

수소액화공정에서 LNG 냉열 적용에 관한 시뮬레이션 연구

한단비 · 변현승 · 백영순[†]

수원대학교 환경에너지공학과

Simulation Study on the Application of LNG Cold Energy for Hydrogen Liquefaction Process

DANBEE HAN, HYUNSEUNG BYUN, YOUNGSOON BAEK[†]

Department of Environment and Energy Engineering, The University of Suwon, 17 Wowan-gil, Bongdam-eup, Hwaseng 18323, Korea

[†]Corresponding author :
ysbaek@suwon.ac.kr

Received 3 February, 2020
Revised 24 February, 2020
Accepted 28 February, 2020

Abstract >> As hydrogen utilization becomes more active recently, a large amount of hydrogen should be supplied safely. Among the three supply methods, liquefied hydrogen, which is an optimal method of storage and transportation convenience and high safety, has a low temperature of -253°C , which is complicated by the liquefaction process and consumes a lot of electricity, resulting in high operating costs. In order to reduce the electrical energy required for liquefaction and to raise the efficiency, hydrogen is cooled by using a mixed refrigerant in a precooling step. The electricity required for the precooling process of the mixed refrigerant can be reduced by using the cold energy of LNG. Actually, LNG cold energy is used in refrigeration warehouse and air liquefaction separation process, and a lot of power reduction is achieved. The purpose of this study is to replace the electric power by using LNG cold energy instead of the electric air-cooler to lower the temperature of the hydrogen and refrigerant that are increased due to the compression in the hydrogen liquefaction process. The required energy was obtained by simulating mixed refrigerant (MR) hydrogen liquefaction system with LNG cold heat and electric system. In addition, the power replacement rate of the electric process were obtained with the pressure, the temperature of LNG, the rate of latent heat utilization, and the hydrogen liquefaction capacity. Therefore, optimization of the hydrogen liquefaction system using LNG cold energy was carried out.

Key words : LNG(액화천연가스), Cold energy(냉열에너지), Hydrogen(수소), Hydrogen liquefaction(수소액화), Process simulation(공정시뮬레이션)

1. 서론

화석연료 사용으로 인한 다량의 온실가스 및 미세먼지의 주요 배출원은 석탄화력발전이므로 화력발전 에 의한 에너지 공급을 신재생에너지로 대체하는 에너지 비율을 높이고 있으며, 또한 연소 후에 유해물질을 거의 배출하지 않는 수소에너지 이용을 위한 정책수립과 활용도 빠른 속도로 이루어지고 있다. 수소는 연료전지에 의한 전력생산 뿐 아니라 수소차에 활용되고 있으며, 잉여 전력을 통한 H₂나 CH₄와 같은 가스로 저장하는 power to gas 기술 등 다양한 이용방법이 나타나고 있다. 수소 이용이 증가하게 됨에 따라 생산된 수소를 이용 가능한 사이트 확장이 중요하고 많은 양의 수소를 저장하고 안전하게 이송이 가능하여야 한다. 현재 수소는 주로 200-350 bar의 고압으로 저장하여 이송하며, 수소를 고압으로 압축시키기 위해 압축기에서 많은 동력을 필요로 하고 저장탱크의 경우, 수소취성이 없고 고압에서도 버틸 수 있는 재질이 필요하기 때문에 많은 기술력을 필요로 하게 된다^{1,2)}.

천연가스의 경우, 가스를 생산하는 국가에서 수입해 올 때 더 많은 양을 저장하여 운반하기 위해 가스를 액화시켜 저장한다. 천연가스는 약 -162°C 이하의 온도에서 압력을 높여 액화시켜 저장한 후 액화천연가스(LNG) 운반선을 통해 한국으로 들어오고 인수기지에서 LNG를 바닷물과 열교환으로 기화하여 가스형태로 가정과 공장에 공급하고 있다. 이처럼 기체 수소를 액화시키면 약 1/600로 부피가 줄어들게 되고 고압수소(200 bar) 대비 4.5배나 많은 양의 수소저장 및 이송이 가능하다. 이와 같이 액화수소는 수요 증가로 인한 안정적인 공급이 가능하다.

