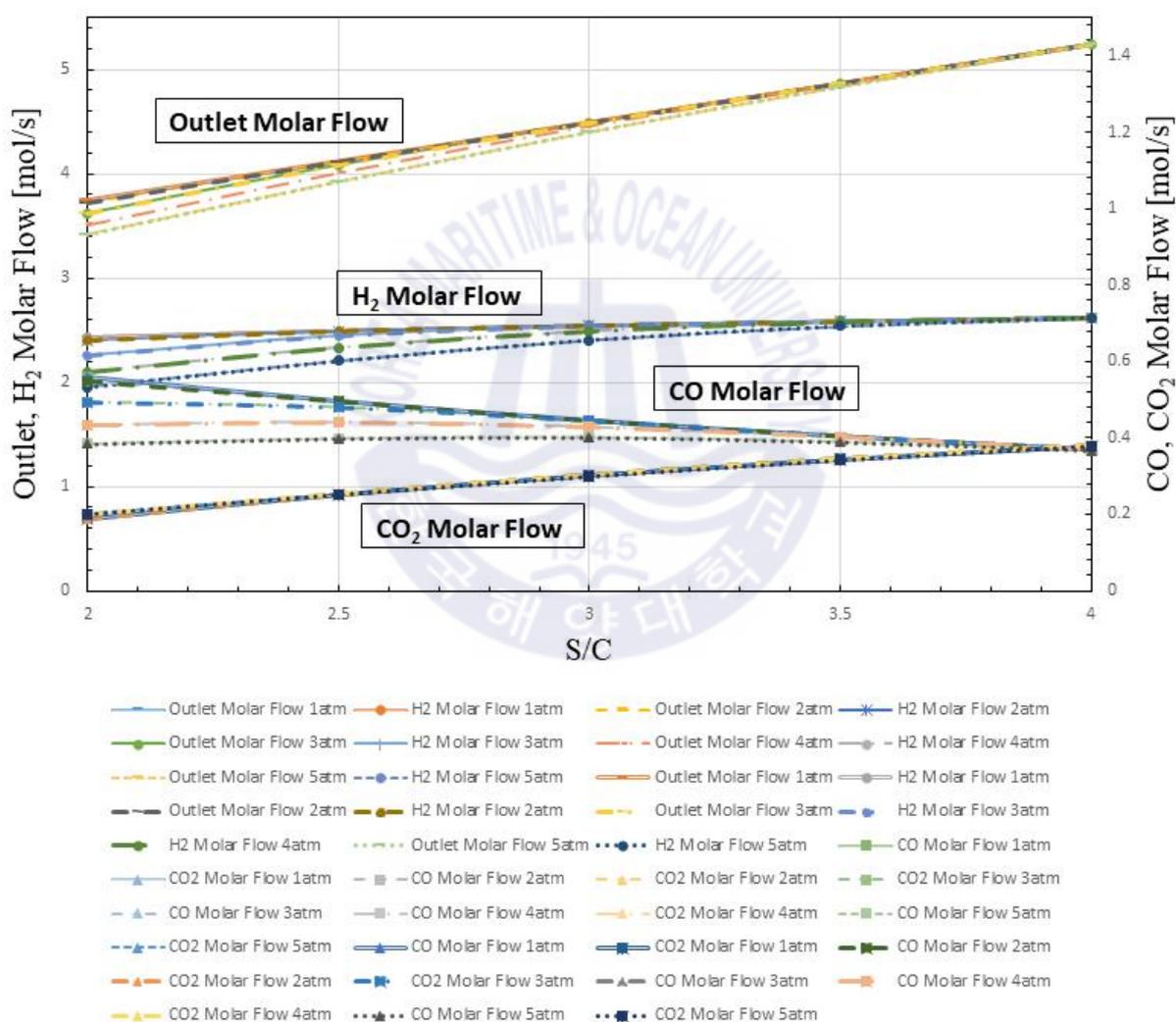


Fig. 3.6 The graph of molar flow for reformer according to change of S/C and supply fuel pressure value

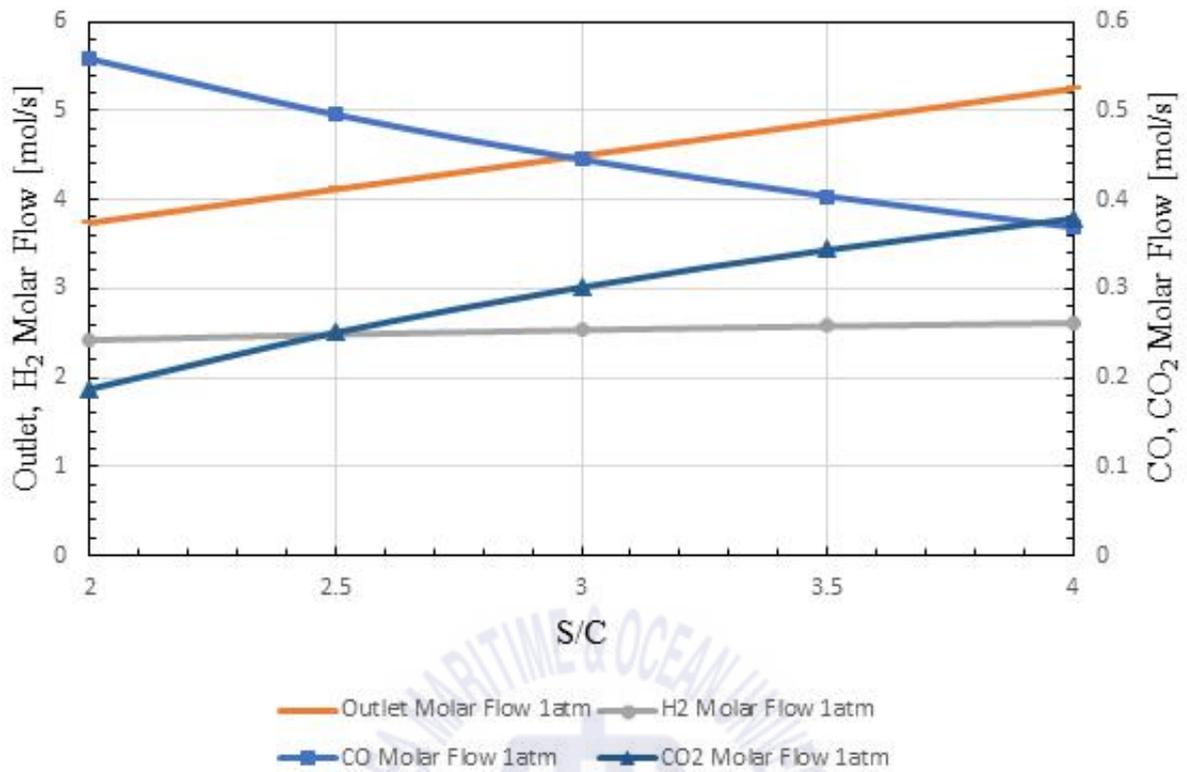


Fig. 3.7 The graph of molar flow for reformer according to change of S/C value

3.2 개질 가스 후처리 과정에 따른 결과 비교분석

Fig. 3.8은 0.75mol/s, 273K, 1atm의 순수한 메탄을 2.25mol/s, 523K, 1atm의 수증기와 S/C=3.0으로 혼합하여 개질기를 통과시키는 경우의 개략도를 나타내며, 그 결과는 Table 3.3과 같다.

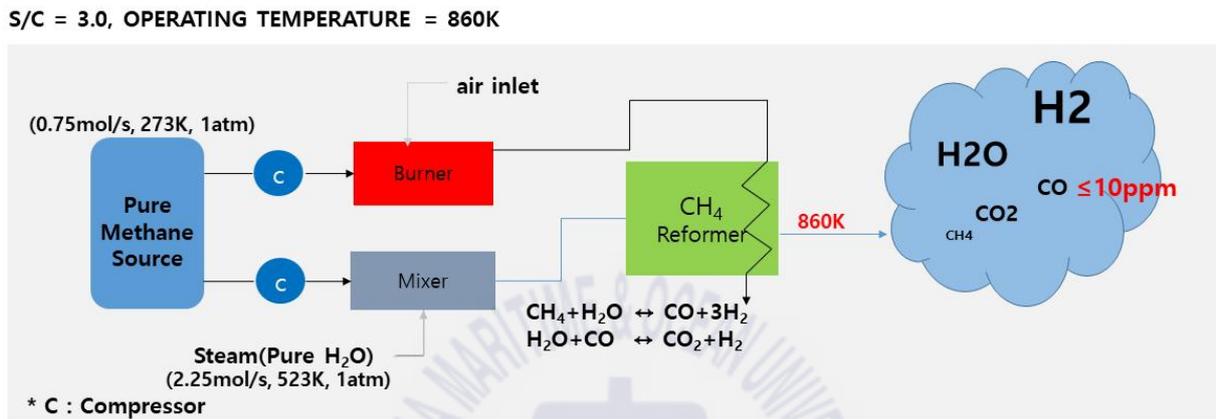


Fig. 3.8 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Basic)

Table 3.3 Result Data for reformer outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Used Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
860.30	4.48	2.62416	0.73959	0.33418	0.58612	0.00188	0.24681	0.07464	0.09055

Fig. 3.8과 같은 메탄 개질 시스템을 PEMFC용으로 사용하기 위해서는 일산화탄소의 농도가 10ppm이하를 만족해야 한다. 그러나 Table 3.3과 같이 일산화탄소의 몰분율은 대략 0.075정도로 10ppm인 몰분율이 0.00001보다 작아야 한다는 기준을 만족시키지 못한다. 따라서 기준을 만족시키기 위한 추가적인 일산화탄소 제거 과정이 필요함에 따라 본 연구에서는 WGS Reactor, PROX Reactor, Methanation Reactor 세 가지의 반응기를 조합한 다섯 가지의 경우를 적용하였으며, PEMFC용 개질 가스 후처리 시스템으로 가장 적합한 방식을 찾아보았다.

3.2.1 Water Gas Shift Reactor 단독 적용

Fig.3.9는 개질 가스 후처리기로 WGS만을 적용한 시스템의 개략도이며, 이를 Case 1이라 지칭 한다. Fig. 3.10은 Fig. 3.9의 시스템을 Matlab Simulink로 구성한 모습이다.

앞서 설명했다시피 WGS는 LTS와 HTS가 존재한다 [4][6][7]. LTS를 이용하여 낮은 온도에서 수소의 수득률을 높이고 HTS를 이용하여 높은 온도에서는 반응의 속도를 증가시키는데 본 연구에서는 편의상 WGS로 통합하여 사용하였다. 보통 LTS의 경우 구리가 포함된 촉매를 사용하며 작동온도는 150°C~250°C, HTS의 경우 철-크롬 촉매를 사용하고 작동온도는 400°C~500°C이다.

본 연구에서는 WGS의 효과로써 수소의 수득률을 증가시키고 일산화탄소의 수득률은 감소시키는 것이 목적이므로 LTS의 온도 범위 내에서 WGS 출구 온도를 설정한 통합 WGS를 사용하여 시뮬레이션하였다. Table 3.4는 Fig.9의 개략도와 같이 시스템을 구성하여 WGS의 출구 측의 온도에 따른 결과를 나타낸 표이며 이를 Fig. 3.11, 3.12에서 그래프로 나타내었다. Fig. 3.11은 결과를 몰유량으로 Fig. 3.12는 결과를 몰분율로 나타내었다. 온도를 420K에서 580K까지 20K씩 증가시켜가며 시뮬레이션한 결과 WGS 반응은 높은 온도에서는 평형이 반응물 방향으로 기울어져 일산화탄소와 수분이 증가하나 수소의 수득률은 줄어들기 때문에 온도가 낮을수록 수소유량과 분율이 높아지며 일산화탄소의 유량과 분율은 감소한다. 르 샤틀리에 법칙에 따라 시스템의 압력이 증가하면 그 압력을 감소시키는 방향으로 반응이 일어나므로 공급 연료와 수증기의 압력을 증가시킬수록 수소생성량은 줄어든다. 따라서 공급 연료와 수증기의 압력이 낮을수록 출구유량과 수소유량이 높아지게 된다. 그러나 PEMFC용으로 사용하기 위해서는 일산화탄소의 몰분율이 0.00001을 초과해서는 아니 되므로 Table 3.4에 정리된 일산화탄소 몰농도 결과에 따라 WGS만으로는 PEMFC용으로 적당하지 않음을 확인하였다.

