



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

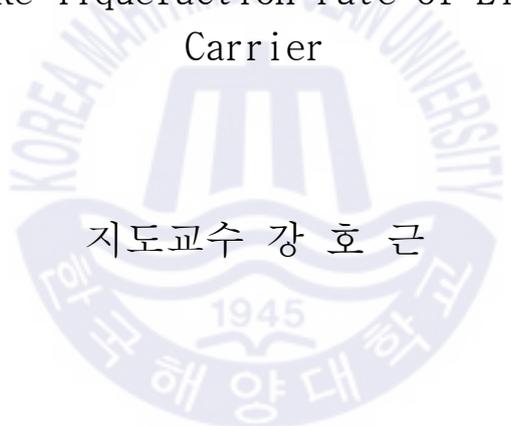
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

액화수소 운반선의 증발가스 재액화 비율에
따른 재액화 시스템의 설계 및 평가

Design and Assessment of Re-liquefaction System according
to Boil Off Gas Re-liquefaction rate of Liquefied Hydrogen
Carrier

The seal of Korea Maritime University is a circular emblem. It features a central stylized figure resembling a ship or a traditional Korean vessel. The text 'KOREA MARITIME UNIVERSITY' is written in a circular path around the top. At the bottom, the Korean text '한국해양대학교' is written. The year '1945' is inscribed in the center of the seal.

지도교수 강 호 근

2020년 08월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

조 욱 래

본 논문을 조육래의 공학석사 학위논문으로 인준함

위원장 공학박사 임 태 우 (인)

위 원 공학박사 이 지 응 (인)

위 원 공학박사 강 호 근 (인)

2020년 07월 10일

한국해양대학교 대학원

목 차

Abbreviation & Acronym	iii
List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
1. 서 론	
1.1 연구배경	1
1.2 연구목적	3
2. 수소 생산 및 증발가스 관리	
2.1 수소의 정의 및 성질	5
2.1.1 수소의 정의	5
2.1.2 수소의 성질	6
2.2 수소의 생산, 저장 및 운송	7
2.2.1 수소의 생산	7
2.2.2 수소의 저장	10
2.2.3 수소의 운송	12
2.3 증발가스 관리 문헌 검토	19
2.3.1 LNG 운반선 증발가스 관리	19
2.3.2 육상 수소 증발가스 관리	21

3. 액화수소 운반선 증발가스 재액화 시스템 설계	
3.1 액화수소 운반선 및 증발가스 재액화 시스템 개요	24
3.2 증발가스 재액화 시스템 설계	27
4. 증발가스 재액화 시스템 분석 및 평가	
4.1 시스템 시뮬레이션 방법 및 가정	32
4.2 시스템 분석 방법	34
4.2.1 에너지 소모율	34
4.2.2 액서지 분석	34
4.3 시스템 분석 및 평가 결과	40
4.3.1 액서지 및 에너지 소모율 분석	40
4.3.2 파라메타 분석	44
4.3.2.1 수소 팽창기 입구온도 변화	44
4.3.2.2 수소 압축압력 변화	46
4.3.2.3 증발가스 공급온도 변화	49
5. 결론 및 고찰	51
참고문헌	54

Abbreviation & Acronym

BOG	: Boil Off Gas, 증발가스
CCS	: Carbon Storage and Capture, 이산화탄소 포집 및 저장기술
CO ₂	: Carbon dioxide, 이산화탄소
COF	: Crude Oil Fractions, 원유 분획
COP	: Coefficient Of Performance, 성능 계수
CW	: Cooling Water, 냉각수
ECA	: Emission Control Area, 배출 규제 지역
GCU	: Gas Combustion Unit, 가스 연소 장치
HFO	: Heavy Fuel Oil, 선박용 중유
IMO	: International Maritime Organization, 국제 해사 기구
LH ₂	: Liquefied Hydrogen, 액화수소
LNG	: Liquefied Natural Gas, 액화 천연 가스
NO _x	: Nitrogen Oxides, 질소 산화물
MEPC	: Marine Environment Protection Committee, 해양 환경 보호 위원회
SEC	: Specific Energy Consumption, 고유 에너지 소비
SMR	: Steam Methane Reforming, 증기 메탄 개질
SO _x	: Sulfur Oxides, 황 산화물
SW	: Sea Water, 해수
SWATH	: Small Waterplane Area Twin Hull, 쌍동선

List of Tables

Table 1 Physical and Chemical Properties of Hydrogen	6
Table 2 Annual Global Hydrogen Production Share by Source	8
Table 3 The Characteristics of Hydrogen Transmission Technologies ...	13
Table 4 Specification of conceptual design of 200,000m ³ Hydrogen tanker	16
Table 5 Principal Particulars of Pilot LH ₂ Carrier	17
Table 6 Comparison of Physical Properties of Hydrogen and Methane	18
Table 7 Summary of Literature Review	23
Table 8 Specification of Liquefied Hydrogen Carrier in This Study ...	25
Table 9 Thermodynamic Properties of Each Stream	37
Table 10 Equation of Exergy Destruction and Efficiency of the Components	39
Table 11 Exergy Efficiency and Specific Energy Consumption	40
Table 12 Exergy Efficiency and Destruction of Each Component	41

List of Figures

Fig. 1 Hydrogen as an Energy Carrier Linking Multiple Production Methods and Sources to Various Fuel Cell Applications	9
Fig. 2 Flow Chart Depicting Various Hydrogen Storage Methods	10
Fig. 3 NASA LH ₂ Transportation by Barge Carrier to the Kennedy Space Center	14
Fig. 4 Dock Ship of 180m Length to Carry 15,000m ³ of LH ₂ in Five Barges	15
Fig. 5 Barge Carrier Concepts for LH ₂ Transportation	15
Fig. 6 Japanese WE-NET Project	16
Fig. 7 Schematic of a Solid Oxide Fuel Cell	25
Fig. 8 Overall System Configuration of the Liquefied Hydrogen Carrier	26
Fig. 9 Design of the Re-liquefaction System for Liquefied Hydrogen Carrier	29
Fig. 10 Flowsheet of the Re-liquefaction System	30
Fig. 11 HYSYS Flowsheet for Process Simulation on BOG Re-liquefaction System with BOG-BOG Heat Exchange	31
Fig. 12 Exergy Efficiency and Destruction of Each Component	42
Fig. 13 Exergy Efficiency of Varying Expander Inlet Temperature	44
Fig. 14 SEC of Varying Expander Inlet Temperature	45
Fig. 15 Exergy Efficiency of Varying Hydrogen Compression Loop Pressure	46
Fig. 16 SEC of Varying Hydrogen Compression Loop Pressure	47

Fig. 17 Exergy Destruction for Components of Varying Hydrogen
Compression Loop Pressure 47

Fig. 18 Exergy Efficiency of Varying BOG Feed Temperature 49

Fig. 19 SEC of Varying BOG Feed Temperature 50



Design and Assessment of Re-liquefaction system according to Boil Off Gas Re-liquefaction rate of Liquefied Hydrogen Carrier

Cho, Wook Rae

Department of Marine Systems Engineering

Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Global awareness of the necessity of environmental regulation in response to climate change is also strengthening its environmental regulations on maritime transport.

The International Maritime Organization (IMO) has agreed to decrease the SOx content allowance for fuel oil from the previous 3.5 % to 0.5 % as of January 1, 2020 at the 70th meeting of the MEPC in October 2016. The 72nd meeting of the MEPC, held in April 2018, decided to improve the fuel efficiency of international shipping by 40 % compared to 2008 by 2030 and reduce greenhouse gas emissions by 50 % compared to 2008 by 2050. In addition, in the Baltic Sea, North Sea, and some parts of the United States, emission control zones (ECAs) has set up the regulation to use of low sulfur fuels and increasing demand for clean seas is expected to expand the area.

In order to improve the fuel efficiency of ships and reduce greenhouse gas emissions in response to the tightening environmental regulations, several methods are being discussed such as improvement of hull structure, speed optimization, cargo loading management, application of sulfur oxide post-treatment devices (SO_x scrubbers). And some other methods are use of low sulfur fuels and environment friendly fuels such as liquefied natural gas (LNG) and liquefied hydrogen (LH₂).

Among these alternatives for GHG emissions reduction, in particular, hydrogen is recognized as a promising energy of the future. In recent years, with increasing interest in hydrogen and widespread development, the transport of liquefied hydrogen by ship can be a reasonable method in terms of long-distance transport in large quantities. It is also possible to respond to environmental regulations by using Boil off gas of liquefied hydrogen for ship propulsion.

The generation of boil-off gas is inevitable in liquefied hydrogen carriers, and appropriate measures need to be taken to avoid pressure problems inside the cargo tanks. As mentioned earlier, this boil-off gas can be used as a propulsion fuel for ships, and the remainder must be effectively managed such as reliquefaction or combustion.

In this regard, this study propose a BOG reliquefaction system optimized for a 160,000 m³ liquefied hydrogen carrier with a hydrogen propulsion system. The reliquefaction system consists of a hydrogen compression and helium refrigerant section and increased efficiency by effectively utilizing the cold energy of the boil-off gas from the cargo tank.

In this study, the system was evaluated through the analysis of exergy efficiency and Specific Energy Consumption (SEC) according to the rate of reliquefaction of the Boil off gas having a supply temperature of -220 °C. And the parametric study of effects of varying the hydrogen compression pressure, inlet temperature of the hydrogen expander and feed hydrogen temperature were conducted.

KEY WORDS: Hydrogen, Boil off gas, Reliquefaction, Liquefied hydrogen Carrier, Exergy efficiency, Specific Energy Consumption

액화수소 운반선의 증발가스 재액화 비율에 따른 재액화 시스템의 설계 및 평가

조 옥 래

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

초록

전 세계적으로 기후 변화에 따른 환경규제의 필요성에 대한 인식의 확대로 해상운송에 대한 환경규제 또한 근원적으로 강화되고 있다.

국제해사기구 (IMO)에서는 2016년 10월에 열린 해양환경보호위원회 (MEPC) 70차 회의에서 선박연료유에 대한 황 (SOx) 함유량 허용치를 기존 3.5 %에서 2020년 1월 1일부로 0.5 %로 강화하기로 결정하였고, 2018년 4월에 개최된 72차 총회에서는 2030년까지 국제 해운 전체의 연비효율을 2008년 대비 40 % 개선하고 2050년까지 선박의 온실가스 배출량을 2008년 대비 50 % 감소시키기로 결정한바 있다. 또한, 발틱해, 북해, 미국의 일부 해역에 배출가스 통제구역 (ECA)을 설정하여 황 함유량이 적은 연료를 사용하도록 규제 하고 있으며, 청정 해역에 대한 요청 증가로 대상 지역이 확대될 전망이다.

이와 같이 강화되고 있는 선박과 관련한 환경 규제에 대하여 선박의 연비효율의 개선 및 온실가스 배출을 감축하기 위한 대응방안으로 선체 구조의 개선, 선박 속도의 최적화, 화물의 적재 관리, 황산화물후처리장치 (SOx Scrubber)의 적용 또는 저유황유 사용, 액화천연가스 (LNG) 및 액화수소 (LH₂)와 같은 친환경 연료의 사용 등 여러 가지 방법이 논의 되고 있다.

이러한 온실가스 배출 감축을 위한 대안 가운데 육 해상 구분 없이 특히 수소는 미래의 유망한 에너지로 인식되고 있다. 최근 많은 국가에서 수소에 대한 관심이 높아지고 광범위한 개발이 이루어지고 있는 가운데, 선박으로 액화수소를 운송하는 것은 대량으로 장거리 운송이 가능하다는 측면에서 실용적인 방법이 될 수 있으며, 또한 액화수소 운반선에서 발생하는 증발가스(BOG)를 선박추진에 이용함으로써 환경 규제에 대한 대응도 가능하다.

액화수소 운반선에서 증발가스의 발생은 불가피하며, 화물 탱크 내부의 압력 문제를 피하기 위해 적절한 조치가 필요하다. 앞서 언급한 바와 같이 이 증발가스는 선박의 추진 연료로 사용 될 수 있으며, 추진에 사용되고 남은 나머지 부분은 재액화 또는 연소시키는 등 효과적으로 관리해야 한다.

이와 관련하여 본 연구에서는 수소 추진 시스템을 갖춘 160,000 m³ 액화수소 운반선에 최적화 된 증발가스 재액화 시스템을 제안한다. 이 시스템은 수소 압축 및 헬륨 냉매 섹션으로 구성되고, 화물 탱크로부터 배출되는 증발가스의 냉열을 효과적으로 활용하여 효율을 증가시켰다.

본 연구에서는 공급 온도 -220 °C인 수소 증발가스가 재액화 시스템에 들어가는 상태에서 증발가스의 재액화 비율에 따른 엑서지 효율 및 에너지 소모율 (SEC, Specific Energy Consumption) 분석을 통해 시스템을 평가 하고, 아울러, 수소 압축 압력, 수소 팽창기의 입구 온도 및 공급 증발가스 온도 변화에 따른 시스템의 성능을 분석하였다.

KEY WORDS: 수소, 증발가스, 재액화, 액화수소 운반선, Exergy efficiency, Specific Energy Consumption

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

선박에 디젤엔진이 사용된 이래 약 100년의 시간이 지난 현재 기후 변화에 따른 환경 규제의 필요성에 대한 국가 간의 인식공유가 확대 되고 있다.

1972년 스톡홀름에서 열린 UN 회의에서 황산화물 (SOx)과 질소산화물 (NOx)로 인한 환경 파괴의 심각성이 논의 되면서 이에 대한 관리의 필요성이 대두 되었고, 국제해사기구 (IMO)는 지난 2012년부터 선박 연료의 황산화물과 질소산화물의 배출량 규제 강화의 일환으로 발틱해, 북해, 미국의 일부 해역에 배출가스 통제 구역 (ECA)을 설정하여 기존 선박 연료인 중유 (HFO) 보다 황 함유량이 적은 청정 연료를 사용하도록 규제하였다.

또한 2016년 10월 국제해사기구 (IMO)의 해양환경보호위원회 (MEPC) 70차 회의에서 2020년 1월 1일부로 선박연료유에 대한 황산화물 함유량 허용치를 기존 3.5 %에서 2020년부터 0.5 %로 강화하기로 결정한데 이어 2018년 4월에 개최된 72차 총회에서는 2030년까지 국제 해운 전체의 연비효율을 2008년 대비 40 % 개선하고 2050년까지 선박의 온실가스 배출량을 2008년 대비 50 % 감소시키기로 결정한바 있다.

이와 같이 강화되고 있는 선박과 관련한 환경 규제에 대하여 선박의 연비 효율의 개선 및 온실가스 배출을 감축하기 위한 대응방안으로 선체 구조의 개선, 선박 속도의 최적화, 화물의 적재 관리, 황산화물후처리장치 (SOx Scrubber)의 적용 또는 저유황유 사용, 액화천연가스 (LNG) 및 액화수소 (LH₂) 와 같은 친환경 연료의 사용 등 여러 가지 방법이 논의 되고 있다.

선박의 온실가스 배출 감축을 위한 대안 중 저유황유를 사용할 경우, 기존 시스템에서 추가적인 설비를 요구하지 않아 규제를 만족하기 위한 가장 간단한 대안이지만, 현재 사용하는 고유황유에 비해 40~80 % 비싼 연료라 선박 운영비용 증가의 측면에서 단점이 있다.

황산화물 후처리장치 (SOx Scrubber) 적용의 경우 기존의 벙커C유와 같은 연료를 그대로 사용하는 대신 초기 설치비용이 높고, 50~80 Ton 의 과도한 무게와 설치 공간을 확보하는 과정에서 기존의 화물적재 공간이 줄어들게 되며, 공간 효율성이 낮은 현존 노후선박들은 대대적인 개조를 해야만 설치가 가능하다는 단점이 있다.

LNG 연료 추진 선박의 경우 CO₂, SOx, NOx의 절감 등 환경 규제에 대한 대응 효과가 뛰어나다는 장점이 있으나, LNG 벙커링 인프라 등 관련 설비 구축 등을 위한 초기 투자비용이 증가한다는 단점이 있다.

이러한 대안들 이외에 장기적인 관점에서 수소는 최종 사용에 높은 에너지 밀도와 친환경적이고 지속 가능한 에너지를 제공한다는 측면에서 육 해상 구분 없이 미래의 유망한 에너지로 인식되고 있다 (Lowesmith, B.J., Hankinson, G. & Chynoweth, S., 2014).

수소에 대한 관심은 많은 국가에서 지속적으로 증가하고 있으며, 광범위한 연구, 개발이 진행되고 있다. 현재 수소에 대한 전 세계 수요는 세계 1차 에너지 소비의 약 2 %에 해당하며, 이는 앞으로 더욱 증가 할 것으로 예상된다 (Verfondern, K., 2008).

이러한 상황에서 미래의 에너지원인 수소를 선박으로 운송하는 것은 대량으로 장거리 운송이 가능하다는 측면에서 실용적인 방법이 될 수 있다. 액화수소 운반선에서의 증발가스 (BOG) 발생은 필수 불가결한 부분이며 이로 인한 화물 탱크 내부의 압력 증가에 따른 문제를 피하기 위해 적절한 조치가 필요하다. 이 증발가스를 선박의 추진에 이용할 경우 환경 규제에 대한 적절한 대응방법이 될 수 있으며, 추진에 사용되고 남은 잔여 증발가스는 재액화 시스템을 통해 관리 할 수 있다.

