

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E47273

การพัฒนาสมรรถนะของระบบเทคโนโลยีผลิตออกซิเจนซึ่งใช้ป้อนตัวเร่งปฏิกิริยา
เพอร์ออกไซด์เรซิน

นายวรวัตร สุขวัฒนะบุญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๖๐๐๒๕๔๒๔



E47273

การพัฒนาสมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนด้วยเอทานอลชีวภาพด้วย
เพอร์แวกพอเรชัน



นายวรจักร สุขวัฒนจรรยา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5 2 7 0 4 7 4 9 2 1

PERFORMANCE IMPROVEMENT OF BIOETHANOL-FUELLED SOLID OXIDE FUEL
CELL SYSTEM WITH PERVAPORATION

Mr. Vorachatra Sukwattanajaron

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

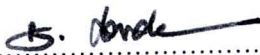
Chulalongkorn University

Academic Year 2010

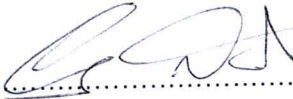
Copyright of Chulalongkorn University

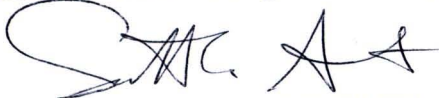
Thesis Title PERFORMANCE IMPROVEMENT OF BIOETHANOL-FUELLED
SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEM WITH PERVAPORATION
By Mr. Vorachatra Sukwattanajaroon
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.
Thesis Co-advisor Sumittra Charojrochkul, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

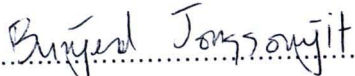
.....  Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdkhironwong, Dr.Ing.)


THESIS COMMITTEE

.....  Chairman
(Assistant Professor Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.)

.....  Thesis Advisor
(Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

.....  Thesis Co-advisor
(Sumittra Charojrochkul, Ph.D.)

.....  Examiner
(Associate Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

.....  External Examiner
(Assistant Professor Worapon Kiatkittipong, D.Eng.)

วรรณิธร สุขวัดนเจริญ : การพัฒนาสมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนด้วยเอทานอลชีวภาพด้วยเพอร์เวปอเรชัน. (PERFORMANCE IMPROVEMENT OF BIOETHANOL-FUELLED SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEM WITH PERVAPORATION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ.ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.ศุภมิตร จรสโรจน์กุล, 74 หน้า.

E47273

งานวิจัยนี้ศึกษาการพัฒนาสมรรถนะของระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ป้อนเชื้อเพลิงด้วยเอทานอลชีวภาพด้วยเพอร์เวปอเรชัน เมมเบรนสองชนิดซึ่งได้แก่ ชนิดชอบน้ำและชนิดไม่ชอบน้ำได้ถูกนำมาใช้ในเพอร์เวปอเรชันซึ่งถูกรวมเข้ากับระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเพื่อนำมาทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพทางไฟฟ้า จากการศึกษาพบว่าเพอร์เวปอเรชันที่ใช้เมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำต้องการพลังงานความร้อนน้อยกว่าประมาณหนึ่งในสี่ของกรณีเพอร์เวปอเรชันที่ใช้เมมเบรนชนิดชอบน้ำส่งผลให้ระบบที่ใช้เมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าโดยรวมที่สูงกว่าระบบที่ใช้เมมเบรนชนิดชอบน้ำเนื่องจากเมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำต้องการค่าตัวแปรการแยก (separation factor) ที่สูงเมื่อเพอร์เวปอเรชันถูกดำเนินงานที่ค่าการนำกลับเอทานอลที่สูงเพื่อให้ได้รับประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงเมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำมีค่าตัวแปรการแยกที่ต่ำ ดังนั้นต่อมาเวเปอร์เฟอร์มิเอชันจึงถูกนำเสนอให้ติดตั้งเพิ่มเติมต่อจากเพอร์เวปอเรชันเพื่อแก้ปัญหาดังที่กล่าวมา การทดลอง ณ สภาวะที่ระบบสามารถพึ่งพาพลังงานในระบบเองได้และใช้เมมเบรน PTMSP ซึ่งมีสมรรถนะการแยกที่ต่ำที่สุดเทียบกับเมมเบรนที่นำมาทดลองทั้งหมด ผลที่ได้จากแบบจำลองพบว่าระบบที่ติดตั้งเวเปอร์เฟอร์มิเอชันชนิดชอบน้ำเพิ่มเข้าไปสามารถให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าประมาณ 2.4 เท่าเมื่อเทียบกับกรณีติดตั้งเฉพาะเพอร์เวปอเรชัน สำหรับการเปรียบเทียบสมรรถนะของระบบโดยรวมเมื่อใช้กระบวนการทำเอทานอลชีวภาพให้บริสุทธิ์ชนิดต่างๆ พบว่าสามารถเรียงลำดับกระบวนการที่ให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าโดยรวมจากสูงไปต่ำได้ดังนี้ ระบบรวมเวเปอร์เฟอร์มิเอชันและเพอร์เวปอเรชัน > เพอร์เวปอเรชัน > หกกลั่น ตามลำดับ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....*Vorachath Sukmatt*
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*S. A. A. **
 ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....*Sir epr*

