

## 상용 극저온 냉동기를 예냉기로 채택한 수소액화 시스템의 성능 해석

김승현\*, 장호명\*\*, 강병하\*\*\*

\*홍익대학교 대학원, \*\*홍익대학교 공과대학  
\*\*\*KIST, 열유동제어연구센터

## Performance Analysis of a Hydrogen Liquefaction System using Commercial Cryogenic Refrigerators for Precooling

Seung-Hyun Kim\*, Ho-Myung Chang\*\*, Byung Ha Kang\*\*\*

\*Graduate School, Hong-Ik University  
\*\*College of Engineering, Hong-Ik University  
\*\*\*Thermal/Flow Control Research Center, KIST

### Abstract

Thermal analysis on a Linde-Hampson hydrogen liquefaction system using cryogenic refrigerators as precooling has been carried out. Three commercially available models of cryogenic refrigerators, such as CTI 1020CP, CVI CGR009 and CVI CGR011, are considered in the performance analysis. The effect of ortho-para conversion process during hydrogen liquefaction is also studied in detail. The results obtained indicate that the optimal hydrogen mass flow rate and the optimal compressed pressure exist for the maximum hydrogen liquefaction rate.

The optimal compressed pressure is increased in the range of 80 - 120 bar with an increase in the hydrogen mass flow rate. It is also found that better performance could be obtained with a cryogenic refrigerator, which produces high cooling capacity at precooling temperature in the range of 80 - 100 K.

## 기호 설명

$FOM$	: 액화효율, 냉동기 유용도 (figure of merit)
$h$	: 비엔탈피[J/g]
$\dot{m}$	: 수소의 질량유량[g/s]
$P$	: 압력 [bar]
$\dot{Q}$	: 열전달률 [W]
$s$	: 비엔트로피 [J/g-K]
$T$	: 온도 [K]
$\dot{W}$	: 소요동력 [W]
$x$	: para-수소 비율
$x_e$	: 평형 para-수소 비율
$y$	: 액화율 (liquid yield)

## 그리스문자

$\varepsilon$	: 열교환기의 유용도 (effectiveness)
$\eta$	: 압축기의 단열효율

## 하첨자

$comp$	: 압축기
$f$	: 액상
$g$	: 기상
$ref$	: 냉동기
$rev$	: 가역
1,2,...	: 액화기에서의 위치

## 1. 서 론

화석연료의 과도한 사용으로 인한 대기 오염과 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 연소엔탈피가 디젤 연료의 1/5배로 낮은 반면에 단위질량당 연소엔탈피는 디젤연료에 비해 3배나 높다<sup>(1)</sup>.

수소는 이미 50년대부터 우주선이나 로켓의 추진연료로 사용되어 왔으며, 80년대 이후부터 현재에 이르기까지 전기자동차나 태양열자동차와 함께 오염물질을 배출하지 않는 차세대자동차의 연료로서 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근의 기술예측보고서<sup>(2)</sup>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 연료로 이용하기 위해서는 높은 밀도로 저장하여야 하는데 그 방법은 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있다. 즉, 1기압 및 20 K의 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 BMW사의 분석<sup>(3)</sup>에 의하면 무게나 체적당

저장에너지의 크기면에서 볼 때 극저온 액체수소가 가장 우수하다고 평가하고 있다. 그리고 최근에 발표된 미국의 Los Alamos 국립연구소의 연구결과<sup>(4, 5)</sup>에서도 저장은 물론 생성과 공급등이포함된 종합적인 에너지 효율면에서 액체수소의 저장방식이 현재 가장 유리하며 향후 약 20년 동안에도 가장 효율적이라고 보고하였다. 이와 관련하여 수소의 효율적인 액화 및 저장방법은 매우 중요하다 할 수 있다.

수소를 액화하기 위한 가장 고전적인 형태의 액화방식으로는 캐스캐이드(cascade) 액화시스템<sup>(6)</sup>을 들 수 있으나 이 방식은 시스템이 복잡하고 시설비용이 많이 들며 또한 액화효율이 낮아 상업용으로는 적절하지 못하다. 20세기 중반에서 현재에 이르기까지 로켓이나 우주선의 연료용 수소액화기는 모두 Claude액화시스템 방식<sup>(6)</sup>을 사용하고 있다. Claude시스템은 대체로 액화효율이 우수하며 사용자가 특정지역에 한정되어 있는 대형액화기로 사용하기에 적절하였다. 그러나 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<sup>(1)</sup>.

소형 수소액화기로 만들 수 있는 가장 간단한 방법으로는 기체상태인 수소를 액체수소보다 낮은 온도로 유지되는 냉동기와 직접 접촉시켜서 액화시키는 냉동기 직접액화방식<sup>(8, 9)</sup>을 들 수 있다. 그러나 이 방법은 극저온냉동기가 수소를 상온부터 냉각하므로, 온도차에 의한 열역학적 비가역성이 너무 커서 효율적인 액화방식으로는 볼 수 없다.

