

공학석사 학위논문

GM 초저온 냉동기를 이용한 수소액화  
특성에 관한 연구

A study on the Hydrogen Liquefaction Characteristics  
Using the GM(Gifford-McMahon) Cryocooler

指 導 教 授           尹 相 國

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出합니다

2006年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

冷 凍 空 調 工 學 科

姜 正 勳

A study on the Hydrogen Liquefaction Characteristics  
Using the GM(Gifford-McMahon) Cryocooler

*Jung-Hoon Kang*

*Department of Refrigeration and Air-Conditioning  
Engineering  
Graduate School, Korea Maritime University*

**Abstract**

Hydrogen is known as the most clean energy resource. Hydrogen storage is issued to be one of the important factors for the implementation of a hydrogen economy. The three options that exist for storing hydrogen are solid, liquid, or gaseous state. Every mode of storage has its advantages and disadvantages in terms of cost, stability, convenience of usage, and energy density. Liquid hydrogen has ever several advantages than other storage modes, especially in terms of energy density and convenience of utilization.

In this study, a hydrogen liquefaction equipment by direct cooling was designed and built. The hydrogen liquefaction system was consisted of a GM cryocooler, liquefaction vessel, a liquid nitrogen precooler, and vacuum pump. The experiments were carried out to investigate the effects of hydrogen pressure of

0.1~0.4MPa on the liquefaction rate, figure of merit(FOM), cool-down and warm-up characteristics. The effect of ortho-para hydrogen conversion on the performance of hydrogen liquefaction was also investigated.

By the cooling test without load, the temperature of GM cryocooler was decreased to 24K at 1st stage and 7K at 2nd stage. The result means that the experimental rig was well insulated and the cooling system would get high performance. It was seen that the hydrogen was started to be liquefied in the liquefaction vessel after 40~50 minutes of cool-down from the ambient state of hydrogen gas. As the higher hydrogen pressure was maintained, the liquefaction rate, liquefaction temperature and FOM were increased, and the cool-down time was decreased. The hydrogen liquefaction rate was increased with liquid nitrogen precooling. Using the ortho-para conversion catalyst at 0.1MPa, the liquefaction time was delayed due to the conversion heat of liquid hydrogen and FOM was decreased.

# 목 차

Abstract

List of symbols

List of Figures

List of Tables

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 제 1 장 서론 .....               | 1  |
| 1.1. 연구 배경 .....             | 1  |
| 1.2. 연구 목적 .....             | 2  |
| 제 2 장 이론적 배경 .....           | 4  |
| 2.1. 수소의 물리적 특징 .....        | 4  |
| 2.2. 수소의 변환 .....            | 4  |
| 2.3. 수소액화 이론 .....           | 10 |
| 2.3.1. 역전온도와 극저온 액화장치 .....  | 10 |
| 2.3.2. 수소액화공정 .....          | 13 |
| 2.4. GM 냉동기의 작동원리 .....      | 18 |
| 제 3 장 수소액화 실험장치 및 실험방법 ..... | 22 |
| 3.1. 실험장치 .....              | 22 |
| 3.2. 실험방법 .....              | 30 |
| 제 4 장 실험결과 및 고찰 .....        | 32 |

|   |    |
|---|----|
| 4.1. 무부하 성능특성 .....                           | 32 |
| 4.2. 압력에 따른 유량특성 .....                        | 34 |
| 4.3. 압력에 따른 온도특성 .....                        | 40 |
| 4.4. 액화수소 Warm-up 특성 .....                    | 45 |
| 4.5. 압력에 따른 액화효율산정 .....                      | 47 |
| 4.6. 액체질소(LN <sub>2</sub> ) 예냉에 따른 유량변화 ..... | 50 |
| 4.7. 축매에 의한 액화특성변화 .....                      | 52 |
| <br>  |    |
| 제 5 장 결 론 .....                               | 60 |
| <br>  |    |
| 참고문헌 .....                                    | 62 |

## 사 용 기 호

|           |                     |
|-----------|---------------------|
| $C$       | 반응속도상수              |
| $C_p$     | 정압비열 [kJ/kg·K]      |
| $C_v$     | 정적비열 [kJ/kg·K]      |
| $FOM$     | 액화효율                |
| $h$       | 엔탈피 [kJ/kg]         |
| $k$       | 비열비 [ $C_p / C_v$ ] |
| $\dot{m}$ | 질량유량 [kg/s]         |
| $P$       | 압력 [MPa]            |
| $\dot{Q}$ | 열량 [kJ/s]           |
| $S$       | 엔트로피 [kJ/kg·K]      |
| $T$       | 온도 [K]              |
| $\dot{W}$ | 일 [kJ/s]            |
| $x$       | 몰분율                 |

## 하첨자

|     |      |
|-----|------|
| A   | 흡수   |
| a   | 실제   |
| c   | 압축기  |
| f   | 액체   |
| hex | 열교환기 |
| i   | 이론   |
| R   | 제거   |
| r   | 냉매   |

## 그리스 문자

|        |                         |
|--------|-------------------------|
| $\rho$ | 밀도 [kg/m <sup>3</sup> ] |
| $\eta$ | 효율                      |

## 표 목 차

- Table 1. Properties of hydrogen
- Table 2. Equilibrium concentration of para-hydrogen in equilibrium-hydrogen
- Table 3. Ideal-work requirements for liquefaction of gases beginning at 300K and 1atm
- Table 4. Hydrogen liquefaction characteristics for various pressure



## 그림 목 차

- Fig. 1 Structure of ortho-hydrogen and para-hydrogen.
- Fig. 2 Equilibrium para-content as a function of the temperature.
- Fig. 3 Isenthalpic expansion of a real gas.
- Fig. 4 Helium-gas-refrigerated hydrogen-liquefaction system.
- Fig. 5 Cycle path on the T-S diagram of the hydrogen.
- Fig. 6 Schematic of GM cryocooler.
- Fig. 7 Cycle path on the T-S diagram of the GM cryocooler.
- Fig. 8 Schematic diagram of hydrogen liquefaction system.
- Fig. 9 Mechanical drawing of GM cryocooler.
- Fig. 10 Performance curve of GM cryocooler.
- Fig. 11 Mechanical drawing of cryostat.
- Fig. 12 Photograph of equipment.
- Fig. 13 Main control and display system.
- Fig. 14 Cooling curve of GM cryocooler without load.
- Fig. 15 The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate with time at 0.1MPa.
- Fig. 16 The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate with time for various pressure.
- Fig. 17 Cumulative H<sub>2</sub> gas consumption for various pressure.
- Fig. 18 Liquefaction rate for various pressure.

- Fig. 19 Temperature behavior of H<sub>2</sub> at 0.1MPa.
- Fig. 20 The behavior of vessel bottom temperature for various pressure.
- Fig. 21 Temperature of GM cryocooler at steady state.
- Fig. 22 Warm-up characteristics of liquid hydrogen.
- Fig. 23 Hydrogen liquefaction mass flow rate and actual input work for various pressure.
- Fig. 24 FOM for various pressure.
- Fig. 25 Precooling effectiveness of liquid nitrogen.
- Fig. 26 The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for FeO(OH) at 0.1MPa.
- Fig. 27 Cumulative H<sub>2</sub> gas consumption for FeO(OH) at 0.1MPa.
- Fig. 28 Average H<sub>2</sub> gas flow rate for FeO(OH) at 0.1MPa.
- Fig. 29 The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for silica gel at 0.1MPa.
- Fig. 30 The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for charcoal at 0.1MPa.
- Fig. 31 Average H<sub>2</sub> gas flow rate for silica gel and charcoal at 0.1MPa.

# 제 1 장 서 론

## 1.1. 연구배경

우리나라의 에너지 수입의존도는 97%이며 수입금액은 연간 300억불로 석유수입은 세계 4위, 석유소비는 세계 6위라는 취약한 에너지구조를 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 최근 계속되고 있는 고유가 행진과 2005년 2월에 공식 발효된 ‘교토의정서’를 포함한 기후협약은 우리에게 산업시스템과 에너지 공급체계에 대한 획기적이고도 근본적인 변화를 요구하고 있다. 수소는 화석에너지와 마찬가지로 기체나 액체의 형태로 저장이 가능하고, 석유나 석탄에 비해 4배 이상의 에너지를 지니고 있으며, 연소 시 물만 배출하는 청정에너지이다. 따라서 우리와 같은 자원빈국이 안정적인 경제성장과 에너지 안보를 구축하고 기후변화협약 등 새로운 국제질서에 대응할 수 있는 에너지 정책을 추진하기 위해서는 결국 수소경제체제로의 전환이 요구된다. 우리나라는 지난 2003년 수소 연료전지를 차세대 성장동력산업으로 선정하여 기술개발과 실증연구를 추진 중에 있으나, 시스템이나 부품소재기술 수준은 선진국의 절반 수준에 머물러 있는 상황이다. 하지만 현재 수소를 연료로 한 연료전지 개발에 적극적으로 대처하고 있으며 실증연구로서 수소스테이션의 운용 데이터 축적과 사회적 수용 양성, 기반기술 개발로서의 수소관련 기초데이터의 수집과 고압수소용 기기류 개발을 하고 있다.<sup>1,2)</sup>

수소는 현재 가치성과 잠재성을 무한대로 인정받고 있고 대량 생산할 수 있는 대체에너지 기술로 간주되고 있다.<sup>3)</sup> 그리하여 해마다 수소의 수요는 증가하고 있으며 국내의 경우 1996년 기준 고순도 수소의 국내 수요는 연간 약 3,300만 Nm<sup>3</sup>로 석유화학 40%, 반도체산업 30%, 식품 20%, 제강 및 기타에 10% 정도가 사용되고 있다. 최근에는 월간 수소 공급량이 1,000만 Nm<sup>3</sup>을 돌파하는 등 국내 수소 수요가 큰 폭으로 성장하고 있다. 국외시장의 경우 1997년 미국의 수소 소비량은 대략

9,000억 Nm<sup>3</sup>으로 매년 10%이상 증가하고 있으며 천연가스와 납사로부터 대량제조하고 있다. 수소수요의 40%는 석유정제용으로, 59%는 화학제조용으로 사용되며, 약 1%는 금속주조, 로켓 추진제 등에 사용되고 있다.<sup>4,5)</sup>

이러한 수소를 에너지원으로 활용하기 위해서는 저장 및 수송의 효율성이 보장되어야 하며 수소에너지를 다양하게 이용하기 위해서는 부피를 축소시켜 저장과 수송이 용이한 액체수소로 만들어 주는 것이 가장 효과적이다.<sup>6,7)</sup> 또한 액체수소의 용도를 다양화시키려면 수송에 의한 에너지 손실을 줄이기 위해 지역적 액화가 가능한 소형의 수소 액화시스템에 대한 기술개발이 이루어져야 할 것이다.

## 1.2. 연구목적

가스형태로 생성된 수소를 사용 시 이산화탄소의 배출 없이 오로지 물만 생성시키고 또한 지구상에 존재하는 물에 의해 다시 수소를 에너지원으로 사용할 수 있다.<sup>8)</sup> 이처럼 재생 가능한 수소에너지를 이용하기 위해서는 저장 및 수송의 효율성이 보장되어야 한다. 수소를 저장하는 방법은 크게 액체수소(LH<sub>2</sub>), 고압수소(CH<sub>2</sub>), 수소저장금속(MH<sub>2</sub>) 세 가지로 분류할 수 있다. 상기에서 열거한 수소저장 방법들은 각각 장단점을 가지고 있으므로 가장 경제적인 방법을 선택해야 하는데 단위 질량당 저장능력이 큰 수소액화방법이 가장 경제적이다.<sup>9)</sup>

수소액화방법에는 상업적으로 대량의 수소를 액화할 수 있는 예냉 L-H(Linde-Hampson) system, 예냉 Claude system 등이 있으며 실험실 규모의 액화장치로는 GM(Gifford-McMahon) 냉동기, Pulse 냉동기, String 냉동기 등을 이용하여 생산할 수 있다.<sup>10)</sup>

지금까지는 Claude 액화시스템으로 대표되는 대형액화시스템에 대한 연구가 주를 이루었다. 그러나 소형액화시스템 중 비교적 간단하게 구

성될 수 있는 직접액화방식에 대한 성능에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 특히 기존의 직접액화방식에 대한 연구는 0.1~0.5MPa에서 최대액화량은 0.772~1.02L/h의 비교적 작은 값으로 수소의 액화특성을 파악하는데 한계가 있었다.<sup>11,12)</sup>

따라서 본 연구는 기존의 직접액화방식에서 액화량 증가를 도모하여 보다 명확한 수소의 액화특성을 살피고자 하였다. 시스템 구성이 간단하고 저가이며 유지보수가 용이한 GM 냉동기를 이용한 직접냉각시스템을 선정하여 수소액화장치를 설계, 제작하였고 액화장치의 cool-down 특성 및 warm-up 특성실험을 수행하여 액화장치의 수소충전압력이 액화성능에 미치는 영향을 실험적으로 규명하였다. 외부로부터의 열유입에 의한 기화손실을 최소화하고 액화효율을 향상시킬 수 있는 극저온단열 기술로 초진공을 적용한 다층 단열(MLI; multi layer insulation)등의 복합 단열시스템을 구성하여 외부 열유입을 최소화 하였다. 이를 통해 액화공정, 단열기술, ortho-para 변환기술 등에 대한 설계의 기초기술 확립과 직접냉각방식에 의한 수소액화 거동 및 특성을 분석하여 에너지밀도가 높은 액체수소의 형태로 수송 및 저장기술을 확보하고자 한다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1. 수소의 물리적 특성

미래의 청정에너지로 각광받는 수소의 저장효율을 높이기 위해서는 수소온도를 액화온도인 20.27K까지 냉각하는 기술과 함께 ortho-수소를 para-수소로 변환시키는 기술, 수소를 정제하는 기술, 단열기술 등이 요구된다.<sup>13)</sup> 기체수소의 특징을 살펴보면 대기압에서 다른 기체에 비해 비교적 높은 비열(14.319kJ/kg·K at 300K)과 헬륨 다음으로 낮은 액화온도(20.27K)를 갖는다. 또한 액체수소의 밀도는 70.79kg/m<sup>3</sup>으로 물의 약 1/14로써 액체 중에서 가장 가벼운 물질이다. 액체수소의 특징은 무색, 무취이며 산소나 공기와의 혼합 시 18~65Vol% 범위에서 폭발적인 반응을 하므로 취급에 주의하여야 한다. 이러한 수소는 자연 상태에서의 원자량이 각각 1, 2, 3인 수소, 중수소, 삼중수소의 동위원소로 구성되며 두개의 수소원자가 공유결합을 한 분자상태로 존재한다. Table 1은 표준상태에서 수소의 각종 물리적 특성을 보여준다.<sup>14)</sup>

