空氣調和·冷凍工學 論文集 第 12 卷 第 2 號(2000)/pp. 131~139

Ortho-para 수소변환이 수소액화성능에 미치는 영향

최 항 집*, 강 병 하*, 최 영 돈**

Effects of ortho-para hydrogen conversion on hydrogen liquefaction performance

H. J. Choi, B. H. Kang, Y. D. Choi

(*Received July 5, 1999; revision received August 27, 1999*)

ABSTRACT

A direct hydrogen liquefaction equipment has been developed and tested, which consists of a GM refrigerator, a liquefaction vessel, a radiation shield, a cryostat, and an ortho-para converter with catalyst. The effect of ortho-para hydrogen conversion on the performance of hydrogen liquefaction has been investigated. The time needed for the hydrogen liquefaction process with hydrogen pressure charge of 4 atm was delayed to around 75 minutes, and the liquefied mass flow rate of the hydrogen was about 0.0150~0.0205 g/s when the hydrogen was liquefied with the direct hydrogen liquefaction system considering ortho-para conversion. With ortho-para conversion, the liquefied mass flow rate decreased up to 20%. Considering ortho-para conversion, there were up to 30% increase in the work input per unit liquefied mass flow rate. When the ortho-para conversion was considered, FOM decreased to be about 0.031~0.045.

Key words: Hydrogen liquefaction(수소액화), Ortho-para hydrogen conversion (ortho-para 수소변환), Liquefied mass flow rate(액화량), FOM(Figure of merit, 액화효율)

기호설명

FOM : 액화효율, 냉동기 유용도
h : 비엔탈피 [J/g]
s : 비엔트로피 [J/g-K]
$\dot{m}$: 수소의 질량유량 [g/s]
T_0 : 외기온도 [K]
$\dot{W}$: 소요동력 [W]

하첨자

rev : 가역
f : 액상
g : 기상

* 한국과학기술연구원 열·유동제어연구센터
(E-mail address: bhkang@kist.re.kr)
** 고려대학교 기계공학과

1. 서 론

화석연료의 지속적인 무절제한 사용으로 인하

여 CO_2에 의한 대기오염 문제와 지구온난화 문제가 대두되었다. 탄화수소계 연료의 수소 함량을 높이는 것으로는 연소시 발생되는 CO_2의 양을 줄일 수 없어 연소 생성물이 오직 물뿐인 순수 수소를 연료로 이용하는 것이 앞으로 가장 유망한 방법으로 제시되고 있다.[1]

수소를 연료로 다양하게 이용하기 위해서는 부피를 축소시켜 저장과 이송이 용이하도록 만들어 주어야 한다. 수소의 부피를 축소시켜 저장하는 방법으로는 크게 압축기체로 저장하는 방법, 금속수소화물(metal hydride)로 저장하는 방법, 액체수소로 저장하는 방법 등이 있는데, 그 중 단위 무게나 부피당 저장에너지가 가장 큰 것은 액체수소 저장법이다.[2]

수소를 액화하는 방법으로는 여러 가지가 있는데[3], 액체수소의 용도를 다양화시키려면 운송에 의한 에너지 손실을 줄이기 위해 지역적인 액화가 가능한 소형의 수소액화시스템이 필요하다. 소형 수소액화시스템으로는 비교적 액화효율이 우수한 Linde-Hampson 액화시스템을 응용한 방법을 들 수 있으나, 수소 압축기, 열교환기, JT (Joule-Thomson) 밸브 등으로 구성되는 사이클이 복잡하고 고가인 단점이 있다. 특히 수소의 액화에 사용되는 JT밸브의 경우 저온에서의 막힘(clogging) 현상, 최대역전온도(maximum inversion temperature) 이하로의 예냉 등에 기술적 어려움이 있다. 또다른 소형 수소액화시스템으로는 기체상태의 수소를 냉동기에 직접 접촉시켜서 액체수소를 얻는 냉동기 직접액화방식을 들 수 있다. 수소직접액화방식은 비교적 구성이 간단하고 저가이며 유지보수가 간편하여 응용범위도 광범위하고 냉동기와의 직접 접촉에 의해서 수소를 액화하므로 고순도의 액체수소를 얻을 수 있다.

그런데 수소는 다른 기체와는 달리 액화하는데 있어 고려하여야 할 중요한 특성이 있다. 이 원자 분자인 수소는 두 원자핵의 회전 방향에 따라 두 가지 형태인 ortho-수소와 para-수소가 존재한다. Fig. 1과 같이 ortho-수소는 두 원자핵의 회전 방향이 서로 같고, para-수소는 서로 반대 방향이다. 또한 같은 온도와 압력 하에서 ortho-수소는 para-수소보다 더 높은 에너지를 갖는다.[4]

상온(300 K), 상압(1기압)에서 수소는 ortho-수소와 para-수소의 비율이 75:25인 상태(이 비율

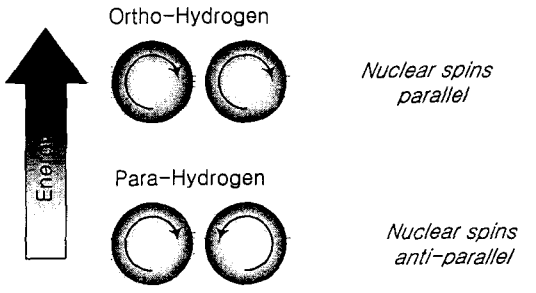

Fig. 1 Ortho- and para-hydrogen.

