

극저온냉동기 예냉 수소액화기의 기초설계

Basic design of hydrogen liquefier precooled by cryogenic refrigerator

김 승 현*, 장 호 명**, 강 병 하***
S. H. Kim, H. M. Chang, B. H. Kang

Key words : Cryogenic refrigerator(극저온냉동기), Liquid hydrogen(액체수소), Hydrogen(수소), Liquefier(액화기), Ortho-to-para conversion(o-p 변환)

Abstract

A thermodynamic cycle analysis is performed for refrigerator-precooled Linde-Hampson hydrogen liquefiers, including catalysts for the ortho-to-para(o-p) conversion. three different configurations of the liquefying system, depending upon the method of the o-p conversion, are selected for the analysis. After some simple and justifiable models are introduced, a general analysis program to predict the liquid yield and the figure of merit(FOM) is developed with incorporating the commercial computer code for the hydrogen properties. The discussion is focused on the effect of the two primary design parameters-the precooling temperature and the high pressure of hydrogen. When the precooling temperature is in the range between 45 and 60 K, the optimal high pressure for the maximal liquid yield is found to be in the range between 100 to 140 bar, regardless of the o-p conversion. However, the FOM can be maximized at slightly smaller values of high pressures. It is remarkable to observe that the lower precooling temperatures are favorable since both the liquid yield and the FOM can be obtained without compressing hydrogen to extremely high pressures.

기 호 설 명

<p>COP : 냉동기 성능계수</p> <p>FOM : 액화효율, 냉동기 유용도 (figure of merit)</p> <p>h : 비엔탈피 [J/g]</p>	<p>\dot{m} : 질량유량 [g/s]</p> <p>P : 압력 [bar]</p> <p>\dot{Q} : 열전달률 [W]</p> <p>s : 비엔트로피 [J/g-K]</p> <p>T : 온도 [K]</p> <p>\dot{W} : 소요동력 [W]</p> <p>x : p-수소 비율</p> <p>x_c : 평형수소의 p-수소 비율</p> <p>y : 액화율 (liquid yield)</p>
---	---

* 홍익대학교 대학원
** 홍익대학교 공과대학
*** 한국과학기술연구원 기전연구부

그리스 문자

ϵ : 열교환기의 유용도(effectiveness)
 η : 압축기의 단열효율

하첨자

0 : 상온, 상압
 1,2,... : 액화기에서의 위치
 comp : 압축기
 f : 액체
 g : 기체
 H : 고압
 in : 입구
 L : 저압
 pc : 예냉
 ref : 냉동기
 rev : 가역
 out : 출구

1. 서 론

화석연료의 과다한 사용으로 인한 대기오염과 지구 온난화의 문제를 해결하기 위한 하나의 방안으로 탄화수소계가 아닌 수소연료를 사용하기 위한 연구가 국내외에서 진행중이다. 수소는 연소생성물이 오직 물뿐이라는 이점을 가지고 있으며, 상온상압에서 액체수소는 단위체적당 엔소엔탈피가 디젤연료의 1/5배로 낮은 반면에 단위질량당 연소엔탈피는 디젤연료에 비해 3배나 높다.¹⁾

수소는 이미 50년대부터 우주선이나 로켓의 추진연료로 사용되어 왔으며, 80년대 이후부터 현재에 이르기까지 전기자동차나 태양열자동차와 함께 오염물질을 배출하지 않는 차세대자동차의 연료로서의 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근의 기술예측보고서²⁾에 의하면 현재 사용되고 있는 대부분의 연료는 액체연료인 석유이지만 21세기에는 메탄(또는 천연가스)과 수소와 같은 기체연료들이 될 것이며, 특히 21세기 후반에는 전체연료의 약 90% 이상이 수소일 것으로 예측되고 있다.

수소를 인료로 이용하기 위해서는 높은 밀도로 저장하여야 하는데 그 방법은 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있다. 즉, 1기압 및 20K의 극저온으로 저장하는 액체수소, 고압 및 상온에서 저장하는 압축기체수소, 그리고 금속수소화물(metal hydride)로 저장하는 방법이다. 이 세 가지 방법은 모두 각각의 장단점이 존재하나, 독일 자동차회사인 GMW사의 분석³⁾에 의하면 무게나 체적당 저장에너지의 크기면에서 볼 때 극저온 액체수소가 가장 우수하다고 평가하고 있다. 그리고 최근에 발표된 미국의 Los Alamos 국립연구소의 연구결과^{4,5)}에서도 저장은 물론 생성과 공급등이 포함된 종합적인 에너지 효율면에서 액체수소의 저장방식이 현재 가장 유리하며 향후 약 20년 동안에도 가장 효율적이라고 보고하였다. 이와 관련하여 수소의 효율적인 액화 및 저장방법은 매우 중요하다고 할 수 있다.

수소를 액화하기 위한 가장 고전적인 형태의 액화방식으로는 캐스캐이드(cascade) 액화시스템⁶⁾을 들 수 있다. 이는 암모니아를 냉매로 하는 증기압축 냉동사이클로 질소를 냉매로 하는 냉동사이클을 예냉하고, 질소사이클로 JT팽창하는 수소액화사이클을 예냉하는 방식이다. 이 방식은 시스템이 복잡하고 액화효율이 낮아 상업용으로는 적절하지 못하다. 20세기 중반에서 현재에 이르기까지 로켓이나 우주선의 연료용 수소액화기는 모두 Claude 액화시스템 방식⁷⁾을 사용하고 있다. 이는 고압수소의 일부가 외부로 일을 하며 팽창하는 팽창기(expander) 또는 팽창엔진(expansion engine)을 이용하는 구성인데, 극저온에서 작동하는 팽창기의 제작은 상당한 기술적 어려움이 따른다. Claude시스템은 대체로 액화효율이 우수하며 사용자가 특정 지역에 한정되어 있는 대형액화기로 사용하기에 적절하였다. 자동차의 연료로서 액체수소를 사용하기 위해서는 보다 폭넓은 장소에서 연료를 충전할 수 있어야 하므로, 지역적인 액화가 가능하고 운송에 의한 에너지 손실을 줄일 수 있는 소형의 수소액화기가 필요하다.⁸⁾

소형 수소액화기로 만들 수 있는 가장 간단한 방법으로는 액체수소보다 낮은 온도로 유지되는 냉동기와 수소를 직접 접촉시켜서 액화시키는 냉동기 직접액화방식^{9,10)}을 들 수 있다. 그러나 이 방법은

극저온냉동기가 수소를 상온부터 냉각하므로, 온도차에 의한 열역학적 비가역성이 너무 커서 효율적인 액화방식으로는 볼 수는 없다.

