

View cell에 의한 가스하이드레이트 생성 관찰

† 조 병 학 · 이 영 철 · 모 용 기 · 백 영 순
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
(2004년 7월 6일 접수, 2004년 7월 20일 채택)

Observation of Gas Hydrate Formation by View Cell

Byoung-Hak Cho · Young-Chul Lee · Yung-Gi Mo and Young-Soon Baek
LNG Tech. Center, R&D Division, Korea Gas Co.,
(Receive 6 July 2004 ; Accepted 20 July 2004)

요 약

본 연구에서는 개선된 view cell 실험 장치를 통하여 가스 하이드레이트 생성 과정을 관찰하고 이의 동특성을 고찰하였다. 순수한 물과 촉진제로 음이온계 계면활성제를 미량 첨가한 물에 천연가스를 넣어 가스 하이드레이트를 생성 과정을 관찰하였다. 본 실험에서 사용한 276.65 K, 6 MPa 조건 상태에서는 충분한 지체 지연 시간 이후 물에 순간 교반을 줌으로써 형성자 생성을 쉽게 유도할 수 있었다. 가스 하이드레이트 필름의 생성은 정적 상태에서 가스와의 접촉된 물의 표면에 생성되었다. 이는 육안으로 구분하기 어려운 매우 얇은 막이 수초 안에 물의 표면 전체를 덮는 선행 과정과 이후 다시 육안 관찰이 쉬운 필름 층이 재생성되어 물의 표면 전체를 덮는 두 단계의 필름 형성 과정이 있었다. 한편 촉진제를 소량 첨가한 경우 whiskery 결정의 생성은 순수한 물에 의한 생성과 비교해 더욱 활발하게 생성되었다. 순수한 물에는 짧고 굵은 섬유 다발의 형태로 끝 부분이 둥글게 말려서 결정이 형성된 모습인 반면 촉진제를 넣은 경우 작은 섬유 다발 형태로 길게 생성되었고 다른 다발과 접촉되어 엉킨 결정 성상을 보였다.

Abstract - Gas hydrate formation process is studied in this paper. Natural gas was introduced into both pure water and water added anionic surfactant(promotor) at 276.65 K and 6 MPa. Gas hydrate nuclei was easily generated by instantaneous agitation. Gas hydrate film was formed on the interface of water and gas. The very thin film which was instantly covered the surface of the water, followed by generation of the clear film layer. Whiskery crystal of gas hydrate was created more actively in the water added anionic surfactant than in the pure water. Whiskery hydrate formed in the pure water looks like short and thick thread colony while the one shows long and thin thread colony in the water added promotor .

Key words : gas hydrate formation, massive crystal, whiskery crystal, hydrate nuclei, hydrate film, promoter

I. 서 론

가스 하이드레이트에 대한 morphology에 대한 연구는 가스 하이드레이트의 형성과 해리의 기본을 이해하기 위한 것이다.

하이드레이트 결정 morphology에서 선구적인 연구는 Makogon으로, 다양한 가스하이드레이트 결정에 대한 관찰 결과를 제시하였다 [1-2].

가스 하이드레이트 massive 결정은 새롭게

형성하는 결정 표면에서 물과 가스 분자의 흡착으로 인하여 성장한다. massive 결정은 기상과 액상에서 성장할 수 있으나 기상에서 더 쉽게 성장한다. massive 결정의 다공성 (porosity)은 성장 조건에 따라 80~90% 이상이다. whiskery crystal은 반응기 벽과 성장하는 결정의 기본 표면(base surface)사이의 진동 분열(oscillating fracture : tunnel)을 통하여 결정의 base로 확산 또는 대류에 의해 이동하는 가스 분자와 물의 흡착에 의해 성장한다. whiskery 결정은 일반적으로 가해진 모세관 압력(capillary pressure)이 가장 높은 위치에서 시작되고, 액상과 기상에 둘 다에서 형성된다. whiskery 결정은 가장 강하고, 높은 밀도를 갖고, 온도를 올릴 때 다른 결정들이 모두 해리된 이후에 해리된다. massive 결정은 whiskery 결정의 표면에서 성장하지 못한다.

