

헬륨 냉동사이클을 이용한 수소액화 공정모사 연구

박희경* · 박진수*^{*,**,+}

*상명대학교 미래 환경·에너지 연구소, **상명대학교 공과대학 그린화학공학과
(2019년 12월 12일 접수, 2019년 12월 23일 심사, 2020년 2월 6일 채택)

Simulation Study of Hydrogen Liquefaction Process Using Helium Refrigeration Cycle

Hoey Kyung Park* and Jin-Soo Park*^{*,**,+}

*Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University, C-411 Main Building, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Korea

**Department of Green Chemical Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, C-411 Main Building, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Korea

(Received December 12, 2019; Revised December 23, 2019; Accepted February 6, 2020)

초 록

액체 수소는 기체 수소 부피의 약 1/800로 감소시킬 수 있어 동일 압력에서 기체 수소 대비 800배의 체적 에너지 밀도를 가지고 있고, 기체 수소에 비해 폭발 위험성이 낮고 수송이 용이하다는 장점이 있다. 하지만 수소 액화를 위해서는 대규모 시설투자가 필요하고, 단순 압축 저장방식에 비해 많은 에너지가 필요함으로써 경제성 문제가 수반된다. 따라서 에너지 절감형 수소액화공정 연구는 매우 중요하다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 수소 액화를 위한 주요 공정으로 헬륨/네온(몰 비 80 : 20) 냉동사이클을 선정하고 화학공정모사기 AVEVA 사의 PRO/II ver. 10.2를 이용하여 공정모사 및 에너지 사용량을 도출하였다. 수소 액화를 위해 헬륨/네온 냉동사이클만을 사용하는 경우, SMR+헬륨/네온 냉동사이클을 사용하는 경우, C3-MR+헬륨/네온 냉동사이클을 사용하는 경우 에너지 사용량을 상호 비교하였다. 그 결과 수소 1 kg을 액화하는데 소요되는 압축기 총 소요 동력은 각각 16.3, 7.03, 6.64 kWh이었다. 헬륨/네온 냉동사이클만을 사용하는 것보다 상용화되어 있는 SMR 공정이나 C3-MR 공정을 사용하여 예냉하는 경우 에너지를 크게 절감할 수 있는 것을 확인하였다.

Abstract

Compared to gaseous hydrogen, liquid hydrogen has approximately 1/800 volume, 800 times higher volumetric energy density at the same pressure, and the advantage of lower explosion risk and easier transportation than gaseous hydrogen. However, hydrogen liquefaction requires larger scale facility investment than simple compression storage method. Therefore, the research on energy-saving hydrogen liquefaction processes is highly necessary. In this study, helium/neon (mole ratio 80 : 20) refrigeration cycle was investigated as the main refrigeration process for hydrogen liquefaction. Process simulation for less energy consumption were carried out using PRO/II with PROVISION V10.2 of AVEVA. For hydrogen liquefaction, energy consumption was compared in three cases: Using a helium/neon refrigerant cycle, a SMR+helium/neon refrigerant cycle, and a C3-MR+helium/neon refrigerant cycle. As a result, the total power consumptions of compressors required to liquefy 1 kg of hydrogen are 16.3, 7.03 and 6.64 kWh, respectively. Therefore, it can be deduced that energy usage is greatly reduced in the hydrogen liquefaction process when the pre-cooling is performed using the SMR process or the C3MR process, which have already been commercialized, rather than using only the helium/neon refrigeration cycle for the hydrogen liquefaction process.

Keywords: Hydrogen liquefaction, Helium, Refrigeration cycle, Mixed refrigerant, Process simulation

1. 서 론

최근 환경오염의 심각성이 부각되면서 화석 연료에서 재생 가능한 에너지로의 전환 시점에 직면해 있으며, 재생 에너지 수요는 점점 증가하여 현재의 화석 연료 수준에까지 이를 것으로 예측되고 있다. 재생 에너지의 원활한 공급을 위해서는 에너지원 탐색뿐 아니라 에너지 저장 매체 및 이산화탄소 무배출까지 동시에 이루어져야 하며, 이러

† Corresponding Author: Sangmyung University,
Department of Green Chemical Engineering, College of Engineering, C-411
Main Building, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Korea
Tel: +82-41-550-5315 e-mail: energy@smu.ac.kr

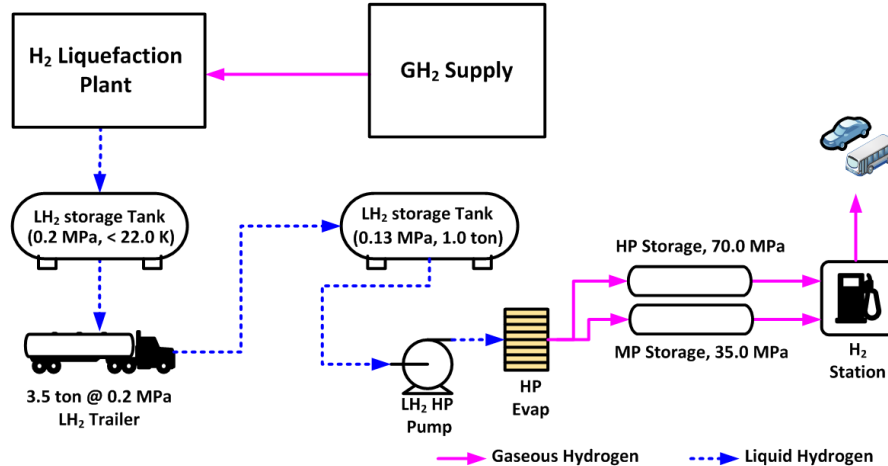


Figure 1. A schematic diagram of hydrogen transport flow using a hydrogen station using liquid hydrogen.

한 관점에서 최근 수소의 필요성 및 활용성이 증대되고 있다[1-3]. 수소의 경우 이미 수송 부분에서는 상용화가 시작되어 수소 연료전지 자동차가 등장하였으며, 발전 부분에서는 현재의 연료전지 발전 기술이 상용화에 이르면 시장은 더욱 성숙할 것으로 예측된다[4]. 따라서 수소의 상용화를 위해서는 수소의 대용량 생산, 저장 및 수송이 동시에 이루어져야 한다.

수소 저장 방법으로는 물리적 저장(physical storage), 화학적 저장(chemical storage)이 일반적이며, 물리적 저장 방법으로는 기본적으로 압축 수소(compressed hydrogen), 액화 수소(liquid hydrogen) 및 냉동-압축 수소(cryo-compressed) 저장 등 3가지가 일반적으로 알려져 있다[5-7].

수소를 순수한 분자 상태로 저장할 수 있는 일반적인 방법으로는 기상 또는 액상의 형태로 저장하는 방법이다. 수소는 지구상에 존재하는 가장 가벼운 물질로 매우 낮은 밀도를 가지고 있어, 수소 저장을 위해서는 일, 열 또는 외부에서 에너지를 공급하여 밀도를 증가시켜야만 한다[8]. 압축 이외에 액상의 형태로 수소를 저장하게 되면 밀도를 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 높은 저장도를 얻을 수 있다는 이점을 가지고 있다[5].