소형 수소액화기로 가장 적절한 방법으로는 냉동기에 냉 L-H(Linde-Hampson) 액화시스템 방식을 들 수 있다. 이 방법은 일반적인 예냉 L-H 액화시스템과 매우 유사하나 예냉사이클로 상변화하는 증기압축사이클에 대신 기체사이클의 열재생형(regenerative) 극저온 냉동기로 사용한다는 차이점만 있다. L-H사이클에 예냉이 필요한 이유는 명백히 수소의 최대역적온도(maximum inversion temperature)가 상온보다 낮은 205K이기 때문이다.⁶⁾ 소형 수소액화시스템의 예냉기로 사용할 수 있는 소형 극저온냉동기로는 GM(Gifford-McMahon)냉동기, Stirling 냉동기, 맥동관(pulse tube) 냉동기 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 극저온진공펌프(cryopump)용으로 대량생산되는 1단식(single stage) 또는 2단식(two stage) GM냉동기가 일차적으로 가장 사용이 용이하다.

Claude사이클계의 수소의 대형액화시스템에 대한 기술¹⁰⁻¹²⁾은 상당히 연구개발되어 있는 반면에, 소형액화시스템, 특히 냉동기 예냉 액화시스템에 대해서는 최근에 관심을 갖게되었고 그 연구결과가 부족한 실정이다. 본 논문에서는 우선 냉동기에 냉 L-H액화시스템에 대한 열역학 해석을 수행하여, 소형수소액화기의 설계에 기본이 되는 압축기와 냉동기의 선정에 위한 기초자료로 활용하고자 하였다. 이를 위하여는 우선 수소의 상태량, 액화기 성능지표, 액화사이클의 구성에 대한 기존의 자료들을 인용하여 간단히 기술하고, 수소액화시스템에 대한 적절한 해석모델을 선정 한 후, 이에 대한 열역학적 해석프로그램을 통하여 설계변수중 압축기와 예냉용 냉동기의 선정에 기초가 되는 최적의 압축압력 및 예냉온도의 도출을 시도하였다.

2. 수소액화시스템

2.1 수소의 열역학 상태량

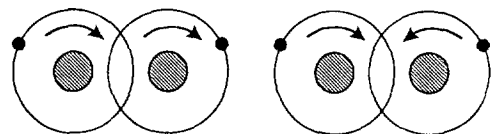
수소의 임계온도는 33K이며 삼중점의 온도는 13K이고 대기압 하에서의 끓는 온도는 20K이다.

이원자 분자인 수소의 상태량중 다른 물질과 구별되는 가장 중요한 특징은 두 원자의 각운동량(angular momentum)의 방향에 따라 서로 다른 분자형태인 o-수소(ortho-hydrogen)와 p-수소(para-hydrogen)가 존재한다는 점이다. Fig.1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 o-수소의 경우 (a)의 그림처럼 각운동량이 같은 방향이며, p-수소의 경우 (b)의 그림처럼 서로 반대방향이다.

상온, 상압에서는 o-수소와 p-수소가 75 : 25의 비율로 존재하며 이 비율의 수소를 n-수소(normal-hydrogen)라 한다. 그러나 온도가 낮아짐에 따라 p-수소의 비율이 점점 증가하여 수소의 끓는 온도에서는 0.1 : 99.9로 대부분이 p-수소로 존재하게 되는데⁶⁾ 임의의 온도에서 o-수소와 p-수소가 평형을 이루고 있는 수소를 평형수소 또는 e-수소(equilibrium-hydrogen)라 한다. 같은 온도와 압력하의 o-수소보다 p-수소는 낮은 내부에너지를 가지고 있으므로 o-p변환(ortho-to-para conversion)은 발열반응이다. 일반적으로 수소가 냉각될 때 평형을 향해 가는 o-p 변환은 그 속도가 매우 느리므로, 상온의 n-수소를 액화하면 거의 n-수소 상태의 액체를 얻게 되는데, 이 액체는 아무리 단열이 잘 되어 있더라도 이후 차차로 평형에 도달하면서 o-p 변환에 의한 변환열(heat of conversion)에 의해 거의 대부분이 증발하게 된다.¹³⁾ 이러한 증발을 줄이기 위해서는 액화하는 과정에서 적절한 촉매에 의해 좀 더 높은 p-수소비율을 갖는 과정이 필요하다.⁶⁻¹³⁾

2.2 액화기 성능지표

액화기는 일종의 개방사이클 시스템으로, 그 성능을 나타내는 지표로 크게 두 가지를 들 수가 있



(a) ortho-hydrogen (b) para-hydrogen
Fig.1 Schematic representation of angular momentums in ortho-hydrogen and para-hydrogen

다. 그 중 하나는 액화율(liquid yield)이고 다른 하나는 액화효율(FOM : figure of merit)이다. 액화율은 액화된 질량에 대한 압축한 전체 질량의 비로 정의된다.

$$y = \frac{\text{mass liquefied}}{\text{mass compressed}} = \frac{\dot{m}_l}{\dot{m}} \quad (1)$$

액화효율은 액화하는데 필요한 이상적인 최소일에 대한 실제 사용된 일의 비로 정의된다.

$$FOM = \frac{W_{ref}/\dot{m}_l}{W/\dot{m}_l} = \frac{(h_l - h_g) - T_0(s_l - s_g)}{W/\dot{m}_l} \quad (2)$$

액화율은 액화기의 용량과 밀접한 관계가 있으며 액화효율은 가용에너지의 관점에서의 열역학 효율을 나타낸다고 할 수 있다. 식 (2)의 분자인 단위 질량당 최소액화일은 액체와 상온기체의 유동가용성(flow availability)의 차이로 1기압하의 n-수소의 경우, 11.62MJ/kg이고 e-수소의 경우, 18.83MJ/kg로 n-수소에서 보다 최소일이 크다.⁷⁾ 이 계산에서 엔탈피와 엔트로피는 온도, 압력 등 두 독립상태량의 함수일 뿐 아니라, 이에 추가하여 p-

수소 비율의 함수임을 주의하여야 한다.

