

액화천연가스(LNG)를 사용한 수소 생산 및 액화 공정 개발

노원준 · 박시환 · 이인규[†]

부산대학교 응용화학공학부
46241, 부산광역시 금정구 부산대학교 63번길 2(장전동)
(2020년 10월 18일 접수, 2020년 12월 24일 수정본 접수, 2021년 1월 4일 채택)

Design and Analysis of Hydrogen Production and Liquefaction Process by Using Liquefied Natural Gas

Wonjun Noh, Sihwan Park and Inkyu Lee[†]

School of Chemical Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Busan, 46241, Korea

(Received 18 October 2020; Received in revised from 24 December 2020; Accepted 4 January 2021)

요 약

액체 상태의 수소는 기체 상태의 수소에 비해 수송이 용이하고 에너지 밀도가 높으며 폭발 위험성이 낮다. 하지만 수소 액화 공정은 냉각 사이클에 많은 양의 에너지가 소모된다. 반면에 액화천연가스(LNG; Liquefied Natural Gas)는 재기화 과정에서 다량의 냉열이 버려진다. 따라서 LNG 냉열을 회수하여 수소 냉각에 활용한다면 공정 효율을 높일 수 있다. 또한, 천연가스 개질을 통한 수소 생산은 가장 경제성 있는 방법으로 평가받고 있으며, 이러한 측면에서 LNG를 수소 생산의 원료로 사용할 수 있다. 본 연구에서는 LNG를 원료 및 냉열원으로 사용하여 수소를 생산 및 액화시키는 공정을 개발하고 열역학적 관점에서 공정을 평가하였다. 공정 개발을 위해 기존의 탄화 수소 혼합 냉매와 헬륨-네온 냉매를 이용한 수소 액화 공정을 비교 공정으로 선정하였다. 이후 LNG를 원료 및 수소 예냉의 냉열원으로 사용하는 새로운 공정을 설계하여 에너지 소모량 및 엑서지 효율 측면에서 기존 공정과 비교, 분석하였다. 제안된 공정은 기존 공정 대비 약 17.9%의 에너지 절감 및 11.2%의 엑서지 효율이 향상된 결과를 나타내었다.

Abstract – Compare to the gaseous hydrogen, liquid hydrogen has various advantages: easy to transport, high energy density, and low risk of explosion. However, the hydrogen liquefaction process is highly energy intensive because it requires lots of energy for refrigeration. On the other hand, the cold energy of the liquefied natural gas (LNG) is wasted during the regasification. It means there are opportunities to improve the energy efficiency of the hydrogen liquefaction process by recovering wasted LNG cold energy. In addition, hydrogen production by natural gas reforming is one of the most economical ways, thus LNG can be used as a raw material for hydrogen production. In this study, a novel hydrogen production and liquefaction process is proposed by using LNG as a raw material as well as a cold source. To develop this process, the hydrogen liquefaction process using hydrocarbon mixed refrigerant and the helium-neon refrigerant is selected as a base case design. The proposed design is developed by applying LNG as a cold source for the hydrogen precooling. The performance of the proposed process is analyzed in terms of energy consumption and exergy efficiency, and it is compared with the base case design. As the result, the proposed design shows 17.9% of energy reduction and 11.2% of exergy efficiency improvement compare to the base case design.

Key words: Hydrogen liquefaction, Liquefied natural gas, Process design, Energy analysis, Exergy efficiency

1. Introduction

BP의 Energy Outlook (2019)에 따르면 전 세계 에너지산업은 미래에 더 적은 탄소 배출을 목표로 하며, 이를 위하여 신재생에너지

의 수요가 크게 증가할 것으로 전망된다[1]. 그 중 수소는 온실가스를 배출하지 않고 무게당 많은 에너지를 생산할 수 있는 장점을 가져 미래의 주요 에너지원으로 지목된다[2]. 기체상태의 수소를 효율적으로 운반 및 저장하기 위한 방법으로 고압 가스 저장 및 액화 저장 등의 방법이 활용된다. 고압 가스 저장은 일반적으로 700 bar 이상으로 압축시켜서 부피를 감소시키며, 대용량의 고압 저장 용기를 필요로 한다[3]. 고압 수소는 압축과정에서 많은 양의 에너지가 소모되고 단위부피당 에너지는 낮은 특징을 가진다. 고압 수소와

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: inkyu.lee@pusan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

비교하여 액화 수소는 다양한 장점을 가진다. 액화된 수소는 낮은 압력에서 대량으로 장거리 운송이 가능하여 운송비 절감이 가능하고 높은 에너지 밀도를 가지기 때문에 다양한 분야에 사용이 가능하다[4]. 이러한 이유로 수소 액화 공정에 대한 다양한 개발이 이루어지고 있다. 상용화된 수소 액화 공정의 수소 1 kg을 액화시키는데 소모되는 에너지인 SEC (Specific Energy Consumption)는 약 13~15 kWh/kg로 알려져 있다[5]. 이 수치는 에너지 집약적이라 평가받는 천연가스 액화 공정에 비해 약 50배 가량 높으며, 수소 액화 공정의 에너지 소모량을 감소시키기 위한 다양한 연구들이 수행되어왔다. 선행 연구를 통해 약 5~8 kWh/kg의 SEC 값을 가지는 수소 액화 공정의 개념 설계들이 제안되었다[6]. Krasae-in 등[7]의 조사에 따르면 상용화된 수소 액화 플랜트는 20~30%의 엑서지(Exergy) 효율을 가지며 이론에 기반을 둔 개념 설계의 경우에는 40~50%의 효율을 가지는 것으로 보고되었다. 선행 연구 분석 결과, 기존 연구들을 통해 제안된 수소 액화 공정 중 Ansarinasab 등이 제안한 두개의 독립적인 혼합냉매를 이용한 공정이 가장 낮은 에너지 소모량과 높은 엑서지 효율을 나타낸다는 것으로 나타났다[8].

수소 액화 공정의 에너지 소모량 감소를 위해 LNG의 냉열을 활용하는 방법을 적용할 수 있다. LNG의 끓는점은 대기압에서 약 -161 °C 이며, 사용 전 재기화 과정을 거쳐야 한다. 일반적으로 해수와의 열교환을 통해 LNG를 기화시키며 이 때 많은 양의 냉열이 버려지므로 LNG 냉열 회수를 위한 다양한 방법들이 제안되었다[9]. 이 중, LNG 를 수소 액화 공정의 예냉을 위한 냉열원으로 활용하는 몇몇 연구들이 수행되었다. Kuending 등[10]은 LNG를 사용하여 50TPD (Ton per Day) 규모의 액화 수소를 생산하는 공정을 개발하고 사례 비교를 통해 에너지와 건설비용의 절감 효과를 나타내었다. Han 등[11]은 LNG의 냉열 계산을 통해 LNG의 공급 조건과 수소 액화량에 따른 사례연구를 수행하였으며, 이를 통해 전력대체량을 계산하였다. Yang 등[12]은 상용화된 N2-Brayton 사이클을 예냉에 이용하는 수소 액화 공정을 대상 공정으로 선정하고 LNG 냉열을 예냉에 활용하였을 때 약 19.5%의 에너지 소모량을 감축시킬 수 있음을 보고하였다. 그러나 해당 논문의 대상 공정은 수소의 액화율이 약 11% 정도에 그치며, SEC가 약 13.6 kWh/kg으로 매우 높은 결과를 보였다.