### 2.2. 수소의 변환

수소는 Fig. 1과 같이 전자의 회전방향에 따라 ortho-para 두 가지 형태의 분자구조를 가진다. Ortho-수소는 핵을 중심으로 전자의 회전 방향이 같으며 para-수소는 서로 반대방향이다. Table 2는 온도에 따른 para-수소의 몰분율을 나타낸다. Ortho-para 수소의 조성은 온도에 따라 다른 값을 가지며 온도가 낮아질수록 para-수소의 비율은 증가한다. 상온에서는 몰분율로 각각 0.75의 ortho-수소, 0.25의 para-수소로 존재하지만 액화온도에서는 ortho-수소는 0.002, para-수소는 0.998로

바뀌게 된다.<sup>15)</sup> 특히 ortho-para 수소변환의 과정에서 703.3kJ/kg의 변환열이 발생하고, 이 열은 수소의 증발잠열인 448kJ/kg 보다 더 크다. 이때 발생하는 변환열로 인하여 액체수소는 서서히 증발하게 된다. 따라서 액체수소의 기화량을 줄이기 위해서는 수소를 액화하는 과정에서 충분한 ortho-para 수소변환이 동반되어야 하며 이러한 ortho-para 수소변환은 매우 느린 반응속도 때문에 촉매를 사용해야 한다.<sup>16,17)</sup>

촉매를 이용한 ortho-para 수소변환방법은 냉각과정 중간에 변환을 시켜주는 단열촉매변환방법과 액체질소 예냉기나 수소저장용기 내에서 변환을 시켜주는 등온촉매변환방법이 있다. 사용되는 촉매는 분말상의 함수제2산화철(hydrous ferric oxide), 크롬으로 산화된 알루미늄 입자(chromic oxide on alumina particles), 활성탄(charcoal), 실리카겔(silica gel) 등이 있다.<sup>18)</sup> 이 중 함수제2산화철이 변환효율이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 평균밀도는 1.3g/ml로서 1200cc H<sub>2</sub>/min/cc 부피로 사용되며 적정입자의 크기는 30-50mesh이다. 변환과정은 함수제2산화철에 결합된 Fe원자의 비공유 전자쌍에 의해 형성된 자기장을 통해 수소전자의 회전방향을 바꾸게 된다.<sup>19)</sup> 따라서 저장효율이 높은 para-수소로의 변환까지 고려한다면 상온에서 액화온도까지의 현열, 액화잠열, 변환열이 수소액화에 필요하다.

Fig. 2는 온도에 따른 para-수소의 조성으로 수소의 변환과정에 대해 나타내었다. 중앙의 S곡선은 온도에 따른 평형상태의 para-수소의 %농도이다. Cool-down의 경우 상온  $T_0'$ 에서  $T_1'$ 으로 온도가 감소하면  $T_1'$ 에서의 평형이 아닌  $T_2'$ 로 평형농도가 감소하는 방향으로 이동하게 된다. Warm-up 과정에서도 액화온도  $T_0$ 에서  $T_1$ 으로 이동함에 따라  $T_1$ 에서의 평형이 아닌  $T_2$ 로 평형이 이동하게 된다. 이를 통해 온도변화에 따른 수소변환은 가역과정이지만 온도에 따른 평형상태로 100% 변환은 이루어지지 않음을 알 수 있다.<sup>20)</sup> 아울러 수소의 상태에 따른 수소변환 반응속도식은 아래와 같다. 이때 ortho-수소의 감소량은 para-수소의

증가량과 같으며 여기서  $x_0$ 는 ortho-수소의 물분율,  $C_2$ ,  $C_1$ ,  $C_0$ 는 조건에 따른 반응속도상수를 의미한다.

상온 무촉매 변환속도

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_2 x_0^2 \quad (1)$$

액화온도 무촉매 변환속도

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_1 x_0 \quad (2)$$

액체상태 촉매하 변환속도

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_0 \quad (3)$$

상기 반응속도식을 통하여 액체상태에서 촉매를 사용할 경우 변환효율이 가장 우수함을 알 수 있다.<sup>21)</sup>

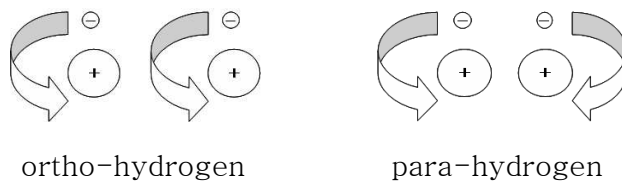


Fig. 1. Structure of ortho-hydrogen and para-hydrogen.



Table 1. Properties of hydrogen

| Properties                           | Value                      |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 분자량                                  | 2.016                      |
| 비점                                   | 20.268K                    |
| 기체밀도                                 | 83.763g/m <sup>3</sup>     |
| 액체밀도                                 | 0.0708g/cm <sup>3</sup>    |
| 임계압력                                 | 12.8atm                    |
| 임계온도                                 | 33.19K                     |
| 증발열                                  | 445.59J/g                  |
| 용해열                                  | 58.23J/g                   |
| 정압비열(기체)                             | 14.89J/g·K                 |
| 비열비(C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub> ) | 1.383                      |
| 정압비열(액체)                             | 9.69J/g·K                  |
| 3중점압력                                | 0.0695atm                  |
| 3중점온도                                | 13.803K                    |
| 압축계수                                 | 1.0006                     |
| 자동인화온도                               | 858K                       |
| 화염의 온도                               | 2,323K                     |
| 폭발한계                                 | 18.3-65H <sub>2</sub> Vol% |
| 가연한계                                 | 4-75H <sub>2</sub> Vol%    |

Table 2. Equilibrium concentration of para-hydrogen  
in equilibrium-hydrogen

| Temperature<br>(K) | Mole fraction<br>Para-Hydrogen |
|--------------------|--------------------------------|
| 20.27              | 0.9980                         |
| 30                 | 0.9702                         |
| 40                 | 0.8873                         |
| 50                 | 0.7796                         |
| 60                 | 0.6681                         |
| 70                 | 0.5588                         |
| 80                 | 0.4988                         |
| 90                 | 0.4403                         |
| 100                | 0.3947                         |
| 120                | 0.3296                         |
| 140                | 0.2980                         |
| 160                | 0.2796                         |
| 180                | 0.2676                         |
| 200                | 0.2597                         |
| 250                | 0.2526                         |
| 300                | 0.2507                         |

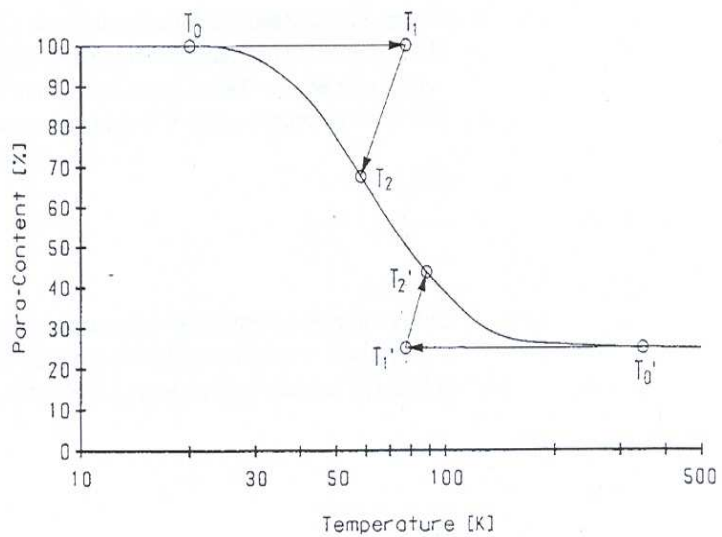


Fig. 2. Equilibrium para-content as a function of the temperature.

## 2.3. 수소액화 이론

### 2.3.1. 역전온도와 극저온 액화장치

초저온(Cryogenics)은 123K(-150℃)의 온도이하 영역으로 정의된다. 이는 상온이하의 임계온도를 갖는 기체의 경우 대부분 초저온 이하에서 액화되기 때문이다. 초저온에 도달하여 기체를 액화시키는 방법은 주로 압축과 팽창과정을 통하여 가능하며, 밀폐공간에서 서서히 단열팽창시키는 방법인 등엔탈피 과정과 팽창기를 통하여 외부로 일을 추출하면서 팽창하는 등엔트로피 과정으로 구분할 수 있다. 이 때 팽창을 통한 압력강화와 함께 기체의 온도가 급격히 낮아지며 저온을 얻을 수 있다. 이상기체, 단열상태의 경우 팽창 후의 온도는 식 (4)로부터 계산할 수 있다. 여기서  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ 는 각각 팽창 전, 팽창 후의 압력과 온도이며  $k$ 는 비열비를 나타낸다.<sup>22)</sup>

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{k/(k-1)} \quad (4)$$

Fig. 3은 교축과정에서 압력변화에 따른 온도변화를 나타낸 그림이다. 압축 후 팽창공정을 이용하여 기체를 액화할 경우에는 최대역전온도(maximum inversion temperature)이하로 냉각시킨 후 팽창시켜야 온도강하를 통한 액화가 가능하게 된다. 이는 역전곡선(Inversion curve) 우측의 영역에서는 압력이 감소하면 온도가 상승되기 때문이다. 특히 헬륨(45K), 수소(205K), 네온(250K)의 경우 역전온도가 상온보다 낮기 때문에 액화를 위해서는 기체의 예냉이 필수적이다.

극저온을 얻을 수 있는 장치로는 크게 액화기(liquefier)와 냉동기(cryocooler)로 나누어진다. 액화기는 비교적 대용량으로써 액화하고자

하는 기체가 교축과정의 Joule-Thomson(JT)효과와 터빈의 등엔트로피 팽창과정을 통하여 액화된다. 액화공정에서 사용하는 팽창장치의 종류에 따라 줄톰슨밸브를 이용한 Linde-Hampson 냉동기, 팽창기를 이용하여 헬륨이나 수소를 액화시킬 수 있는 Claude 냉동기, Colins 열교환기를 채택한 Colins 냉동기 등이 있다. 반면 냉동기는 밀폐 사이클 내에 들어 있는 작동유체가 피스톤이나 작은 출구를 통한 단열팽창과정을 거쳐 저온을 얻게 된다. 이러한 냉동기형 타입의 극저온 냉동기는 GM, Stirling형, Pulse-tube 냉동기 등이 상용화되어 있다.<sup>23)</sup>

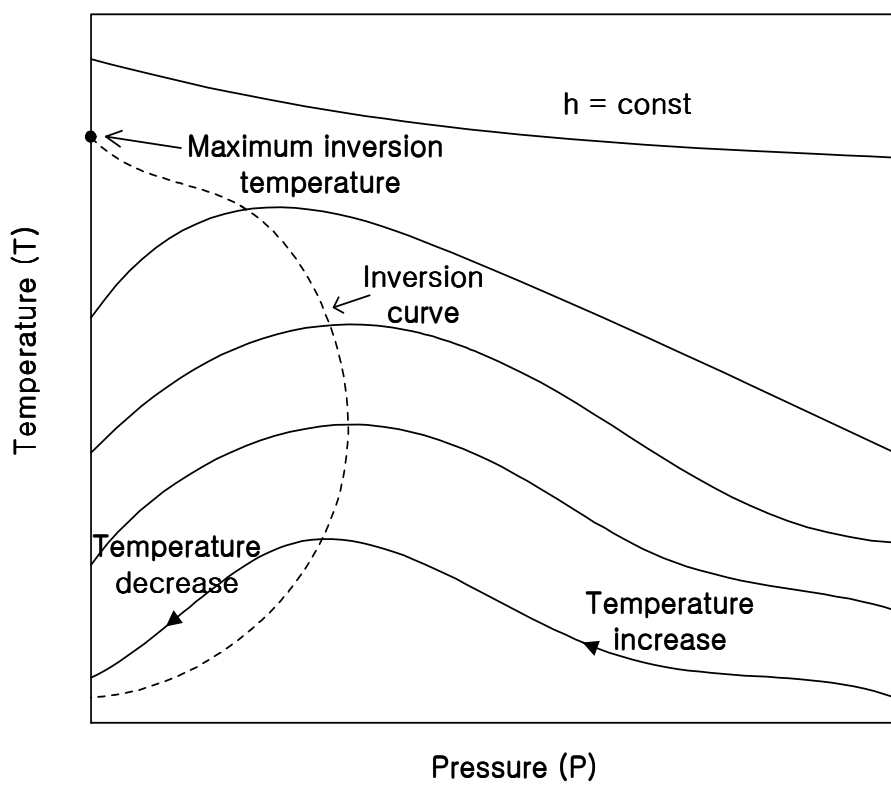


Fig. 3. Isenthalpic expansion of a real gas.

### 2.3.2. 수소액화공정

Fig. 4는 본 연구의 GM 냉동기를 이용한 수소액화의 공정도를 나타내며 작동순서에 따른 수소의 T-S 선도를 Fig. 5에 나타내었다. 공정에 대한 열역학적 해석은 아래와 같다.

정상상태의 열역학 제 1법칙은 식 (5)와 같다.

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \sum \dot{m} h_o - \sum \dot{m} h_i \quad (5)$$

이를 압축기를 제외한 열교환기, 팽창장치, 액체 저장조에 대하여 적용시키면 식 (6)과 같다.

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \dot{m} (h_f - h_1) \quad (6)$$

수소를 작동유체로 사용하여 압축 팽창시키는 system은 열역학 제 2법칙으로 식 (7)과 같다.

$$-\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}} = T_1 (s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (7)$$

특히 사용되는 냉동기와 액화기 사이의 냉매질량유량비율  $r$ 은 식 (8)과 같다.

$$r = \frac{\dot{m}_r}{\dot{m}} \quad (8)$$

여기서 기체수소에 대한 액화율은  $y$ 로서 식 (9)와 같이 표현된다.

$$y = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + r \frac{h_a - h_c}{h_1 - h_f} \quad (9)$$

이러한 액화시스템의 성능을 평가하기 위한 지표로 액화효율(FOM : figure of merit)을 사용한다. FOM은 이상적인 경우의 단위 액화량당 ( $\dot{m}_f$ ) 입력일( $\dot{W}_i$ )을 실제 측정된 단위 액화량당( $\dot{m}_f$ ) 입력일( $\dot{W}_a$ )로 나눈 값으로 이를 정의하면 식 (10)과 같다.

$$FOM = \frac{\dot{W}_i / \dot{m}_f}{\dot{W}_a / \dot{m}_f} \quad (0 < FOM < 1) \quad (10)$$

실제로 사용되는 대형액화시스템의 경우 20~120atm 정도의 고압 수소를 압축, 팽창시키기 때문에 액화효율은 대체로 0.2~0.6의 값을 갖는다고 알려져 있다.<sup>24,25)</sup> Table 3은 대기압에서 주요기체의 액화온도와 상온 300K에서 액화 시 필요한 단위 액화량당 이론적 일을 나타내고 있다.