2.3 냉동기에냉 L-H액화시스템

기본형 냉동기에냉 L-H액화시스템은 Fig.2(a)와 같이 예냉용 냉동기, 압축기, 향류열교환기, JT 밸브, 플래시실(flash chamber)등으로 구성되어 있다.^{6~7)} 상온상압의 기체 수소를 압축 및 냉각과정을 통해 상온고압으로 만든 다음, 향류열교환기를 통해 저온저압기체와 향류열교환을 하며, 냉동기를 이용하여 수소를 최대역전온도 이하로 예냉하고, 다시 열교환하여 저온고압기체로 만든 후 JT 밸브에서의 스로틀팽창을 통해 포화수소가 되어 플래시실에 액체로 분리 추출된다. 이 경우, 촉매가 없으므로 o-p변환이 매우 느려서 액화된 수소가 n-수소라고 생각할 수 있다.

이러한 냉동기에냉 액화시스템에 o-p변환을 위한 촉매의 설치방법은 매우 여러 가지가 가능하나 기본적으로 Fig.2(b) 및 (c)와 같이 두 가지를 생각할 수 있다. (b)의 경우, 저온부 열교환기 출구의 고압수소(상태5)가 촉매를 통과하게 되면 p-수소 비율이 증가하면서 변환열로 인해 온도도 증

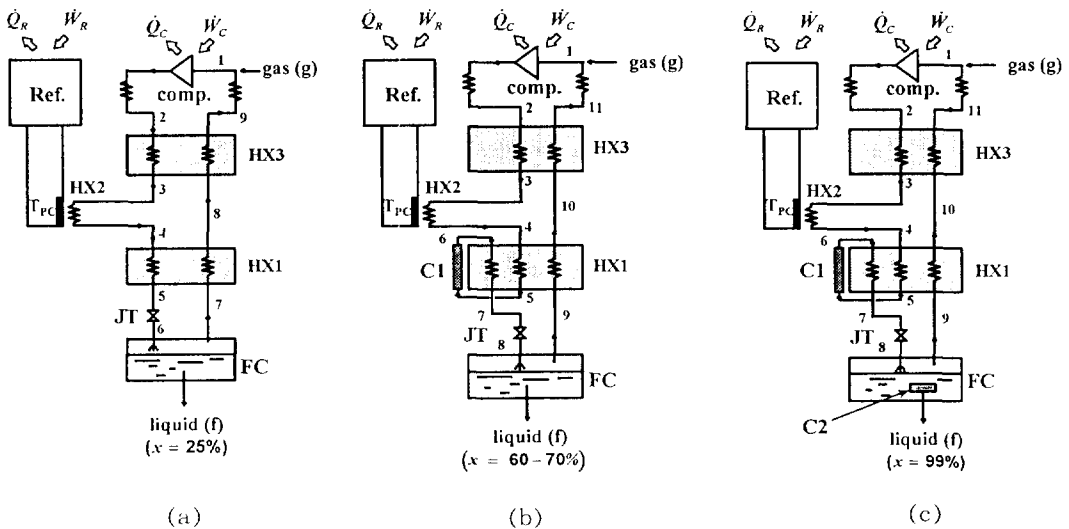


Fig.2 Schematic diagram of L-H liquefier precooled by cryogenic refrigerator (a) without catalyst (b) with one adiabatic catalyst (c) with adiabatic and isothermal catalysts(HX : heat exchanger, JT : Joule-Thomson valve, Comp : compressor, Ref. : refrigerator, C : catalyst, FC : flash chamber)

가하므로 이를 다시 냉각시키기 위하여 열교환기를 다시 한 번 통과하도록 하였다. 이때 액체의 p-수소 비율은 거의 상태6의 온도에서의 e-수소와 같으므로, 냉동기의 예냉온도, 압축압력, 열교환기의 성능 등에 따라 다르나, 대체로 약 60~70% 정도의 값을 갖는다. (c)의 경우는 (b)의 경우에 추가적으로 플래시실에 또 하나의 축매를 두어, 추출되는 액체가 반드시 이 축매를 통과해야 하므로, 액체의 p-수소 비율은 이 포화온도에서의 e-수소와 같은 약 99.9%이다.

물론 이 세 가지 구성이외에도 여러 가지의 구성이 가능하다. 예를 들어, 상단부 열교환기의 고압수소에 축매변환을 추가할 수 있으며, 열교환기에서의 축매변환 없이 플래시실의 액체축매변환만을 이용할 수도 있다. 그러나 상단부 열교환기에서의 온도는 상대적으로 높으므로 o-p변환의 크기가 미미하여 p-수소가 증가되는 양이 매우 작다. 그리고 플래시실의 액체축매변환만을 이용할 경우에는 매우 낮은 온도에서의 발열이 매우 비효율적일 뿐 아니라, n-수소를 액화하여 o-p변환열에 의해 액체가 증발되는 것과 같으므로 사실상 축매변환의 효과가 없다. 따라서 Fig.2의 세 가지 경우가 o-p변환이 포함된 기본형 액화시스템을 대표한다고 할 수 있다.