본 연구에서는 Ansarinasab 등[8]이 제안한 고효율 수소 액화 공정을 기존 대상 공정으로 선정하고, LNG를 재기화할 때 해수 등에 버려지는 냉열을 수소 예냉에 활용하여 에너지 효율을 향상시킨 공정을 설계하였다. 냉열원으로 사용 가능한 LNG 유량을 산정하기 위해 SMR (Steam Methane Reforming) 공정을 통해 LNG를 사용하여 수소를 생산하는 시스템을 적용하였다. 동일한 수소 공급 조건하에서 기존 수소 액화 공정의 액화 공정 단계 중 예냉에서의 탄화수소 냉매를 LNG로 대체하고 사례 연구를 통해 과냉 사이클에 필요한 최적의 냉매 유량을 도출하였다. 이를 통해 전체 수소 액화 공정에 요구되는 에너지 소모량을 계산하고 기존 대상 공정과의 공정 효율을 에너지 및 엑서지 관점에서 비교, 분석 하였다.

2. Process description

본 연구의 대상 공정인 기존 수소 액화 공정의 개략도를 Fig. 1의 (a)에 나타내었다. 수소의 끓는점은 130 kPa에서 약 -252 °C로 매우 낮은 온도에서 액화되는 특징을 가진다. 또한, 수소는 동핵이원자 분자로 핵 스핀의 방향에 따라 같은 방향으로 스핀하면 *ortho*-, 반대이면 *para*-수소라고 칭한다. 핵스핀의 방향이 같은 *ortho*-수소는 두 개의 핵이 서로 반발하여 *para* 상태에 비해 높은 에너지를 갖는다. 수소는 상온 상압에서 약 75%의 *ortho*-수소와 약 25%의 *para*-수소로 구성되어 있고 액체 상태에서는 95% 이상이 *para*-수소로 존재한다. 그러나 고에너지의 *ortho*-수소는 *para*-수소로 전환될 때, 0.388 kcal/mol의 *ortho*-*para* 전환열이 발생하고 이는 수소의 잠열 (0.213 kcal/mol) 보다 큰 값이므로 *ortho*-*para* 전환 시 액체 수소 일부를 기화시키는 *boil-off* 현상이 일어나게 된다. *Boil-off* 현상은 수소 액화 효율을 떨어뜨리는 주요 원인으로 냉각을 통해 전환하기 보다는 축매를 통해 *para* 상태로 전환하여 저장하는 것이 효과적이다[13]. 따라서, *ortho*-*para* 전환 반응기를 냉각 중간에 구성하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 *ortho*-*para* 전환 반응기를 등온 반응기로 설정하여 공정 모사를 진행하였다.

공정 효율 개선을 위해 본 연구에서 제안한 공정의 개략도를 Fig. 1의 (b)에 나타내었다. 제안된 공정은 LNG의 냉열을 통해 수소를 예냉하고, 기화된 천연가스는 SMR공정을 통해 수소 생산의

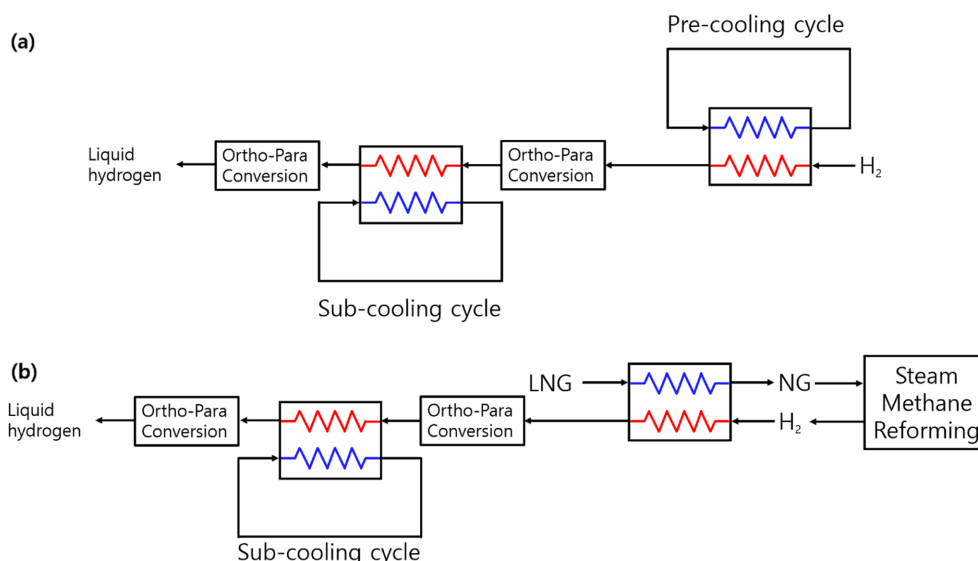


Fig. 1. Schematic diagram of process flow: (a) base case design, (b) proposed design.

원료로 사용하는 시스템으로 구성된다. 본 연구는 수소 액화 공정에서 LNG를 냉매로 이용하는 개념적인 공정을 설계하고 장치 및 에너지 절감 효과에 대한 평가를 목표로 한다. SMR 공정은 수소 액화 공정에서 이용 가능한 LNG량의 산정을 위하여 상용 공정의 일반적인 전환율을 적용하였다[14]. 액화 성능 평가를 위해 SMR로부터 생성된 수소를 유입흐름으로 하는 냉각 영역만을 비교 분석하였다.

기존 대상 공정 및 본 연구를 통해 제안된 수소 액화 공정을 모사하기 위해 상용 공정 시뮬레이션 소프트웨어인 Aspen HYSYS (ver.11.0)를 사용하였다. 극저온 상태 및 수소 액화 공정 모사에 적합한 Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)를 상태방정식으로 적용하였다[15]. SMR 공정을 통해 생산된 수소 전량을 액화시키게 되면 같은 양의 액체 수소를 생산하기 위한 SMR 공정에서의 에너지 소모를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 최종적으로 생산된 수소를 분리하는데 필요한 장치 및 운전비용을 감소시킬 수 있을 것이라 기대된다. 따라서, 100% 수소 액화율을 공정의 목표 성능으로 설정하였다. 일반적으로 극저온 공정에서는 효율적인 열교환을 위해 최소 온도차(ΔT_{min} , minimum temperature difference)를 1~3 °C로 설정한다[16]. 본 연구에서는 최소 온도차를 2 °C로 설정하였으며, compressor, pump, expander의 효율은 90%로 설정하였다. LNG 유입량은 일반적으로 알려진 SMR공정의 수소 전환율인 58.7%를 적용하여 약 1MTPA (Million Ton per Annum)의 액화수소 생산량을 만족하도록 14.3 kg/s로 설정하였다. SMR 공정을 통해 생산된 수소는 2,100 kPa의 압력과 25 °C의 온도로 유입된다. LNG 유입 온도는 -162 °C, 유입 압력은 130 kPa이다. 기존 대상 공정 및 제안된 공정에 적용한 design basis를 Table 1에 나타내었다.