1.2 연구목적

액화수소를 저장하는 탱크 내부에서 발생하는 증발가스를 재액화 하는 시스템은 육상 액화수소 플랜트에서 그 사례를 다 수 확인 할 수 있다. 선박에 적용 하는 재액화 시스템의 경우 증발가스를 추진 연료로 소비함에 따라 재액화 양이 상대적으로 적으며, 선상에서는 시스템의 소형화가 중요하므로 육상의 액화 플랜트와는 다른 공정을 적용하는 것이 적절 할 수 있다. 이와 관련 하여 현재까지 액화수소 운반선의 부분 재액화 시스템에 대한 설계 및 평가는 수행 된 바가 없다.

본 연구에서는 미래의 유망한 에너지 자원인 수소를 선박으로 운송 할 때, 기존 화석연료의 사용으로 인해 발생 할 수 있는 온실가스로 인한 환경 문제를 해결 할 수 있는 한 가지 방법으로 액화수소 탱크로부터 발생한 증발가스를 추진 연료로 사용하는 개념을 선박에 적용하였고, 이때 선박의 추진에 사용되고 남은 증발가스를 재액화하는 시스템을 설계하고 해당 시스템에 대하여 평가하는 것을 목표로 한다.

본 연구에서 제안 하는 시스템은 4개의 IMO B Type 카고 탱크가 설치된 총 화물 용량 160,000 m³의 액화수소 운반선에서 발생한 액화수소 증발가스를 이용하여 Fuel cell generator에 의해 생성된 전기를 선박의 추진에 사용하는 시스템을 갖추고 있으며, 추진에 사용되고 남은 증발가스를 재액화하는 시스템은 수소 압축 섹션 및 헬륨 냉매 섹션으로 구성되어 있다. 이 시스템의 특징은 카고 탱크에서 발생한 수소 증발가스가 재액화 시스템으로 들어 갈 때 그 증발가스 -220 ℃의 냉열을 증발가스의 재액화를 위한 열교환에 활용하여 시스템의 효율을 증가시켰다는 점이다.

본 연구에서의 구체적인 목표는 다음과 같다.

- 액화수소 운반선에서 발생하는 증발가스의 일부를 선박의 추진 연료로 사용하고 나머지를 재액화 하는 선박용 증발가스 부분 재액화 시스템 설계
- 제안 된 시스템에 대한 재액화 비율별 엑서지 효율 및 에너지 소모율 분석을 통한 재액화 시스템의 성능 평가

- 제안 된 재액화 시스템의 각 구성품의 엑서지 파괴 및 효율 분석을 통해 성능개선이 요구되는 구성품의 확인
- 수소 팽창기의 입구 온도 변화, 수소 압축 압력의 변화, 공급되는 증발가스 온도의 변화 등 다양한 작동 조건에서의 파라메타 연구 수행



제 2 장 수소의 생산 및 증발가스의 관리

2.1 수소의 정의 및 성질

2.1.1 수소의 정의

수소 (水素)는 자연계에 존재하는 원소들 중에 가장 작은 원자들로 구성되어 있으며, 수소 원자 두 개가 결합한 이원자 분자 상태가 안정한 원소 상태이고 분자식은 H_2 이다. 수소는 주기율표에서 원자 번호가 1인 첫 번째 원소이고 원소 기호는 H이다. 우주에서는 우주 질량의 약 75 %, 원자의 개수로는 90 %를 수소가 차지하고 있다고 할 만큼 수소가 풍부하며, 우주에서 수소의 대부분은 단원자 상태 (H) 로 존재한다. 수소는 매우 가벼운 원소여서 지구의 대기권에는 극소량이 존재하고, 지구의 지각권에서는 물 분자나 유기 화합물과 같이 화합물을 이룬 상태로 대부분 존재한다. 지구 표면에서는 산소와 규소에 이어 세 번째로 많은 원소이다.

1671년에 로버트 보일 (Robert Boyle)이 쇳조각에 묶은 산을 넣으면 기체가 발생한다는 사실을 처음으로 묘사하였으나, 이 기체가 독립된 물질인 것은 1766년에 헨리 캐번디시 (Henry Cavendish)가 처음으로 밝혀냈고, 이 기체를 연소하였을 경우 물을 생성한다는 사실도 1781년에 알아냈다. 1783년에 앙투안 라브와지에 (Antoine Lavoisier)는 이 기체가 연소하면서 물을 생성하기 때문에 그리스어로 '물'이라는 의미의 hydro와 '생성한다' 라는 의미의 genes 두 단어를 합성하여 'hydrogen'이라는 원소명을 지었다.

액화수소는 1898년 제임스 듀어 (James Dewar)에 의해 처음 만들어졌고, 그 이듬해에 듀어는 고체 수소도 만들었다. 중수소는 해롤드 유리 (Harold Urey)에 의해 1931년에 발견되었고, 삼중수소는 1934년에 어니스트 러더포드 (Ernest Rutherford), 마크 올리판트 (Mark Oliphant), 폴 하르텍 (Paul Harteck)에 의해 처음 만들어졌다.

2.1.2 수소의 성질

수소는 공기와 4~74 %의 부피 비로 섞여있을 경우, 열이나 불꽃, 햇빛 등의 외부 자극에 의해 폭발하는 특성을 가지고 있다.

수소는 대부분의 비금속 원소들과 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있기 때문에 지구상의 수소 대부분은 물이나 유기 화합물의 형태로 존재한다. 수소의 양이온을 양성자 (proton, H⁺) 라고 하며, 음이온을 수소화 이온 (hydride ion 또는 hydride, H⁻) 이라고 하는데, 특히 분자 또는 이온 사이의 수소 양이온 (양성자) 교환에 의해서 산-염기 반응을 설명할 수 있기 때문에 수소는 매우 중요한 원소라 할 수 있다.

이러한 수소의 특성은 Table 1의 물리적, 화학적 성질을 통해서 확인 할 수 있다.

Table 1 Physical and Chemical Properties of Hydrogen (Balat, M., 2008)

Properties	Hydrogen
Molecular weight	2.016
Density of Gas at NTP, kg/m ³	0.08376
Temperature to Achieve NTP Neutral Buoyancy in Air (1.204 kg/m ³), °C	-250.93
Normal Boiling Point (NBP), °C	-253
Liquid Denisty at NBP, kg/m ³	71
Latent heat of vaporization, kJ/kg	445.6
Lower Heating Value, MJ/kg	119.96
Limits of Flammability in Air, vol%	4-75
Autoignition Temperature, °C	585
Minimum ignition energy, mJ	1.017
Burning Velocity in NTP Air, m/s	2.6-3.2

이러한 수소의 성질에서 볼 수 있듯이 기체 상태에서 가볍고, 특히 액화수소는 극저온 (-253 °C)의 끓는점을 가지고 있어 저장이 상당히 어려움을 알 수 있다. 이러한 특성에 의해 액화수소의 보관과 관련하여 증발가스에 대한 적절한 관리가 요구된다.

2.2 수소의 생산, 저장 및 운송

2.2.1 수소의 생산

현재, 수소는 주로 천연 가스의 증기 메탄 개질 (SMR, Steam Methane Reforming), 석탄 가스화 등 다양한 공정을 통해 생산 될 수 있다.

오늘날 세계 수소 생산량은 약 700억 Nm³에 달하며 가장 일반적이고 저렴한 방법 인 증기 메탄 개질이 약 50 %, 정유 공장의 원유 분획 (COF, Crude Oil Fractions)이 약 33 %를 차지한다 (Ball, M., & Wietschel, M., 2009).

이러한 공정은 화석 연료를 사용하여 수소를 생산하므로, 결과적으로 온실 가스가 부산물로 발생된다. 비용과 온실 가스 배출 측면에서 10가지 수소 생산 기술을 비교 한 결과 이산화탄소 포집 및 저장기술 (CCS, Carbon Storage and Capture)과 결합 된 석탄 가스화 공정이 생산 비용과 온실 가스 배출 측면에서 경쟁력이 있음을 보여 준다 (NREL, 2013).

중장기적으로 CCS를 사용하는 중앙 집중식 설비에서 석탄 가스화 또는 천연 가스 개질을 통한 수소 생산이 대규모로 실현 될 것이며, 이에 따라 화석 연료로부터의 깨끗한 수소의 지속 가능한 생산이 가능 할 것으로 간주 된다 (Ball, M., & Wietschel, M., 2009).

수소는 또한 물 또는 증기의 전기 분해로부터 생성 될 수 있다 (Balat, M., 2008). 이 과정에서 많은 양의 전기가 필요하고, 이는 화석 연료로부터 생성 될 수 있다. Table 2는 각 자원별 Global 연간 수소 생산량을 나타내며 여기서 볼 수 있듯이 수소의 약 96 %가 천연 가스 개질과 같은 화석 연료로부터의 전환임을 알 수 있다.

이러한 화석 연료의 사용에서 발생 하는 온실가스 배출을 막기 위한 대안으로 수소 생산을 위한 전기 분해에 사용할 전기를 태양 및 풍력 에너지, 수력 및 지열 에너지와 같은 재생 가능한 자원으로부터 생성 할 수도 있다 (Demirbas, A., 2017).

Table 2 Annual Global Hydrogen production share by source (Balat, M., 2008)

Source	Bcm/yr (Bcm : Billion cubic meters)	Share (%)
Natural Gas	240	48
Oil	150	30
Coal	90	18
Electrolysis	20	4
Total	500	100

Fig. 1에서는 위에서 기술한 화학, 생물학적, 전해, 광분해 및 열화학과 같은 여러 공정 기술을 통한 수소의 다양한 생산 방법과 이렇게 생산된 수소를 이용한 연료 전지가 다양한 분야에 적용 될 수 있음을 보여 준다.

이러한 수소의 여러 가지 생산 방법과 관련하여 환경오염 측면에서 수소를 미래의 에너지 자원으로써 사용하기 위해 결국 친환경 에너지를 이용하여 수소를 생산 하는 것이 필요하다. 따라서 수소 산업의 발전을 위해서는 이러한 재생 가능한 에너지를 이용하는 인프라를 갖추는 것이 우선적으로 요구됨을 알 수 있다.

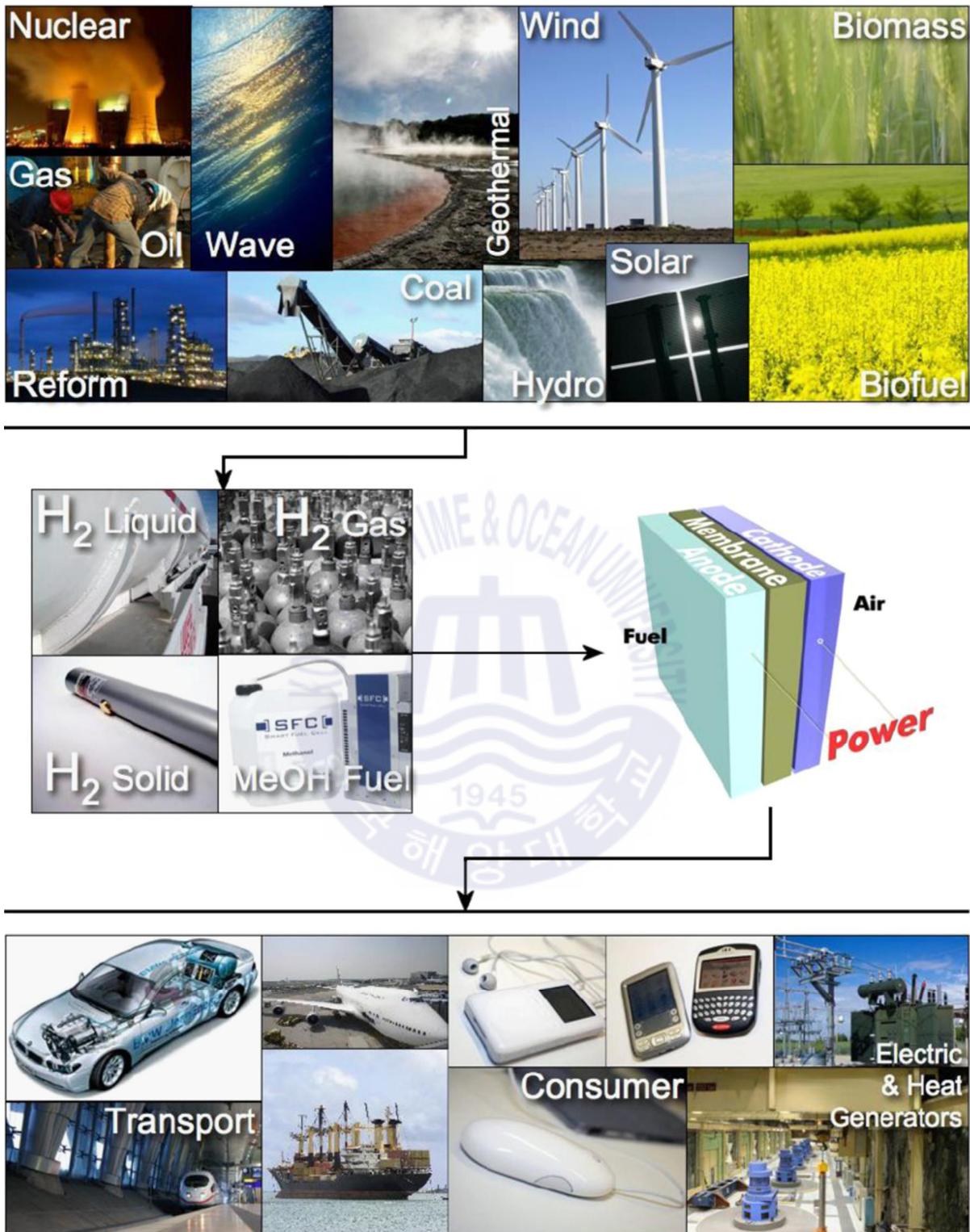


Fig. 1 Hydrogen as an energy carrier linking multiple production methods and sources to various fuel cell applications

(Sharma, S., & Ghoshal, S.K., 2015)

2.2.2 수소의 저장

수소의 에너지 함량은 질량 기준으로 약 141 MJ/kg으로 이는 메탄 대비 약 2.5배, 가솔린 대비 약 3배 더 높기 때문에 모든 화석 연료 중 가장 높은 에너지를 제공한다. 그러나 부피 기준으로, 액화수소는 약 9.9 GJ/m³를 함유하며, 이는 메탄 에너지의 절반과 가솔린 에너지의 1/3에 해당 한다 (Verfondern, K., 2008; ISO, 2004; Sharifzadeh, S., Verstraete, D., & Hendrick, P., 2015).

따라서 효과적인 수소 저장 방법은 기술적이고 경제적인 수소 산업을 실현하기 위해 해결해야 할 가장 중요한 문제라고 할 수 있다.

Fig. 2는 다양한 수소의 저장 방법을 보여 주고 있으며, 수소를 저장 하는 전통적인 방식으로는 압축 또는 액화 하여 저장하는 방법이 있다.

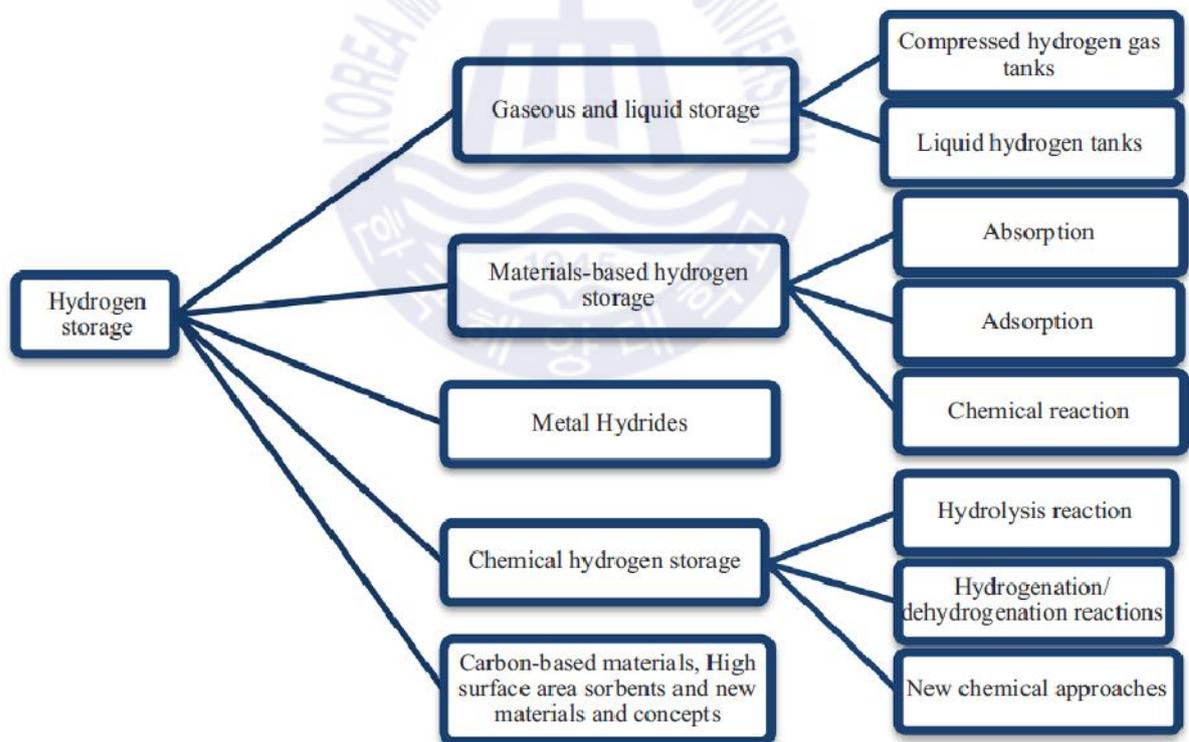


Fig. 2 Flow chart depicting various hydrogen storage methods

(Sharma, S., & Ghoshal, S.K., 2015)

또한 유기 수소화물 및 금속 수소화물과 같은 저장 형태에 대한 연구가 진행 중이다. 그러나 이러한 기술은 개발 초기 단계에 있으며 아직 상용화되지 않은 상황으로 간주되고 있다 (Demir, M.E., & Dincer I., 2018).

