

CH₄-C₂H₆ / CH₄-C₃H₈ 혼합가스 하이드레이트의 형성 및 분해에 관한 특성연구

이 진우¹⁾, 박 대원²⁾, 김 영석³⁾, 이 주동⁴⁾

Characteristic of formation and decomposition for the Methane-Ethane / Methane-Propane gas hydrate

Jin Woo Lee, Dae Won Park, Young Seok Kim, Ju Dong Lee

Key words : Natural Gas Hydrate(천연가스 하이드레이트), Formation(형성), Decomposition(해리),
Phase Equilibrium(상평형)

Abstract : 천연가스의 주요 구성성분은 메탄, 에탄, 프로판으로 99%이상 차지하고 있으며 천연가스 하이드레이트(NGH)는 압축천연가스(CNG)에 비해 체적당 질량이 크고 액화천연가스(LNG) 보다 상대적으로 유리한 온도 및 압력조건으로 인해 천연가스의 경제적인 저장 및 수송 수단으로 주목 받고 있다. CH₄ - C₂H₆, CH₄ - C₃H₈ 혼합가스 하이드레이트의 제조시 반응시간에 따른 하이드레이트의 거동을 관찰하였으며 생성조건에 따른 하이드레이트의 생성속도를 비교하였다. 하이드레이트의 생성이 진행될 때 기상에서의 C₂H₆, C₃H₈의 몰 비는 감소함을 보여주었고 이러한 변화는 CH₄ - C₃H₈가 CH₄ - C₂H₆보다 더욱 빠르게 진행되었다. 또한 생성된 하이드레이트의 해리과정이 진행될 때 역시 서로 다른 해리속도에 의해 조성의 변화를 관찰 할 수 있었다.

1. 서론

가스 하이드레이트는 물과 가스분자가 결합된 결정체로 하이드레이트의 격자는 동공을 형성하는 물 분자의 수소결합에 의해 형성되는데 내부 격자에 포획되는 객체분자에 의해 하이드레이트의 구조가 결정된다. 일반적으로 하이드레이트는 sI, sII를 형성하며 큰 분자에 의해 sH를 형성하기도 한다.⁽¹⁾ 본 연구에 사용된 메탄, 에탄 분자는 각각 sI을, 보다 큰 분자인 프로판은 sII를 형성하는데 메탄 - 에탄 혼합가스는 $y_{CH_4} = 0.720 - 0.993$ 범위에서, 메탄 - 프로판 혼합가스는 $y_{C_3H_8} = 0.0005$ 이상이면 sII를 형성한다.⁽²⁾

천연가스의 주요 구성성분은 메탄, 에탄, 프로판으로 99%이상 차지하고 있으며 천연가스 하이드레이트(NGH)는 압축천연가스(CNG)에 비해 체적당 질량이 크고 액화천연가스(LNG) 보다 상대적으로 유리한 온도 및 압력조건으로 인해 천연가스의 경제적인 저장 및 수송 수단으로 주목 받고 있으며⁽³⁾ 최근에는 하이드레이트 생성원리를 이용하여 온난화 가스인 CO₂를 연소가스로부터 분리하는 기술, 하이드레이트로 고체화하여 해저에 저장하는 기술, 직접적으로 CO₂를 해저 메탄 하이드레이트층에 주입하여 메탄과 치환하는 기

술의 개발이 적극적으로 이루어지고 있다.⁽⁴⁾

지금까지 천연가스 하이드레이트의 연구는 메탄 하이드레이트의 제조 및 수송 · 저장에 관한 연구가 대부분이었다. 하지만 하이드레이트 생성 방법을 이용한 천연가스전의 개발에는 다성분계 하이드레이트의 생성 및 해리에 관한 연구가 활발하게 이루어져야 한다. 따라서 본 연구에서는 천연가스의 주성분인 메탄 - 에탄, 메탄 - 프로판 혼합가스를 이용하여 하이드레이트의 생성 및 해리에 관한 특성을 알아보았다.