2-1. Base case design

기존 대상 공정은 수소를 예냉시키는 탄화수소 혼합 냉매 사이클과

Table 1. Design basis

Parameters	Values
Hydrogen feed temperature	25 °C
Hydrogen feed pressure	2,100 kPa
Hydrogen feed flow rate	3.45 kg/s
LNG feed temperature	-162 °C
LNG feed pressure	130 kPa
LNG feed flow rate	14.30 kg/s
Liquid hydrogen pressure	130 kPa
Equipment pressure drop	0 kPa
Isentropic efficiency of compression and expansion unit	90%
Minimum temperature difference for heat exchangers	≥ 2.0 °C
Liquid hydrogen fraction	1

헬륨-네온 혼합 냉매 사이클을 통해 수소를 액화시키는 사이클로 구성된다[8]. 기존 대상 공정의 공정흐름도를 Fig. 2에 유입수소, 액화수소, 탄화수소 혼합 냉매 및 헬륨-네온 혼합 냉매에 대한 대표 stream을 Table 2에 각각 나타내었다.

첫 번째 냉각 사이클은 탄화수소수를 주성분으로 하는 혼합 냉매로 구성되며 압축, 냉각, 팽창 과정을 통해 극저온 상태로 온도가 낮아진다. 수소는 탄화수소 혼합 냉매와의 열 교환을 통해 -189.1 °C 까지 예냉된다. 두 번째 냉각 사이클은 헬륨-네온 혼합 냉매로 구성되며 탄화수소 혼합 냉매와 마찬가지로 압축, 냉각, 팽창 과정을 통해 약 -254.7 °C 부근까지 온도가 낮아진다. 탄화수소 혼합 냉매 사이클을 통해 예냉된 수소는 헬륨-네온 혼합 냉매 사이클을 통해 약 -252.7 °C까지 온도가 낮아져 과냉각되고, 이후 저장 압력인 130 kPa로 팽창되어 약 -252.2 °C의 액체 수소가 생산된다. 냉각 과정 중 수소의 ortho-para 전환으로 인한 boil-off 현상을 최소화하여 공정의 에너지 소모량을 감소시키기 위해 H4와 H5, H7와 H8 stream 사이에 축매를 통한 수소의 ortho-para 전환이 일어나도록

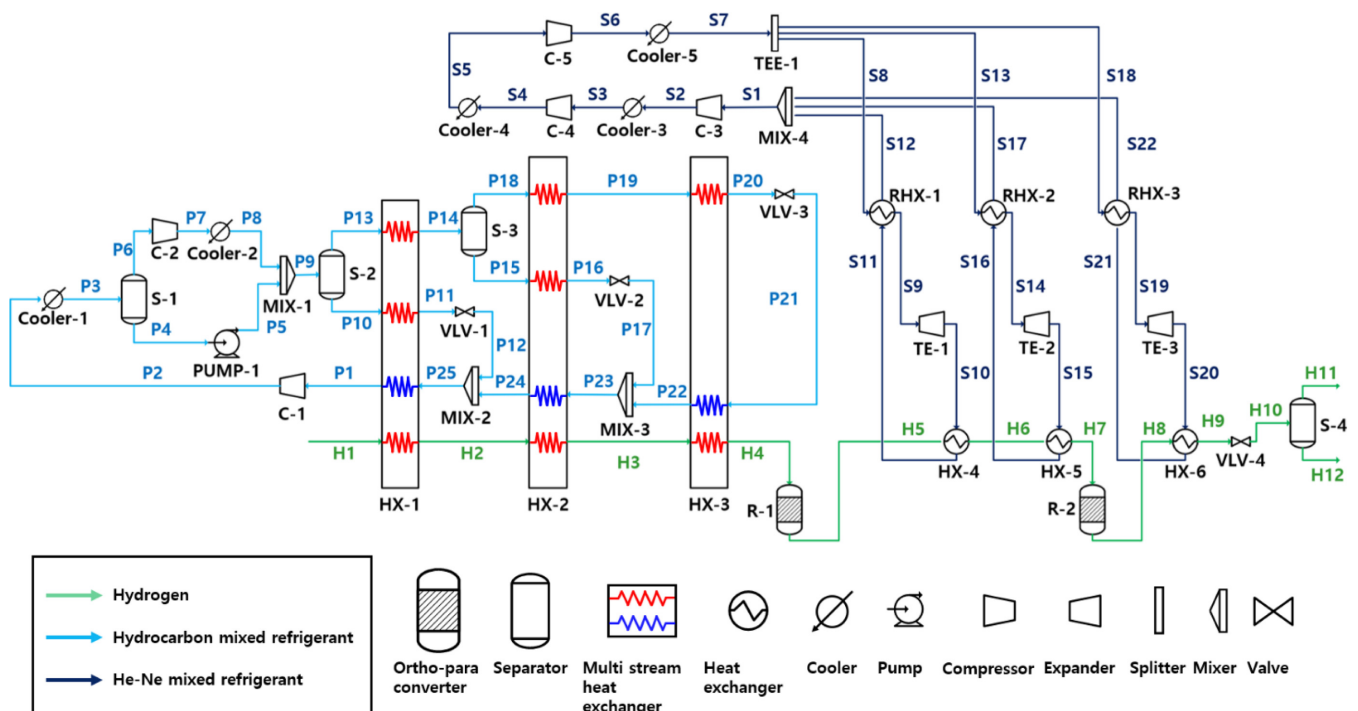


Fig. 2. Process flow diagram of base case.

Table 2. Properties and stream composition of base case design

Stream No.	H1	H12	P1	S1
Temperature (°C)	25.0	-252.2	22.0	23.0
Pressure (kPa)	2,100.0	130.0	200.0	100.0
Mass flow rate (kg/s)	3.45	3.45	105.20	46.80
Composition (mole)				
Methane	-	-	0.170	-
Ethane	-	-	0.070	-
Ethylene	-	-	0.160	-
Propane	-	-	0.180	-
n-Butane	-	-	0.020	-
n-Pentane	-	-	0.150	-
Nitrogen	-	-	0.160	-
Refrig-14	-	-	0.080	-
Helium	-	-	-	0.836
Neon	-	-	-	0.102
o-Hydrogen	0.750	0.030	-	0.062
p-Hydrogen	0.250	0.970	0.010	-