이러한 가운데, 만약 수소가 에너지 운반체로 사용되는 경우 현재까지 가장 경제적인 수소 저장 방법은 액화수소 형태로 알려져 있다 (Hammad, A., & Dincer, I., 2018).

또한 대부분의 수소의 사용에 있어 체적은 중요한 문제이며, 이에 따라 체적을 줄이기 위해 수소를 액화 할 필요가 있음을 알 수 있다.



2.2.3 수소의 운송

기존 수소 운송 시스템에는 도로 배송 (압축 튜브 트레일러, 극저온 액체 트럭) 및 파이프라인 수송이 있으며, 수소 경제에서는 선박에 의한 수소 수송도 포함되어 있다 (Demirbas, A., 2017). 각 운송 방법은 수소의 운송량과 운송거리에 따라 그 적용 분야가 달라 지게 된다.

튜브 트레일러를 이용한 운송은 짧은 거리에서 소규모로 적용 할 수 있다. 극저온 액체 트럭은 튜브 트레일러보다 대량인 경우 적합하며 시장 수요의 증가에 따른 요구를 충족시키기 위해 배치 될 수 있다. 파이프라인에 의한 운송은 대량에서 극대량의 가스 운송에 선호되는 옵션이다. (Balat, M., 2008).

Table 3에서는 파이프라인, 튜브 트레일러 등의 각 수소 운송 기술의 특성을 상세히 보여주고 있으며, 여기서는 선박을 액화수소의 운송에 사용 했을 경우에 대해서도 나타내고 있다.

액화수소의 운송에 선박을 이용할 경우 액화수소 운반선의 운용에 대한 경험이 부족하다는 것과 액화수소 탱크에서 발생하는 증발가스의 처리 문제, 액화수소 운반선의 건조에 많은 비용이 필요한 점 등의 단점이 있을 수 있다. 반면 수소에 대한 전 세계적인 수요가 늘어난다면 대량으로 장거리 또는 국제 운송이 가능하다는 측면에서 액화수소의 선박에 의한 운송이 실용적인 방법이 될 수 있다.

Table 3 The characteristics of hydrogen transmission technologies (Balat, M., 2008)

	Pipeline	Liquid (Road)	Liquid (Ship)	Tube trailer
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> . Large volumes . High efficiency . Also provides storage and buffering . Low variable cost 	<ul style="list-style-type: none"> . Higher volumes than compressed gas . High efficiency 	<ul style="list-style-type: none"> . Could allow international transport . Very high volumes 	<ul style="list-style-type: none"> . Can be deployed at small scales
Disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> . Capital intensive . Needs large volumes of hydrogen to justify pipeline costs . Required volume increases with distance 	<ul style="list-style-type: none"> . Expense and inefficiency of the liquefaction process . Boil-off losses . Increases road traffic 	<ul style="list-style-type: none"> . No experience of LH₂ shipment . Not feasible until large supply and demand exists . Boil-off losses are more significant than road 	<ul style="list-style-type: none"> . Small deliveries per truck . Energy inefficient . Can't handle large capacities . Increases traffic
Suitable for	<ul style="list-style-type: none"> . Large and very large quantities of gas . Where pipeline storage is used 	<ul style="list-style-type: none"> . Large quantities of gas . Where liquid storage is used 	<ul style="list-style-type: none"> . Very large quantities of gas . International transport 	<ul style="list-style-type: none"> . Small quantities of gas . Small distances
Capacity	<ul style="list-style-type: none"> . Up to 100 000 kg/h (3.9 GW) 	<ul style="list-style-type: none"> . Up to 4000 kg per truck 	<ul style="list-style-type: none"> . Potentially 10 million kg per shipment 	<ul style="list-style-type: none"> . Up to 400 kg (delivered) per truck
Capital costs	<ul style="list-style-type: none"> . \$200,000-\$1,000,000 per km . \$0.1-\$2.0/kg H₂ or more depending on distance and capacity 	<ul style="list-style-type: none"> . \$300,000-\$400,000 per truck . \$0.3/kg H₂ (excluding liquefaction plant) 	<ul style="list-style-type: none"> . \$155 million for LNG barge could be 3-4 times higher for LH₂ barge 	<ul style="list-style-type: none"> . ~\$300,000 per truck . \$0.10-\$0.40/kg
O&M costs	<ul style="list-style-type: none"> . Energy costs of pipeline compressors . ~\$0.03/kg 	<ul style="list-style-type: none"> . Driver labour at w \$18/h . \$0.02-\$0.20/kg 	<ul style="list-style-type: none"> . Crew labour and fuel . Uncertain 	<ul style="list-style-type: none"> . Driver labour . \$0.5-\$2.0/kg
Total cost \$/kg/100km	<ul style="list-style-type: none"> . \$0.10-\$1.00 	<ul style="list-style-type: none"> . \$0.3-\$0.5 	<ul style="list-style-type: none"> . \$1.8-\$2.0 	<ul style="list-style-type: none"> . \$0.5-\$2.0
Energy required	<ul style="list-style-type: none"> . Pipeline compressors 	<ul style="list-style-type: none"> . Transport fuel 	<ul style="list-style-type: none"> . Transport fuel 	<ul style="list-style-type: none"> . Transport fuel
Efficiency	<ul style="list-style-type: none"> . 99.2% per 100 km 	<ul style="list-style-type: none"> . 99% per 100 km for transport . 75% efficiency of liquefaction 	<ul style="list-style-type: none"> . fuel use unknown . boil-off 0.3% per day 	<ul style="list-style-type: none"> . 94% per 100 km

선박에 의한 액화수소의 운송에 대한 연구개발은 아래와 같이 몇 가지 사례가 있다.

NASA는 우주 왕복선에 연료를 공급하기 위해 바지선 캐리어를 통해 액화수소를 케네디 우주 센터로 운송했다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이 바지선 캐리어에는 갑판에 947 m³의 C 타입 탱크가 장착되었다 (Verfondern, K., 2008).

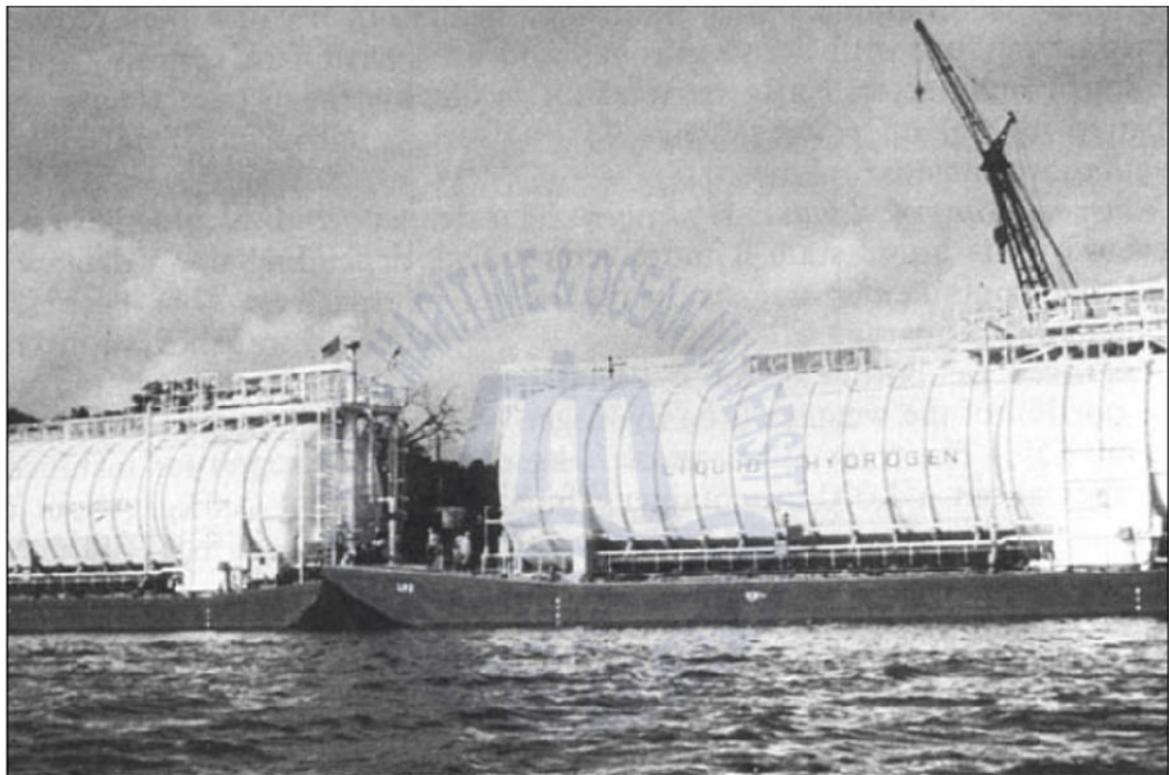


Fig. 3 NASA LH₂ Transportation by barge carrier to the Kennedy Space Center (Verfondern, K., 2008).

Euro-Quebec 프로젝트에서는 Fig. 4와 같이 5개의 C 타입 탱크로 총 화물 용량이 15,000 m³인 도크선으로 설계된 바지선 캐리어가 사용되었다.

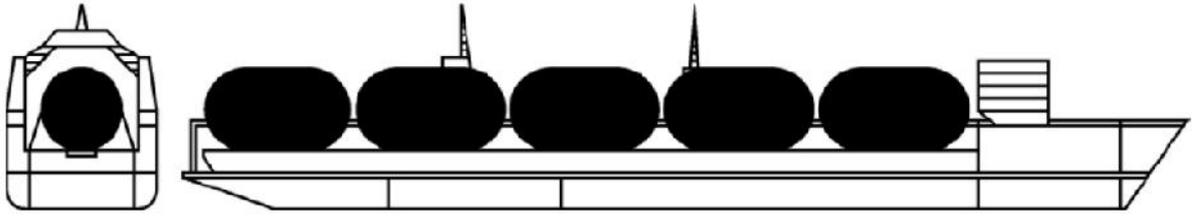


Fig. 4 Dock ship of 180 m length to carry 15,000 m³ of LH₂ in five barges (Verfondern, K., 2008)

또 다른 사례로 Fig. 5는 독일기업에 의해 개발 된 5개의 구형 (spherical) 탱크로 125,000 m³의 액화수소화물을 운반하기 위한 Catamaran-type의 SWATH (Small Waterplane Area Twin Hull) 선박을 보여 준다 (Verfondern, K., 2008; Takaoka, Y., Kagaya, H., Saeed, A., & Nishimura, M., 2017).



Fig. 5 Barge carrier concepts for LH₂ transportation (Verfondern, K., 2008)

WE-NET 프로그램의 일본 공동 조선팀은 LNG 운반선 기술을 기반으로 한 대규모 액화수소 탱커를 Fig. 6과 같은 컨셉 디자인으로 연구했다. 이 연구에서는 Table 4와 같은 사양을 가진, 총 화물 용량이 200,000 m³ 인 4개의 Self-supporting Spherical 탱크를 가진 디자인과 2개의 Self-supporting Prismatic Type B 탱크를 가진 디자인의 화물 격리 시스템에 대해 연구하였다. 두 시스템 모두에서 증발 속도는 0.2-0.4 %/day로 가정되었으며 LNG 운반선과 같은 방식으로 수소 추진 시스템에 증발가스를 사용하도록 설계되었다 (ABE, A., 1998).

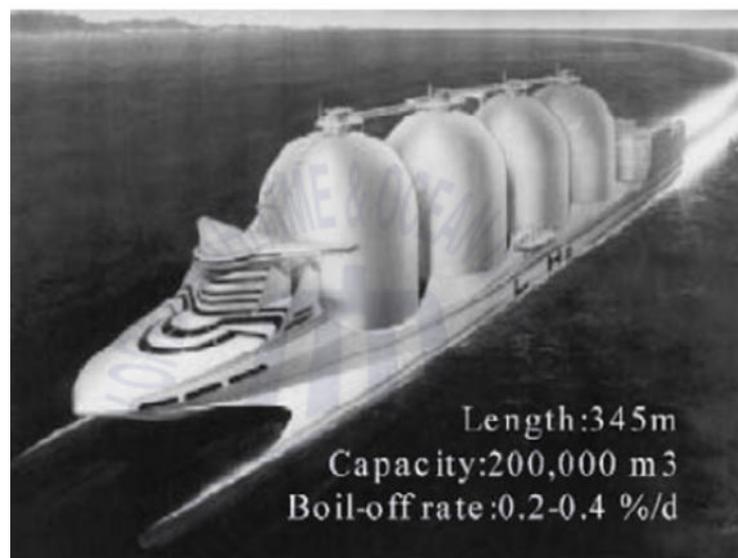


Fig. 6 Japanese WE-NET project (Verfondern, K., 2008)

Table 4 Specification of conceptual design of 200,000m³ Hydrogen tanker (ABE, A., 1998)

	Spherical tank	Prismatic tank
Length O.A	345 m	330 m
Length B.P	330 m	310 m
Breadth	64 m	56 m
Depth	26 m	24 m
Draft	14 m	14 m
Main Engine	40,000 PS * 2	40,000 PS * 2
Tank Capacity	200,000 m ³	200,000 m ³
Distance	6,000 Nautical Miles	6,000 Nautical Miles
Speed	20 - 25 Kt	20 - 25 Kt
Boil Off Rate	0.2 - 0.4 %/day	0.2 - 0.4 %/day

2017년 12월에 발표된 일본의 기본 수소 전략 (The Japanese basic hydrogen strategy) 에는 현재 사용되지 않는 저렴한 해외 갈탄에서 CO₂가 없는 수소를 생산할 수 있는 액화수소 공급망 개발이 포함되어 있으며, 이 공급망에서는 액화수소 운반선을 통해 일본으로 수입하는 개념을 적용하였다 (Ministerial Council on Renewable Energy, 2017).

Takaoka et al. (2017)은 액화수소 공급망 개발 프로젝트의 일환인 파일럿 액화수소 탱커의 개발 현황을 소개했다. 이 파일럿 액화수소 운반선에는 증발속도가 1일당 0.2 %인 총 화물 용량 2,500 m³의 두 가지 C 타입 탱크가 설치되었다. 이 파일럿 프로젝트의 주요 특징은 Table 5에서와 같이 C 타입 탱크에 압력 유지 기능이 있어 증발가스가 탱크에 축적이 되며 추진 연료로 사용 또는 재액화 하는 대신 가스 연소 장치 (GCU, Gas Combustion Unit)가 보호 장치 중 하나로 제공된다는 것이다.

Table 5 Principal Particulars of Pilot LH₂ Carrier (Takaoka et al. 2017)

	Ship
Principal Dimensions	2L X B X D (ab. 110m x ab.20m x ab.11m)
Gross Tonnage	ab. 8,000
Propulsion System	Diesel - electric
Speed	ab. 13.0knots
Flag State/Class:	Japan / Nippon Kaiji Kyokai (ClassNK)
	Cargo Containment System
Total Capacity	ab. 2,500m ³ (No.1 & No.2 Tank: ab. 1,250m ³ each)
Tank Type	IMO Independent Tank Type C
Max. Design Pressure	0.4 MPaG
Min. Design Temperature	-253 °C (20K)
Insulation System	Vacuum Multi-layer Insulation + Supplementary Kawasaki Panel insulation System
BOG Management	Pressure Accumulation in Tanks in principle (BOG is not used for propulsion fuel)

상기 연구들은 주로 액화수소 탱크에 설치된 화물 격납 시스템의 개발에 중점을 두었다. 이와 더불어 액화수소 탱크에서는 증발가스의 발생이 필연적이며, 이와 관련하여 IMO RESOLUTION MSC.420(97) ‘Interim recommendations for carriage of liquefied hydrogen in bulk’에서는 탱크의 단열성능이 저하되었을 경우 발생하는 증발가스로 인해 LNG 보다 수소가 더 큰 문제를 일으킬 수 있음을 밝히고 있다 (IMO, 2016). 이것은 증발가스의 폭발 위험성 측면에서 고려하였을 때 Table 6에서 볼 수 있는 바와 같이 가스 상태에서의 수소가 LNG에 비해 더 넓은 가연한계 (Flammability limit)를 가지며, 최소점화에너지 (Minimum ignition energy) 도 LNG 보다 낮아 폭발에 있어서 상대적으로 더 큰 위험이 있음을 알 수 있다.

Table 6 Comparison of physical properties of Hydrogen and Methane (IMO, 2016)

	Hydrogen	Methane
Lower flammability limit (% Vol. fraction)	4.0	5.3
Upper flammability limit (% Vol. fraction)	75.0	17.0
Minimum ignition energy (mJ)	0.017	0.274

따라서 액화수소 운반선을 설계하고 운용 시 액화수소 탱크에서의 증발가스를 관리하는 수단을 신중하게 고려해야 할 필요성이 있으며, 다음 섹션에서 증발가스 관리에 관한 문헌 검토를 수행 하였다.