어느 정도의 p-수소의 비율을 갖는 액체를 얻는 것이 적절한가는 연료로서의 저장기간에 따라서 다르다고 하겠다. 예를 들어 저장기간이 몇 시간 정도라면 o-p변환없이 n-수소로 액화하는 Fig.2(a)의 구성이 적절하고, 저장기간이 1주일 정도라면 p-수소 비율이 60~70%인 (b)의 구성이 적절하며, 저장기간이 1개월 이상이라면 p-수소 비율이 99.9%인 (c)의 구성이 적절할 것이다. 이러한 액체에서 p-수소 비율과 저장기간과의 관계는 문헌¹⁷⁾에 나타나 있다.

3. 사이클 해석

3.1 해석 모델

본 논문에서는 냉동기에 냉 L-H 액화시스템의 최적의 설계조건을 도출하여 이 결과로 설계 액화

사이클에 대한 기초설계자료로 활용하기 위하여 우선 단순하면서도 현실성있는 모델을 채택하였다. 특히, 가장 중요한 설계자료인 압축압력과 예냉온도는 각각 압축기와 냉동기를 선정하는데 중요한 역할을 하게 될 것이다.

냉동기의 성능계수(COP)는 냉동용량과 소요동력의 비이며, 같은 온도 범위에서 작동되는 가역냉동기의 COP_{rev}에 대한 COP의 비를 냉동기의 유용도(FOM_{rev})라고 부른다. 극저온냉동기의 유용도는 냉동기의 종류, 냉동기의 크기, 냉동온도 등에 따라 상당히 차이가 있으나 이 중에서 가장 중요한 변수는 냉동온도이다. 본 논문에서는 냉동기의 FOM_{rev}을 간단히 냉동온도(즉, 액화시스템에서의 예냉온도)만의 함수로 나타낼 수 있다는 모델을 채택하여 계산을 하였다. 일반적으로 재생형 극저온냉동기들은 특정한 온도에서 사용되도록 설계되는데, 실제로 구입하여 예냉기로 사용이 가능한 여러 냉동기들의 FOM_{rev}들을 냉동온도별로 정리하여 하나의 간단한 함수로 표시하여 이용하면 냉동기의 선정을 위한 기초자료가 될 수 있다. 냉동기의 FOM_{rev}이 냉동온도의 함수로 주어지면, 액화시스템의 예냉량, Q에 대해 필요한 냉동기의 소요동력은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$W_{rev} = \frac{Q}{FOM_{rev}(T_n)} \times \left(\frac{T_0}{T_n} - 1 \right) \quad (3)$$

압축기는 중간냉각이 있는 단단 단열압축기이며 각 단의 단열효율이 주어졌다고 가정하였다. 중간압력들은 각 단의 압축비가 모두 같도록 결정할 수 있다. 열교환기에 대한 모델로는 외부로부터의 열유입과 유동방향으로의 압력강하가 없고 유용도가 주어졌 것으로 가정하였다. 본 논문에서는 냉동기 예냉 L-H액화시스템의 설계를 위한 압축압력 및 예냉온도에 의한 영향을 우선적으로 고려하므로 열교환기에 대하여는 간단한 모델을 채택하게 되었다. 액화되는 과정에서 고압수소는 초임계상태를 지나므로 비열은 온도에 따라 급격히 변화한다. 따라서 열교환기의 유용도는 엔탈피를 기준으로 계산해야 한다. 예를 들어 Fig.2의 (a)의 경우, 저온부 열교환기 HX1에서 유용도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon_1 = \frac{h(T_6, P_1, x_6) - h(T_7, P_1, x_7)}{h(T_4, P_1, x_4) - h(T_7, P_1, x_7)} \quad (4)$$

Fig.2의 (b) 및 (c)의 경우, 촉매의 설치로 인해 저압유체는 반대 방향으로 흐르는 두 개의 고압유체와 동시에 열교환을 하는 삼중 향류열교환기(triple-pass counterflow heat exchanger)가 사용되어야 한다. 여기에 대한 열교환기 성능관계식은 삼중열교환기에 대한 유용도-NTU방법⁽¹⁴⁾을 이용하였다.

압축된 수소를 팽창시켜 포화수소를 얻도록 하는 JT밸브에 대해서는 입구와 출구의 엔탈피가 서로 같은 스로틀과정 또는 등엔탈피과정으로 가정하였다. 플래시실에서 추출되는 액체와 저압측 열교환기로 순환되는 증기의 비는 JT밸브 출구유체의 건조도로 결정된다고 가정하였다.

3.2 o-p 변환

앞에서 언급한 바와 같이, 수소가 냉각되면 p-수소의 비율이 증가하여 평형수소에 도달하나, 이 o-p변환은 매우 느리므로 이를 촉진하기 위해서는 촉매를 이용하여야 한다. 가장 대표적인 촉매의 재료로는 함수제2산화철(hydrous ferric oxide), 크롬산화 알루미늄입자(chromic oxide on alumina particles), 활성탄(charcoal), 실리카겔(silica gel) 등을 들 수 있으며 이중 함수제2산화철이 가장 우수한 촉매변환의 효과가 있다.⁽¹⁵⁾ 논문에서는 촉매를 사용하지 않는 경우에는 p-수소의 비율이 증가하지 않으며, 촉매를 사용할 경우에는 충분한 촉매면적으로 인해 그 출구에서의 수소는 o-p평형에 도달한다고 가정하였다. 촉매에서의 o-p변환과정 에 대한 열역학 모델로 두 가지를 생각할 수 있다. 그 중 하나는 Fig.3(a)와 같이 외부와의 열전달이 없으며 출구에서는 e-수소로 가정하는 단열촉매변환이다. 이 촉매변환에서는 주위로부터의 열전달을 무시하여 입구와 출구의 엔탈피 값이 같다고 할 수 있다.

$$h(T_{in}, P_{in}, x_{in}) = h(T_{out}, P_{out}, x(T_{out})) \quad (5)$$

일반적으로 입구상태를 알고 있을 때 출구상태를 결정하는 과정은 승공기의 단열포화과정에서 출구

상태를 결정하는 과정과 매우 유사하다. 다른 하나는 액체용기에 담겨진 등온촉매변환으로 Fig.3(b)와 같이 하여 이 때의 변환열을 액체수소로 부터 얻게된다.