액체 수소는 극저온 상태(대기압 기준 20.0 K)로 냉각하여 액화된 수소로 부피를 기체 수소 대비 약 1/800로 감소시킬 수 있다[5,9-10]. 액체 수소는 대기압 하에서 대용량 저장이 가능하고, 저장 용기의 안전성이 좋아지며 온도가 낮아 기존 고압 기체 수소에 비해 폭발 위험성이 낮다는 강점을 지니고 있다. 그렇지만 고압 기체 저장과 비교하여 수소 액화 공정이 추가되기 때문에 이론상 1 kg의 액상의 수소를 얻기 위해서는 약 4~10 kWh 이상의 에너지가 필요한 것으로 알려져 있다[11]. 그럼에도 불구하고 1950년대와 1970년대에 대규모 수소 액화 플랜트가 NASA를 위해 건설되었으며, 1970년대 후반부터 대규모 수소 액화 플랜트와 관련된 여러 연구가 발표되어 현재 일본, 미국 등 여러 나라에서 가동 중에 있다[8,12].

따라서 수소 액화 공정을 상용화하기 위해서는 수소 액화 공정에서 수소를 액화하는데 사용되는 에너지 줄이는 것이 가장 필요한 실정이다.

Figure 1에는 액체 수소를 이용하여 수소 생산 공정에서 수소 충전소(hydrogen station)로 수소를 운송하는 방법을 개략적으로 나타내었다. Figure 1을 보면 수소 생산 공정(hydrogen production process)에서 생산된 기체 수소를 수소 액화 공정(hydrogen liquefaction process)을

통해 액체 수소(18.3 K, 0.20 MPa)로 만든 후, 차량을 이용해 수소 충전소로 운송한다. 그다음 증발기(evaporator)를 통해 고압용 수소(high pressure hydrogen, 70.00 MPa)와 저압용 수소(low pressure hydrogen, 35.00 MPa)로 나누어 저장한다. 수소 액화를 위해서는 0.20 MPa 압력에서 22.8 K 이하의 초저온으로 유지되어야 하며, 초저온 냉매를 통해 열을 연속적으로 회수해주는 냉동사이클이 필수적이다.

기존 연구에서는 초저온에서 수소를 액화하기 전 LNG 냉열을 이용하여 예냉(pre-cooling)을 하는 연구가 보고된 바 있으며, 다양한 MR (mixed refrigerant) 조성의 냉동사이클 공정을 이용해서 예냉을 하는 연구가 보고되고 있다[13-17]. 본 연구에서는 LNG나 BOG 액화 공정으로 잘 알려져 있는 SMR (single mixed refrigerant)과 C3-MR (propane pre-cooled mixed refrigerant) 냉동사이클 공정을 수소 액화 공정에서 예냉 공정으로 응용하였다. 수소 액화 공정에서 수소를 원하는 온도(85 K)까지 예냉하기 위해서 MR 조성은 사례분석(case study)을 통해 변경하였다. 또한, 예냉 없이 바로 헬륨/네온 냉동사이클만 사용하는 경우와 SMR 냉동사이클을 통해서 예냉하고 헬륨/네온 냉동사이클을 사용하는 경우, 마지막으로 C3-MR 냉동사이클을 통해서 예냉하고 헬륨/네온 냉동사이클을 사용하는 경우에 대해서 에너지 소모량을 비교함으로써 예냉 방식에 따른 에너지 절감 정도를 나타내었다. 한편, 3가지 방식의 냉동사이클 공정을 모사하고 에너지 소모량을 도출하기 위해서 많이 사용되고 있는 상용성 화학공정 모사기 중 하나인 AVEVA 사의 PRO/II version 10.2를 사용하였다.

2. 이론 배경

본 연구에서는 전산모사를 위한 열역학 모델식으로 Peng-Robinson 상태방정식[18]을 사용하였다. Peng-Robinson 상태 방정식은 비이상성이 큰 실제 기체에 대한 거동과 다양한 성분들에 대해 순수 및 혼합 물질들을 잘 예측하는 것으로 알려져 있으며, 식 (1)과 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)-b(v-b)} \quad (1)$$

식 (1)에서 a 와 b 는 energy parameter와 size parameter로 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (2)와 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. The Coefficients for the Twu Alpha Function in Equation (5)

Component	C_1	C_2	C_3	Reference of experimental data source
H ₂	0.71890	2.54110	0.20000	[19]
N ₂	0.57642	0.90935	0.67650	Built-in PRO/II
CH ₄	0.11949	0.90402	0.20000	
R14	2.28039	2.67101	0.13543	
C ₂ H ₄	0.13788	0.86566	0.20000	
C ₂ H ₆	0.20910	0.86806	1.68750	
C ₃ H ₈	0.21530	0.84978	1.81079	
n-C ₄ H ₁₀	0.16255	0.85684	2.41647	
C ₅ H ₁₂	0.82006	0.92282	0.87553	

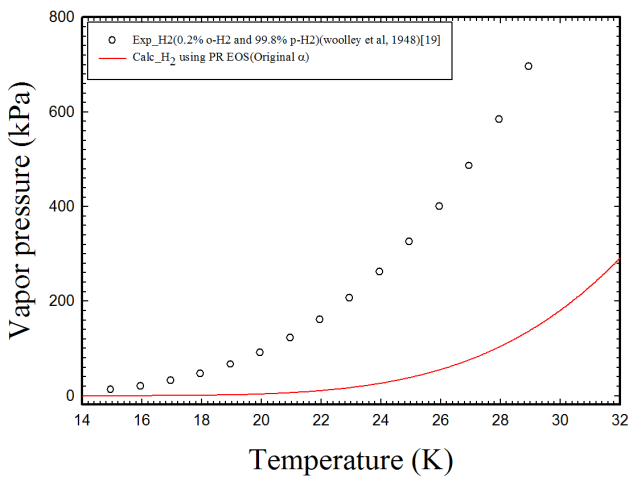


Figure 2. Vapor pressure prediction for H₂ using Peng-Robinson (original alpha function).

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

식 (1)에서 α 는 alpha function으로써 순수 성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해 도입한 각 성분의 환산온도와 편심 인자의 함수로 원식은 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\alpha(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

식 (4)의 편심 인자(ω) 앞의 계수들은 주로 제한된 종류의 탄화수소 성분들의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 모두 모아서 회귀분석을 통해서 결정된 것이다. 따라서 탄화수소 성분 이외 성분들에 대한 증기압 추산에 적용하기에는 적합하지 않다. 또한, 본 연구와 같이 초저온에서 수소를 다루는 공정에서는 초저온 영역에서 수소의 증기압 추산이 매우 중요한데 위의 식 (4)를 통해서서는 제대로 추산할 수 없다. Figure 2에는 식 (4)를 사용하여 초저온 영역에서 온도에 따른 수소의 증기압 추산 결과를 문헌을 통해 찾은 실험 데이터[19]와 비교하여 나

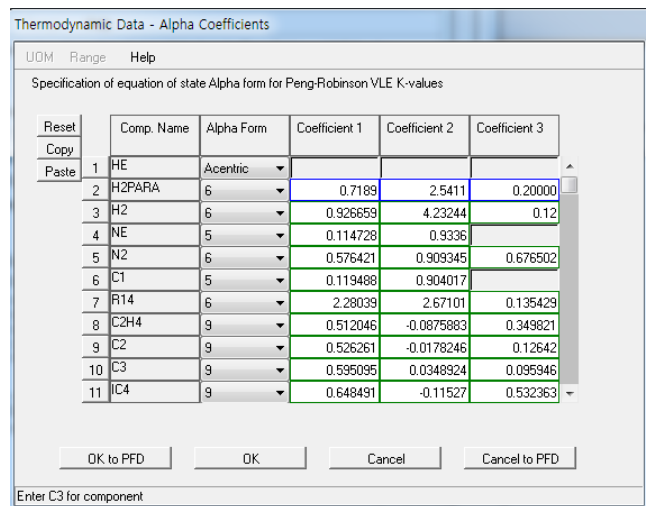


Figure 3. A snap shot of alpha coefficients window in PRO/II showing availability of user parameters.