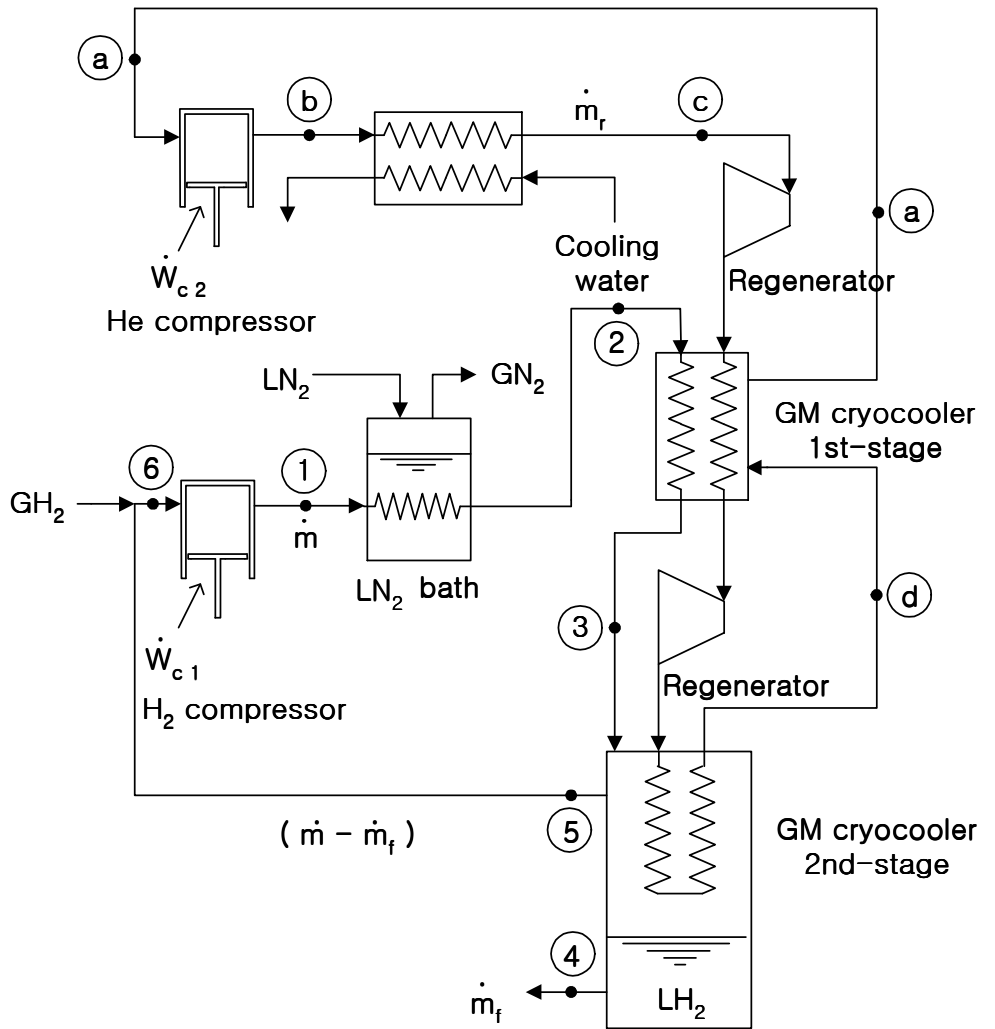


Fig. 4. Helium-gas-refrigerated hydrogen-liquefaction system.

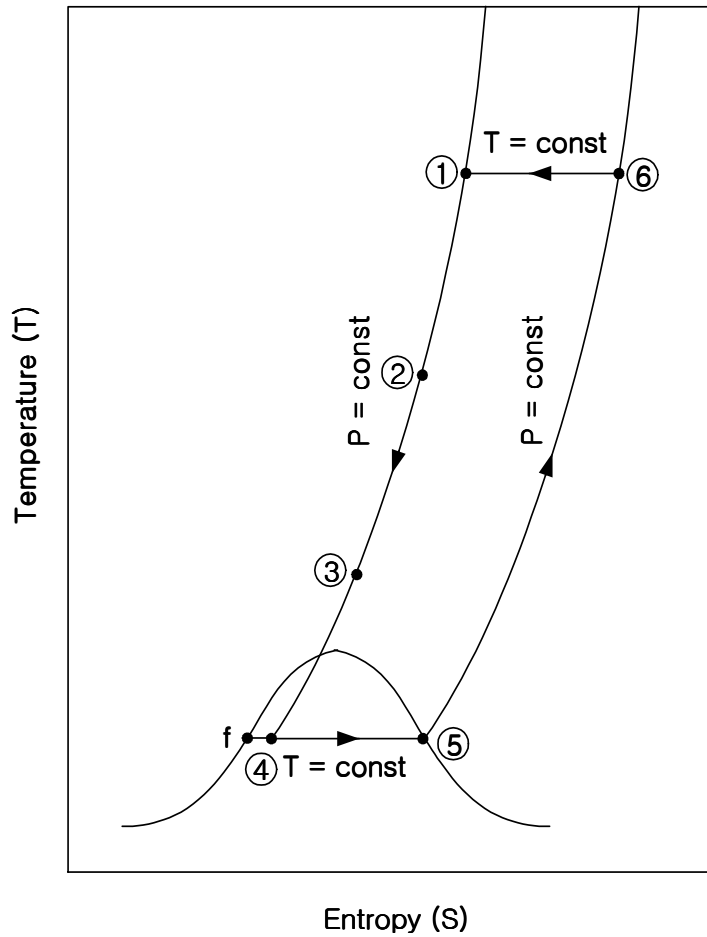


Fig. 5. Cycle path on the T-S diagram of the hydrogen.

Table 3. Ideal-work requirements for liquefaction of gases beginning at 300K and 1atm

| Gas                                    | Normal Boiling point | Ideal Work of Liquefaction( $-W_i/m_f$ ) |
|--|----------------------|--|
|  | K                    | kJ/kg                                    |
| Helium-3                               | 3.91                 | 8178                                     |
| Helium-4                               | 4.21                 | 6819                                     |
| Hydrogen, H <sub>2</sub>               | 20.27                | 12019                                    |
| Neon, Ne                               | 27.09                | 1335                                     |
| Nitrogen, N <sub>2</sub>               | 77.36                | 768.1                                    |
| Air                                    | 78.8                 | 738.9                                    |
| Carbon monoxide, CO                    | 81.6                 | 768.6                                    |
| Argon, Ar                              | 87.28                | 478.6                                    |
| Oxygen, O <sub>2</sub>                 | 90.18                | 635.6                                    |
| Methane, CH <sub>4</sub>               | 111.7                | 1091                                     |
| Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 184.5                | 353.1                                    |
| Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 231.1                | 140.4                                    |
| Ammonia, NH <sub>3</sub>               | 239.8                | 359.1                                    |

## 2.4. GM 냉동기의 작동원리

소형 냉동기는 대표적으로 GM cryocooler, Philips refrigerator (Stirling cycle), Pulse-tube cooler 등이 있다. 초저온용 냉동기를 선정할 경우 특성, 크기, 용량, 비용 등을 고려해 가장 적합한 냉동기를 선택하여야 한다. 현재 상업적으로 널리 사용되는 것은 GM 냉동기이며 시스템은 크게 압축기, 실린더, 실린더 내부의 피스톤, 재생기로 구성된다. 일반적으로 7~60K의 작동온도에서 고압은  $28\text{kg/cm}^2\cdot\text{g}$ , 저압은  $20\text{kg/cm}^2\cdot\text{g}$ 로 운전되며 작동유체는 헬륨가스를 사용한다. 냉동기의 전체효율은 이론적으로 59%정도이며 주요 구성품인 재생기는 98% 이상의 효율을 가진다.

Fig. 6은 GM 냉동기의 구성도를 나타내었고 Fig. 7은 작동순서에 따른 헬륨가스의 T-S선도이다. GM 냉동기의 작동순서를 Fig. 7을 통해 각 과정별로 살펴보면 다음과 같다.

- 1-2 과정 : 피스톤이 실린더의 하단에 위치해 있으며, 유입밸브가 개방되어 초기 압력이 상부팽창 공간에서 1지점에서 2지점으로 등온압축하게 된다.
- 2-3 과정 : 유입밸브가 열린 상태에서 방출밸브가 닫히면서 피스톤이 실린더의 상부로 이동하게 된다. 이때 피스톤 상부의 헬륨가스는 재생기를 거쳐 하부 팽창공간으로 이동된다. 헬륨가스는 시스템 내에서 압력을 일정하게 유지하기 위해 재생기를 통과하면서 냉각되고 부피는 작아지게 된다.
- 3-4 과정 : 피스톤이 실린더의 최상점에서 유입밸브가 닫히고 방출밸브가 개방되면서 하부 팽창공간 내에서 헬륨가스가 팽창하여 저온을 형성하게 된다.
- 4-5 과정 : 저온의 헬륨가스는 변위기가 상부에서 하부로 이동함에 따라 열교환기를 통과하고 이때 열을 흡수하여 저온을 제공하

게 된다.

5-1 과정 : 열교환기를 통과한 헬륨가스는 재생기를 거쳐 또 한번 저온을 제공하고 대기온도까지 상승하게 된다.

이러한 과정을 반복적으로 수행하여 GM 냉동기는 저온에 도달하며 시스템에서 필요한 총 일은 식 (11)과 같다.

$$- W/m = [T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)]/\eta_c \quad (11)$$

저온으로부터 제거되는 에너지에 관한 식은 (12)와 같다.

$$Q_a/m = (m_e/m)(h_5 - h'_4) = \eta_{hex}(m_e/m)(h_5 - h_4) \quad (12)$$

여기서  $m_e$ 는 하부팽창(3-4과정)에서 헬륨가스의 질량이며  $m$ 은 압축기에서 압축되는 헬륨가스의 총질량이다. 팽창과정에서 팽창공간의 부피는 일정하게 유지되므로 질량비 인  $m_e/m$ 는 식 (13)과 같이 다시 쓰여질 수 있다.<sup>21)</sup>

$$m_e/m = \rho'_4/\rho_3 \quad (13)$$

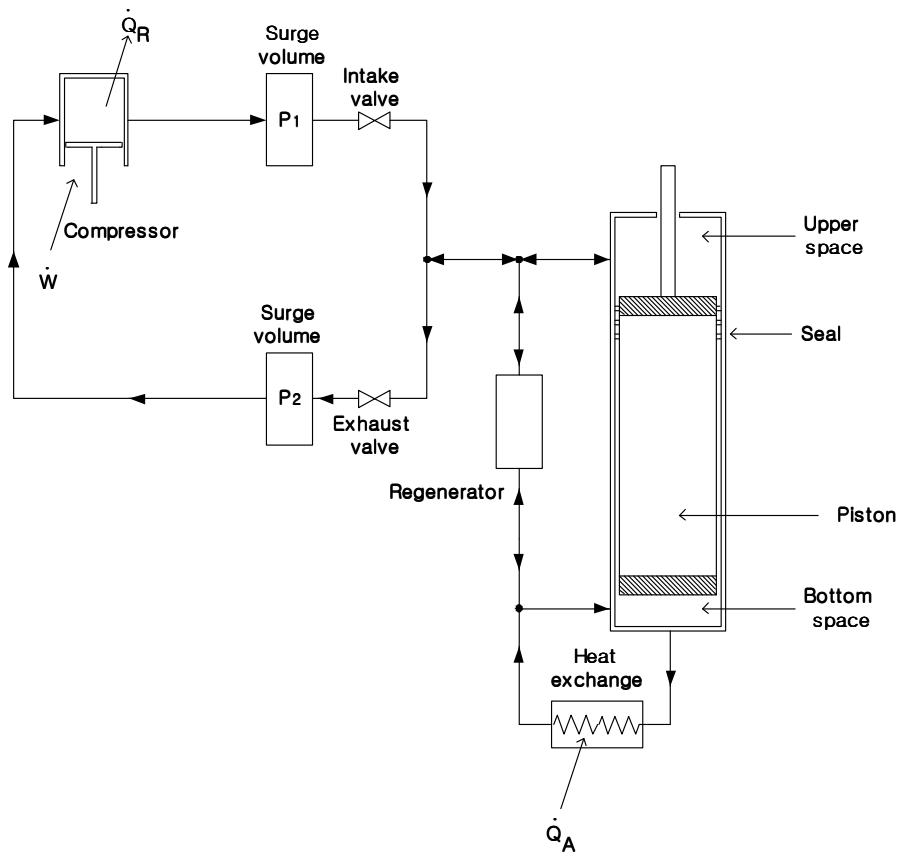


Fig. 6. Schematic of GM cryocooler.

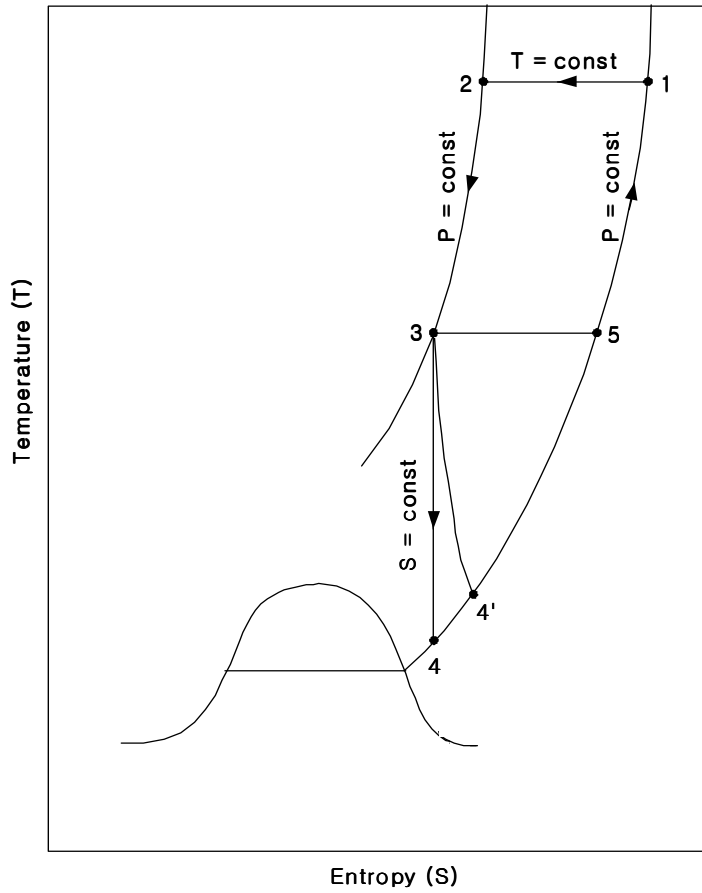


Fig. 7. Cycle path on the T-S diagram of the GM cryocooler.