가스 하이드레이트 생성의 이해를 가능한 시험된 수많은 화학물질 사이에서 poly N-vinylpyrrolidone과 poly N-vinyl caprolactam을 포함하는 여러 종류의 고분자들은 이제 효과적인 inhibitor로 인식되었다 [3]. 그런 inhibitors에 대한 능력은 하이드레이트의 형성 및 하이드레이트 입자가 분산되어 있는 잘 섞인 수용액 상에서 혼탁한 정도의 변화로 기인된 가스 소비 정도의 측정의 방법에 의해 Lederhos et al.(1996), Gaillard et al.(1999), Herri et al.(1999), Pic et al.(2000,2001) 등 여러 연구 그룹에 의해 시험되어 왔다[3-6].

한편, 상기에 언급된 inhibition 능력과 비교로 소수의 연구들이 하이드레이트 결정 성장과 그리고 inhibitor가 결정 성장에 명확히 작용하는가를 직접적으로 관찰해왔다. 단지 Makogon et al.(1977)과 Larsen et al.(1998, 1999, 2000)이 물에 녹는 cyclicethers, tetrahydrofuran, 그리고 ethylene oxide가 독자적으로 하이드레이트 형성자로서 사용한 연구를 발표했다[7-10].

상기의 연구는 주로 저해제에 대한 연구이며 본 연구에서처럼 저장 능력을 증가시키는 촉진제에 대한 morphology에 대한 연구 발표는 거의 없는 것으로 파악되었다.

촉진제에 대해서 본 연구진에서 여러 물질에 대해 검토한 바 있다[11-13]. 순수한 물에서 가스 하이드레이트를 생성시키면 80배 정도의 가스를 함유한 가스 하이드레이트가 생

성된 반면 같은 조건(온도, 압력, 생성 시간 등)에서 음이온계 계면활성제를 소량 첨가한 경우 생성된 가스 하이드레이트의 가스 함유량은 160배 정도에 이른다[14-15].

본 연구에서는 먼저 순수한 물에 의해 제조된 가스 하이드레이트에 대한 생성 과정으로 물의 교반이 있는 동적 상태와 교반이 없는 정적 상태의 가스 하이드레이트 생성 관찰로부터 이의 특징을 살펴보고자 한다.

다음으로 촉진제를 넣은 물을 사용하여 같은 조건(온도, 압력, 반응 시간 등)에서 생성시킨 가스 하이드레이트 결정을 관찰로부터 순수한 물의 경우와 차이점을 찾아보고 이로부터 촉진제에 의한 동특성의 변화를 살펴보고자 한다.

II. 장치 및 실험 조건

본 실험에서 가스 하이드레이트 결정 관찰을 하기 위한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 가스 하이드레이트 실험 장치로 공급하는 가스는 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10 MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였고 미세 압력 조정은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM(Mass Flow Meter)를 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기 위하여 공급 가스라인이 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스 하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 1000 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 view cell을 설치하여 고압 반응 시에도 반응기 내부를 관찰할 수 있도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서(Pressure transducer)와 저온 측정용 온도 센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기의 일정 온도 유지를 위하여 항온장치를 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조

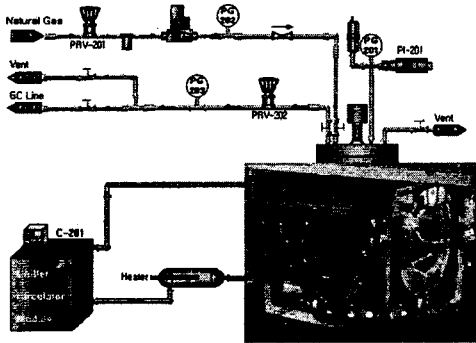


Fig. 1. Schematic diagram of gas hydrate system.