타내었다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 본 연구에서는 성분 각각에 대해서 다른 계수를 사용하는 Twu alpha function을 사용하였으며 [20], 식 (5)에 나타내었다. 또한, 문헌을 통해 찾은 실험 데이터를 회귀 분석하여 Twu alpha function의 계수인 C_1 , C_2 및 C_3 값을 새롭게 정의하였다. PRO/II 내에는 상태방정식에 대해서 다양한 alpha function을 선택할 수 있는 옵션(option) 기능 있으며, Figure 3에 나타낸 바와 같이 각 순수 성분들에 대해서 Twu alpha function의 계수인 C_1 , C_2 및 C_3 값을 사용자가 입력할 수 있도록 제공하고 있다. Table 1에는 새롭게 정의한 수소의 C_1 , C_2 및 C_3 값과 실험 데이터 출처를 나타내었다. 그리고 Figure 4에는 새롭게 정의한 계수와 Twu alpha function을 통해 초저온 영역에서 온도에 따른 수소의 증기압 추산 결과를 나타내었다. 그밖에 혼합냉매 구성성분(질소, 메탄, R14, 에틸렌, 에탄, 프로판, 노멀부탄)들에 대해서 PRO/II에 내장되어 있는 Twu alpha function의 계수 값을 사용하였다.

$$\alpha(T) = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2 C_3})] \quad (5)$$

식 (6)과 식 (7)에는 각 순수 성분들에 대해 단위 몰당 정해지는 a 와 b 로부터 혼합물을 이룰 때의 a_{mix} 와 b_{mix} 를 정의하기 위한 혼합규칙

Table 2. Conditions of Gaseous Hydrogen Products Produced by Natural Gas Reforming

Item	Value
Hydrogen gas flowrate (kg/s)	1
Hydrogen product concentration (mol%)	99.999
Hydrogen product temperature (K)	310.0
Hydrogen product pressure (MPa)	2.1

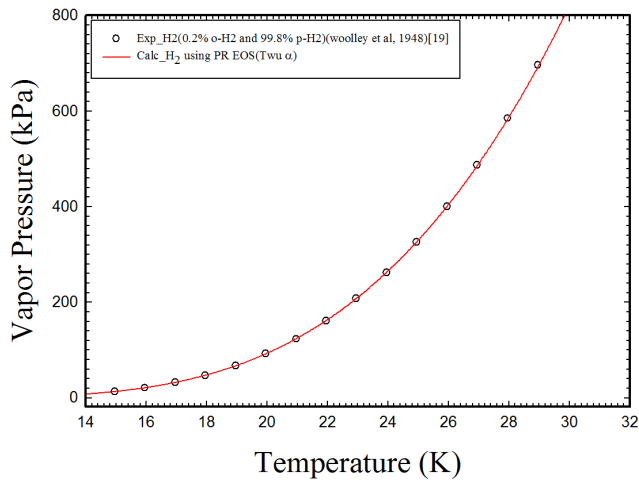


Figure 4. Vapor pressures prediction H₂ using Peng-Robinson (Twu alpha function).

(mixing rule)을 나타내었다. 이와 같이 혼합규칙이란 혼합물의 특성을 정의하기 위한 공식을 의미한다.

$$(\alpha a)_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j (\alpha a)_{ij} \tag{6}$$

$$b_{mix} = \sum_j x_j b_j \tag{7}$$

식 (7)을 보면 각 순수 성분의 몰 당 부피의 합은 혼합체의 부피와 같다는 것을 알 수 있다. 한편, 식 (6)에서 성분 ‘i’와 성분 ‘j’ 사이의 이성분계에 대한 energy parameter인 a_{ij} 에 대해서는 van der Waals 혼합규칙(mixing rule)을 사용하였는데, 이는 식 (8)과 같다.

$$(\alpha a)_{ij} = \sqrt{(\alpha a)_i (\alpha a)_j} (1 - k_{ij}) \tag{8}$$

식 (8)에서 k_{ij} 는 이성분계 상호작용 매개변수로써 각각의 이성분계 간에 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하도록 회귀분석을 통해서 결정된다. 이성분계 상호작용 매개변수는 PRO/II version 10.2에 내장되어있는 값을 사용하였다.

3. 전산모사

사용한 수소원료는 천연가스 개질반응을 통해 99.999 mol%의 기체 수소를 시간당 3,600 kg 정도 생산하는 수소생산 공정의 제품을 대상으로 하였으며, Table 2에 제품의 조건을 나타내었다.

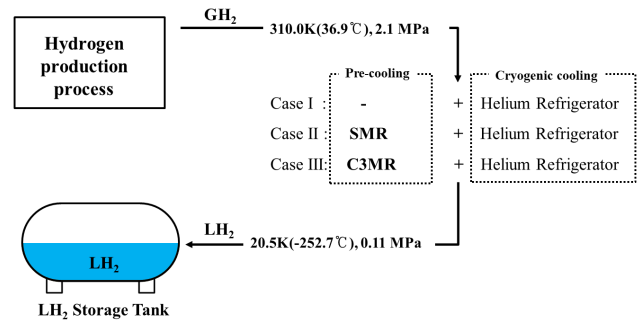


Figure 5. A schematic diagram of the simulation method in this study.

본 연구의 연구방법을 Figure 5에 도식적으로 나타내었다. Figure 5를 보면 수소 생산 공정에서 생산된 기체 수소(2.1 MPa, 310.0 K)를 0.11 MPa의 압력 하에서 온도 20.5 K 정도까지 낮추기 위한 공정으로 3가지 공정을 선정하였다. 첫 번째(Case I)는 헬륨 냉동사이클만을 사용하는 공정이고, 두 번째(Case II)는 SMR 냉동사이클을 통해서 예냉하고 헬륨 냉동사이클을 사용하는 공정이다. 그리고 마지막 세 번째(Case III)는 C3-MR 냉동사이클을 통해서 예냉하고 헬륨 냉동사이클을 사용하는 공정이다. 본 연구에서는 전산모사 및 최적화를 통해서 3가지 공정에 대한 에너지 사용량을 도출하고 상호 비교를 통해서 가장 효율적인 공정을 선정하였다. 이때, 순수한 헬륨 대신에 헬륨/네온을 80 : 20 몰 비율로 혼합해서 사용함으로써 냉매의 온도는 23.5 K 정도까지 낮출 수 있으면서 압축기 소요 동력은 더 줄일 수 있도록 하였다. 또한, 가스 압축 시 다단 압축공정과 inter cooler를 사용함으로써 압축기 소요 동력을 줄일 수 있도록 하였다. 중간 압력을 최적화시키면서 다단으로 압축하게 되면 압축기의 소요 동력을 최소화할 수 있다. Himmelbrua[21] 식에 의하면 첫 번째 압축비와 두 번째 압축비가 같을 때 총 소요 동력이 최소가 된다는 것을 알 수 있으며, 식은 (9)와 같다. 본 연구에서는 압축비를 최대 3 이상이 되지 않도록 하면서 식 (9)를 통해 압축비를 결정하였다.

$$\left(\frac{P_d}{P_s}\right)^{1/n} = \text{Compression ratio} \tag{9}$$

여기서 P_d 은 discharge pressure, P_s 은 suction pressure이고 n 은 stage의 개수를 나타낸다.

