

LNG 냉열이용 액체수소 제조공정의 예냉 및 Cold box의 성능 개선 연구

†윤상국·윤나은*

한국해양대학교 냉동공조공학과 교수, *한국해양대학교 대학원 냉동공조공학과 석사과정
(2020년 7월 13일 접수, 2020년 8월 19일 수정, 2020년 8월 20일 채택)

Performance Improvement of Precooling Process and Cold Box in Hydrogen Liquefaction Process Using LNG Cold Energy

†Sang-Kook Yun · Na-Eun Yoon

Depart. of Refrigeration and Air-conditioning Engineering, Graduate School of Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received July 13, 2020; Revised August 19, 2020; Accepted August 20, 2020)

요 약

수소의 액화에는 예냉 에너지, 상변화 에너지, 수소 변환열 제거 등 다량의 에너지가 요구되어진다. 본 논문의 목적은 예냉공정에 필요한 에너지로 LNG냉열로 액체질소를 제조하여 사용하는 LNG냉열 간접 이용 방식과, Cold box의 단열에 냉공기를 이용하는 새로운 에너지절약 공정을 제안하여 수소액화 수율을 향상시키고자 하였다. 분석 결과를 보면, LNG냉열 간접이용 방식은 에너지 절약과 함께 액체수소 플랜트의 안전성을 제공하는 장점을 갖는다. 새로운 Cold box 단열 방식은 외벽 철판 3mm/우레탄폼 20cm/공기 5cm/우레탄폼 20cm/설비의 구조일 때 현재 펄라이트 단열에 비교하여 열유입량이 약 35%~50%가 감소하게 된다. 또한 냉공기 보다 온도가 높은 설비는 냉각의 효과를 얻게 된다. 수소액화 플랜트의 공정에 본 결과를 적용한다면 액체 수율이 50% 내외로 크게 향상되는 효과를 제공하게 된다.

Abstract - For the hydrogen liquefaction, the large amount of energy is consumed, due to precooling, liquefaction and o-p conversion processes. The aim of this work is to improve the performance of hydrogen liquefaction process by introducing the new energy saving processes, that are the liquid nitrogen precooling process by using LNG cold energy, and the new design of cold box insulation using cold air circulation. The results show that the indirect use of LNG cold energy in precooling process enables not only to get energy saving, but to make safer operation of liquefaction plant. In new cold box, the energy loss of equipments could be reduced by nearly 35%~50% compared to the present perlite insulation, if insulation structure is organised as 3mm steel wall/20cm PUF/5cm air/20cm PUF/equipment. Additionally the equipments installed in cold box can get cooling effect, if the temperature is higher than the temperature of cold air. The application of this results can gives to increase the liquid yield of about 50% substantially in industrial hydrogen liquefaction plant.

Key words : hydrogen liquefaction, indirect use, f LNG cold energy, precooling process, cold box, cold air circulation

†Corresponding author: skyun@kmou.ac.kr
Copyright © 2020 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

수소는 연소 반응 후 생성물이 무공해의 수증기 즉 물만이 생성되므로 미래의 중요한 에너지원으로 간주되고 있다. 수소를 에너지원으로 사용하는 방법에는 350 bar ~ 700 bar로 가스를 압축시키거나, 밀도를 높이기 위하여 액화시킨 액체수소를 제조하여 저장하게 된다. 국내에서는 최근 수소를 버스용 연료전지의 주요 원료로 사용하기 위하여 대도시를 중심으로 다수의 충전소 건설이 활발하게 이루어지고 있다. 또한 수소를 액체상태로 이용하는 방안은 강원도, 경기도 등 지자체에서 연안 소형 선박용 연료로의 활용을 위하여 개발을 추진 중이며, 국토교통부는 LNG냉열이용 액체수소 공정 개발을 위하여 2019년부터 5년간 기술개발을 지원하고 있다[1].