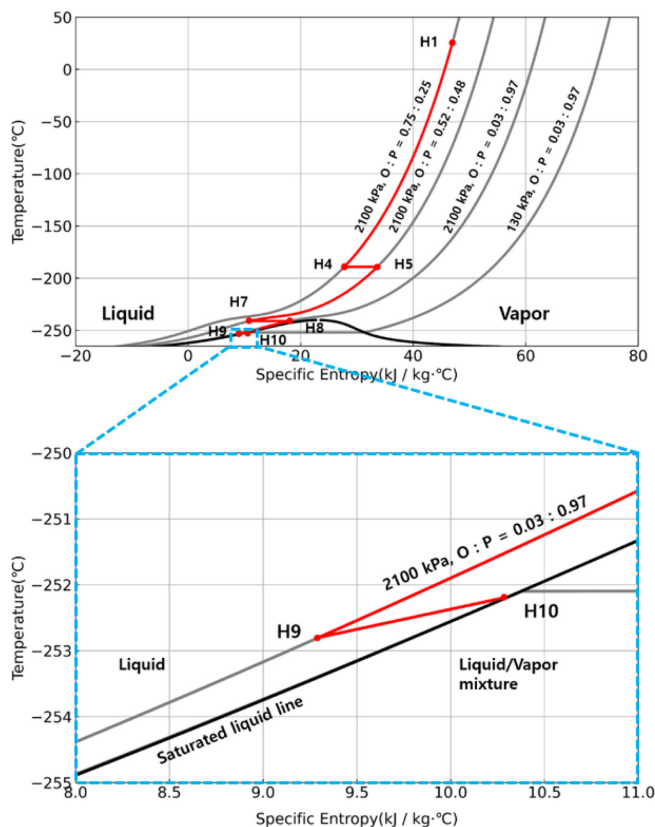


Fig. 3. T-s diagram of base case.

구성하였다. 이때 전환 후 ortho-para 비율은 각 온도에서의 평형 비율과 같다고 가정하였다[17].

공정의 작동 원리를 분석하기 위해 T-s diagram상에서 stream 별 수소의 상태를 Fig. 3에 나타내었다. 수소는 25 °C, 2,100 kPa로 유입되어 탄화수소 혼합 냉매를 통해 냉각되고 -189.1 °C 까지 냉각된다. 첫 번째 ortho-para 전환 반응기를 지난 뒤 헬륨-네온 혼합 냉매에 의해 냉각되어 -241.0 °C가 되고, 다시 한번 ortho-para 전환 반응기를 지난 후 냉각, 팽창 과정을 거쳐 수소가 액화 된다. 생산

된 수소인 H10 stream이 포화액 선 밖에 위치하며, 이는 공정의 목표인 100% 수소 액화율을 만족한다.

2-2. Proposed design: pre-cooled by LNG

본 연구에서 제안한 공정의 공정흐름도를 Fig. 4에 나타내었다. 제안된 공정은 기존 대상 수소 액화 공정의 탄화수소 냉각 사이클을 LNG 냉열을 활용한 수소 예냉으로 대체하였다. 이를 통해 장치 투자비 감소 및 에너지 소모량 감소 효과를 가질 수 있도록 설계하였다. LNG의 유량은 SMR을 통해 생산된 수소의 전량이 액화 공정으로 유입된다고 가정하였다[14]. 유입 수소, 액화 수소, 유입 LNG, 헬륨-네온 혼합 냉매에 대한 대표 stream을 Table 3에 나타내었다. LNG의 유입 온도는 -162.0 °C, 유입 압력은 130.0 kPa, 유입 유량은 14.3 kg/s로 예냉에 사용되어 수소를 -159.4 °C까지 냉각시킨다. 이후 과정은 기존 대상 공정과 동일하며, 최종적으로 유입된 수소를 100% 액화 할 수 있도록 운전조건을 설정하였다. 기존 대상 공정과 마찬가지로, 수소 흐름을 T-s diagram상에 나타내면 최종 상태에서 수소의 상을 알 수 있다. 제안된 공정의 T-s diagram을 Fig. 5에 나타내었다. 예냉 및 과냉 사이클을 지나고 팽창한 뒤의 최종 수소 stream인 H8이 포화액 선 밖에 위치한 것을 확인할 수 있으며, 이는 제안된 공정이 공정 목표인 100% 수소 액화율을 달성한다는 것을 나타낸다.

3. Result and analysis

기존 대상 공정과 제안된 공정에 대해 헬륨-네온 혼합냉매 유량에 대한 사례 연구를 수행하였으며, 공정 전체의 에너지 소모량을 최소화 할 수 있는 운전 조건을 도출하였다. 도출한 운전 조건을 바탕으로 에너지, coefficient of performance, 엑서지 측면에서 두 공정을 비교 및 분석하여 제안된 공정의 개선 정도를 확인하였다.

3-1. Energy Analysis

기존 대상 공정 및 제안된 공정의 공정 성능 평가를 위해 에너지 및 엑서지 측면에서 열역학적으로 분석하였다. 기존 대상 공정 및

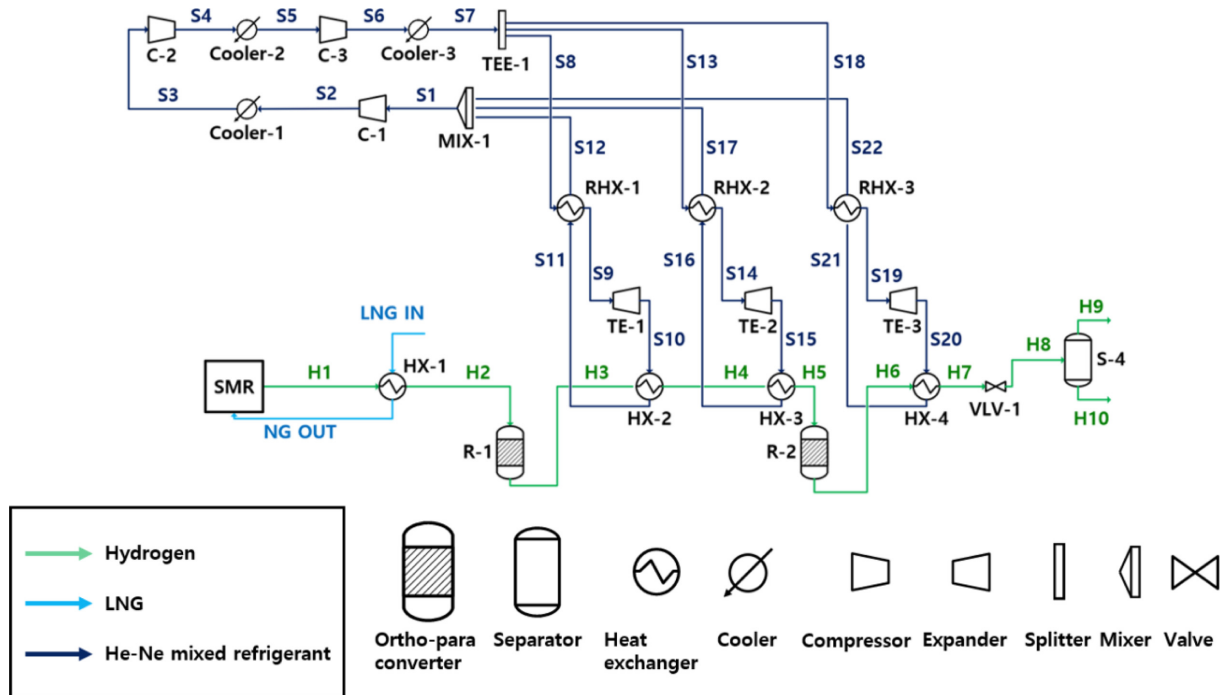


Fig. 4. Process flow diagram of proposed design.