## 제 3 장 수소액화 실험장치 및 실험방법

### 3.1. 실험장치

본 연구에서는 1.5L 용량의 수소액화용기를 제작하여 기체수소를 액화할 수 있는 시스템을 설계 및 제작하였다. 시스템의 전체적인 모식도를 Fig. 8에 나타내었고 전체시스템은 크게 GM 냉동기, 수소액화용기, 제어 시스템으로 구성된다.

본 연구에서 사용된 GM 냉동기는 Sumitomo 중공업사의 RDK 408S 모델로서 헬륨을 냉매로 사용하고 2단으로 구성되어 있다. 1단의 온도는 33.3K에서 35W, 2단은 9.2K에서 6.3W의 용량을 가진다. 냉동기 제조사가 제공한 제원 및 성능표는 Fig 9, 10에 나타내었다.

주요 구성요소인 액화용기는 열전도성이 낮으며 압력과 내부식성이 강한 스테인리스강으로 제작하였다. 수소액화용기는 외부로부터의 전도, 대류, 복사에 의한 열손실을 최소화할 수 있도록 진공챔버와 복사셴드를 설치하였고, 복사셴드는 방사도(emissivity)가 낮은 0.3mm의 무산소동(OFCu, oxygen free copper)으로 제작되었다. 진공챔버의 내측과 복사셴드 외측을 초단열재인 MLI(NCR-2)로 100겹을 감아 복사열손실을 극소화 하였으며, 진공챔버는 진공펌프(BOC EDWARDS, NGW926000)를 이용하여  $7.5 \times 10^{-8}$  torr로 진공도를 유지하였다. 수소가스는 공급라인의 필터를 통해 수분과 불순물이 제거되고 열전도도가 높은 동관(1/4in OD)으로 구성된 열교환기를 통해 액체질소 용기에서 예냉 과정을 거쳐 GM냉동기의 1단과 2단에 직접 접촉되면서 냉각된다. 이때 액화용기 내부의 온도측정을 위하여 극저온용 온도센서(silicon diode temperature sensor, Lake Shore Co., DT-670SD)를 Fig. 11의 좌측 번호순서와 같이 냉동기 1단 및 2단, 액화용기의 측면과 바닥에 각각 액체수소와 직접 접촉할 수 있도록 설치하였고 실험에 앞서 모든 온도



센서는 액체질소로 온도보정을 하였다. 주입되는 기체수소의 양을 측정하기 위하여 액화용기 전단의 수소공급 라인에 BHT사의 수소용 질량유량계(F-112AC-HAD-22V)를 설치하였다. 또한 액화용기 내부에 설치된 CRYOMAGNETICS사의 액위계(LM-500)를 통해 용기 내 액체수소 액위의 변화를 감시하고 75%의 액위에 도달하면 자동으로 저장용기로 이송될 수 있도록 구성하였다. 수소저장 탱크로부터 주입되는 수소의 압력조절은 TESCOM사의 압력조절기를 사용하였다.

수소액화공정의 안정성 및 효율성을 확보하기 위하여 측정된 모든 데이터, 공정조작 및 진행상황은 실시간으로 Protool로 제작된 PLC (programmable logic controller)를 통하여 조작하였고 그 주화면 구성은 Fig. 13에 나타내었다. 또한 정전기 방지설비, 가스누출경보기, 방폭 설비를 실내에 설치하여 실험에 대한 안전을 도모하였다.

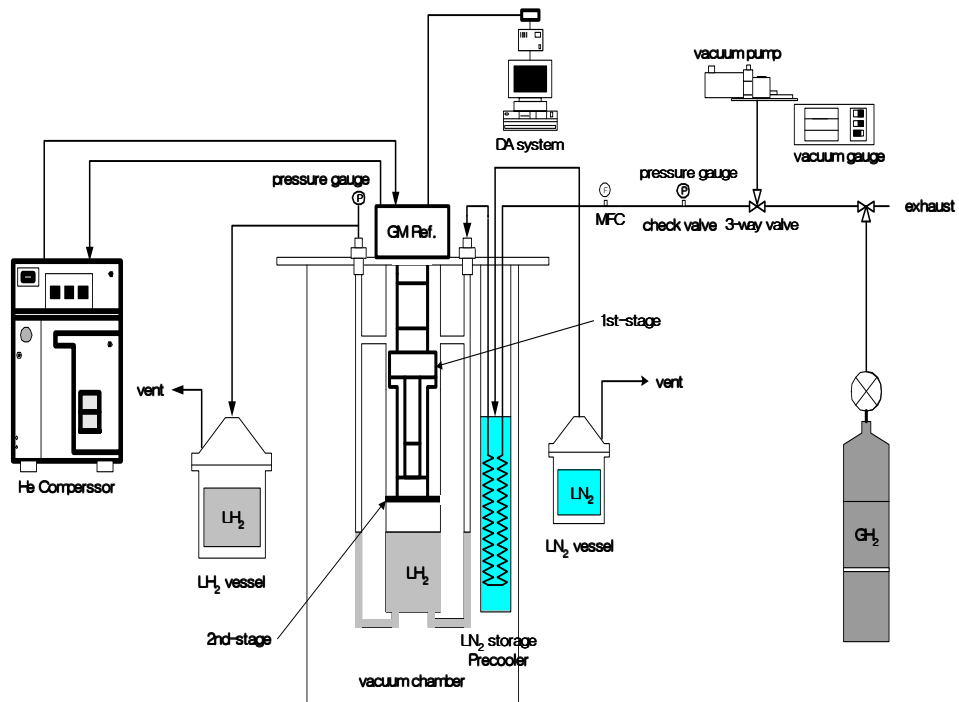


Fig. 8. Schematic diagram of hydrogen liquefaction system.

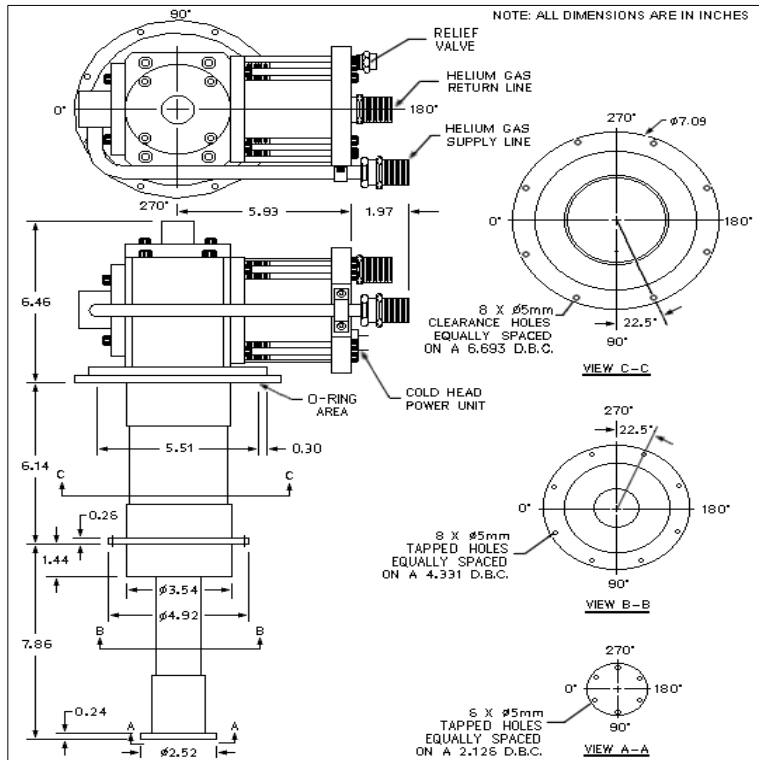


Fig. 9. Mechanical drawing of GM cryocooler.

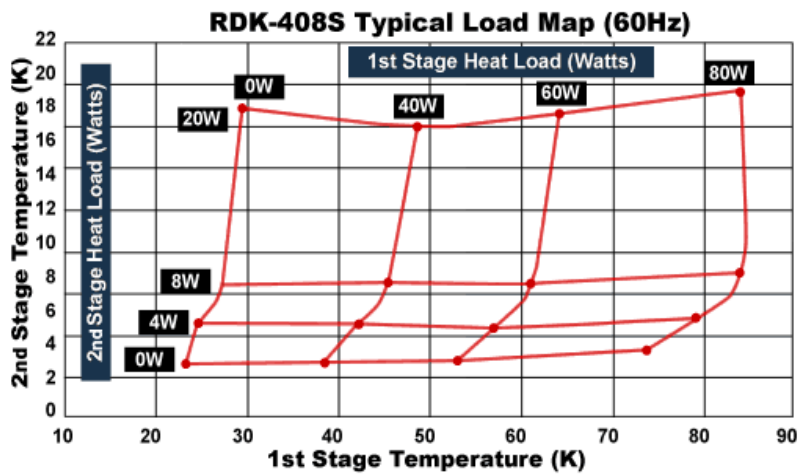


Fig. 10. Performance curve of GM cryocooler.





a. Cryostat



b. Liquefaction vessel and LN<sub>2</sub> heat exchanger



c. External enclosure



d. Internal enclosure

Fig. 12. Photographs of equipment.

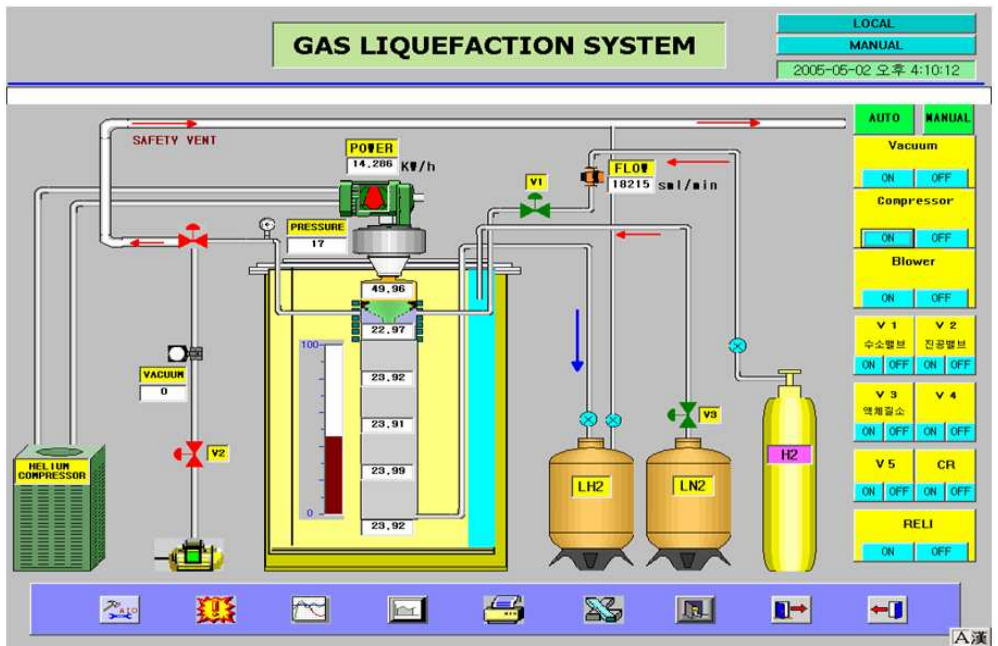


Fig. 13. Main control and display system.

## 3.2. 실험방법

GM 냉동기 직접냉각방식을 이용하여 수소액화장치를 설계, 제작하여 공급되는 기체수소의 압력에 따른 액화특성 실험을 수행하였다. 모든 실험은 액체질소 예냉이 동반되며 기체수소는 순도 99.9%를 사용하여 액화용기 각 부분의 초기온도가 288K일 때 실험을 진행하였다.

실험방법은 먼저 삼방밸브를 조절하여 진공펌프로 액화용기의 내부를 진공으로 만들고 수소를 채운 후 퍼지(purge)시키는 작업을 수회 반복하여 내부용기 및 수소공급라인의 불순물을 제거하였다. 퍼지 작업이 끝나면 진공챔버의 진공펌프를 가동하여  $7.5 \times 10^{-8}$  torr의 초진공이 형성된 후 기체수소를 액화용기에 주입하고 GM 냉동기의 압축기를 가동하여 실험을 시작하였다.

GM 냉동기를 가동시킨 후 2단의 온도가 액화온도에 도달하면 기체수소의 액화가 시작된다. 액화가 진행되면 수소의 비체적 감소로 인해 내부압력이 감소하게 되므로 압력을 일정하게 유지하기 위하여 기체수소를 지속적으로 보충해 주었다. 이때 보충된 기체수소의 총유량이 수소의 액화량과 동일하게 된다. 액화가 시작되면 액화용기의 바닥온도는 액체수소의 온도로 일정하게 유지되며 시스템은 정상상태에 도달하게 된다. 정상상태에서 액화가 진행되면 액화용기 내부에 설치된 수위계를 통해 생성되는 액체수소의 수위를 알 수 있다.

충전되는 수소의 압력변화에 따른 실험은 0.1~0.4MPa에 대하여 각각의 경우 기체수소의 유량, GM 냉동기소요전력, 액화용기내부의 온도변화를 측정하였다. 액화가 진행되어 생성되는 액체수소가 액화용기 저장용량의 한계인 1.5L에 도달하면 기체수소의 주입밸브를 잠그고 냉동기를 정지시킨 후 액체수소의 warm-up 실험을 실시하였다.

충전되는 수소의 온도에 따른 영향을 살펴보기 위해 액체질소 예냉 실험을 할 때는 냉동기를 작동하고 공급되는 기체수소가 액체질소 예냉



기를 통과하도록 하였다. 즉 공급되는 기체수소의 온도가 일정하게 유지되도록 한 후 그 특성에 대한 실험을 수행하였다. 실험이 진행되면서 액체질소는 기화하게 되고 줄어든 양만큼 액체질소를 보충해 주는 자동 공급장치를 설치하여 액체질소가 일정한 수위를 유지하도록 하였다.

Ortho-para 수소변환 실험방법은 먼저 액화용기 내에 ortho-para 변환 촉매를 담은 변환기를 설치하였고 촉매로 사용된 FeO(OH), 활성탄, 실리카겔의 양을 변화시켜가며 ortho-para 수소변환이 액화에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 4.1. 무부하 성능실험

본격적인 수소액화 실험 전에 액화실험장치의 안정성을 시험하기 위하여 알곤가스의 액화시험을 수행하였다. 초기온도 288K에서 냉각을 진행하여 약 25분 후 알곤의 액화온도 87K에 도달되어 알곤가스가 성공적으로 액화됨을 확인하였다.

