

## 소형 수소액화기 설계 및 운전에 관한 연구

백종훈<sup>1</sup> · 강상우<sup>2</sup> · 강형묵<sup>2</sup> · 나다니엘 갈소<sup>3</sup> · 김서영<sup>3</sup> · 오인환<sup>4†</sup>

<sup>1</sup>Florida Solar Energy Center, <sup>2</sup>한국과학기술연구원 도시에너지연구단, <sup>3</sup>하이리움산업(주), <sup>4</sup>한국과학기술연구원 녹색도시기술연구소

### Design and Operation of a Small-Scale Hydrogen Liquefier

JONG HOON BAIK<sup>1</sup>, SARNG WOO KARNG<sup>2</sup>, HYUNGMOOK KANG<sup>2</sup>, NATHANIEL GARCEAU<sup>3</sup>,  
SEO YOUNG KIM<sup>3</sup>, IN-HWAN OH<sup>4†</sup>

<sup>1</sup>Florida Solar Energy Center, University of Central Florida, 1679 Clearlake Rd., CoCoa, FL32922, USA

<sup>2</sup>Center for Urban Energy Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>3</sup>Hylium Industries, Inc., DMC R&D Center, 37 Maebongsan-ro, Mapo-gu, Seoul 121-904, Korea

<sup>4</sup>Green City Technology Institute, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Abstract** >> In order to accelerate hydrogen society in current big renewable energy trend, it is very important that hydrogen can be transported and stored as a fuel in efficient and economical fashion. In this perspective, liquid hydrogen can be considered as one of the most prospective storage methods that can bring early arrival of the hydrogen society by its high gravimetric energy density. In this study, a small-scale hydrogen liquefier has been designed and developed to demonstrate direct hydrogen liquefaction technology. Gifford-McMahon (GM) cryocooler was employed to cool warm hydrogen gas to normal boiling point of hydrogen at 20K. Various cryogenic insulation technologies such as double walled vacuum vessels and multi-layer insulation were used to minimize heat leak from ambient. A liquid nitrogen assisted pre-cooler, two ortho-para hydrogen catalytic converters, and highly efficient heat pipe were adapted to achieve the target liquefaction rate of 1L/hr. The liquefier has successfully demonstrated more than 1L/hr of hydrogen liquefaction. The system also has demonstrated its versatile usage as a very efficient 150L liquid hydrogen storage tank.

**Key words** : Liquid Hydrogen(액체수소), Liquefier(액화기), Cryogenics(극저온공학), Insulation(단열)

## 1. 서 론

수소의 저장방법은 크게 고압기체압축, 금속수소 화물(metal hydride), 액체수소로 나눌 수 있다. 그 중 액체수소 저장방식은 질량당 저장 에너지의 크기가 가장 우수하다고 알려져 있다. 1950년대부터 미국의 우주개발 역사와 함께 시작된 액체수소는 대형 위성

발사용 로켓의 추진체로 주로 사용되고 있다<sup>[1]</sup>. 선진국들의 치열한 우주개발 경쟁속에서 우리나라가 뒤쳐지지 않기 위해서는 로켓 추진체의 핵심기술이라 할 수 있는 액체수소 제조 및 저장기술의 개발이 필수적이지만, 2000년대 초 기초연구가 수행된 이후에 수소액화시스템에 대한 연구개발이 전무할 실정이다<sup>[2]</sup>.

현재 세계 각국에서 연구 개발되어 이용되고 있는 극저온용 냉매의 액화사이클은 사용되는 냉매의 물리적 성질과 사용범위, 용량 등에 따라 매우 다양한 방식으로 구성이 가능하며, 이 중에서도 가장 상업화

<sup>†</sup>Corresponding author : oih@kist.re.kr

Received : 2015.04.26 in revised form : 2015.04.29 Accepted : 2015.04.30

Copyright © 2015 KHNES

된 액화사이클로는 대형 헬륨 액화사이클로 많이 사용되는 Collins 사이클, GM-JT 사이클 정도를 들 수 있다<sup>[3]</sup>. Collins 사이클은 대용량의 냉매를 액화할 수 있는 장점에 비하여 장비가 매우 복잡하고 고가이며, 열교환 기술, 팽창기 제작기술 등 현재 국내기술로는 아직까지 설계 제작이 용이하지 않다. 반면 열재생형 극저온 냉동사이클의 하나인 GM-JT 사이클은 상업적으로 대량생산에 성공하여 널리 사용되고 있는 GM냉동기를 냉매의 예냉기로 사용하여 냉매를 충분한 온도, 즉 냉매의 역전온도(inversion temperature) 이하로 냉각한 후 Joule-Thomson 밸브를 통한 팽창 과정으로부터 액화된 냉매를 얻는 방법으로서, Collins 사이클에 비하여 비교적 소용량이며 장비가 간단하고 저가인 장점이 있다<sup>[3]</sup>.