3.3 해석 방법

이상과 같은 해석모델을 Fig.2의 세 가지 구성에 대하여 적용할 때, 주어지는 변수, 미지수, 그리고 필요한 방정식들을 Table 1에 정리하였다. 세 가지 구성에 대해 미지수는 각각 16개와 19개, 20개가 되며 이 미지수를 계산하기 위한 방정식의 수도 이와 같다. 방정식은 열역학 제1법칙에 의한 에너지 균형식, 열교환기의 유용도관계식, p-수소비율에 대한 관계식이 있으며 촉매변환이 있는 경우에는 촉매과정에 대한 관계식을 포함하여야 한다.

앞서 기술한 바와 같이, 냉동기에 냉 액화시스템에는 중요한 설계변수 두 개가 존재하는데 그 중의 하나는 수소를 압축하는 압축압력이고 다른 하나는 수소를 최대역전온도 이하로 냉각하기 위한 냉동기의 예냉온도이다. 열교환기의 유용도 및 압축기의 단열효율과 냉동기의 FOM_{tot}에 추가하여 압축압력과 예냉온도를 입력변수로 정상상태에서 각 위치의 상태량을 결정하고 액화율과 액화효율을 계산하는 해석 프로그램을 작성하였다.

이 해석에는 수치적인 계산이 필요한데, 본 논문

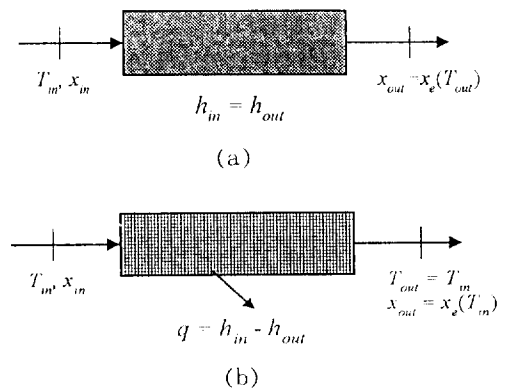


Fig.3 Two different models of catalyst for ortho-to-para conversion (a) adiabatic catalyst (b) isothermal catalyst

Table 1 Unknowns and equations for analysis of the three models(HX : heat exchanger, JT : Joule-Thomson valve, Comp : compressor, Ref. : refrigerator, C : catalyst, FC : flash chamber)

		model(a)	model(b)	model(c)
given values	temperature	T_2, T_7	T_2, T_9	T_2, T_9
	x (para %)	x_2	x_2	x_2
unknowns	temperature	$T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8, T_9$	$T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8, T_{10}, T_{11}$	$T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8, T_{10}, T_{11}$
	x(para %)	$x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9$	$x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}$	$x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}, x_{11}, x_f$
	work	W_{comp}, W_{ref}	W_{comp}, W_{ref}	W_{comp}, W_{ref}
	total number	16	19	20
unknowns	energy balance	HX ₁ , HX ₃ , JT, Comp., Ref.(HX ₂), FC	HX ₁ , HX ₃ , JT, Comp., Ref.(HX ₂), FC, C ₁	HX ₁ , HX ₃ , JT, Comp., Ref.(HX ₂), FC(C ₂), C ₁
	HX effectiveness	$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$	$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$	$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$
	x relation	$x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8 = x_9$	$x_2 = x_3 = x_4 = x_5, x_6 = x_7 = x_8 = x_9 = x_{10} = x_{11}$	$x_2 = x_3 = x_4 = x_5, x_6 = x_7 = x_8 = x_9 = x_{10} = x_{11}$
	catalyst, x = x _c (T)		x_b	x_b, x_f
	total number	16	19	20
y(liquid yield)		$\frac{(h_7 - h_c)}{(h_7 - h_f)}$	$\frac{(h_9 - h_7)}{(h_9 - h_f)}$	$\frac{(h_9 - h_f)}{(h_9 - h_f)}$

에서는 선형방정식의 Gauss Seidel방법과 유사한 반복법을 채택하였다. 우선 냉동기의 하단부에 위치하는 부분의 온도를 가정하여 열교환기 HX1에 대한 에너지 균형식과 열교환기 유용도식을 통해 열교환기 출구들에 대한 미지수를 계산하고, JT밸브에 대한 관계식과 액화율을 계산한 뒤 열교환기 HX3에 있는 각 위치의 온도를 계산하고 마지막으로 냉동기가 접촉하고 있는 열교환기 HX2에 대한 계산을 실행하였다. 이 때 사이클을 이루며 계산된 온도가 초기에 가정된 온도와 일치할 때까지 반복적으로 계산을 수행하도록 하였다.

수소의 실제 상태량은 미국의 NIST에서 개발한 전산화 열역학 상태량 계산프로그램^[15]을 구입하여 계산하였다. 이 프로그램에서는 n-수소와 p-수소의 열역학 및 열물리 상태량에 대한 부프로그램들을 제공하고 있는데, 이를 o-수소와 p-수소로 계산이 되도록 수정하여 사용하였다.

각 위치의 상태량이 결정되면 액화기의 성능지표

인 액화율과 액화효율을 계산할 수 있다. 각 경우에 대한 성능지표인 액화율은 Table 1에 나타낸 식으로 계산하고 액화효율은 다음과 같이 계산하였다.

$$FOM = \frac{(h_f - h_R) - T_0(s_f - s_R)}{(W_{comp} + W_{ref})/\dot{m}_f} \quad (6)$$

식 (6)의 분자에 포함된 h 와 s 는 액체의 p-수소 소비율인 x 의 값에 따라 다르며, 분모의 소요동력은 압축기의 소요동력과 냉동기의 소요동력의 합으로 계산해야 한다.