의 수소를 normal-수소라 한다.)로 평형을 이루고 있는데, 온도가 낮아짐에 따라 para-수소의 비율이 증가하여 액체수소의 온도인 20.4 K에서는 그 비율이 0.1:99.9의 상태로 평형을 이룬다. 따라서 상온의 수소를 액화시키면 온도가 낮아짐에 따라 평형상태로 가기 위해 ortho-수소가 para-수소로 대부분 변환될 것으로 예상되나, ortho-수소에서 para-수소로의 변환은 자발적으로 매우 느린 반응이기 때문에 실제로 액화한 직후에 얻어진 액체수소는 거의 normal-수소의 상태로 존재하게 된다. 그리고 액체수소의 상태로 있으면서 서서히 ortho-para 수소변환을 하게 된다. 문제는 같은 온도와 압력에서 para-수소가 ortho-수소보다 낮은 에너지를 갖고 있어서 ortho-para 수소변환시 발열을 하게 되고, 이 때 발생되는 열량이 수소의 증발잠열(latent heat, 448 J/g @ 20 K)보다 크다는 데 있다. 그러므로 상온으로부터 액화시켜 얻어진 액체수소는 단열을 잘 시킨다 하더라도 서서히 ortho-para 수소변환을 하게 되고, 이 때 내는 변환열(conversion heat)로 인하여 액화된 수소는 증발해 버리게 된다.[3] 이러한 증발을 줄이기 위해서는 수소를 액화하는 과정에서 충분한 ortho-para 수소변환이 동반되어야 하는데, ortho-para 수소변환은 매우 느리므로 촉매를 사용하여 액화과정 중에 ortho-para 수소변환을 시켜 주어야 한다.[5]

소형 액화시스템에 대한 연구로는 Richardson 등[6]이 네온을 액화하는데 GM냉동기를 사용한 직접냉각방식을 이용하였고, Longsworth 등[7]은 극저온 액체를 삼중점 이하의 온도로 유지하기 위한 기술을 개발하면서 냉동기 직접냉각방식을 이용한 수소의 승화 시험을 행하였다. 김승현 등

[8]은 냉동기 예냉 Linde-Hampson 수소액화시스템에 대한 성능을 해석하였고, 백종훈 등[9]은 직접냉각방식을 이용하여 수소액화 실험을 행하였다. Ortho-para 수소변환에 대한 연구로는 Clausen 등[10]은 액체질소 용기 내에서 normal-수소와 para-수소의 단열변환과정을 수행하여 변환과정 전과 후의 수소 온도를 측정함으로써 para-수소의 질량분율을 계산하는 연구를 하였다. 반면 백종훈 등[11]은 등온 상태를 유지하면서 촉매를 이용하여 ortho-para 수소변환을 진행시킨 후, 변환시 발생하는 변환열을 측정하고 이를 통하여 열역학적인 물성들과 관계식을 이용하여 등온변환을 통한 para-수소의 질량분율을 계산하였다. 그러나 이는 모두 수소액화와는 별도로 ortho-para 수소변환율이나 para-수소의 질량분율 등을 측정하기 위한 방법과 ortho-para 수소변환장치의 성능에 대한 연구였다.

따라서 본 연구에서는 수소를 액화하는 과정에서 ortho-para 수소변환을 시켜주었을 때 ortho-para 수소변환이 수소액화성능에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 이것을 규명하기 위하여 ortho-para 수소변환기를 장착한 수소직접액화장치를 Fig. 2와 같이 구성하여, 수소의 충전압력과 ortho-para 수소변환 촉매량에 따른 수소직접액화장치의 액화성능을 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

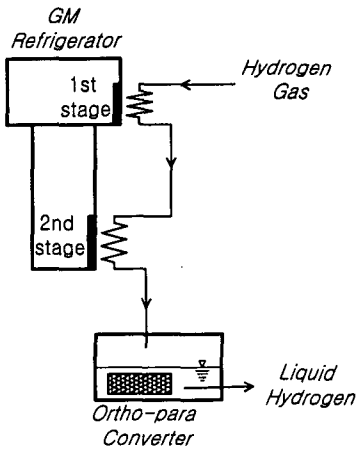

Fig. 2 A direct hydrogen liquefaction system considering ortho-para hydrogen conversion.

2.1 실험 장치

기체수소를 액체수소의 온도(20.4 K @ 1기압) 이하로 유지되는 냉동기에 직접 접촉시켜 액체수소를 얻는 수소직접액화장치를 Fig. 3과 같이 구성하였다. 본 연구에서 사용한 냉동기는 GM냉동기(CTI사, Model 1020CP)로서 2단으로 구성되어 있으며 1단과 2단을 모두 사용하여 수소를 냉각할 수 있도록 설계하였다. 냉동기는 1단 77 K에서 35 W, 2단 20 K에서 12 W 정도의 냉각성능을 갖추고 있다.