소형 수소액화기로 이용하기에 적절한 방법으로는 냉동기에 냉 L-H(Linde-Hampson) 액화시스템 방식을 들 수 있다. 이 방법은 일반적인 예냉 L-H 액화시스템

과 매우 유사하나 예냉사이클로 상변화하는 증기압축사이클 대신 기체사이클의 열재생형(regenerative) 극저온 냉동기로 사용한다는 차이점만 있다. L-H사이클에 예냉이 필요한 이유는 수소의 최대역전온도(maximum inversion temperature)가 상온보다 낮은 205 K이기 때문이다<sup>(6)</sup>. 소형 수소액화시스템의 예냉기로 사용할 수 있는 소형 극저온냉동기로는 GM(Gifford-McMahon)냉동기, Stirling냉동기, 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 기술<sup>(10, 12)</sup>은 상당히 연구개발되어 있는 반면에, 소형액화시스템, 특히 냉동기에 냉 액화시스템에 대해서는 최근에 관심을 갖게 되었고 그 연구결과가 부족한 실정이다. 본 논문에서는 우선 상용화되고 있는 극저온 냉동기를 채택하여 냉동기에 냉 L-H액화시스템에 대한 열역학 해석을 수행하여, 소형 수소액화기의 성능예측을 하였다.

수소액화 시스템으로는 수소의 o-p변환(ortho-para conversion)을 고려하여 두가지의 해석모델을 채택하고 극저온 냉동기로는 CTI사의 1020CP와 CVI사의 CGR009, CGR011를 선정하였다. 이 세가지 냉동기에 대하여 계산을 수행하고 실제로 액화되어지는 액화유량에 영향을 미치는 중요한 설계변수인 압축압력과 압축유량의 최적값을 통해 세가지 냉동기를 수소액화기에 적용했을 때 수소액화기의 성능을 비교, 분석하였다.

## 2. 액화 시스템의 해석모델

### 2.1 수소의 열역학적 상태량

이원자 분자인 수소의 상태량 중 다른 물질과 구별되는 가장 중요한 특징으로는 두 원자의 각운동량(angular momentum)의 방향에 따라 서로 다른 분자형태인 o-수소(ortho-hydrogen)와 p-수소(para-hydrogen)가 존재한다는 점이다.

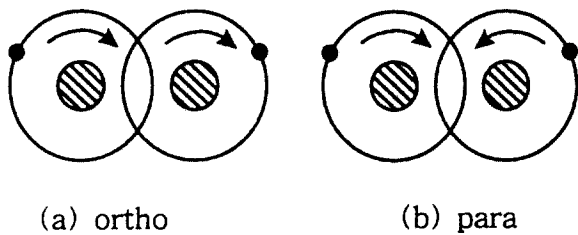
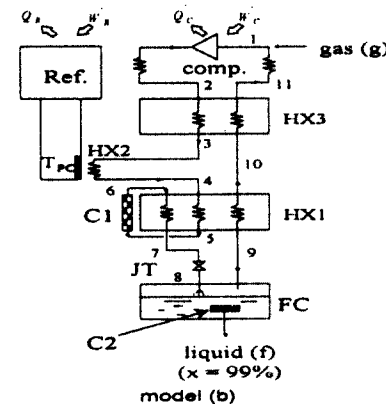
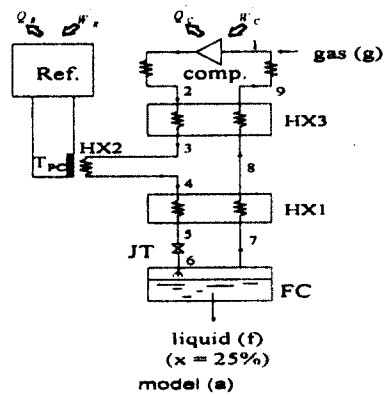


Fig. 1 Ortho-hydrogen and para-hydrogen

Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 o-수소의 경우 (a)의 그림처럼 각운동량이 같은 방향이며, p-수소의 경우 (b)와 같이 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 비등 온도에서는 0.2:99.8로 대부분이 p-수소로 존재하게 되는데<sup>(6)</sup> 이때 임의의 온도에서 o-수소와 p-수소가 평형을 이루고 있는 수소를 평형수소 또는 e-수소(equilibrium-hydrogen)라 한다. 그러나 온도가 낮아짐에 따라 나타나는 o-p변환은 반응속도가 매우 느려서 수소를 n-수소의 상태로 액화시키게 되면 변환열(heat of conversion)에 의해 저장되어 있는 액체수소가 급격히 증발하게 되므로 오랜시간동안의 저장을 위해서는 액화과정에서의 o-p변환이 필요하다.