LNG는 황산화물이 전무하며 이산화탄소를 20% 감소시키게 되는 친환경, 경제성 등의 이유로 국내의 LNG 도입과 이용량이 지속적으로 증가하고 있으며, 미래 장기간 전세계의 주요한 에너지원 중의 하나가 될 것으로 전망되고 있다. 이 LNG는 -16°C 의 극저온 액체로 도입 후 해수로 가열하여 가스 상태로 도기가스로 공급되고 있다. 즉, LNG의 보유 저온 에너지인 200kcal/kg의 냉열을 자연계인 해수에 버리고 있는 것이다. 한편, 수소의 액화는 온도를 20K 즉 -253°C 까지 저하시켜야 하며, 이 액화에너지는 1kg당 총 3,978kcal의 막대한 에너지가 요구된다[2]. 그러므로 에너지절약을 위하여 수소 액화 공정의 예냉공정에 이 LNG가 보유한 냉열을 이용하게 된다. Yun 등은 수소액화에 이 LNG냉열을 이용하는 해석과 실험 연구들을 수행하였고 [3,4], 상업용 수소액화 플랜트의 효율 향상 연구들이 이루어져 오고 있다[5~7].

수소를 액화시키는 공정으로는 크게 압축과정, 예냉과정, 다수 단의 열교환 과정, 터빈 팽창과정, 회전열 제거과정 그리고 최종적으로 압력강하 과정을 거쳐 액체수소를 얻게 된다. 이 액화과정 중 다단의 열교환 과정은 대략 7~8개의 열교환기로 구성되며, 이 열교환기의 열교환 성능과 단열 성능은 액체를 얻는 수율에 매우 중요한 인자가 된다. 특히 이 다수 개의 열교환기의 효과적인 단열을 위하여 수소 액화 공정에서는 Cold box를 구성하여 단열 성능을 향상시키고 있다. 현재 이 Cold box의 단열에 사용되는 물질은 펄라이트 분말이 충전되고 있으며, 액체수소 공정의 Cold box 적정 단열 두께는 초저온 판형 열교환기 규정(ALPAME)에 40cm~50cm로 제시되어 있다[8]. 그러나 액화 공정

중 펄라이트 분말이 충전된 Cold box는 열 손실이 큰 문제점을 보유하고 있으며, 이를 해결하기 위한 새로운 Cold box 구조로 독일의 Linde사는 초대형 밀폐 이중 실린더 용기 내부에 모든 열교환기를 위치시키고 실린더 벽체 사이에 고진공 단열인 슈퍼 단열을 적용하는 방안을 제시하고 있다[9]. 그러나 이 초대형의 실린더 벽체 사이에 고진공으로 형성하는 것은 매우 어려운 문제가 될 것이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해소하면서 Cold box의 단열 성능을 크게 향상시키기 위하여 가능한 단열방식을 비교 분석하여 효과적인 새로운 단열 방식을 제공하고자 하였다. 이의 방법으로 현재의 펄라이트 분말을 충전하는 단열방법 대신에, 수소 액화공정에서 남는 잉여 냉열이나 LNG냉열을 이용하여 냉공기를 제조하여 순환시켜 Cold box의 공간 내부의 온도를 낮게 유지하는 방법을 고안하여 단열성능을 비교 분석하였다.

이를 통하여 열교환기의 열손실을 획기적으로 감소시켜 수소의 액화 수율을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구의 각종 열해석은 상용 프로그램인 Ansys 14.0을 사용하여 수행하였으며, 본 논문의 내용은 저작권 보호가 신청된 것이다.

II. LNG 냉열이용 수소액화 공정 분석

2.1. 종래 수소 액화 공정

Fig. 1은 현재 국제적으로 널리 상용화되고 있는 대표적인 수소 액화 공정으로 Linde사 공정을 보여 준다[5]. 그림 상부의 원 내부가 예냉공정이며, 바탕에서 좌우 사각형으로 표기된 음영부 중 우측의 큰 사각 음영부는 Cold box 내부에 설치되는 모든 단열이 필요한 설비들을 나타낸다.

수소를 액화시키기 위하여는 먼저 수소의 예냉공정이 필수적으로 필요하게 된다. 수소기체는 일반 기체와 달리 압축 후 대기 온도로 냉각한 다음 압력을 저하시키면 온도가 역으로 상승하게 된다. 그러므로 수소의 액화를 위하여 사전에 역전온도인 -68°C 이하로 낮추어야 하는 예냉공정이 필요한 것이다. 현재의 예냉공정에서는 -196°C 의 액체질소를 사용하여 액화시키고자 하는 수소가스의 온도를 -190°C ~ -192°C 까지 저하시키게 된다. 이 예냉용 액체질소는 저온을 제공하는 후 전량 기화되어 대기로 버려지게 되므로 수소의 액화공정은 에너지 다소비 공정이 되는 것이다.