본 연구에서는 수소액화시스템의 원천기술을 확보하기 위하여 충분한 냉각용량을 가진 GM 냉동기만을 이용한 액화율 1L/hr의 수소액화기를 개발하고자 하였다. 이는 GM-JT 액화사이클보다 구성이 간단하고 저가이며 유지보수가 간편한 직접냉각방식의 액화방법으로 소형 수소액화기에 적합한 방법이다. 액화를 시키고자 하는 물질이 수소이기 때문에 냉각 및 단열 기술 외에도 안전에 대한 고려뿐 아니라 액화기 자체에서도 장시간 기화손실 없이 액체수소를 저장할 수 있도록 진공복합단열을 적용한 저장용기의 기능을 갖도록 설계하였다.

## 2. 수소 액화기 설계

수소액화기를 설계하기 위하여 최우선적으로 수행되어야 할 것은 목표하는 수소의 액화율과 그에 따른 액화방법의 결정이다. 수소액화기의 설계를 성공적으로 수행하기 위하여 다음과 같은 세부 설계목표를 설정하였다.

- 수소액화율이 최소 1L/hr 이상일 것

- 상온으로부터의 열유입을 최소화 할 것
- 제작이 간단할 것
- 다양한 단열물질의 적용이 가능한 구조일 것
- 상온/저온 기체 및 극저온액체 유동이 가능한 구조일 것
- 최소인원으로 작동이 가능한 전 자동/ 반자동 시스템일 것
- 안전할 것

이러한 세부목표를 충족시키기 위하여 우선 목표하는 수소액화율을 얻기 위한 열역학적 냉동용량을 계산하였다. 열역학 물성표로부터 상온 300K의 기체 수소를 수소의 끓는점 20K에서의 순수액체상태로 변환하기 위해서는 총 3,955kJ/kg의 엔탈피가 감소되어야 한다<sup>[4]</sup>. 1L/hr의 액체수소는 1.178g/min, 또는 14.4L/min 의 300K 수소기체와 동일하므로, 이를 통하여 20K에서 약 78W의 냉동용량이 필요함을 알 수 있다. 따라서 수소의 ortho-para(O-P) 수소 변환열을 고려하지 않고 액화기내의 열유입이 없는 이상적인 경우, 액화방법에 관계없이 20K에서 78W 이상의 냉동용량을 가진 모든 시스템은 1 L/hr의 수소액화율을 갖을 수 있다. 하지만, 실제 시스템의 설계는 O-P 수소 변환열과 실제 열유입량을 반드시 고려하여야 한다.

### 2.1 냉동기 선정

위에서 예상되는 냉동용량을 달성하기 위한 GM 냉동기는 보통 무부하에서 약 10K까지 도달이 가능하고 목표액화온도 20K에서 유한한 냉동용량을 보유하고 있기 때문에 팽창밸브를 통한 액화방법을 쓰지 않더라도 GM냉동기의 자체 냉각성능만으로 대기압에서 끓는점이 20K인 수소의 액화가 가능하다고 본다. 따라서 기체수소를 GM냉동기의 저온부와 열교환하여 상온(300K)으로부터 20K이하로 낮추어

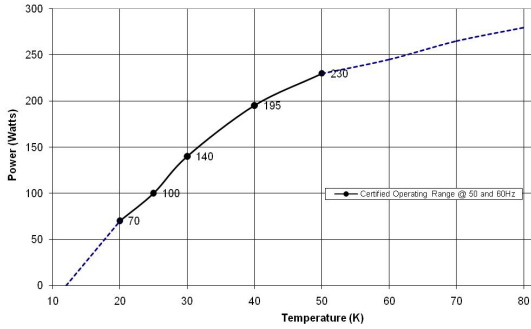


Fig. 1 Performance curve of the GM cryocooler AL325

시간당 1L의 액화율을 액화시키는 것을 목표로 하여, 상용제품 중 AL325 GM 극저온냉동기(Cryomech사)를 액화기의 냉동기로 선정하였다. AL325는 20K에서 약 70W 이상의 냉열을 공급할 수 있는 1단형 GM 극저온 냉동기로서, 단일냉동기로서는 AL325가 거의 유일하게 목표하는 수소액화율에 가장 근접한 냉동기로 판단되었다. Fig. 1은 선정된 냉동기 AL325의 냉동성능을 나타낸다.