1) 부산대학교 화학공학과

E-mail : leejw14@pusan.ac.kr

Tel : (051)510-3048

2) 부산대학교 화학공학과

E-mail : dwpark@pusan.ac.kr

Tel : (051)510-2399

3) 한국생산기술 연구원 차세대생산공정팀

E-mail : kimtree@kitech.re.kr

Tel : (051)515-1823 Fax : (051)510-1808

4) 한국생산기술 연구원 차세대생산공정팀

E-mail : julee@kitech.re.kr

Tel : (051)510-3873 Fax : (051)510-1808

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig.1과 같이 구성되어 있다. 반응기(R)는 온도와 압력 조절이 가능하며, SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디게 설계하였다. 반응기는 Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 하이드레이트의 형성반응은 정압반응이므로 용해되거나 하이드레이트의 형성으로 인해 소모된 기체의 공급을 위해 actuator를 설치하였고, 보다 정밀한 결과를 얻기 위해 기체가 actuator를 통과하기 전에 needle valve를 설치하여 공급되는 기체의 양을 제어할 수 있도록 하였다. 온도는 수면높이가 일정하게 유지되는 일수식 수조에 반응기가 완전히 잠기게 하여 수온의 조절을 통해 반응기 내부의 온도를 제어하도록 설계하였으며, 온도를 단시간에 제어할 수 있도록 두 개의 항온조를 구성하였다. 또한, 이 수조의 외벽은 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 반응온도는 총 3개의 구리-콘스탄탄 열전대(Omega, $\pm 0.10K$)를 설치하여 반응기 내부의 기상과 액상 그리고 냉각수조의 온도를 측정하였다. 그리고 반응기의 상단에는 하이드레이트가 생성 및 해리되는 동안 기상의 조성을 측정할 수 있도록 시료 채취부를 설치하였고 가스 크로마토그래피(Varian CX-3800, FID)를 이용하여 가스의 조성을 분석하였다. 효율적인 기-액 접촉을 위해 반응기의 내부에 자석 젓개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 외부에 자력 교반기를 설치 가동하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. 또한 자석 젓개로 인해 형성되는 소용돌이의 형성 방해 및 기-액 계면에 형성된 하이드레이트 입자의 원활한 섞임을 유도하기 위해 방해판(baffle)을 설치하였으며, 방해판은 Fig 2와 같이 3개의 다리와 수평바로 구성하였다.