냉동기 주위에 스테인레스강을 사용하여 원통형으로 수소통로를 제작하였고, 냉동기 하단부에 같은 재질로 1 ℓ 정도의 액체수소 저장용기를 부착하였다. 상온으로부터의 전도(conduction)에 의한 열유입을 최소화하고 액화장치의 냉각시간(cool-down time)을 줄이기 위하여 각 부분의 두께는 모두 1 mm로 제작하였다. 또 냉동기의 1단, 2단과 각각 접촉되는 부분은 완전한 접촉에 의해 적절한 냉각을 수행할 수 있도록 가공공차 1/500 mm이하로 정밀하게 가공한 후 연마처리를 하고 전열용 그리스(high conductive thermal grease)를 접촉표면에 도포하였다. 냉동기의 1단, 2단, 저장용기의 하단 및 측면의 1/3, 2/3지점에 직경 7 mm의 구멍을 뚫고, 극저온용 온도센서(silicon diode temperature sensor, Lake Shore 사, Model DT-470)를 부착하여 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 온도센서는 격벽형 커넥터(feedthru connector)를 통하여 진공조 밖의 데이터 획득장치(data acquisition system)로 연결되어 온도를 출력하게 된다.

수소 가스통으로부터 일정한 압력의 기체수소를 공급받게 되며, 기체수소는 GM냉동기의 1단과 2단을 지나면서 냉각되어 저장용기에 저장된다. 이 때 공급되는 수소의 양을 수소유량계(unit instruments사, UFC9360)를 이용하여 측정함으로써 수소의 액화량을 측정할 수 있도록 구성되어 있다. 액화에 사용되는 총 입력일은 전원과 냉동기 사이에 설치된 적산전력계(integrating watt-meter)를 이용하여 전력량을 실험 시간과 함께 적산하여 기록함으로써 측정할 수 있게 하였다. 수소 공급라인은 3방 밸브(3-way valve)를 통해 진공펌프와 연결시켜서, 실험 시작 전에 실험장치의 내부와 공급라인의 불순물을 제거할 수 있

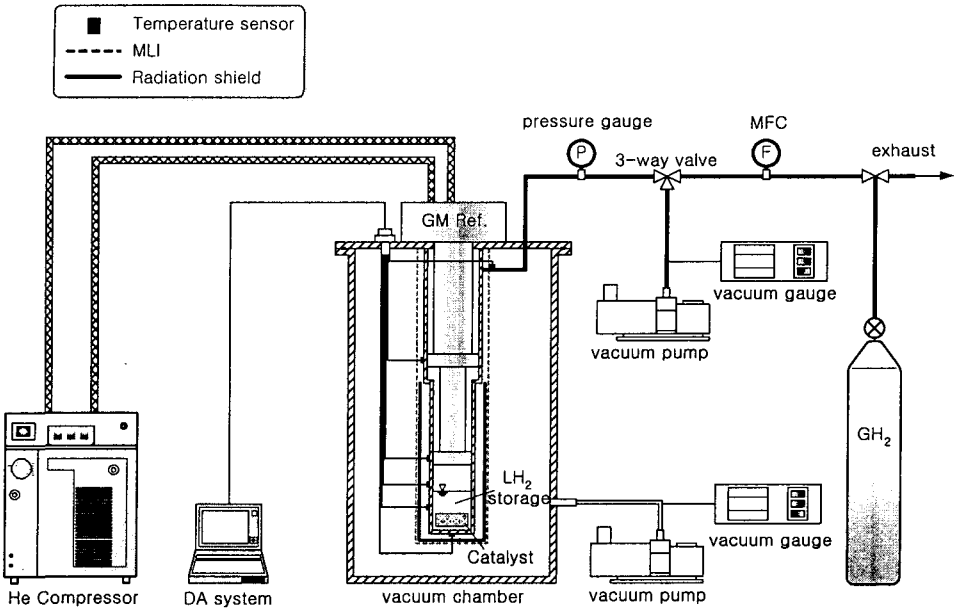

Fig. 3 Schematic diagram of direct hydrogen liquefaction system considering ortho-para hydrogen conversion.

게 하였다.

Ortho-para 수소변환이 액화장치의 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 촉매를 담은 ortho-para 수소변환장치를 액체수소 저장용기 내에 설치하였다. 촉매로는 함수제2산화철(hydrous ferric oxide), 크롬으로 산화된 알루미늄 입자(chromic oxide on alumina particles), 활성탄(charcoal), 실리카겔(silica gel) 등이 있는데, 이 중 함수제2산화철이 가장 변환효과가 우수하다.[12] 따라서 본 실험에서도 함수제2산화철을 촉매로 사용하여 ortho-para 수소변환에 사용하였다. 촉매를 이용한 ortho-para 수소변환방법으로는, 냉각과정 중간에 변환을 시켜주는 단열촉매변환방법과 액체질소 예냉기나 수소저장용기 내에서 변환을 시켜주는 등온촉매변환방법의 두 가지 방법을 생각해 볼 수 있다. 본 실험에서는 압력 손실에 의한 제약으로 인해 액체수소 저장용기 내에서 변환을 시켜주는 등온촉매변환방법을 채택하였다.