수소를 액화하는 방법에는 claude cycle를 이용하여 액화할 수 있으며 claude의 팽창엔진에 의해 온도를 낮춰 액화시킬 수 있다. 액체 질소의 예냉 시스템과 claude cycle을 함께 이용하여 액화능력을 높일 수 있다^{3,4)}. 질소 대신 헬륨냉매를 이용하여 수소액화가 가능하지만 이 시스템은 실제 대규모의 플랜트에서 이용되지 않았다^{5,6)}.

WE-NET의 SINTEF energy researchs^{7,8)}에 의하면 다성분의 냉매 mixed refrigerant (MR)를 이용한 예냉공정을 이용하면 냉각효율을 향상시키며 비용을 낮출 수 있다고 보고되었다⁹⁾.

LNG는 바닷물과 열교환하여 NG로 기화하고 LNG가 가지고 있던 냉열들은 바다로 버려지고 있다. 이러한 냉열을 냉매를 통해 얻고, 냉열을 필요로 하는 곳에 이용하고자 한다. 액체 상태를 기화시킬 때는 잠열이 발생하며, 이러한 잠열과 현열을 모두 이용하여 냉각시킬 수 있다. 일본의 경우 1971년부터 공기액화 분리공정에 LNG 냉열을 이용하여 전기에너지를 절감하여 이익을 얻고 있으며¹⁰⁾, 도쿄가스(주)의 요코하마 LNG 터미널에서는 일본초저온(주)의 냉동창고에 냉열을 공급하고 기화된 NG를 도시가스로 공급하고 있다¹¹⁾.

Kuendig의 연구¹²⁾에서 LNG를 이용한 예냉 시스템과 claude 시스템을 통합하였다. 수소액화공정에서 예비냉각을 위해 LNG를 사용하여 전력 및 전체 액화기 건설비용을 줄일 수 있다고 보고되었다. 그러나 이 공정은 LNG 터미널이 있는 항만이나 LNG를 이용하는 시설에만 설치할 수 있다는 제한점을 가지며, 대형 수소액화플랜트에서는 효율이 떨어지는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 수소액화공정 중 MR 공정에서 압축기로부터 상승된 고온의 수소와 MR을 25°C까지 냉각시키기 위하여 전기식과 LNG 냉열 이용 방식을 시뮬레이터(PRO/II 10.0 ver)에 의해 각각 공정에 대하여 시뮬레이션을 수행하였다. LNG 냉열을 이용할 때 LNG 잠열 이용율, LNG의 공급압력, LNG의 기화 온도에 따라 소요되는 전력량을 구하여 전기식 MR 시스템과 비교분석하였다.

2. 수소액화시스템과 LNG 냉열해석

2.1 MR 수소액화와 LNG 냉열이용 수소액화시스템

수소액화시스템은 대부분 claude cycle에서 질소나 헬륨같이 낮은 온도의 끓는점을 가진 물질을 이

용하여 예냉(pre-cooling)시키고, 압축기와 팽창기를 통해 압축되었다가 팽창하는 과정에서 온도를 낮춰 주는 방식을 이용한다⁶⁾. Claude cycle은 기존 J-T밸브만의 액화공정에 등엔탈피 팽창엔진을 결합하여 효율을 높인 공정이며, 등엔탈피 팽창에 의한 냉각으로 인해 액체질소와 같은 냉매는 필요하지 않다.

MR을 이용한 시스템은 Fig. 1과 같이 MR과 수소가 열교환하며, 수소를 예냉시키고 팽창기를 지나면서 액화되고 액화되지 못한 수소는 재순환하면서 냉매인 MR과 예냉되는 수소를 냉각시킨다¹³⁾.