Table 3.4 Result Data for WGS Reactor outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
440.11	4.48	2.95473	0.00841	0.00548	0.65954	0.00188	0.17339	0.00122	0.16397
460.04	4.48	2.95148	0.00841	0.00873	0.65882	0.00188	0.17412	0.00195	0.16324
480.16	4.48	2.94686	0.00841	0.01335	0.65778	0.00188	0.17515	0.00298	0.16221
499.91	4.48	2.94075	0.00841	0.01945	0.65642	0.00188	0.17651	0.00434	0.16085
519.95	4.48	2.93276	0.00841	0.02745	0.65464	0.00188	0.17830	0.00613	0.15906
530.16	4.48	2.92794	0.00841	0.03227	0.65356	0.00188	0.17937	0.00720	0.15799

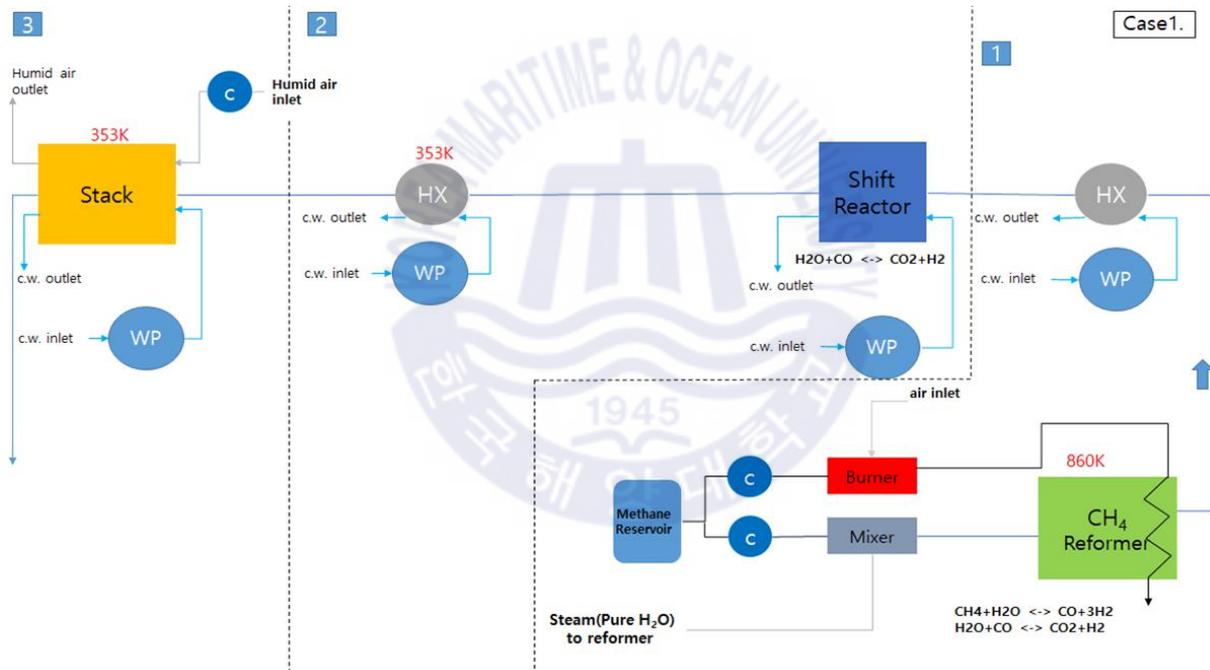


Fig. 3.9 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 1)

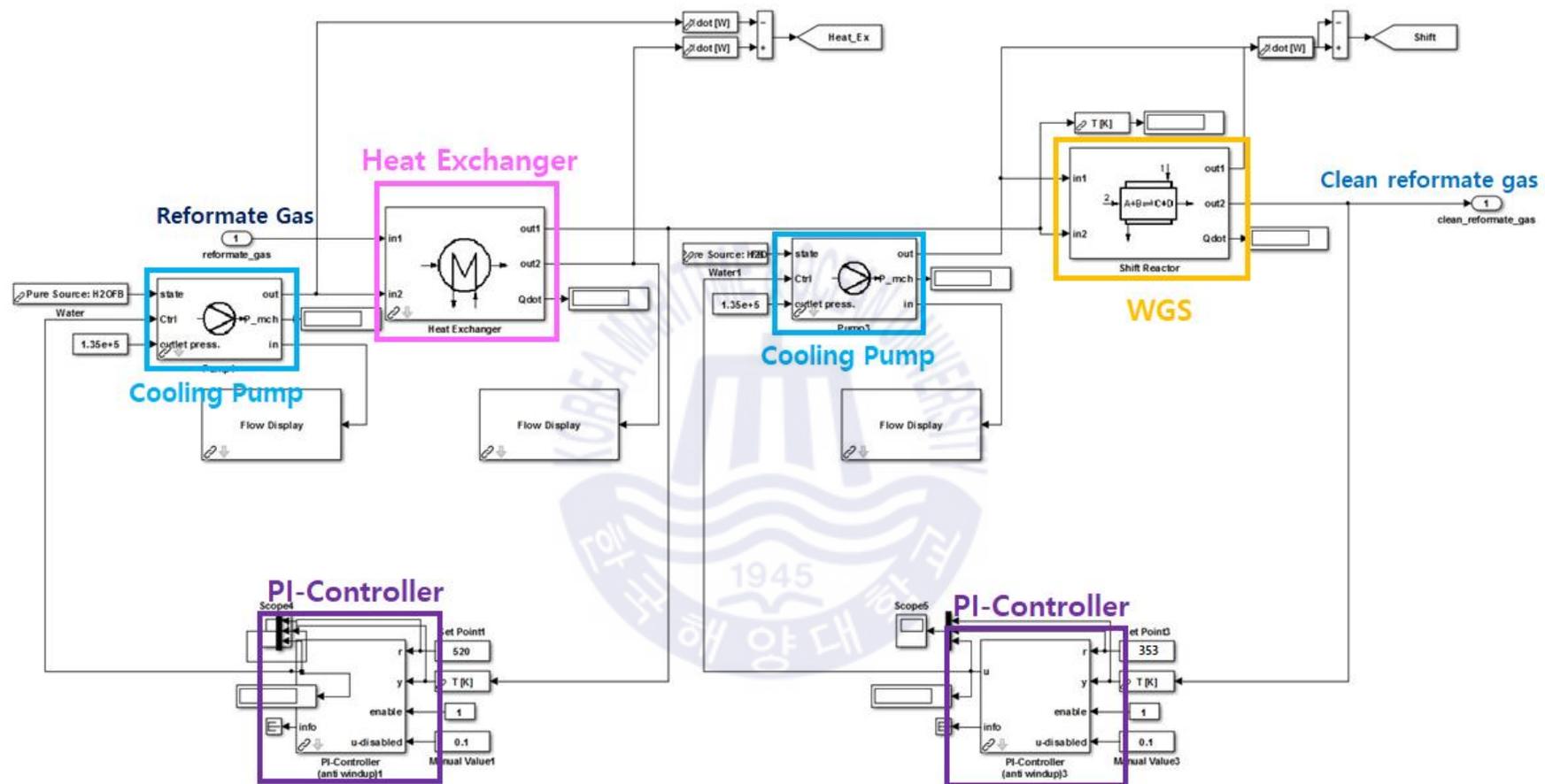


Fig. 3.10 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 1)

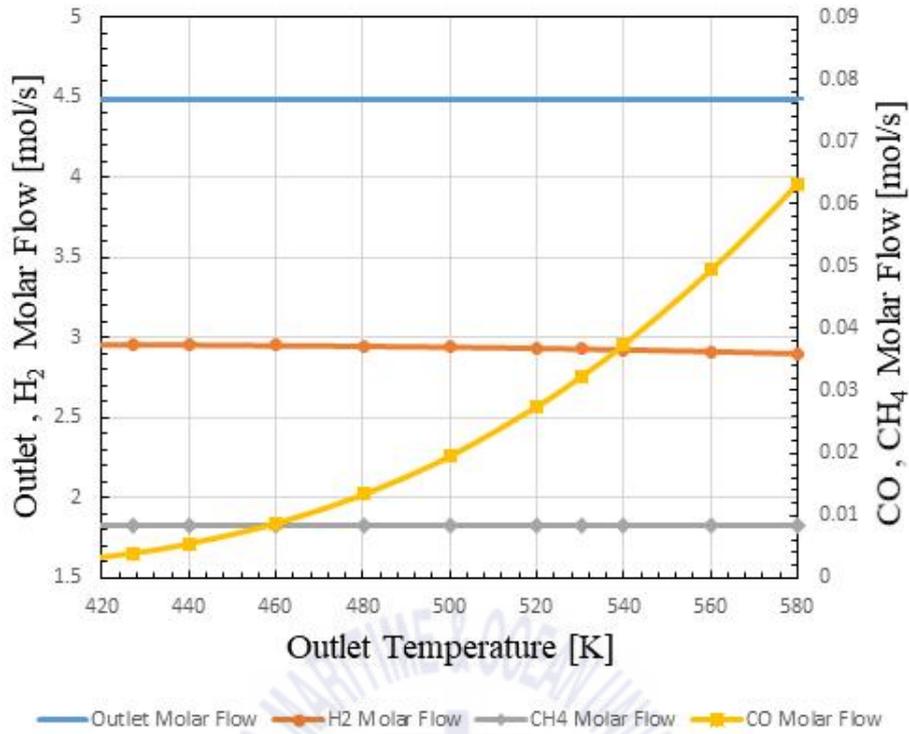


Fig. 3.11 The graph of molar flow of outlet side (Case 1)

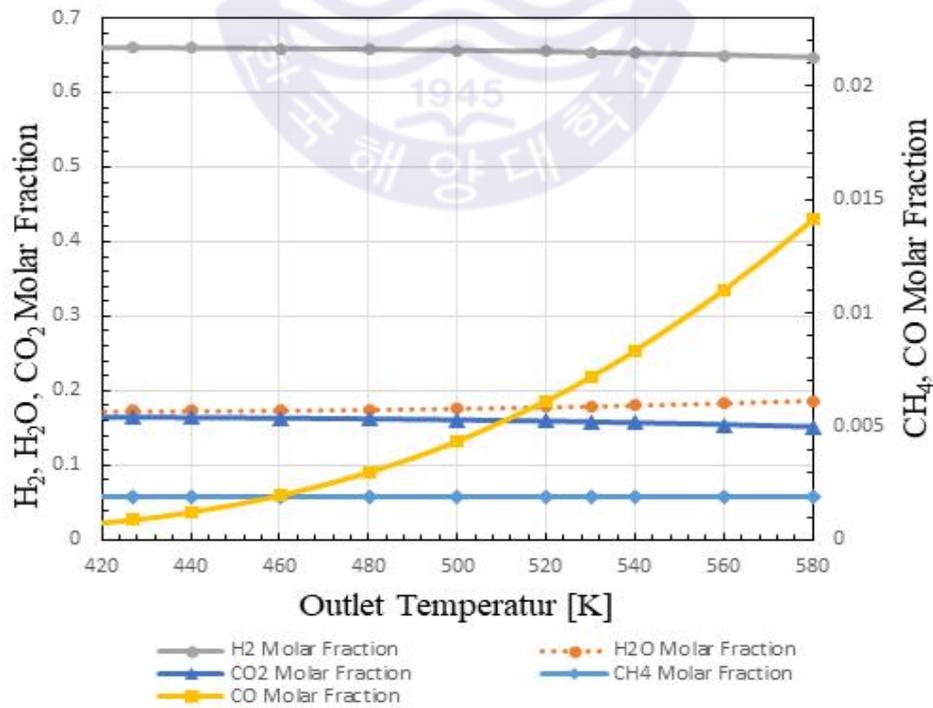


Fig. 3.12 The graph of molar fraction of outlet side (Case 1)

3.2.2 PROX(Preferential Oxidation) reactor 단독 적용

두 번째는 선택적 산화 촉매(Selective Oxidation)를 통해 일산화탄소를 제거하는 반응기로 PROX를 적용한 경우이다. Fig. 3.13은 가스 후처리 시스템으로 PROX를 적용한 시스템의 개략도를 나타내며, Fig. 3.14는 이를 Matlab Simulink를 이용하여 개질 시스템으로 구성한 모습이다.