2.3 증발가스 관리 문헌 검토

2.3.1 LNC 운반선 증발가스 관리

액화수소 운반선은 LNG 운반선과 유사하므로 LNG 운반선의 증발가스 관리에 대한 문헌 검토를 아래와 같이 수행 하였다.

LNG 운반선은 선박 설계 및 선박 작동 모드에 따라 선상에서 발생 된 증발 가스를 다르게 관리한다. 증발가스는 추진 용 연료로서 사용될 수 있고, 추진 장치에 대한 수요를 충족시키기에 충분하지 않은 경우 화물 탱크의 LNG는 연료로 사용하기 위해 추출 및 기화 될 수 있다. 반대로, 증발가스의 양이 추진 장치에 대한 수요를 초과 할 때, 재액화 시스템이 없는 경우 과잉의 증발가스는 그 에너지를 사용하거나 재액화하지 않고 GCU에서 연소 된다 (Fernández, I.A., Gómez, M.R., Gómez, J.R., & López-González, L.M., 2017).

이와 관련하여 선박의 운용 측면에서 생각해 볼 때, LNG 운반선에서 최적의 증발가스 관리 시스템은 추진 장치에 대한 우수한 연료 가스 공급 성능과 액화 성능을 모두 갖도록 설계 되어야 함을 알 수 있다.

이러한 증발가스를 선박의 추진에 사용하는 시스템과 그 나머지 증발가스에 대해 부분적으로 재액화 하는 시스템에 대한 연구를 수행한 사례를 다수 확인할 수 있다.

Choi et al. (2014)는 냉매로 증발가스를 사용하는 오픈 루프 사이클을 갖는 부분 재액화 시스템을 도입했고, 이는 연료를 고압 엔진에 공급하는 데 최적화 되어 있으며 연료 공급 후 남아있는 증발가스를 재액화 할 수 있다.

Choi (2017)은 현재의 LNG 운반선 용 부분 액화 시스템을 검토하고 엑서지 분석을 사용하여 전력 소비를 줄이기 위한 새로운 시스템을 제안했다. 결과는 줄-톱슨 밸브가 각 구성품 중 가장 낮은 엑서지 효율을 보였으며 따라서 시스템 효율을 향상시킬 수 있는 핵심 구성품임을 확인하였다. 이에 따라 줄-톱슨 밸브의 엑서지 효율을 증가시키기 위해 새롭게 제안된 다단 캐스케이드 부분

재액화 시스템은 일반적인 부분 재액화 시스템과 비교하여 효율 측면에서 8 % 향상을 보여 주었다.

Romero et al. (2012)는 LNG 운반선에 대한 일반적인 역 브레이튼 사이클을 기반으로 한 증발가스 재액화 시스템을 다양한 설계 매개 변수로 분석했다. 최적화를 위해 선택된 매개 변수에는 해수 온도, 사전 냉각 온도, 증발가스 공급 온도, 팽창 후 증기 분율, 질소 사이클의 압력 수준 및 팽창 전 질소 냉각 온도 등이 있다. 이러한 매개변수에 대한 분석은 액화 수소 운반선의 재액화 시스템에서 고려될 필요성이 있다.

Gómez et al. (2015)은 캐스케이드 냉동 사이클을 갖춘 선상 재액화 시스템을 제안하고 조사했다. 재액화 시스템의 증발가스 압축기는 연료 가스 공급에 사용된다. 시스템 성능을 향상시키기 위해, 증발가스의 냉 에너지 회수 및 증발가스 압축열 제거에 해수를 이용한 냉각기가 제안 되었다. 이러한 증발가스의 냉 열을 이용한 열교환기와 해수 냉각기는 본 연구의 수소 증발가스 재액화 시스템 설계 시에도 그 적용을 고려하였다.

Tan et al. (2018)은 LNG 운반선을 위한 이중 혼합 냉매 사이클을 사용하는 증발가스 재액화 시스템을 제안하였고 에너지 및 엑서지 분석을 통해 평가 했다. 그 결과 메인엔진에서의 증발가스 소비로 인한 재액화율이 감소함에 따라 COP 및 엑서지 효율이 증가하고 에너지 소모율이 감소되는 것으로 확인되었다.

수소 액화와 LNG 액화를 비교 해 볼 때 수소 액화에 필요한 최소 이론 에너지는 3.92 kWh/kg(LH₂)인 반면 메탄에는 0.31 kWh/kg(LNG)가 필요하다. 이는 수소 액화 프로세스가 메탄보다 훨씬 에너지 집약적 프로세스임을 보여 준다 (Peschka, W., 2012).

따라서 액화수소 운반선에서의 증발가스 관리를 위한 재액화 시스템의 설계를 위해 LNG 액화 시스템에 대한 내용과 함께 육상의 수소 증발가스 액화 시스템을 참조 할 필요성이 있다. 이에 따라 육상 수소 증발가스 관리에 대한 문헌 검토를 다음 섹션에서 수행하였다.

2.3.2 육상 수소 증발가스 관리

수소 액화 공정의 주요 과제 중 하나는 오르소 (Ortho) 수소에서 파라 (Para) 수소로의 전환이다. 수소는 일반적으로 오르소 수소 및 파라 수소의 평형 혼합물이다. 수소 분자는 분자 내 개별 원자의 핵 스핀의 상대 회전에 의해 구별되는 두 가지 형태로 존재한다. 동일한 방향으로 스핀을 갖는 분자 (병렬)를 오르소 수소라고 하며, 반대 방향으로 회전하는 (반 평행) 것을 파라 수소라고 한다. 통상 수소 가스는 75 % 오르소 수소 및 25 % 파라 수소의 함량을 갖는 혼합물이다. 수소를 극저온으로 하여 장기간 액체수소 온도로 유지하면 대부분의 수소는 파라수소로 변환 한다. 이것을 오르소-파라 변환 이라고 하며, 이 오르소-파라 변환에서는 변환열이 방출되는데 이것은 수소의 증발 잠열보다 크기 때문에 액체 수소를 장기간 보존 해 두면 그 69 %가 증발한다. (AIAA, 2004). 따라서 저장 탱크에서 증발 속도를 감소시키기 위해, 수소 액화 플랜트에서 이러한 전환을 촉진하기 위한 촉매가 사용된다. (Essler, J., Haberstroh, C., & Quack H., 2012). 이러한 오르소-파라 전환과 관련하여 자연적 전환 속도가 매우 느리기 때문에 (Petitpas, G., Aceves, S.M., Matthews, M.J., & Smith, J.R., 2014) 본 연구에서 제안한 재액화 공정에서는 그 전환은 발생하지 않는 것으로 가정 하였다.

Yuksel et al. (2017)은 헬륨 냉각 수소 액화 사이클을 기반으로 한 초 임계 수소 액화 공정 (supercritical hydrogen liquefaction process)과 에너지 및 엑서지 분석을 연구했다. 이 연구에서는 수소 및 헬륨 압력의 증가가 엑서지 파괴 및 엑서지 효율에 미치는 영향에 대해 확인하였고, 또한 공정 매개 변수 및 작동조건의 변화에 따른 영향을 조사하여 시스템의 성능을 분석 하였다.

Valenti, G., and Macchi, E., (2008)은 수소의 냉각 및 액화를 위해 4 개의 헬륨 회복식 줄-브레이튼 사이클 (helium recuperative Joule-Brayton cycles)의 활용을 제안했다. 60 bar 및 300 K의 수소 공급 조건에서 사이클의 에너지 소모율은 약 5 kWh/kgLH₂이고 엑서지 효율은 47.73 %로 확인 되었다. 이 연구에서 적용한 냉매인 헬륨은 수소보다 임계 온도가 낮고, 열전달 능력이 우수하기 때

문에 본 액화수소 운반선의 증발가스 재액화 시스템에도 이 헬륨 회복식 줄-브레이튼 사이클을 적용하였다.

Krasae-in et al. (2010)은 1898년부터 2009년까지 대규모 수소 액화 공정의 개발을 검토했다. 기존의 대형 수소 액화 설비는 20 ~ 30 %의 에너지 효율을 가지며 일부 개념적인 설비는 40 ~ 50 %의 효율을 보였다. 아울러 줄-톰슨 밸브 대신 팽창터빈의 사용, 순환 질량유량의 감소 등 미래 액화 플랜트의 효율을 높이기 위한 여러 가지 아이디어가 제안되었다. 높은 엔트로피의 생성으로 인해 줄-톰슨 팽창을 피하여, 고효율의 팽창 터빈이 선택되었으며 이러한 사항을 참고하여 본 연구에서도 줄-톰슨 밸브 대신 습식 팽창기를 채택했다.

Sadaghiani, M.S., and Mehrpooya, M., (2017)은 하루 300 톤의 액화 능력을 가진 대규모의 혁신적인 수소 액화 공정을 제안했다. 이 연구에서는 엑서지 효율과 엑서지 파괴의 분석을 통해 시스템을 평가 하였으며, 결과는 전체 공정의 총 소비 전력 및 엑서지 효율이 4.41 kWh/kgLH₂ 및 55.47 % 인 것으로 나타났고, 가장 높은 엑서지 파괴는 압축기 인터쿨러에서 나타났다.

상기와 같이 LNG 운반선의 증발가스 처리 시스템과 육상의 수소 증발가스 처리 시스템에 대한 문헌 검토 후 본 연구의 수소 재액화 시스템의 설계 및 평가를 위해 고려해야 할 주요 사항을 Table 7과 같이 요약 하였다.

여기서 살펴본 바와 같이 LNG 운반선 및 육상의 수소 증발가스 액화 시스템에 대한 다양한 연구가 수행된 것에 비해 액화 수소를 선박을 통하여 운반하고 이때 발생하는 증발가스의 부분 재액화에 대한 연구는 수행 된 바 없다. 이에 따라 본 연구에서는 앞서 수행된 상기 연구들에 적용된 증발가스 처리 시스템 및 평가 방법을 참고하여 액화수소 화물 탱크에서 발생한 증발가스를 재액화할 수 있는 시스템을 설계하고 평가 하였다.

Table 7 Summary of literature reviews

	Summary
Choi et al. (2014)	A partial re-liquefaction system with an open loop cycle using boil-off gas as a refrigerant.
Choi (2017)	Propose a new system to reduce power consumption using exergy analysis. The results reveal that the Joule-Thomson valve is the key component with the potential to improve system efficiency.
Romero et al. (2012)	A boiloff gas (BOG) re-liquefaction system based on the typical reverse Brayton cycle for LNG carriers was analyzed with varying design parameters.
Gomez et al. (2015)	To improve the system performance, cold energy recovery of boil-off gas and the rejection of the boil-off gas compression heat to seawater in an inter-cooler are proposed.
Tan et al. (2018)	COP and exergy efficiency are increased and the SEC is reduced with a decrease in the re-liquefaction rate, resulting from boil-off gas consumption in the main engine.
AIAA, 2004	Description about major challenges of the ortho to para hydrogen conversion.
Yuksel et al. (2017)	Studied a supercritical hydrogen liquefaction process based on a helium-cooled hydrogen liquefaction cycle and conducted energy and exergy analyses.
Valenti, G., and Macchi, E., (2008)	Suggested the utilization of four helium recuperative Joule-Brayton cycles for the refrigeration and liquefaction of hydrogen.
Krasae-in et al. (2010)	Several ideas to increase the efficiency of future liquefaction plants are suggested, including the use of an expansion turbine instead of a Joule-Thomson valve.
Sadaghiani, M.S., and Mehrpooya, M., (2017)	The system was evaluated through analysis of exergy efficiency and exergy destruction of each component.

제 3 장 액화수소 운반선 증발가스 재액화 시스템 설계

3.1 액화수소 운반선 및 증발가스 재액화 시스템 개요

본 연구에서는 액화수소 운반선에서 발생하는 증발가스의 관리를 위한 재액화 시스템을 구성 하여 에너지 및 액서지 관점에서 그 시스템을 분석하였다. 본 연구에 적용된 액화수소 운반선은 4 개의 IMO B type prismatic 카고 탱크로 구성되어 있으며 총 화물 용량은 160,000 m³이다. 액화수소는 탱크 내에서 1bar의 압력으로 저장 되며, 동일한 압력에서 증발가스가 생성 되는 시스템을 고안하였다. 탱크는 vacuum-insulated panel 및 polyurethane foam panel이 적용된 단열 시스템을 갖추고 있으며 하루 약 0.3 %의 증발가스가 생성된다.

각 화물 탱크에서 생성 된 증발가스는 재액화 및 선박 연료로 사용하기 전 처리를 위해 Deck에 위치한 화물실로 이동한다. 재액화 시스템으로 들어가는 증발가스는 카고 탱크로 부터 재액화 시스템까지 이송 되는 중 파이프라인에서의 가열에 의해 -220 °C까지 온도가 상승 한다.

연료 전지 발전 시스템에 의해 생성된 전기는 선박 전체에 전력을 공급하며 전기 모터를 통해 추진 시스템에도 사용된다. 연료 전지 발전기는 효율 65 %의 solid oxide fuel cell type을 적용 하였으며 그 개략도는 Fig. 7과 같다 (EMSA, 2017).

전기 추진에 대한 전력 수요가 크지 않을 때, 자연적으로 생성 된 증발가스가 연료 전지 발전기에서 소비되는 양을 초과하면, 이는 화물 탱크 내부의 압력을 유지하기 위해 재액화 된다. 연료 전지 발전기에서 소비되는 증발가스의 양은 정박 형태, 항해 속도 등 선박의 현재 작동 상태에 따라 달라지게 된다 (Fernández, I.A., Gómez, M.R., Gómez, J.R., & López-González, L.M., 2017; Fernández, I.A., Gómez, M.R., Gómez, J.R., & Insua, A.B., 2017).

본 연구에서 설계한 전기 추진 액화수소 운반선의 각 사양은 Table 8과 같으며, Fig. 8은 액화수소 운반선의 전체 구성 시스템을 보여 준다.

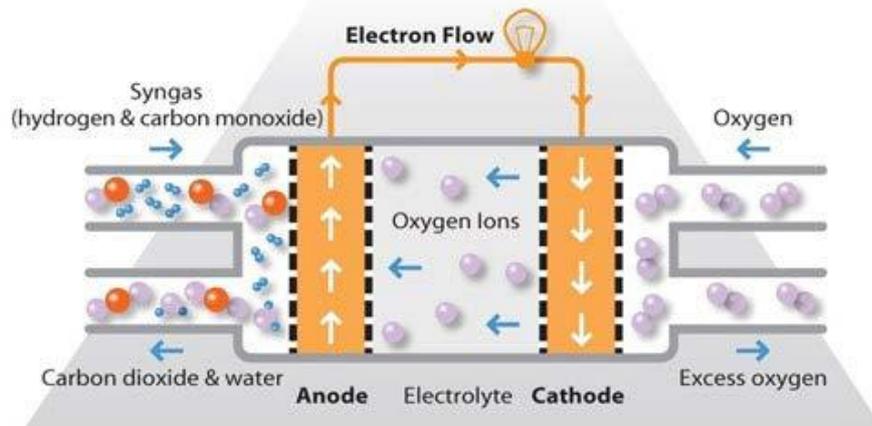


Fig. 7 Schematic of a solid oxide fuel cell (EMSA, 2017)

Table 8 Specification of liquefied hydrogen carrier in this study

Items	Value
Ship classification	Gas carrier
Cargo tank capacity	160,000 m ³
Deadweight (DWT)	31,000 ton
Service speed	18 knots
Type of cargo tank	IMO Type B prismatic
Insulation of cargo tank	vacuum-insulated panels in combination with polyurethane foam panels
Pressure & temp. of LH ₂ in cargo tank	1 bar, -253 °C
Boil-off rate (BOR)	0.3 %/day
Pressure of BOG	1 bar
BOG feed temp.	-220 °C
Fuel cell type	Solid oxide Fuel Cell
Efficiency of Fuel cell	65 %
Efficiency of compressor	85 %
Efficiency of expander	85 %

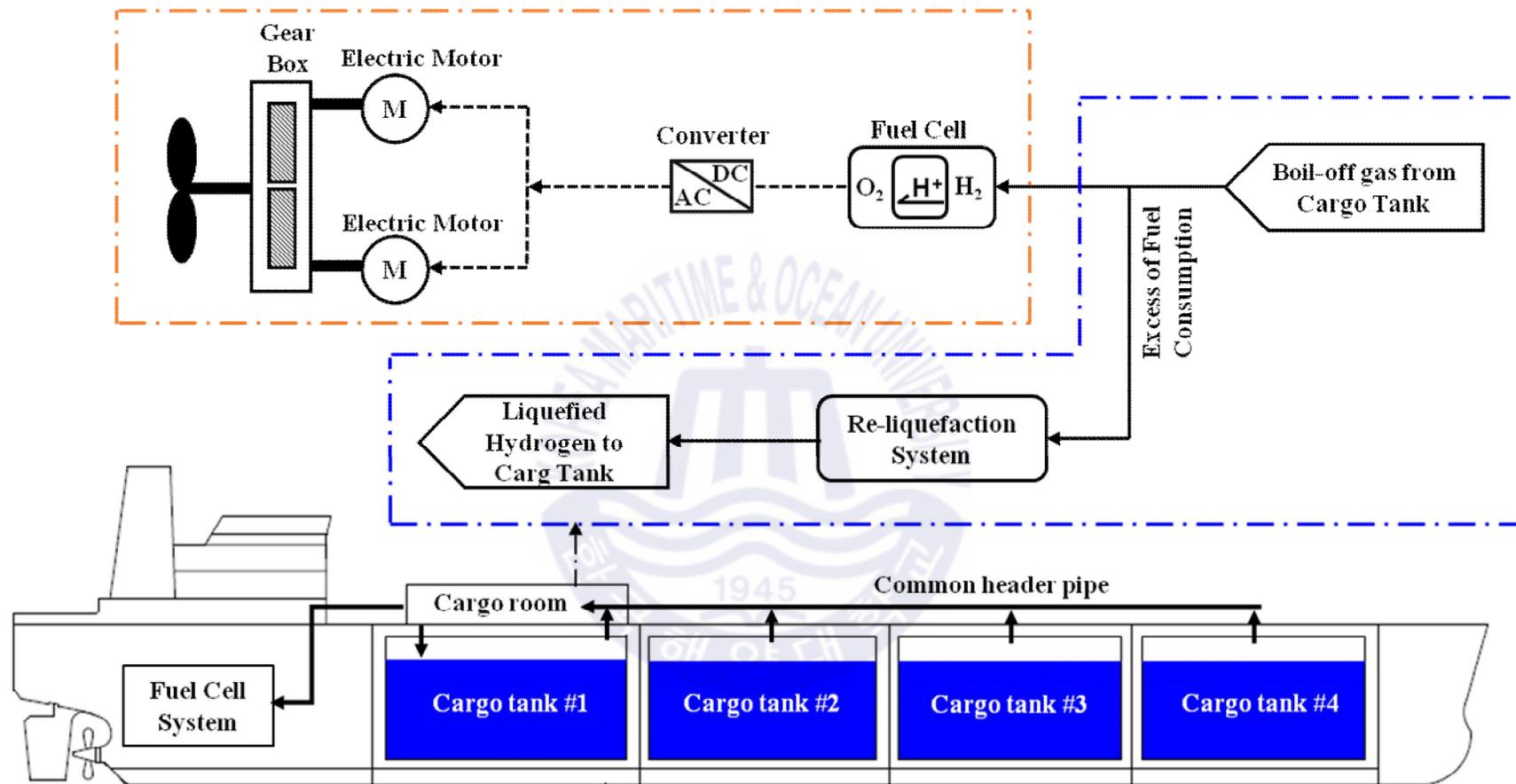


Fig. 8 Overall system configuration of the liquefied hydrogen carrier

3.2 증발가스 재액화 시스템 설계

Fig. 9는 본 연구에서 제안하는 수소 증발가스의 재액화 시스템이다. Fig. 10은 해당 시스템의 흐름을 간략하게 보여주고 있으며 시스템에 대한 상세한 설명은 아래와 같다.