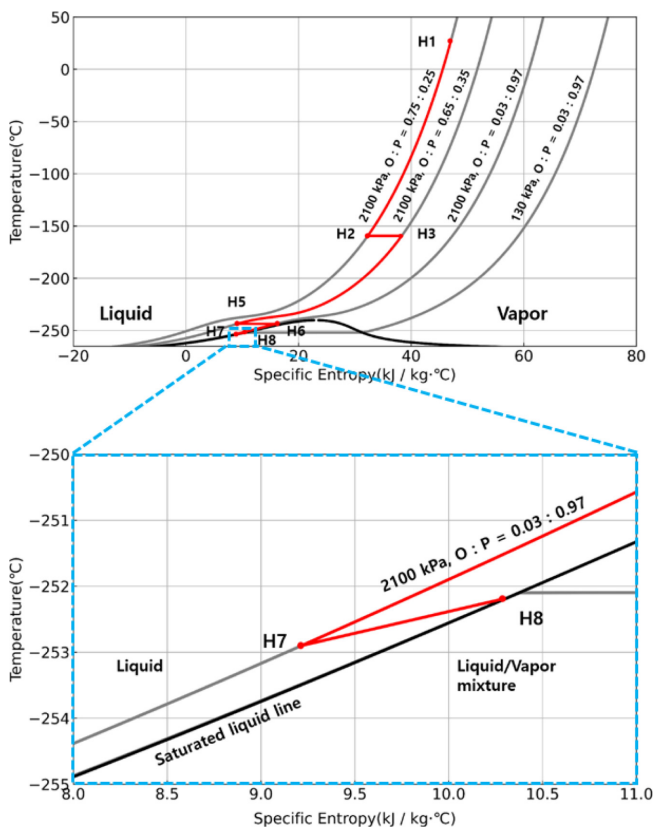


Fig. 5. T-s diagram of proposed design.

제안된 공정의 압축, 팽창 장치에 대한 에너지 분석을 Table 4와 Table 5에 각각 나타내었다.

기존 대상 공정의 경우 예냉 단계에서 14,799.4 kW의 에너지가 소모되고 액화를 위한 과냉 단계에서 57,482.2 kW의 에너지가 소

모된다. 예냉 및 과냉 단계에 필요한 에너지를 합친 공전 전체의 에너지 소모량은 72,281.6 kW로 나타난다. 제안된 공정의 경우 예냉 단계에 LNG의 냉열만을 사용하기 때문에 냉매 압축을 위해 소모되는 에너지를 대체할 수 있다. 그러나, LNG의 온도가 기존 대상 공정의 탄화수소 냉매의 온도보다 높기 때문에 예냉 후 수소의 온도가 더 높다. 따라서 과냉 단계에서 냉각시켜야 하는 온도 범위가 더 넓으며, 이는 과냉 단계의 에너지 소모량 증가를 일으킨다. 공정 모사 결과 제안된 공정의 과냉 단계에서 소모되는 에너지는 59,341.9 kW로 기존 대상 공정보다 1,859.7 kW 증가한 것으로 나타났다. 이는 과냉 단계의 요구 냉매 유량이 46.8 kg/s (기존 대상 공정)에서 49.3 kg/s (제안된 공정)으로 증가한 것에서 기인된다. 하지만 예냉 단계에서 소모되는 14,799.4 kW의 에너지를 감소시킬 수 있으므로 과냉 단계의 에너지 증가량보다 예냉 단계의 에너지 감소량이 훨씬 크다. 결과적으로 전체 공정의 에너지 소모량을 비교하면 제안된 공정이 기존 대상 공정 보다 12,939.7 kW 감소하였다.

공정의 열교환 효율을 분석하기 위해 기존 대상 공정 및 제안된 공정의 수소 냉각 과정을 heat flow diagram상에서 분석하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 기존 대상 공정과 제안된 공정의 모든 열교환기에서 design basis로 설정한 열교환기 내부의 최소 온도차 (MTD; minimum temperature difference)가 2 °C 이상이 되도록 설계하였다. Heat flow diagram에서 hot stream과 cold stream의 거리가 가까울수록 비가역성이 감소하며 열교환 효율이 좋음을 나타낸다. LNG를 예냉에 활용하는 경우 hot stream과 cold stream 사이의 면적이 비교적 넓게 나타나며, 이는 LNG 조성을 열교환의 비가역성을 낮추는 방향으로 제어할 수 없기 때문에 발생한다. 그러나 버려지는 냉열을 활용하며 해당 과정에서 추가적인 에너지가 필요하지 않다는 점에서 다소 비가역성이 높더라도 전체 공정의 에너지 소모량 측면에서 강점을 가질 수 있다. 제안된 공정의 과냉 사이클로 유입되는 수소의 온도가 기존 대상 공정의 과냉 사이클로 유입

Table 3. Properties and composition of proposed design

Stream No.	H1	H10	LNG IN[9]	S1
Temperature (°C)	25.0	-252.2	-162.0	23.0
Pressure (kPa)	2,100.0	130.0	130.0	100.0
Mass flow rate (kg/s)	3.45	3.45	14.80	49.30
Composition (mole)				
Methane	-	-	0.912	-
Ethane	-	-	0.055	-
Propane	-	-	0.022	-
n-Butane	-	-	0.005	-
i-Butane	-	-	0.005	-
Nitrogen	-	-	0.001	-
Helium	-	-	-	0.836
Neon	-	-	-	0.102
o-Hydrogen	0.750	0.030	-	0.062
p-Hydrogen	0.250	0.970	-	-

Table 4. Energy consumptions in base case design

	Suction Pressure (kPa)	Discharge Pressure (kPa)	Energy Requirement (kW)
Pre-cooling cycle			
C-1	200.0	700.0	9,360.9
C-2	700.0	1,610.0	5,414.5
PUMP-1	700.0	1,600.0	24.0
Total			14,799.4
Sub-cooling cycle			
C-3	100.0	230.0	22,763.2
C-4	230.0	506.0	21,497.6
C-5	506.0	1,000.0	18,172.4
TE-1	1,000.0	100.0	-1,737.8
TE-2	1,000.0	100.0	-2,307.8
TE-3	1,000.0	100.0	-905.4
Total			57,482.2
Total			72,281.6

Table 5. Energy consumptions in proposed design

	Suction Pressure (kPa)	Discharge Pressure (kPa)	Energy Requirement (kW)
Sub-cooling cycle			
C-1	100.0	230.0	23,978.8
C-2	230.0	506.0	22,646.0
C-3	506.0	1,000.0	19,143.2
TE-1	1,000.0	100.0	-3,334.2
TE-2	1,000.0	100.0	-2,434.2
TE-3	1,000.0	100.0	-657.7
Total			59,341.9

되는 수소의 온도보다 더 높기 때문에 과냉 사이클의 첫 열 교환기에 더 많은 heat flow가 요구됨을 볼 수 있다. 그러나 제안된 공정의 전체 heat flow가 기존 대상 공정 대비 대폭 감소한 것으로 나타났다. 이는 기존 대상 공정의 탄화수소 혼합 냉매 사이클에서 팽창 전후의 냉매가 열교환하며 자신이 자신을 냉각시키는 과정이 생략되었기 때문으로 분석된다.