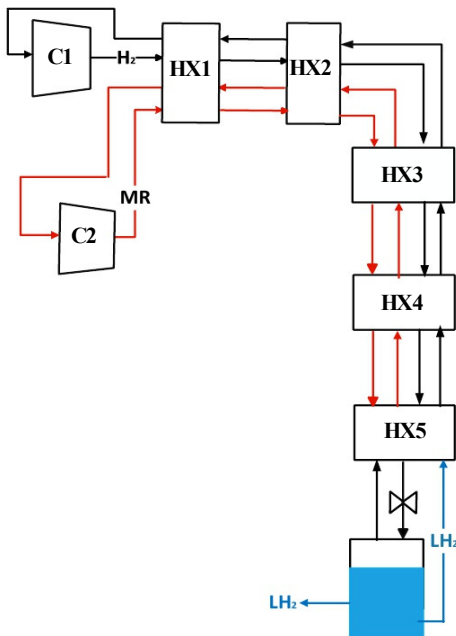
이때 수소와 MR을 압축시키는 압축기 후단에서 수소를 냉각시켜야 하며, air-cooler나 냉각수를 이용하여 냉각시켜주게 된다. Air-cooler의 경우 전기를 이용하여 팬을 돌려주기 때문에 전기료가 높은 단점을 가진다. 이때 LNG의 냉열을 이용하여 25°C까지 냉각시키고자 하였으며, 적은 LNG의 냉열로도 많은 양의 수소와 MR을 25°C까지 냉각시킬 수 있기 때문에 냉각수 이용을 위한 펌프동력이나 팬을 돌리기

위한 전력을 대체할 수 있다.

2.2 LNG 냉열이용 수소액화시스템의 공정모사

MR 수소액화시스템에서 압축기 후단의 쿨러를 LNG 냉열로 대체 적용하였을 때를 시뮬레이터(PRO/II 10.0 ver)를 이용하여 공정모사 하였다. 열역학적 상태 방정식은 Soave-Redlich-Kwong을 이용하였으며, ortho-para 전환기의 효율은 상용화 촉매전환기 효율이 99% 이상이므로 1로 가정하여 수행하였다. MR을 이용한 공정에서 냉매의 조성은 Krasae-In 등¹⁴⁾의 결과를 이용하였으며, Tables 1, 2와 같은 조건으로 MR system과 LNG system을 각각 공정모사 하였다. 수소와 MR은 컴프레서를 지나면서 온도가 높아지게 되며 고온으로 올라간 온도를 상온으로 낮춰주는데 Fig. 2에서 보는바와 같이 LNG와 열교환하도록 하였다. LNG의 조성은 Table 3같은 조건에서 공정모사하였다.

LNG 압력은 10-70 bar에서 기화하여 나가는 온도를 -122.5°C부터 20°C까지 변화시키며 공정모사를 수행하였다. 액화되지 않은 기체수소는 recycle 시키면서 수소와 MR 냉매를 냉각하는 데 이용하였다.



C1: H₂ compressor C2: MR Compressor HX1~5:H₂-MR heat exchanger

Fig. 1. Conventional electrical H₂ liquefaction process

Table 1. MR and LNG cold energy system synopsis for hydrogen liquefaction

	MR system	LNG
H ₂ capacity	250 kg/hr	
MR capacity	225 kg-mol/hr	
Compressor	21 bar/18 bar	
H ₂ pre-cooler	Air-cooler HX1	LNG-H2 HX1
Mixed Refrigerant	Air-cooler HX2	LNG-H2 HX2

Table 2. LNG condition for cold energy system

Condition	Value
LNG pressure	10~70 bar
Outlet vapor feaction	0~1.0
LNG flow rate	1~1.4 ton/hr
LNG temperature	-163~20°C

3. LNG 물성 및 냉열에너지

3.1 LNG 온도와 압력에 따른 상변화 및 냉열량

Fig. 3에서 보듯이 공정모사에 사용한 LNG의 임계온도와 압력은 각각 -59.23°C , 65.36 bar 이며, 최고온도와 압력은 -44.75°C , 43.09 bar 로 나타났다. 포화증기상태인 NG에서 압력을 낮추면 LNG 응축이 일어나는 역행응축현상도 나타났다.