상기 Linde사의 수소 액화 공정에서 소요 에너지량 및 손실을 분석을 보면, 수소 액체 수율은 39.2% [10]이고 예냉에 필요한 액체 질소의 에너지

소요량은 전체 소요량의 16.8%로 막대한 양이 된다. 이 현재의 액체질소 사용 예냉공정에 LNG 냉열을 이용하게 되면 예냉 소요에너지의 일부, 즉 -155°C까지 냉각 에너지가 절감되는 것이다.

2.2. LNG 냉열이용 액화수소 공정

Fig. 2는 국토교통부(MOLIT)의 지원으로 개발 중인 LNG냉열이용 수소액화 공정을 보여준다[1]. 그림에서 LNG냉열이용 예냉부는 우측 상부 원 내부의 공정이다.

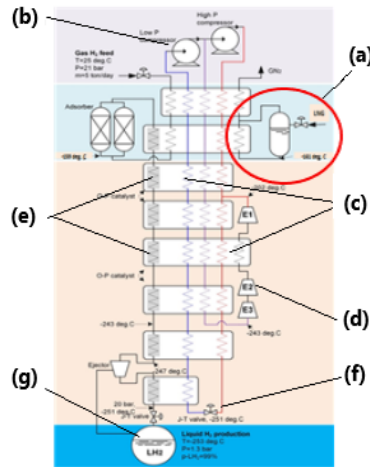
이 공정은 Fig. 1의 Linde사의 공정과 대부분 동일하나, 예냉 공정을 액체 질소 대신에 -162°C의 LNG를 사용한다. 예냉 공정에서는 LNG가 보유하고 있는 1kg당 약 200kcal의 냉열을 사용하여 액화 시키고자 하는 수소가스의 온도를 약 -150°C ~ -155°C까지 낮추게 된다. 이는 액체질소 이용 공정인 -190°C 보다 예냉된 수소가스 온도가 35°C~40°C 높게 되어 그만큼 수율이 감소하게 된다. 이 공정에서 사용된 LNG는 Fig. 1의 예냉용 액체질소가 버려지는 것과 달리 냉열을 제공한 후 다시 LNG기 지나 소비처로 송출되어 이용된다.

2.3. 개선된 LNG 냉열이용 액화수소 공정

Fig. 3은 액체수소 생산 공정 중 개선된 예냉공정을 보여준다. 본 개선된 공정은 Fig. 2의 LNG냉열을 수소가스 예냉에 직접 사용하는 것과 달리, LNG냉열을 이용하여 액체질소(LN₂)를 제조한 후,

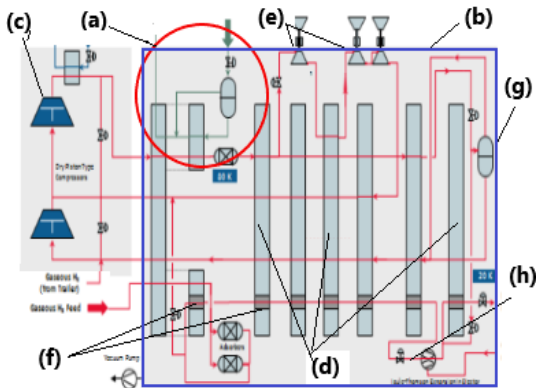
이 액체질소를 수소액화 공정에 이용하는 공정으로 구성된다. 액체질소는 수소액화 공정에 예냉 에너지를 제공하면서 질소가스(N₂)가 된 후, 다시 LNG와 열교환하여 재액화 순환된다.

이 공정의 장점은 LNG냉열을 수소액화 공정에 이용함에 있어 LNG와의 온도차인 -155°C에서 -196°C까지의 현열뿐만 아니라 -196°C에서의 상변화 잠열을 이용하게 된다. 이 때 사용하는 액체질소의 냉열 제공 효과는 전부 버려지는 LNG냉열을 이용하는 것이므로 매우 효과적인 에너지절약형 수소액화 공정



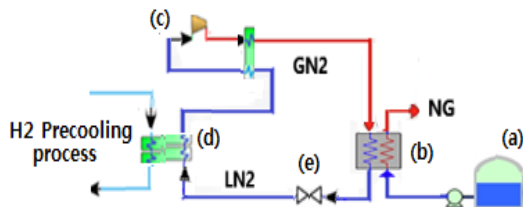
(a) Precooler, (b) Compressor, (c) Heat exchanger, (d) Expander, (e) Catalyst bed, (f) Expansion device, (g) Storage tank

Fig. 2. Hydrogen liquefaction system using LNG cold for precooling process sponsored by MOLIT.



