

천연가스 고체수송 및 저장을 위한 가스 하이드레이트 상평형 조건에 대한 연구

전 용 한, 김 중 윤, 김 중 보, 김 남 진**
인하대학교 기계공학과, *제주대학교 에너지공학과

Phase Equilibrium Conditions of Gas Hydrates for Natural Gas Solid Transportation and Storage

Yong-Han Jeon, Jong-Yoon Kim, Chong-Bo Kim, Nam-Jin Kim**

Department of Mechanical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Nuclear and Energy Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received January 8, 2008; revision received March 10, 2008)

ABSTRACT: Natural gas hydrates are ice-like solid substances, which are composed of water and natural gas, mainly methane. They have three kinds of crystal structures of five polyhedra formed by hydrogen-bonded water molecules, and are stable at high pressures and low temperatures. They contain large amounts of organic carbon and widely occur in deep oceans and permafrost regions. Therefore, they are expected as a potential energy resource in the future. Especially, 1 m³ natural gas hydrate contains up to 172 Nm³ of methane gas, depending on the pressure and temperature of production. Such large volumes make natural gas hydrates can be used to store and transport natural gas. In this study, three-phase equilibrium conditions for forming natural gas hydrate were numerically obtained in pure water and single electrolyte solution containing 3 wt% NaCl. The results show that the predictions match the previous experimental values very well, and it was found that NaCl acts as an inhibitor. Also, help gases such that ethane, propane, i-butane, and n-butane reduce the hydrate formation pressure at the same temperature.

Key words: Natural gas(천연가스), Transportation(수송), Storage(저장), Gas hydrate(가스 하이드레이트), Phase equilibrium(상평형)

기 호 설 명

A_ϕ	: Debye-Huckel 상수	$f_w^{L^0}$: 액상 물분자의 퓨가시티 [Pa]
f_i	: 기상에서 객체성분의 퓨가시티 [Pa]	f_w^{MT}	: 물 분자의 퓨가시티 [Pa]
f_i^V	: 기상의 퓨가시티 [Pa]	I	: 이온결합의 세기
f_i^L	: 액상의 퓨가시티 [Pa]	K	: 하이드레이트 격자내의 격자종류의 수
		k	: 볼츠만상수 [J/K]
		m	: 전해질의 몰랄농도 [mol/kg]
		R	: 동공의 반경 [m]
		r	: 동공의 중심으로부터의 반경 [m]
		ν	: 1몰의 NaCl에 들어 있는 이온몰수의

† Corresponding author

Tel.: +82-64-754-3643; fax: +82-64-757-9276

E-mail address: jnkim@cheju.ac.kr

- 화학양론수
- ν_m : 하이드레이트 격자내에 존재하는 하나의 물분자당 동공의 수
 - w : 분자단위 포텐셜
 - z : 배위수
 - z_+, z_- : NaCl에 들어 있는 이온들의 전하량
 - $\beta_{0.1.2}$: Pitzer의 활성도 모델을 위한 매개변수

1. 서 론

LNG 수송선의 경우 화물탱크가 $-163\text{ }^\circ\text{C}$ 정도의 극저온에 충분히 견딜 수 있는 저온·인성 재료의 선택이 필수적이고, LNG의 비등점이 낮아 기화되기 쉬우므로 방열 시스템이 필요하다. 또한 누출시 선체강재를 과냉각, 취성화시켜 선체구조를 파손시키므로 누출된 LNG를 일정기간 동안 안전하게 격리할 수 있는 2차 방벽을 필요로 한다. 따라서 그 제작과정이 매우 까다롭고, 고도의 기술적 난이도와 안전성 및 신뢰성이 요구되기 때문에 새로운 수송방법을 필요로 하고 있다. 그 방법 중의 하나가 가스 하이드레이트(gas hydrate)를 이용하는 것이다. 가스 하이드레이트란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물로, 그 결정구조는 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동구조로 n^m 으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 공동을 의미하며, 현재까지 알려진 공동의 유형은 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다. Fig. 1과 같이 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})가 결합된 것을 구조 I이라고 하며 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 속한다. 또한 Fig. 2에서 보듯이 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성된 것을 구조 II라고 하며 프로판, 부탄 등이 속한다. 마지막으로 Fig. 3과 같이 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동으로 결합된 것을 구조 H라고 하며 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산, 펜탄 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 속한다.⁽¹⁾ 만일 혼합가스일 경우 그 조성비에 따라서 I, II, H를 모두 만들 수 있다. 즉 메탄을 기본으로 에탄을 첨가할 경우 구조 I, n-부탄을 0.108% 이상 첨가하면 구조 II를 형성한