## 2.2 예냉기 및 1차 Ortho-Para 수소축매변환기

NIST 열역학 물성표에 따르면, 300K와 20K사이, 300K와 77K 사이의 수소 현열은 각각 3,509 kJ/kg와 2,905kJ/kg이다. 77K에서 normal-H<sub>2</sub>로부터 para-H<sub>2</sub>로의 ortho-para(O-P) 수소 변환열은 516kJ/kg이며<sup>[5]</sup> 20K에서 수소의 잠열은 446 kJ/kg이다. 수소의 현열과 잠열, O-P 수소 변환열, 액체질소(LN2)의 예냉기 역할을 고려하면 충분한 양의 액체질소가 77K에서 사용될 경우 2,905kJ/kg의 수소현열과 516kJ/kg의 O-P 수소 변화열을 담당할 수 있다. 즉, 77K에서 작동하는 LN2를 이용한 예냉기는 LN2의 우수한 비등열전달을 이용하여 300K와 77K 사이 수소현열의 83%를 제거할 뿐만 아니라 77K에서 O-P 수소 변환열의 상당한 양을 제거할 목적으로 채택하였다. O-P 수소변환용 촉매는 대개 산화철 종류(Fe(OH)<sub>3</sub>)가 많이 사용되며 진공에서 섭씨 120도 이상에서 활성화

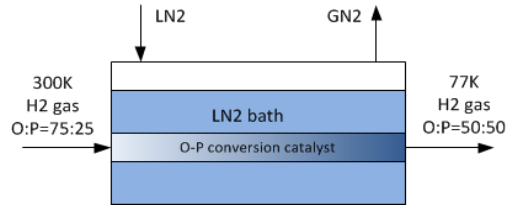


Fig. 2 Schematic diagram of the LN2 pre-cooler and the first ortho-para hydrogen catalytic converter

시켜 사용한다. 충분히 활성화된 경우 수소변환은 이론적으로 즉시 이루어진다고 보며, 변환성능은 촉매 1cc당 공간속도(space velocity) 1,200ccH<sub>2</sub>/min/cc 정도이다. 이를 바탕으로 목표로 하는 수소액화율 1L/hr 보다 충분히 많은 양의 촉매를 0.25~0.5inch 외경의 관내에 넣고, 관을 액체질소에 충분히 잠기게 한 후, 수소를 흘리게 함으로써 상온수소기체의 냉각과 액체질소온도에서의 O-P 수소변환을 동시에 수행하도록 설계하였다. 그 결과, 1L/hr의 수소액화율을 달성하기 위한 예냉기 및 1차 O-P 수소변환장치에서의 예냉열은 상온에서 77K까지의 잠열과 해당온도에서 O-P 수소 변환열의 합으로서 이 열들을 제거하기 위하여 1.5L/hr의 이상의 LN2가 소모되는 것을 확인하였다. 이에 대한 도식도를 Fig. 2에 나타내었다

## 2.3 진공단열

액체수소를 냉동기에 직접 접촉시켜 절대온도 20K까지 냉각하기 위해서는 냉동기의 최대 냉각능력이 결정되어 있는 경우 상온으로부터 유입되는 전도 및 복사 열손실 등을 감소시키는 극저온 단열기술이 필수적이다. 액체수소를 저장하게 될 내통으로의 열손실을 최소화하기 위해서는, 극저온조 (cryostat)에 가장 많이 사용되는 단열기술인 진공단열과 다층단열 (Multi-layer insulation, MLI)의 복합사용법을 채택하여 복사 및 대류열전달을 최소화하는 방법을 기본 설계구조로 선택하였다. 수소의 액화가 진행됨과 동시에 액화된 수소를 저장하게 될 내통의 부피를 약