(a) Precooler, (b) Cold box space, (c) Compressor, (d) Heat exchanger, (e) Comander, (f) Catalyst bed, (g) Phase separator, (h) Expansion device

Fig. 1. Commercial hydrogen liquefaction system designed by Linde Co.



(a) LNG tank, (b) LNG cold heat exchanger, (c) N2 compressor, (d) H₂ Precooler, (e) Expansion device

Fig. 3. liquid nitrogen liquefaction process for H₂ precooling process using LNG cold energy.

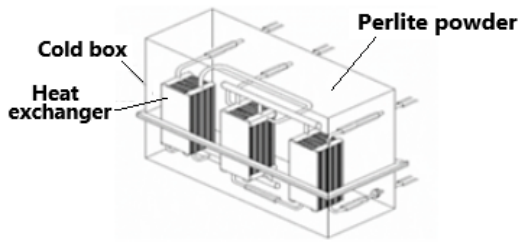


Fig. 4. Current structure of Cold box.

이 된다. 또한 LNG 기지의 LNG를 수소액화 공정에 직접 공급하는 것을 피할 수 있어 보다 안전한 LNG냉열이용 수소액화 공정이 되는 것이다.

III. Cold box의 단열 성능 분석

3.1. Cold box의 구조

Cold box는 수소액화 공정에서 저온 유체가 흐르는 설비들을 모아서 하나의 용기 내부에 위치시키고 단열을 형성한 것이다. 현재의 Cold box 구조는 Fig. 4와 같이 십여 m의 대형 용기로 되어 있으며, 단열은 펄라이트 분말을 40cm 두께로 충전하고 있다. 그러나 -253℃ 극저온 수소액화 공정의 단열에 펄라이트 분말의 적용은 단열 성능이 부족할 뿐만 아니라 미세한 분말로 설비 교체나 유지보수 등의 작업에 취급이 어려운 단점을 보유하고 있다.

Fig. 1의 수소 액화 공정 그림에서 Cold box에 의하여 단열이 되는 설비들은 압축기와 팽창기를 제외한 8~9개의 열교환기 및 각종 밸브, 용기, 배관들이 된다. Fig. 1의 공정에서 열교환기와 Cold box를 통한 열손실은 27.4%로 수소의 액화에 있어서 이의 단열은 매우 중요한 인자로 이의 개선이 요구되어 지고 있다[10].

2.2. 현재 Cold box의 단열해석

수소액화 공정에서 Cold box의 단열 성능이 좋지 못하여 열손실이 크게 되면 액체 수소를 얻지 못하고 기체만이 발생하게 된다. Fig. 5는 현재의 Cold box의 충전 단열재인 펄라이트 분말의 두께에 따른 전열량을 해석한 것이다. 적용한 기준은 외벽 3mm 철판, 그리고 외기 온도 35℃, 펄라이트 분말의 열전도도는 0.04 W/mK로 하였다.

Cold box 내부에는 다양한 온도와 설비들이 위치하기 때문에 일률적으로 단열 두께를 판단하기 어려우나 외부 벽체와 접하는 열교환기의 온도 분포에 따른 이격 단열 두께를 기준하여 전열량을 해석하였다. 해석 결과를 보면, 현재의 펄라이트 분말

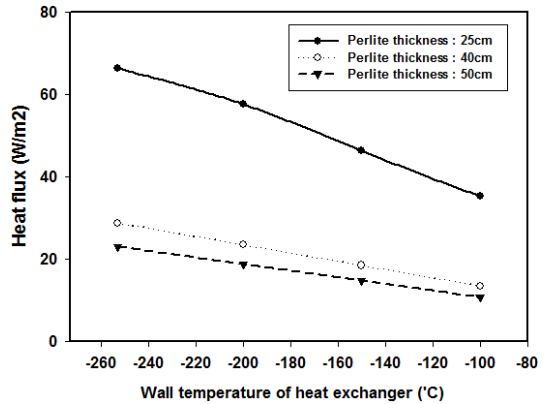


Fig. 5. Heat flux of current Cold box with perlite insulation thickness.

의 충전두께가 50cm일 때 열교환기 표면이 -253℃ 라면 1m²당 전열량은 23W, 표면온도 -150℃는 14.8 W, -100℃에서 10.8W가 된다. 펄라이트 단열 두께가 40cm로 10cm 감소하면 열유입량은 25%가 증가되고, 25cm 두께면 190%가 증가되어 단열 효과가 크게 감소하게 된다.