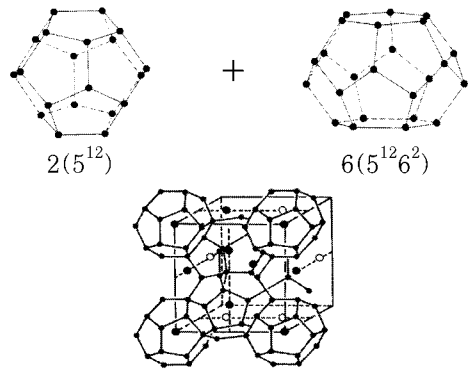


Fig. 1 Structure I.

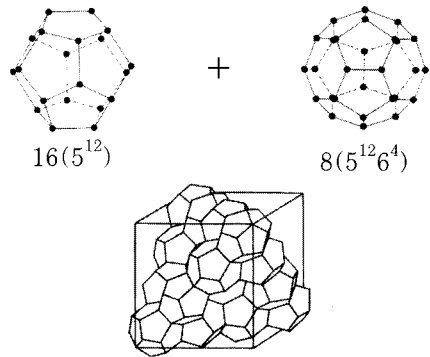


Fig. 2 Structure II.

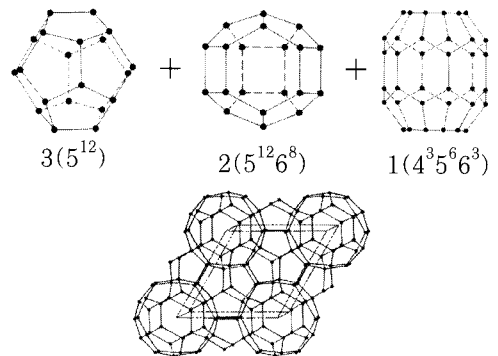


Fig. 3 Structure H.

다. 또한 i-부탄은 0.01% 이상이면 구조 II, i-펜탄은 0.866% 이상이면 구조 H를 형성한다. 그 외에 n-펜탄은 하이드레이트를 만들지 못하여 구조에 영향을 주지 못하고, 질소와 이산화탄소는 구조 I을 형성한다.⁽²⁾ 1 m^3 의 천연가스 하이드레이트는 172 m^3 의 메탄가스와 0.8 m^3 의 물로 분해

된다.⁽³⁾ 만약 이와 같은 특징을 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 활용할 수 있으며, 액화수송보다 18~24%의 비용절감이 이루어질 것으로 예상되어 진다.^(4,5)

따라서 본 연구에서는 인공적으로 하이드레이트를 제조할 경우 반드시 필요한 상평형 조건에 대해서 순수물과 NaCl 3wt%를 첨가할 경우, 메탄 가스에 에탄, 프로판, n-부탄, i-부탄 등 보조가스를 첨가할 경우, 그리고 국내로 수입되는 국가별 천연가스로 하이드레이트를 제조할 경우의 상평형 조건을 이론적으로 예측하고자 한다.