Fig. 3 Inner and outer tank of the hydrogen liquefier

200L 정도로 정하고, 이 내통에 약 150L의 액체수소를 저장하도록 설계기준을 정하였다. 내통 및 외통은 비교적 제작이 용이한 동심 원기둥형태의 압력용기 형태를 채택하였다. 정해진 내통의 용적에 대하여 직경과 높이의 비율에 따라 복사열 표면적이 변화하게 되며, 이때 구(sphere) 형태의 내통이 최소복사열손실을 갖게 되나 제작이 어려운 단점이 있다. 이 연구에서는 제작이 용이하면서도 주어진 부피에 대해 편리한 작업환경을 제공할 수 있는 비율을 채택하여, 직경과 높이의 비를 대략 1:2 정도로 설계하였다. 그 결과, Fig. 3과 같이 외경 0.5m, 높이 1m의 내통과 외경 0.6m, 높이 1.5m의 외통이 설계되었다. 일반적으로 극저온용 압력 및 진공용기의 재질은 열전도도가 타 금속에 비해 상대적으로 낮고, 저온강성이 우수하며 절삭 및 용접성이 우수한 스테인리스강이 많이 사용된다. 이러한 이유로 내통 및 외통의 재질은 각각 SUS 316L 과 SUS304를 사용하였다. 통의 두께는 정해진 재질에 대하여, 연구에 사용될 압력 및 진공용기의 최대예상 사용압력인 10 기압을 Hoop Stress 계산에 적용하고, 통 벽을 통한 열전도량의 계산, 재질의 구매용이성 및 제작자의 용접용이성 등을 종합적으로 고려하여 내통 두께 2mm 와 외통 두께 3mm 로 정하였다. 외통으로부터 내통으로의 대류, 전도 및 복사 열손실을 최소화하기 위하여 고진공 공간을

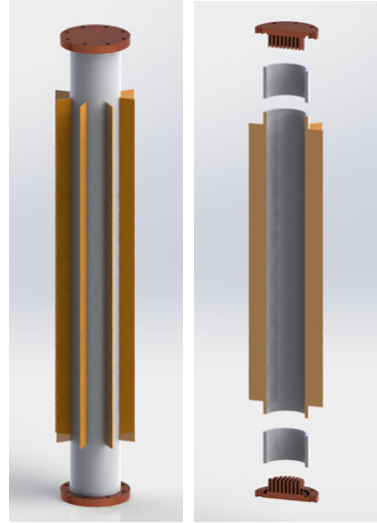


Fig. 4 Structural representation of the heat pipe

액화기 내통의 외측에 위치하도록 하였으며, 내통의 외측과 외통의 내측을 다층단열재로 수십 겹 감아 복사열손실을 최소화하였다. 진공층은 단계적으로 기계식 진공펌프와 터보분자펌프를 혼합 적용하여  $10^{-4}$  torr이하의 고진공도를 유지하여 다층단열재의 단열성능을 극대화하였다<sup>6)</sup>.

## 2.4 히트파이프

냉동기 하단의 한정된 열전달면적을 효과적으로 증가시키기 위하여 액체수소의 비등열전달을 이용한 히트파이프를 적용함으로써 빠르고 효율적인 냉각을 수행하도록 하였다. GM냉동기의 하단으로부터 냉동열량을 공급받아 먼저 히트파이프 내에서 수소가 액화된다. 이렇게 액화된 수소는 히트파이프 내에서 작동유체로서의 역할을 수행하여 냉동기의 하단과 히트파이프 전체 및 하단으로 대류되면서 자연대류현상을 이용하여 히트파이프 전체를 급속히 냉각하게 된다. 이때 액화기 내로 유입된 수소가스는 냉각된 히트파이프의 외부표면과 직접 접촉하면서 대류 열전달에 의하여 서서히 액화되고, 액화된 수소는 내통 하단부터 저장된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 히트

파이프 내부의 응축/증발부는 열전도율이 높은 무산소동으로 핀구조를 설계하여 비등열전달을 촉진하도록 하였고, 몸체는 스테인리스강을 이용하여 20기압 이상에서도 안전하게 작동할 수 있도록 설계하였다. 히트파이프의 상단은 냉동기의 하단과 물리적으로 접촉하게 되므로 접촉표면을 매우 매끈하게 가공하도록 설계하여 냉동기의 하단표면과 히트파이프 상단표면의 열접촉저항을 최소화하였다.