2.2 해석 모델

냉동기에 냉 L-H 액화시스템은 Fig. 2와 같이 예냉용 냉동기, 압축기, 향류열교환기, JT밸브, 플래시실(flash chamber) 등으로 구성되어 있다<sup>(6,7)</sup>. 상온상압의 기체수소를 압축 및 냉각과정을 통해 상온고압으로 만든 다음, 향류열교환기를 통해 저온저압기체와 향류열교환을 하며, 냉동기를 이용하여 수소를 최대역전온도 이하로 예냉하고, 다시 열교환하여 저온고압기체로 만든 후 JT밸브에서의 스로틀팽창을 통해 포화수소가 되어 플래시실에 액체로 분리 추출된다.



( JT: Joule-Thomson valve, C: catalyst, HX: heat exchanger, Ref.: refrigerator, Comp: compressor, FC: flash chamber )

Fig. 2 Schematic diagram of a L-H(Linde-Hampson) hydrogen liquefaction system with a cryogenic refrigerator (a) without catalyst (b) with adiabatic and isothermal catalysts

축매변환이 없는 단순 냉동기에 냉 L-H 액화시스템의 경우에 대해서는 Fig. 2(a)와 같은 기본형으로 구성을 하였으며 이 경우, 축매가 없으므로 o-p변환이 매우 느려서 액화된 수소가 n-수소라고 생각할 수 있다. o-p변환을 위한 축매를 포함하는 설치방법은 매우 여러 가지가 가능하나 기본적으로 Fig. 2(b)와 같이 생각할 수 있다. 저온부 열교환기 출구의 고압수소(상태5)가 축매를 통과하게 되면 p-수소 비율이 증가하면서 변환열로 인해 온도도 증가하므로 이를 다시 냉각시키기 위하여 열교환기를 다시 한번 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. 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 이외에도 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.

어느 정도의 p-수소의 비율을 갖는 액체를 얻는 것이 적절한가는 연료로서의 저장기간에 따라서 다르다고 하겠다. p-수소 비율이 높을수록 오랜시간을 저장하여도 증발하는 수소의 양이 작아 많은 양의 액체수소가 유지될 수 있게 된다. 예를 들어 저장기간이 몇 시간정도라면 o-p변환없이 n-수소로 액화하는 Fig. 2(a)의 구성이 적절하고, 저장기간이 1개월이상이라면 p-수소 비율이 99.9%인 Fig. 2(b)의 구성이 적절할 것이다. 이러한 액체에서 p-수소 비율과 저장기간과의 관계는 문헌<sup>(7)</sup>에 나타나 있다.

축매변환시 필요한 열교환기 중에서 한 유체가 반대 방향으로 흐르는 두 개의 유체와 동시에 열교환하는 삼중 향류열교환기(triple-passage counterflow heat exchanger)에 대한 성능계산식을 위해 최근 발표된 삼중열교환기에 대한 유용도-NTU 방법<sup>(14)</sup>에 관한 논문을 이용, 수치해석에 적용하였다. e-수소로의 변환을 위한 축매변환으로는 단열축매변환과 등온축매변환이 있다. 단열축매변환은 일과 열전달이 없으므로 입구와 출구의 엔탈피값이 같다고 할 수 있으므로 이에 대한 변수를 이용해 표기해보면 식(1)과 같다. 다른 하나인 등온축매변환은 변환열을 액체수소로부터 얻게 된다.

$$h_{in}(T_{in}, P_{in}, x_{in}) = h_{out}(T_{out}, P_{out}, x_e(T_{out})) \quad (1)$$

냉동기 예냉 L-H 액화시스템의 성능을 예측하기 위하여 단순하면서도 현실성있는 모델을 채택하였다. 우선 외부로부터 열교환기, JT밸브로의 열유입은 없다고 가정하였고, 열교환기에서 유동방향으로의 압력강하는 무시하였다. 또한 냉동기에서의 저압은 1기압으로 고정하였으며 열교환기의 유용도는 0.95로 가정하였다. 압축기의 단열효율( $\eta$ )은 0.8로 채택하여 중간냉각이 있는 단 단열압축으로 압축일을 계산하였다.

냉동기 예냉 L-H 액화시스템에서 두 개의 중요한 설계변수는 실제 액화되어지는 액화질량과 이때에 소요되는 소요동력에 대한 효율(FOM)이 된다. 이 중요한 설계변수를 계산하는데 필요한 미지수는 두가지의 해석모델에 따라 16개와 20개가 되며 이 미지수를 계산하기 위한 방정식의 수도 이와 같다. 방정식은 열역학 제 1법칙에 의한 에너지 평형식, 열교환기 유용도관계식, p-수 소비율에 대한 관계식이 있으며 축매변환이 있는 경우에는 축매과정에 대한 관계식을 포함하여야 한다.