2. 이론적 고찰

본 연구에서는 Sloan이 제시한 CSMHYD 프로그램을 사용하였으며, 그 이론은 다음과 같다. 하이드레이트상을 포함하는 다양한 상평형 계산에는 각 상에서 성분의 퓨가시디나 화학 퍼텐셜이 같아야 한다는 일반적인 열역학적 원리가 적용된다. 따라서 N 개로 이루어진 계에 N_h 개의 하이드레이트 형성자가 포함되어 있는 경우, 열역학적 평형 조건은 다음과 같이 표현할 수 있다.⁽¹⁾

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

$$f_j^H = f_j^L \quad i = 1, 2, \dots, N_h \quad (2)$$

여기서

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (4)$$

위의 식에서 y_i 와 ϕ_i^V , x_i 와 ϕ_i^L 는 각각 기상과 액상에서 계의 압력이 P 일 때 i 개의 성분에 대한 물분율과 퓨가시디 계수를 의미하고, Huron-Vidal 제 2 혼합규칙(MHV2)과 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식을 사용하여 구한다.^(6,7) 일반적으로 NaCl을 비롯한 전해질은 하이드레이트 격자내로 포획되지 않고 액상에만 존재하므로 하이드레이트 상을 설명하기 위해서는 van der Waals-Platteeuw 모델이 적당하다.⁽⁸⁾ 이 모델은 기액 평형과도 연관되어 있으므로 식(2)를 다음과 같이 대체할 수 있다.

$$f_w^H = f_w^L \quad (5)$$

이 때 하이드레이트 상에서의 물분자 퓨가시디는

$$f_w^H = f_w^{MT} \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT}\right) \quad (6)$$

로 표현되며, $\Delta\mu_w^{MT-H} = \mu_w^{MT} - \mu_w^H$ 로 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 퍼텐셜, μ_w^{MT} 와 객체분자가 채워져 있는 격자를 이루는 물분자의 화학퍼텐셜, μ_w^H 의 차이를 말한다. 여기서

$$\frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT} = \sum_{m=1}^K \nu_m \ln\left(1 + \sum_{j=1}^{N_h} C_{mj} f_j\right) \quad (7)$$

이 되며, C_{mj} 는 Langmuir 상수로 하이드레이트 동공내에서 주체분자인 물과 객체분자 사이의 상호작용을 고려한 것이며, 구형모형을 가정한 Kihara 퍼텐셜을 함수으로써 사용한다.⁽¹⁾

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{\omega(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (8)$$

여기서

$$\omega_r = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_r^{11}} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_r^5} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (9)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (10)$$

로 표현되며, N 은 4, 5, 10, 11의 값을 가지고, 매개변수 a , ϵ , σ 는 Table 1과 같다. 또한

$$f_w^{MT} = f_w^{L^0} \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{MT-L^0}}{RT}\right) \quad (11)$$

이고, $\Delta\mu_w^{MT-L^0} = \mu_w^{MT} - \mu_w^{L^0}$ 는 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 퍼텐셜, μ_w^{MT} 와 순수액상 물의 화학 퍼텐셜, $\mu_w^{L^0}$ 의 차이를 말한다. 식(11)에서

Table 1 Kihara potential parameter

Component	$\epsilon/k(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
CH ₄	154.54	3.1650	0.3834
C ₂ H ₆	176.40	3.2641	0.5651
C ₃ H ₈	203.31	3.3093	0.6502
i-C ₄ H ₁₀	225.16	3.0822	0.8706
n-C ₄ H ₁₀	209.00	2.9125	0.9379
i-C ₅ H ₁₂	307.09	3.2955	0.9868
N ₂	125.15	3.0124	0.3526
CO ₂	168.77	2.9818	0.6805

$$\frac{\Delta\mu_w^{MT-L^0}}{RT} = \left(\frac{\Delta\mu_w^0}{RT^0}\right) - \int_{T^0}^T \left(\frac{\Delta h_w^{MT-L^0}}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{\Delta v_w^{MT-L^0}}{RT}\right) - \ln a_w \quad (12)$$