(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매가 반응기 외면을 감싸도록 장치를 구성하여 반응기 내부가 일정한 온도를 유지하도록 PID 제어 방식을 사용하였으며 냉매의 온도 추이를 점검할 수 있도록 구성하였다. 측정된 온도와 압력, 유량 등에 대해서는 컴퓨터를 통하여 실시간 기록이 이루어지는 가스 하이드레이트 제조 시스템을 구축하였다.

본 실험의 반응기로 사용한 view cell은 정육면체의 형태에 상부 면을 제외한 5면에 대해 관찰 가능하도록 직경 120 mm 가량의 Polycarbonate 재질의 투명한 고압용 창을 장착하였다. 반응기 외부에는 아크릴을 사용하여 내부를 볼 수 있도록 항온 jacket을 구성하였다.

가스 하이드레이트의 생성 관찰 실험 조건은 276.65 K, 6 MPa에서 가스 하이드레이트 생성을 유도하였다. 공급되는 가스는 메탄과 천연가스를 사용하여 물 500 ml 가량에 대해 가스 하이드레이트 생성을 관찰하였다. 교반은 view cells 내부에 U 형태의 anchor agitator를 장착하여 300 rpm 가량을 주었다.

가스 하이드레이트 생성 과정에 대한 촬영은 2배 정도의 해상도를 갖는 접사용 렌즈(Micro-Nikkor 105mm f/2.8D)를 장착한 카메라(Kodak F50D)와 일반 PC 카메라(Kodak DVC325, 16.7만 화소)를 사용하였다.

III. 실험 결과

3.1. 핵 및 필름 생성

가스 하이드레이트 형성자(nuclei)의 생성은 가스 하이드레이트 생성 조건에 해당하는 온

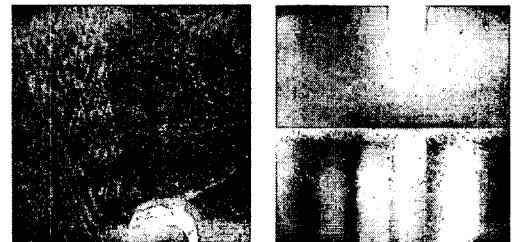
도와 압력이 안정화된 상태에서 어느 정도의 지체 지연 시간(induction delay time)이 있은 후 갑작스럽게 생성된다.

본 실험에서 형성자의 생성에 대해 약간의 온도와 압력 조건의 변화로는 생성이 어려웠다. 형성자의 생성에 사용한 방법으로, 지체 지연 시간을 약간 고려한 가스 하이드레이트 필름의 생성 전의 상태라고 파악되는 시기에 설치된 agitator를 2~3회 정도의 순간 교반을 수동으로 조작하였다. 이 방법으로 가스 하이드레이트 형성자는 쉽게 생성될 수 있었다.

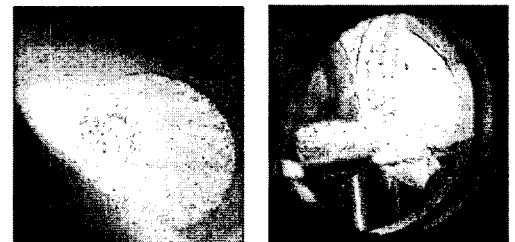
Fig. 2에서 생성된 가스 하이드레이트 형성자는 물의 표면으로 바로 떠오르는 것이 아니라 물의 유동에 따라 대부분 물 내부에서 유동하는 모습을 보인다. 가스 하이드레이트 형



(a) normal size (b) twice enlargement
Fig. 2. Gas hydrate nuclei (feed : water and methane).



(a) flat view (b) side view



(c) twice enlargement (d) film and crystal
Fig. 3. Gas hydrate film (feed : water and methane).