본 연구에서 설계한 증발가스 재액화 시스템은 수소 압축 섹션과 헬륨 냉매 섹션으로 구성되어 있다. 선박 운항 중 액화수소 탱크내에서 발생 한 증발가스는 탱크의 압력을 상승시키게 되고, 상승한 압력이 탱크의 설정 압력보다 커지면 저장 탱크와 연결된 밸브가 열려 저온 저압 (-220 °C, 1 bar)의 상태로 증발가스가 배출 된다. 이 증발가스는 Fig. 11과 같이 Lee et al. (2009)이 제안한 증발가스 간의 열교환이 가능한 열교환기 HEX-1 으로 들어간다.

열교환기 HEX-1를 통과 한 증발가스는 압축기 Comp-1, Comp-2 및 Comp-3를 통해 1 bar에서 20 bar까지 압축되고, 해수를 사용하는 냉각기 CR-1에 의해 40 °C로 냉각된다.

압축된 증발가스 스트림 H6은 열교환기 HEX-2로 들어가 연료 가스 스트림 HF3에 의해 다시 냉각된다.

공급된 증발가스 스트림 H1의 냉열은 앞서 설명한 증발가스 간의 열교환기 HEX-1에서 압축 증발가스 스트림 H8과 열 교환을 한다.

압축 및 냉각 된 가스 스트림 H9는 연료 공급을 위한 스트림 HF1과 재액화를 위한 스트림 H10의 두 개의 스트림으로 나뉜다.

열교환기 HEX-3에서 스트림 H10을 냉각시키기 위해, 스트림 HF1이 팽창기 EXP-1에 의해 저온 저압으로 팽창된다.

팽창기 EXP-1 및 열교환기 HEX-3을 통과한 저온의 연료 스트림 HF3은 고압 증발가스 스트림 H6와 열 교환을 한다.

그런 다음 적절한 온도로 예열 된 연료 가스 스트림은 전력 생산을 위해 연료 전지 시스템에 공급된다.

한편 열교환기 HEX-3에서 배출된 증발가스 스트림 H11은 액체 상태로 열교환기 HEX-4로 유입되고, 헬륨 회복식 줄-브레이튼 사이클에 의해 냉각된다. 헬륨은 수소보다 임계 온도가 낮고, 열전달 능력이 우수하며 (Valenti, G., & Macchi, E., 2008) 또한 불활성 가스이기 때문에 냉매로 수소를 사용하는 시스템에 비해 누출로 인한 폭발 위험을 줄일 수 있는 (Yuksel, Y.E., Ozturk, M., & Dincer I., 2017) 장점에 의해 이 냉동 사이클에서는 헬륨을 냉매로 채택하였다.

헬륨 회복식 줄-브레이튼 사이클에서 냉매는 압축기 Comp-4 및 Comp-5에 의해 1 bar 에서 10 bar로 압축된다. 냉각기 CR-2 및 CR-3는 각 압축기에서 나온 고온의 스트림을 40 °C 까지 냉각한다.

압축된 헬륨 스트림 M5는 열교환기 HEX-5로 유입되어 스트림 M8에 의해 냉각된다.

이후, 냉각된 헬륨 스트림 M6은 팽창기 EXP-2에 의해 저온 저압이 되어 수소 스트림 H11을 냉각시킨다.

열교환기 HEX-4에서 배출된 스트림은 고압상태에서 탱크 화물 온도에 가깝게 냉각되고, 단상 습식 팽창기 (single phase wet expander) EXP-3을 통해 1 bar로 팽창된다. 높은 엔트로피 생성 및 비가역성으로 인해 줄-톰슨 팽창을 피해야 하는 반면, 고효율의 발전이 바람직하기 때문에 습식 팽창기가 선택되었으며 이러한 이유로 여러 연구에서 줄-톰슨 밸브 대신 습식 팽창기를 채택했다 (Yuksel, Y.E., Ozturk, M., & Dincer I., 2017; Valenti, G., & Macchi, E., 2008; Berstad, D., Decker, L., Quack, H., Harald, T., Walnum, H.T., Neksa, P., 2013).

마지막으로 팽창기 EXP-3의 토출 스트림은 분리기 V1로 들어간다. 액화수소 스트림은 카고 탱크로 복귀되고 분리된 수소 가스 스트림은 탱크에서 발생한 증발가스와 다시 합쳐진다.

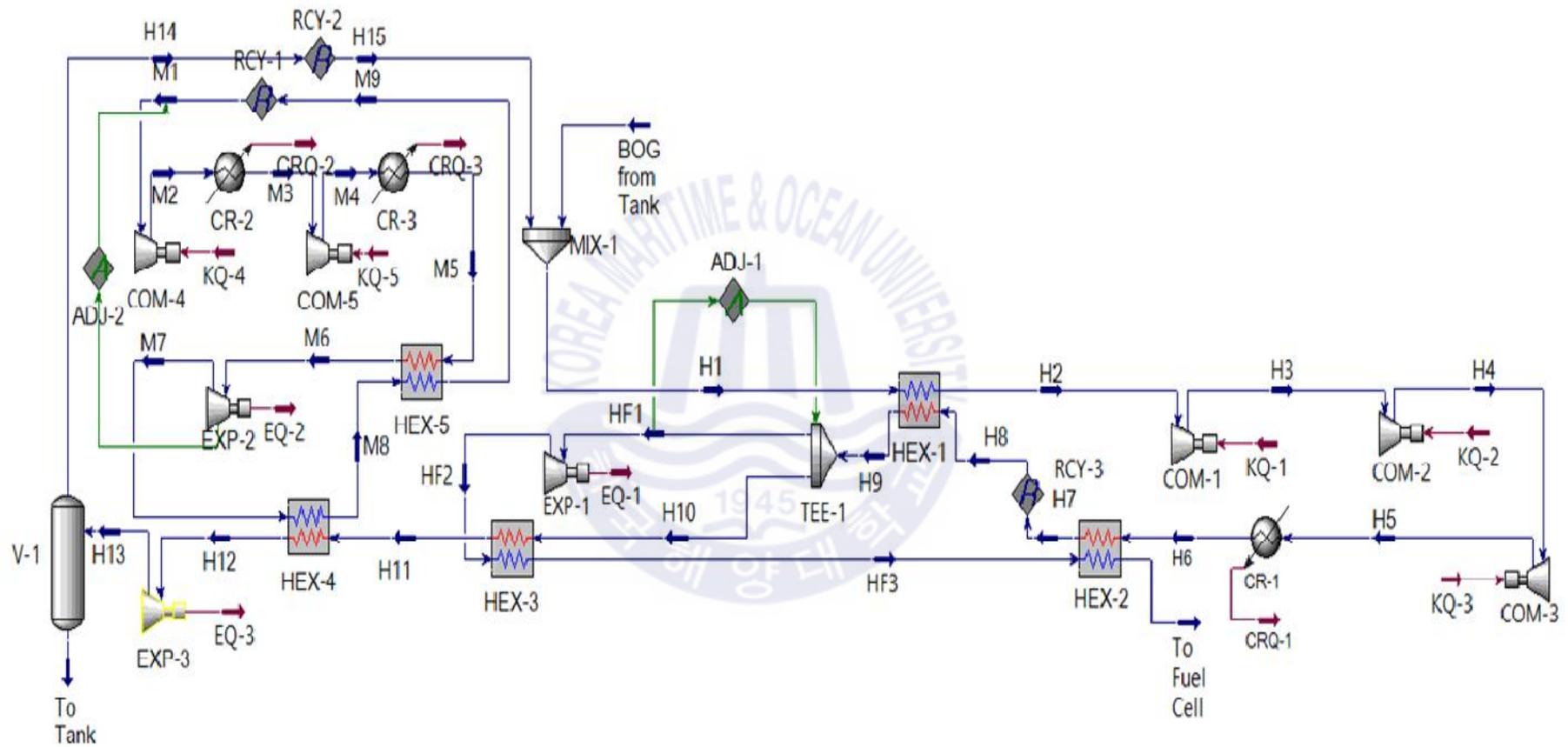


Fig. 9 Design of the re-liquefaction system for liquefied hydrogen carrier

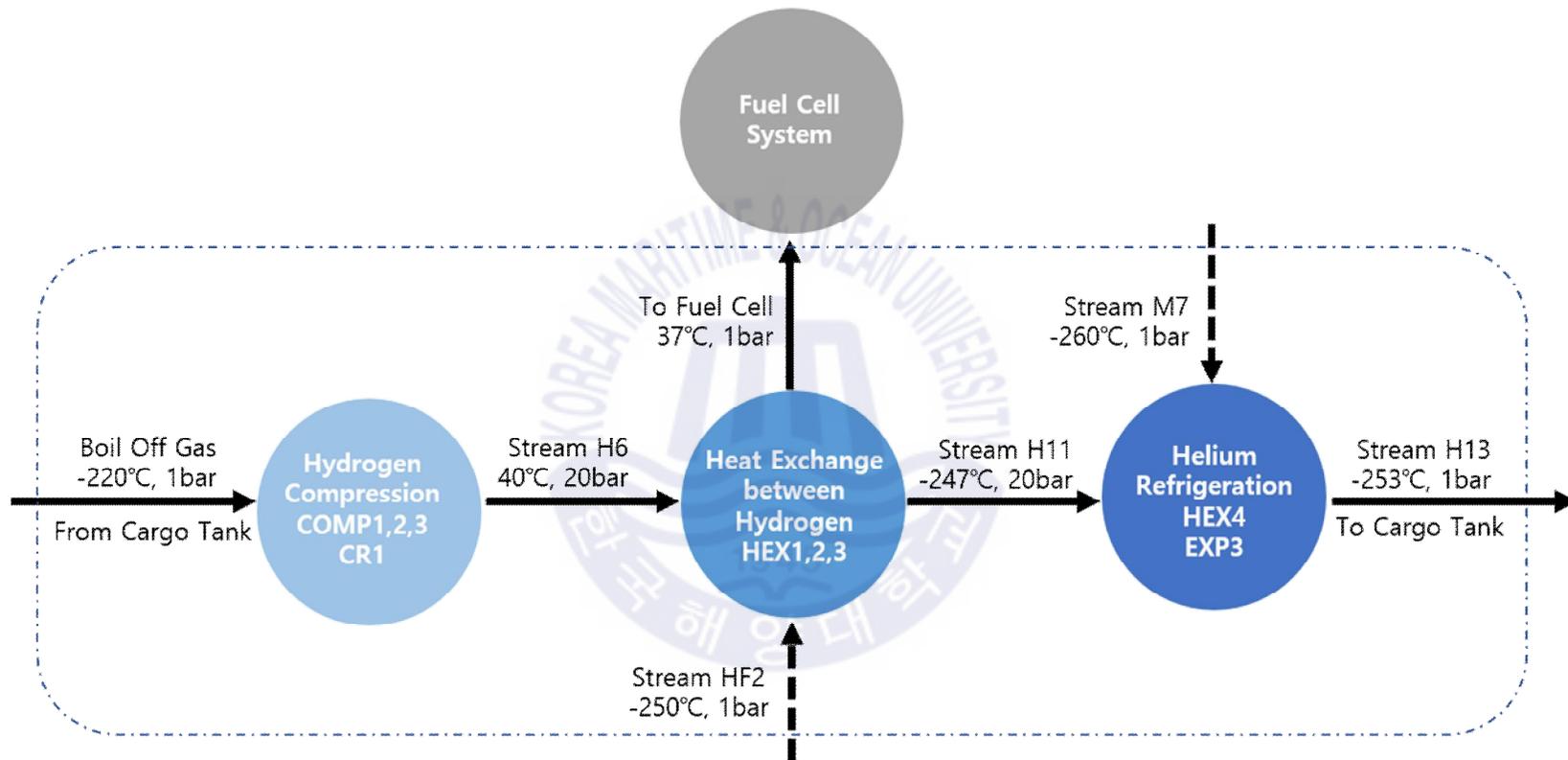


Fig. 10 Flowsheet of the re-liquefaction system

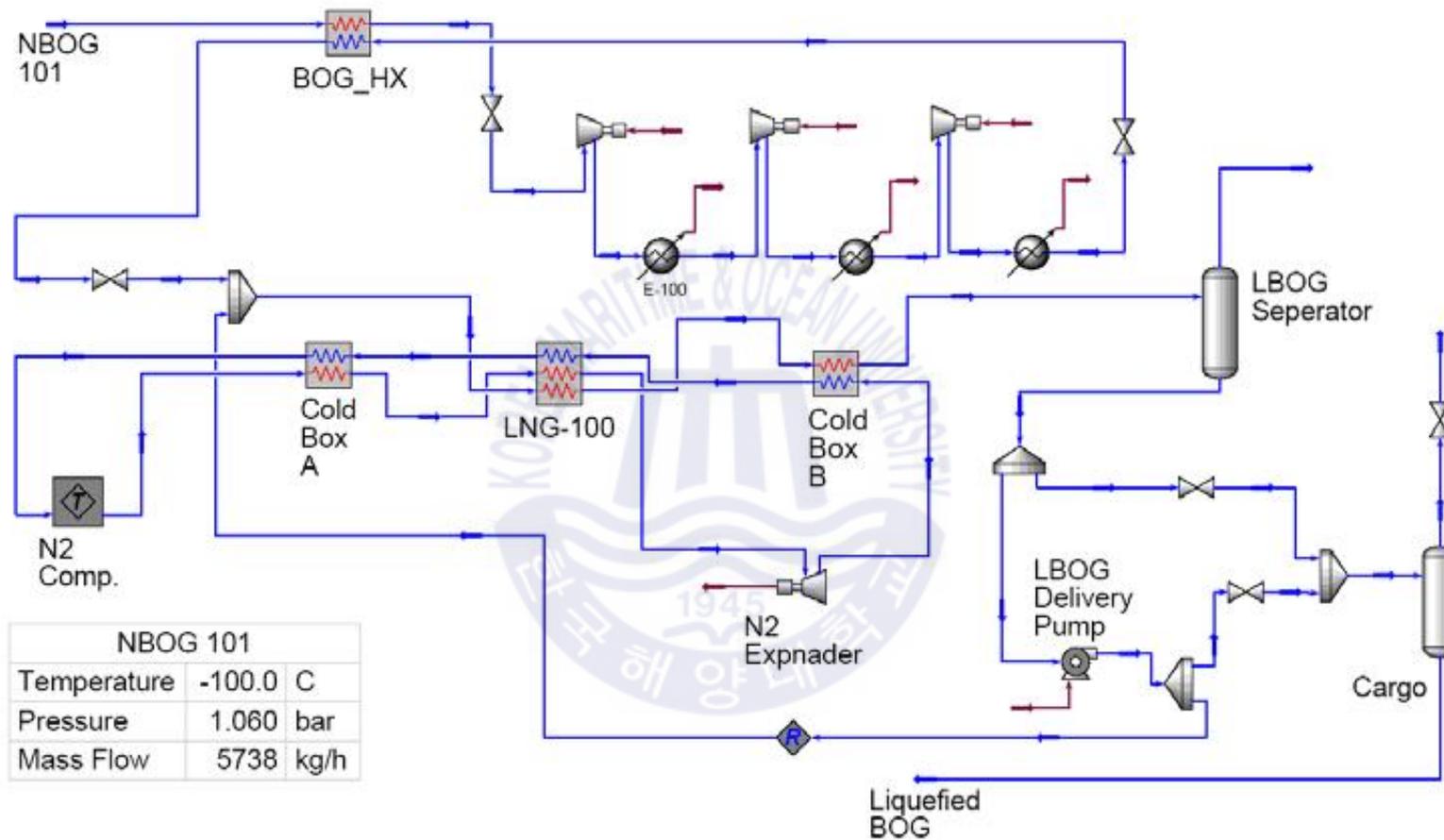


Fig. 11 HYSYS flowsheet for process simulation on BOG re-liquefaction system with BOG-BOG heat exchange

(Lee et al. 2009)

제 4 장 증발가스 재액화 시스템 분석 및 평가

4.1 시스템 시뮬레이션 방법 및 가정

본 연구에서 제안 한 증발가스 재액화 시스템의 시뮬레이션은 광범위한 데이터뱅크를 보유하고, 물리적 특성 계산이 가능한 ASPEN-HYSYS 소프트웨어에 의해 수행 되었다 (Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2018; Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2017).