온도와 압력 조건에 따라 LNG상(phase)을 Fig. 3에 나타냈으며, 상변화로 인해 LNG 냉열량이 달라진다. LNG 인수기지 부근에서 LNG 냉열을 이용한다면 LNG 70 기압에서는 약 -54.3°C 에서 기화되기 시작하여 -37.8°C 에서 100%로 기화되지만 기화가스의 온도를 20°C 까지 냉열을 활용하고 인수기지에 재공급하게 하였다. LNG 기지와 멀리 떨어진 곳에서 LNG 탱크로리로 공급하면 약 10 기압의 LNG로 이용하게 된다. LNG 10 기압에서는 약 -122.5°C 부터 기화되기 시작하여 -48.8°C 에서 100% 기화되지만 20°C 까지 냉열을 활용하였다.

또한 LNG 압력에 따라 LNG의 기화 잠열을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에서처럼 LNG 압력이 증가할수록 잠열량은 감소하며, 10 기압에서는 약 110 kcal/kg , 70 기압에서는 22 kcal/kg 으로 나타났다. 따라서 LNG 냉열을 많이 이용하기 위해서는 LNG 압력이 낮을수

Table 3. The components of LNG new typical

Component	Composition (%)
Nitrogen	0.22
Methane	91.33
Ethane	5.36
Propane	2.14
i-Butane	0.47
n-Butane	0.46
i-Pentane	0.01
n-Pentane	0.01
Total (%)	100

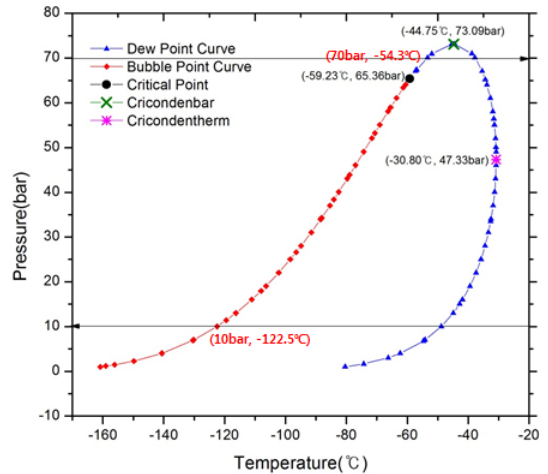


Fig. 3 Pressure and temperature phase diagram for LNG

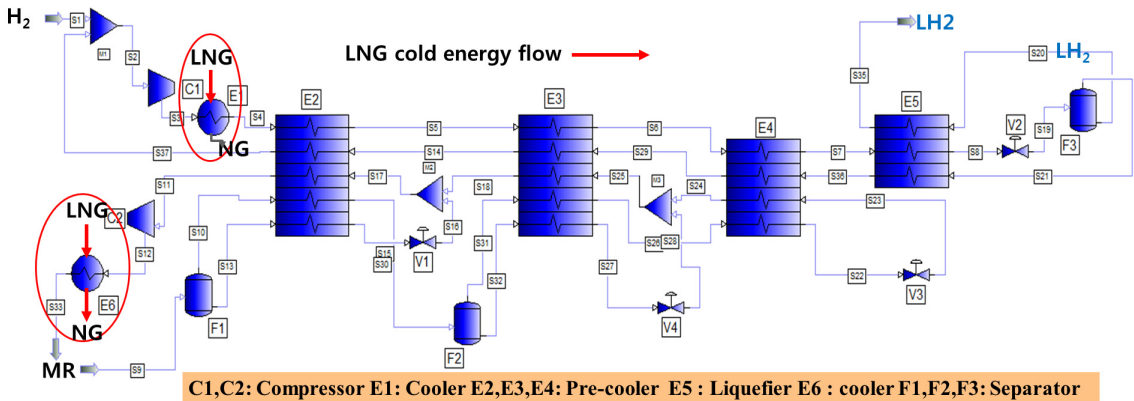


Fig. 2. Modeling of H_2 liquefaction system for MR and LNG cold energy

록 유리하다.