3.1. 헬륨/네온 냉동사이클을 이용한 수소 액화 공정 전산모사(Case I)

첫 번째 공정은 기체 수소(310.0 K, 2.1 MPa)를 예냉 없이 헬륨/네온 냉동사이클만을 이용하여 액체 수소(20.5 K, 0.11 MPa)로 만드는 공정으로 공정에 대한 개념도는 Figure 6에 나타내었다. 그리고 Table 3에는 주요 흐름(stream)에 대한 열 및 물질 수치 결과를 나타내었다.

Figure 6을 보면 헬륨/네온 냉매는 15단의 헬륨/네온 압축기(15-stage inter cooled He/Ne compressor train), 헬륨/네온 냉매 예냉기(He/Ne refrigerate pre-cooler, C301) 및 팽창 터빈(expansion turbine, EXP301)을 통해 수소 액화기(hydrogen liquefier, E302)로 공급되어 진다. 헬륨/네온 압축기는 헬륨/네온을 약 73.0 MPa까지 가압하여 헬륨/네온 예냉기로 이송하는 역할을 한다. 이때 에너지 소모량을 최소화 하기 위해서 다단압축 공정이 많이 사용된다[15]. 본 연구에서는 15단 압축과 함께 inter cooler를 사용함으로써 최대한 에너지 소모량을 줄일 수 있도록 하였다. 헬륨/네온 냉매 예냉기는 수소 액화기에서 나오는 약

Table 3. Heat and Material Balance for a Hydrogen Liquefaction Process Using Only Helium Refrigerator

1) H ₂ line												
Stream name	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Temperature (K)	310.00	387.17	310.00	387.37	310.00	26.50	20.46	20.46	46.87	26.50	20.46	20.46
Pressure (MPa)	2.10	4.10	4.10	8.00	8.00	8.00	0.11	0.11	1.30	1.30	0.11	0.11
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
H ₂	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	561.2	561.2	561.2	561.2	3,600.0
Total	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	561.2	561.2	561.2	561.2	3,600.0

2) He/Ne line					
Stream name	301	302	303	304	305
Temperature (K)	307.98	310.00	75.00	23.49	67.70
Pressure (MPa)	0.15	7.30	7.30	0.16	0.16
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
He	55,993.1	55,993.3	55,993.3	55,993.3	55,993.3
Ne	70,574.3	70,574.6	70,574.6	70,574.6	70,574.6
Total	126,567.4	126,568.0	126,568.0	126,568.0	126,568.0

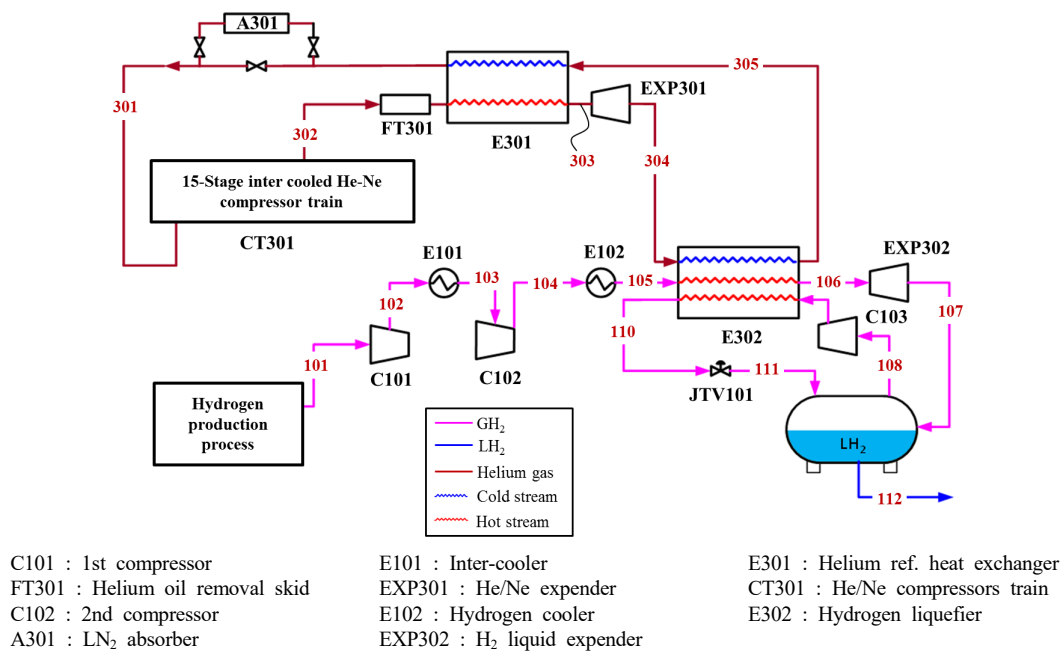


Figure 6. A schematic diagram of a hydrogen liquefaction process using only helium refrigerator.

67.7 K의 헬륨/네온 냉매와 열 교환을 시켜 약 75.0 K까지 냉각이 되도록 하고 냉각된 헬륨/네온 기체는 팽창 터빈을 통해 약 0.16 MPa 정도까지 팽창되면서 온도는 23.5 K 정도까지 냉각된다. 그리고 23.5 K 정도로 냉각된 헬륨/네온 냉매는 수소 액화기로 공급되어서 수소의 온도를 26.5~27.0 K 정도까지 냉각한다. 헬륨/네온 냉매를 통해서 26.5 K 정도로 냉각된 수소는 수소 팽창기(H₂ liquid expender)에서 압력이 8.00 MPa에서 0.11 MPa로 팽창되면서 온도는 약 20.5K으로 냉각되고 기-액 분리기로 유입된다. 기-액 분리기에서 발생된 기상은 수소 증발 가스 압축기(H₂ flash-gas compressor)를 통해서 1.3 MPa로 압축된 후 다시 수소 액화기로 유입되어 26.5 K까지 냉각되고 액상이 된다. 액화

된 수소는 팽창밸브를 통해서 0.11 MPa로 단열팽창하고 온도는 약 20.5 K 정도로 냉각되면서 기-액 분리기로 다시 유입되는 사이클로 이루어져 있다. 수소 액화를 위해 헬륨/네온 냉매는 23.5~70.0 K 이내의 초저온으로 유지되어야 하므로 단열을 위해 모든 설비가 CB (cold box) 안에 들어가 있으며, CB 내부가 초저온으로 유지될 수 있도록 CB 내부 상단과 내부 바깥 면에 액체 질소조가 설치되어 진다. 한편, 온도가 낮아짐에 따라 수소는 오르토(ortho)에서 파라(para) 수소로 자발적 변환이 일어나는데, 이 반응은 매우 느려서 수소 액화 후에도 일어난다. 문제는 이 반응이 발열 반응이어서 액체 수소저장조(LH₂ storage tank)를 아무리 단열을 잘 시킨다 하더라도 수소 증발을

Table 4. Summary of the Simulation Results of a Hydrogen Liquefaction Process Using Only Helium Refrigerator

Process	Unit	Stage	Outlet pressure (bar)	Actual work (kWh)
Helium ref.	15-Stage inter cooled He/Ne compressor train ($\eta = 0.85$)	1	1.94	3,996.64
		2	2.52	4,023.86
		3	3.26	4,025.18
		4	4.23	4,026.89
		5	5.48	4,029.10
		6	7.10	4,031.98
		7	9.19	4,035.70
		8	11.91	4,040.53
		9	15.43	4,046.79
		10	19.99	4,054.90
		11	25.91	4,065.41
		12	33.56	4,079.04
		13	43.49	4,096.71
		14	56.34	4,119.62
		15	73.00	4,149.34
Total actual work				60,821.67
H ₂ flash-gas compressors ($\eta = 0.80$)				50.51
He/Ne expander ($\eta = 0.85$)				4,899.48
H ₂ liquid expander ($\eta = 0.90$)				86.03
Total actual work				55,886.68
H ₂ feed compressors	C101		1,124.82	
($\eta = 0.85$)	C102		1,141.19	
Total actual work				2,266.01
Ortho-para converter energy ¹⁾				525.6
Specific power for produced LH ₂				Value
Produced LH ₂				3,600 kg/h
Compressor power for produced LH ₂				16.30 kW/kg-LH ₂

¹⁾ Ortho-para converter energy = 0.146 kWh/kg[29].
 η = Adiabatic efficiency.