Aspen 물리적 특성 시스템의 최신 버전에는 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 개발 한 REFPROP을 호출하는 기능이 있다 (Valenti, G., MacChi, E., & Brioschi, S., 2012). REFPROP는 현재 사용 가능한 가장 정확한 모델로 간주되는 순수 유체의 열역학적 특성에 대해 Helmholtz energy 에서 명시적인 상태 방정식모델을 구현한다.

본 연구에서, 오르소 및 파라 수소의 물리적 특성은 Aspen 물리적 특성 시스템의 REFPROP 특성 패키지에서 사용된다. 등압 열용량 및 엔탈피 변화의 정확성은 Leachman et al. (2009) 및 McCarty et al. (1972)에서 확인할 수 있다.

열역학적 시스템 분석은 다음과 같은 일반적인 가정을 기반으로 하여 수행되었다.

- 액화수소는 화물 탱크에 1 bar, $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 저장되고 동일한 압력에서 증발 가스가 생성된다.
- 증발가스의 총 질량 유량 (mass flow rate) 은 $1,400\text{ kg/h}$ 로 설정되며, 이는 총 용량 $160,000\text{ m}^3$ 액화수소 운반선에서 하루 0.3 %의 증발이 일어날 때의 증발 속도와 같다.
- 증발가스가 발생 하여 화물 탱크에서 재액화 시스템으로 이송 중 헤더 파이프를 통한 열 유입으로 인해 재액화 시스템으로 유입되는 증발가스의 온도는 $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 된다.

- 시스템의 열 손실, 모든 열교환기 및 파이프 구성 요소의 압력 강하는 무시된다.
- 냉각기의 CW (Cooling water)는 SW (Sea Water)를 사용하며 모든 스트림은 40 °C로 냉각된다.
- 압축기의 등 엔트로피 효율은 85 %로 가정한다.
- 팽창기의 등 엔트로피 효율은 85 %로 가정한다.
- 연료 전지의 효율은 65 %로 가정한다.
- 시스템의 기준 상태 온도와 압력은 각각 25 °C 및 1 bar이다.
- 증발가스는 para 98 %, ortho 2 %로 구성되며 자연적인 오르소-파라 전환 속도가 매우 느리기 때문에 재액화 공정 동안 그 전환은 발생하지 않는 것으로 가정한다 (Petitpas, G., Aceves, S.M., Matthews, M.J., & Smith, J.R., 2014).
- 다단 압축기의 압력비는 4 이하이며 최대 배출 온도는 160 °C 미만이다 (Essler, J., Haberstroh, C., & Quack H., 2012).
- 시스템은 정상 상태이며 시스템의 열 누출은 무시된다.

4.2 시스템 분석 방법

4.2.1 에너지 소모율

본 연구에서는 에너지 소모율의 분석을 통해 전체 시스템의 성능을 평가 하였다. 높은 에너지 소모율은 공정의 에너지 효율이 낮음을 나타낸다. 에너지 소모율은 에너지 소비를 연료로 사용 된 것을 제외한 재액화 수소의 질량으로 나눈 것으로 다음과 같이 정의 된다 (Vatani, A., Mehrpooya, M., & Palizdar, A., 2014).

$$SEC(kWh/kg_{LH_2}) = \frac{W_n}{\dot{m}_{Re-liquefied H_2}} \quad (1)$$

W_n = Net required power in the whole system

\dot{m} = Mass flow rate of the re-liquefied hydrogen

수소의 최소 액화 에너지가 3.91 kWh/kg인 반면, 메탄 및 질소의 에너지는 각각 0.31 kWh/kg 및 0.21 kWh/kg이기 때문에 수소 액화 시스템에 관한 연구에서 에너지 소모율을 줄이는 것은 가장 중요한 요소 중 하나이다 (IMO, 2016).

4.2.2 엑서지 분석

엑서지는 기준이 되는 환경과 상호 작용하면서 이 환경과 평형 상태에 도달할 때 스트림으로부터 얻을 수 있는 유용한 에너지의 최대량으로 정의 된다 (Tsatsaronis, G., 2007).

엑서지 분석은 본 연구에서 소개 된 시스템의 각 구성품에 대한 엑서지 파괴 및 엑서지 효율을 측정하기 위해 적용되었다. 천연 가스 및 수소 액화 공정의

평가를 위해 엑서지 분석을 적용하여 각 구성품의 엑서지 효율 및 엑서지 파괴량을 측정된 경우를 다른 몇 가지 연구사례를 통해 확인 할 수 있다 (Hammad, A., & Dincer, I., 2018; Choi, J., 2017; Tan, H., Zhao, Q., Sun, N., & Li, Y., 2016; Yuksel, Y.E., Ozturk, M., & Dincer I., 2017; Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2017; Sadaghiani, M.S., Mehrpooya, M., & Ansarinasab, H., 2017; Sadaghiani, M.S., & Mehrpooya, M., 2017).

각 구성품에 대한 엑서지 파괴 방정식은 엑서지 균형 방정식으로부터 도출될 수 있다. 정상 상태에서의 제어량을 고려하면, 엑서지 밸런스의 일반 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Gómez, J.R., Gómez, M.R., Bernal, J.L., & Insua, A.B., 2015; Thomas, R.J., Ghosh, P., & Chowdhury, K., 2011).

$$\begin{aligned} & \sum \dot{E}X_Q - \sum \dot{E}X_W + \sum \dot{E}X_{flow,I} - \sum \dot{E}X_{flow,O} - \dot{E}X_{des} \\ & = \sum \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - \dot{W} + \sum (\dot{m} \cdot e)_i - \sum (\dot{m} \cdot e)_o - \dot{E}X_{des} \end{aligned} \quad (2)$$

$\dot{E}X_Q$ = Rate of exergy transfer due to heat exchange
with the environment

$\dot{E}X_W$ = Rate of exergy transfer related to work

$\dot{E}X_{des}$ = Exergy destruction

$\dot{E}X_{flow}$ = Exergy transfer rate associated with the flow of the stream

여기서, $\dot{E}X_{flow}$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$\dot{E}X_{flow} = \dot{m} \cdot e = \dot{m} \cdot [h - h_0 - T_0(s - s_0)] \quad (3)$$

\dot{m} = Mass flow

e = Mass exergy

h = Mass enthalpy of the stream

s = Mass entropy of the stream

h_0 = Mass enthalpy of the reference environment

s_0 = Mass entropy of the reference environment

T_0 = Reference environmental temperature

여기서, 기준 환경 온도(T_0)와 압력은 각각 25 °C 및 1 bar 이며 이는 모든 엑서지 분석에 적용된다.

각 스트림의 엑서지 흐름은 시뮬레이션에서 얻은 열역학적 특성을 기반으로 계산되며 제안된 시스템의 값은 Table 9와 같다.

Table 9 Thermodynamic properties of each stream

Stream No.	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Mass Flow (kg/h)	Mass Enthalpy (kJ/kg)	Mass Entropy (kJ/kg-°C)	Exergy Flow (kW)
From Tank	-220.00	1.00	1,400.00	-3,129.59	-20.47	1,203.02
H1	-220.05	1.00	1,402.22	-3,130.15	-20.48	1,205.93
H2	-164.93	1.00	1,402.22	-2533.48	-12.82	548.11
H3	-89.93	4.00	1,402.22	-1,599.69	-12.03	820.38
H4	-21.38	10.00	1,402.22	-655.73	-11.45	1,121.40
H5	44.62	20.00	1,402.22	290.90	-11.00	1,437.40
H6	40.00	20.00	1,402.22	224.40	-11.21	1,435.98
H7	-161.86	20.00	1,402.22	-2,519.45	-25.05	1,974.73
H8	-161.93	20.00	1,408.00	-2,520.29	-25.06	1,983.43
H9	-211.85	20.00	1,408.00	-3,114.51	-32.16	2,579.46
H10	-211.85	20.00	287.22	-3,114.51	-32.16	526.18
H11	-246.94	20.00	287.22	-3,851.62	-50.73	909.03
H12	-252.00	20.00	287.22	-3,905.84	-53.02	959.11
H13	-252.83	1.00	287.22	-3,928.36	-52.82	952.66
H14	-252.83	1.00	2.22	-3,482.91	-30.91	3.60
H15	-252.83	1.00	2.22	-3,482.91	-30.91	3.60
To Tank	-252.83	1.00	285.00	-3,931.82	-52.99	949.05
HF1	-211.85	20.00	1,120.78	-3,114.51	-32.16	2,053.28
HF2	-249.94	1.00	1,120.78	-3,449.39	-29.36	1,688.96
HF3	-232.46	1.00	1,120.78	-3,260.49	-23.28	1,182.89
To Fuel Cell	37.00	1.00	1,120.78	172.34	1.02	-3.99
M1	37.00	1.00	293.43	62.64	0.23	-0.57
M2	307.42	4.00	293.43	1467.91	0.61	104.83
M3	40.00	4.00	293.43	79.21	-2.60	69.54
M4	203.11	10.00	293.43	928.17	-2.32	132.07
M5	40.00	10.00	293.43	81.18	-4.50	115.94
M6	-245.94	10.00	293.43	-1,409.72	-17.31	305.81
M7	-260.03	1.00	293.43	-1481.31	-16.25	274.18
M8	-249.94	1.00	293.43	-1428.25	-13.25	205.56
M9	37.00	1.00	293.43	62.65	0.23	-0.57

전체 시스템의 엑서지 효율은 다음과 같이 수소 증발가스 및 재액화 수소 간의 엑서지 차이와 시스템의 Net required power간의 비로 정의 된다 (Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2017).

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{EX}_{Product} - \dot{EX}_{Feed}}{W_n} \quad (4)$$

$$= \frac{(\dot{m})_{Re-liquefiedH_2} \cdot (e)_{Re-liquefiedH_2} - (\dot{m})_{Boil-off H_2} \cdot (e)_{Boil-off H_2}}{W_n}$$

η_{ex} = Exergy efficiency of the overall liquefaction system

$\dot{EX}_{Product}$ = Exergy flow of the reliquefied hydrogen

\dot{EX}_{Feed} = Exergy flow of boil-off hydrogen

$e_{Re-liquefied H_2}$ = Mass exergy of reliquefied hydrogen

$e_{Boil-off H_2}$ = Mass exergy of hydrogen boil-off gas

본 연구에서 제안한 시스템에서 수소 증발가스의 일부가 냉매 및 연료로서 사용된다. 따라서 재액화 될 수소 증발가스의 질량 유량만이 엑서지 효율 계산을 위해 고려되었다. 즉,

$$(\dot{m})_{Re-liquefiedH_2} = (\dot{m})_{Boil-off H_2} \quad (5)$$

식 (5)를 (4)에 대입하고 식 (1)과 (4)를 결합하면 다음과 같은 식이 도출된다.

$$SEC(kWh/kg_{LH_2}) = \frac{(e)_{Re-liquefiedH_2} - (e)_{Boil-offH_2}}{\eta_{ex}} \quad (6)$$

이 식은 1 bar, -220 °C의 수소 증발가스가 공급 되어, 1 bar, -253 °C로 액화 될 때의 엑서지 효율과 에너지 소모율 사이의 관계를 나타내고 또한 이론적 인 최소 에너지 소비를 계산하는 데 사용 된다.

각 구성품의 엑서지 파괴 및 효율에 대한 식은 Table 10과 같다. 전체 시스템의 엑서지 파괴는 시스템 내의 모든 구성 요소 엑서지 파괴의 합이다.

Table 10 Equation of exergy destruction and efficiency of the components

Components	Exergy destruction	Exergy efficiency
Compressors	$\dot{EX}_{des} = \sum(\dot{m} \cdot e)_i + \dot{W} - \sum(\dot{m} \cdot e)_o$	$\eta_{ex} = \frac{\sum(\dot{m} \cdot e)_i - \sum(\dot{m} \cdot e)_o}{\dot{W}}$
Expanders	$\dot{EX}_{des} = \sum(\dot{m} \cdot e)_i - \dot{W} - \sum(\dot{m} \cdot e)_o$	$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}}{\sum(\dot{m} \cdot e)_i - \sum(\dot{m} \cdot e)_o}$
Heat exchangers	$\dot{EX}_{des} = \sum(\dot{m} \cdot e)_i - \sum(\dot{m} \cdot e)_o$	$\eta_{ex} = \frac{\sum(\dot{m} \cdot e)_{i,c} - \sum(\dot{m} \cdot e)_{o,c}}{\sum(\dot{m} \cdot e)_{i,h} - \sum(\dot{m} \cdot e)_{o,h}}$
Coolers	$\dot{EX}_{des} = \sum(\dot{m} \cdot e)_i - \sum(\dot{m} \cdot e)_o$	$\eta_{ex} = \frac{\sum(\dot{m} \cdot e)_o}{\sum(\dot{m} \cdot e)_i}$
Separators	$\dot{EX}_{des} = \sum(\dot{m} \cdot e)_i - \sum(\dot{m} \cdot e)_o$	$\eta_{ex} = \frac{\sum(\dot{m} \cdot e)_o}{\sum(\dot{m} \cdot e)_i}$

4.3 시스템 분석 및 평가 결과

4.3.1 엑서지 및 에너지 소모율 분석

본 연구에서 제안한 재액화 시스템은 엑서지 효율 및 에너지 소모율을 통해 평가 되었다.

Table 11은 재액화 비율의 증가에 따른 엑서지 효율의 변화 및 에너지 소모율의 변화를 나타낸다. 결과는 화물 탱크에서 생성 된 증발가스의 20 %가 재액화 될 때, 엑서지 효율이 최대값인 60.1 %로 나타나고 에너지 소모율은 4.1 kWh/kgLH₂의 최저값에 도달함을 보여준다. 이러한 엑서지 효율 및 에너지 소모율의 변화는 선박 추진에 사용되는 연료량이 증가하면, 즉 제안 된 시스템에서의 냉매의 역할을 하는 증발가스의 양이 증가하게 되고 이에 따라 시스템 효율이 높아지는 것이라는 결론을 얻을 수 있다.

Table 11 Exergy efficiency and specific energy consumption

Re-liquefaction ratio (%)	Exergy efficiency (%)	SEC (kWh/kg)
20	60.1	4.112
30	58.7	4.207
40	52.3	4.728
50	44.2	5.593
60	39.4	6.267
70	36.6	6.751

시스템의 각 구성품의 엑서지 효율 및 엑서지 파괴는 Table 12 및 Fig 12 와 같다.