3.2 LNG 기화온도에 따른 냉열 및 LNG 소요량

앞서 언급한 것처럼 LNG 기화온도에 따라 현열과 잠열이 달라져서 Table 4와 같이 냉열량이 달라진다. 현열만 이용하는 10과 70 bar에서 냉열량은 34,240, 115,000 kcal/ton이며, 현열과 잠열을 모두 이용하는 경우 10과 70 bar (20°C)에서 냉열량은 211,000와 191,000 kcal/ton이다.

따라서 냉열량 389,700 kcal/hr를 얻기 위해서 기화온도 -122.5°C부터 20°C에서 필요한 LNG 유량을 Fig. 5 (70 bar)와 Fig. 6 (10 bar)에 나타냈다. Fig. 5에서 -110°C (LNG 액체상태)는 약 23 ton/hr, 현열과 잠열을 모두 이용하는 20°C는 약 5.4 ton/hr LNG 유

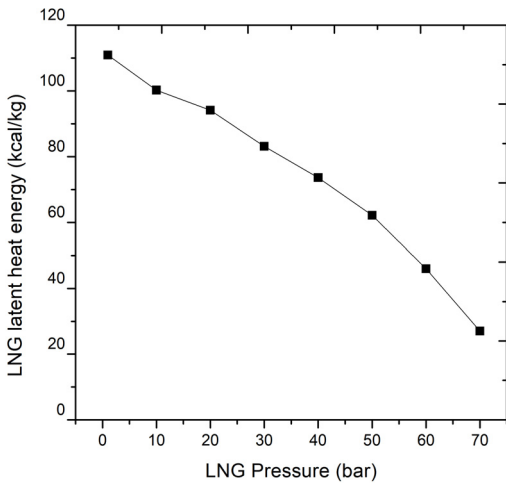


Fig. 4. LNG latent heat with LNG supply pressure

Table 4. LNG cold energy for various conditions

Pressure	LNG cold energy (kcal/ton)		
	LNG temperature	100% vapor temperature	20°C
10 bar	34,240 (-122.6°C)	176,000 (-48.8°C)	211,000
70 bar	115,000 (-54.4°C)	145,000 (-37.3°C)	191,000

량이 필요하다.

Fig. 6과 같이 10 bar의 조건에서 -122.5°C (LNG 액체상태)에서 약 29 ton/hr, 20°C로 기화될 때 4.9 ton/hr까지 감소한다. 이는 상변화가 일어나면서 잠열이 이용되기 때문에 적은 양의 LNG 유량이 소요된다.

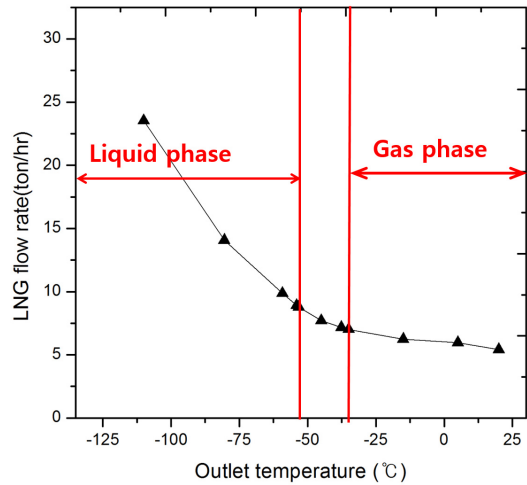


Fig. 5. Effect of LNG outlet temperature on LNG flow rate at 70 bar (cold energy : 389,700 kcal/hr)

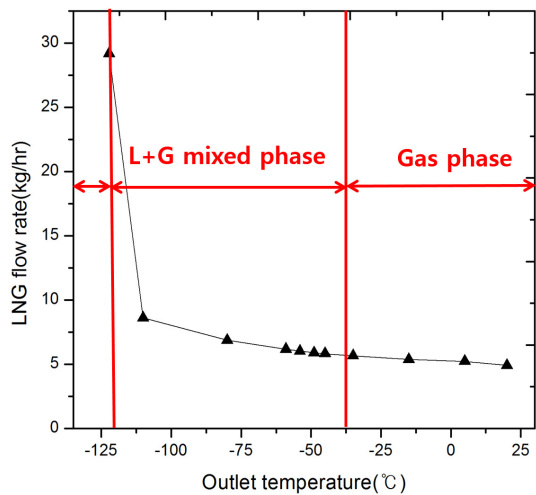


Fig. 6. Effect of LNG outlet temperature on LNG flow rate at 10 bar (cold energy : 389,700 kcal/hr)