PROX는 공기 중의 산소와 일산화탄소를 반응시켜 이산화탄소화하여 가스 내 일산화탄소의 농도를 줄일 수 있다. 그러나 PROX에서는 일산화탄소를 산화하는 반응뿐 아니라 동시에 수소도 산화된다. 게다가 산화반응을 위한 공기 공급으로 공기 중의 질소가 가스 내부에 포함되어 전체적인 수소 수득률을 떨어뜨린다.

PROX에서는 아래 식 (93),(94)의 두 가지 화학반응이 일어난다.



위 반응은 선택도(Selectivity)와 효율(Efficiency)에 영향을 받는데 선택도는 일산화탄소 제거를 위해 필요한 전체 산소의 소모량의 정도에 영향을, 효율은 일산화탄소가 산화되어 전환되는 정도에 영향을 미친다.

이 과정에서 수소도 산화되는데 그 정도는 다음 식 (95)에 따라 결정된다.

$$\eta(1 - S) \quad (95)$$

여기서, S : Selectivity

η : Efficiency

이들의 값은 촉매나 PROX의 성능에 따라 달라질 수 있고 온도에 영향을 받는다. 본 시스템에서는 Look-up Table을 이용하여 온도에 따라 선택도와 효율의 변화를 반영하였으며 관련 표는 Table. 3.5~3.7과 같다.

Table 3.5는 PROX 입구 온도에 따른 효율 값과 이로 인한 일산화탄소 몰분율의 변화량을 나타낸 표이다. 온도가 높아질수록 PROX의 효율이 높아지기 때문에 PROX 출구 측의 일산화탄소 몰분율은 감소한다.

Table 3.5 Efficiency

Inlet Temp. [K]	Value	After Reformer CO Fraction	After PROX CO Fraction
323	0	0.074642219	0.063159
393	0.1		0.057105
403	0.5		0.054042
413	0.5		0.032221
423	0.9		0.006519
433	0.95		0.003263

Table 3.6은 온도에 따른 선택도의 변화를 나타낸다. 앞서 언급하다시피 선택도는 일산화탄소 제거를 위해 필요한 전체 산소의 소모량 정도에 영향을 주기 때문에 선택도의 값이 작아질수록 산소 소모율은 증가한다. S=1일 경우, 수소의 산화는 이루어지지 않는다. 따라서 양호한 출력을 위하여 수소의 소모율을 최소한으로 하려면 선택도의 값을 최대한 1에 가깝도록 유지해야 한다.

Table 3.6 Selectivity

Inlet Temp. [K]	Value	After Reformer H ₂ Fraction	After PROX H ₂ Fraction	After Reformer O ₂ Fraction	After PROX O ₂ Fraction	After Reformer CO Fraction	After PROX CO Fraction
323	0.9	0.5861222	0.511425	0.0321567	0.0019884	0.0746422	0.0032591
393	0.8		0.511114		0.0017801		0.0032598
403	0.75		0.510959		0.0016759		0.0032601
413	0.6		0.510492		0.0013631		0.0032611
423	0.45		0.510025		0.0010501		0.0032622
433	0.4		0.509870		0.0009457		0.0032625

* Efficiency value=0.95

Table 3.7은 PROX의 입구온도가 변화할 때, 식 (95)에 따라 수소의 몰분율이 어떻게 변화되는지를 보여주며 수소의 몰분율은 선택도와 효율에 따라 달라진다. PROX의 입구온도가 높아질수록 선택도의 값은 작아지고 효율의 값은 높아진다.

Table 3.7 Fraction of hydrogen according to η (1-S)

Inlet Temp. [K]	Selectivity Value	Efficiency Value	After Reformer H ₂ Fraction	After PROX H ₂ Fraction
323	0.9	0	0.586122238	0.49638
393	0.8	0.1		0.49707
403	0.75	0.5		0.497182
413	0.6	0.5		0.499353
423	0.45	0.9		0.508082
433	0.4	0.95		0.50987

Table 3.8은 Table 3.7과 같은 선택도와 효율 값을 적용한 PROX 입구 온도에 따른 출구 측 가스 유량 및 분포의 계산 결과이다.

Fig. 3.15, 3.16은 Table 3.7의 데이터를 그래프로 나타내었으며 Fig. 3.15는 몰유량으로 나타낸 결과를, Fig. 3.16은 몰분율로 나타낸 결과를 보여준다.

효율의 값에 따라 PROX를 통과한 일산화탄소의 몰유량과 몰분율이 달라지며 온도가 높아질수록 효율이 상승하지만 433K 이상에서는 일정한 효율 값을 가지게 된다. 이상적인 효율을 가진 PROX를 가정하여 효율을 99.9%라 하면 일산화탄소의 분율은 0.002까지 떨어뜨릴 수 있으나 10ppm을 만족시키지 못한다.

또한 PROX를 사용하는 경우, 일산화탄소가 산화되는 반응과 수소가 산화되는 반응이 동시에 일어나고 이들을 산화시키기 위한 공기가 추가로 공급되므로 수소의 몰분율은 WGS만을 단독으로 사용하는 Case1에 비교하여 더 작다. 일산화탄소의 몰분율은 입구온도 350K부터 390K까지 가파르게 감소하나 0.00001을 초과하므로 개질 가스를 PROX만으로 후처리한 가스는 PEMFC용으로 부적합하였다.

본 계산에서 사용한 PROX는 통상적인 정도의 효율과 선택도를 기준으로 하

였으며 입구온도나 자체 성능에 따라 효율과 선택도가 변하기에 이에 따라 일산화탄소의 산화 정도와 수소 산화 정도가 달라질 수 있다.

Table 3.8 Result Data for PROX Reactor outlet side

Inlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
349.94	6.08	2.61244	0.00841	0.30017	0.42994	0.00138	0.18417	0.04940	0.07239
359.97	6.07	2.60116	0.00841	0.28240	0.42911	0.00139	0.18648	0.04659	0.07550
370.04	5.97	2.52427	0.00841	0.16867	0.42308	0.00141	0.20234	0.02827	0.09577
380.00	5.86	2.44148	0.00841	0.04015	0.41658	0.00143	0.22012	0.00685	0.11942
390.15	5.89	2.42035	0.00841	0.01789	0.41451	0.00144	0.22455	0.00306	0.12368
400.31	5.84	2.41905	0.00841	0.01672	0.41437	0.00144	0.22482	0.00286	0.12390
409.96	5.84	2.41905	0.00841	0.01672	0.41437	0.00144	0.22482	0.00286	0.12390
419.95	5.84	2.41905	0.00841	0.01672	0.41437	0.00144	0.22482	0.00286	0.12390

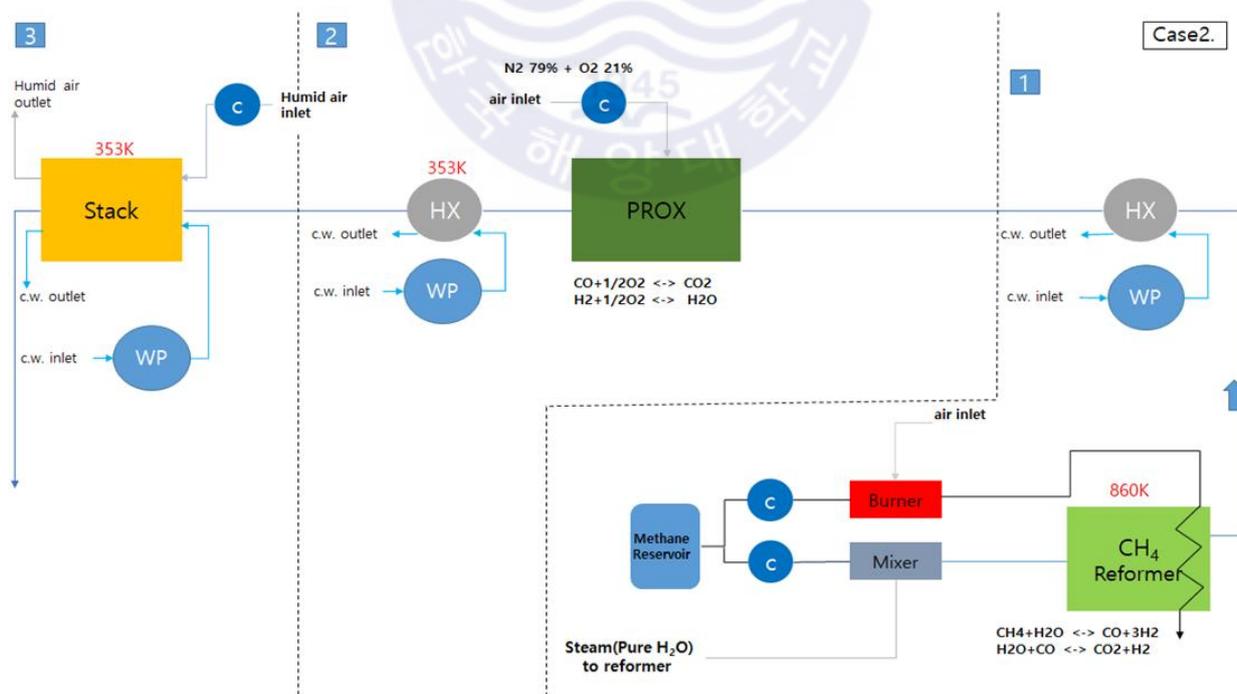


Fig. 3.13 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 2)

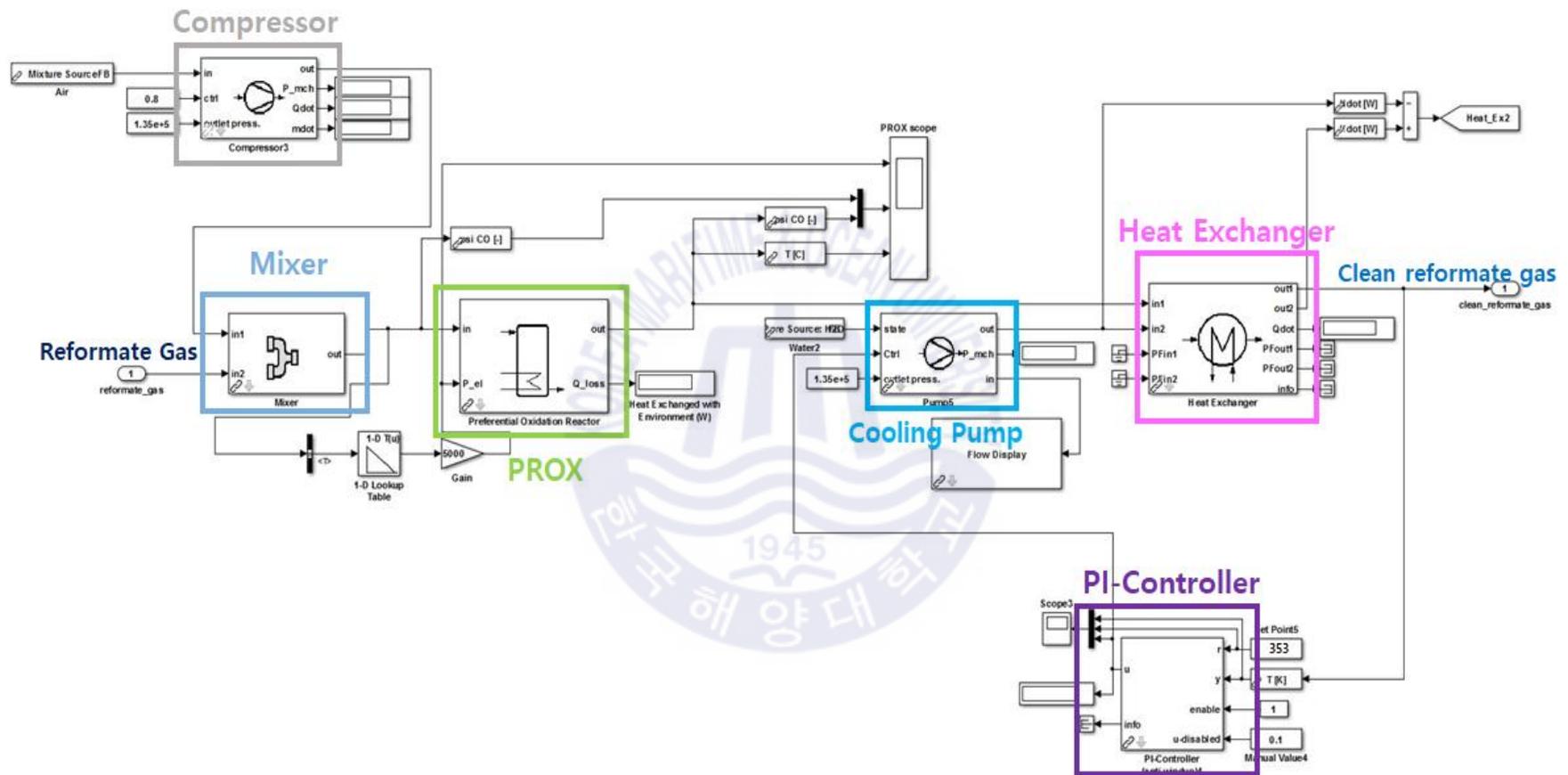


Fig. 3.14 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 2)