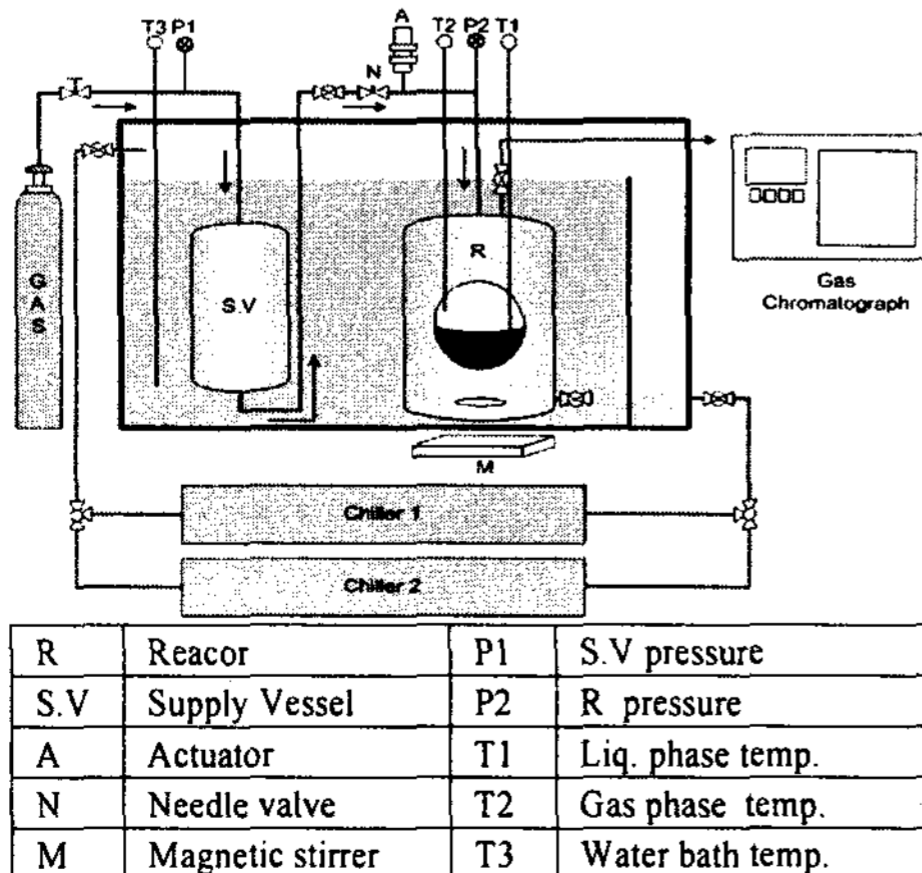


Fig. 1 Experimental apparatus

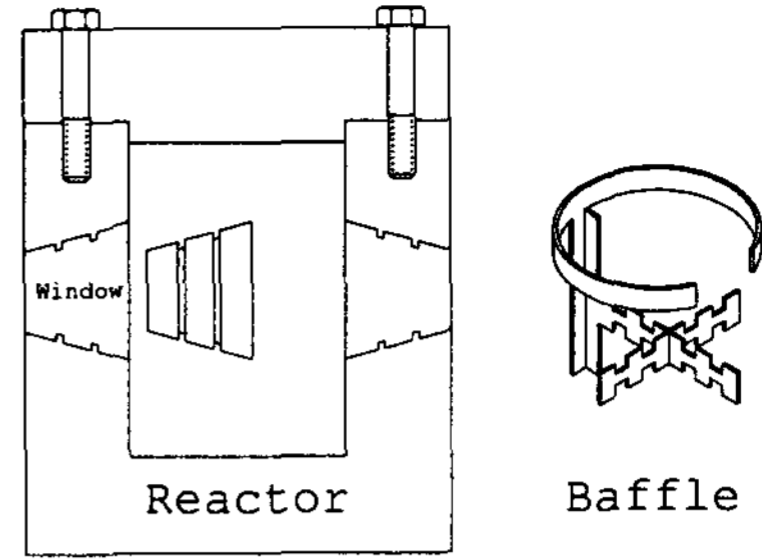


Fig. 2 Reactor with Baffle

2.2 실험방법

실험에 사용된 가스는 90.01% CH₄ - 9.99% C₂H₆ 혼합가스와 90.05% CH₄ - 9.95% C₃H₈ 혼합가스를 이용하여 하이드레이트 형성 반응을 수행하였다. 실험 절차로는 먼저 반응기 내부의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 140cc의 pure water를 반응기에 주입하였다. 또한 반응기체를 용기 내부에 충전하고 방출하는 과정을 3회 이상 반복하였다. 본 연구에서는 형성 반응에 대한 구동력을 1.5MPa / 2.5MPa으로 설정하였고 수용액의 온도는 1°C로 설정하여 진행하였다. 하이드레이트 생성 후 약 0.1mol의 혼합가스가 소모되는 시점까지 반응을 지속하였고 반응 최초부터 induction time, 그리고 일정 시간 간격으로 반응기 내부의 가스를 채취하여 GC로 분석하였다. Data acquisition system을 이용하여 온도변화와 혼합가스의 소모량을 10초 간격으로 기록하였으며 하이드레이트 형성에 따른 가스의 소모량은 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력변화를 이용하여 계산되었으며, 계산식은 다음과 같다.

$$\Delta n = V_{SV} \left(\frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{SV} \left(\frac{P}{zRT} \right)_t$$

압축인자(Compressibility factor) 계산은 Pitzer's correlation을 이용하였다.⁽⁵⁾

하이드레이트의 해리 실험은 최종 생성 반응에서의 가스 조성을 확인하고 그에 따른 평형조건을 찾은 후 반응 압력과 온도를 조절하여 해리 실험을 수행하였다. 또한 하이드레이트의 해리에 의해 생성된 가스의 조성도 GC를 이용하여 분석하였다.

Fig.3은 각각의 혼합기체의 하이트레이트 형성 조건을 나타낸 것이다.