Fig. 2(b)에 대한 지배방정식으로 열교환기에 대한 에너지 평형식을 각 위치에서의 엔탈피로 표시해 보면 HX3, HX2(냉동기), HX1의 순서로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_2 - h_3 = (1-y) \cdot (h_{10} - h_{11}) \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{m}(h_3 - h_4) \quad (3)$$

$$(h_4 - h_5) + (h_6 - h_7) = (1-y) \cdot (h_9 - h_{10}) \quad (4)$$

JT 밸브에서는 일전달과 열전달이 없으므로

$$h_7 = h_8 \quad (5)$$

이 된다. 하단부의 플래시실에서 에너지 평형식을 적용하면 엔탈피와 액화유량으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y = \frac{(h_9 - h_7)}{(h_9 - h_f)} = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}} \quad (6)$$

입력변수가 되는 압축유량을 압축하는 압축일에 대한 에너지 평형식은 다음과 같다.

$$\dot{W}_{comp} = \dot{m} \{T_0(s_0 - s_1) - (h_0 - h_1)\} \frac{1}{\eta_{comp}} \quad (7)$$

그리고 단열축매변환의 경우에는 JT밸브와 같은 가정이 적용되므로 이에 대한 에너지 평형식을 보면

$$h_5 = h_6 \quad (8)$$

이 되어 에너지 평형식에 대한 7개의 식을 얻을 수가 있으며 열교환기 HX1, HX2, HX3에 대한 유용도 식은 우선 열교환기 HX3의 경우 유용도의 정의에 의해 고압측의 열용량이 저압측보다 클 때, 즉

$$h_2 - h(T_{10}, P_H, x_{10}) \geq (1-y) \cdot \{h(T_2, P_L, x_2) - h_{10}\} \quad (9)$$

이면, HX3의 유용도는

$$\epsilon_3 = \frac{h_{11} - h_{10}}{h(T_2, P_L, x_2) - h_{10}} \quad (10)$$

이 되고, 만일 반대가 되면 열교환기 HX3의 유용도는

$$\epsilon_3 = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h(T_{10}, P_H, x_{10})} \quad (11)$$

으로 표현된다. 열교환기 HX2의 경우에는 고압측과 접하고 있으므로 이를 유용도에 대한 식으로 표현하면

$$\epsilon_2 = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h(T_{PC}, P_H, x_4)} \quad (12)$$

이 된다. 열교환기 HX1의 경우에는 축매가 포함된 삼중 향류열교환기를 사용하게 되므로 일반적인 열교환기의 유용도식을 이용할 수가 없으므로 최근 발표된 삼중 향류열교환기에 대한 유용도-NTU방법으로 부터 식을 표현하면

$$\epsilon_1 = \frac{h_{10} - h_9}{(h_{10})_{\max} - h_9} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - (h_5)_{\min}} = \frac{h_6 - h_7}{h_6 - (h_7)_{\min}} \quad (13)$$

이 된다. p-수소비율 관계식은 축매변환을 하기 전과 후의 p-수소비율이 같다고 할 때, 아래의 식과 같이 표현할 수 있다.

$$x_2 = x_3 = x_4 = x_5 \quad (14)$$

$$x_6 = x_7 = x_8 = x_9 = x_{10} = x_{11} \quad (15)$$

마지막으로 축매변환 관계식을 알아보면 축매변환이 이루어지는 경우 충분한 축매면적으로 인해 그 출구에서의 수소는 o-p평형에 도달한다고 가정하였으므로 단열축매변환이 이루어질 때

$$x_6 = x_e(T_6) \quad (16)$$

으로 표현이 되며 등은 축매변환이 이루어질 때는

$$x_f = x_e(T_f) \quad (17)$$

으로 표현이 되어 필요한 지배방정식인 20개의 식을 모두 구하게 된다.

본 연구에서 o-p변환은 잘 이루어진다고 가정하고 보수적인 설계를 하였으므로 실제의 경우보다는 액화성능이 약간 과소평가 되었을 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

액화시스템에 대하여 우선 CTI사의 1020CP GM냉동기를 예냉기로 적용하여 시스템에 대한 해석을 하였다. 1020CP는 2단으로 구성되어 있는 GM냉동기로 냉동일은 5 kW 로 일정하며, 1단과 2단의 냉동용량은 1단과 2단의 냉동온도의 함수로 되어 있다.