#5270474921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC)/ BIOETHANOL / SIMULATION

VORACHATRA SUKWATTANAJAROON: PERFORMANCE IMPROVEMENT OF BIOETHANOL-FUELLED SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEM WITH PERVAPORATION. ADVISOR: PROF. SUTTICHA ASSABUMRUNGRAT, Ph.D., CO-ADVISOR: SUMITTRA CHAROJROCHKUL, Ph.D., 74 pp.

E 47273

This research investigated the performance improvement of bioethanol-fuelled Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) system with pervaporation. Two types of membrane, hydrophilic and hydrophobic were employed in a pervaporation integrated with SOFC system and their corresponding overall electrical efficiencies were compared. The results indicated that the system with hydrophobic membrane required much less thermal energy about 1/4 times and offered a higher overall electrical efficiency compared to the system with hydrophilic membrane. High ethanol separation factor values of hydrophobic membrane were required when the purification system was operated at higher ethanol recovery to achieve more overall efficiency. However, the real membranes which had high enough separation factor values of the hydrophobic type were limited. Afterwards, vapor permeation was proposed to be further installed after a hydrophobic pervaporation (hybrid vapor permeation-pervaporation) to solve the previous problem. Based on energy self-sufficient condition and PTMSP membrane regarded as the poorest separation performance, the simulation results showed that it could offer the overall electrical efficiency of about 2.4 times when installing a hydrophilic vapor permeation compared with the case of using the pervaporation alone. Among the different purification processes at base case, the overall electrical efficiency can be ranked by the following order: Hybrid vapor permeation-pervaporation > pervaporation > distillation column, respectively.

Department : Chemical Engineering

Field of Study : Chemical Engineering

Academic Year : 2010

Student's Signature *Vorachata Sukwattana*

Advisor's Signature *Sutticha Assabumrungrat*

Co-advisor's Signature *Sumittra Charojrochkul*

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express high gratitude and appreciation to his advisor, Professor Suttichai Assabumrungrat, for his useful guidance, cultivating problem solving skill and good willpower throughout the author's research study period and his co-advisor, Dr. Sumittra Charojrochkul, a researcher at National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand, for her valuable suggestions and useful knowledge in Solid Oxide Fuel Cell. Special thank to Assistant Professor Anongnat Somwangthanaroj as the chairman, Associate Professor Bunjerd Jongsomjit and Assistant Professor Worapon Kiatkittipong as the members of the thesis committee.

Sincere thanks to National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Thailand, and Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, for providing scholarships to support this research and his Master's Degree study.

The author wishes to thank all members in Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for a good memory and warm friendship during the period of his study.

Finally, it would not be here without his beloved parents and grandmother, who have given him great encouragements when he faced obstacles in his study. The virtues of this work are dedicated to them.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURES.....	xii
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY.....	4
2.1 Fuel Cell.....	4
2.1.1 Fundamental Principles.....	4
2.1.2 Components of Fuel Cell.....	5
2.1.3 Type of Fuel Cells.....	6
2.1.4 Advantages and Disadvantages of Fuel Cell.....	7
2.2 Solid Oxide Fuel Cell.....	8
2.2.1 Principle of SOFC operation.....	8
2.2.2 Characteristics of SOFC.....	9
2.2.3 Reforming operation of SOFC.....	11
2.2.4 SOFC System and Balance of Plant.....	12
2.3 Ethanol reforming reaction.....	14
2.3.1 Ethanol steam reforming.....	15
2.4 Pervaporation Membrane.....	18
2.4.1 Fundamental Principle.....	18
2.4.2 Characteristics and Important terms of Pervaporation.....	18
2.4.3 Practical Applications of Pervaporation.....	21
III LITERATURE REVIEWS.....	23
3.1 Purification process of Ethanol/Water mixture for SOFC system.....	23