또한 본 연구에 사용된 GM 냉동기의 성능을 측정하기 위해 실험에 앞서 대기온도에서 무부하 냉각성능실험을 수행하였다. 먼저 액화용기 내부를 진공으로 만든 후 냉동기를 가동하여 시간에 따른 온도변화를 측정하였고 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. GM 냉동기 특성상 1단이 먼저 냉각된 후 2단의 온도가 급격히 냉각되어, 45분이 경과하면 냉동기의 1, 2단 온도가 일정한 정상상태로 유지되었다. 정상상태에서 냉동기 1단은 24K, 2단은 7K까지 도달하였다. 이를 냉동기 제조사에서 제공한 성능표인 Fig. 10과 비교한 결과 1단의 성능이 약간 우수한 것으로 나타났다. 이를 통해 본 실험장치의 단열시스템은 적절한 설계 및 제작이 이루어진 것으로 판단된다.

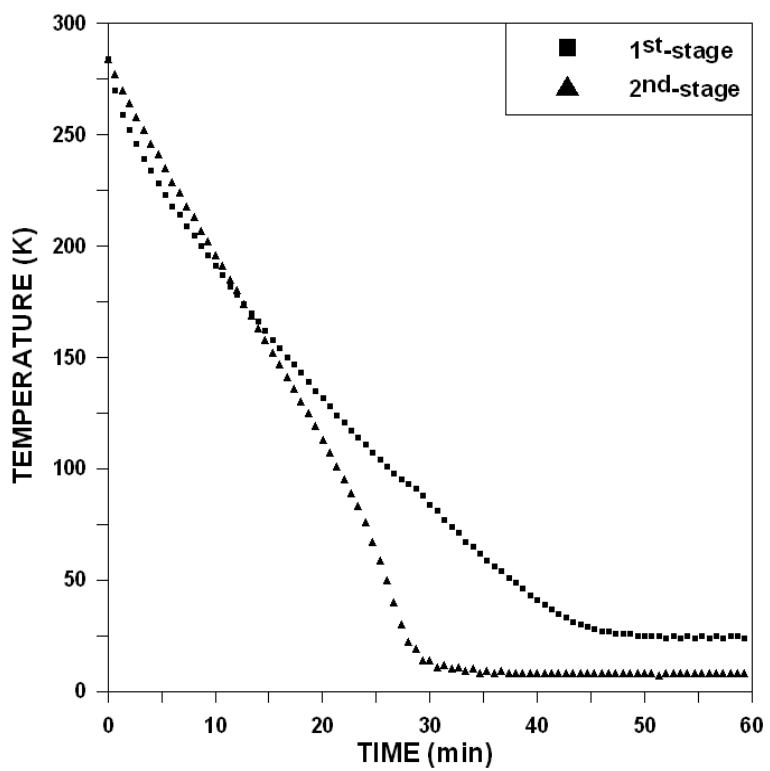


Fig. 14. Cool-down curve of GM cryocooler without load.

## 4.2. 압력변화에 따른 유량특성

Fig. 15는 압력 0.1MPa 에서 시간에 따른 기체수소의 유량변화를 나타낸 것이다. 초기 GM 냉동기의 냉각으로 인한 기체수소의 비체적 감소로 액화전까지 기체수소의 유량은 서서히 증가한다. 45분경 액화가 시작되면 주입되는 기체수소의 유량은 급격히 증가하게 된다. 특히 40~60분 사이에 나타나는 유량의 급격한 변화는 냉동기 2단에서 최초 생성된 액체수소가 용기와의 접촉으로 액화용기를 냉각시킨 후 다시 기화하기 때문에 나타나는 변화이다. 이후 액화용기가 액화온도로 냉각되면 60~110분 사이 기체수소의 유량은 21,000ml/min 영역에서 지속적인 액화가 진행된다. 그러나 110분경 액화용기 내 생성된 액체수소가 냉동기 2단과 접촉되면 유량은 급격히 감소하고 용기 내 액체수소는 과냉각되기 시작한다. 특히 130분경 기체수소의 유량이 500ml/min 정도 상승하다 감소하는 변화를 나타내었다. 이는 냉동기 2단에 접촉된 액체수소가 0.1MPa에서 수소의 어는점인 15K에서 비체적 감소로 인해 나타나는 유량변화이다.

Fig. 16은 0.1~0.4MPa에서 시간에 따라 액화되는 기체수소의 유량에 대한 결과이다. 기체수소의 액화가 시작되는 40~50분을 기준으로 유량의 현격한 차이를 보인다. 실험초기 용기 내 주입되는 기체수소의 압력이 높을수록 유량은 미소하게 증가하며 액화소요 시간은 압력이 증가할수록 감소한다. 냉동기 가동에 의한 지속적인 온도강하로 40분이 경과하면 기체수소의 액화가 시작되어 유량은 급격히 증가한다. 특히 0.3, 0.4MPa에서는 각각 50, 60분경 유량이 급격히 증가하다 감소하는 특성을 보였다. 또한 압력이 높을수록 유량감소시점이 빨라지는데 이는 압력이 높을수록 액화용기 내 생성되는 액체수소의 양이 증가하여 액화용기의 저장용량의 한계인 1.5L에 도달하는 시간이 빨라지기 때문이다. Fig. 16을 통해 압력이 높을수록 액화소요 시간은 감소하며 액화량은

증가함을 알 수 있다. 이는 압력이 높을수록 수소의 포화온도 상승과 액화잠열의 감소, 액화용기 내 기체수소의 밀도증가로 자연대류에 의한 냉각효과가 증가되었기 때문이다.

Fig. 17은 시간에 따라 주입되는 기체수소의 누적유량을 압력에 따라 나타낸 결과이다. 주입되는 기체수소의 압력이 높을수록 누적유량은 증가하였다. 특히 누적유량이 90,000ml에서 유량감소가 시작되었고 압력이 높을수록 유량감소시점이 단축되었다. 이는 압력이 높을수록 액화량이 증가하여 액화용기에 생성되는 액체수소의 양이 증가하기 때문이다. Fig. 16, 17의 유량그래프를 통해 본 연구에 사용된 액화장치의 경우 최소 0.3MPa에서의 운전이 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 18은 압력에 따른 수소의 평균액화량 및 최대액화량에 대한 결과이다. 평균액화량은 기체수소의 액화이후 냉동기 1, 2단의 온도가 일정하게 유지되는 정상상태에서 기체수소의 평균유량을 압력에 따른 액체수소의 밀도로 나누어 계산된 값이다. 주입되는 기체수소의 압력이 높을수록 평균액화량과 최대액화량이 증가하였고 최대액화량의 경우 급격한 유량상승을 나타내는 0.4MPa에서 3.3L/h의 값을 나타내었다.

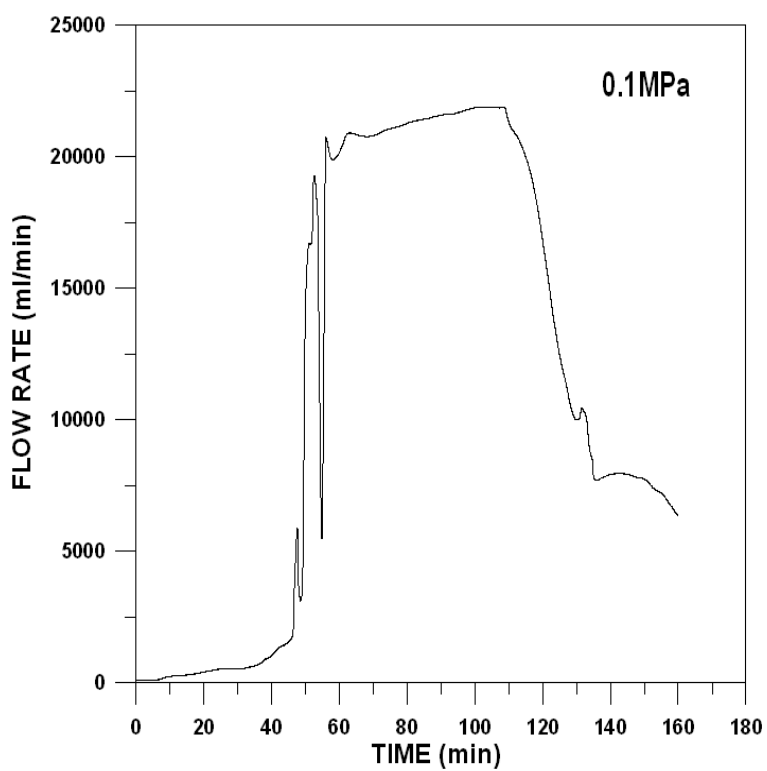


Fig. 15. The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate with time at 0.1MPa.

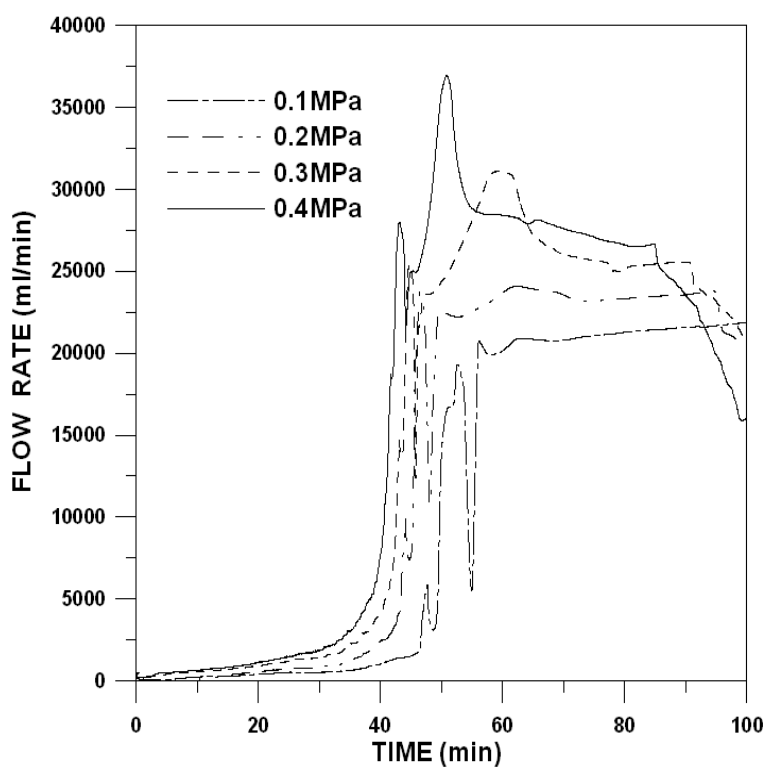


Fig. 16. The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate with time for various pressure.

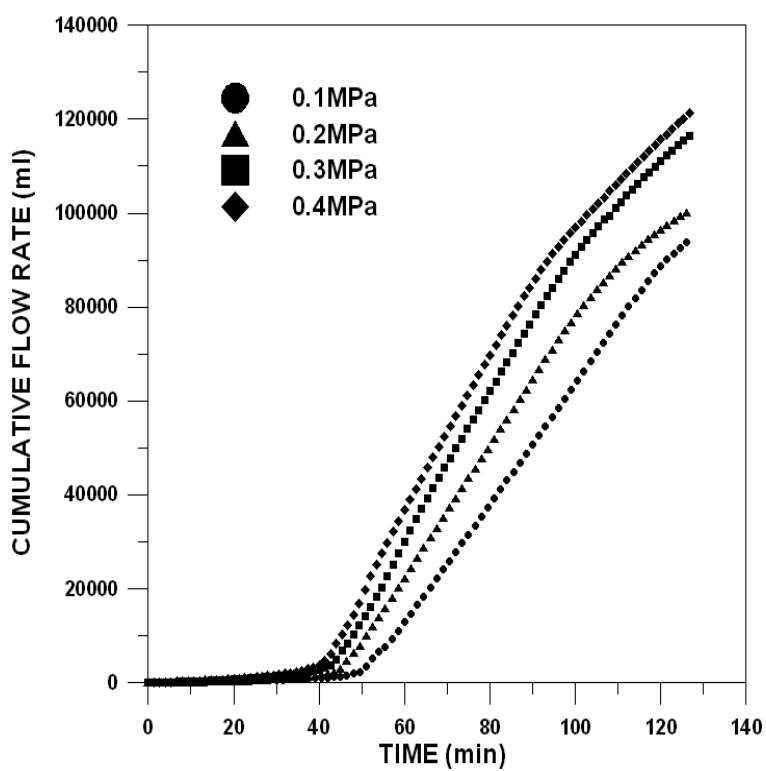


Fig. 17. Cumulative H<sub>2</sub> gas consumption for various pressure.



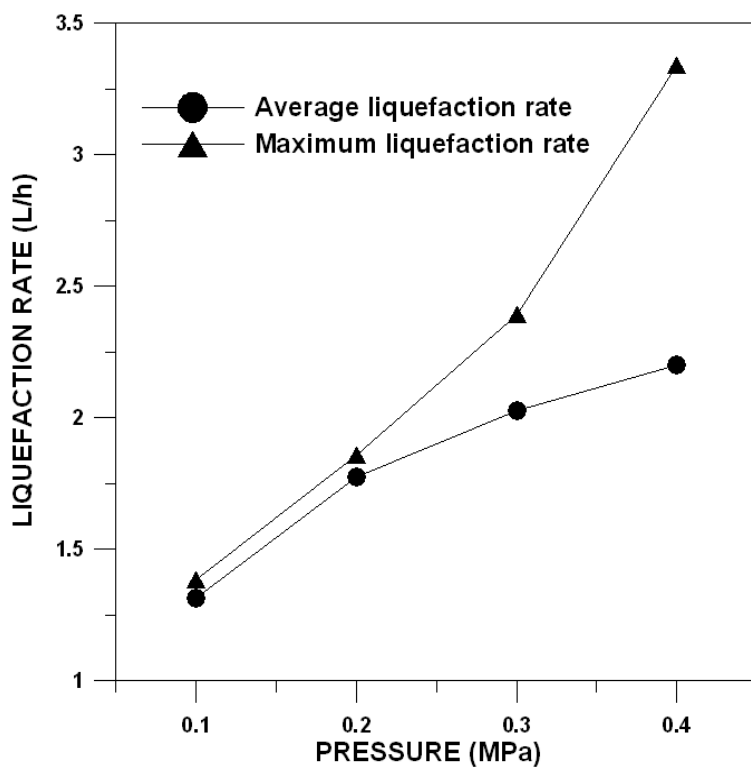


Fig. 18. Liquefaction rate for various pressure.