4. 결과 및 토론

본 논문의 해석방법은 임의의 입력변수들의 값들에 대해 적용할 수 있다. 성량적인 토론을 위하여 여기에서는 여러 입력변수들의 전형적인 값들을 Table 2에 제시하였고 이 경우에 대한 결과만을 예시

Table 2 Input conditions for sample calculation

L-H cycle	temperature where heat is rejected	T_0	300K
	low pressure (liquid temperature)	P_L (T_L)	1 bar (20.39K)
refrigerator	figure of merit	$FOM_{ref} = \frac{COP}{COP_{ref}}$	$\frac{1}{5} + \frac{2(T_{ref} - 37)}{15 \cdot 153}$
compressor	adiabatic efficiency	η_{comp}	0.8
	number of stages	-	6
heat exchangers	effectiveness	ϵ	0.95

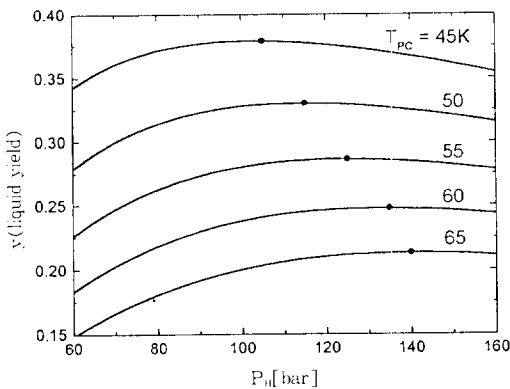


Fig.4 Liquid yield vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(a)

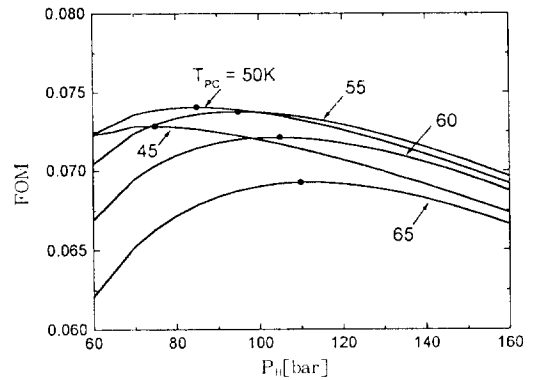


Fig.5 FOM vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(a)

하고자 한다. 냉동기의 FOM_{ref}은 CTI사, Cryomech사, APD사, CVI사, Leybold사, Balzers사 등 대표적인 제작사의 냉동기중 40K 내지 100K범위에서 사용가능한 냉동기들의 성능을 고려하여 냉동온도에 대한 선형함수로 채택하였다.

압축기의 단열효율과 열교환기의 유용도도 극저온 액화기에 사용되는 전형적인 값들을 채택하였다. 이러한 입력변수들과 여러 압축압력 및 냉동온도의 값들을 세 가지 구성의 액화시스템에 적용하고 각각의 액화기 성능지표를 계산하였다.

Fig.4와 Fig.5에는 축매변환이 없는 단순 냉동기 예냉 L-H액화시스템인 Fig.2(a)에 대한 액화율과 액화효율을 예냉온도와 압축압력의 함수로 각각 나타내었다. 일정한 예냉온도에 대해 압축압력이 증가하면 액화율은 증가하다가 다시 감소하는 경향을

보이고 있으므로, 액화율이 최대가 되는 최적의 압축압력이 존재함을 알 수 있다. 이 현상은 수소의 열역학상태량과 밀접한 관계에 있다고 판단된다. 예냉온도인 40~70K의 영역에서 수소의 JT계수(Joule-Thomson coefficient)값들을 살펴보면, 대체로 낮은 압력에서는 양수이나 높은 압력에서는 음수임을 알 수 있다. 즉, 같은 온도를 갖는 수소는 JT계수가 0이되는 압력에서 가장 낮은 엔탈피를 가지며 이 압력 근처에서 최대의 액화율을 나타내기 때문이다. 그리고 예냉온도가 65K에서 45K로 점점 낮아지면, 최대의 액화율은 약 0.20에서 0.38로 점점 높아지며 최대의 액화율을 나타내는 최적의 압축압력은 약 140bar에서 약 105bar로 점점 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 63~66K의 온도범위에서 예냉하는 기존의 중대형 L-H

액화기에서 압축압력이 140~150bar 근처인 점⁽¹⁷⁾과 잘 일치한다.

일정한 예냉온도에 대해 압축압력이 증가하면 가용에너지 관점에서 본 액화효율도 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있으므로, 액화효율이 최대가 되는 최적의 압축압력도 존재함을 알 수 있다. 그러나 같은 예냉온도에서 액화효율이 최대가 되는 압축압력은 액화율이 최대가 되는 압축압력보다 약 20~30bar 정도 낮은 점을 관찰할 수 있다. 이는 액화율은 액체용량의 관점에서 본 성능지표인데 반해, 액화효율은 가용에너지 관점에서의 성능지표이기 때문이라고 할 수 있다. 압력이 높아지면 압축기의 소요동력은 계속해서 증가하는데, 액화율은 이와 무관하나 액화효율에는 큰 영향이 있기 때문이다. 예냉온도가 65K에서 50K로 점점 낮아지면, 최대의 액화효율은 약 0.069에서 0.074로 점점 증가하다가 45K로 더욱 낮아지면 0.073이하로 다시 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 예냉온도가 낮아질수록 냉동기의 FOM_{in} 이 줄어들어 더욱 많은 냉동기동력이 소모되기 때문이다. 예냉온도가 낮아짐에 따라 최대의 액화효율을 나타내는 최적의 압축압력이 점차 낮아짐을 알 수 있다.