발생시킨다[26]. 따라서 수소 액화 공정에서는 수소 온도를 낮추면서 수소를 평형상태로 전환시켜 주는 오르토-파라 전환 반응기(ortho-para converter)가 필요하다. 본 연구에서 앞서 선정한 3가지 공정에 대해서 에너지 사용량을 비교하고 수소 예냉 방식에 따른 효율적인 액화 공정을 선정하는 것이므로 오르토-파라 수소 전환으로 인해 발생하는 에너지를 0.146 kW/kg[29]으로 고정하고 3가지 공정에 대해서 동일하게 적용하였다.

예냉 공정 없이 헬륨/네온 냉동사이클만 사용하여 수소를 액화하는 수소 액화공정에 대한 전산모사 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 헬륨/네온 냉동사이클에서 15단의 압축기의 총 소요 동력은 60,821.67 kWh 정도였으며, 수소 증발 가스 압축기의 소요 동력은 약 50.51 kW 그리고 헬륨/네온 팽창기와 수소 액화 팽창기의 발생 동력은 각각 4,899.48과 86.03 kW이었다. 또한, 수소원료를 2.1 MPa에서 8.0 MPa로 2단 압축하는데 소요되는 동력은 약 2,266.01 kW이었으며, 수소를 액화하면서 오르토-파라 수소 변환으로 인해서 발생하는 열량은 525.6 kW가 되었다. 결국, 기체 수소 1 kg을 액화하는데 약 16.30

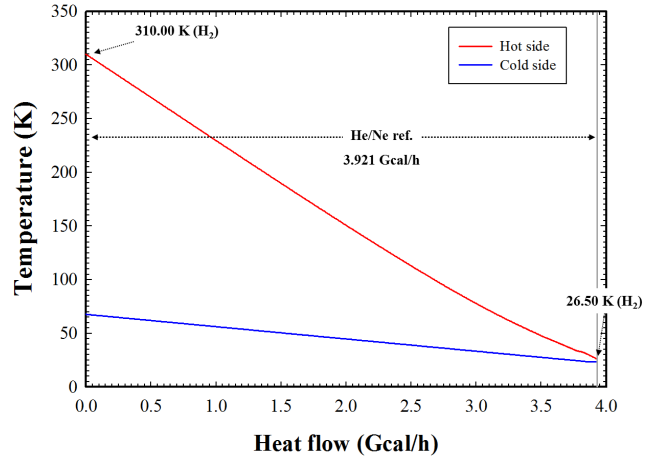


Figure 7. Composite curves of the heat exchanger E302 in a hydrogen liquefaction process using only helium refrigerator.

kW/kg-LH₂ 정도의 압축기 동력이 소요되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 7에는 헬륨/네온 냉동사이클만 사용하는 수소 액화공정에서 수소 액화기(hydrogen liquefier, E302)에 대한 heating & cooling curve를 나타내었다. Figure 7을 보면 hot side와 cold side 간에 열 교환되는 heat flow는 3.921 Gcal/h인 것을 알 수 있다.

3.2. SMR+헬륨/네온 냉동사이클을 이용한 수소 액화 공정 전산모사(Case II)

두 번째 공정은 SMR 냉동사이클을 이용하여 수소 기체를 예냉하고, 헬륨/네온 냉동사이클을 이용하여 수소를 액화하는 공정으로 공정에 대한 개념도는 Figure 8에 나타내었다. 그리고 Table 5에는 주요 흐름(stream)에 대한 열 및 물질 수치 결과를 나타내었다.

Figure 8을 보면 혼합냉매를 이용하는 SMR을 이용하여 수소 기체의 온도를 약 85.0 K 정도로 예냉하고, 수소를 액화하기 위한 온도까지는 헬륨/네온 냉동사이클 이용하는 것을 볼 수 있다.

SMR은 혼합냉매를 이용하는 냉동사이클 중에 하나로서 냉매의 조성에 따라서 혼합 냉매의 온도를 초저온까지 낮출 수가 있다[27]. SMR 혼합냉매로는 주로 질소, 메탄, 에탄, 프로판 등을 사용하는데, 본 연구에서 수소의 온도를 85.0 K 근방까지 낮추기 위해서 냉매 구성성분 및 조성을 Table 6에 나타낸 바와 같이 새롭게 결정하였다.

Figure 8과 Table 5를 보면 혼합냉매는 3단 압축공정을 통해서 1.503 MPa 정도까지 압축되며, 예냉과 줄-톱슨 팽창밸브를 통해서 온도가 81.4 K 정도까지 낮아진다. 이러한 혼합냉매를 이용하여 수소 기체의 온도를 약 85.0 K까지 냉각하게 된다. SMR을 통해서 85.0 K까지 냉각된 수소 기체는 헬륨/네온 냉동사이클을 통해서 26.5 K까지 냉각되고 팽창기(H₂ liquid expander)를 통해 최종 20.2 K, 0.11 MPa 조건에서 액상으로 저장된다.

이 공정에 대한 전산모사 결과는 Table 7에 나타내었다. Table 7을 보면 SMR에서 압축기의 총 소요 동력은 약 7,470.81 kW 정도이며, 헬륨/네온 냉동사이클에서 15단의 압축기의 총 소요 동력은 16,380.18 kWh 정도가 되는 것을 알 수 있다. 수소 증발 가스 압축기의 소요 동력은 약 74.41 kW이었으며 헬륨/네온 팽창기와 수소 액화 팽창기의 발생 동력은 각각 1,323.83과 88.78 kW이었다. 그리고 수소원료를 2.1 MPa에서 8.0 MPa로 2단 압축하는데 소요되는 동력은 약 2,266.01 kW이었으며, 수소를 액화하면서 오르토-파라 수소 변환으로 인해서

Table 5. Heat and Material Balance for a Hydrogen Liquefaction Process Using Helium Refrigerator and Single Mixed Refrigerant

1) H ₂ line										
Stream name	101	105	106	107	108	109	110	111	112	113
Temperature (K)	310.00	310.00	85.00	26.50	20.17	20.17	47.34	26.50	20.17	20.17
Pressure (MPa)	2.10	8.00	8.00	8.00	0.10	0.10	1.30	1.30	0.10	0.10
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
H ₂	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	793.5	793.5	793.5	793.5	3,600.0
Total	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	793.5	793.5	793.5	793.5	3,600.0

2) He/Ne line					
Stream name	301	302	303	304	305
Temperature (K)	307.11	310.00	75.00	23.49	67.70
Pressure (MPa)	0.15	7.30	7.30	0.16	0.16
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
He	15,101.9	15,101.9	15,101.9	15,101.9	15,101.9
Ne	19,034.6	19,034.6	19,034.6	19,034.6	19,034.6
Total	34,136.5	34,136.6	34,136.6	34,136.6	34,136.5