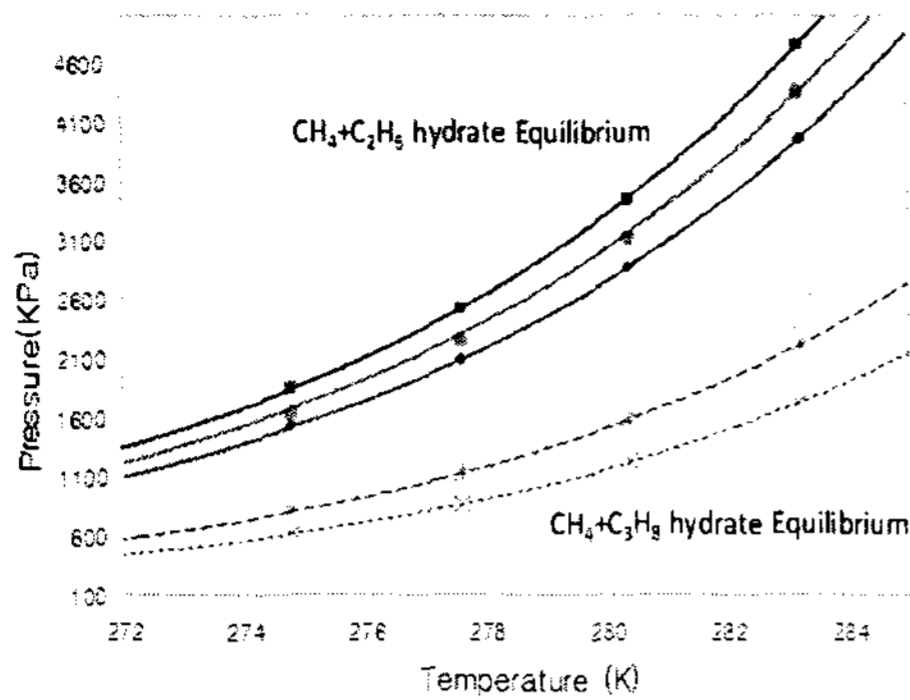


Fig. 3 Hydrate phase equilibrium for Methane-Ethane / Methane-Propane hydrate⁽¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 메탄 - 에탄 하이드레이트의 형성 및 해리 조건에 따른 비교