성자의 성장과 생성 위치는 물과 가스의 접촉면에서 물 권역의 많은 부분에서 핵 생성이 가스와 물의 접촉 표면과 물 근처 표면층과 가스의 micro-bubble의 표면에서 진행된다. 가스 하이드레이트는 가스의 확산 유입과 핵 생성 중심 주변에 급속히 생성되는 가스 하이드레이트 필름(gas hydrate film) 때문에 물과 가스의 접촉면에서 성장하는 것으로 알려져 있다.

본 실험의 조건에서 가스 하이드레이트 형성자와 필름 형성의 차이에 대해서는 물의 유동 유무가 주요 조건의 하나로 파악되었다. 즉, 가스와 물의 접촉이 주로 물 표면에서 발생시 필름이 생성되며 내부로까지 빠른 전달이 이루어지는 경우(물의 유동이 있는 경우) 형성자가 쉽게 생성됨을 알 수 있다.

일단 가스 하이드레이트 필름이 형성되면 수초 이내에 물의 표면을 완전히 덮게 되며 이후에는 필름 층이 천천히 두터워짐을 관찰하였다. Fig. 3에서 가스 하이드레이트 필름으로만 형성된 결과는 육안 관찰로부터 수면위의 필름 층의 두께가 대략 1 mm 가량의 성장을 보였다. Fig. 3 (d)는 두터워진 필름 층 외에도 액상의 반응기 벽면인 찬 금속 부분에서 성장이 시작한 whiskery 결정이 동시에 생성된 모습을 나타낸다.

3.2. 결정 성장 과정

3.2.1. 교반 유무에 따른 관찰

Fig. 4는 물의 유동 없이 가스가 유입되었을 때 가스 하이드레이트 결정의 성장 모습을 시간에 따라 관찰한 것으로 물 속에서 가스 하이드레이트 형성자는 볼 수 없다. Fig. 4 (a)에서는 아주 얇은 하이드레이트 필름 층과 더불어 일부 벽과 물과 가스의 접촉면에 massive 결정이 형성을 보이고 있다. Fig. 4 (b)~(c)는 물에 떠다니던 결정이 주변 벽이나 축 등 찬 금속 또는 view cell에서 자란 결정에 붙어 성장하는 모습을 볼 수 있으며 이 결정들은 whiskery 결정의 형태로 성장이 진행됨을 보이고 있다.

massive 결정의 특징은 초기 형성되는 결정 표면에서 물과 가스 분자의 흡착으로 성장한다. 이 결정은 기상과 액상 양쪽 모두에서 성장할 수 있으나 기상에서 더 쉽게 성장한다. 다공성(porosity) 정도는 성장 조건에 따라 80~90%이상으로 알려져 있다.

Makogon(1997)의 보고에 의하면, whiskery 결정의 특징은 섬유 다발의 형태와 유사하게 성장하며 이들의 모세관으로부터 가해진 모세관 압력이 가장 높은 위치에서 시작되고, 가

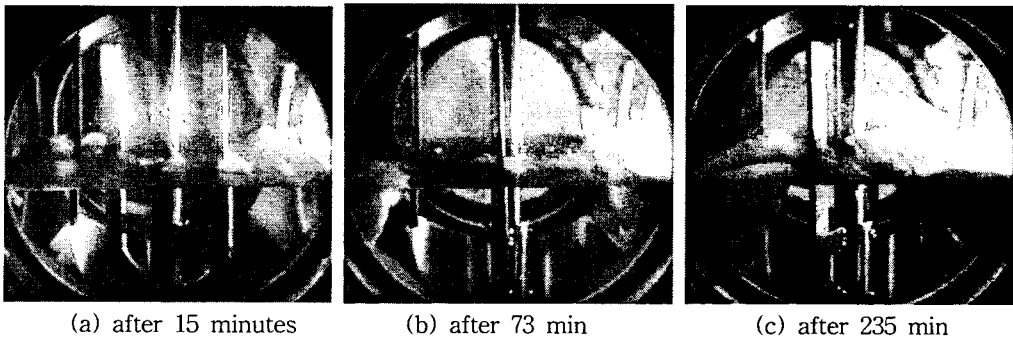


Fig. 4. Hydrate crystal growth without mixing (feed : water and natural gas).