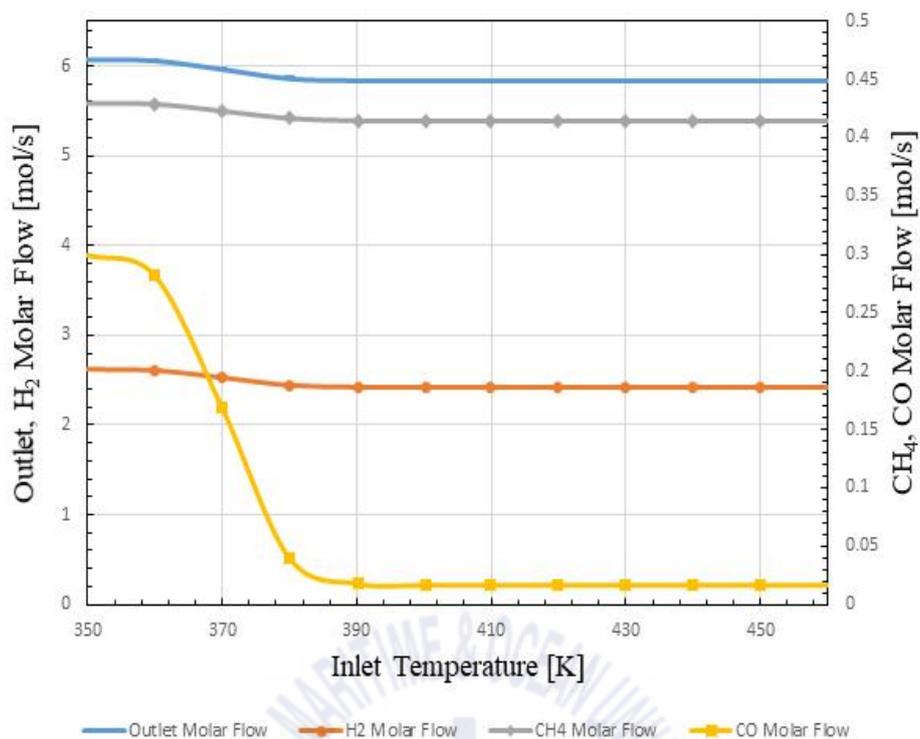


Fig. 3.15 The graph of molar flow of outlet side (Case 2)

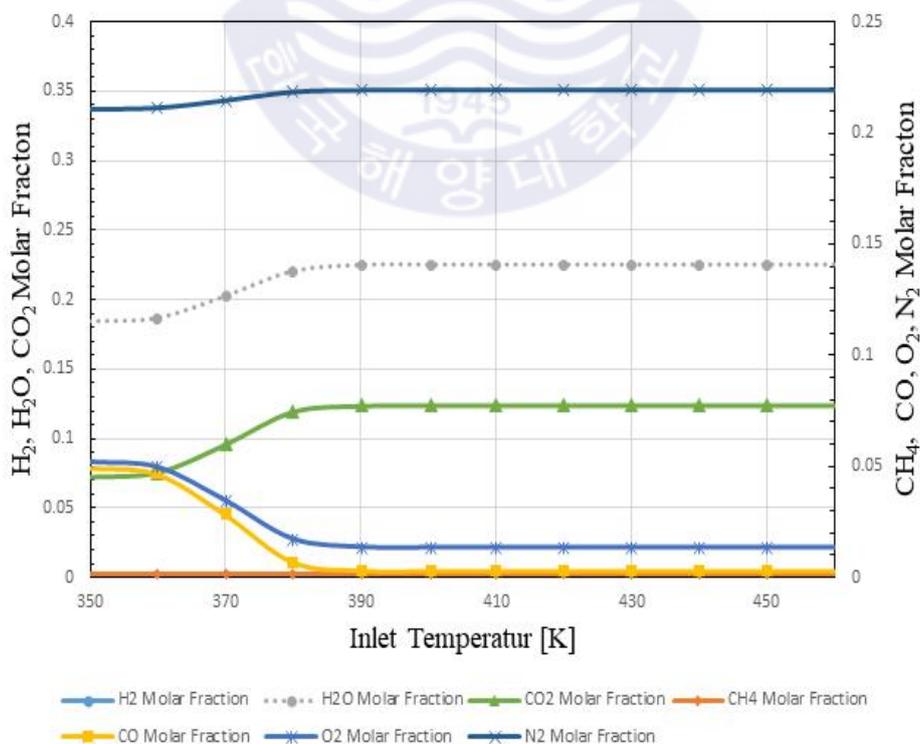
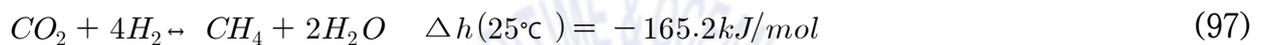


Fig. 3.16 The graph of molar fraction of outlet side (Case 2)

3.2.3 Methanation Reactor 단독 적용

세 번째 방법은 선택적 일산화탄소의 메탄화의 방법으로 일산화탄소를 제거하기 위해 Methanation Reactor을 설치한 경우이다. Fig. 3.17은 가스 후처리기로 PROX를 적용한 시스템의 도식화를 나타내고, Fig. 3.18은 이를 Matlab Simulink로 구성한 모습을 보여준다.

앞서 설명한 바와 같이 선택적 메탄화에서는 다음과 같은 두 가지 반응이 동시에 일어난다.



따라서 일산화탄소를 제거하기 위해 소모되는 수소의 양이 많으므로 보통 개질 가스 내 일산화탄소의 농도가 낮은 경우에 사용하는데 일산화탄소 하나를 제거하기 위해 수소 3개가 소모되며 이산화탄소 역시 수소 4개를 소모하여 메탄화된다.

Table 3.9는 가스 후처리기로 Methanation Reactor을 통과시켜 계산한 결과를 보여주며 이를 Fig. 3.19, 3.20을 통하여 그래프로 나타내었다. Fig. 3.19는 몰유량으로, Fig. 3.20은 몰분율로 결과를 나타내었다.

수소유량과 몰분율을 비교할 경우 WGS나 PROX를 단독으로 사용하는 것보다 수소 수득률이 굉장히 낮은 것을 수치로 확인할 수 있다. WGS나 PROX를 사용하는 경우 수소유량이 2.0mol/s를 넘는 것에 반하여 Methanation의 단독 사용의 경우에는 2.0mol/s을 한참 미치지 못한다. 이뿐만 아니라 작동온도를 증가시켜도 수소 수득률이 크게 증가하지 않으며, 일산화탄소의 몰분율은 590K 이상일 경우 10ppm을 초과하여 기준을 만족하지 못한다. 이로써 Methanation Reactor은 소량의 일산화탄소를 제거하는 경우에 효과적이며 작동온도를 낮출수록 일산화탄소의 몰분율이 낮아짐을 알 수 있다.

Methanation Reactor만 단독으로 사용하는 경우 일산화탄소의 농도는 기준 이하로 충족시킬 수 있으나 일산화탄소를 제거하기 위한 수소 소모율이 높아 수소 수득률이 현저하게 낮아지므로 단독 사용은 적절하지 않다.

Table 3.9 Result Data for Methanation Reactor outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
450.08	3.811	1.622630	0.342803	0	0.425753	0.089946	0.377862	0	0.106439
460.01	3.811	1.622630	0.342803	0	0.425753	0.089946	0.377862	0	0.106439
470.14	3.811	1.622630	0.342803	0	0.425753	0.089946	0.377862	0	0.106439
480.06	3.811	1.622630	0.342803	0	0.425753	0.089946	0.377862	0	0.106439
490.07	3.811	1.622632	0.342803	4.22E-07	0.425753	0.089946	0.377862	1.11E-07	0.106439
500.02	3.811	1.622635	0.342801	1.72E-06	0.425754	0.089946	0.377861	4.51E-07	0.106439
510.10	3.811	1.622639	0.342801	3.02E-06	0.425755	0.089945	0.377860	7.92E-07	0.106439
520.04	3.811	1.622643	0.342799	4.29E-06	0.425756	0.089945	0.377860	1.13E-06	0.106439
530.12	3.811	1.622647	0.342798	5.56E-06	0.425756	0.089945	0.377859	1.46E-06	0.106439
540.17	3.811	1.622651	0.342796	6.82E-06	0.425757	0.089944	0.377858	1.79E-06	0.106438
550.25	3.811	1.622654	0.342796	8.06E-06	0.425758	0.089944	0.377858	2.12E-06	0.106438
570.38	3.811	1.622662	0.342793	1.05E-05	0.425759	0.089943	0.377857	2.76E-06	0.106438
590.03	3.811	1.622757	0.342761	4.24E-05	0.425777	0.089933	0.377842	1.11E-05	0.106437
610.34	3.811	1.623186	0.342618	0.000185	0.425858	0.089889	0.377776	4.86E-05	0.106429
630.98	3.811	1.624885	0.342052	0.000751	0.426177	0.089714	0.377516	0.000197	0.106397

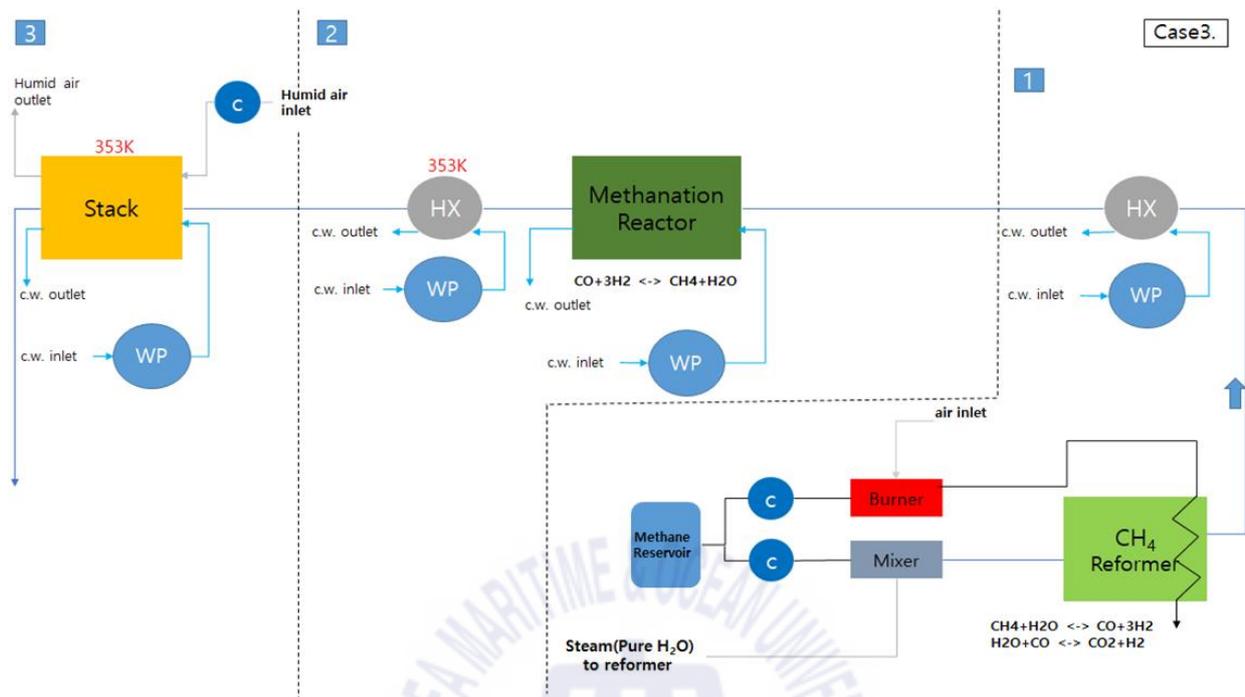


Fig. 3.17 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 3)