IV. 새로운 Cold box의 구조 및 단열 해석

4.1. 냉공기 적용 Cold box의 구조

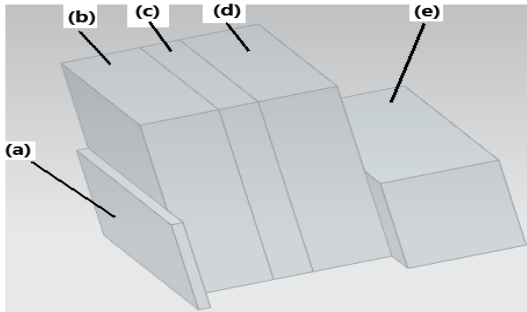
새로운 Cold box의 단열 방식은 용기 내부에 분말인 펄라이트를 충전하는 대신에, 고체 블록인 우레탄폼(PUF)과 냉공기를 적용하는 것이다.

그 구조는 Fig. 6과 같이 Fig. 4와 같은 용기 벽체의 내벽과 열교환기 표면에 우레탄폼 블록을 가설하고 그 사이 공간을 냉공기를 순환시키는 단열 방식이다. 내부 우레탄폼은 밀폐 공간을 형성하여 내부에 극저온 설비들을 위치시킴으로써 충분한 단열로 외부 열유입 차단 및 유지보수가 용이하게 된다. 주위에 흐르는 건조 냉공기 순환은 LNG 냉열이나 수소액화 공정의 잉여 냉열을 사용하여 제조하게 된다.

4.2. 냉공기 적용 Cold box의 단열해석

새로운 Cold box의 단열 규격은 벽체 우레탄 단열이 15cm~ 20cm, 열교환기에 접한 우레탄 폼 두께 20cm, 그리고 온도가 -60℃~-100℃인 5cm~10cm의 냉공기 층을 적용하였을 때의 전열량을 분석하였다.

냉공기 층의 두께는 매우 적어 소량의 LNG냉열로 쉽게 냉공기를 얻게 되며 지속적으로 순환된다. 공기의 열전도도는 -60℃를 기준하여 0.0204 W/mK



(a) Outer wall, (b) PUF, (c) Air flow layer, (d) PUF, (e) Equipment(heat exchanger, etc.)

Fig. 6. New proposed insulation structure of Cold box.

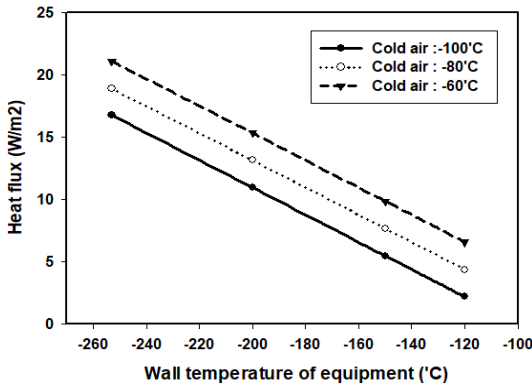


Fig. 7. Heat flux with insulation thickness of 20cm PUF / 5cm cold air / 20cm PUF.

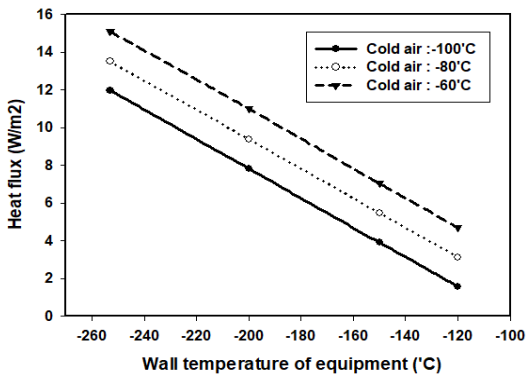


Fig. 8. Heat flux with insulation thickness of 25cm PUF / 5cm cold air / 20cm PUF.

를 적용하였으며, 폼 블록 사이의 냉공기는 Cold box내부에 일정 온도로 유지되는 것으로 하였다.