3) SMR line							
Stream name	201	203	205	206	207	208	209
Temperature (K)	310.00	310.00	310.00	353.10	310.00	85.00	81.40
Pressure (MPa)	0.11	0.29	0.66	1.50	1.50	1.50	0.11
Total (kg/h)	135,935.10	135,935.10	135,935.10	135,935.10	135,935.10	135,827.21	135,827.21

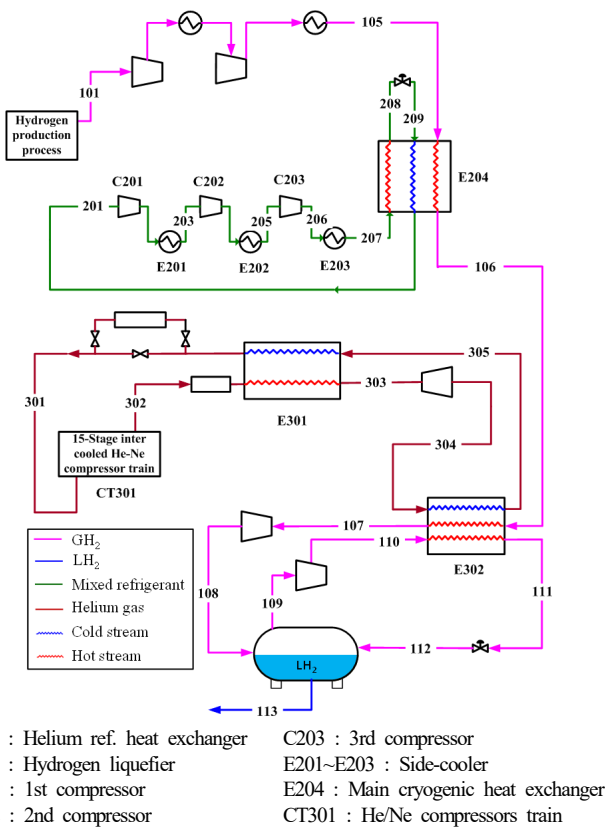


Figure 8. A schematic diagram of a hydrogen liquefaction process using helium refrigerator and single mixed refrigerant.

Table 6. Mixed Refrigerant Composition of Single Mixed Refrigerant

Component	Mole%
N ₂	16.0
CH ₄	18.0
R14	8.0
C ₂ H ₄	9.0
C ₂ H ₆	14.0
C ₃ H ₈	18.0
n-C ₄ H ₁₀	2.0
C ₅ H ₁₂	15.0

발생되는 열량은 525.6 kW가 되었다. 결국, 기체 수소 1 kg을 액화하는데 약 7.03 kW/kg-LH₂ 정도의 에너지가 소요되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 9에는 SMR 공정에서 MCHE (main cryogenic heat exchanger, E204)와 헬륨/네온 냉매를 이용하는 수소 액화기(E302)에 대한 heating & cooling curve를 나타내었다. Figure 9를 보면 hot side와 cold side 간에 열 교환되는 heat flow는 23.795 Gcal/h 정도인 것을 알 수 있다. Case II 공정의 경우 혼합냉매를 냉각하는 과정으로 인해서 Case I 공정에 비해 heat flow는 높지만, 예냉 공정으로 인해서 헬륨/네온 냉매를 이용하는 수소 액화기에서의 heat flow는 1.055 Gcal/h 정도로 Case I에 비해 낮은 것을 볼 수 있다.

Table 7. Summary of the Simulation Results of a Hydrogen Liquefaction Process Using Helium Refrigerator and Single Mixed Refrigerant

Process	Unit	Actual work (kWh)
SMR ($\eta = 0.85$)	C201	2,891.92
	C202	2,332.84
	C203	2,246.05
Total actual work		7,470.81
15-Stage inter cooled He/Ne compressor train ($\eta = 0.85$)		16,380.18
Helium ref.	H ₂ flash-gas compressors ($\eta = 0.80$)	74.41
	He/Ne expander ($\eta = 0.85$)	1,323.83
	H ₂ liquid expander ($\eta = 0.90$)	88.78
Total actual work		15,041.97
H ₂ feed compressors ($\eta = 0.85$)	C101	1,124.82
	C102	1,141.19
Total actual work		2,266.01
Ortho-para converter energy ¹⁾		525.6
Specific power for produced LH ₂		Value
Produced LH ₂		3,600 kg/h
Compressor power for produced LH ₂		7.03 kW/kg-LH ₂

¹⁾ Ortho-para converter energy = 0.146 kWh/kg[29].
 η = Adiabatic efficiency.

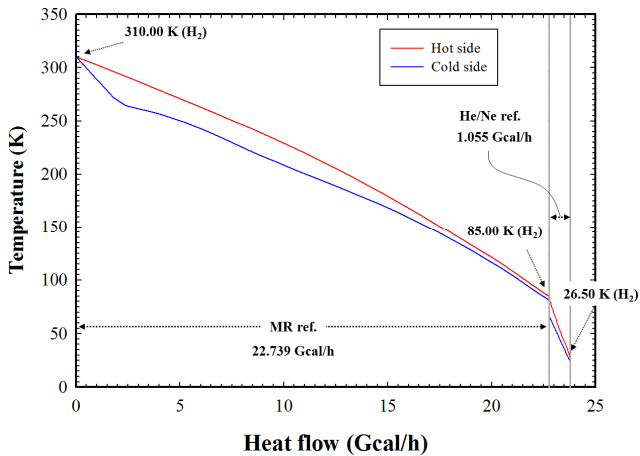
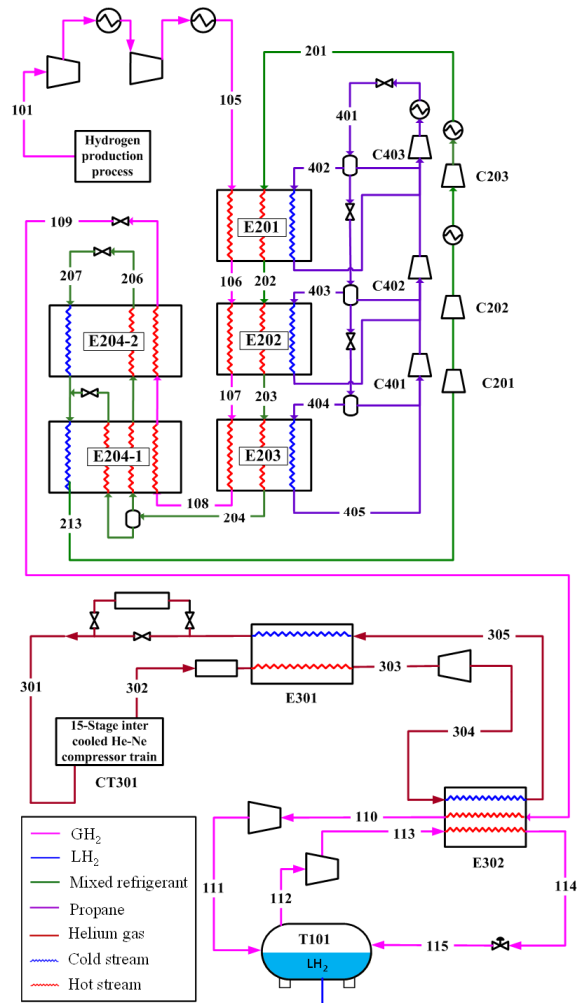


Figure 9. Composite curves of the heat exchanger E204 and E302 in a hydrogen liquefaction process with single mixed refrigerant.