## 2.5 유로 단열 및 저열전도 지지구조

이중으로 된 내통 및 외통 벽과 그 사이의 공간을 고진공단열을 적용한 측면부와는 달리 상부 플랜지 쪽은 극저온냉동기, 기체수소 유로, 액체수소 배출 유로 등 직접적인 열유입 요소들이 존재한다. 이러한 유로들은 대부분 저온에서도 강성을 유지하고 양압 시 기밀유지 및 진공도를 유지하기 위하여 대부분 금속으로 설계한다. 이러한 유로들을 통하여 내통내부에 저장된 액화수소와 내통 자체에 상당한 열유입이 발생할 수 있다. 이를 효과적으로 차단하기 위하여 모든 유로들은 기본적으로 이중관으로 제작하고, 이들 유로의 외부를 다층단열재로 감싼 후 진공상태로 마감함으로써 상온으로부터의 열유입을 최소화하였다. 기체수소 유입관의 경우 전도열전달이 주 손실이므로 직경이 작은 1/16-1/8inch 관을 사용하고 진공공간에서 코일형태로 제작하여 전도길이를 임의로 길게 하여 관 벽을 통한 전도열유입을 최소화하고, 관 외부에 다시 다층단열재로 감싸 복사열유입을 차단하도록 설계하였다. 액체수소 배출 유로는 20K의 액체수소가 직접 배출되는 부분이므로 이 역시 전도 유로를 매우 길게 베이onet 구조를 설계하여, 액체수소 유동시 열유입을 최소화하도록 설계하였다. 또한 유로가 집중되는 액화기의 상부 목 부분에는 다층단열재로 감싼 G-10 원판을 여러 겹 설치하는 배플(baffle) 구조를 설계하여 목상부에서 침투하는 대류

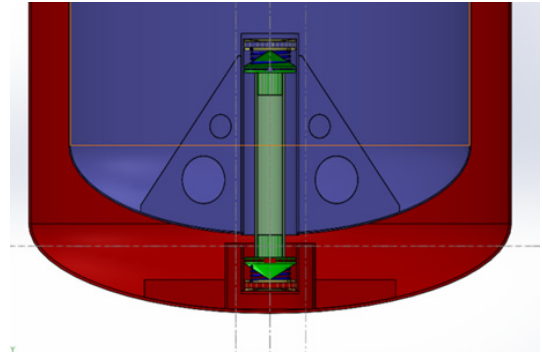


Fig. 5 Inner tank support for high thermal insulation

및 복사 열전달을 최소화 하였다.

설계된 극저온조의 구조상 내통의 하중이 외통의 상단부에 실리게 되므로 안전을 고려하여 내통 하중 지지대를 추가로 설계하였다. 물리적으로 내통에 접촉하는 모든 부분은 곧 내통으로의 열손실로 이어지므로 하중지지대의 설계시 많은 주의를 요한다. 재질은 강성이 높으면서도 열전도율이 작은 G-10소재를 사용하였다. 내통과 외통사이의 공간을 최대한 활용하여 G-10소재를 원기둥을 위치하고 고장력 스프링을 혼합하여 설계함으로써, 내통과 외통사이의 열수축 및 팽창시 이격현상을 보완함과 동시에 최소한의 물리적 접촉만으로 내통의 하중을 지지할 수 있는 구조로 설계하였다. 이를 통하여 내통과 상단 플랜지의 무게는 상단 플랜지 뿐 아니라 하단 지지대에도 분산되도록 설계하였다. Fig. 5는 설계된 고단열 하중지지대를 보여주고 있다.

## 2.6 2차 Ortho-Para 수소 촉매변환기

2차 O-P 수소 촉매변환기는 50%의 ortho 수소를 액체수소 온도(20K) 환경에서 최종적으로 99% 이상의 para 수소로 변환시키기 위하여 내통내부의 히트파이프의 하단에 설치하였다. 2차 O-P 수소 촉매변환기는 1차 변환기와는 달리 packed bed 형태로 설계하여 저압에서도 작동할 수 있도록 설계하였다.

## 2.7 계측장비

수소액화기의 운전시 정확한 계측을 요하는 물성으로는 액화기의 액화율, 냉동기의 냉동온도, 액체수소의 저장량, 내통의 압력, 진공단열공간의 진공도 등이다. 액화율은 액화기의 준정상상태 운전시 액화기내로 유입되는 상온의 수소기체량을 측정하여 산출한다. 냉동기의 냉동온도와 액체저장량은 실리콘 다이오드 센서 등의 극저온용 온도센서를 이용하여 실시간 측정하도록 설계하였다. 또한 액체수위는 전용 액위센서를 특수주문제작하여 추가로 정밀 측정하도록 설계하였다. 내통의 실시간 압력과 단열공간의 진공도는 각각 고정밀 압력센서와 열전도형 진공계이지를 이용하여 실시간 모니터링하였다.