$Q_1$ 과  $Q_2$ 를  $T_1, T_2$ 의 함수로 계산하기 위하여 수치적인 방법으로 최소 자승 회귀법(least square regression)을 이용하였다. 이렇게 얻어진 냉동용량을 액화시스템의 해석에 적용하기 위한 방법으로는 여러가지가 있을 수 있으나 그 중에서 최대의 냉동용량을 얻을 수 있는 방법으로 냉동기 1단에서는 냉동을 시키지 않고 2단의 냉동만을 이용하여 수소를 냉각하는 방식으로  $\dot{Q}_1 = 0 W$ 로 가정을 하고, 2단의 냉동용량을 냉동온도만의 함수로 계산하였다. 또한 2단의 냉동온도에 따른 냉동용량을 구하기 위하여 주어진 데이터 값으로 근사해를 찾아 식(18)과 같은 냉동용량에 대한 함수를 구하였다.

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{Q}_2(T_2) = -30.732 + 33.444 \log(T_2) \quad (18)$$

Fig. 3은 축매변환이 없는 단순 냉동기에 냉 액화시스템인 Fig. 2(a)에 대한 액화유량을 주어진 입력변수에서 여러 압축유량에 따른 압축압력의 함수로 나타낸 것으로 일정한 압축유량에 대해 압축압력이 증가하면 액화유량은 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있으므로, 액화유량이 최대가 되는 최적의 압축압력이 존재함을 알 수 있다.

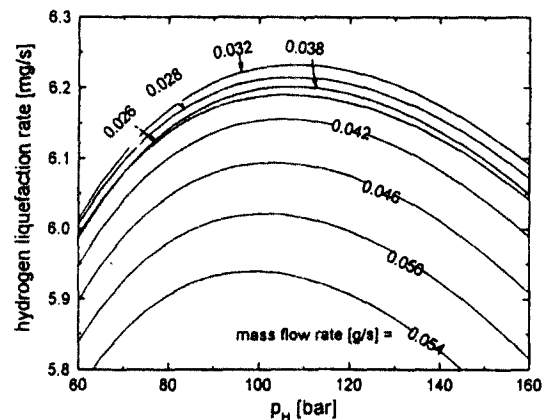


Fig. 3 Effects of high pressure on the hydrogen liquefaction rate for various hydrogen mass flow rates in the system of Fig. 2(a)

또한 압축유량이 증가할수록 최대의 액화유량이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이는데 이 현상은 냉동기의 용량이 정해져 있는 것과 밀접한 관련이 있다. 압축유량이 극한적으로 무한대가 된다면 냉동기가 냉동시킬 수 있는 용량에는 한계가 있으므로 이 때의 압축유량은 거의 냉동이 되지 않은 상태로 냉동기를 지나게 되어 냉동기가 없는 L-H 액화시스템과 같은 구성이 되므로 액화유량은 없게 된다. 반면에 압축유량이 0에 가깝다면 냉동기가 충분한 냉동을 시킬 수는 있지만 결과적으로 액화되는 액화유량은 없게 되어 결국 그 사이에서 최대의 액화유량을 얻을 수 있는 압축유량이 존재하고 있음을 알 수가 있다.

Fig. 3에서와 같이 압축유량이 0.026-0.056 g/s로 증가함에 따라 최대의 액화유량은 0.006-0.0063 g/s로 증가하다가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이때 최적의 압축압력을 보면 약 90-110 bar를 나타내고 있는데 이러한 결과는 63-66 K의 온도범위에서 예냉하는 기존의 증대형 L-H 액화기에서 압축압력이 140-150 bar 근처인 점<sup>(17)</sup>과 일치한다.

Fig. 4는 최적의 압축압력에서 최대의 액화유량을 압축유량의 함수로 나타낸 그림으로 최대의 액화유량을 얻을 수 있는 최적의 압축유량이 존재하고 있음을 보여주며 그때의 압축유량은 약 0.032 g/s임을 알 수 있다.

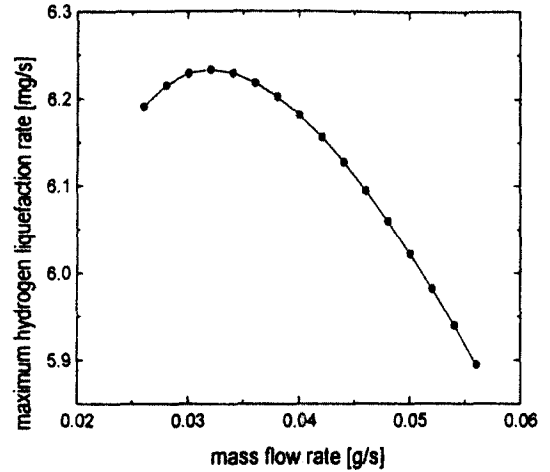


Fig. 4 Maximum hydrogen liquefaction rate vs hydrogen mass flow rate in the system of Fig. 2(a)