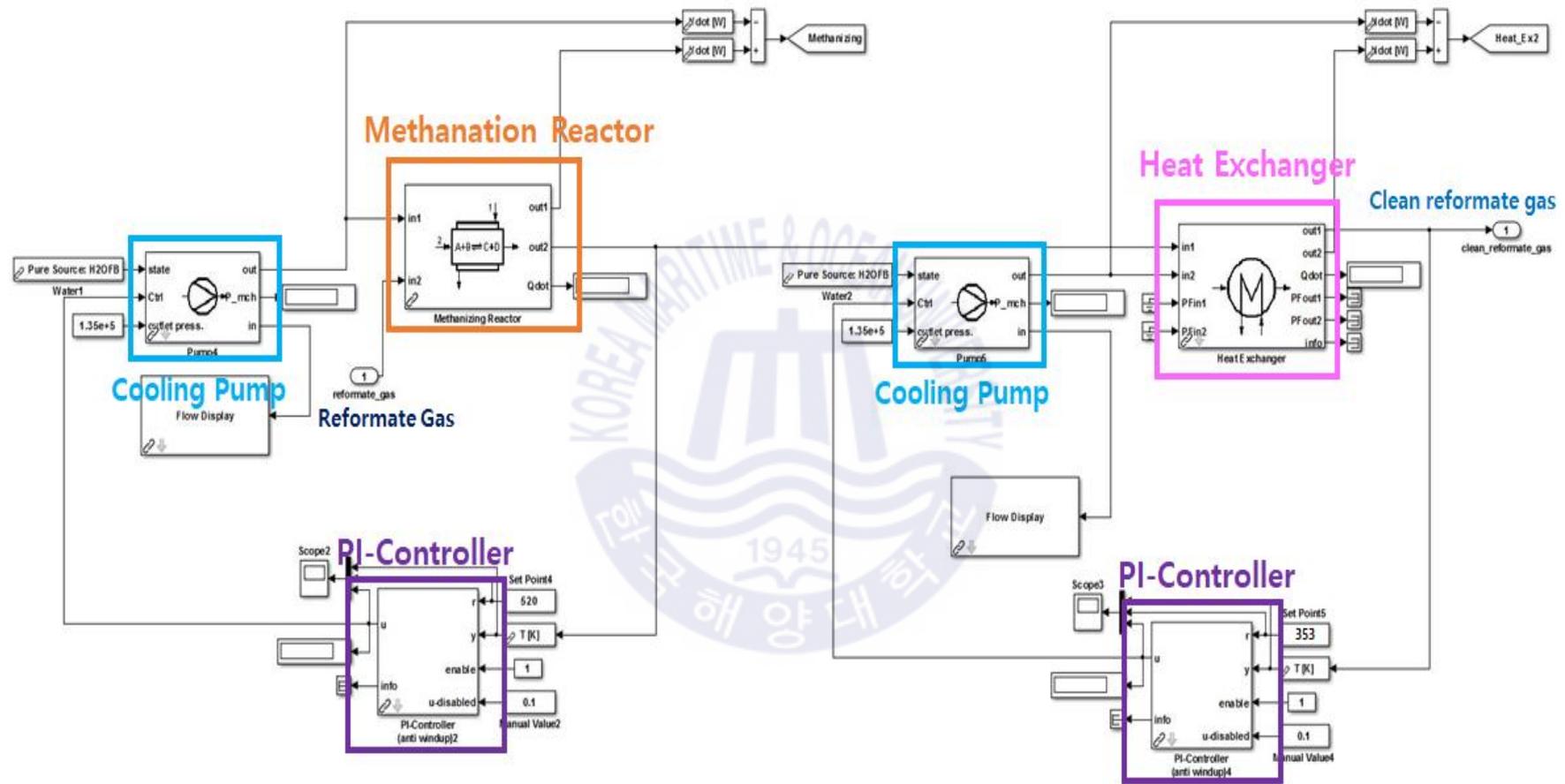


Fig. 3.18 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 3)

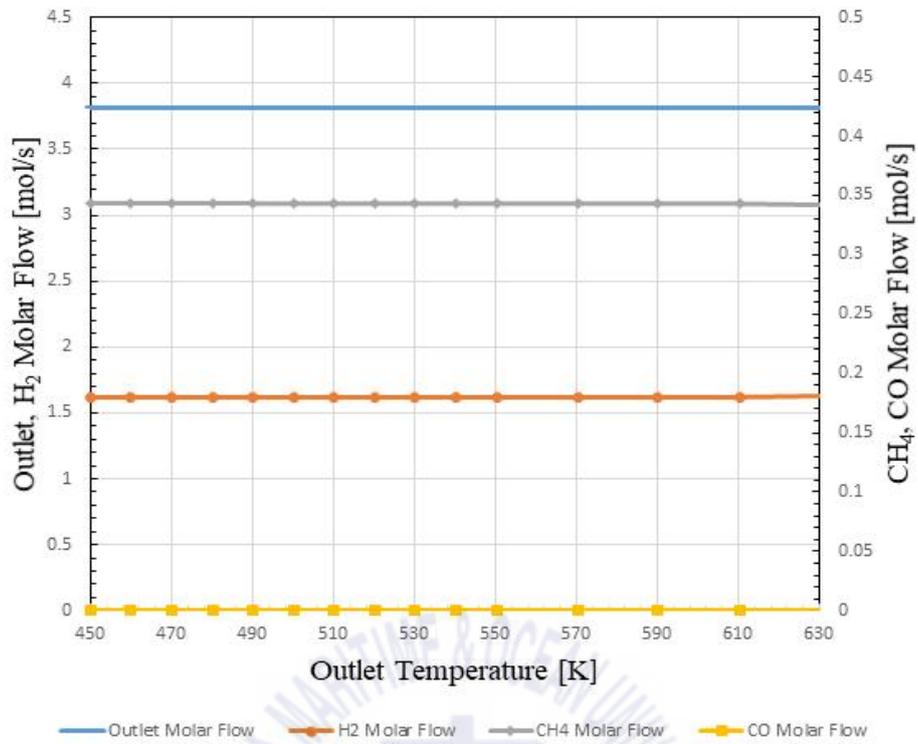


Fig. 3.19 The graph of molar flow of outlet side (Case 3)

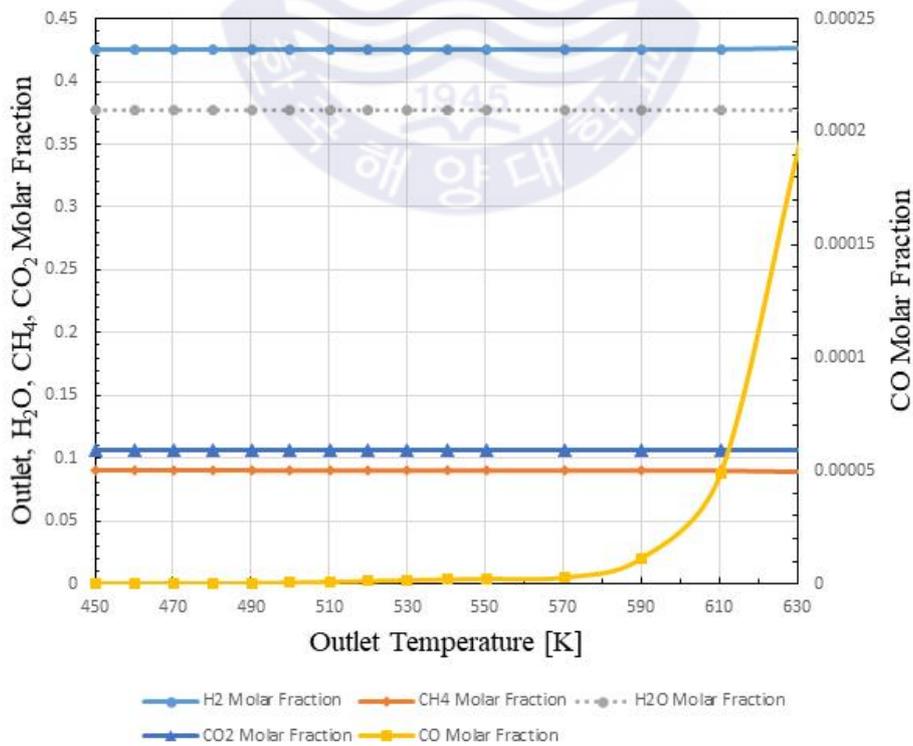


Fig. 3.20 The graph of molar fraction of outlet side (Case 3)

3.2.4 Water Gas Shift reactor와 Methanation Reactor 동시 적용

Case 4와 Case 5는 두 가지의 후처리를 결합하여 설치한 경우를 계산하였으며 WSG를 기본으로 추가적인 후처리를 설치하였다.

Fig. 3.21은 Case 4로 WSG에 추가로 Methanation Reactor를 설치한 경우 즉, WSG와 Methanation Reactor를 동시 적용한 시스템을 도식화하였고 Fig. 3.22는 이를 Matlab Simulink로 구성한 모습을 나타낸다.

Table 3.10은 WSG 반응기를 통과한 가스의 결과를 보여준다. Table 3.10과 같이 WSG만을 적용한 경우 일산화탄소의 몰분율은 0.003이므로 이를 0.00001이하로 낮추기 위하여 WSG의 다음 단계로 Methanation Reactor를 추가하였다. Table 3.11은 WSG와 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우의 결과를 나타낸다.

WSG와 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우에는 일산화탄소의 몰분율이 크게 감소하여 0까지 떨어진 것을 확인할 수 있다. 수소의 몰분율 역시 Methanation Reactor만을 단독으로 적용하는 Case 3과 비교하여 2.0mol/s를 크게 초과하는 높은 수치로 출력 면으로도 우수하다.

WSG를 적용한 수성가스전환반응을 통해 개질기 출구 측에서 2.6mol/s였던 수소 유량을 2.9mol/s로 증가시키고 Methanation Reactor를 통해 일산화탄소 허용기준인 10ppm 이하를 충족시켰으나, 일산화탄소를 제거하는 과정에서 온실가스인 메탄이 생성되었다. 메탄 한 분자의 온실효과는 이산화탄소의 21배로서 지구온난화에 매우 큰 영향을 미치는 대기오염물질이다. 따라서 친환경성을 중요시하는 연료전지시스템으로 부적합하므로 Methanation Reactor를 적용에 대해 다시 고려해볼 필요가 있다.