수소액화와 같은 극저온 실험에서는 외부(상온)와 액체수소(20 K)의 온도차가 크고, 외기가 열원으로 작용하게 되므로 열손실을 최소화시킬 수 있는 실험장치 제작이 필요하다. 외부로부터의 전도열손실을 줄이기 위해 수소의 통로와 저장용기의 두께를 얇게 만든 것 이외에도, 외부로부터의 대류나 복사에 의한 열유입을 막기 위해 복사쉴드와 초단열재(Multi-layer Insulation)[13]를 부착하고, 진공조를 설치하였다. 복사쉴드는 방사도(emissivity)가 낮은 두께 0.3 mm의 무산소동(OFCu:Oxygen Free Copper)으로 제작하여 냉동기 1단부터 아래부분을 모두 감싸도록 설치하였고, 복사쉴드의 상단을 냉동기 1단에 접촉시키어 냉동기 1단의 여분의 냉동부하로 복사쉴드가 낮은 온도로 유지되도록 하였다. 그 둘레로 초단열재를 30겹 정도 감아 복사열손실을 극소화하였다. 초단열재는 최대 성능을 위하여 1 cm 두께당 25겹 정도가 되도록 하였다.[14] 또한 냉동기 부분과 예냉기 부분을 진공조 안에 넣고, 2×10^{-3} torr 정도로 진공도를 유지하였다. 진공단열, 복사쉴드 및 초단열재를 이용한 3중단열 방식으로 본 시스템의 간단한 열해석에 의해 외부로부터의 열유입이 1 W 이내로 평가되었다.

2.2 실험 방법

실험을 시작하기에 앞서 실험장치 내부의 불순물을 제거해 주어야 한다. 불순물로는 공기중의 질소나 산소, 수증기 등을 들 수 있는데, 이는 액화시 유로의 막힘(clogging)이나 냉동부하의 증가 등을 유발하여 액화성능을 저하시키는 원인이 된다. 실험장치 내부의 불순물을 제거하기 위하여 3방밸브를 조절하여 진공펌프로 액화용기의 내부를 진공으로 만들어 준 후 수소를 적당히 채우고 다시 진공을 뽑는 퍼지(purge)작업을 수회 반복하였다.

퍼지 작업이 끝나면 냉동기를 작동시키고 기체수소를 일정한 압력으로 공급해 주면서 온도센서가 부착된 액화장치 각 부분의 온도와 유량, 전력량을 측정하게 된다. 액화가 진행됨에 따라 충전된 수소의 비체적 감소로 압력이 감소하게 되기 때문에 일정한 압력을 유지시키기 위해서는 수소를 계속 보충해 주어야 한다. 액화가 시작되면 액화된 수소의 양만큼 수소의 보충이 필요하게 되고, 이 때 보충된 수소의 양이 수소의 액화량이 되므로 보충된 수소의 유량을 측정함으로써 액화량을 측정할 수 있다. 수소의 액화가 시작되면 저장 용기의 온도는 액체수소의 온도로 일정하게 유지되고, 전체시스템은 정상상태에 도달하게 된다. 충전되는 수소의 압력을 1기압에서 5기압까지 1기압 단위로 변화시키면서 각각의 경우에 대한 유량, 전력량, 온도, 시간 등을 측정하여 액화량과 단위 액화량당 입력일, 액화효율 등을 계산할 수 있도록 하였다. Ortho-para 수소변환율은 촉매의 양과 관련되어 있고, 촉매의 양이 충분하지 않으면 완전한 ortho-para 수소변환이 이루어지지 않는다. 따라서 촉매의 양을 변화시켜가며 촉매량에 따른 수소직접액화장치의 성능을 살펴보았다. 촉매량은 장착 최대 용량인 240 cc까지 60 cc의 단위로 변화시켜 주었다.

3. 실험결과 및 고찰

촉매를 담은 ortho-para 수소변환기를 수소직접액화장치의 액체수소 저장용기 내에 장착한 후 수소의 충전압력과 촉매량에 따른 액화성능을 살펴보았다. 촉매량은 장착 가능한 최대 용량인 240 cc까지 60 cc 단위로 변화시키며 실험을 수행하여 ortho-para 수소변환을 하지 않았을 경우와 비교하였다.

액화장치의 성능을 나타내는 지표로는 크게 액화일, 액화율(liquid yield), 액화효율(FOM: figure of merit) 등 세 가지를 들 수 있다. 본 실험에 사용된 액화장치는 직접냉각방식에 의한 것으로서 일단 액화가 진행되고 시스템이 정상상태에 도달하게 되면 액화되는 유량만큼 기체를 공급해 주도록 설계되어 있으므로, 이 액화장치의 성능을 액화율로 평가하는 것은 무의미하다. 따라서, 본 실험에 사용된 수소직접액화장치의 성능은 액화일, 액화효율, 그리고 액화율 대신 액화량으로 평가하는 것이 바람직하다. 따라서 실험 결과를 액화량, 액화일, 액화효율, 그리고 액화장치의 냉각시간에 대하여 고찰하였다.