액화 공정에 투입되는 에너지량을 비교하기 위한 지표로 대상 물질 1 kg의 액화에 위해 필요한 에너지량인 SEC (Specific Energy Consumption)를 적용하여 각 공정의 성능을 수치적으로 분석하였다. SEC는 투입된 일을 액화된 수소의 유량으로 나누어 얻을 수 있

으며, 이에 대한 수식을 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{SEC (kWh/kg)} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m} \times 3600} \quad (1)$$

\dot{W}_{net} 는 compressor, pump에 투입된 일에서 expander를 통해 얻은 일을 뺀 전체 일의 양이고, \dot{m} 는 생성된 액체 수소의 질량 유량을 나타낸다. 분모에 곱해진 3,600은 kJ 단위를 kWh로 변환하기 위한 상수이다. 식 (1)을 통해 기존 대상 공정의 SEC는 5.82 kWh/kg, 제안된 공정의 SEC는 4.87 kWh/kg으로 각각 계산되었다. 이는 LNG를 냉열원으로 적용하였을 때 기존 대상 공정보다 1 kg의 액화 수소

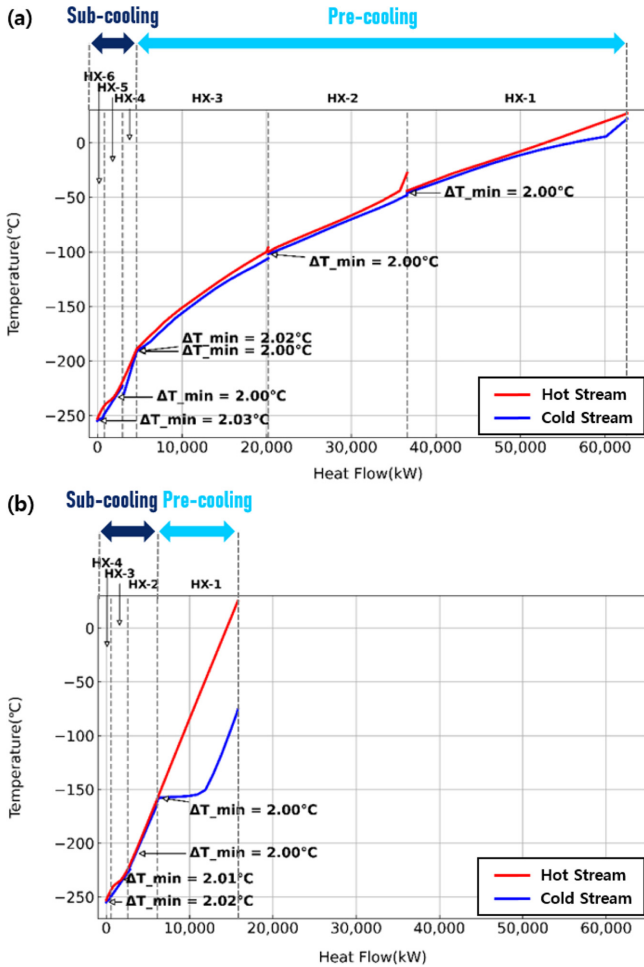


Fig. 6. Heat flow diagram: (a) base case design, (b) proposed design.

생산량 당 1.04 kWh의 에너지를 절약할 수 있고, 약 17.9%의 총 에너지 소모량을 절감할 수 있음을 나타낸다.

추가적으로, 냉각 공정 효율을 평가하는 중요한 지표 중 하나인

COP (Coefficient of Performance)를 사용하여 기존 대상 공정 및 제안된 공정의 효율을 비교하였다. 이는 투입된 에너지 대비 얼마나 많은 냉열이 대상 유체로 전달되었는지 판별하는 지표이다. COP 지표에 대한 수식을 식 (2)에 나타내었다.

$$\text{COP} = \frac{\dot{m}_{\text{feed}, \text{GH}_2} \times (h_{\text{feed}, \text{GH}_2} - h_{\text{product}, \text{LH}_2})}{\dot{W}_{\text{net}}} \quad (2)$$

$\dot{m}_{\text{feed}, \text{GH}_2}$ 는 투입된 기체상의 수소의 유량, $h_{\text{feed}, \text{GH}_2}$ 와 $h_{\text{product}, \text{LH}_2}$ 는 투입된 수소와 생성된 액체 수소의 단위 질량당 엔탈피 값을 각각 나타낸다. COP값은 큰 값을 나타낼수록 에너지가 효율적으로 냉열로 변환되어 전달됨을 의미한다. 식 (2)를 통해 도출한 COP 값은 기존 대상 공정의 경우 0.371, 제안된 공정의 경우 0.451로 계산되었다. 이는 제안된 공정이 기존 대상 공정 보다 약 21.6% 높은 COP 성능을 가지는 것을 나타낸다.

3-2. Exergy analysis

엑서지는 사용가능한 일을 나타내는 척도이며, 엑서지 분석은 열역학 제 2법칙에 기반한 열역학적 분석방법으로 공정의 비가역성의 정도를 확인하고 유용한 에너지나 일의 양을 분석하는데 매우 효과적이다[18]. 전체 공정의 엑서지 효율을 계산하기 위한 수식을 식 (3)에 나타내었다.

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\dot{E}x_{\text{product}} - \dot{E}x_{\text{feed}}}{\dot{W}_{\text{net}}} \quad (3)$$

η_{ex} 는 엑서지 효율, $\dot{E}x$ 는 엑서지량을, \dot{W}_{net} 는 순수하게 공정에 투입된 일을 의미한다. 식 (3)을 통해 엑서지 효율을 계산하였을 때, 기존 대상 공정은 51.2%, 제안된 공정은 62.4%의 엑서지 효율을 가지는 것으로 나타난다. 수소 액화 공정 중 예냉에서 LNG의 냉열을 이용한 결과, 약 11.2%의 엑서지 효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