Table 3.10 Result Data for WGS outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
480.68	4.480	2.947	0.008	0.013	0.658	0.002	0.175	0.003	0.162

Table 3.11 Result Data for (WGS + Methanation Reactor) outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction				
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂
499.75	4.453	2.906	0.022	0	0.653	0.005	0.179	0	0.163

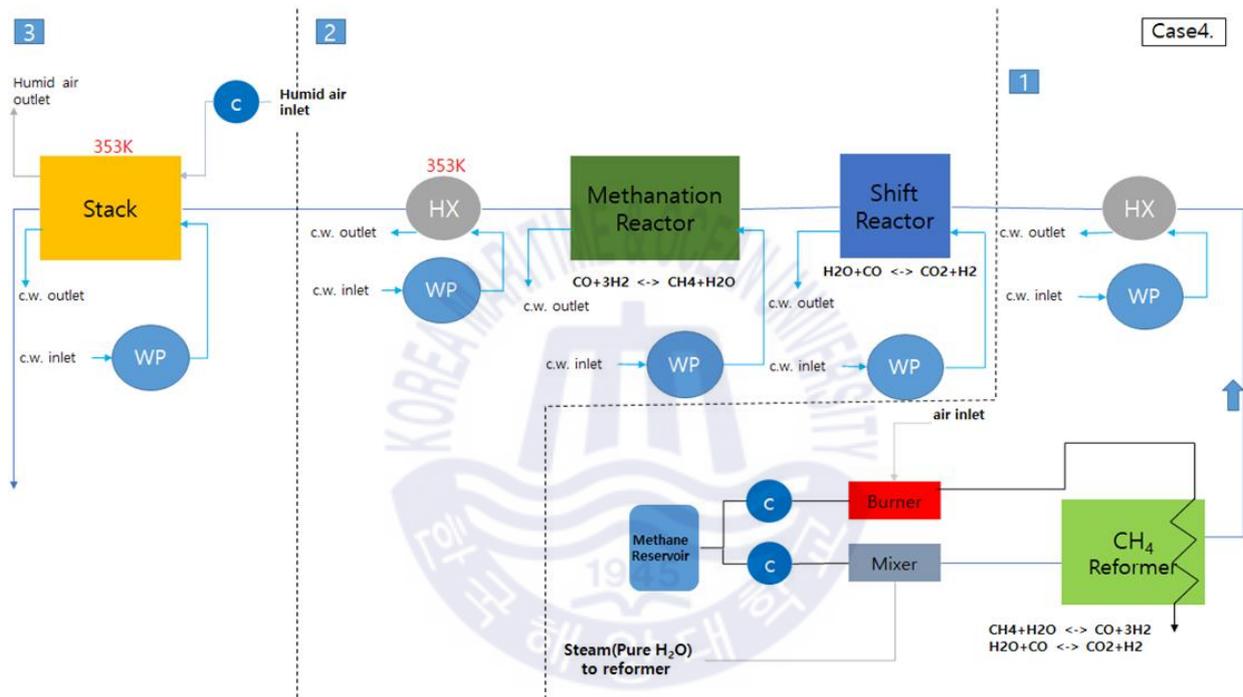


Fig. 3.21 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 4)

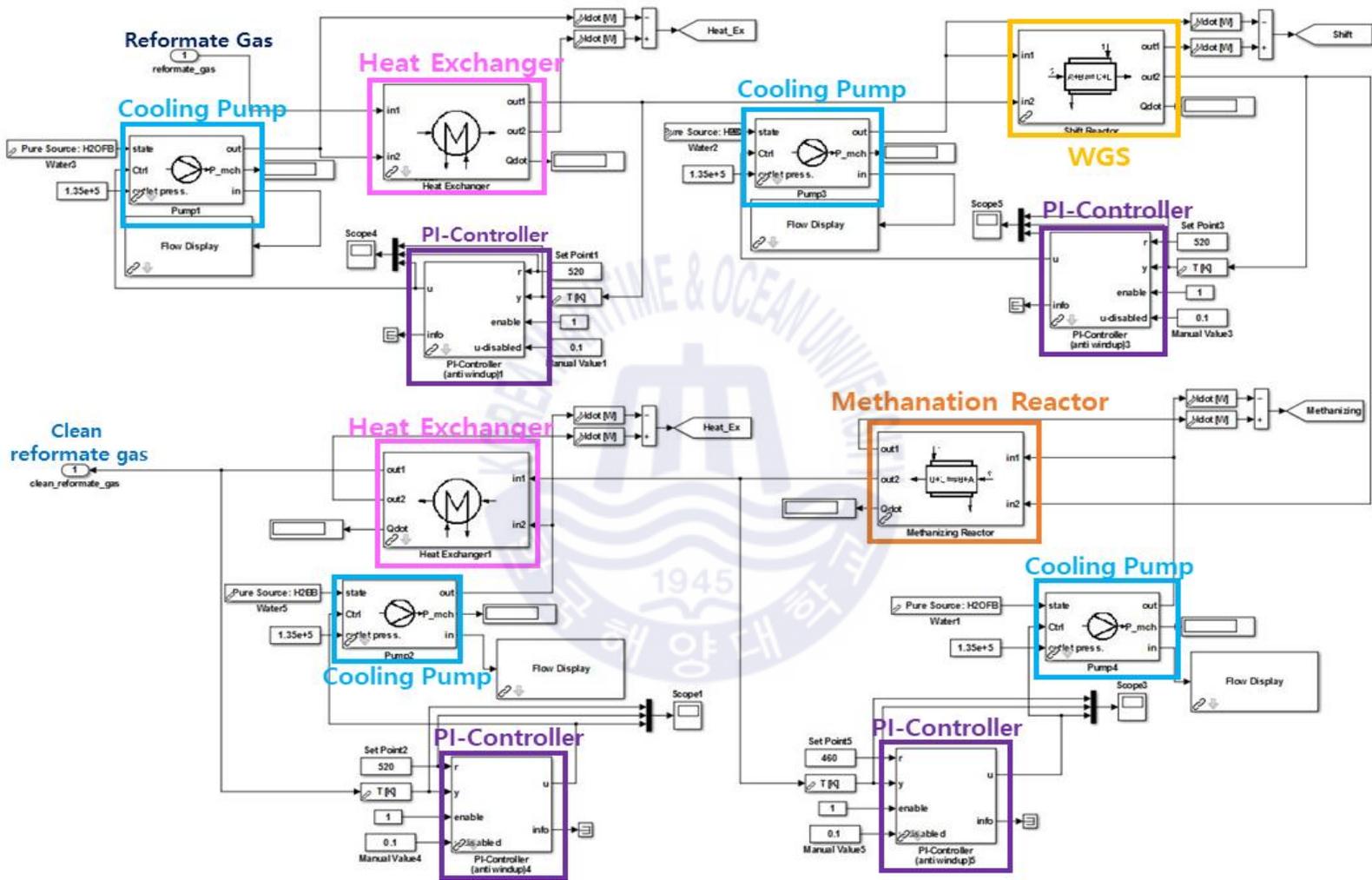


Fig. 3.22 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 4)

3.2.5 Water Gas Shift reactor와 PROX(Preferential Oxidation) reactor 동시 적용

Fig. 3.23은 Case 5로 WGS에 추가로 PROX를 설치하여 WGS와 PROX를 동시 적용한 시스템을 도식화하였고 Fig. 3.22는 이를 Matlab Simulink로 구성한 모습을 나타낸다. WGS를 통해 수소의 수득률을 높이고 추가로 PROX를 설치하여 일산화탄소의 농도를 줄이는 것이 목적으로 그 결과는 Table 3.12와 같다.

WGS와 PROX Reactor를 동시 적용한 경우 WGS의 수성가스전환반응으로 수소 유량을 개질기 출구 측의 수소유량보다 증가시켰으며, 이후 PROX에서 일산화탄소를 산화시켜 제거함으로써 PEMFC의 일산화탄소 농도를 기준치 이하로 만족시켰다. 본 논문의 3.2.2 PROX(Preferential Oxidation) reactor 단독 적용 부분에서 언급한 바와 같이 일산화탄소의 산화반응에 필요한 산소량과 전환정도는 선택도(S)와 효율(η)에 영향을 받는다. 이들 변수는 PROX 입구측의 온도나 촉매나 재료에 따라 PROX의 성능이 변화하므로 이들의 영향으로 PROX 출구 측의 수소와 일산화탄소의 유량이 달라질 수 있다.

Table 3.12 Result Data for (WGS + PROX Reactor) outlet side

Outlet Temp. [K]	Molar flow [mol/s]				Molar Fraction						
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	N ₂
443.57	5.566	2.642	0.008	4.05E-05	0.475	0.002	0.196	7.27E-06	0.133	0.018	0.177

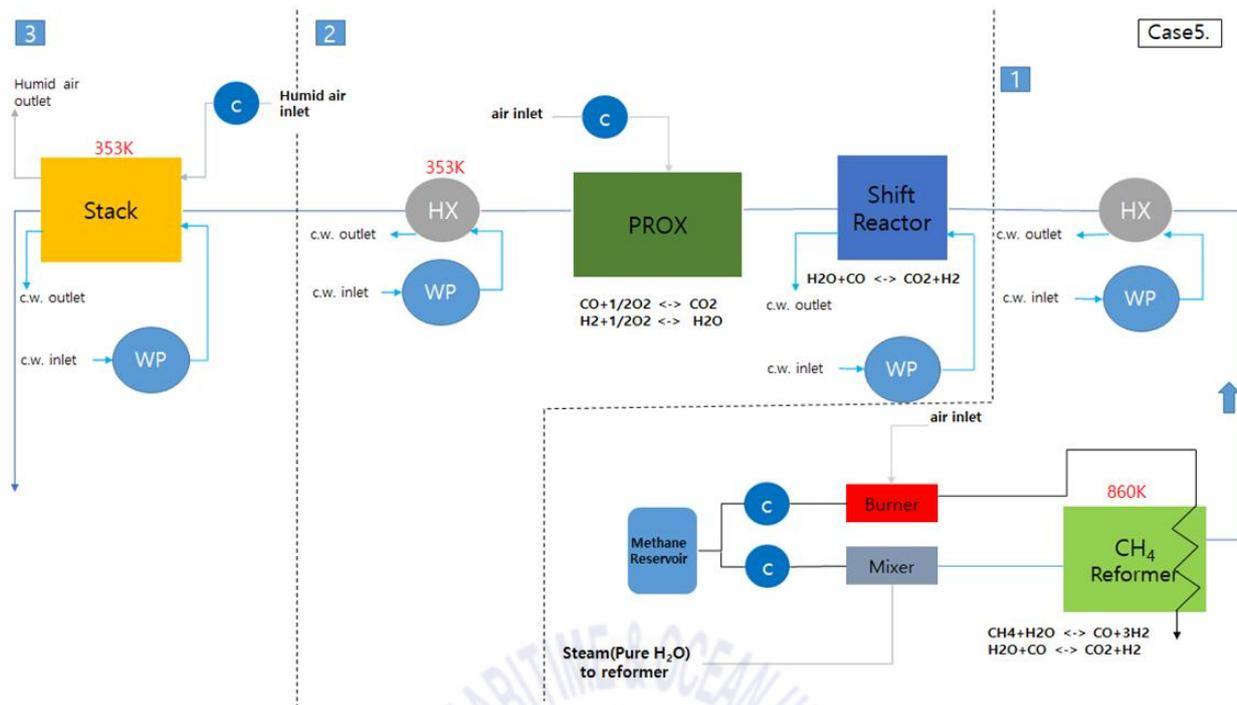


Fig. 3.23 Schematic of methane reforming system for PEMFC (Case 5)