Ortho-para 수소변환 수소직접액화장치에 120 cc의 촉매를 담은 ortho-para 수소변환기를 장착한 후 수소를 4기압으로 충전시켰을 때 액화장치 각 부분의 시간에 따른 온도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. GM 냉동기 특성상 냉동기 1단의 온도가 먼저 감소하게 되고, 냉동기 2단의 온도가 그 다음으로 감소하게 된다.

저장용기 측면의 하단으로부터 2/3지점과 1/3지점, 저장용기 하단의 온도는 거의 일정하게 감소하다가 액화가 시작될 때, 온도가 급격히 감소하여 4기압에서 수소의 포화온도인 25.96 K에 도달하는 것을 볼 수 있다. 일단 액화가 시작되면

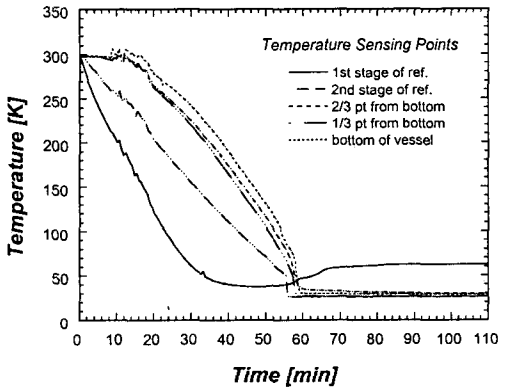

Fig. 4 Transient temperature variation at five monitoring points in direct hydrogen liquefaction system considering ortho-para hydrogen conversion when charged at 4 atm and converted with 120 cc catalyst.

냉동기 2단의 온도와 저장용기 측면의 하단으로부터 2/3지점, 1/3지점, 저장용기 하단의 온도는 일정하게 유지되고 냉동기 1단의 온도는 조금 상승한 후 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있는데, 이는 수소의 잠열(latent heat)에 의한 냉각부하의 증가가 냉동기 1단에 작용하기 때문이다. 냉동기 1단의 온도가 일정하게 유지되면 액화장치가 정상상태에 도달한 것이다. 정상상태에 도달하기까지 온도가 불규칙하게 변하는 것을 볼 수 있는데, 이는 ortho-수소가 촉매에 의해 para-수소로 변환되면서 발생되는 변환열의 영향이다. 또한 저장용기 하단의 온도가 저장용기 다른 부분의 온도보다 조금 늦게 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이 역시 촉매에 의한 ortho-para 변환열의 영향으로 저장용기 하단이 촉매와 가장 가까이 접하고 있어서 변환열의 영향을 가장 크게 받기 때문이다. 이 때문에 정상상태에서도 위치에 따라 약간의 온도차가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

액화 시작까지의 소요 시간, 즉 액화장치의 냉각시간(cool-down time)은 액화된 수소가 가장 먼저 닿는 부분인 저장용기 하단의 온도로부터 알 수 있다. Ortho-para 수소변환이 수소직접액화장치의 냉각시간에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 수소를 4기압으로 충전하였을 때 촉매량에 따른 저장용기 하단의 온도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 촉매량이 증가함에 따라 액화가 시작되기까지 소요된 시간이 증가하고 정상상태에서의 온도도 불안정해지는 것을 볼 수 있는데, 이것도 역시 ortho-para 변환열의 영향이다.

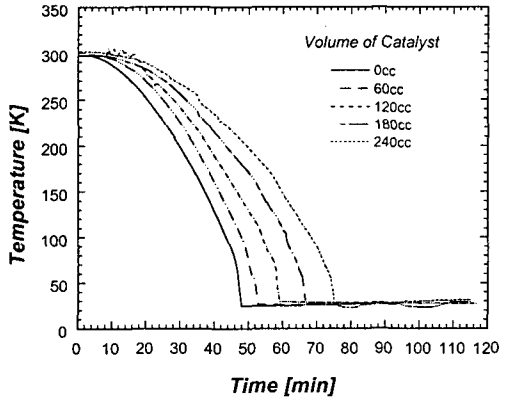

Fig. 5 Transient temperature variation at the bottom of the liquefaction vessel for various volume of catalyst when charged at 4 atm.

Ortho-para 수소변환을 하지 않을 경우 액화 시작까지 47분 정도 소요되었으나, 240 cc의 촉매로 ortho-para 수소변환을 시켜주었을 경우에는 75분 정도까지 지연되었다. ortho-para 수소변환열은 냉각되어 낮아진 수소의 온도를 다시 상승시키고, 그에 따라 냉동기의 부하가 증가하게 되어 냉각시간이 지연된 것이다. 촉매량을 증가시키면 ortho-para 수소변환이 더 많이 일어나게 되고 그에 따른 변환열도 더 많이 발생하게 되어 수소직접액화장치의 냉각시간이 더 길어지게 된 것이다.