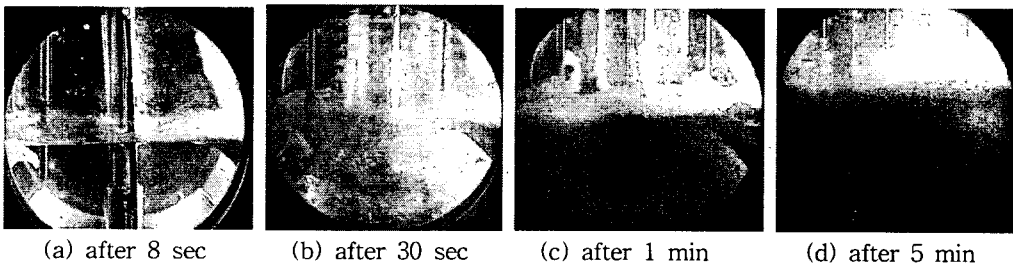


Fig. 5. Gas hydrate crystal growth with mixing (feed : water and natural gas).

스와 물 양쪽 영역 부분에서 생성된다. 이 결정은 가장 강하고 높은 밀도를 갖으며 온도를 올릴 때 다른 결정들이 모두 해리된 이후에 해리된다[2].

물에 유동을 주고 가스 하이드레이트의 생성을 관찰한 것은 anchor agitator를 사용하였다. 초기에는 물의 유동이 없는 초기와 유사한 모습으로 가스 하이드레이트 필름을 형성하고 주변 벽으로부터 whiskery 결정을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에서 표시된 시간은 가스 하이드레이트가 생성된 시기 이후의 시간을 나타낸다.

Fig. 5 (a)는 물에 순간 교반을 가한 직후의 상태로 물 내부에서는 가스 하이드레이트 형성자가 물 속에서 유동하고 있고, 물과 가스의 접촉면에서는 이 형성자가 agglomeration 되어 필름 층을 대신하여 떠다니는 것을 볼 수 있다. 형성된 가스 하이드레이트 형성자는 급격히 많아져 Fig. 5 (b), Fig. 5 (c)와 같이 뿌연 상태의 액체로 유동하게 되며 이는 슬러리 형태의 유동(slurry-like motion)으로 파악된다. 여기서는 물의 유동이 있기에 물 내부의 벽면에 존재한 whiskery 결정은 사라나는 듯 보이다가 점차 없어지는 모습을 보였다. Fig. 5 (d)는 슬러시 형태의 움직임(slush-like motion)을 보이며, 이후 대부분의 물이 가스 하이드레이트로 바뀐 상태에서는 분말 형태의 유동(powder-like motion)으로

관찰되었다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 측정된 시간을 비교하면 물의 유동으로 기액 접촉으로 인한 가스 하이드레이트 형성이 쉬워져 정적 상태보다 매우 빠른 생성을 보였다.