CHAPTERS	Page
3.2 Pervaporation for Ethanol/ Water separation.....	24
3.3 Vapor permeation for Ethanol/Water separation.....	27
IV MODELING.....	29
4.1 Bioethanol Pretreatment Process.....	29
4.1.1 Preliminary Calculations of Pervaporation and Vapor permeation	29
4.1.2 Distillation Column.....	31
4.2 SOFC model.....	32
4.2.1 Electrochemical model.....	32
4.2.2 Calculation Procedure.....	36
4.3 SOFC system configurations.....	38
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	41
5.1 Effect of pervaporation membrane type on performance of SOFC system.....	41
5.1.1 Separation characteristics of hydrophilic and hydrophobic membranes.....	43
5.1.2 Performance assessment of SOFC system using pervaporation with two different membrane types.....	45
5.1.3 Performance characteristics of SOFC system integrated with hydrophobic pervaporation.....	46
5.2 Performance improvement of SOFC system with hybrid vapor permeation-pervaporation process.....	49
5.2.1 Effects of ethanol recovery and membrane material on the obtained ethanol concentration in hydrophobic pervaporation.....	50
5.2.2 Performance comparison between different vapor permeation membrane types.....	51
5.2.3 Performance evaluation of SOFC system under appropriate operating conditions.....	54
5.3 Performance comparison of SOFC system integrated with different bioethanol purification processes.....	59

CHAPTERS	Page
VI CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS.....	63
6.1 Conclusion.....	63
6.2 Recommendation.....	64
REFERENCES.....	65
APPENDICES.....	69
APPENDIX A: THERMODYNAMIC DATA OF SELECTED COMPONENTS	70
APPENDIX B: THERMODYNAMIC CALCULATIONS.....	71
APPENDIX C: LIST OF PUBLICATIONS.....	73
VITAE.....	74

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Characteristics of different types of fuel cells.....	6
4.1 Summary of all parameters used in the SOFC model.....	36
5.1 A review of separation performance with different membrane types of pervaporation unit.....	42
5.2 Efficiency comparison of SOFC system between without and with extra vapor permeation.....	59
A1 Heat capacities of selected components (C_p).....	70
A2 Heat of formation (H_f) and entropy (S^o) of selected components.....	70

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 The general diagram of a fuel cell.....	4
2.2 Operational principle of SOFC - H^+ operation.....	9
2.3 Operational principle of SOFC - O^{2-} operation.....	9
2.4 Schematic of ideal and actual voltage in a fuel cell.....	11
2.5 Type of reforming operation of SOFC: a) ER-SOFC, b) IIR-SOFC, c) DiR-SOFC.....	12
2.6 Various operating modes of Ethanol reforming.....	15
2.7 The schematic diagram of pervaporation process.....	18
4.1 The schematic diagram of ordinary distillation column.....	31
4.2 The schematic SOFC module for numerical calculation.....	36
4.3 The flow chart of algorithm for computation of a fuel cell.....	38
4.4 Schematic diagram of bioethanol-fuelled SOFC system.....	39
5.1 Pervaporation membrane type configurations: a) Hydrophilic and b) Hydrophobic.....	41
5.2 Effect of ethanol recovery on separation factor and flow rate.....	43
5.3 Effect of ethanol recovery on total thermal energy and power of vacuum pump consumption: a) Hydrophilic b) Hydrophobic.....	44
5.4 Effect of fuel utilization on the net energy (Q_{net}) of SOFC system with two different membrane types of pervaporation and distillation column ($R_{EtOH} = 85\%$, $V = 0.6V$, $T_{SOFC} = 1073 K$, $P_p = 0.15atm$).....	45
5.5 Effect of permeate pressure of pervaporation on fuel utilization and power density of SOFC system based on $Q_{net} = 0$ ($R_{EtOH} = 80\%$, $V = 0.7V$, $T_{SOFC} = 1073K$).....	46
5.6 Effect of ethanol recovery on overall electrical efficiency of SOFC system and acquired separation factor using hydrophobic pervaporation based on $Q_{net} = 0$ ($V = 0.7V$, $T_{SOFC} = 1073 K$, $P_p = 0.15atm$).....	47
5.7 Purification process configurations: a) pervaporation with hydrophobic	