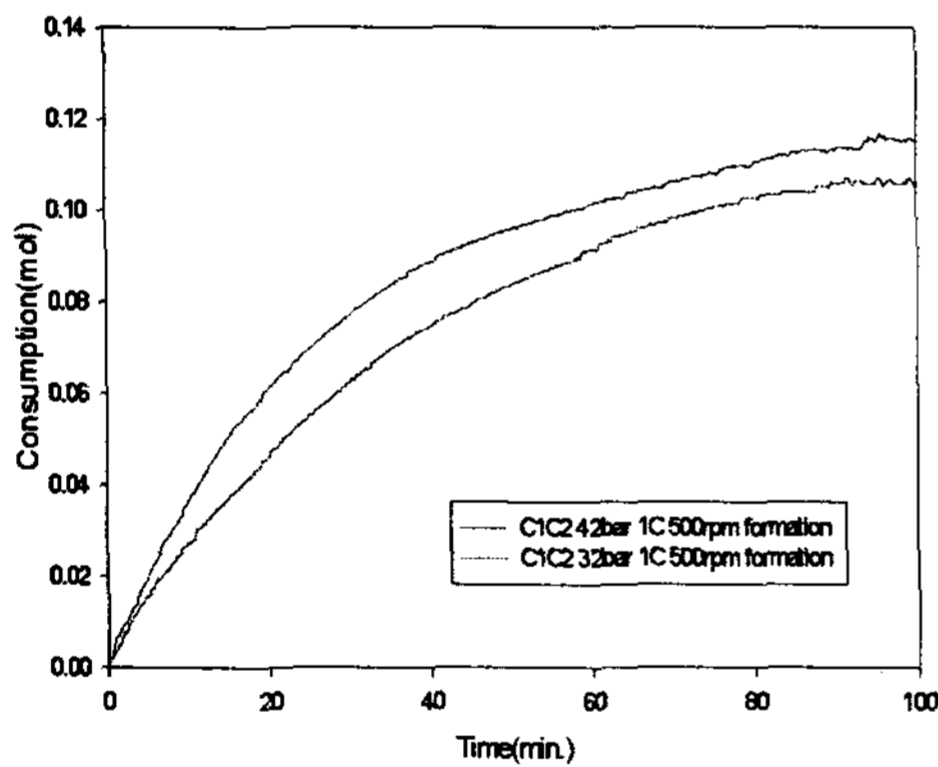


Fig. 4 CH₄-C₂H₆ hydrate formation rate for the different pressure

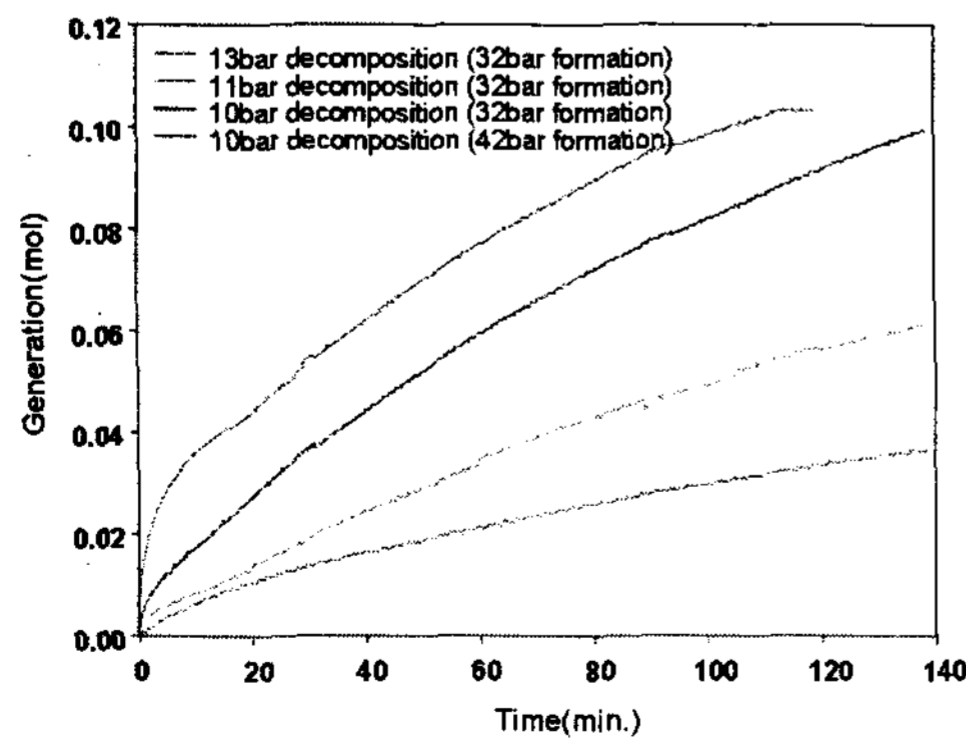


Fig. 5 CH₄-C₂H₆ hydrate decomposition rate for the different pressure

Fig. 4는 1°C 조건에서 반응기 내부의 압력을 32bar와 42bar로 설정하고 하이드레이트의 생성 속도를 비교하였다. 그림에서와 같이 높은 구동력을 부여한 42bar에서의 반응이 빠른 형성속도를 나타내었고 같은 시간에 많은 양의 가스가 소모된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 1°C에서 하이드레이트를 생성시킨 조건 및 반응기 내부압력 조건의 변화에 따른 하이드레이트의 해리속도를 비교하였다. 42bar에서 생성시킨 하이드레이트의 해리속도가 32bar보다 동일 압력조건에서 초기에 빠르게 해리 되는것을 확인할 수 있었다. 이는 하이드레이트에 포집되어 있던 메탄분자가 압력이 낮아지면서 빠르게 해리되어 나오는 것으로 사료된다. 따라서 생성시에 소모되었던 가스의 차이는 높은 구동력에서 보다 많은 양의 메탄이 소모되었기 때문이다.