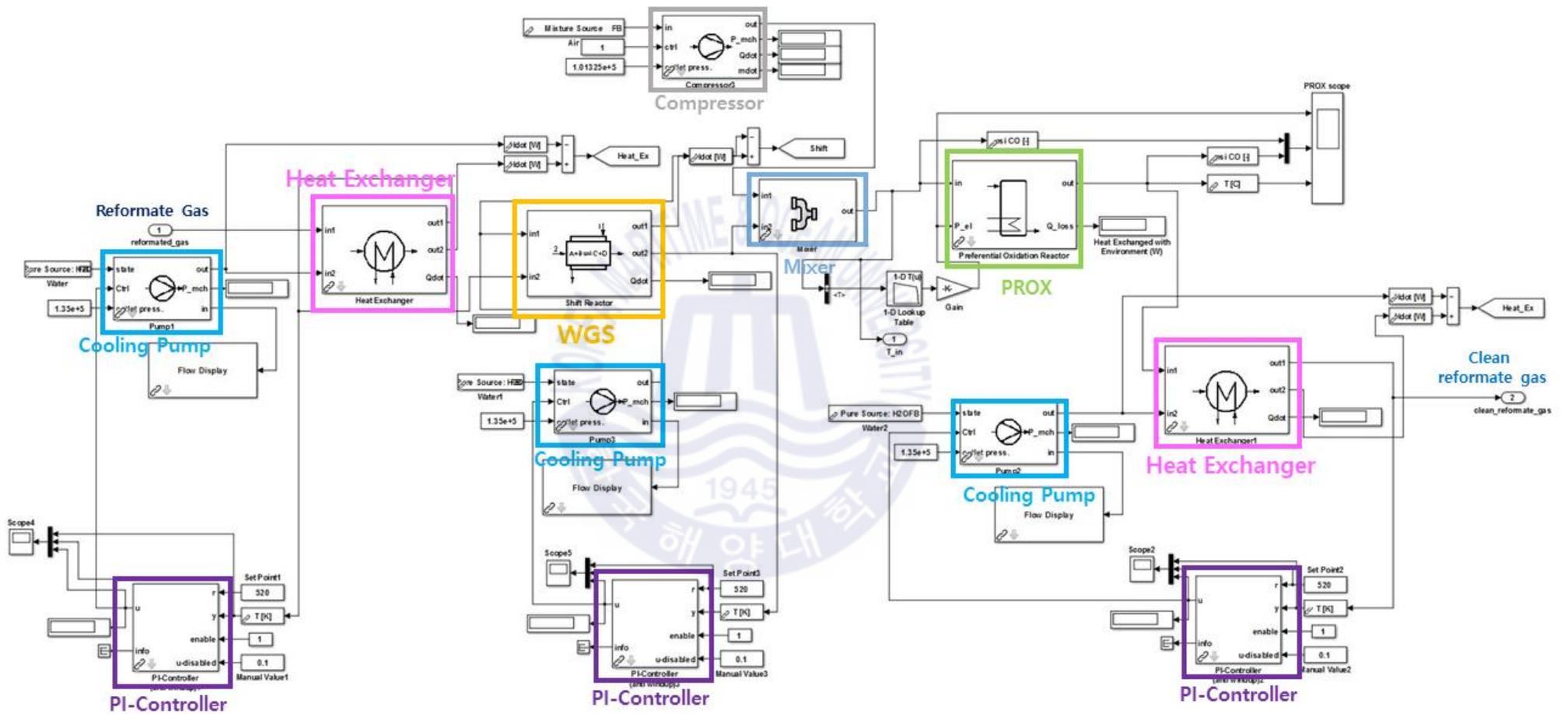


Fig. 3.24 The model of gas clean-up system by using Matlab Simulink (Case 5)

3.3 연료전지 스택 성능평가

본 연구에서 사용한 스택은 2.3.3.4 스택 IV-Curve 검증에서 사용한 스택의 조건과 동일하며 기본값은 연료화학양론 1.2, 공기화학양론 2.0, 스택온도 353K, 압력 2.5atm으로 설정하였다. 기본 설정값에서 경향 분석을 위한 필요 변수의 값을 변경하며 계산하였다.

3.3.1 공기 화학양론에 따른 성능평가

본 논문의 2.3.3.2 셀의 이론 전압 부분에서 언급한 식에 따라 연료전지 스택의 공기극 측에 공급하는 공기 유량을 구하였다. 이 공기 유량의 화학양론 변화에 따른 연료전지 출력 변화를 확인하기 위하여 WGS와 PROX를 동시에 적용하는 경우인 Case 5의 방식으로 처리된 가스를 PEMFC스택에 공급하였다. 스택의 운전조건으로 스택 냉각수의 출구 온도를 353K, 공급 공기와 연료의 압력은 2.5atm으로 설정하였으며 공기의 화학양론 만을 변경시켰다.

Table 3.13은 화학양론을 1.2, 1.5, 2, 3, 4, 5로 증가시켜가며 연료전지 스택의 출력과 전압을 측정된 결과이며, Fig. 3.25는 그 결과를 그래프로 보여주고 있다.

출력의 결과만을 고려할 경우 공기의 화학양론을 높일수록 출력과 전압이 상승한다. 그러나 결과가 크게 차이가 나는 것이 아니라 미소하게 상승하므로 경우에 따라 공기를 다량으로 공급하기 위한 블로워에 들어가는 부하가 더 많이 소모될 수 있으므로 화학양론을 높임으로 인한 출력의 상승 정도와 다량의 공기를 공급하기 위한 블로워에 필요한 소모 부하를 비교하여 적절한 값으로 정해야 한다.

Table 3.13 Voltage and output power according to the change of air stoichiometry

Stoichiometry	1.2	1.5	2	3	4	5
Power [kW]	118.3	120.3	122.0	123.5	124.1	124.4
Voltage [V]	211.3	214.8	217.9	220.5	221.5	222.1

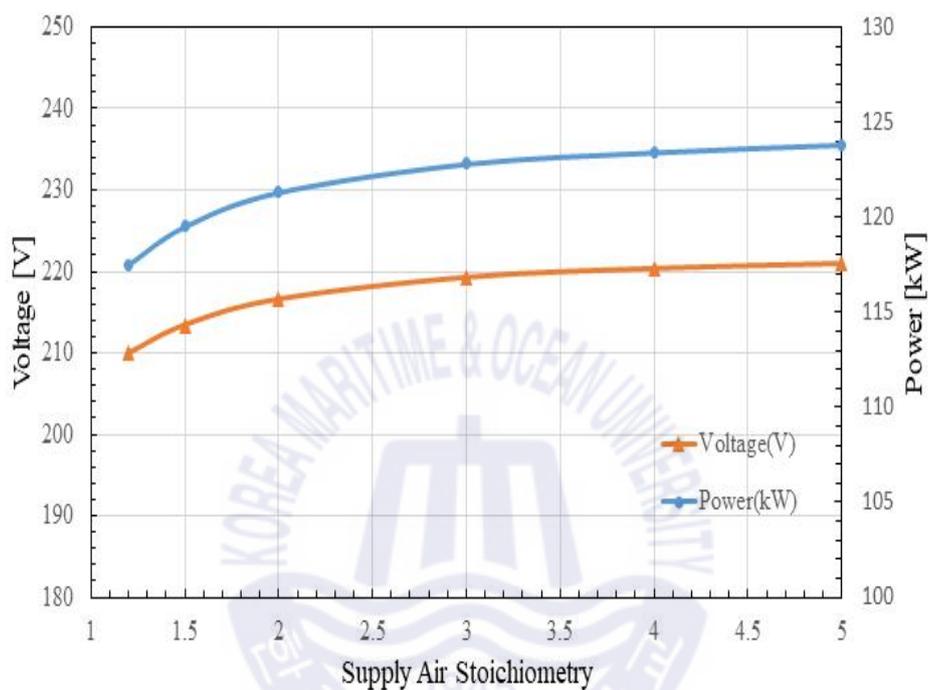


Fig. 3.25 Voltage and output power according to the change of air stoichiometry

3.3.2 작동온도에 따른 성능평가

Table 3.14는 연료전지의 스택 출구 측으로 나오는 냉각수의 출구 온도를 작동온도로 간주하여 연료와 공기압력을 2.5atm, 공급 공기의 화학양론은 2.0으로 설정한 상태에서 작동온도에 따른 출력 변화를 측정한 결과이고, Fig. 3.26은 이 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

온도가 높아질수록 활성 전압 손실이 줄어들기 때문에 출력도 향상되지만, PEMFC의 경우에는 막이 항상 가습한 상태를 유지해야 하므로 물의 비등점에 가까워지면 막이 건조해져 연료전지의 성능이 떨어지게 된다. 따라서 비등점보다는 낮고 활성 전압 손실을 낮추기 위해서는 353~363K 사이를 유지하는 것이 좋으며 본 계산에서는 353K로 설정하였다.



Table 3.14 Voltage and output power according to the change of operating temperature for stack(Cooling water outlet temperature)

Operating Temp.[K]	333	343	353	363	373
Power [kW]	123.9	124.1	124.4	125.1	124.3
Voltage [V]	221.2	221.5	222.1	223.4	222.0

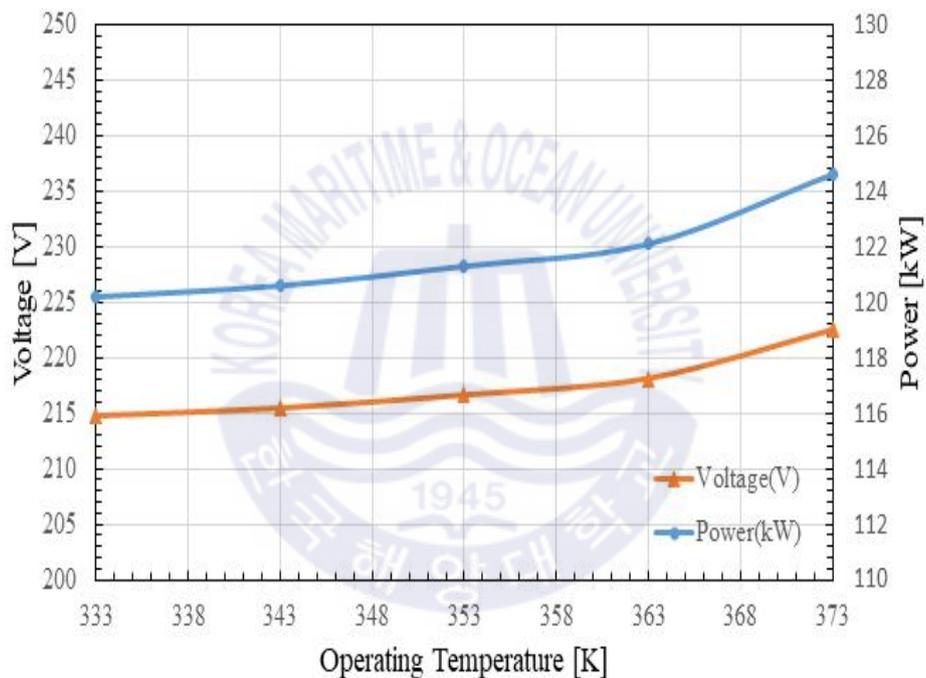


Fig. 3.26 Voltage and output power according to the change of operating temperature for stack (Cooling water outlet temperature)

3.3.3 연료압력에 따른 성능평가

Table 3.15는 연료의 압력 조절에 따른 연료전지의 출력 변화를 확인하기 위해 작동온도 353K, 공기의 화학양론은 2.0으로 고정한 상태에서 연료와 공기의 압력을 동시에 1.0atm부터 5.0atm까지 1.0씩 압력을 상승시키며 확인한 결과이고, Fig. 3.27은 이를 그래프로 나타내었다.

결과를 통해 연료의 압력이 높아질수록 전압과 출력이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 3.0atm 이상 올렸을 경우 출력이 1.0~3.0atm 사이에서 증가하는 것 대비 상승의 정도가 미소한 것을 확인하였다. 스택으로 공급하는 연료와 공기의 압력을 올리기 위해서는 압축기가 필요하기에 압축기에 소모되는 전력 또한 고려해야한다. 따라서 공급 연료와 공기의 압력 대비 출력의 성능을 비교하였을 때 1.0~3.0atm의 정도가 적절할 것으로 생각된다.