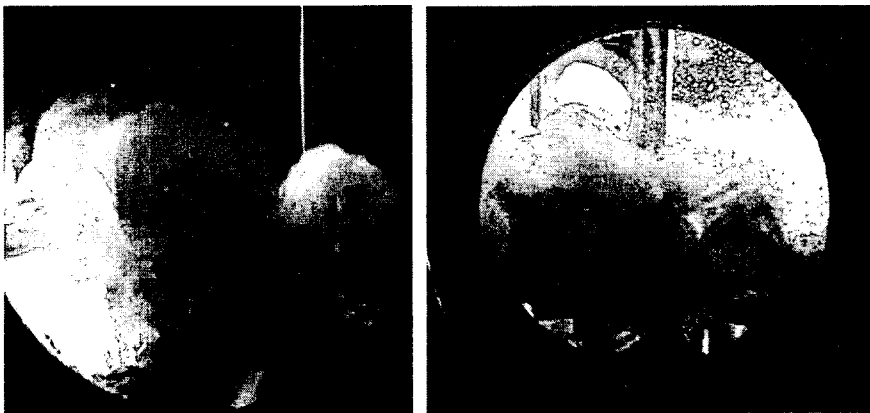
3.2.2. 촉진제 첨가에 따른 관찰

본 연구에서는 촉진제로 음이온계 계면활성제를 넣어 whiskery 결정을 생성시켰다.

Fig. 6는 순수한 물과 촉진제를 약간 넣은 물에 대해 whiskery 결정을 생성시키고 이를 장시간 계속 생성시킨 가스 하이드레이트 결정을 나타내고 있다.

순수한 물을 넣은 경우 whiskery 결정의 특징인 섬유 다발의 형태의 결정 형태를 보이고 있다. 성장 과정 중에서는 가스와 물 영역 양쪽에서 생성이 진행되었고 결정 성장의 원동력은 섬유질 형태의 틈을 따라 모세관 압력으로 결정 성장이 이루어진 것으로 보고되고 있다[2]. 생성된 가스 하이드레이트 whiskery 결정의 끝 부분은 짧고 굵은 다발의 형태로 둥글게 말려서 결정이 형성되었으며 이에 대해 Fig. 6 (a)에 제시하였다.

촉진제를 약간 넣어 whiskery 결정을 생성시킨 경우 순수한 물에서의 whiskery 결정과 비교하여 결정 생성이 더욱 활발하게 이루어져 있다. 상대적으로 길고 작은 다발이 여럿 성장한 모습을 보였으며 결정이 성장하는 높이도 순수한 물의 경우 굵은 다발로 자체 무



(a) pure water (after 7 hr 45 min) (b) water added surfactant (after 3 hr 30 min)

Fig. 6. Comparison by fully developed whiskery crystal with/without surfactant (feed : natural gas).

게가 많기에 그 높이가 낮고 둥글게 말린 형태에 반해 작은 다발로 가볍기에 순수한 물의 경우보다 높은 위치까지 발달하여 성장한 모습을 보였다. 끝 부분은 대부분 다발 형태 그대로 유지한 상태에서 다른 whiskery 결정 다발과 엉킨 형태를 보였다.

Fig. 6에서 충분히 발달된 가스 하이드레이트 결정의 모습까지 측정된 (a)와 (b)의 소요 시간으로부터 음이온계 계면활성제는 가스 하이드레이트 생성을 빠르게 하는 역할이 있음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 가스 하이드레이트 생성 과정을 관찰하였으며 생성된 결정들에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론이 도출되었다.

(1) 본 실험의 온도와 압력 조건(276.65 K, 6 MPa)에서는 가스 하이드레이트 형성자가 물의 유동이 없는 정적 상태에서는 발생이 쉽게 나타나지 않았다. 가스 하이드레이트의 핵이 생성되는데 필요한 지체 지연 시간을 일부 고려하고 가스 하이드레이트 필름의 생성 전의 상태라고 파악되는 시기에 물에 인위적인 순가 교반을 줌으로써 가스 하이드레이트 형성자를 쉽게 생성시킬 수 있었다.

(2) 가스 하이드레이트 필름의 생성은 정적 상태를 그대로 계속 유지시 가스와 접촉된 물의 표면에 생성되었으며 육안에 의한 일견으로 구분하기 어려운 매우 얇은 막이 수초 안에 물의 표면 전체를 덮는 과정이 선행으로 있었다. 이후 다시 육안 관찰이 쉬운 필름 층이 생성되어 물의 표면 전체를 덮어 나가는 2단계의 가스 하이드레이트 필름 형성 과정이 있음을 알 수 있었다.