3.3. C3-MR+헬륨/네온 냉동사이클을 이용한 수소 액화 공정 전산 모사(Case III)

세 번째 공정은 C3-MR 냉동사이클을 이용하여 수소 기체를 예냉을 하고, 헬륨/네온 냉동사이클을 이용하여 수소를 액화하는 공정으로 공정에 대한 개념도는 Figure 10에 나타내었다. 그리고 Table 8에는 주요 흐름(stream)에 대한 열 및 물질 수치 결과를 나타내었다.

Figure 10을 보면 프로판 냉매와 혼합냉매를 이용한 C3-MR을 이용하여 수소 기체의 온도를 약 85.0 K 정도로 예냉하고 수소를 액화하기 위한 온도까지는 헬륨/네온 냉동사이클 이용하는 공정이다. C3-MR은 SMR과 마찬가지로 혼합냉매를 이용하는 냉동사이클 중에 하나으로써



E301 : Helium ref. heat exchanger C401~ C403 : 3 stage propane compressor
 E302 : Hydrogen liquefier
 CT301 : He/Ne compressors train E201~E203 : Propane pre-cooler
 T101 : Liquid hydrogen storage tank E204 : Main cryogenic heat exchanger
 C201~C203 : 3 stage MR compressor

Figure 10. A schematic diagram of a hydrogen liquefaction process using helium refrigerator and propane pre-cooled mixed refrigerant.

예냉과 줄-톱슨 팽창밸브 그리고 혼합냉매의 조성 변화를 통해서 혼합 냉매의 온도를 원하는 온도까지 낮출 수가 있다[27]. SMR 공정과 마찬가지로 혼합냉매의 조성은 수소의 온도를 85.0 K 근방까지 낮추기 위한 조건으로 새롭게 결정하였다. Table 9에 C3-MR의 혼합 냉매의 조성을 나타내었다.

Figure 10과 Table 8을 보면 혼합냉매와 수소 기체는 3단 압축공정으로 이루어진 프로판 냉동사이클에 의해서 약 239.94 K까지 냉각된다. 그리고 혼합냉매는 light 성분과 heavy 성분으로 구분되어 예냉과 줄-톱슨 팽창밸브를 통해서 81.71 K 정도까지 낮아진다. 그리고 이러한 혼합냉매를 이용하여 239.94 K까지 냉각되었던 수소 기체의 온도를 약 85.0 K까지 냉각하게 된다. 결국, 수소 기체 온도를 310.00 K에서 239.94 K까지 냉각하는 것은 프로판 냉동사이클을 이용하고, 239.94 K에서 85.0 K까지 냉각하는 것을 혼합냉매를 이용하는 시스템이다. 그리고 C3-MR을 통해서 85.0 K까지 냉각된 수소 기체는 헬륨/네온 냉

Table 8. Heat and Material Balance for a Hydrogen Liquefaction Process Using Helium Refrigerator and Propane Pre-cooled Mixed Refrigerant

1) H ₂ line													
Stream name	101	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116
Temperature (K)	310.00	310.00	285.69	260.64	239.94	85.00	26.50	20.46	20.46	46.87	26.50	20.46	20.46
Pressure (MPa)	2.10	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	0.11	0.11	1.30	1.30	0.11	0.11
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
H ₂	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	561.2	561.2	561.2	561.2	3,600.0
Total	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	3,600.0	561.2	561.2	561.2	561.2	3,600.0

2) He/Ne line					
Stream name	301	302	303	304	305
Temperature (K)	307.98	310.00	75.00	23.49	67.70
Pressure (MPa)	0.15	7.30	7.30	0.16	0.16
Component	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
He	14,692.4	14,692.4	14,692.4	14,692.4	14,692.4
Ne	18,518.5	18,518.4	18,518.4	18,518.4	18,518.5
Total	33,210.8	33,210.8	33,210.8	33,210.8	33,210.8

3) C3MR line													
Stream name	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213
Temperature (K)	310.00	285.69	260.64	239.94	239.94	87.00	81.94	140.00	239.94	140.00	140.22	141.08	234.00
Pressure (MPa)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	0.12	0.12	1.50	1.50	0.11	0.11	0.11
Total (kg/h)	82,208.99	82,208.99	82,208.99	82,208.99	61,517.05	61,517.05	61,517.05	61,517.05	20,691.94	20,691.94	20,691.94	82,208.99	82,208.99

Table 9. Mixed Refrigerant Composition of C3-MR

Component	Mole%
N ₂	21.0
CH ₄	22.0
R14	10.5
C ₂ H ₄	10.0
C ₂ H ₆	22.0
C ₃ H ₈	7.0
n-C ₄ H ₁₀	7.5

동사이클을 통해서 26.5 K까지 냉각되고 팽창기(H₂ liquid expander) 통해 최종 20.2 K, 0.11 MPa 조건에서 액상으로 저장된다.

PRO/II를 사용하여 C3-MR 공정을 통해 예냉하고, 헬륨/네온 냉동 사이클을 통해 수소를 액화하는 공정에 전산모사 결과는 Table 10에 나타내었다. Table 10을 보면 C3-MR에서 압축기의 총 소요 동력은 약 6,500.46 kW 정도이며, 헬륨/네온 냉동사이클에서 15단의 압축기의 총 소요 동력은 15,939.36 kWh 정도가 되는 것을 알 수 있다. 수소 증발 가스 압축기의 소요 동력은 약 50.51 kW이었으며, 헬륨/네온 팽창기와 수소 액화 팽창기의 발생 동력은 각각 1,285.60과 86.03 kW이었다. 그리고 수소원료를 2.1 MPa에서 8.0 MPa로 2단 압축하는데 소요되는 동력은 약 2,266.01 kW이었으며, 수소를 액화하면서 오르토-파라 수소 변환으로 인해서 발생하는 열량은 525.6 kW가 되었다. 결국, 기체 수소 1 kg을 액화하는데 약 6.64 kW/kg-LH₂ 정도의 에너지가 소요되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 11에는 C3-MR 공정에서 프로판 냉동사이클(E201~E203)과 MCHEx (main cryogenic heat exchanger, E204) 그리고 헬륨/네온 냉매

Table 10. Summary of the Simulation Results of a Hydrogen Liquefaction Process Using Helium Refrigerator and Propane Pre-cooled Mixed Refrigerant

	Process	Unit	Actual work (kWh)
C3-MR ($\eta = 0.85$)	Propane pre-cooled	C401	221.76
		C402	558.73
		C403	939.43
	Mixed refrigerant	C201	1,375.24
		C202	1,639.12
		C203	1,766.18
Total actual work			6,500.46
Helium ref.	15-Stage inter cooled He/Ne compressor train ($\eta = 0.85$)		15,939.36
	H ₂ flash-gas compressors ($\eta = 0.80$)	He/Ne expander ($\eta = 0.85$)	50.51
		He/Ne expander ($\eta = 0.85$)	1,285.60
		H ₂ liquid expander ($\eta = 0.90$)	86.03
	Total actual work		
H ₂ feed compressors ($\eta=0.85$)	C101	1,124.82	
	C102	1,141.19	
Total actual work			2,266.01
Ortho-para converter energy ¹⁾			525.60
Specific power for produced LH ₂			Value
Produced LH ₂			3,600 kg/h
Compressor power for produced LH ₂			6.64 kW/kg-LH ₂

1) Ortho-para converter energy = 0.146 kWh/kg[29].
 η = Adiabatic efficiency.