벽체 총 두께 45cm로 하여 분석하여 보면, Fig. 7은 내측으로부터 설비에 접촉하는 철판/우레탄폼/냉공기/우레탄폼/설비로 3cm/20cm/5cm/20cm 인 경우 순환 냉공기 온도가 -100°C이고, 열교환기 표면 온도가 -253 °C 일 때 1m²당 전열량은 16.8W, 열교환기 등 표면온도가 -150°C는 5.5W, -100°C인 경우에는 열손실이 없게 된다. 열교환기 등 설비의 표면 온도가 이 보다 높으면 냉공기가 냉각 효과를 제공하는 장점을 갖게 된다. 냉공기 온도 -60°C의 경우에는 열교환기 표면온도 -253 °C 에서 전열량이 21.1W, 표면온도가 -150°C 인 경우 9.8W, 표면온도가 -60°C인 경우는 냉공기 온도와 동일하게 되어 열손실이 전무하게 되는 것이다.

Fig. 8은 내부에 가설된 설비의 우레탄폼 단열이 25cm이고, 공기층 5cm, 외벽 단열 20cm인 경우 중간 냉공기 온도 -100°C에서 설비온도 -253°C경우 11.9W, 설비온도 -150°C경우 3.9W가 된다. 순환 냉공기 온도 -60°C를 기준으로 하여 비교하면, -253°C 설비는 15.1W, -150°C 설비는 7.1W 열유입이 된다. 냉공기 온도 -60°C 경우를 기준으로 하여 현재의 펄라이트 단열과 비교하면 단열 효과가 35%~50% 정도 증가하게 된다. 즉, Cold box 열손실 감소로 액체 수율이 39.7%[10]에서 48.8~52.9%로 크게 향상되는 효과를 얻게 되는 것이다.

V. 결론

본 연구에서는 수소 액화 소요에너지를 절감시키기 위하여 예냉공정과 Cold box를 LNG냉열로 사용하는 공정으로 대체할 때 액체수율에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) LNG냉열을 수소액화 예냉공정에 직접 사용하는 대신에, 먼저 LNG냉열로 액체질소를 제조하고, 제조된 액체질소를 액화공정에 순환시켜 예냉에 사용함으로써, -195°C까지의 보다 낮은 온도의 예냉 제공과 공정의 안전성을 향상시키는 효과를 얻었다.

(2) Cold box의 단열에 현재의 펄라이트 분말 대신에 냉공기를 순환시킴으로써, 순환 냉공기 온도 -60°C를 기준으로 하여 현재의 펄라이트 단열 보다 단열 효과가 35%~50% 정도 증가하게 된다.

(3) Cold box의 단열 성능 향상에 의한 열손실의 감소로 액체 수율이 50%내외로 크게 향상된다.

(4) Cold box의 유지보수가 편리한 우레탄과 냉

공기를 순환시키는 방법은 공기층 온도가 낮을수록 단열 성능이 향상되었다.

(5) 순환되는 냉공기 보다 온도가 높은 설비들은 냉공기에 의하여 냉각되는 효과를 갖는 매우 효과적인 단열 방식임을 알 수 있다.

REFERENCES

- [1] 국토교통부, '2019년 상용급 액체수소 플랜트 핵심기술 개발 사업 시행 공고', 35-38, (2019)
- [2] Barron, R. F., *Cryogenic systems*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, (1985)
- [3] Yun, S. K., "Design and Analysis for Hydrogen Liquefaction", *KIGAS*, 15(3), 1-5, (2011)
- [4] Kang, J. H., Lee, J. H., Lee, S. H., Cho, W. H., Baek, Y. S., and Yun, S. K., "An Experimental Study on the Behavior and Characteristics of Hydrogen Liquefaction", *Summer Symposium of KOSEE*, 166-169, (2005)
- [5] Linde Co., *Technical Information for a 150L/h Hydrogen Liquefaction Plant*, (2006)
- [6] Wanner, M., Gross, R., Otto, W., and Patzelt, A., "Concept and operation of a 4.4ton/day liquid hydrogen facility", *Advances in Cryogenic Engineering*, 39, 1217-1223 (1994)
- [7] Cardella, U., Decker, I., and Klein, H., "Economically viable large-scale hydrogen", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 171, 1-8 (2017)
- [8] ALPEMA, *The Standards of the Brazed Aluminium Plate-fin Heat Exchangers Manufacturers' Association*, 3rd ed., (2010)
- [9] Stang J. H., and Neksa, P., "Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4524-4533, (2010)
- [10] Ohlig, K., and Decker, L., "The Latest Developments and Outlook for Hydrogen Liquefaction Technology", *AIP Conference Proceedings*, 1311-1317, (2014)