Fig.6과 Fig.7에는 단열축매변환이 포함된 냉동기에 냉 L-H 액화시스템인 Fig.2(b)에 대한 액화율과 액화효율을 예냉온도와 압축압력의 함수로 각각 나타내었다. 일정한 예냉온도에 대해 액화율이

최대가 되는 최적의 압축압력이 존재함과 예냉온도가 감소함에 따라 최적의 압축압력이 감소함은 축매변환이 없는 Fig.4의 경우와 매우 유사하다. 그러나 우선 액화율의 크기가 Fig.4의 경우보다 매우 작는데, 이는 액체의 p-수소 비율이 더 크기 때문이다. Fig.6에서 액체의 p-수소 비율은 Fig.2(b)에서 상태 6의 온도에 해당하는 평형수소의 p-수소 비율이므로, 예냉온도가 낮아질수록 더 크게 된다. 실제로 이 경우 액체의 p-수소 비율은 약 60~70% 정도이며, o-p변환으로 인해 n-수소의 경우보다 액화되는 양이 약 1/4~1/20 정도로 줄어든다. 그리고 예냉온도가 60K 이상으로 높아지면 어떠한 압축압력에서도 더 이상 액체수소를 얻을 수 없음을 알 수 있다. 예냉온도가 60K에서 45K로 점점 낮아지면, 최대의 액화율은 약 0.02에서 0.20으로 점점 높아지며 최대의 액화율을 나타내는 최적의 압축압력은 약 130bar에서 약 103bar로 점점 감소한다.

일정한 예냉온도에서 액화효율을 최대로 하는 최적의 압축압력이 존재함도 매우 유사하다. 이 경우에도 같은 예냉온도에서 액화효율이 최대가 되는 압축압력은 액화율이 최대가 되는 압축압력보다 약 10bar 정도까지 낮은 점을 관찰할 수 있다. 그러나 Fig.7에서는 Fig.5와 달리, 예냉온도가 60K에서 45K로 점점 낮아짐에 따라 최대의 액화효율은 약 0.01에서 0.06 정도로 점점 증가함을 볼 수 있다.

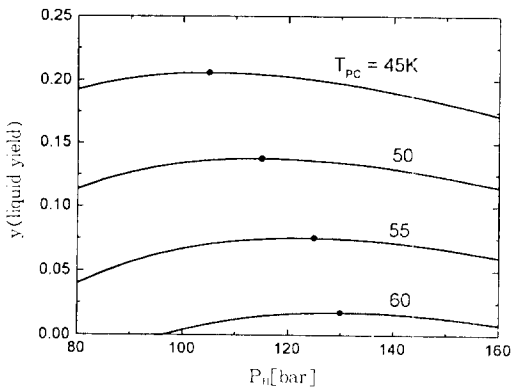


Fig.6 Liquid yield vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(b)

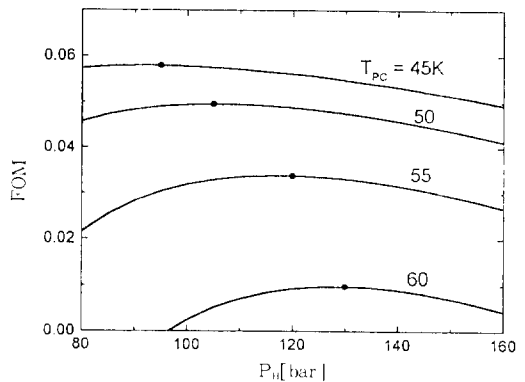


Fig.7 FOM vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(b)

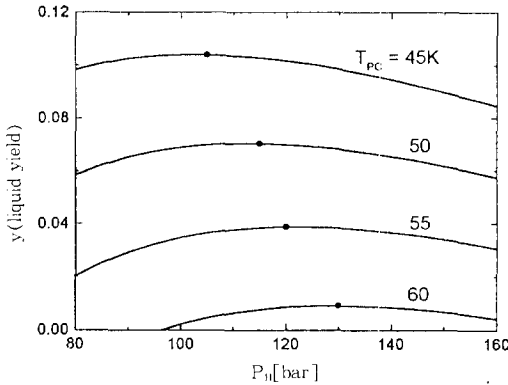


Fig.8 Liquid yield vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(c)

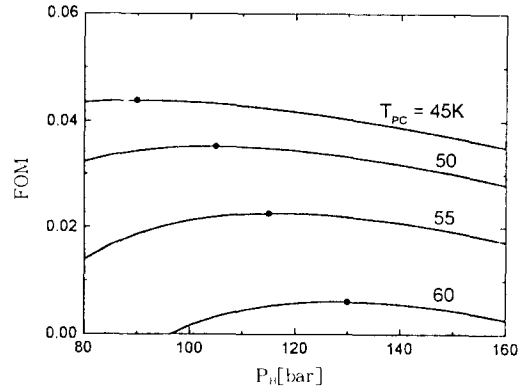


Fig.9 FOM vs high pressure for various precooling temperatures for Fig.2(c)

이는 예냉온도가 매우 낮아질수록 냉동기동력이 증가할 뿐 아니라, 액체의 p-수소 비율이 증가하여 식 (6)의 분자인 최소일 측, 액체의 유통가용성도 증가하기 때문이다. 또 한가지 관찰할 수 있는 점이 있다면, 예냉온도가 낮아질수록 액화효율은 압축압력에 덜 민감해진다는 사실이다.

Fig.8과 Fig.9에는 단열축매와 등온축매가 포함된 냉동기에 냉 L-H 액화시스템인 Fig.2(c)에 대한 액화율과 액화효율을 예냉온도와 압축압력의 함수로 각각 나타내었다. 이 경우 모든 예냉온도와 압축압력에 대해, 액체는 p-수소 비율이 모두 99.9%인 e-수소이다. 따라서 완전한 평형수소로 액화하는 경우 n-수소의 경우보다 액화율이 약 1/2 ~ 1/70정도로 줄어든 것을 알 수 있다. 예냉온도가 60K에서 45K로 점점 낮아지면, 최대의 액화율은 약 0.008에서 0.105로 점점 높아지며 최대의 액화율을 나타내는 최적의 압축압력은 약 130bar에서 약 95bar로 점점 감소한다. 액화효율에 대한 거동은 Fig.7과 매우 유사하나, 액화효율이 약 0.007에서 0.044 정도로 더 낮으며 최적의 압축압력은 거의 같은 점을 알 수 있다.