3.2 메탄 - 프로판 하이드레이트의 형성 해리 조건에 따른 비교

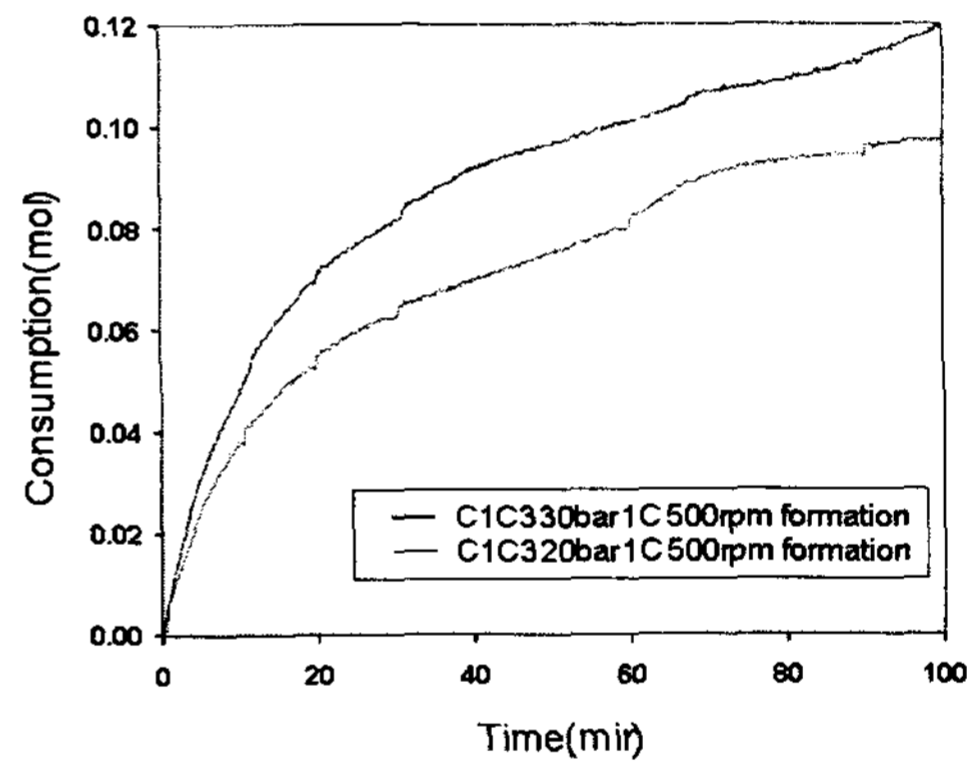


Fig. 6 CH₄-C₃H₈ hydrate formation rate for the different pressure

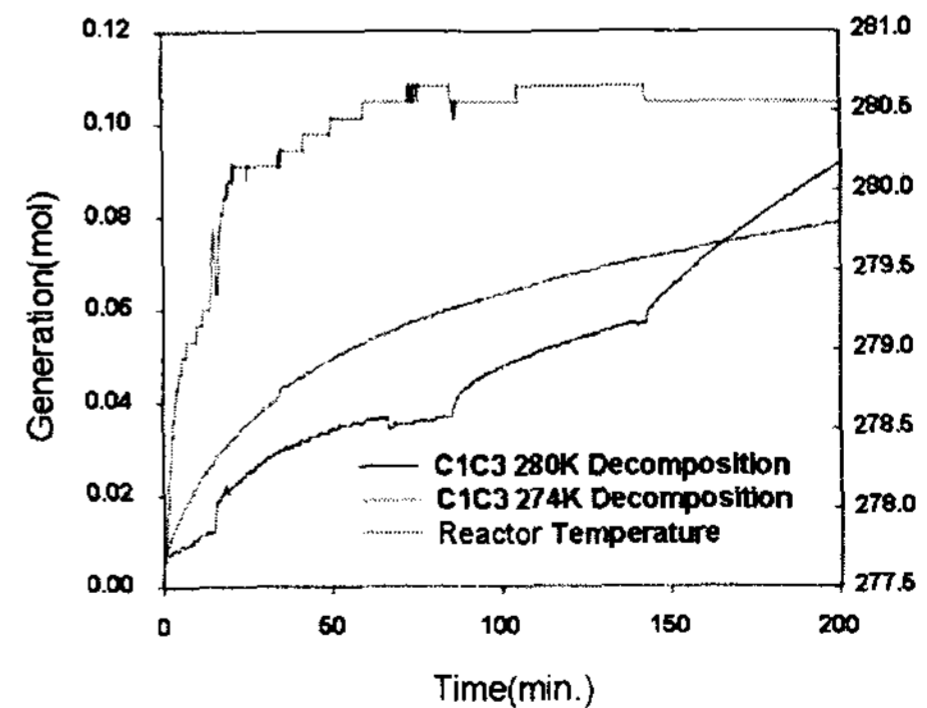


Fig. 7 CH₄-C₃H₈ hydrate decomposition rate for the different pressure / temperature

Fig. 6은 0. 1°C 조건에서 반응기 내부의 압력을 30bar와 20bar로 설정하고 하이드레이트의 생성 속도를 비교한 결과이다. 앞서와 마찬가지로 높은 구동력을 부여한 30bar에서의 반응이 빠른

형성속도를 나타내었다.

Fig. 7은 압력과 온도를 변화시켜 하이드레이트의 해리속도를 비교한 결과로 메탄 - 프로판 혼합기체 하이드레이트의 해리와 관련한 선행연구로 수행되었다. 메탄-프로판 혼합기체의 경우 하이드레이트 형성조건이 1°C에서 5.5bar이므로 압력과 온도조건을 모두 변화시켜 보았다. 1°C 2bar와 7°C 15bar / 10bar / 7bar에서 해리속도를 비교하면 압력강하에 의해서는 완전한 해리를 관찰할 수 없었으며, 이는 해리반응이 진행될수록 반응기 내부에 프로판의 조성이 높아지면서 상평형이 바뀌어 더 이상 해리 될 수 없는 조건에 이르렀다고 판단되며 이에 따라 반응기 내부의 압력을 낮춰주면 해리속도가 다시 빨라지는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 하이드레이트의 형성 및 해리 간 기상의 조성변화 비교