(3) 첨가제로 가스 하이드레이트 생성을 많게 하는 촉진제로 음이온계 계면활성제를 소량 첨가한 경우 whiskery 결정의 생성은 순수한 물에 의한 경우보다 더욱 활발하고 소량의 다발의 형태로 빠르게 가스 하이드레이트가 생성되었다. 또한 아울러 짧고 굵은 다발의 형태로 끝 부분이 둥글게 말려서 결정이 형성된 모습과는 대조적으로 소량의 다발이기에 가볍게 계속 이어져 길게 생성되고 다른

다발과 접촉되어 엉킨 모습을 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] E. D. Sloan, Jr., Clathrate Hydrate of Natural Gases, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., 1998
- [2] Yuri F. Makogon, Hydrates of Hydrocarbons, PennWell Publishing Co., 1997
- [3] J. P. Lederhos, J. P. Long, A. Sum, R. L. Christiansen and E. D. Sloan, JR. "Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates", Chemical Engineering Science, 51, 1221-1229, (1996)
- [4] C. Gaillard, J. P. Monfort and J. L. Peytavy, "Investigation of Methane Hydrate Formation in a Recirculation Flow Loop : Modeling of the Kinetics and Tests of Efficiency of Chemical Additives on Hydrate Inhibition", Oil & Gas Science and Technology, 54, 365-374, (1999)
- [5] J. M. Herri, F. Gruy, J. S. Pic, M. Cournil, B. Cingotti, A. Sinquin, "Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors", Chemical Engineering Science 54, 1849-1858, (1999)
- [6] J. S. Pic, J. M. Herry and M. Cournil, "Mechanisms of Methane Hydrate Crystallization in a Semibatch Reactor. Influence of a Kinetic Inhibitor: Polyvinylpyrrolidone", Annals of the New York Academy of Science, 912, 564-575, (2000)
- [7] T. Y. Makogon, R. Larsen, C. A. Knight, E. D. Sloan, Jr., "Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results", Journal of Crystal Growth 179, 258-262, (1997)
- [8] R. Larsen, C. A. Knight, E. D. Sloan Jr., "Clathrate hydrate growth and inhibition", Fluid Phase Equilibria, 150-151, 353-360, (1998)

- [9] R. Larsen, C. A. Knight, K. T. Rider, E. D. Sloan Jr., "Melt growth and inhibition of ethylene oxide clathrate hydrate", *Journal of Crystal Growth*, 204, 376-381, (1999)
- [10] R. Larsen, C. A. Knight, K. T. Rider, and E. D. Sloan, Jr., "Growth and Inhibition of Ethylene Oxide Clathrate Hydrate", *Annals of the New York Academy of Science*, 912, 441-451, (2000)
- [11] 모용기, 조병학, 이영철, 이정환, 백영순, "천연가스 하이드레이트 제조에서 첨가제의 종류에 따른 영향" *KIChE.*, 7(2), 4527, (2001)
- [12] 모용기, 조병학, 이영철, 백영순, "가스 하이드레이트 제조시 다양한 첨가제의 특성 연구", *KIChE*, 9(1), 716, (2003)
- [13] 조병학, 이영철, 모용기, 백영순, 이정환, "촉진제 첨가에 따른 가스 하이드레이트 생성 실험", '02 춘계 학술발표회(한국가스학회), 179-186, (2002)
- [14] 조병학, 이영철, 이우진, 백영순, "천연가스 하이드레이트 조성에 대한 실험적 연구", *화학공학의 이론과 응용*, Vol. 7, 1085-1088, (2001)
- [15] 이영철, 조병학, 백영순, "가스의 저장/수송을 위한 메탄 하이드레이트 제조 연구", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 6, 517-523, (2002)