추가적으로, 각 공정의 상세한 장치 별 엑서지 손실량을 분석하였다. 이를 위한 엑서지 분석 모델에 대한 수식을 Table 6에 정리하

Table 6. Exergy analysis model

	Exergy destruction	Exergy efficiency
Compressor	$\dot{I} = \dot{E}x_{\text{in}} - \dot{E}x_{\text{out}} + \dot{W}_{\text{comp}}$	$\eta_{\text{comp}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\dot{W}_{\text{comp}}}$
Expander	$\dot{I} = \dot{E}x_{\text{in}} - \dot{E}x_{\text{out}} + \dot{W}_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{exp}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\dot{E}x_{\text{in}} - \dot{E}x_{\text{out}}}$
Heat exchanger	$\dot{I} = \sum \dot{E}x_{\text{in}} - \sum \dot{E}x_{\text{out}}$	$\eta_{\text{hx}} = \frac{\sum \dot{E}x_{\text{out}}}{\sum \dot{E}x_{\text{in}}}$
Separator	$\dot{I} = \sum \dot{E}x_{\text{in}} - \sum \dot{E}x_{\text{out}}$	$\eta_{\text{sp}} = \frac{\sum \dot{E}x_{\text{out}}}{\dot{E}x_{\text{in}}}$
Mixer	$\dot{I} = T_0(\dot{m}_{\text{out}}s_{\text{out}} - \sum \dot{m}_{\text{in}}s_{\text{in}})$	$\eta_{\text{mixer}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\sum \dot{E}x_{\text{in}}}$
Splitter	$\dot{I} = T_0(\sum \dot{m}_{\text{out}}s_{\text{out}} - \dot{m}_{\text{in}}s_{\text{in}})$	$\eta_{\text{splitter}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\sum \dot{E}x_{\text{out}}}$
Pump	$\dot{I} = \dot{E}x_{\text{in}} - \dot{E}x_{\text{out}} + \dot{W}_{\text{pump}}$	$\eta_{\text{pump}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\dot{W}_{\text{pump}}}$
Cooler	$\dot{I} = \dot{E}x_{\text{in}} - \dot{E}x_{\text{out}}$	$\eta_{\text{cooler}} = 1 - \frac{\dot{I}}{\dot{E}x_{\text{in}}}$

Table 7. Results of exergy analysis

Equipment	Base case design		Proposed design	
	Rate of irreversibility (kW)	Exergy efficiency	Rate of irreversibility (kW)	Exergy efficiency
Heat exchanger	11,593.3	97.4%	14,200.0	94.0%
Cooler	11,156.0	91.4%	10,080.3	84.7%
Expander	6,595.1	42.8%	7,147.9	44.8%
Compressor & pump	5,838.8	91.3%	4,815.6	92.7%
Separator	3,338.7	94.5%	0.0	100.0%
Tee and mixer	1,888.6	99.2%	0.0	100.0%
Valve	1,761.7	97.0%	317.3	97.9%
Total	42,172.3		36,561.1	

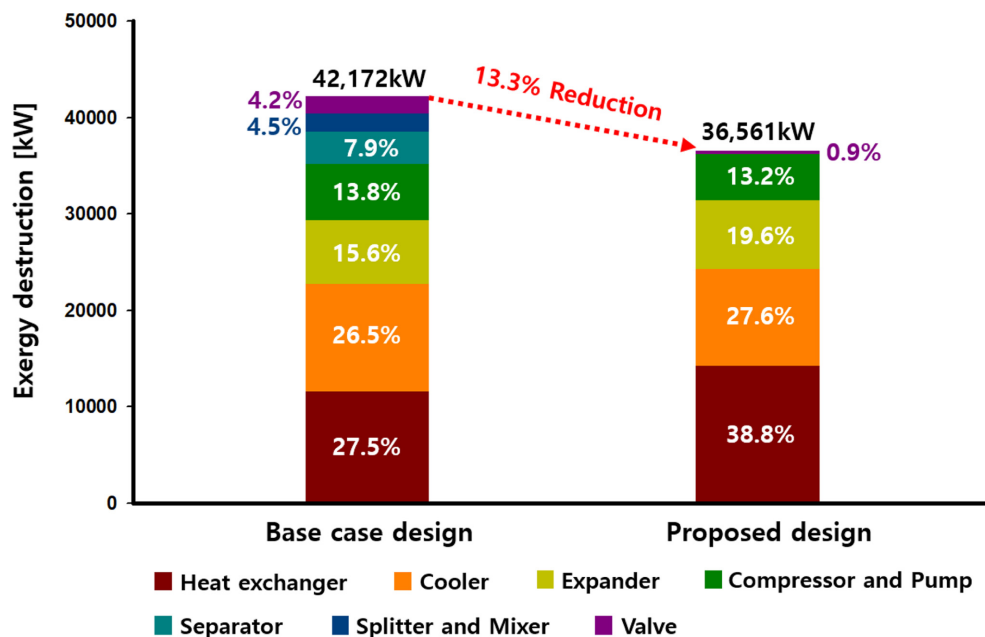


Fig. 7. Exergy destruction: (a) base case design, (b) proposed design

여 나타내었다[19,20].

W 는 투입되거나 생성된 일의 절대값이며, 아래첨자 comp, exp, pump는 각각 compressor, expander, pump를 나타낸다. $\dot{E}x_{in}$ 와 $\dot{E}x_{out}$ 는 각각 장치로 유입, 배출되는 흐름의 엑서지량, \dot{I} 는 장치에 의한 엑서지 손실을 나타낸다. T_0 는 기준 온도인 25 °C, s_{in} 와 s_{out} 는 각각 유입, 배출 흐름의 엔트로피를 의미한다. Table 6를 통해 각 장치에서의 엑서지 손실과 장치 별 엑서지 효율을 얻을 수 있으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

엑서지 분석 결과 두 공정 모두에서 heat exchanger와 cooler에서 엑서지 손실이 가장 많이 발생하는 것으로 나타났다. 이는 열교환을 기본 원리로 하는 냉각 사이클의 특징이라고 볼 수 있다. 열교환기의 경우 비가역성이 기존 대상 공정 대비 제안된 공정에서 다소 증가한 것으로 나타났으며, 이는 LNG를 활용한 예냉 단계에서 hot stream과 cold stream의 온도차가 크게 나타나기 때문으로 해석된다. 그러나, 버려지는 LNG 냉열을 활용할 수 있다는 측면에서, 열교환기의 비가역성 증가로 인한 에너지 요구량의 증가는 없다. Expander에서의 비가역성 증가는 상대적으로 과냉 사이클의 유량이 증가했기 때문으로 분석된다. 열교환기와 expander를 제외한 모

든 부분에서 총 비가역성이 감소한 것으로 나타났으며, 기존 대상 공정 대비 제안된 공정에서 손실된 엑서지 양은 약 13.3% 감소한 것으로 나타났다. 각 장치 별 엑서지 손실 및 누적 엑서지 손실량을 Fig. 7에 나타내었다.