## 2.8 안전장치

수소액화기의 설계에 있어 안전장치의 설계는 액화기자체의 설계만큼이나 중요하다. 수소는 300K, 1bar를 기준으로 포화액체와 상온기체의 부피비가 875배 이상이나 된다. 즉, 미량의 액체수소 유출은 상온으로 가열 팽창될 경우 상당히 높은 압력으로 가압되어 시스템을 손상시킬 수 있다. 그러므로 모든 부품의 제작시 용접과 오링, 개스킷의 설계에 있어 매우 정밀한 가공을 요구함으로써 양압공간과 진공공간, 상온 공간과 극저온 공간간의 기밀유지를 고려한 신중한 설계를 하여야한다. 시스템 작동에 있어서도 만일의 시스템오작동 사태에 대비하여 응급시에 자동으로 시스템 내의 액체수소를 신속히 외부로 안전하게 배출시키도록 하기 위한 장치를 설계하여야한다. 본 수소액화기에서는 운전자가 직접 작동이 가능한 배출밸브와 극저온용 압력릴리프밸브(50psi preset), 립쳐 디스크(100 psi preset) 등을 중복사용하고, 이들 배출전용관들을 모두 외기와 연결된 배출관과 직결하여 만일의 응급사태시 신속하게 액화 또는 저장된 액체수소를 안전하게 대기로 배출시키도록 설계하였다

## 3. 수소액화기 제작

내통과 외통 제작시, 내통으로 외부 공기 유입과 내통과 외통사이의 진공층 유지를 위하여 기밀 유지가 매우 중요하다. 분리와 조립이 필요치 않은 내통과 외통의 스테인리스강 부분은 모두 용접을 하였으며, 상온으로 유지되는 상단 부분은 플랜지와 바이톤 오링을 사용하여 기밀 유지시켰다. 상온의 외통과 액체수소가 생산되고 저장되는 내통을 연결해주는 플랜지는 극저온에서 낮은 열전도 특성을 갖는 G-10 소재로 제작하였다. 내통 외층 및 외통의 내측에 Lydall사의 DAM(Double Aluminized Mylar)와 유리섬유로 이루어진 다층단열재로 여러 겹 감았다<sup>7)</sup>.

히트파이프 본체는 304 스테인리스강의 파이프로, 응축/증발부와 본체 외부에 용접하여 부착한 방사형 사각핀 6개는 무산소동으로 제작하였다. 히트파이프의 양쪽 끝은 원통형 무산소동 블록 2개를 스테인리스강 몸체와 브레이징으로 접합하였다. 히트파이프의 상단블록은 냉동기의 하단부분과, 하단블록은 2차 O-P 수소축매변환기와 볼트 체결하였다.

1차 변환기는 축매로 채워진 나선형의 열교환 코일로 예냉기 내에 설치되어 액체질소 내에 잠겨 수소액화기 상부에 위치하도록 하였다. 1차 변환기는 상온의 수소가스를 액화기 내부로 이송하기전 액체질소 온도 77K까지 예냉함과 동시에, 1차 O-P 수소축매변환 역할을 동시에 수행하여 77K에서 O-P 수소 평형비인 50:50까지 ortho 수소에서 para 수소로 변환시킨다. 2차 변환기에서는 저압에서 액체수소온도인 20K을 유지하는 상태에서 para수소의 비율이 50%에서 거의 99%이상으로 변환된다. Packed bed 형태의 2차 변환기를 제작하여 히트파이프 하단에 체결하였다.

하층부 지지대는 열전도를 최소화하기위하여 G-10과 고강도 스테인리스강 스프링을 사용하여 제작하였고 상온에 노출되는 모든 내부 부품은 다층단열재





Fig. 6 Small scale hydrogen liquefier

로 감싸 복사열유입을 최소화하였다.

최종 조립한 액화기의 모습은 Fig. 6과 같다. 액화기는 직경이 600mm, 높이가 1,800mm이다. 액체수소 생산 및 저장되는 내부용기의 직경은 500mm로 최대 150L의 액체수소를 저장할 수 있다. 자세한 제작내용은 다른 문헌에 보고하였다<sup>[8]</sup>. 한편 액화기에서 생산된 액화수소는 액화기 내부에 저장할 수도 있지만 다른 곳에서의 사용을 위하여 액화수소 이송관 및 액화수소 저장용기도 별도로 제작하였다.