Table 3.15 Voltage and output power according to the change of fuel pressure

Supply Fuel Press. [atm]	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Power [kW]	103.4	119.4	125.8	126.2	126.5
Voltage [V]	184.6	223.2	224.6	225.4	225.9

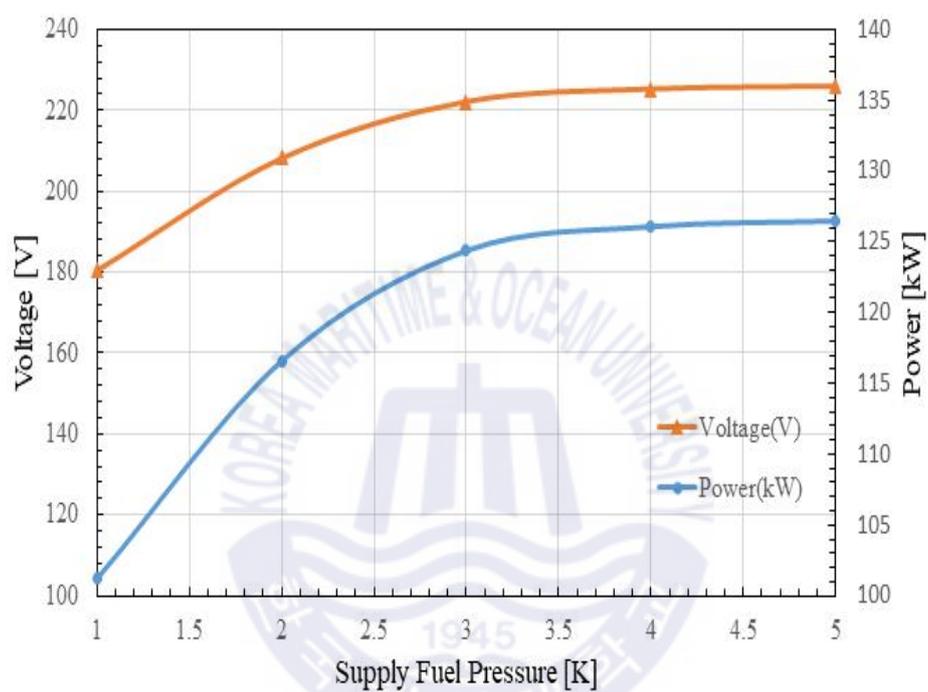


Fig. 3.27 Voltage and output power according to the change of fuel pressure

제 4 장 메탄 개질 PEMFC 시스템의 성능 분석

4.1 출력 비교

Table 4.1은 다섯 가지 후처리 과정의 결과인 스택 입구의 몰유량과 가스분포(몰분율)을 정리하여 나타낸 표이다.

WGS와 PROX Reactor를 각각 단독으로 적용하여 개질 가스를 후처리한 경우(Case 1, 2)는 모두 PEMFC의 일산화탄소 농도 기준치를 만족하지 못하였으므로 PEMFC용으로 적합하지 않다. 가스 후처리로 Methanation Reactor 단독 적용의 경우(Case 3)는 PEMFC의 일산화탄소의 기준은 만족하지만, 일산화탄소를 제거하기 위한 수소의 소모량이 과다하여 출력이 감소하므로 다른 경우와 비교하여 출력이 매우 낮아지기 때문에 PEMFC용으로 적용하기에 부적합하다. 따라서 일산화탄소의 농도 기준을 만족하며 비교적 수소의 소모율이 과다하지 않은 WGS에 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우(Case 4)와 WGS에 PROX reactor를 동시 적용한 경우(Case 5), 이 두 가지를 고려해볼 수 있다. 전류 560A, 전류밀도는 $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ 로 일정한 상태에서 두 가지 경우의 출력을 비교해본 결과, Table 4.1에서 확인되는 바와 같이 WGS에 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우에는 218.5V에 122.3kW, WGS에 PROX reactor를 동시 적용한 경우는 216.6V에 121.3kW로 WGS에 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우가 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 두 가지 경우의 차이 값이 작고 WGS에 PROX reactor를 동시 적용한 경우에는 PROX의 선택도나 효율에 따라 출력이 달라질 수 있으므로 이들의 값이 달라진다면 출력 결과가 달라질 수 있다.

Table 4.1 Table of Gas clean-up section processing results(Fuel cell stack inlet side)

	Molar Flow [mol/s]				Molar Fraction							Output	
	Outlet	H ₂	Methane	CO	H ₂	Methane	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	Voltage [V]	Power [kW]
WGS (Case1)	4.480	2.947	0.008	0.013	0.658	0.002	0.175	0.003	0.162	-	-	-	-
PROX (Case2)	5.838	2.419	0.008	0.017	0.414	0.001	0.225	0.003	0.124	0.013	0.219	-	-
Methanion (Case3)	3.811	1.623	0.343	0	0.426	0.090	0.378	0	0.106	-	-	-	-
WGS + Methanion (Case4)	4.453	2.906	0.022	0	0.653	0.005	0.179	0	0.163	-	-	218.5	122.3
WGS + PROX (Case5)	5.566	2.642	0.008	4.05E-05	0.475	0.002	0.196	7.27E-06	0.133	0.018	0.177	216.6	121.3

4.2 시스템 적합도 비교

앞서 언급되었던 다섯 가지 후처리 과정의 결과인 스택 입구 가스 조성 및 물 유량을 나타낸 Table 4.1의 수치를 참고하여 연료전지시스템으로서 적합도를 비교해 볼 때 WGS를 단독 적용하는 경우(Case 1)와 PROX를 단독 적용하는 경우(Case 2)는 PEMFC에 대한 일산화탄소의 기준치를 만족하지 못하기에 시스템 으로서도 부적합하다.

Methanation Reactor만을 단독 적용한 경우(Case 3) 일산화탄소의 농도는 기준치 이하로 만족하나 개질 가스 내의 일산화탄소를 메탄화하기 위해 많은 양의 수소를 필요로 요구함으로 이에 따라 소모되는 수소량이 다른 경우에 비해 특출하게 많아 부적합한 것으로 판단되어 제외되었다.

WGS와 Methanation Reactor를 동시에 적용하는 경우(Case 4) 일산화탄소를 제거하는 과정에서 결과물로 메탄이 생성된다. 메탄은 지구온난화에 기여도가 매우 높은 온실가스로서 메탄 1분자의 온실효과는 이산화탄소의 21배이다. Methanation Reactor만을 단독으로 적용하는 경우(Case 3)에 비교하여 WGS와 Methanation Reactor를 동시에 적용하는 경우(Case 4)가 메탄의 생산량이 적다 할지라도 친환경성을 중요하게 여기는 연료전지시스템에서 온실가스인 메탄이 추가로 생성되는 시스템을 바람직하다 여기기 어렵기에 WGS와 Methanation Reactor를 동시에 적용하는 경우(Case 4)는 친환경 시스템으로서의 적합도 측면에서 부적합한 것으로 판단하였다. 따라서 시스템 적합도의 면에서는 WGS와 PROX를 동시에 적용하는 경우(Case 5)가 가장 적합하다 할 수 있다.

제 5 장 결론

대기오염 및 지구온난화 물질의 배출에 대한 규제가 지속적으로 강화됨에 따라 연료전지가 친환경 선박동력원으로서 주목받고 있다. 본 논문에서는 120kW급 PEMFC 시스템을 구동하기 위한 연료로써 액화천연가스(LNG)의 주성분인 메탄을 채택하였으며, 이를 선박에서 쉽게 얻을 수 있는 증기를 이용하는 수증기 개질방법을 적용하여 수소화하였다. 본 논문에 사용된 120kW급 선박 PEMFC용 메탄연료 시스템은 Mathlab Simulink 및 Thermolib를 이용하여 구성되었고, PEMFC 스택의 조건을 공급 공기 화학양론을 2.0, 스택온도 353K, 공급 연료 압력 2.5atm으로 설정하여 시뮬레이션하였다.

개질 시스템의 최적화 조건을 찾기 위해 개질기 작동온도(출구온도), 공급 연료의 S/C와 압력과 같은 운전조건을 변화시키며, 시뮬레이션을 하였고 그 결과 연구범위 내에서 개질기 출구온도 860K, S/C=3.0, 공급 연료압력 1atm이 최적화 조건임을 확인하였다.

본 시스템에서 적용한 PEMFC의 경우, 스택 내부에 백금촉매가 사용되고 백금촉매의 피독현상을 방지하기 위해서는 공급 가스 내의 일산화탄소 성분을 10ppm 이하로 유지해야 한다. 이를 위해 수성가스전환기(WGS Reactor), 일산화탄소의 메탄화(Methanation Reactor) 및 선택적 산화 촉매기(PROX Reactor)를 조합하여 다섯 가지 경우의 후처리 시스템을 선별하였으며, 그 결과를 비교 분석하여 출력에 영향을 미치는 수소의 손실을 최소화하고 일산화탄소의 기준 농도를 만족하면서 친환경적인 연료전지시스템으로의 적합성을 비교하였다.

다섯 가지의 후처리 시스템의 경우는 아래와 같다.

Case 1) WGS Reactor 단독 적용

Case 2) PROX Reactor 단독 적용

Case 3) Methanation Reactor 단독 적용

Case 4) WGS Reactor와 Methanation Reactor 동시 적용

Case 5) WGS Reactor와 PROX Reactor 동시 적용

후처리 시스템으로 WGS 혹은 PROX 만을 단독으로 적용한 경우(Case 1, 2) 일산화탄소의 농도가 10ppm을 초과하였으며, 따라서 PEMFC의 일산화탄소 기준을 만족하지 못하기에 기준 부적합으로 제외하였다.

Methanation Reactor만을 단독으로 적용한 경우(Case 3)는 일산화탄소의 농도에 대한 기준 조건을 만족하였다. 그러나 Methanation Reactor에는 일산화탄소를 메탄화함으로써 일산화탄소를 제거하므로 제거해야 할 일산화탄소량에 비례하여 수소가 소모되는 단점이 있다. 다시 말하자면, Methanation Reactor를 사용하는 경우 제거해야 할 일산화탄소가 많을수록 수소의 손실이 높아 출력이 낮아진다. 따라서 Methanation Reactor를 단독으로 사용한 경우(Case 3)는 다른 경우들과 비교하였을 때보다 수소의 손실이 높아 출력이 낮아지므로 부적합한 것으로 판단하여 제외하였다.

WGS와 Methanation Reactor를 동시 적용한 경우(Case 4)는 일산화탄소의 기준 조건을 만족하고 WGS 사용으로 수소의 손실을 줄여 출력도 양호하였으나 일산화탄소를 제거하는 과정에서 이산화탄소의 21배 온실효과를 가진 메탄을 생성함으로써 친환경성을 중요시하는 연료전지시스템으로서의 적합성이 우려되므로 친환경성 측면에서 부적합한 것으로 판단하였다.

마지막으로 WGS와 PROX를 동시 적용한 경우(Case 5)는 PEMFC의 일산화탄소 기준 조건을 만족하고 후처리기의 화학반응 결과에서 메탄을 추가로 생성하지 않으므로 시스템 적합도 부분을 충족하였으며 출력의 결과도 양호하였다. 따라서 본 논문에서는 WGS와 PROX를 동시에 적용하는 경우(Case 5)가 가장 적합한 시스템인 것임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] 해양수산부 해사산업기술과, 제74차 IMO 해양환경보호위원회 결과 [Online] Available at : <http://bitly.kr/fRvds51L> [Accessed 24 September 2019]
- [2] Ryan O' hayre, Suk-Won Cha, Whitney G. Colella, Fritz B. Prinz. "Fuel Cell fundamentals 3rd Edition" Wiley, 2017
- [3] James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained 2nd Edition" , Wiley, 2003
- [4] EMSA European Maritime Safety Agency, "Study on the use of fuel cells in shipping" [Online] Available at : <http://bitly.kr/tqTgNrCl> [Accessed 01 May 2018]
- [5] Sandia National Laboratories, "Zero/V Hydrogen Fuel-Cell Coastal Research Vessel" [Online] Available at : <http://bitly.kr/GTfAy5ft> [Accessed 07 October 2019]
- [6] Yousri M.A. Welaya, Mohamed M. El Gohary, Nader R. Ammar, "Steam and partial oxidation reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells" Alexandria Engineering Journal, 2012, 51, 69-75
- [7] Atilla Ersoz, Hayati Olgun, Sibel Ozdogan, "Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells" ,Journal of Power Sources, 154, 2006, 67-73
- [8] Gunther Kolb, "Fuel Processing for Fuel Cells" ,Wiley 2008
- [9] J. C. Amphlett 등, "Hydrogen Production By Steam Reforming of Methanol for polymer electrolyte fuel cells" ,Journal of Hydrogen Energy, 19(2), 1994, 131-137
- [10] Jay T. Pukrushpan, "Modeling and control of fuel cell systems and fuel processors" , Ph.D. Dissertation, Mechanical Engineering, University of Michigan, USA, 2003.
- [11] Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou and Huei Peng, "Control of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design,

Springer” , 2005.

[12] Thermolib User Manual, EUtech Scientific Engineering GmbH, Dec 2016

[13] 김명환, 오진숙 등, “연료전지시스템을 위한 탄화수소 및 알코올 연료의 수증기 개질 특성에 관한 열역학적 연구” , 한국마린엔지니어링학회지 35(4), 2011.5, 388-396

[14] Heinzl, Vogel, P.hübner, “Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems” ,Journal of Power Sources, 105, 2002, 202-207