Table 11. Summary of the Simulation Results

Case		Case I	Case II	Case III
Main power consumption	Total acture power (kWh)	58,678.29	25,304.39	23,910.31
	Produced LH ₂ (kg/h)	3,600.00	3,600.00	3,600.00
	Compressor power for produced LH ₂ (kW/kg)	16.30	7.03	6.64
Electricity cost	Electricity cost (12.9 kW/USD, USD/kg)	1.26	0.54	0.51

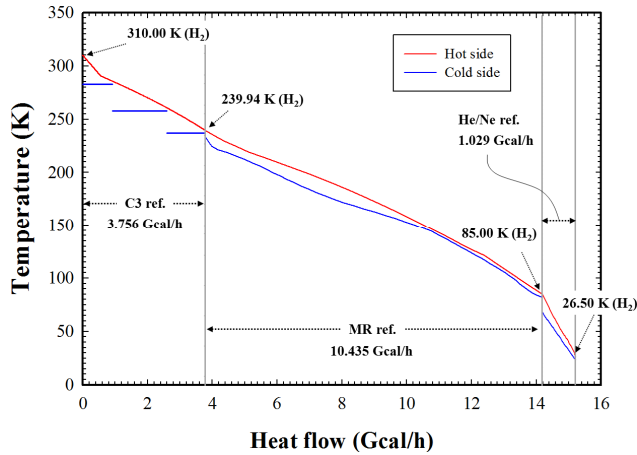


Figure 11. Composite curves of the heat exchanger E201~E204 and E302 in a hydrogen liquefaction process with propane pre-cooled mixed refrigerant.

를 이용하는 수소 액화기(E302)에 대한 heating & cooling curve를 나타내었다. Figure 11을 보면 hot side와 cold side 간에 열 교환되는 heat flow는 15.220 Gcal/h 정도이고, 헬륨/네온 냉매를 이용하는 수소 액화기에서의 heat flow는 1.029 Gcal/h이다.

4. 결 론

Table 11에는 3가지 공정에 대한 소요 장비와 에너지 소모량을 비교하여 나타내었다. Table 11을 보면 수소 1 kg을 액화하는데 소요되는 압축기 총 소요 동력은 각각 16.30 (Case I), 7.03 (Case II) 및 6.64 kWh (Case III)이었다. 전력비용을 12.9 kW로 가정한다면 각각 1.26, 0.54 및 0.51 \$/kg로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 헬륨/네온 냉동사이클만을 통해서 수소를 액화하는 수소 액화 공정보다 이미 상용화되어 있는 C3-MR 공정을 통해, 수소를 예냉할 수 있다면 수소 액화 공정에서 에너지를 크게 절감할 수 있는 것을 확인하였다. 반면, Case 1에서 Case III으로 갈수록 압축기와 열 교환기의 개수가 증가되어, 초기 투자비용은 Case 1에서 Case III로 갈수록 증가할 것으로 예상될 수 있다. 그러나 문헌에 따르면 C3-MR 공정의 설비 투자비용(CapEx: capital expenditures)을 100으로 본다면 SMR 공정은 97 정도가 된다고 알려져 있다[28]. 따라서 보다 정확한 공정선정을 위해서는 추후 설계비용을 고려한 경제성 평가가 수행되어야 할 것으로 여겨지며, 본 연구결과는 경제성 평가 수행을 위한 참고자료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단 수소에너지혁신기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2019M3-E6A1063677).

References

- H. T. Hwang and A. Varma, Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **5**, 42-48 (2014).
- Z. Yanxing, G. Maoqiong, Z. Yusn, and D. Xueqiang, Thermodynamics analysis of hydrogen storage base on compressed gaseous hydrogen, liquid, hydrogen and cryo-compressed hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 16833-16840 (2019).
- M. Kaur and K. Pal, Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint, *J. Energy Storage*, **23**, 234-249 (2019).
- A. Lahnaoui, C. Wulf, H. Heinrichs, and D. Dalmazone, Optimizing hydrogen transportation system for mobility via compressed hydrogen trucks, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 19302-19312 (2019).
- T. Sinigaglia, F. Lewiski, M. E. S. Martins, and J. C. M. Siluk, Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications - A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(39), 24597-24611 (2017).
- H. T. Hwang, and A. Varma, Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **5**, 44-48 (2014).
- B. L. Salvi and K. A. Subramanian, Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **51**, 1132-1155 (2015).
- J. Andersson and S. Gronkvist, Large-scale storage of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(23), 11901-11919 (2019).
- J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(29), 15072-15086 (2019).
- U. Cardella, L. Decker, and H. Klein, Roadmap to economically viable hydrogen liquefaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 13329-13338 (2017).
- B. Sørensen, Hydrogen and fuel cells: Emerging technologies and applications, Academic Press, 65-91 (2018).
- S. Krasae-in, J. H. Stang, and P. Neksa, Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(10), 4524-4533 (2010).
- M. S. Sadaghiani and M. Mehrpooya, Introducing and energy analysis of novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(9), 6033-6050 (2017).
- C. Yilmaz, M. Kanoglu, A. Bolatturk, and M. Gadalla, Economics of hydrogen production and liquefaction by geothermal energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 2058-2069 (2012).
- D. O. Berstad, J. H. Stang, and P. Neksa, Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4512-4523 (2010).
- G. Valenti and E. Macchi, Proposal of an innovative, high-efficiency large-scale hydrogen liquefier, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 3166-3121 (2008).
- C. R. Baker and R. L. Shaner, A study of the efficiency of hydrogen liquefaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 321-334 (1978).

18. D. Y. Peng and D. B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 1197-1203 (1972).
19. H. W. Wolley, R. B. Scott, and F. G. Brickwedde, Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para modifications, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **41**, 379-475 (1948).
20. C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, A cubic equation of state with a new alpha function and new mixing rule, *Fluid Phase Equilib.*, **69**(10), 33-50 (1991).
21. T. F. Edgar and D. M. Himmelbrau, *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill Book Company, (1997).
22. W. Wagner, New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations, *Cryogenics*, **13**(8), 470-482 (1973).
23. A. Van Itterbeek, K. Staes, O. Verbeke, and F. Theeuwes, Vapour pressure of saturated liquid methane, *Physica*, **30**(10), 1896-1900 (1964).
24. R. D. Goodwin, H. M. Roder, and G. C. Straty, *Thermophysical Properties of Ethane, from 90 to 600 K at Pressures to 700 bar*, Boulder, Colorado: Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Institute for Basic Standards, Cryogenics Division (1976).
25. L. I. Dana, A. C. Jenkins, H. E. Burdick, and R. C. Timm, Thermodynamic properties of butane, isobutane, and propane, *Refrig. Eng.*, **12**(12), 387-405 (1926).
26. P. Donaubauer, U. Cardella, L. Decker, and H. Klein, Kinetics and heat exchanger design for catalytic ortho-para hydrogen conversion during liquefaction, *Chem. Eng. Technol.*, **42**(3), 669-679 (2019).
27. I. Lee and I. Moon, Strategies for process and size selection of natural gas liquefaction processes: Specific profit portfolio approach by economic based optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(17), 5845-5857 (2017).
28. K. Vink and R. Nagelvoort, 3.6 Comparison of baseload liquefaction processes, in International Conference on Liquefied Natural Gas, Perth, Australia (1998).
29. Y. E. Yuksel, M. Ozturk, and I. Dincer, Analysis and assessment of a novel hydrogen liquefaction process, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(16), 11429-11438 (2017).