Fig. 5는 단열축매와 등온축매가 포함된 액화시스템인 Fig. 2(b)에 대한 액화유량을 주어진 입력변수에서 여러 압축유량에 따른 압축압력의 함수로 나타내었다. 이 때에 액화되는 수소의 para-수소비율은 거의 99.9%로 완전한 평형수소에 도달한 수소로 액화를 하는 경우이다. 이 때의 액화유량도 일정한 압축유량에서 최대의 액화유량을 나타내는 최적의 압축압력이 존재하고 있었으며 압축유량이 0.02-0.04 g/s로 증가함에 따라 액화유량이 0.00375-0.00392 g/s로 증가하다가 감소하는 것을 볼 수 있으며 이에 대한 압축압력은 60-80 bar로 유지되고 있음을 알 수 있다. 이때 얻을 수 있는 최대의 액화유량은 Fig. 6에서와 같이 압축유량이 0.032 g/s일 때 약 0.00392 g/s이다.



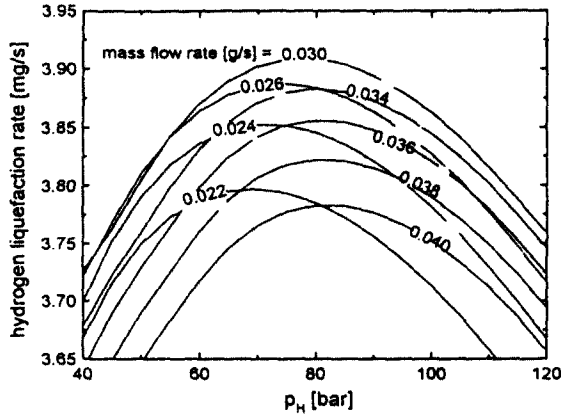


Fig. 5 Effects of high pressure on the hydrogen liquefaction rate for various hydrogen mass flow rates in the system of Fig. 2(b)

이 액화유량은 무촉매 액화시스템보다 0.002-0.0025 g/s정도가 줄어든다는 것을 알 수 있는데, 이는 o-p변환을 위한 단열, 등온 촉매변환과정을 통해 액화된 수소의 para-수소비율을 증가시키기 위하여 액화된 수소로부터 변환열을 빼앗기 때문이다.

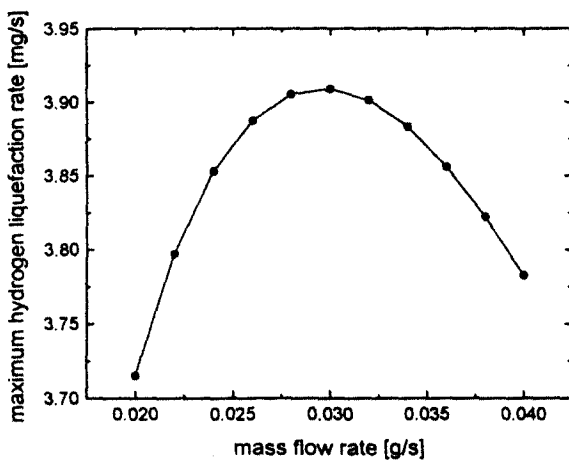


Fig. 6 Maximum hydrogen liquefaction rate vs hydrogen mass flow rate in the system of Fig. 2(b)

CVI사에서 상용화된 GM냉동기인 CGR009와 CGR011을 예냉기로 선정하였을 때에도 수소액화시스템의 성능예측을 하였다. CVI사의 극저온 냉동기인 CGR009, CGR011은 1단으로 구성되어 있으며 냉동일은 CGR009가 2.5 kW이고 CGR011이 5.5 kW이다. 이러한 CTI 1020CP를 포함한 세가지 모델에 대하여 냉동용량을 온도의 함수로 나타내어 보면 Fig. 7과 같다.