4. 냉열시스템 case study

4.1 LNG 공급압력과 기화율에 따른 전력대체량

앞서 언급한 것처럼 LNG 공급 압력과 LNG 기화율에 따라 냉열량이 달라진다. 250 kg/hr 수소액화기에서 H₂ 컴프레서 후단 열교환기에 1 톤, MR 컴프레서 후단 열교환기에 LNG 1.4 톤을 10-70 bar까지 공급하고 NG 기화온도를 20°C로 하여 LNG 압력이 증가에 따른 냉열량과 대체 전력율을 시뮬레이션 하여

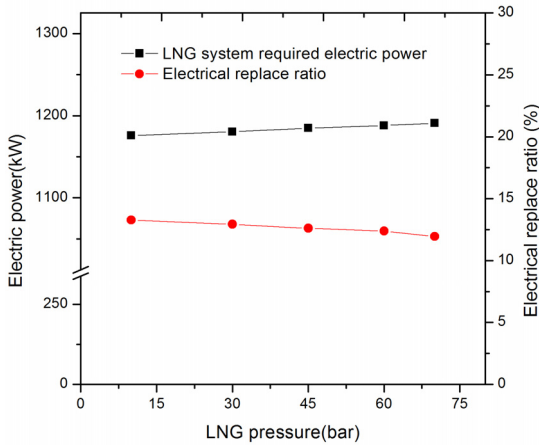


Fig. 7. Effect of LNG supply pressure on required electrical amount for LNG system process

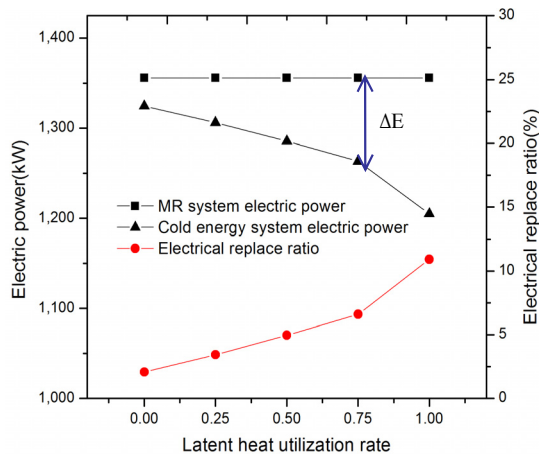


Fig. 8. Effect of LNG latent heat utilization on required energy for process

Fig. 7에 나타났다. LNG 공급압력이 10 기압에서 70 기압으로 증가할 경우 LNG 냉열량이 감소하여 전력 대체율이 13%에서 12%로 약간 낮아진다. 이는 LNG 공급압력과 잠열에너지의 관계(Fig. 4)에서 알 수 있듯이 공급압력이 증가하면 잠열이 낮아져서 냉열량이 감소하기 때문이다.

LNG 기화율에 따른 LNG 냉열식이 MR 전기식에 비해 대체되는 전력량(=ΔE)과 비율을 분석하여 Fig 8에 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 MR 전기식의 경우 250 kg/hr 수소를 액화하는 데 소요되는 전력량은 1,355 kW/h인데, LNG 냉열식에서 LNG 10 bar의 조건으로 현열만 이용, 50% 잠열 이용, 100% 잠열(냉열최대치) 이용할 때 각각 2.2%, 5%, 11% 전력량을 대체할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 10 bar의 LNG 기화온도

Table 5. Effect of LNG utilization condition on the replace rate of required electric power for 250 kg H₂ liquefaction