### 4.3. 압력변화에 따른 온도특성

Fig. 19는 0.1MPa에서 시간에 따른 냉동기 1단, 2단, 액화용기하부 바닥의 온도변화를 나타낸 것이다. 실험초기 GM 냉동기를 가동하면 냉동기 특성상 1단이 먼저 냉각되고 1단에서 충분한 냉각이 이루어진 후 2단의 냉각이 급속히 진행된다. 이후 약 40분경 냉동기 1단의 온도는 28K까지 감소하였다. 특히 40~50분 사이 냉동기 1단의 온도상승은 기체수소의 액화잠열로 인한 냉동부하의 증가 때문이다. 이때 냉동기 2단이 먼저 액화온도인 22K에 도달하고 액화용기 바닥의 온도는 약 3분 후 액화온도로 일정하게 유지된다. 액화가 시작되면 GM 냉동기 1, 2단과 액화용기의 온도가 일정하게 유지되는 정상상태에 도달하여 지속적인 액화가 진행된다.

Fig. 20은 0.1~0.4MPa에서 시간에 따른 액화용기 바닥의 온도를 나타내는 것이다. 액화용기의 바닥온도는 생성되는 액체수소의 온도를 가장 먼저 감지할 수 있기 때문에 액화소요 시간을 알 수 있다. 모든 실험은 액화용기 각 부분의 온도가 288K일 때 시작하였고, 액화시작점은 압력에 따른 액화용기 바닥의 온도가 포화온도로 일정하게 유지되는 최소시간이다. 압력이 높을수록 액화소요 시간은 감소하며 압력 0.1MPa 증가 당 액화온도는 약 1.5℃씩 증가하였다. 그러나 0.1MPa에서는 용기내부의 냉각속도가 늦어짐에 따라 액화소요 시간은 52분이었고 특히 저온영역으로 갈수록 온도강하 속도가 더욱 지체되었다. Fig. 20을 통해 압력이 높을수록 수소의 액화온도는 상승하며 액화소요 시간은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 21은 정상상태에서 압력변화에 따른 GM 냉동기 1, 2단의 온도에 대해 나타내었다. 압력이 높을수록 냉동기 1단의 온도가 상승하는데, 이는 기체수소의 유량증가와 액화잠열로 인한 GM 냉동기 1단의 냉동부하가 상승하기 때문이다. 그리고 2단의 온도는 주어진 압력에서 수소의

액화온도로써 압력이 높을수록 기체수소의 포화온도가 상승하기 때문에 증가하는 것이다.

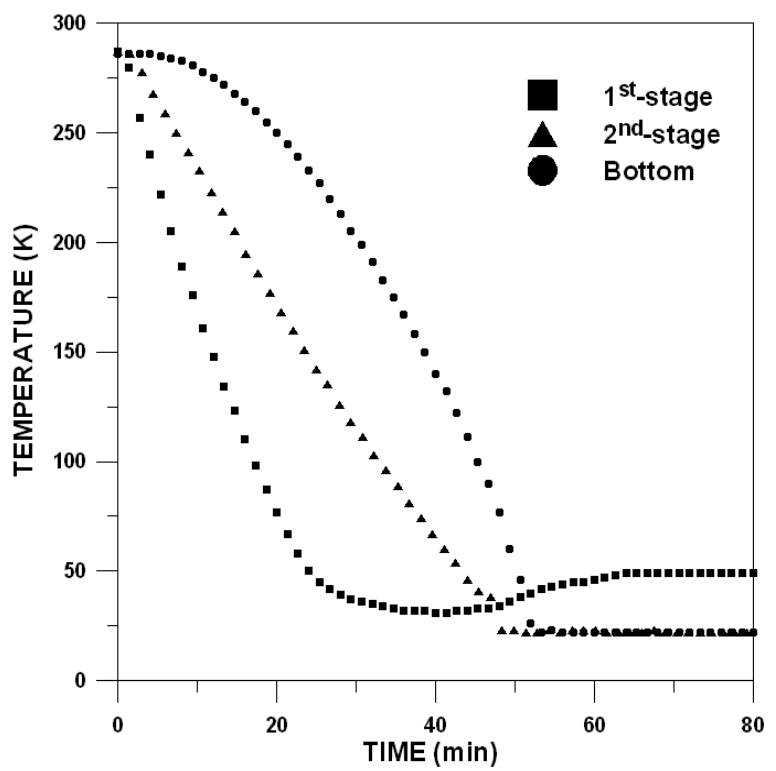


Fig. 19. Temperature behavior of H<sub>2</sub> at 0.1MPa.

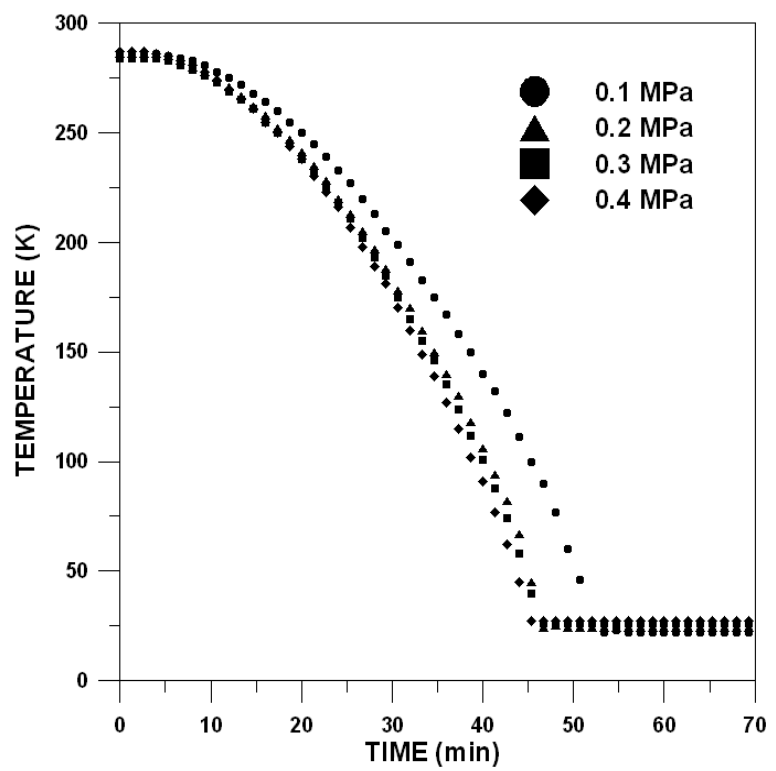


Fig. 20. The behavior of vessel bottom temperature for various pressure.

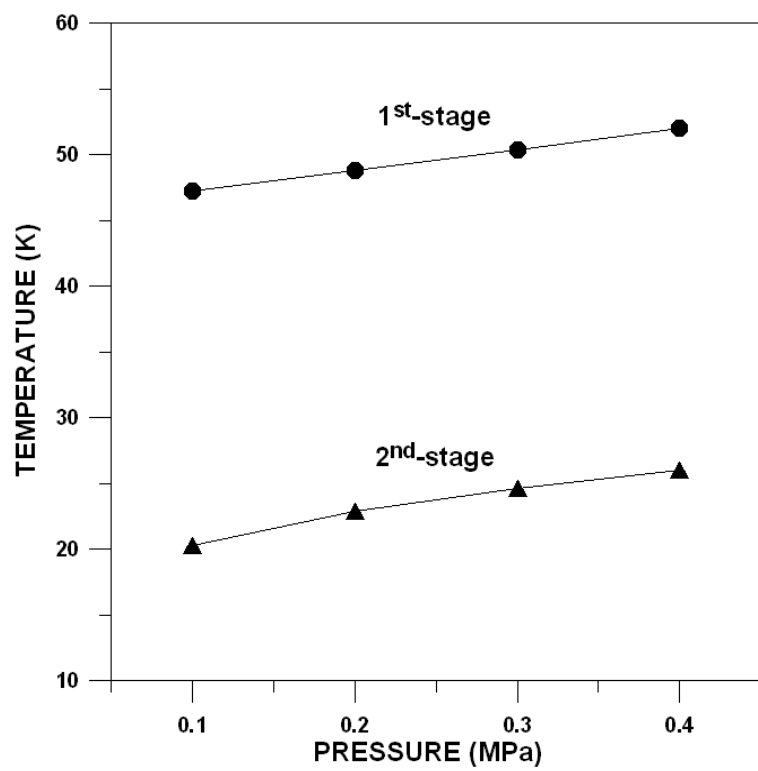


Fig. 21. Temperature of GM cryocooler at steady state.

#### 4.4. 액체수소 Warm-up 특성

Fig. 22는 액화용기 내 저장된 1.5L의 액체수소가 기체수소로 기화하는 warm-up 특성을 나타내기 위해 시간에 따른 액화용기 내부의 온도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 냉동기의 1단 및 2단의 온도는 급격히 상승되나, 액화용기내의 바닥과 측면의 온도는 천천히 상승하게 된다. 그 이유는 액화용기 내 릴리프밸브가 90psia로 조절되어 있어 이 압력에 도달하면 밀폐된 액화용기내의 상승된 압력에 대응하는 포화온도로 유지되며 액체수소의 기화량도 작기 때문이다. 그 후 계속해서 천천히 상승하던 온도는 액화용기 내부의 압력이 90psia 이상이 되는 8시간 후 미량의 기체수소가 배출되기 시작하면서 급격히 상승하였다.

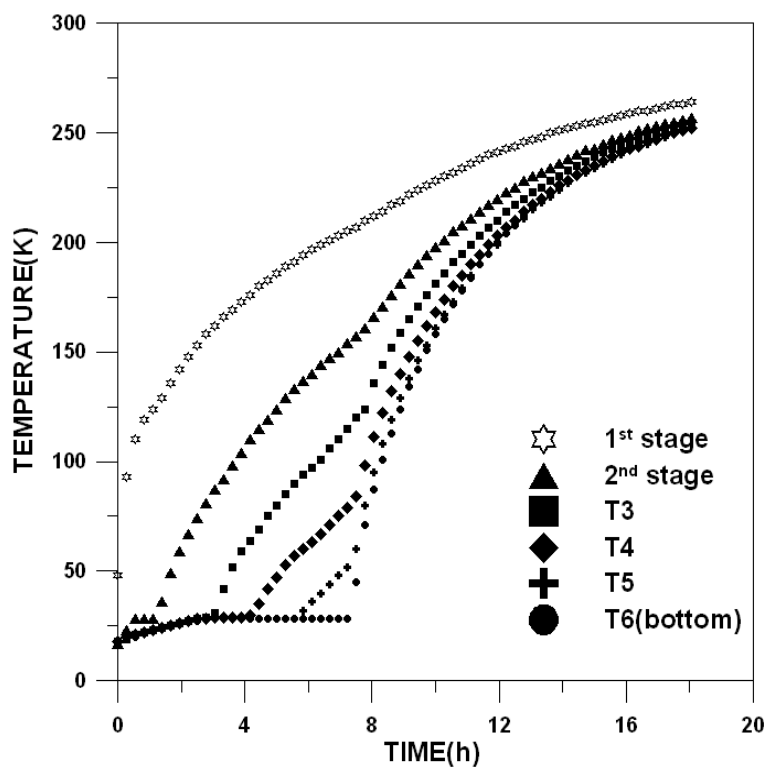


Fig. 22. Warm-up characteristics of liquid hydrogen.



#### 4.5. 압력에 따른 액화효율산정

Fig. 23은 0.1~0.4MPa에서 액화질량유량 및 단위액화량당 실제소요 전력량을 나타내는 그림이다. 압력이 높을수록 액화질량유량은 상승하고 소비되는 전력량 또한 증가한다. 이는 압력이 높을수록 액화소요 시간이 감소되어 소비되는 전력량은 작아지며 액화량 증가로 인해 주입되는 기체수소의 질량유량이 증가하는 것이다. 이를 통해 주입되는 수소의 압력이 높을수록 액화량은 증가하고 입력일은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 24는 실험압력에 따른 액화효율(FOM)으로써 액화질량당 이론적 필요일에 실제 사용된 일을 나눈 값으로 액화장치에서 냉동기의 성능지표를 나타내는 것이다. 이론적 필요일의 경우 초기 온도 288K에서 압력에 따른 액화온도까지 사용된 현열과 액화잠열의 합을 기체수소의 총 누적질량으로 곱하여 구할 수 있다. 실제 사용된 일의 양은 GM 냉동기 압축기에 설치된 전력량계를 통해 냉동기 가동 후 액화 때까지 사용된 전력량으로 구할 수 있다. 그 결과 압력이 높을수록 액화효율은 상승하였고 특히 0.4MPa에서 액화효율이 급격하게 증가되는 특성을 보였다. 이는 압력이 높을수록 액화소요 시간이 감소하여 소요되는 전력량은 줄어들고 액화량은 증가하기 때문이다. 본 실험의 압력범위인 0.1~0.4MPa에서 FOM은 0.111~0.161의 값을 나타내었다.

앞서 실시한 압력에 따른 주요 실험결과를 table 4에 나타내었다. 본 실험에서의 액화시간이 1시간 이내인 점을 고려할 때, 실험결과는 상온 상태인 normal-수소의 조성에서 얻어진 것으로 변환열에 의한 영향은 무시할 수 있다.

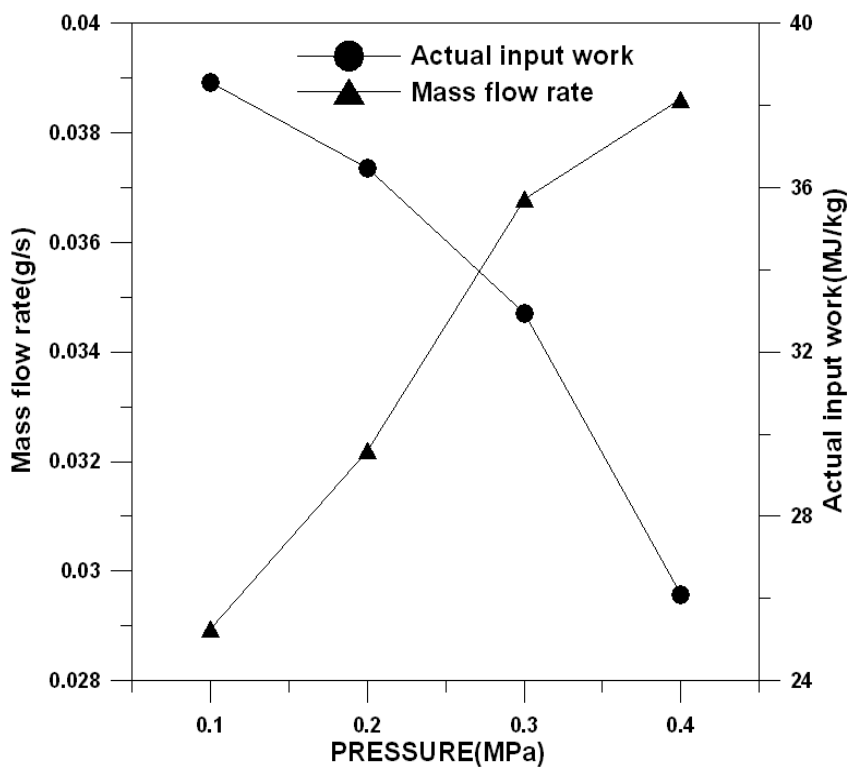


Fig. 23. Hydrogen liquefaction mass flow rate and actual input work for various pressure.