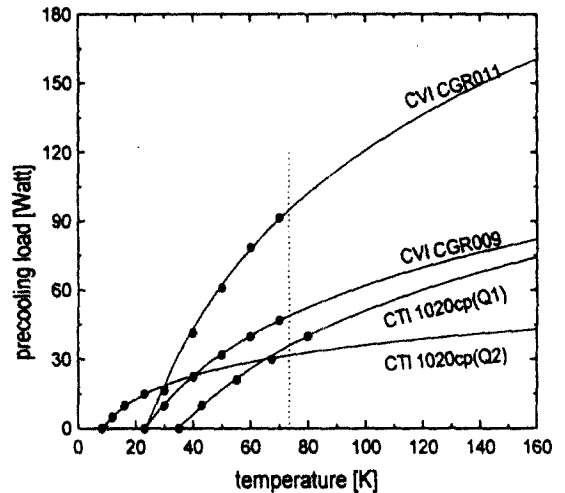


Fig. 7 Effects of three cryogenic refrigerators on the precooling load

CTI 1020CP 냉동기의 2단을 모두 사용하였을 경우 수소의 비등점인 20 K보다 낮은 온도까지 도달할 수 있으나 반면에 냉동용량이 전반적으로 상당히 작다. CGR009, CGR011 냉동기의 경우 냉동용량은 전반적으로 크다는 것을 알 수 있으나 낮은 온도에서는 냉동효과가 없음을 알 수 있다. 세가지 극저온냉동기를 예냉기로 한 수소액화시스템의 성능해석 결과비교를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Optimal data of three cryogenic refrigerators for given parameters in the system of Fig. 2(a)

	CTI 1020CP	CVI CGR009	CVI CGR011
heat exchanger effectiveness : $\epsilon$	0.95	0.95	0.95
compressor work (watt)	270.4	604.5	1295.5
refrigeration work (watt)	5000	2500	5500
precooling load (watt)	30.34	51.13	102.2
precooling temperature (K)	66.98	77.58	80.20
optimal high pressure (bar)	110	120	120
optimal mass flow (g/s)	0.032	0.07	0.15
maximum liquefied mass flow (g/s)	0.00623	0.00961	0.0187
liquid yield : $y$	0.1948	0.1373	0.1247
figure of merit : FOM	0.0143	0.0374	0.0332

단순 냉동기에 냉 액화시스템에서 열교환기의 유용도가 0.95일 때 CTI 1020CP의 경우 최적의 압축압력은 110 bar이며 이 때에 액화시킬 수 있는 최대의 액화유량은 0.00623 g/s로 적합한 예냉온도는 67 K이 된다는 것을 알 수 있다. CVI CGR009의 경우에는 최적의 압축압력이 120 bar에서 나타나며 CTI사의 냉동기와 유사한 압력을 가지고 있으나 최대의 액화유량이 0.00961 g/s로 다소 증가되었고 액화에 소요되는 일에 대한 액화효율이 100%이상 증가하였음을 볼 수 있다. CVI CGR011의 경우에는 전반적으로 CVI CGR009와 유사한 성향을 띄고 있으나 최대의 액화유량이 0.0187 g/s로 두배정도 증가하였다는 것을 알 수 있다. 그러나 수소를 액화하는데 필요한 가용에너지의 관점인 액화효율과 액화율을 볼 때 감소하고 있었다. 이렇듯 세가지의 냉동기에 대한 성능비교를 통하여 액화되는 액화유량과 액화효율은 Fig. 7에 나타난 것과 같이 수소를 액화시킬 때에 중요한 냉동기의 예냉온도와 밀접한 관련이 있다. 예냉온도에서의 냉동용량이 큰 냉동기의 경우 액화되는 액화유량이 상대적으로 크게 나타나고 있다.

축매변환이 있는 Fig. 2(b)의 경우에 대해서도 각각의 냉동기에 대해 계산을 하여 확인한 결과 같은 성향을 나타내고 있음을 확인하였으며 축매변환에 의해 액화되는 액화유량은 CTI 1020CP에서와 마찬가지로 축매변환이 없을 때의 액화유량의 0.5배로 줄어들고 있음을 확인했다. Fig. 8은 단순 냉동기에 냉 액화시스템에 대한 성능해석에 중요한 요소들을 도식화하여 나타낸 그림이다.

#### 4. 결론

극저온 냉동기를 예냉기로 채택한 수소 액화시스템에서 예냉기로 상용화된 3가지 GM 냉동기를 채택하였을 때 각 경우에 대한 수소액화시스템의 성능해석 프로그램을 개발하였다. 중요한 설계변수들을 변화시켜가며 프로그램을 실행하여 액화유량의 최적값과 이 때에 액화에 소요되는 일에 대한 액화효율에 대하여 계산하고 최적의 액화시스템을 구성하기 위한 조건을 제시하였다.