Item	Cold energy (kcal/hr)		Replace rate (%)	
	10 bar	70 bar	10 bar	70 bar
LNG supply pressure				
Only sensible heat	73,400	277,000	2	7.3
Sensible with latent heat	506,900	459,200	13.3	12.2

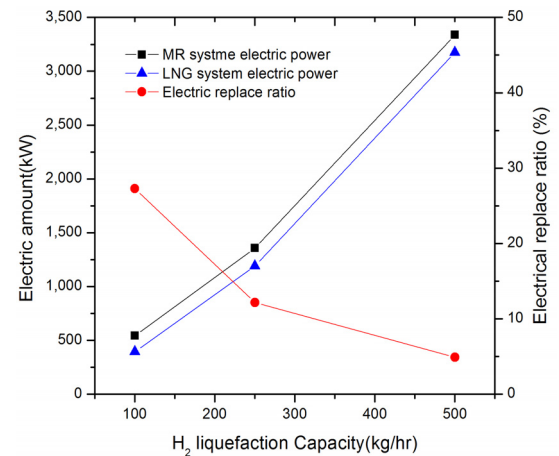


Fig. 9. Effect of hydrogen liquefaction capacity on electric amount and electric replace ratio

는 -122.5°C 로 낮기 때문에 10 bar로 LNG를 이용하는 경우 기화율(잠열이용률)이 커질수록 LNG 이용 가능한 냉열량이 많아지므로, MR 전기식의 대체 전력량($=\Delta E$)이 더 많이 증가한다. 따라서 LNG 탱크로리 방식과 같이 10 bar의 LNG를 이용하고자 하는 공정에서는 LNG를 100% 기화시켜 수소액화 전력 대체율을 높일 수 있다.

4.2 LNG 이용조건에 따른 냉열량과 전력 대체율

LNG 냉열을 LNG 인수기지 부근에서 이용하거나 LNG 탱크로리로 이용하는 조건에 따라 냉열량이 달라지므로 LNG 냉열량과 전력 대체율을 공정모사 하여 Table 4에 나타냈다. Table 5에서 보는 바와 같이 수소 250 kg/hr를 액화하는 데 10, 70 bar에서 LNG 2.4 톤의 냉열에너지(현열)를 이용할 경우, 소요 전력의 7.3%, 2%를 각각 대체할 수 있다. LNG를 20°C 로 기화할 때의 냉열에너지(현열과 잠열)를 이용할 경우에는 소요 전력의 13.3%, 12.2%를 각각 대체할 수 있다.

4.3 수소액화용량에 따른 전력량과 전력 대체율

앞서 언급한 것처럼 H_2 압축기 후단, MR 압축기 후단열교환기에 각각 1 ton/hr, 1.4 ton/hr의 냉열(LNG 인수기지 70 bar)에너지로부터 수소액화 용량에 따라 전력 대체율에 대한 영향을 Fig. 9에 나타냈다. 수소액화용량이 증가할수록 압축기와 압축기 후단에서 냉각시키기 위해 필요한 에너지가 증가하기 때문에 냉열이용 시스템에서 전력 대체율이 감소한다. 수소용량이 250 kg/hr에서는 12.2%의 전력을 대체할 수 있으며, 100 kg/hr에서는 27.3%로 증가하게 되는데, 이는 수소액화 용량에 따라 필요한 냉열량을 LNG의 공급유량과 LNG의 온도로 적절히 조절한다.

5. 결론

수소 250 kg/hr 액화할 때 MR 전기식의 air cooler

2대에 소요되는 에너지를 2.4 톤 LNG의 냉열에너지로 대체하는 LNG 냉열시스템을 공정모사 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LNG는 온도와 압력조건에 따라 물리적 특성이 달라지며, 10 bar에서는 -122.5°C 이상에서 기화되기 시작하여 -48.8°C 에서 100% 기화되는 반면, 70 bar에서는 -54.3°C 에서 기화되기 시작하며 -37.8°C 이상에서 100% 기화된다. 압력이 커질수록 잠열에너지양은 작아진다.