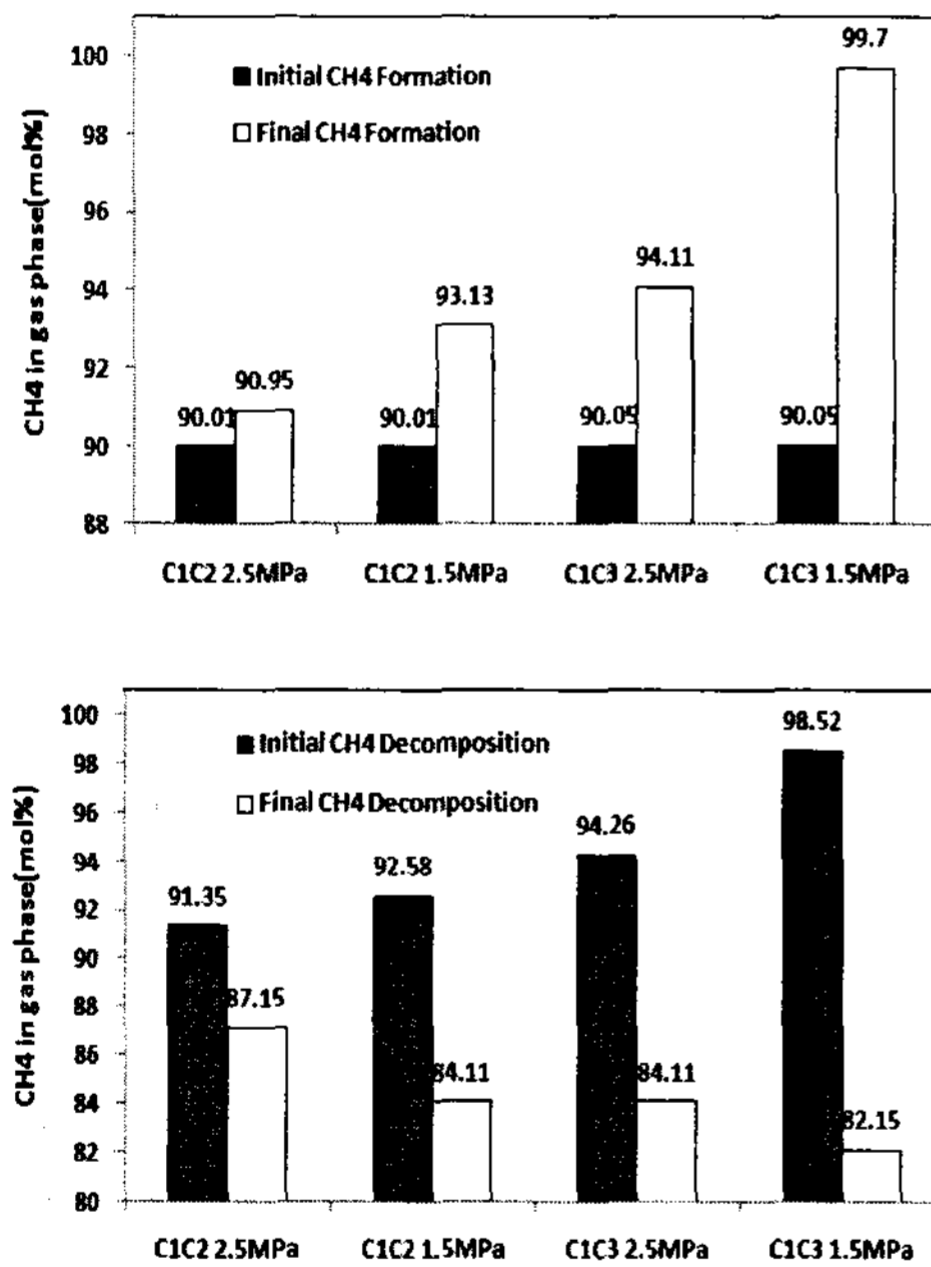


Fig. 8 Changes of gas composition before and after hydrate formation / decomposition.

Fig. 8은 혼합기체의 하이드레이트 형성 및 해리시 기상에서의 조성변화를 나타낸 것이다. 형성반응이 진행될수록 기상에서는 메탄이 축적됨을 나타내고 있으며 반응 압력이 낮을수록 메탄의 축적이 높은 것을 확인할 수 있었다. 하이드레이트의 해리시 최종조성은 반응초기의 메탄농도보다 낮게 나타났다.

4. 결론

천연가스의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판 가스의 혼합기체를 이용하여 하이드레이트의 생성 및 해리속도를 압력과 온도조건을 변화시켜 비교하였고 일정 간격으로 반응기 내부의 기체를 취하여 분석하였다.

1. 반응 압력이 높을수록 하이드레이트가 형성되는 속도는 빠르게 나타났으며 높은 압력에서 형성된 하이드레이트가 해리시 보다 빠른 초기속도를 나타내었다.
2. 반응 진행 간 채취한 시료를 분석하였고 그 결과는 하이드레이트 형성이 진행될수록 기상의 메탄의 농도는 점차 증가하였으며 생성된 하이드레이트가 해리될 때에는 메탄의 농도가 낮아져 생성반응 이전의 메탄 농도보다 낮은 결과를 보여주었다. 이로 인한 상평형의 변화는 혼합기체의 하이드레이트 형성 및 해리에 영향을 주었다.
3. 천연가스의 수송과 저장 매체로서 가스 하이드레이트를 이용하기 위해 다성분계 가스 하이드레이트의 추가적인 연구가 반드시 필요할 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 생산기술연구사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

- [1] Sloan, E.D., 1998, "Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York
- [2] Subramanian, S., Kini, R.A., Dec, S.F., Sloan Jr, E.D., 2000, "Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixture", Chemical Eng. Sci., 55, 1981-1999
- [3] Englozos, P., Lee, J.D., 2005, "A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies", Korean J. Chem. Eng., 22(5), 671-681
- [4] Lee, J.W., Chun, M.K., Lee, K.M., Kim, Y.J., Lee, H., 2002, "Phase equilibria and kinetic behavior of CO₂ hydrate in electrolyte and porous media solution : Application to ocean sequestration of CO₂", Korean J. Chem. Eng., 19(4), 673-678
- [5] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, Inc.: New York