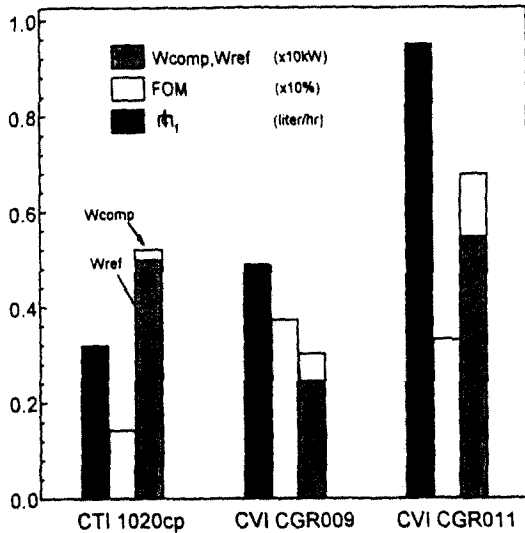


Fig. 8 Comparison of works, FOM and hydrogen liquefaction rate for three cryogenic refrigerators

냉동기에 대한 모델로 현재 상용화되어 있는 CTI 1020CP, CVI 회사의 1단 냉동기인 CGR009, CGR011을 선정하여 실제로 액화할 수 있는 액화유량을 압축기로 유입되는 압축유량, 압축압력 및 열교환기의 유용도에 대하여 계산하였다. 액화유량은 대체로 압축압력이 80 - 120 bar 에서 최적을 보였다. 이는 수소의 열역학적 상태량에 의해 영향을 받는 것으로 각각의 냉동기 모델에 대한 시스템에 대해 모두 같은 경향을 나타내고 있다. 열교환기의 유용도에 따라 그 값은 약간씩의 차이에 있겠으나 냉동기와는 무관한 것을 알 수 있다. 냉동기의 선정은 80 - 100 K 영역에서 큰 냉동능력을 가진 1단 GM 냉동기나 Stirling 냉동기가 적합하며 2단 GM 냉동기로 액화할 경우에는 1단만을 사용하여 예냉하는 것이 수소액화에 유리하며 좀더 많은 액화유량을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

### 후 기

본 연구는 산업자원부 대체에너지개발사업의 일환으로 수행된 결과이며, 상기 기관의 사업비 지원에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. G. Walker, M. Weiss and G. Reader, "Small-Scale Liquefaction of Hydrogen," *Advances in Hydrogen Energy Progress VIII, Vol.2(1990)*, 891-902.
2. J. A. Barclay, "Cryofuel, Now and in the Future," *Advances in Cryogenic Engineering, Vol.41(1996)*, 1015-1032.
3. R. Ewald and M. Kesten, "Cryogenic Equipment of Liquid Hydrogen Powered Automobiles," *Advances in Cryogenic Engineering, Vol.35,Part B(1990)*, 1777-1781.
4. D. E. Dancy, F. J. Edeskuty, M. A. Daugherty, F. C. Prenger, and D. D. Hill, "Hydrogen Vehicle Fueling Station," *Advances in Cryogenic Engineering, Vol.41(1995)*, 1041-1048.
5. M. A. Daugherty, F. C. Prenger, D. E. Dancy, F. J. Edeskuty, and D. D. Hill, "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(1995)*, 1049-1056.
6. R. F. Barron, "Cryogenic System,"

- 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, U.S.A.(1985).
7. K. D. Timmerhaus and T. M. Flynn, "Cryogenic Process Engineering," Plenum Press, New York, U.S.A.(1989).
  8. 백종훈, 강병하, 장호명, "수소액화용 직접냉각장치의 설계 및 성능시험," 한국수소에너지학회지, 제7권, 제2호 (1996), 121-128.
  9. R. N. Richardson and A. C. R. Tavner, "Neon liquefaction system for high  $T_c$  experiments," Cryogenics, Vol.35, No.3(1995), 195-198.
  10. W. H. Denton and C. M. Nicholls, "Technology and Uses of Liquid Hydrogen," Pergamon Press, London, U.S.A.(1964), 79-105.
  11. M. Bracha, G. Lorenz, and A. Patzelt, "Large Scale Hydrogen Liquefaction In Germany," Hydrogen Energy Progress IX, Vol.1(1992), 1001-1009.
  12. D. Dini, and G. Dini, "Thermochemical Computation of Hydrogen Liquefaction Plants," Hydrogen Energy Progress VIII, Vol.2(1990), 873-890.
  13. S. Gürsu, M. Lordgooei, S. A. Sherif, T. N. Veziroglu, "An Optimization Study of Liquid Hydrogen Boil-Off Losses," Hydrogen Energy Progress VIII, Vol.2(1990), 903-924.
  14. Cho, Y.H. and Chang, H.M., "An Effectiveness-NTU Method for Triple- Passage Counterflow Heat Exchangers," KSME Journal, Vol.7, No.3(1993), 282-289.
  15. D. G. Friend, "NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids," Version 3.0, NIST Standard Reference Database 12, U. S. Dep. Of Commerce, NIST, U.S.A(1992).
  16. M. Schule, "Calculation of Thermophysical Properties of Normal and Para-Hydrogen," Hydrogen Energy Progress IX, Vol.1(1992), 1709-1720.
  17. E. K. White, "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics," Oxford University Press, Oxford, England(1979), 14-17.