4. Conclusion

본 연구에서는 기존 수소 액화 공정을 개선하기 위해 LNG를 원료 및 냉열원으로 사용한 수소 액화 공정을 설계하고 열역학적 관점에서 비교 및 분석하였다. 기존 대상 공정으로 수소 액화 공정의 개념 설계 중 가장 에너지 소모량이 적은 공정으로 평가받는 두개의 혼합 냉매를 사용하는 수소 액화 공정을 선정하였다. 해당 공정은 예냉을 위해 탄화수소 혼합 냉매 사이클을 적용하였고 액화를 위한 과냉에 헬륨-네온 혼합 냉매 사이클을 적용한 설계를 채택하였다. 제안된 공정은 기존 대상 공정을 개선하기 위해 LNG를 원료 및 예냉을 위한 냉열원으로 적용하였다. LNG가 기존의 혼합 탄화수소 냉매를 완전히 대체하였기 때문에 예냉 과정의 에너지 소모량을 제거하는 효과를 나타내었다. 기존 대상 공정과 비교하였을 때

과냉 단계에서 헬륨-네온 냉매 사이클에는 더 많은 에너지가 소모되었지만 예냉 과정에서의 에너지 소모량을 제거하여 전체 공정의 에너지 소모량을 대폭 감소시킬 수 있었다. 기존 대상 공정의 액체 수소 1 kg 생산량 당 에너지 요구량은 5.82 kWh이며, 이에 비해 제안된 공정은 4.78 kWh의 에너지가 필요한 것으로 나타났다. 이는 기존 공정 대비 약 17.9%의 에너지 절감효과를 얻을 수 있음을 보인다. COP는 약 21.6% 상승하였으며, 제안된 공정을 통해 더 효율적으로 에너지를 사용할 수 있음을 수치적으로 확인하였다. 추가적으로, 엑서지 분석을 통해 공정의 엑서지 효율을 분석한 결과, 기존 대상 공정은 51.2%의 엑서지 효율을 나타내고 제안된 공정은 이보다 11.2% 높은 62.4%의 엑서지 효율을 나타내는 것으로 평가되었다. 제안된 공정의 향상된 에너지, 엑서지 효율은 기존의 수소 액화 공정과 관련된 선행연구와 비교하였을 때 우수한 성능을 나타낸다. 이는 버려지는 LNG의 냉열을 수소 액화 공정에 사용하여 기존의 예냉 사이클을 완벽히 대체한 결과라고 분석된다. 또한 예냉 사이클에서 에너지 소모량을 낮추고 과냉 사이클에 많은 에너지를 투자하여 유입된 기체 수소를 모두 액화시킬 수 있게 된다. 본 연구에서 제안된 수소 액화 공정 설계는 여러 장치들로 구성된 예냉 사이클을 하나의 열 교환기로 대체 하였으므로 설비 투자비용 및 운전 비용 관점에서 경제성 역시 확보될 수 있을 것으로 사료된다. 추후 액화율에 따른 단위 생산량 당 에너지 소모량 최적화, 경제성 평가 및 최적화 등의 연구를 통해 본 연구에서 제안된 공정을 더욱 향상시킬 수 있을 것이며, 이는 경제적으로 실현 가능한 수소 액화 공정 개발에 기여 할 뿐 아니라 수소 경제 활성화에도 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2019학년도 부산대학교 교내학술연구비(신임교수연구정착금)에 의한 연구임.

Reference

1. Outlook, B. E., "2019 Edition," London, United Kingdom 2019 (2019).
2. Dincer, I., "Green Methods for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(2), 1954-1971(2012).
3. Zheng J., Liu X., Xu P., Liu P., Zhao Y. and Yang J., "Development of High Pressure Gaseous Hydrogen Storage Technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(1), 1048-1057(2012).
4. Sharma, S. and Ghoshal, S. K., "Hydrogen the Future Transportation Fuel: From Production to Applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **43**, 1151-1158(2015).
5. Drnevich, R., "Hydrogen Delivery: Liquefaction and Compression," Praxair, Strategic Initiatives for Hydrogen Delivery Workshop, Tonawanda, New York(2003).
6. Quack, H., "Conceptual Design of a High Efficiency Large Capacity Hydrogen Liquefier," *AIP Conference Proceedings*, **613**(1), 255-263(2002).
7. Krasae-in S., Stang, J. H. and Neksa, P., "Development of Large-scale Hydrogen Liquefaction Processes from 1898 to 2009," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(10), 4524-4533(2010).
8. Ansarinassab, H., Mehrpooya, M. and Sadeghzadeh, M., "An Exergy-based Investigation on Hydrogen Liquefaction Plant-Exergy, Exergoeconomic, and Exergoenvironmental Analyses," *J. Clean. Prod.*, **210**, 530-541(2019).
9. Lee, I., Park, J. and Moon, I., "Conceptual Design and Exergy Analysis of Combined Cryogenic Energy Storage and LNG Regasification Processes: Cold and Power Integration," *Energy*, **140**, 106-115(2017).
10. Kuendig, A., Loehlein, K., Kramer, G. J. and Huijsmans, J., "Large Scale Hydrogen Liquefaction in Combination with LNG Re-gasification," *Proceedings of the 16th World Hydrogen Energy Conference 2006*, Lyon, France, 3326-3333(2006).
11. Han, D., Byun, H. and Baek, Y., "Simulation Study on the Application of LNG Cold Energy for Hydrogen Liquefaction Process," *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **31**(1), 33-40(2020).
12. Yang J., Yoon Y., Ryu M., An S., Shin J. and Lee C., "Integrated Hydrogen Liquefaction Process with Steam Methane Reforming by Using Liquefied Natural Gas Cooling System," *Appl. Energy*, **255**, 113840(2019).
13. Aasadnia, M. and Mehrpooya, M., "Large-scale Liquid Hydrogen Production Methods and Approaches: A Review," *Appl. Energy*, **212**, 57-83(2018).
14. Chen, J., Liu, B., Gao, X. and Xu, D., "Production of Hydrogen by Methane Steam Reforming Coupled with Catalytic Combustion in Integrated Microchannel Reactors," *Energies*, **11**(8), 2045(2018).
15. Baccioli, A., Antonelli, M., Frigo, S., Desideri, U. and Pasini, G., "Small Scale Bio-LNG Plant: Comparison of Different Biogas Upgrading Techniques," *Appl. Energy*, **217**, 328-335(2018).
16. Alabdulkarem, A., Mortazavi, A., Hwang, Y., Radermacher, R. and Rogers, P., "Optimization of Propane Pre-cooled Mixed Refrigerant LNG Plant," *Appl. Therm. Eng.*, **31**(6), 1091-1098(2011).
17. Jensen, J. E., Stewart, R. G., Tuttle, W. A. and Brechna, H., Brookhaven national laboratory selected cryogenic data notebook: Sections I-IX, Brookhaven National Laboratory(1980).
18. Sadaghiani, M. S. and Mehrpooya, M., "Introducing and Energy Analysis of a Novel Cryogenic Hydrogen Liquefaction Process Configuration," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(9), 6033-6050(2017).
19. Bidar, B. and Shahraki, F., "Energy and Exergo-economic Assessments of Gas Turbine Based CHP Systems: A Case Study of SPGC Utility Plant," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **37**(5), 209-223(2018).
20. Asadnia, M. and Mehrpooya, M., "A Novel Hydrogen Liquefaction Process Configuration with Combined Mixed Refrigerant Systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(23), 15564-15585(2017).