## 4. 성능 실험

### 4.1 액화기 예냉 및 수소액화 준비

본격적인 수소 액화에 앞서 시스템내의 잔류기체 제거 작업은 필수적이다. 기계식 진공 펌프를 사용하여 내통과 외통 사이 환형 다층단열재 단열공간의 압력을  $5 \times 10^{-3}$  torr까지 낮춘 후, 헬륨으로 잔류기체와 수분을 제거하는 퍼징작업을 수차례 진행하였다. 최종적으로 진공펌프를 사용하여 내통의 잔류기체를 제거 후 진공상태에서 극저온냉동기를 가동하였다. 극

저온냉동기 가동 후 극저온냉동기의 하단(cold head)의 온도가 20K 이하가 되기까지 약 1시간 정도 소요되었다. 냉동기 하단 온도는 10~14K로 안정적으로 유지되는 것을 확인한 후에 총 66L의 99.999% 수소기체를 질량유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 히트파이프에 주입하였다. 냉동기는 히트파이프 내부의 수소기체를 수 분이내에 액화하기 시작했으며, 히트파이프 상단 및 하단의 온도는 냉동기 하단온도와 큰 차이가 없었다. 이는 히트파이프가 냉동기의 온도와 냉동량을 그대로 내통의 하단까지 전달할 수 있는 열교환기로 정상작동하고 있음을 나타낸다.

### 4.2 수소액화

앞서 설명한 바와 같이 냉동기의 하단과 히트파이프의 온도가 준정상상태가 되었을 때, 예냉기를 액체 질소로 채우고, MFC를 통하여 수소기체의 유량을 제어하여 20K에서 1.4L/hr의 수소액화량에 준하는 20SLPM의 상온 수소기체를 예냉기 속에 설치되어 있는 1차 O-P 수소 촉매변환기로 유입시켰다. 유입된 상온의 수소기체는 예냉기내에서 77K 근처까지 급속 냉각되고 동시에 1차 O-P 수소 촉매변환기에 의하여 50%의 para 수소로 변환되었다. 이어 진공단열관을 통하여 액화기내부로 유입된 수소기체는 히트파이프 하단에 있는 20K 상태의 2차 O-P 수소 촉매변환기에서 99.8%의 para 수소로 변환됨과 동시에 액화가 진행되었다. 본 실험에서 O-P 수소변환 촉매로서 주로  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 사용하였으나 페로브스카이트형 촉매의 특성도 별도로 실험하여 문헌에 보고하였다<sup>[9]</sup>.

G-10 튜브상에 내통높이의 25% 마다 설치한 극저온 온도센서는 각각 0, 25, 50, 100%의 액위를 나타내는 액위센서 역할을 하게 된다. Fig. 7은 액화가 시작된 직후의 온도변화를 보여준다. 진공상태로 유지되던 내통에 예냉기를 통과한 수소기체가 유입되면

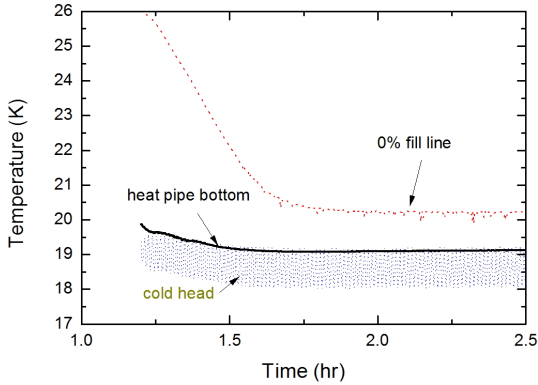


Fig. 7 Temperature variations during the initial hydrogen liquefying operation

서 냉동기와 히트파이프의 온도가 일시적으로 증가한 후, 곧 냉동용량을 회복하고 정상상태의 액화모드로 돌아오고 있음을 보여준다. 0%의 액위를 나타내는 온도는 아직 기체의 온도를 보이거나 수평을 유지하는 것으로부터 현재 히트파이프 표면에서 액화가 시작되고 있음을 짐작할 수 있다. 극저온냉동기와 히트파이프는 전도 및 대류 열전달을 통하여 기체수소로 냉열을 공급하기에 온도계의 위치별로 온도 차이가 존재하게 된다. 온도계를 이용한 액위센서가 검출 가능한 양의 액체수소가 내부용기에 충분히 생성될 때까지 액화를 진행하였다.

액화가 한창 진행 중일 때의 Fig. 8은 액위 0%에 해당되는 온도가 20K에 도달하여 약 20SLPM으로 공급되는 기체수소가 액화되고 있음을 알 수 있다. 이때 측정된 준 정상상태에서의 액화율은 약 1.4L/hr이다. 본 실험은 약 100L의 액체수소가 저장될 때까지 약 70시간 동안 액화를 계속하여 모든 액화기 부품이 정상작동하는 것을 확인하였다. 또한 수소기체의 유입을 차단하고 냉동기를 지속적으로 가동하여 포화액체의 밀도를 증가하는 고밀도 과냉 액화수소 실험을 수행한 결과, 과냉온도의 포화압력인 0.104bar가 측정되었으며, 이때 최종적인 극저온냉동기의 하단, 히트파이프 하단, 액위센서의 온도는 각각 13.4K, 14.5K, 14.5K 으로 관측되었다. 따라서 본 연구에서