Ortho-para 수소변환이 수소직접액화장치의 액화량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 촉매량에 따라 공급되는 수소의 유량변화를 측정하였다. 수소를 4기압으로 충전해 주었을 때 공급되는 수소의 유량 변화를 각 촉매량에 대하여 나타낸 것이 Fig. 6이다. Ortho-para 수소변환이 있는 경우는 ortho-para 수소변환이 없는 경우와는 달리 ortho-para 수소변환열에 의하여 상당히 불규칙하게 변하는 것을 볼 수 있다. 정상상태에서의 유량인 액화량을 살펴보면, 촉매량이 많아질수록 액화량은 줄어드는데, 이것은 촉매량이 많아질수록 ortho-수소에서 para-수소로의 변환율이 커지고 그에 따라 변환열도 더 많이 발생되기 때문이다. Ortho-para 수소변환열은 수소의 잠열보다

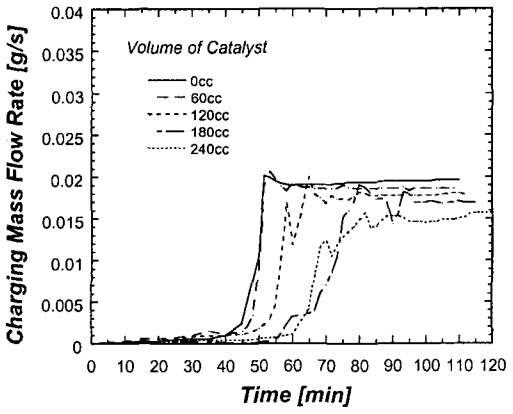

Fig. 6 Transient variation of the charging mass flow rate for various volume of catalyst when charged at 4 atm.

크기 때문에 액화된 수소의 일부를 증발시킨다. 또한 냉동기의 부하의 일부가 ortho-para 수소변환열의 냉각에 사용되므로 상대적으로 수소의 액화에 쓰이는 냉동부하가 줄어들게 된다. 이러한 이유로 ortho-para 수소변환을 고려한 경우 수소직접액화장치로 얻을 수 있는 액화량은 고려하지 않은 경우 얻을 수 있는 액화량에 비해 감소한 결과를 가져왔다.

Ortho-para 수소변환이 수소의 충전압력에 따라 액화량에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 ortho-para 수소변환기에 들어가는 촉매량을 변화시켜가며 수소의 충전압력에 대한 액화량을 측정한 것을 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 압력이 증가함에 따라 액화량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 압력이 증가함에 따라 수소의 포화온도의 증가로 수소의 잠열이 감소하여 액화량이 증가한 것이다. 또한 촉매량이 증가할수록 ortho-para 수소변환열이 증가하여 액화량이 줄어드는 것도 확인할 수 있다. 수소충전압력이 5기압일 때 240 cc의 촉매를 사용하여 ortho-para수소변환을 시켜주었을 때의 액화량은 0.0165 g/s로서 ortho-para 수소변환을 하지 않은 수소직접액화장치에 비해 20% 정도 감소하였다. Fig. 7에서 관심 있게 보아야 할 것은 압력이 낮아지면서 촉매량에 관계없이 액화량이 결정된다는 점이다. 3기압 이상의 압력에서는 촉매량의 증가에 따라 액화량이 감소하는 것이 분명히 확인되나, 2기압 이하의 압력에서는 60 cc의 경우나 240 cc의 경우나 같은 크기의 액화량의 감소가 나타난다. 이것은 압력이 작아짐에 따라 유량이 줄어들고, 적은 유량에서는 적은 양의 촉매로도 충분한 ortho-para 수소변환을 할 수 있다는 것을 말해준다.

촉매량에 따른 액화량의 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위해 수소의 충전압력별 액화량을 촉매량에 대해 Fig. 8에 나타내었다. 촉매량이 증가할수록, 즉 ortho-para 수소변환율이 높아질수록 액화량은 감소하는데, 1, 2기압의 경우는 3, 4, 5기압의 경우와 감소하는 경향이 다른 것을 볼 수 있다. 이것은 앞서 언급했듯이 유량에 따라 충분한 ortho-para 수소변환에 필요한 촉매량이 존재한다는 것을 말해주고 있다. 1기압의 경우 60 cc의 촉매만 사용하여도 ortho-para 수소변환이 충분히 일어나는 것을 알 수 있고, 2기압의 경우는 120 cc의 촉매만 사용하여도 충분한 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 촉매량에 따른 실제로 사용된 단위액화량당 입력일을 충전압력에 대해 나타낸 것으로, ortho-para 수소변환 수소직접액화장치의 단위액화량당 입력일은 수소의 충전압력과 촉매량에 따라 200~460 MJ/kg 정도 되었다. 촉매량이 증가할수록 단위 액화량당 입력일은 증가하는 것

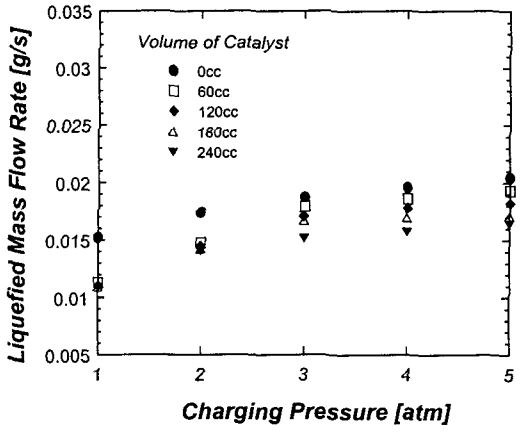

Fig. 7 Effect of charging pressure on liquefied mass flow rate for various volume of catalyst.