Table 12 Exergy efficiency and destruction of each component

Components	Exergy destruction (kW)	Exergy efficiency (%)
Comp-1	91.44	75
Comp-2	66.65	82
Comp-3	52.72	86
Comp-4	9.15	92
Comp-5	6.67	90
EXP-1	260.06	29
EXP-2	25.79	18
EXP-3	4.65	28
HEX-1	61.79	98
HEX-2	648.14	75
HEX-3	123.22	94
HEX-4	18.55	98
HEX-5	16.26	95
V-1	0.00	100
CR-1	1.42	100
CR-2	35.29	66
CR-3	16.13	88
Total	1437.92	60

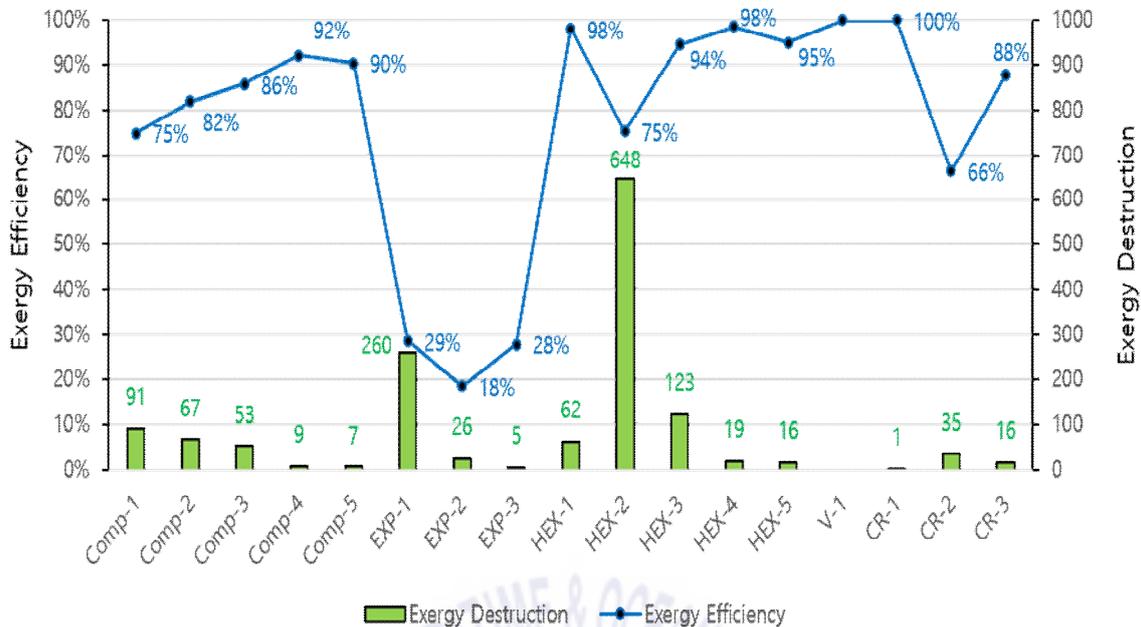


Fig. 12 Exergy efficiency and destruction of each component

결과는 팽창기 EXP-2에서 엑서지 효율이 18 %로 가장 낮음을 확인 할 수 있다. 팽창기 EXP-3 및 팽창기 EXP-1은 각각 두 번째, 세 번째로 효율이 낮은 구성품임을 알 수 있다. 특히, 작동 온도가 낮을수록 팽창기의 엑서지 효율이 낮음을 확인 할 수 있으며, 이는 낮은 온도에서의 엔트로피 생성이 더 높기 때문이다 (Sadaghiani, M.S., Mehrpooya, M., & Ansarinasab, H., 2017; Sadaghiani, M.S., & Mehrpooya, M., 2017).

압축기에서도 이러한 작동온도와 효율의 관계가 설명된다. 수소 압축기 Comp-1에 비해 높은 작동온도를 가지는 압축기 Comp-3의 경우 효율이 86%로 압축기 Comp-1에 비해 11 % 효율이 높음을 확인 할 수 있다.

열교환기 HEX-2와 냉각기 CR-2를 제외한 나머지 열교환기 및 냉각기는 80 % 이상의 엑서지 효율을 보였다. 열교환기 HEX-2와 냉각기 CR-2의 효율이 다른 열교환기 및 냉각기 보다 낮은 것은 스트림 사이의 큰 온도 차이 때문이다. 이는 엑서지 파괴의 결과에서도 나타난다. 따라서 이러한 스트림간의 온도 차이를 줄이면 전체 시스템 엑서지 파괴를 효과적으로 줄이고 시스템 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

또한, 수소 팽창기 EXP-1의 엑서지 효율이 수소 팽창기 EXP-3의 엑서지 효율보다 근소하게 높은 가운데, 엑서지 파괴 또한 높은 것으로 나타났다. 이는 구성 요소 성능을 보다 합리적인 방식으로 평가하기 위해 에너지 효율과 에너지 파괴를 동시에 고려해야한다는 것을 의미 한다 (Vatani, A., Mehrpooya, M., & Palizdar, A., 2014; Palizdar, A., Ramezani, T., Nargessi, Z., AmirAfshar, S., Abbasi, M., & Vatani, A., 2017).

결론적으로 엑서지 파괴 값이 크고 엑서지 효율이 낮은 구성품은 성능을 향상 시킬 수 있는 여지가 높다는 것을 알 수 있다.



4.3.2 파라메타 분석

4.3.2.1 수소 팽창기 입구온도 변화

수소 팽창기의 입구 온도가 공정 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 (Valenti, G., & Macchi, E., 2008; Walnum, H.T., Berstad, D., Drescher, M., Neksa, P., Quack, H., & Haberstroh, C., 2012) 수소 팽창기의 입구 온도 변화에 따른 재액화 시스템의 엑서지 효율 및 에너지 소모율을 분석하였다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 수소 팽창기의 입구 온도를 $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-246\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 상승 시켰을 때 $-248\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 엑서지 효율이 최대인 63.3 %를 보여준다.

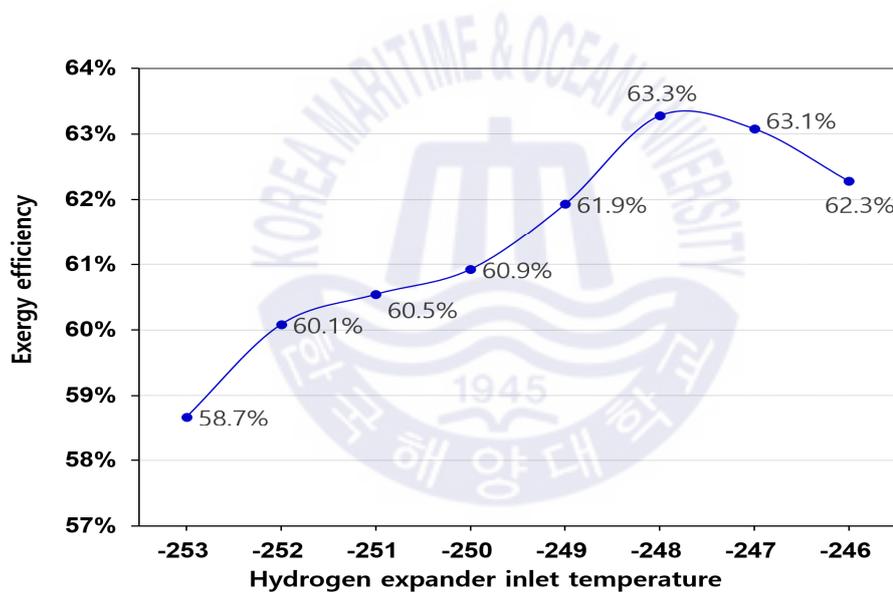


Fig. 13 Exergy Efficiency of varying Expander inlet temperature

에너지 소모율의 경우 Fig. 14에서 확인되는 바와 같이 엑서지 효율과는 반대로 $-248\text{ }^{\circ}\text{C}$ 조건에서 최소값인 3.90 kWh/kgLH_2 로 나타났다.

여기서 주목 할 부분은 팽창기 입구 온도를 상승 시켰을 때 효율이 상승하고 에너지 소모율은 감소하는 경향을 나타내다가 $-248\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 효율, 최저 에너지 소모율을 보인 후 효율은 감소하고 에너지 소모율이 증가하는 현상을 확인 할 수 있다.

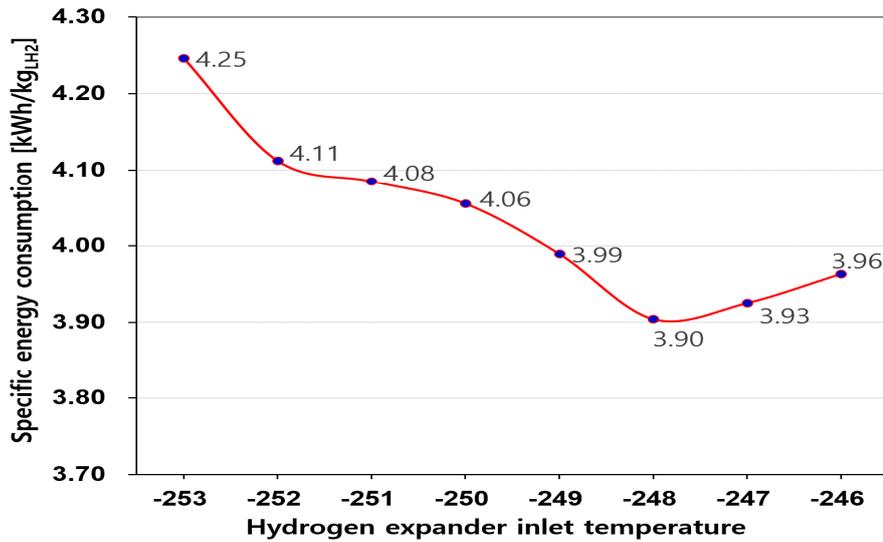


Fig. 14 SEC of varying Expander inlet temperature

팽창기 입구 온도를 점점 상승 시켰을 때 일정 온도 이상에서 부터 엑서지 효율은 증가에서 감소로, 에너지 소모율은 감소에서 증가로 바뀌는 이러한 현상은 증발가스가 비교적 따뜻한 온도에서 팽창 될 때, 유체의 일부가 증기로 다시 변환 되어 공급 증발가스 스트림과 합쳐져 수소 팽창기의 일을 증가 시킨다는 사실에 의해 설명 될 수 있다. 이러한 결과를 토대로 재액화 시스템의 설계 시 최대 효율을 얻기 위해 최적의 공급 증발가스 온도를 선정 하는 것이 중요함을 알 수 있다.

4.3.2.2 수소 압축압력 변화

수소 압축 섹션을 거친 증발가스는 증발가스 간의 열교환을 위한 냉매 역할을 하여 재액화 시스템의 성능에 큰 영향을 주므로 압축압력의 변화에 따른 수소 재액화 시스템의 엑서지 효율 및 에너지 소모율에 대해 확인 해 보았다.

Fig. 15에서 보는 바와 같이, 수소 압축압력이 20 bar에서 60 bar로 증가함에 따라 엑서지 효율은 약 60.1 %에서 38.9 %로 21.2 % 감소함을 보여 주었다.

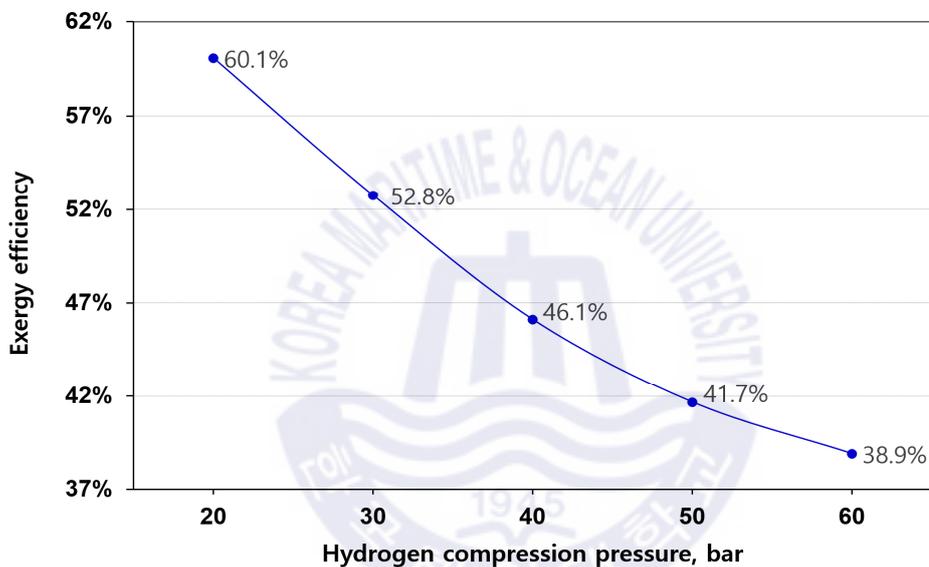


Fig. 15 Exergy Efficiency of varying Hydrogen compression loop pressure

에너지 소모율의 경우 Fig. 16에서 확인 할 수 있는 바와 같이 수소 압축압력이 20 bar에서 60 bar까지 증가함에 따라 20 bar에서 에너지 소모율 4.11 kWh/kgLH₂을 나타내다 60 bar에서 에너지소모율이 6.36 kWh/kgLH₂를 나타내었다. 이는 최초 대비 약 54 % 상승한 것으로, 압축압력의 변화가 시스템의 성능에 큰 영향을 준다는 사실을 확인 할 수 있었다.

이러한 결과를 분석하기 위해 압축압력의 증가에 따른 각 구성품의 엑서지 파괴에 대해 확인 해 보았다.

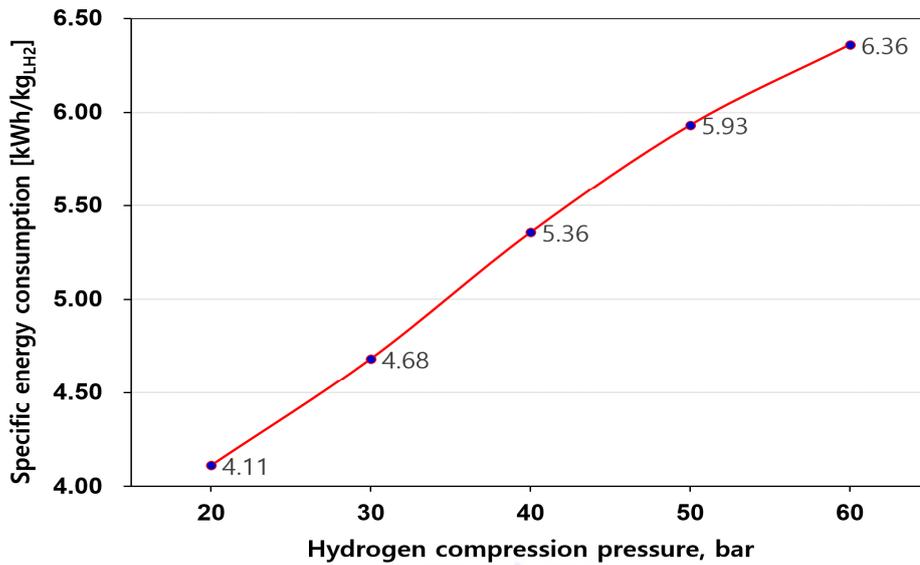


Fig. 16 SEC of varying Hydrogen compression loop pressure

Fig. 17은 수소 압축압력 증가에 따른 압축기, 팽창기, 열교환기, 냉각기 등 각 구성품의 엑서지 파괴 결과를 보여 준다.

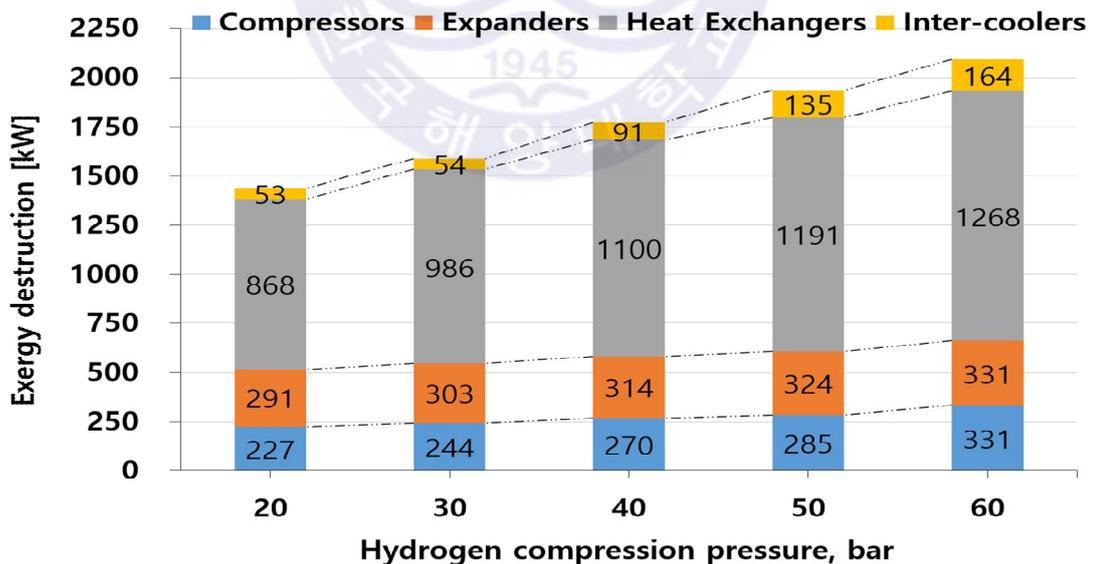


Fig. 17 Exergy destruction for components of varying Hydrogen compression loop pressure

여기서 확인 할 수 있는 바와 같이 냉각기, 열교환기, 팽창기, 압축기 등 모든 구성품은 수소의 압축압력을 증가 시킬수록 엑서지 파괴가 증가하며 이는 수소 압축기의 압축압력 증가에 따른 압축기의 전체소비전력이 상승 하고 엑서지 유량이 증가하게 되어 결국 각 구성품의 엑서지 파괴가 증가하는 것임을 알 수 있다.

이러한 결과를 통해 증발가스 재액화 시스템의 설계 및 운용 시 최적의 수소 압축압력의 선정 및 관리가 필요함을 알 수 있었고, 더불어 엑서지 파괴량이 큰 열교환기가 우선적으로 성능 개선이 요구되는 주요한 구성품임을 확인 할 수 있다.



4.3.2.3 증발가스 공급온도 변화

증발가스는 각 화물탱크에서 발생하여 재액화 시스템으로 이송되는 동안 헤더 파이프 등을 통한 외부 열 유입에 의해 가열된다. 따라서 공급되는 수소 증발가스의 온도변화에 대한 시스템의 엑서지 효율 및 에너지 소모율의 변화를 각 재액화 비율별로 확인하였다.

Fig. 18에서 볼 수 있듯이, 공급온도를 $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 증가시키면 시스템의 엑서지 효율이 60.1 %에서 39.5 %로 낮아진다.