Figure	Page
vapor permeation b) pervaporation with hydrophilic vapor permeation.....	49
5.8 Effect of ethanol recovery with various membrane materials on ethanol concentration using hydrophobic pervaporation.....	51
5.9 Effect of ethanol recovery of PTMSP pervaporation on permeate flow rate between two types and separation factor of vapor permeation.....	52
5.10 Effect of ethanol recovery of PTMSP pervaporation on energy requirement of both types of vapor permeation.....	53
5.11 Effects of operating voltage and fuel utilization on Q_{net} at high ethanol recovery: a) Hydrophobic vapor permeation b) Hydrophilic vapor permeation.....	55
5.12 Effects of operating voltage and fuel utilization on Q_{net} at low ethanol recovery: a) Hydrophobic vapor permeation b) Hydrophilic vapor permeation.....	56
5.13 Effect of ethanol recovery on overall electrical efficiency of two different membrane types of vapor permeation.....	57
5.14 Effect of ethanol recovery on overall electrical efficiency and the net energy Q_{net} using hybrid vapor permeation-pervaporation process based on pervaporation membrane ($\alpha_{E/W} = 24$).....	60
5.15 Comparison of separation factor between added vapor permeation ($\alpha_{W/E}$) based on pervaporation with $\alpha_{E/W} = 24$ and pervaporation ($\alpha_{E/W}$).....	61
5.16 Performance comparison of SOFC system integrated with different bioethanol purification processes based on $Q_{net} = 0$ ($R_{EtOH} = 75\%$, $V = 0.75V$, $T_{SOFC} = 1073 K$, $P_p = 0.15atm$).....	62

NOMENCLATURES

A	cell stack area	$[\text{m}^2]$
C_p	heat capacity	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$D_{i, K}$	Knudsen diffusivity of component i	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
D_{A-B}	ordinary diffusivity of gas A versus gas B	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_{i \text{ (eff)}}$	effective diffusion coefficient of electrode i	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_{i, K \text{ (eff)}}$	effective Knudsen diffusivity of component i	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_{A-B \text{ (eff)}}$	effective ordinary diffusivity of gas A versus gas B	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
E	theoretical open-circuit voltage of the cell	$[\text{V}]$
E_0	theoretical open-circuit voltage of the cell at standard pressure	$[\text{V}]$
E_a	activation energy	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
F	Faraday constant (9.6495×10^4)	$[\text{C mol}^{-1}]$
i	current density	$[\text{A cm}^{-2}]$
i_0	exchange current density	$[\text{A cm}^{-2}]$
i_{ave}	average current density	$[\text{A cm}^{-2}]$

J_i	Permeate flux of species i	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}]$
J_0	preexponential factor of Permeate flux	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}]$
l	membrane thickness	$[\text{m}]$
l_a	thickness of anode electrode	$[\mu\text{m}]$
l_c	thickness of cathode electrode	$[\mu\text{m}]$
L	thickness of electrolyte	$[\mu\text{m}]$
LHV_i	lower heating value of component i	$[\text{J mol}^{-1}]$
m_i	molar flow rate of component i	$[\text{mol s}^{-1}]$
M_i	molecular weight of gas i	$[\text{g}]$
n	electrode porosity	$[-]$
ρ_{ave}	average power density	$[\text{W cm}^{-2}]$
p_i	partial pressure of component i	$[\text{Pa}]$
p_i^I	inlet pressure of component i	$[\text{Pa}]$
P	pressure	$[\text{Pa}]$
P_{ref}	reference pressure (10^5)	$[\text{Pa}]$
Q	thermal energy	$[\text{MW}]$
Q_{net}	net thermal energy	$[\text{MW}]$

R	gas constant (8.3145)	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
T	temperature	$[\text{K}]$
U_f	fuel utilization	$[-]$
V	cell voltage	$[\text{V}]$
W_e	electrical power	$[\text{MW}]$
$W_{e,net}$	net electrical power	$[\text{MW}]$
W_{pump}	electrical power consumed in pump	$[\text{MW}]$
x_i	mole fraction of component i at feed (retentate) side of the membrane	$[-]$
y_i	mole fraction of component i at permeate side of the membrane	$[-]$
z	number of electron participating in the electrochemical reaction	$[-]$
Greek letters		
α	charge transfer coefficient	$[-]$
ξ	electrode tortuosity	$[-]$
δ_{O_2}	coefficient used in concentration overpotential	$[-]$

η_{act}	activation loss	[V]
η_{conc}	concentration loss	[V]
η_{ohm}	ohmic loss	[V]
η_{pump}	pump efficiency	[-]
σ_{AB}	collision diameter	[Å]
Ω_D	collision integral	[-]
ε_{AB}	Lennard-Jones energy interaction parameter scaled with respect to the Boltzman constant	[-]
γ_a	pre-exponential factor for anode exchange current Density	 [A m ⁻²]
γ_c	pre-exponential factor for cathode exchange current Density	 [A m ⁻²]

Subscripts

a	anode
c	cathode
0,f	feed side
p	permeate side