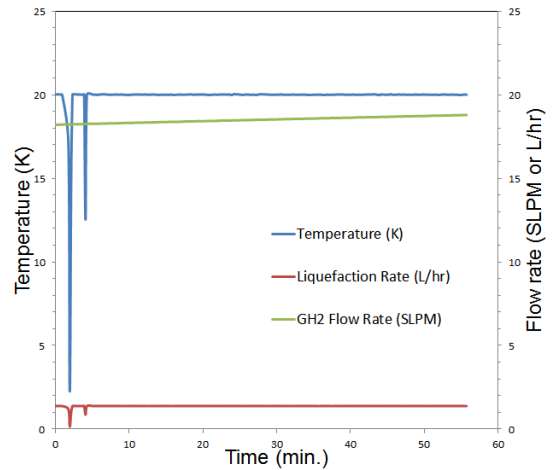


Fig. 8 Variations of temperature, hydrogen gas flow rate, and liquefaction rate during hydrogen liquefaction

설계 제작된 수소액화기가 고밀도 과냉수소 생산 및 액화수소 장기저장에 성공적으로 사용될 수 있음을 실험적으로 증명하였다.

## 5. 결 론

수소를 저장하여 운송하기 위한 방법 중 질량당 저장에너지의 크기가 가장 우수한 액체수소 저장방식을 구현하기 위하여 기체수소를 액체수소로 변환시킬 수 있는 소형 수소액화기를 설계 및 제작한 후 수소액화성능을 측정하였다. 대기압에서 비등점이 20K인 수소를 액화하기 위하여 Gifford-McMahon 극저온 상용냉동기를 사용하였으며, 열유입을 줄이기 위하여 진공단열, 다층단열 등 다양한 극저온 단열기술을 설계에 적용하였다. 예냉기, Ortho-Para 촉매변환기를 적용하여 제한된 냉동기의 냉동성능을 보완하고, 수소를 냉매로 하는 히트파이프의 설계로 전체 시스템의 액화능력을 향상시킬 수 있도록 하였다. 이러한 설계를 바탕으로 상용냉동기를 제외한 전부품을 제작하고 이를 조립하여 소형 수소액화기를 제작한 후 액화실험을 수행한 결과 설계목표인 1L/hr를 상회하는 1.4L/hr의 액화성능을 얻을 수 있었다.



더 나아가 이 수소액화기는 수소액화 역할뿐만 아니라 150L이상의 액화수소를 저장할 수 있는 저장용기로써도 사용될 수 있음을 보여주었다.

## 후 기

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 신기술융합형성장동력 사업본부 “자기냉각액화물질 융합연구단”의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (2014M3C1A8048823).

## References

1. S. Krasae-in, J. H. Stang and P. Neksa, “Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 10, 2010, pp. 4524-4533.
2. B. H. Kang and S. Y. Kim, “Liquid hydrogen storage technology,” *J. of the Korean Hydrogen Energy Society*, Vol. 12, No. 2, 2001, pp. 87-102.
3. T. M. Flynn, “Cryogenic Engineering”, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.
4. NIST webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>(accessed 2015.01.31).
5. R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello and E. W. Lemmon, "Thermodynamic properties of cryogenic fluids", Plenum Press, New York, 1997.
6. J. E. Fesmire, B. E. Coffman, B. J. Meneghelli and K. W. Heckle, “Spray-on foam insulations for launch vehicle cryogenic tanks”, *Cryogenics*, Vol. 52, No. 4-6, 2012, pp. 251-261.
7. J. B. Heaney, "Efficiency of aluminized mylar insulation at cryogenic temperatures", *SPIE Conference on Cryogenic Optical Systems and Instruments VIII*, San Diego, Vol. 3435, 1998, pp. 150~157.
8. N. M. Garceau, J. H. Baik, S. Y. Kim, I-H. Oh, and S. W. Karng, “Development of a 1 L/hr Scale Liquid Hydrogen System”, *Int. J. Air-Conditioning and Refrigeration*, Vol. 40, No. 1, pp. 1550009-1~7.
9. I. W. Na, J. H. Kim, T. Das, S.-C. Kwon and I-H. Oh, “A study of the ortho-para hydrogen conversion characteristics of liquefied hydrogen by perovskite catalysts”, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No. 1, 2015, pp 15-20.