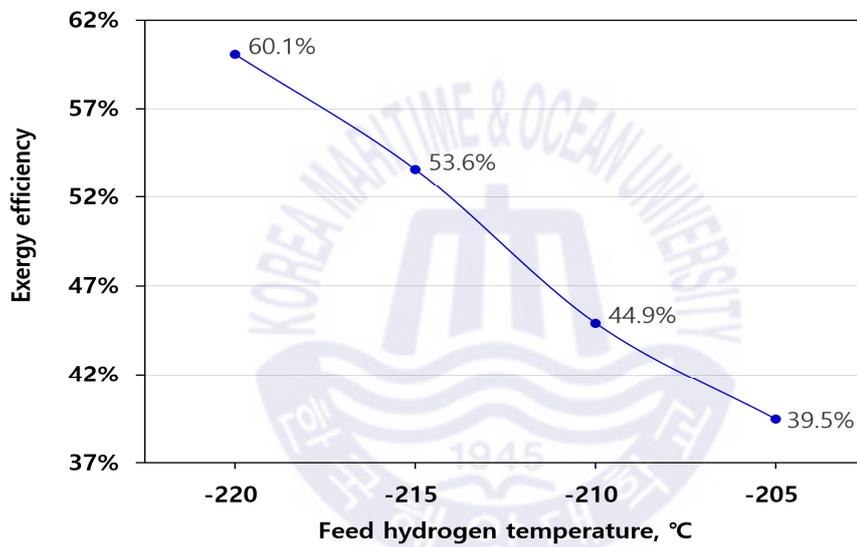


Fig. 18 Exergy Efficiency of varying BOG feed temperature

Fig. 19는 에너지 소모율의 변화를 보여준다. 증발가스 공급온도를 $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 증가시키면 에너지 소모율은 $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 조건의 4.11 kWh/kgLH_2 에서 공급온도 $-205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 58 % 증가한 6.50 kWh/kgLH_2 로 나타났다.

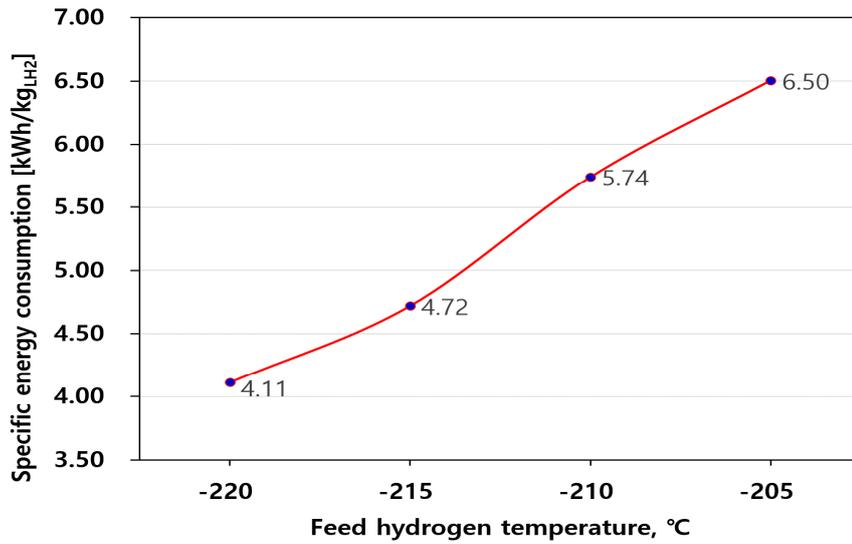


Fig. 19 SEC of varying BOG feed temperature

이러한 결과를 통해 본 연구에서 제안하는 재액화 시스템의 중요한 구성품인 화물탱크에서 공급된 증발가스와 압축기에서 배출된 증발가스가 만나는 열교환기 HEX-1이 전체 시스템 효율에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 결론적으로, 전체 시스템 성능을 향상시키기 위해서는 각 구성 요소의 성능을 향상시키는 일 뿐만 아니라 열교환기 HEX-1에서의 효율적인 열 교환이 가능하도록, 증발가스의 냉열이 유지 될 수 있는 단열 시스템을 적용하여 헤더파이프를 통한 열 유입을 최소화하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

제 5 장 결론 및 고찰

본 연구에서는 160,000 m³ 액화수소 운반선의 증발가스 재액화 시스템을 제안하였다.

해당 선박은 액화수소의 증발가스를 이용하여 연료 전지를 통해 생산된 전력을 선박의 추진에 사용하였고, 이러한 추진 시스템은 적은 투자비용 및 연료비용으로 미래의 유망한 에너지원인 수소를 운송할 수 있는 친환경적인 방법이 될 것으로 생각 된다.

본 연구에서 제안 한 증발가스 재액화 시스템은 수소 압축 섹션 및 헬륨 냉매 섹션으로 이루어져 있다. 이 시스템의 주요 특징은 화물 탱크로 부터 공급된 증발가스의 냉열 에너지를 마지막 증발가스 압축기로 부터 배출된 스트림을 냉각시키는 데 사용한 점이다. 이러한 수소 증발가스의 냉열을 사용함으로써 헬륨 냉매 섹션에서의 일의 부담을 줄여 전체 재액화 시스템의 효율을 상승시킬 수 있다.

본 연구에서는 수소 증발가스를 추진 시스템에 사용하고 추진에 사용된 증발가스를 제외한 나머지 부분에 대해 그 비율을 20 % 에서 70 % 로 조정하며 에너지 소모율과 엑서지의 분석을 통해 시스템을 평가 하였다. 그 결과 증발가스 중 20 %를 재액화 시 에너지 소모율이 4.11 kWh/kgLH₂로 가장 낮았고 엑서지 효율은 60.1 %로 가장 높음을 확인 할 수 있었다.

시스템에 적용된 각 구성품의 엑서지 분석에 따라 가장 큰 엑서지 파괴는 열교환기 HEX-2, 팽창기 EXP-1 및 열교환기 HEX-3 등의 순으로 나타났으며, 아울러 엑서지 효율의 관점에서 최저 효율을 보인 구성품은 팽창기 EXP-2, EXP-3 및 EXP-1 등의 순으로 확인 되었다. 이러한 결과를 통해, 엑서지 파괴 및 엑서지 효율 사이의 상관관계에서 확인 된 것과 같이 전체 시스템의 성능을 향상시키기 위해서는 각 구성품의 선정 시 엑서지 파괴 및 효율 두 가지 모두를 고려해야 됨을 알 수 있었으며, 본 시스템에서는 HEX-1을 제외한 모든 열교환기 및 팽창기가 성능 향상을 위한 개선의 우선순위가 높은 구성품임을 확

인 할 수 있었다.

아울러 본 연구에서 수행된 파라메타 연구를 통해 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 수소 팽창기 입구온도의 변화에 따른 파라메타 연구에서 입구온도를 상승시켰을 때 효율상승과 에너지 소모율 감소의 경향을 보이다 특정 온도 이상에서 부터 효율이 감소하고 에너지 소모율이 증가하는 현상을 확인할 수 있었으며 이를 통해 최적의 팽창기 입구 온도에 대한 관리가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

- 수소 압축압력이 20 bar에서 60 bar로 증가함에 따른 파라메타 연구에서 액서지 효율은 약 60 %에서 39 %로 감소하고, 에너지 소모율은 4.11 kWh/kgLH₂에서 6.36 kWh/kgLH₂로 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 압축압력 증가에 따른 각 구성품의 액서지 파괴의 증가에 의한 것임을 알 수 있었고 특히 열교환기의 액서지 파괴가 크다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 증발가스 재액화 시스템의 설계 및 운용 시 최적의 수소 압축압력의 선정 및 관리가 필요하며, 더불어 액서지 파괴의 증가폭이 큰 열교환기가 우선적으로 성능 개선이 요구되는 주요한 구성품임을 확인 할 수 있었다.

- 수소 증발가스의 공급온도변화에 대한 시스템의 액서지 효율 및 에너지 소모율 확인 결과 공급 온도를 -220 °C에서 -205 °C로 증가시키면 시스템의 액서지 효율은 약 60.1 %에서 48 %로 낮아짐을 확인하였다. 에너지 소모율의 경우에는 4.11 kWh/kgLH₂에서 약 58 % 증가한 6.50 kWh/kgLH₂로 나타났다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 제안하는 재액화 시스템의 중요한 구성품인 증발가스 간의 열교환기 HEX-1에서의 열교환이 전체 시스템 효율에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 결론적으로, 전체 시스템 성능을 향상시키기 위해서는 각 구성 요소의 성능을 향상시키는 일 뿐만 아니라 열교환기 HEX-1에서의 효율적인 열 교환이 가능 하도록, 증발가스의 냉열이 유지 될 수 있는 단열 시스템을 적용하여 헤더파이프를 통한 열 유입을 최소화하는 것이 중요 하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 육·해상을 불문하고 미래의 유망한 에너지 자원인 수소의 선박 운송과 관련하여 증발가스의 일부를 선박의 추진에 사용하고 나머지 증발가스를 부분 재액화 하는 시스템을 제안하였다. 수소의 증발가스를 이용한 이러한 추진시스템은 화석 연료의 사용으로 인해 발생 하는 온실가스 관련환경 규제를 만족시킬 수 있는 대안이 될 수 있을 것으로 판단되며, 본 연구의 수소 증발가스 부분 재액화 시스템에 대한 평가 결과와 각 파라메타에 대한 연구 결과는 향후 액화수소 운반선의 개발을 위한 참고 자료로 활용 될 수 있을 것으로 기대 된다.



참고문헌

Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2017. A novel hydrogen liquefaction process configuration with combined mixed refrigerant systems. *Int J Hydrogen Energy* 42, pp. 15564-15585.

Asadnia, M., & Mehrpooya, M., 2018. Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: a review. *Int J Applied Energy*, 212, pp. 57-83.

ABE, A., 1998. Studies of the large-scale sea transportation of liquid hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 23, pp. 115-121.

Ahn, J., You, H., Ryu, J., & Chang, D., 2017. Strategy for selecting an optimal propulsion system of a liquefied hydrogen tanker. *Int J Hydrogen Energy*, 42, pp. 5366-5380.

American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA), 2004. *Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems*, Reston: AIAA.

Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy*, 33, pp. 4013-4029.

Ball, M., & Wietschel, M., 2009. The future of hydrogen-opportunities and challenges. *Int J Hydrogen Energy*, 34, pp. 615-627.

Choi, D.K., Kang, J.K., Moon, Y., Jung, J., Kwon, O., & Kim, N.S., 2014. Hybrid FGS system with partial Re-liquefaction unit for MEGI propelled LNG carrier. In: *Gastech conf.*

Choi, J., 2017. Development of partial liquefaction system for liquefied natural gas carrier application using exergy analysis. *Int J Naval Architecture and Ocean Engineering*, 10, pp. 609-616.

Demir, M.E., & Dincer, I., 2018. Cost assessment and evaluation of various hydrogen delivery scenarios. *Int J Hydrogen Energy*, 43, pp. 10420-10430.

Demirbas, A., 2017. Future hydrogen economy and policy. *Energy Sources B Energy Econ Plan Policy*, 12, pp. 172-181.

European Maritime Safety Agency (EMSA), 2017. *Study on the use of Fuel Cells in Shipping*, Hamburg: DNV GL-Maritime

Fernández, I.A., Gómez, M.R., Gómez, J.R., & López-González, L.M., 2017. H₂ production by the steam reforming of excess boil off gas on LNG vessels. *Energy Conversion and Management*, 134, pp. 301-313.

Fernández, I.A., Gómez, M.R., Gómez, J.R., & Insua, Á.B., 2017. Review of propulsion systems on LNG carriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, pp. 1395-1411.

Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU), 2012. *Report on technology overview and barriers to energy-and cost-efficient large scale hydrogen liquefaction*: FCH JU.

Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU), 2013. *Report on modelling of large-scale high-efficiency IDEALHY hydrogen liquefier concept*: FCH JU.

Gómez, J.R., Gómez, M.R., Bernal, J.L., & Insua, Á.B., 2015. Analysis and efficiency enhancement of a boil-off gas reliquefaction system with cascade cycle on board LNG carriers. *Energy Conversion and Management*, 94, pp. 261-274.

Hammad, A., & Dincer, I., 2018. Analysis and assessment of an advanced hydrogen liquefaction system. *Int J Hydrogen Energy*, 43, pp. 1139-1151.

International Maritime Organization (IMO), 2016. *Interim recommendations for carriage of liquefied hydrogen in bulk. Resolution MSC. 420(97)*, IMO

International Standardization Organization (ISO), 2004. *Basic considerations for the safety of hydrogen systems. Reference number ISO TR 15916*, Geneva: ISO.

Krasae-in, S., Stang, & J.H., Neksa, P., 2010. Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009. *Int J Hydrogen Energy*, 35, pp. 4524-4533.

Leachman, J.W., Jacobsen, R.T., Penoncello, S.G., Lemmon, E.W., 2009. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *J Phys Chem Ref Data*, 38, pp. 721-748.

Lee, Y.P., Shin, Y.H., Lee, S.H., & Kim, K.H., 2009. Boil-off gas reliquefaction system for LNG carriers with BOG-BOG heat exchange. *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, 46, pp. 444-451.

Lowesmith, B.J., Hankinson, G. & Chynoweth, S., 2014. Safety issues of the liquefaction, storage and transportation of liquid hydrogen: An analysis of incidents and HAZIDS. *Int J Hydrogen Energy*, 39, pp. 20516–20521.

Ministerial Council on Renewable Energy, 2017. *Basic Hydrogen Strategy*, Japan.

National Renewable Energy Laboratory (NREL) of the U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2013. *Updated Cost, Well-to-Wheels Energy Use, and Emissions for the Current Technology Status of Ten Hydrogen Production, Delivery, and Distribution Scenarios*, Denver: NREL.

Palizdar, A., Ramezani, T., Nargessi, Z., AmirAfshar, S., Abbasi, M., & Vatani, A., 2017. Thermodynamic evaluation of three mini-scale nitrogen single expansion processes for liquefaction of natural gas using advanced exergy analysis. *Energy Conversion and Management*, 150, pp. 637–650.

Peschka, W., 2012. *Liquid hydrogen: fuel of the future*. Springer-Verlag Wien: New York.

Petitpas, G., Aceves, S.M., Matthews, M.J., & Smith, J.R., 2014. Para-H₂ to ortho-H₂ conversion in a full-scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar. *Int J Hydrogen Energy*, 39, pp. 6533–6547.

Romero, J., Orosa, J.A., & Oliveira, A.C., 2012. Research on the Brayton cycle design conditions for reliquefaction cooling of LNG boil off. *J Mar Sci Technol* 17, pp. 532–541.

Sadaghiani, M.S., Mehrpooya, M., & Ansarinasab, H., 2017. Process development and exergy cost sensitivity analysis of a novel hydrogen liquefaction process. *Int J Hydrogen Energy*, 42, pp. 29797–29819.

Sadaghiani, M.S., & Mehrpooya, M., 2017. Introducing and energy analysis of a novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration. *Int J Hydrogen Energy*, 42, pp. 6033–6050.

Sharifzadeh, S., Verstraete, D., & Hendrick, P., 2015. Cryogenic hydrogen fuel tanks for large hypersonic cruise vehicles. *Int J Hydrogen Energy*, 40, pp. 12798–12810.

Sharma, S., & Ghoshal SK., 2015. Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,

43, pp. 1151-1158.

Takaoka, Y., Kagaya, H., Saeed, A., & Nishimura, M., 2017. Introduction to a liquefied hydrogen carrier for a pilot hydrogen energy supply chain (HESC) project in Japan. p. 10.

Tan, H., Shan, S., Nie, Y., & Zhao, Q., 2018. A new boil-off gas re-liquefaction system for LNG carriers based on dual mixed refrigerant cycle. *Cryogenics*, 92, pp. 84-92.

Tan, H., Zhao, Q., Sun, N., & Li, Y., 2016. Enhancement of energy performance in a boil-off gas re-liquefaction system of LNG carriers using ejectors. *Energy Conversion and Management*, 126, pp. 875-888.

Thomas, R.J., Ghosh, P., & Chowdhury, K., 2011. Exergy analysis of helium liquefaction systems based on modified Claude cycle with two-expanders. *Cryogenics*, 51, pp. 287-294.

Tsatsaronis, G., 2007. Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. *Energy*, 32, pp. 249-253.

United States of America Department of Commerce, 1972. *Thermophysical properties of parahydrogen from the freezing liquid line to 5,000 R for pressures to 10,000 Psia*, Boulder: NBS

Vatani, A., Mehrpooya, M., & Palizdar, A., 2014. Energy and exergy analyses of five conventional liquefied natural gas processes. *Int J Energy Research*, 38, pp. 1843-1863.

Valenti, G., MacChi, E., & Brioschi, S., 2012. The influence of the thermodynamic model of equilibrium-hydrogen on the simulation of its liquefaction. *Int J Hydrogen Energy*, 37, pp. 10779-10788.

Valenti, G., & Macchi, E., 2008. Proposal of an innovative, high-efficiency, large-scale hydrogen liquefier. *Int J Hydrogen Energy*, 33, pp. 3116-3121.

Verfondern, K., 2008. *Safety considerations on liquid hydrogen*, vol. 10. Forschungszentrum Jülich GmbH: Jülich.

Walnum, H.T., Berstad, D., Drescher, M., Neksa, P., Quack, H., & Haberstroh, C., 2012. Principles for the liquefaction of hydrogen with emphasis on precooling processes. In: *12th cryog 2012 IIR conference*.

Yuksel, Y.E., Ozturk, M., & Dincer, I., 2017. Analysis and assessment of a novel hydrogen liquefaction process. *Int J Hydrogen Energy*, 42, pp. 11429-11438.