마지막으로 이 해석에서는 보수적인 계산을 위해 수소의 압축 및 냉각과정에서 p-o 변환은 매우 잘 이루어진다고 가정한 점을 지적하여야 한다. Fig.2의 각 경우에 상태2는 n-수소라는 가정으로 계산하였는데, 만일 (b) 및 (c)의 경우 가열과정에서 p-o 변환이 완전하지 않았다면 액화율 및 액화효

율은 본 논문의 해석보다 약간 더 큰 값을 가질 수 있을 것이나 앞서 언급한 압축압력과 예냉온도에 대한 영향은 크게 다르지 않을 것이다.

5. 결 론

본 논문에서는 냉동기에 냉 L-H사이클의 수소액화시스템 중, o-p변환에 따른 세 가지 구성에 대하여 액화성능을 계산할 수 있는 프로그램을 작성하였다. 중요한 설계변수들을 변화시켜가며 프로그램을 실행하여 액화기의 성능지표인 액화율과 액화효율을 구하였고 그 결과들을 통하여 다음과 같은 중요한 결론을 얻게 되었다.

1) 45~60K의 범위에서 예냉하는 경우 최대의 액화율을 나타내는 최적의 압축압력은 100~140bar 사이에 존재하였으며, 이 결과는 n-수소를 액화하는 단순 냉동기에 냉 L-H액화시스템의 경우보다 높은 p-수소비율을 위해 o-p변환을 위한 축매를 사용한 경우가 약간 더 낮으나 대체로 유사하다.

2) 액화효율의 관점에서 본 최적의 압축압력은 o-p변환을 위한 축매의 사용여부에 따라 상당히 다르다. n-수소를 액화하는 단순시스템의 경우, 45~60K의 예냉온도에서 최적 압축압력은 75~105bar사이에 존재하지만, 축매를 사용한 경우는 100~130bar로 더 커야 한다.

3) 축매변환이 없는 단순시스템의 경우, 예냉온도가 낮아질수록 액화율은 증가하나 50K 이하에

서 액화효율은 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반면에 촉매를 사용한 경우, 예냉 온도가 낮아질수록 액화율과 액화효율은 모두 증가하고 최적의 압축압력이 감소하므로, 가능하면 낮은 온도에서 작동하는 극저온 냉동기를 예냉기로 채택하는 것이 유리하다고 할 수 있다. 이는 도달 온도가 낮은 우수한 극저온냉동기를 사용하면 압축 압력을 크게 하지 않아도 우수한 액화성능을 얻을 수 있으나, 그렇지 못할 경우 압축압력은 매우 커야 한다는 점에서 매우 중요하다.

이상의 결과를 바탕으로 냉동기와 압축기가 선정이 되면, 압축되는 유량, 이에 적합한 열교환기, o-p 변환용 촉매 등에 대한 해석 및 상세설계가 추가적으로 수행되어야 할 것이다.

후 기

본 논문은 통상산업부에서 실시한 대체에너지 기술사업(연구과제명 : 수소액화 및 저장시스템 개발)의 지원에 의한 연구의 결과이다.

참 고 문 헌

- Walker, G., Weiss, M. and Reader, G., 1990, "Small-Scale Liquefaction of Hydrogen", *Advances in Hydrogen Energy Progress VIII*, Vol. 2, pp. 891~902.
- Barclay, J. A., 1996, "Cryofuel, Now and in the Future", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 41, pp. 1015~1032.
- Ewald, R. and Kesten, M., 1990, "Cryogenic Equipment of Liquid Hydrogen Powered Automobiles", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 35, Part B, pp. 1777~1781.
- Dancy, D. E., Edeskuty, F. J., Daugherty, M. A., Prenger, F. C., and Hill, D. D., 1995, "Hydrogen Vehicle Fueling Station", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 41, pp. 1041~1048.
- Daugherty, M. A., Prenger, F. C., Dancy, D. E., Edeskuty, F. J., and Hill, D. D., 1995, "A Comparison of the Overall Energy Efficiency of On-Board Hydrogen Storage Systems Using the EPA Urban Driving Schedule", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 41, pp. 1049~1056.
- Barron, R. F., 1985, *Cryogenic System*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, pp. 47~144.
- Timmerhaus, K. D. and Flynn, T. M., 1989, *Cryogenic Process Engineering*, Plenum Press, New York, pp. 18~148.
- 백종훈, 강명하, 장호명, 1996, "수소액화용 직접냉각 장치의 설계 및 성능시험", *한국수소에너지학회지*, 제7권, 제2호, pp. 121~128.
- Richardson, R. N. and Tavner, A. C. R., 1995, "Neon liquefaction system for high T₁ experiments", *Cryogenics*, Vol. 35, No. 3, pp. 195~198.
- Denton, W. H. and Nicholls, C. M., 1964, *Technology and Uses of Liquid Hydrogen*, Pergamon Press, London, pp. 79~105.
- Bracha, M., Lorenz, G. and Patzelt, A., 1992, "Large Scale Hydrogen Liquefaction In Germany", *Hydrogen Energy Progress IX*, Vol. 1, pp. 1001~1009.
- Dini, D. and Dini, G., 1990, "Thermochemical Computation of Hydrogen Liquefaction Plants", *Hydrogen Energy Progress VIII*, Vol. 2, pp. 873~890.
- Gürsu, S., Lordgoei, M., Sherif, S. A., Veziroglu, T. N., 1990, "An Optimization Study of Liquid Hydrogen Boil-Off Losses", *Hydrogen Energy Progress VIII*, Vol. 2, pp. 903~924.
- Cho, Y. H. and Chang, H. M., 1993, "An Effectiveness-NTU Method for Triple-Pass Counterflow Heat Exchangers", *KSME Journal*, Vol. 7, No. 3, pp. 282~289.
- Friend, D. G., 1992, "NIST thermophysical

- Properties of Pure Fluids". Versopm 3.0, NIST Standard Reference Database 12, U. S. Dep. Of Commerce, NIST, U. S. A.
16. Schule, M., 1992, "Calculation of Thermophysical Properties of Normal and Para-Hydrogen", Hydrogen Energy Progress IX, Vol. 1, pp. 1709~1720.
17. White, E. K., 1979, Experimental Techniques in Low-Temperature Physics, Oxford University Press, Oxford, pp. 14~17.