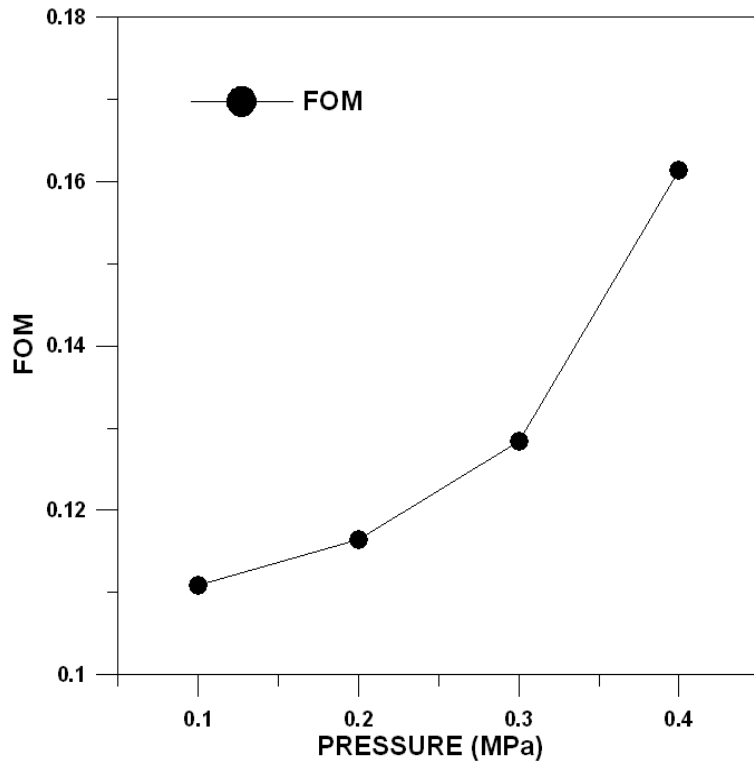


Fig. 24. FOM for various pressure.

Table 4. Hydrogen liquefaction characteristics for various pressure

| Result<br>Pressure | Liquefaction<br>time<br>(min) | Temperature<br>of<br>Liquefaction<br>(K) | Average<br>liquefaction<br>rate<br>(L/h) | Maximum<br>liquefaction<br>rate<br>(L/h) | Figure of<br>merit<br>(FOM) |
|--------------------|-------------------------------|--|--|--|-----------------------------|
| 0.1 MPa            | 52                            | 22.85                                    | 1.31                                     | 1.38                                     | 0.111                       |
| 0.2 MPa            | 46.5                          | 24.60                                    | 1.77                                     | 1.86                                     | 0.116                       |
| 0.3 MPa            | 44                            | 26.00                                    | 2.03                                     | 2.39                                     | 0.128                       |
| 0.4 MPa            | 42.2                          | 27.50                                    | 2.20                                     | 3.39                                     | 0.161                       |

#### 4.6. 액체질소(LN<sub>2</sub>) 예냉에 따른 유량변화

Fig. 25는 액체질소 예냉이 액화장치성능에 미치는 영향을 살펴보기 위한 실험결과로 0.1MPa에서 시간에 따른 기체수소의 유량변화를 나타내었다. 액화가 시작되기 전 기체수소의 유량은 온도의 강하에 의한 비체적 감소로 조금씩 증가하나 그 양은 예냉을 하지 않은 경우와 큰 차이를 나타내지 않으며 액화소요 시간에 대한 영향도 거의 없음을 알 수 있다. 그러나 액체질소 예냉에 의한 효과는 액화 이후 약 2,000cc/mim 정도의 유량증가를 나타내었다. 이는 수소액화 이후 급격한 기체수소의 유량증가로 인한 냉동기 부하를 액체질소 예냉을 통해 감소시키는 효과로 본 실험장치의 액화량 증가에 영향을 주었다.

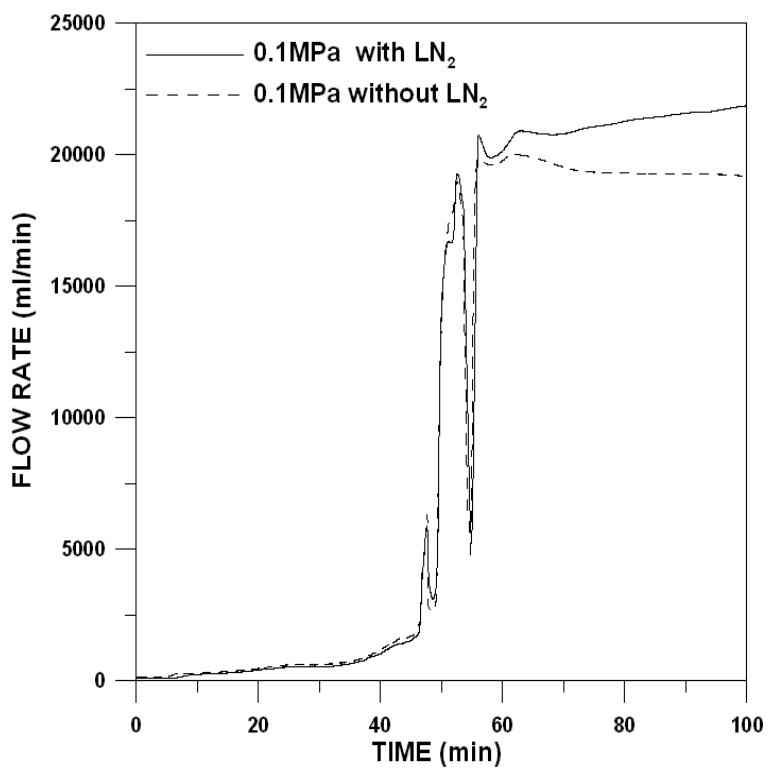


Fig. 25. Precooling effectiveness of liquid nitrogen.

#### 4.7. 촉매에 의한 액화특성변화

Fig. 26은 0.1MPa에서 FeO(OH)의 촉매량을 변화시켜가며 시간에 따른 기체수소의 유량변화에 대한 결과이다. 촉매량 200g을 기준으로 유량곡선의 변화가 구분된다. 즉 200g 미만의 경우 촉매량이 증가함에 따라 액화소요 시간과 액화량은 미소한 증가를 보이지만 촉매량이 200g 이상일 경우 액화에 걸리는 시간은 더욱 증가하였다. 또한 최초 생성되는 액체수소의 용기와의 접촉으로 인한 첫 번째의 피크와 두 번째 피크와의 시간차가 증가함을 알 수 있다. 이는 ortho-수소의 para-수소로의 변환으로 발생하는 변환열에 의한 영향으로 촉매로 인한 수소 변환이 발생하기 때문이다.

Fig. 26의 촉매 FeO(OH) 대한 유량그래프를 통해 시간에 따른 기체수소의 누적유량을 촉매량 80, 160, 200g 일 때의 결과를 Fig. 27에 나타내었다. 사용되는 촉매량이 증가할수록 누적유량이 감소하였고 120분을 기준으로 촉매량이 200g일 때 촉매를 사용하지 않은 경우 보다 누적유량은 25,000ml정도 감소하였다.

Fig. 28은 0.1MPa에서 촉매 FeO(OH)를 사용하여 지속적인 액화가 진행될 때 주입되는 기체수소의 평균유량을 촉매량에 따라 나타낸 결과이다. 무촉매 경우보다 평균유량은 감소하였고 촉매량이 증가할수록 평균유량은 지속적으로 감소하였다. 그러나 촉매량이 200g 이상일 경우 평균유량은 13,200ml/min으로 거의 일정함을 알 수 있다. 이를 통해 0.1MPa에서 본 액화장치의 적정 촉매량은 200g으로 판단된다. 이때 기체수소의 평균액화량은 0.836L/h로써 촉매가 없을 경우에 비하여 약 20%의 유량감소와 함께 액화효율(FOM)도 0.111에서 0.09로 감소하였다. 이러한 성능저하 특성은 액화용기 내에서 ortho-para 수소변환에 의한 변환열과 촉매자체가 냉동부하로 작용하는 복합적인 이유로 해석할 수 있다.

Fig. 29, 30은 0.1MPa에서 실리카겔과 활성탄의 촉매량이 각각 80, 100, 120g 일 때 시간에 따른 기체수소의 유량변화를 나타낸 것이다. 각각의 그림에서 촉매량이 증가할수록 기체수소의 유량은 조금씩 감소하지만 큰 차이를 보이지 않으며 액화소요 시간 또한 촉매량에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그러나 촉매를 사용하지 않은 경우보다 액화소요 시간은 10분 정도 증가하였다.

Fig. 31은 액화이후 정상상태에서 기체수소의 평균유량을 실리카겔과 활성탄의 촉매량에 따라 나타낸 결과이다. 실리카겔의 경우 활성탄보다 평균유량이 높고 촉매량이 증가할수록 평균유량은 완만한 감소를 나타내었다. 그러나 활성탄의 경우 120g의 촉매를 사용한 경우 평균유량은 급격히 감소하였다.

촉매를 사용한 수소변환실험을 통해  $\text{FeO}(\text{OH})$ , 활성탄, 실리카겔 순으로 변환효율이 높음을 평균유량 감소를 통해 알 수 있다. 이는 촉매량을 증가시킬수록 ortho-수소에서 para-수소로의 변환율은 높아지고 증가된 변환열로 인해 기체수소의 평균유량이 감소한 것으로 판단된다.

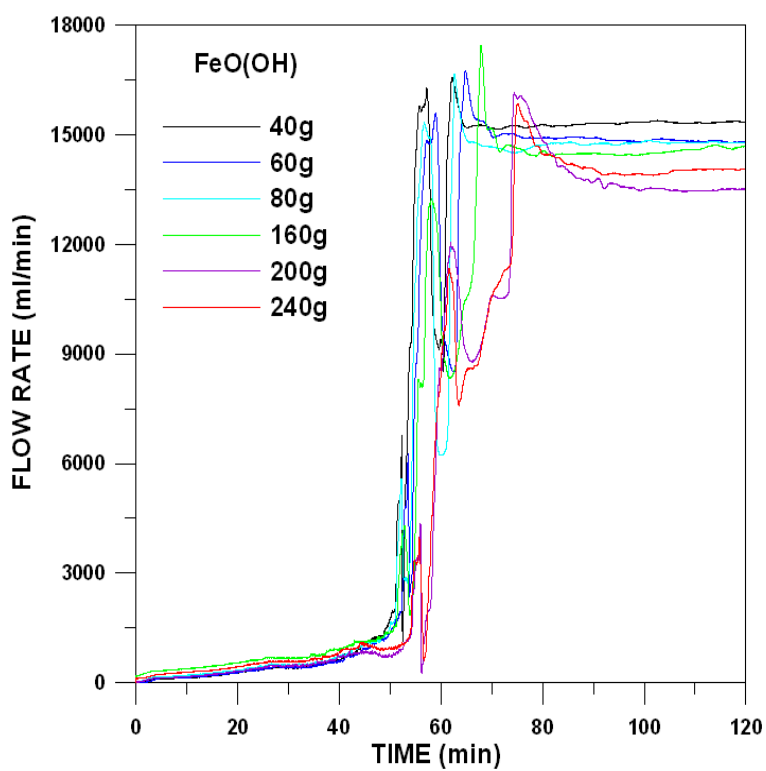


Fig. 26. The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for FeO(OH) at 0.1MPa.



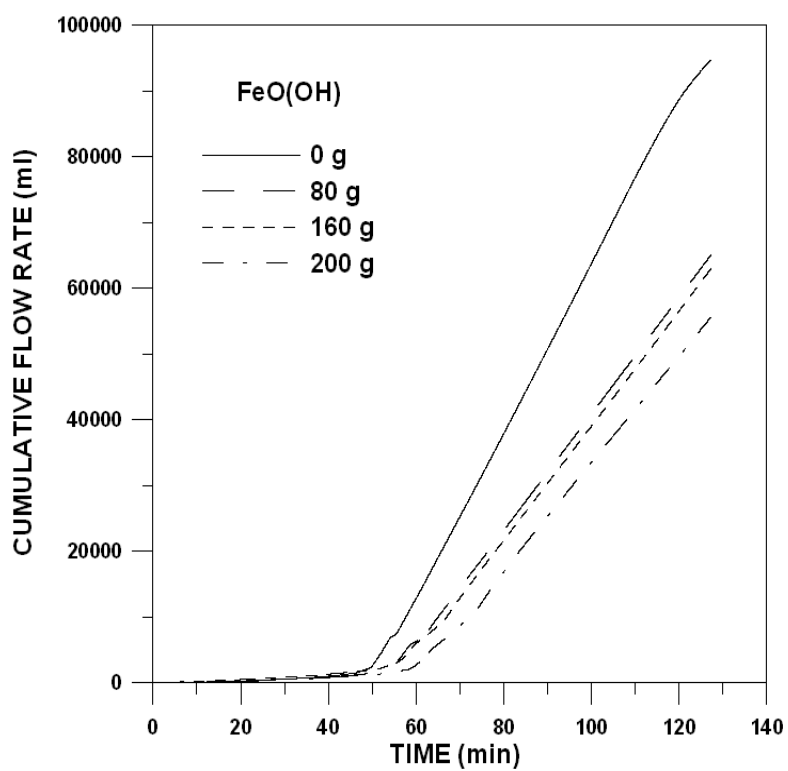


Fig. 27. Cumulative H<sub>2</sub> gas consumption for FeO(OH) at 0.1MPa.