2) LNG 탱크로리와 같이 10 bar로 이용하는 경우에는 기화율(잠열이용률)이 높을수록 많은 냉열에너지를 얻을 수 있어 유리하므로 100% 기화하는 조건으로 전력 대체율을 높일 수 있다.

2) LNG가 100% 기화하여 20°C 가스로 될 때 생산되는 냉열에너지는 70 bar LNG의 경우는 1 톤당 191,000 kcal, 10 bar LNG의 경우 211,000 kcal 냉열에너지를 얻을 수 있다. LNG 2.4 톤의 냉열에너지로부터 수소 250 kg/hr를 액화하는 데 소요되는 전력의 13.3%, 12.2%를 각각 대체할 수 있다.

3) 수소액화용량이 증가할수록 수소와 냉매의 압축기에 필요한 전력량이 증가하기 때문에 압축기 후단을 냉각하는 데 많은 전기가 필요하다. 100 kg/hr 수소를 액화할 때 2.4 톤 LNG의 냉열에너지를 활용할 경우, 27%의 전력 대체가 가능하며 250 kg/hr에서는 12.2%를 대체 가능하다. 따라서 수소 액화량과 전력 대체율에 따라 적절하게 LNG 공급량을 늘리거나 LNG 기화온도를 높여서 냉열을 활용해야 할 것이다.

후 기

본 연구는 에너지기술개발사업 실증형 과제(2001820110106370) 일환으로 수행되었습니다.

References

1. M. Ni, "An overview of hydrogen storage technologies", Energy Exploration & Exploitation, Vol. 24, No. 3, 2006, pp.

- 197-209, doi: <https://doi.org/10.1260/014459806779367455>.
2. B. I. Choi, "A Korean stragy for hydrogen society infrastrucures based on the hydrogen", The Korean Society of Mechanical Engineers, 2018 Spring Conference, pp.12-18. Retrieved from <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE07454492>.
 3. K. D. Timmerhaus and T. M. Flynn, "Cryogenic process engineering", Springer, USA, 1989.
 4. M. Bracha, G. Lorenz, A. Patzelt, and M. Wanner, "Large-scale hydrogen liquefaction in Germany", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 19, No. 1, pp. 53-59, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90177-5).
 5. S. Krasae-in, J. H. Stang, and P. Neksa, "Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 10, 2010, pp. 4524-4533, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.109>.
 6. T. K. Nandi and S. Sarangi, "Performance and optimization of hydrogen liquefaction cycles", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 18, No. 2, 1993, pp. 131-139, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90199-K](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90199-K).
 7. Neeraas, B. O., et al., Hydrogen liquefaction - process simulation studies, SINTEF Energy Research, technical report TR A5536, 2001.
 8. C. Mitsugi, A. Harumi, and F. Kenzo, "WE-NET: Japanese hydrogen program", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 3, pp. 159-165, doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00042-6).
 9. J. Stang, P. Neksa, and E. Brendeng, "On the design of an efficient hydrogen liquefaction process", France, 2006. Retrieved from <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/20946770>.
 10. K. Jiang, "Economic analysis of LNG cold energy utilization", Springer, Switzerland, 2017, pp. 119-132, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-26950-4_5.
 11. Promotion Project for Promotion of Global Warming Countermeasures, "Toward the dissemination of fuel conversion business to Southeast Asia by export of LNG subsea transport facilities technology", Nomura Research Institute, Japan, 2014.
 12. A. Kuendig, K. Loehlein, G. J. Kramer, and J. Huijsmans, "Large scale hydrogen liquefaction in combination with LNG regasification", 2006. Retrieved from <http://mediatum.ub.tum.de/?id=1442078>.
 13. S. Krasae-in, J. H. Stang, and P. Neksa, "Exergy analysis on the simulation of a small-scale hydrogen liquefaction test rig with a multi-component refrigerant refrigeration system", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 15, 2010, pp. 8030-8042, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.049>.
 14. S. Krasae-In, A. M. Bredesen, J. H. Stang, and P. Neksa, "Simulation and experiment of a hydrogen liquefaction test rig using a multi-component refrigerant refrigeration system", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 1, 2011, pp. 907-919, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.005>.