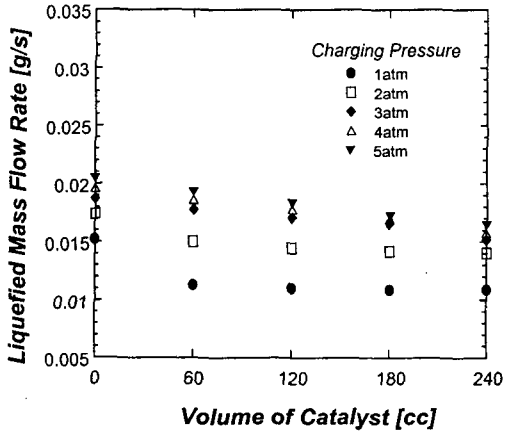

Fig. 8 Effect of the catalyst amount on liquefied mass flow rate for various charging pressures.

을 알 수 있는데, 이러한 경향 역시 ortho-para 수소변환열의 영향이며 Fig. 8에서 살펴본 바와 같이 촉매량에 따른 ortho-para 수소변환 효과의 차이가 확연해지는 3기압 이후에서 분명히 타나난다. 촉매량이 증가하면 ortho-para 수소변환율이 높아져 ortho-para 수소변환열이 많이 발생하게 되고, 이 변환열을 냉각하는 데 입력일을 필요로 하게 된다. 또한 ortho-para 수소변환열에 의해 액화량도 감소하기 때문에 ortho-para 수소변환을 고려한 수소직접액화장치의 단위 액화량당 입력일은 고려하지 않은 경우보다 증가하게 되었다. 단위 액화량당 입력일은 최대 수소충전압력 5기압에서 240 cc의 촉매를 사용하였을 때 100 MJ/kg 정도 증가하였다.

액화시스템의 성능평가 지표인 액화효율은 액화를 하는데 필요한 이상적인 최소일에 대한 실제 사용된 일의 비로 정의되며, 가용에너지의 관점에서의 열역학적 효율을 나타낸다.

$$FOM = \frac{\dot{W}_{rev} / \dot{m}_f}{\dot{W} / \dot{m}_f} = \frac{(h_f - h_g) - T_0(s_f - s_g)}{\dot{W} / \dot{m}_f}$$

Fig. 10은 실제 액화에 사용된 입력일과 계산된 이상적인 최소일로부터 액화효율을 구한 것이다. 촉매량에 따라 액화효율은 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이것은 ortho-para 수소변환열

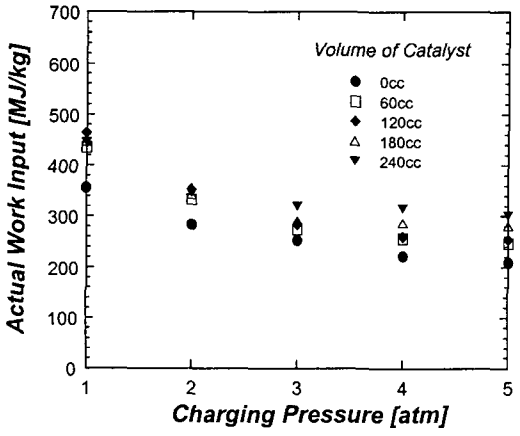

Fig. 9 Actual work input for various volume of catalyst.

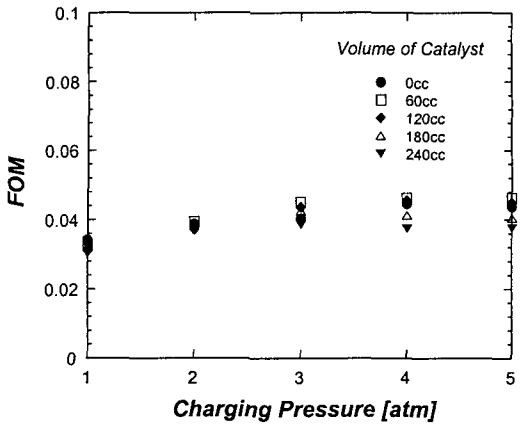

Fig. 10 FOM for various volume of catalyst.

에 의해 감소된 액화량보다 ortho-para 수소변환열의 냉각에 사용된 입력일의 증가가 단위 액화량당 입력일의 증가에 더 많은 영향을 주었기 때문이다. 따라서 실제 증가된 단위 액화량당 입력일은 ortho-수소와 para-수소의 물성치 차이에 의해 이론적으로 예측되는 값과 큰 차이가 없기 때문에 액화효율은 촉매량에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것이다. 다만, 많은 촉매를 사용한 경우 액화량의 감소가 비교적 크기 때문에 약간의 액화효율 감소가 있다. 액화효율은 수소의 충전압력이 5기압일 때 최소 240 cc의 촉매를 사용한 경우 0.038에서 최대 0.046 정도가 되었다.