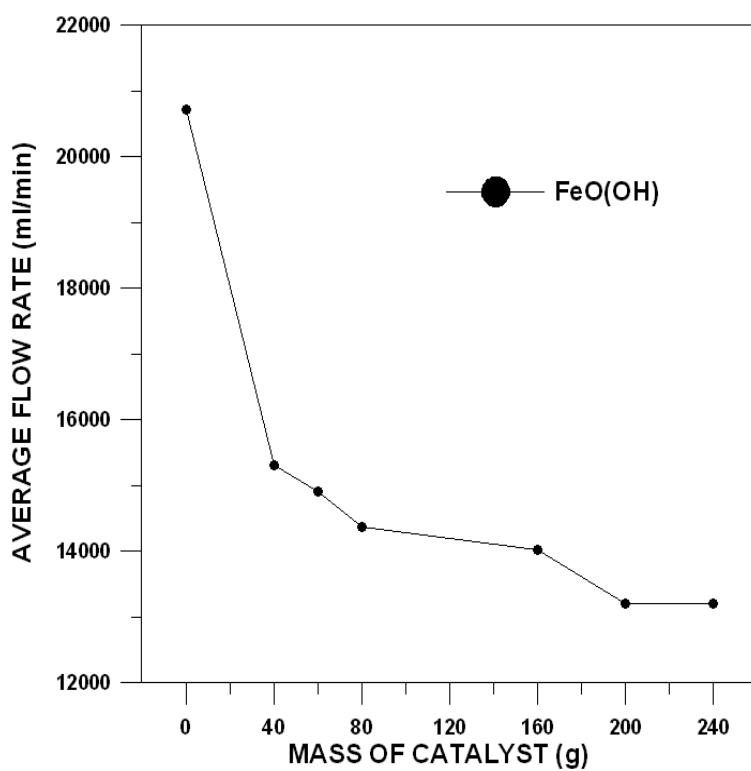


Fig. 28. Average H<sub>2</sub> gas flow rate for FeO(OH) at 0.1MPa.

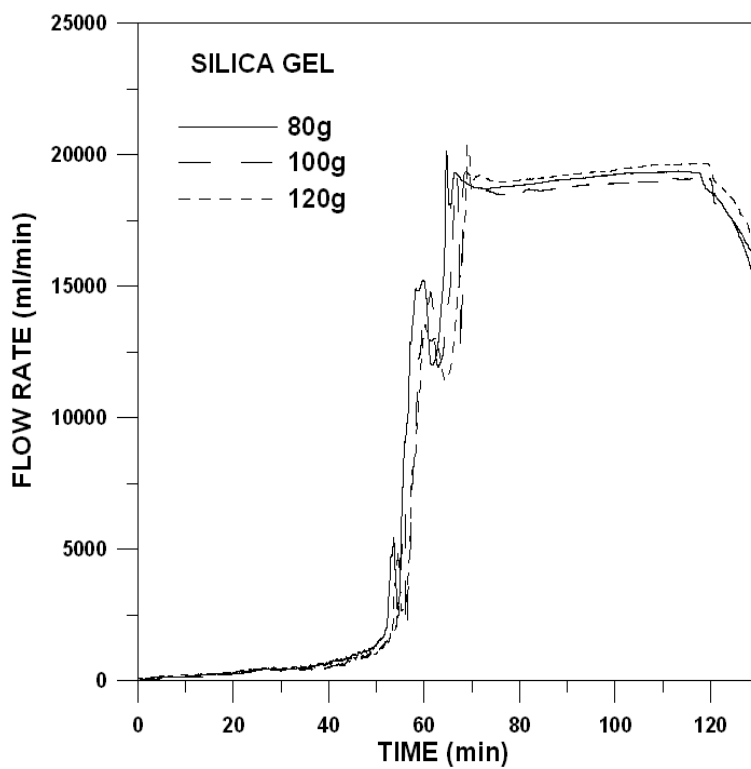


Fig. 29. The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for silica gel at 0.1MPa.

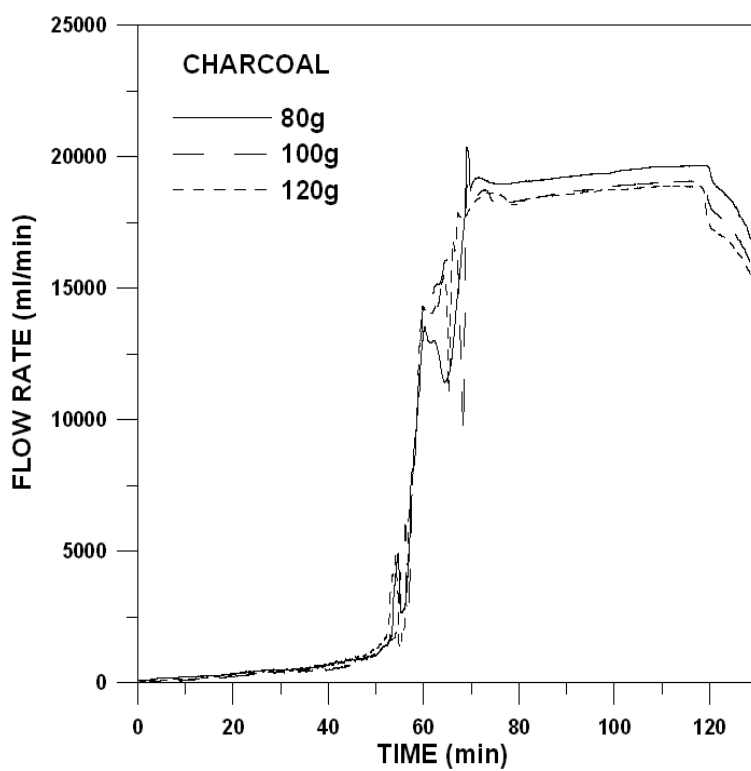


Fig. 30. The variation of H<sub>2</sub> gas flow rate for charcoal at 0.1MPa.

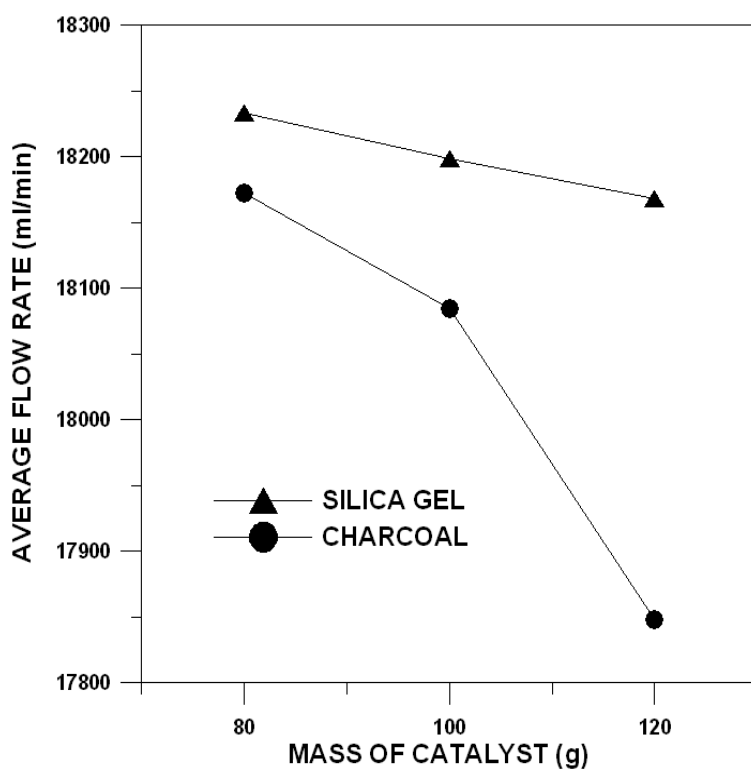


Fig. 31. Average H<sub>2</sub> gas flow rate for silica gel and charcoal at 0.1MPa.

## 제 5 장 결 론

수소에너지를 사용하기 위한 인프라 구축의 일환으로 수소스테이션 개념의 소형수소액화장치의 보급은 필수적이다. 따라서 수소를 에너지 밀도가 높은 액체수소의 형태로 변환하여 수송 및 저장이 간편하고 저장효율이 높은 기술을 개발하고자 GM 냉동기를 이용한 직접냉각방식의 소형액화시스템을 설계, 제작하고 그 성능특성에 대한 실험을 수행하였다. 이에 따른 액화용기, 단열용기, 복사셴드, 온도, 압력, 유량 및 전력 계, 진공시스템 등으로 소형수소액화 실험장치를 구성하였다. 냉각용 GM 냉동기의 무부하 성능실험과 warm-up 실험결과, 본 액화장치의 단열시스템 관련 설계 및 제작이 적절하였음을 검증하였다. 특히 기존의 직접냉각방식의 연구에 비해 본 실험장치의 액화시스템 효율은 전반적으로 향상되었고 이는 최대액화량 기준으로 280%의 액화량 증가를 통해 확인할 수 있었다.

액화장치의 냉각특성 및 액화성능 실험은 초기온도 288K에서 액화용기 내 수소 충전압력을 0.1~0.4MPa 까지 변화시키면서 수행한 결과는 다음과 같이 얻어졌다.

- (1) 액화소요 시간은 압력이 증가할수록 감소하였고 압력 0.1MPa 증가 당 액화온도는 약 1.5℃씩 상승하였다.
- (2) 수소의 액화량은 압력 0.1MPa 증가 당, 각각 26%, 12%, 8%씩 상승하였다.
- (3) 액화효율은 압력이 증가할수록 상승하였고 본 실험의 압력범위에서 FOM은 0.111~0.161의 값을 나타내었다.

- (4) 액체질소 예냉의 효과는 10%의 액화량 증가를 나타내었다.
- (5) 사용된 촉매 FeO(OH), 활성탄, 실리카겔 중에서 FeO(OH)의 변환 효율이 가장 높아, 수소액화에 가장 효과적임을 알 수 있었다.
- (6) 변환촉매를 사용한 경우 단위 액화량당 액화소요 시간, 입력일은 증가하였고 FOM은 감소하였다.

본 실험의 연구결과 유량과 입력일, 저장된 액체수소의 포화압력을 통해 0.3MPa 이상에서 액화량이 현격하게 증가되는 것을 알 수 있었다. 따라서 소형수소액화장치의 성능을 극대화시키기 위해서는 압력을 높이고 액체질소 예냉을 통해 액화량 증가를 도모해야 할 것이다. 또한 액체수소의 저장과 이용까지 고려한다면 냉각과정 중 적절한 촉매를 사용하여 저장효율이 높은 para-수소로의 변환이 필요하다.

향후 수소에너지의 효율적 이용을 위해서는 촉매를 적용한 ortho, para-수소 변환의 정성적 분석 등을 통해 액체수소의 저장효율향상에 대한 지속적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. Sherif, S. A, Zeytinoglu, N, Veziroglu, T. N, 1997, "Liquid hydrogen : potential, problems, and proposed research program", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, pp. 683-688.
2. Kim, K. R, Paek, S. W, Choi, H. I, and Chung, H, 2001, "Catalytic recombination of hydrogen and oxygen in air stream", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 7, pp. 116-121.
3. GENE D. BERRY, ALAN D. PASTERNAK, GLENN D. RAMBACH J, 1996, "HYDROGEN AS A FUTURE TRANSPORTATION FUEL", Energy Vol. 21, pp. 289-303.
4. 최항집, 강병하, 최영돈, 2000, "Ortho-para 수소변환이 수소액화 성능에 미치는 영향", 空氣調和冷凍工學 論文集, No. 12, pp. 131-139.
5. 김서영, 강병하, 최항집, 1998, "극저온액체 저장용기에서의 열전도 차폐단의 영향", 수소에너지공학회 Vol. 4, pp. 169-176.
6. Daugherty, M. A, Prenger, F. C, Daney, D. E, and Hill, D. D, 1996, "A comparison of hydrogen vehicle storage options using the EPA urban driving schedule", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 1049-1052.



7. Eward, R, and Kesten, M, 1990, "Cryogenic equipment of liquid hydrogen powered automobiles", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 35, pp. 1777-1781.
8. Peschka, W, 1992, "Cryogenic fuel technology and elements of automotive vehicle propulsion systems", *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 37, pp. 1147-1156.
9. 박혜령, 권익현, 1995, "Ni-MH 2차전지용 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금 ZrMn<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>와 ZrMnNi<sub>1+x</sub>의 전기화학적 특성", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 12, pp. 162-167.
10. 이정환, 이호섭, 조원일, 백영순, 2004, "수소액화장치의 단일시스템 전산해석 및 액화성능 실험에 관한 연구", *공업화학회*, Vol. 15, pp. 659-664.
10. 백종훈, 강병하, 장호명, 1997, "직접냉각에 의한 수소액화장치의 성능실험", *空氣調和·冷凍工學 論文集*, No. 9, pp. 284-291.
12. Richardson, R. N, Tavner, A. C. R, 1995, "Neon liquefaction system for high T<sub>c</sub> experiments", *Cryogenics* Vol. 35, pp. 195-198.
13. Timmerhaus, K. D, and Flynn, T. M, 1989, *Cryogenic Process Engineering*, Plenum Press, New York.

14. 김종필, 1989, "수소에너지 시스템", 空氣調和·冷凍工學 論文集, No. 18, pp. 138-145.
15. 강병하, 김서영, 2001, "액체수소 저장 기술", J. of the Korea Hydrogen Energy Society Vol. 12. No. 2, pp. 87-102.
16. Gursu, S, Lordgooei M, Sherifs, A, and Veziroglu T. N, 1990, "An Optimization study of Liquid Hydrogen Boil-off Losses", Hydrogen Energy Process VIII, Vol. 2, pp. 903-924.
17. Hastings, L. J, Plachta, D. W, Salerno, L, Kittel. P, 2002, "An overview of NASA effort on zero boiloff storage of cryogenic propellants", cryogenics Vol. 41, pp. 833-839.
18. Kinard, G. E, 1980, "The Commercial Use of Liquid Hydrogen over the Last 40 Years Presented at ICEC 17 : Section 1, pp. 39-43.
19. Shaml'ko, Yu. F, Milenko, Yu. Ja, Karnatsevich, L.V, 1995, "Influence of surface metal-hydride on the spin conversion of hydrogen molecules", J. of Alloys and Compounds 231, pp. 364-367.
20. Clausen, J, Hofmann, A, Wanner, M, 1996, "NOVEL METHOD FOR MEASUREMENT OF THE PARA-CONTENT OF A HYDROGEN-STERAM", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 41, pp. 1777-1782.

21. Barron, R. F, 1985, Cryogenic Systems, 2nd ed., Oxford University Press, New York.
22. Wanner, M, Gross, R, Otto, W, and Patzelt, A, 1994, "Concept and operation of a 4.4 ton/day liquid hydrogen facility", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 39, pp. 1217-1222.
23. 정평석, 1993, "극저온 냉동기의 작동과 원리", 空氣調和·冷凍工學 論文集, No. 22, pp. 28-35.
24. Scott, R. B, 1964, Technology and uses of liquid hydrogen, Pergamon Press. Oxford.
25. Bracha, M, Loren, G, Wanner, M, 1992, "Large scale hydrogen liquefaction in Germany", Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference, Paris, Vol. 2. pp. 1001-1010.