4. 결 론

Ortho-para 수소변환이 수소액화장치의 액화성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, ortho-para 수소변환기를 장착한 수소직접액화장치를 구성하여 수소 액화를 수행하였다. 유량, 전력량, 온도 및 압력 등을 측정하여 ortho-para 수소변환이 수소의 충전압력과 촉매량에 따라 수소직접액화장치의 액화 시작까지 소요시간, 즉 액화장치의 냉각시간(cool-down time)과 액화량, 입력일, 액화효율 등의 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

수소직접액화장치로 수소를 4기압으로 충전하고 액화시킬 때 ortho-para 수소변환을 고려하지 않았을 경우 액화까지 소요된 시간은 47분 정도였으나, ortho-para 수소변환을 고려하였을 경우 액화는 지연되어 75분 정도였다. 수소의 액화량은 ortho-para 수소변환을 고려해 줄 때 충전압

력과, 촉매량에 따라 0.0150~0.0205 g/s 정도로 ortho-para 수소변환을 고려하지 않았을 경우보다 최대 20% 정도 액화량이 감소하였다. 단위 액화량당 입력일은 ortho-para 수소변환을 고려하였을 경우 충전압력과 촉매량에 따라 200~460 MJ/kg 정도로 ortho-para 수소변환을 고려하지 않았을 경우보다 최대 30% 정도 증가하였으나 액화효율은 0.031~0.045 정도로 ortho-para 수소변환을 고려하지 않았을 경우에 비해 감소하였다. Ortho-para 수소변환율은 수소의 유량과 ortho-para 수소변환기의 촉매량에 따라 결정되었는데, 액화량으로 판단해 본 결과 유량이 0.011 g/s일 경우 60 cc의 촉매로, 0.014 g/s일 경우 120 cc의 촉매로 충분한 ortho-para 수소변환이 이루어졌다.

결론적으로 ortho-para 수소변환은 냉각시간과 액화량, 단위 액화량당 입력일, 액화효율 등 모든 면에서 수소직접액화장치의 액화성능을 저하시키는 것으로 나타났다. 그러나 액체수소의 저장과 이용을 위해서는 적절한 ortho-para 수소변환이 필요한 것으로 판단되므로, ortho-para 수소변환에 의해 저하된 액화성능은 수소의 충전압력 증가를 통하여 보상해 주는 것이 바람직할 것이다. 충전압력을 증가시켜주면 액화장치의 냉각시간과 액화량, 단위 액화량당 입력일, 액화효율 등 모든 면에서 성능의 향상을 도모할 수 있다.

REFERENCE

1. Peschka W., 1992, Cryogenic Fuel Technology and Elements of Automotive Vehicle Propulsion Systems, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 37, part B, pp. 1147-1156.
2. Ewald R. and Kesten M., 1990, Cryogenic Equipment of Liquid Hydrogen Powered Automobiles, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 35, pp. 1777-1781.
3. Timmerhaus K. D. and Flynn T. M., 1989, Cryogenic Process Engineering, Plenum Press, New York, pp. 18-148.
4. Flynn T. M., 1997, Cryogenic Engineering, Marcel Dekker, New York, pp. 1-19, 126-158.
5. Gürsu S., Lordgooei M., Sherifs A. and Veziroglu T. N., 1990, An Optimization Study of Liquid Hydrogen Boil-off Losses, Hydrogen Energy Process Ⅷ, Vol. 2, pp. 903-924.
6. Richardson and Tavner A. C. R., 1995, Neon Liquefaction System for High T_c Experiments, Cryogenics, Vol. 35, No. 3, pp. 195-198.
7. Longthworth R. C. and Khatri A., 1996, Continuous flow cryogen sublimation cooler, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 1297-1304.
8. Kim S. H., Chang H. M. and Kang B. H., 1997, Basic design of hydrogen liqueier precooled by cryogenic refrigerator, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 9, No. 3, pp. 389-400.
9. Baik J. H., Kang B. H. and Chang H. M., 1997, Performance experiment of a hydrogen liquefaction equipment by direct cooling, Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, Vol. 9, No. 3, pp. 284-291.
10. Clausen J., Hofmann A. and Wanner M., 1996, Novel Method for Measurement of The Para-Content of A hydrogen-Stream, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 1777-1782.
11. Baik J. H. and Kang B. H., 1998, Design and performance evaluation of ortho-para H_2 conversion equipment, Journal of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 9, No. 3, pp. 93-100.
12. Barron R. F., 1985, Cryogenic System, 2nd ed., Oxford University Press, New York, pp. 47-144.
13. Dempsey P. J. and Stochl R. J., 1996, Supplemental Multilayer Insulation Research Facility, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 95-100.
14. Stochl R. J., Dempsey P. J., Leonard K. R., and McIntosh G. E., 1996, Variable Density MLI Test Results, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 101-107.