로, Parrish and Prausnitz의 발표에 따르면 다음 식으로 나타낼 수 있다.⁽⁹⁾

$$\Delta h_w^{MT-L^0} = \Delta h_w^0 + \int_{T^0}^T [38.12 - 0.141(T - 273.15)] dT \quad (13)$$

$\Delta\mu_w^0$ 는 273.15K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 화학포텐셜 차이이고, T^0 는 273.15K이다. $\Delta h_w^{MT-L^0} = h_w^{MT} - h_w^{L^0}$ 는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자 사이의 몰엔탈피 차이를 말하며, $\Delta v_w^{MT-L^0} = v_w^{MT} - v_w^{L^0}$ 는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자 사이의 몰볼륨의 차이를 의미한다. Δh_w^0 는 273.15K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 몰엔탈피 차이를 말하며, Table 2에 그 값을 표시하였다.

또한 a_w 는 물의 활동도를 의미하며, 활동계수, γ_w 와 전해질을 포함하지 않은 상태인 물의 몰분율, x_w 사이의 곱으로 표현되고, NaCl이 첨가된 물의 활동도는 Englezos and Bishnoi가 제안한 식을 사용한다.⁽¹⁰⁾

Table 2 Parameters of s I and s II

Parameters	s I	s II
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1263	883.8
Δh_w^0 (J/mol)	1389	1025
$\Delta v_w^{MT-L^0}$ (L/mol)	0.0030	0.0034

$$\ln a_w = -18 \frac{\nu m}{1000} [1 + z_+ z_- \theta_1 + m \theta_2 + m^2 \beta_2] \quad (14)$$

여기서

$$\theta_1 = -\frac{A_\phi I^{0.5}}{1 + 1.2I^{0.5}} \quad (15)$$

$$\theta_2 = \beta_0 + \beta_1 \exp(-2I^{0.5}) \quad (16)$$

3. 계산결과 및 고찰

Fig. 4와 Fig. 5는 본 연구에서 계산한 상평형 결과와 기존의 실험결과⁽¹⁾를 비교한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구의 계산치와 기존의 실험결과가 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 프로그램과 그 열역학적 이론의 정확도가 높음을 알 수 있다. 또한, Fig. 6은 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄 하이드레이트의 상평형을 비교한 그래프로 NaCl이 메탄 하이드레이트 생성시 더 높은 압력과 더 낮은 온도를 요구하는 억제제로써 작용하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄가스에 에탄가스를 0, 1, 3, 5, 10%

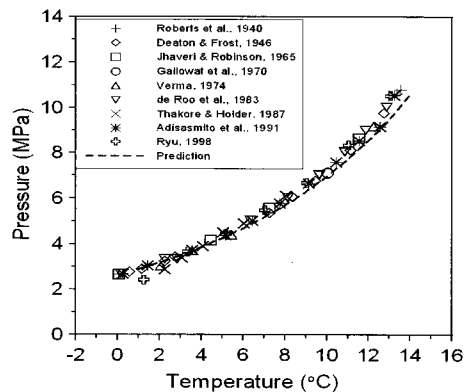


Fig. 4 Comparison of measured and calculated data in pure water.

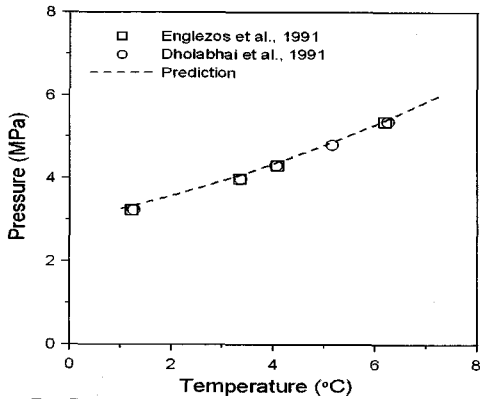


Fig. 5 Comparison of measured and calculated data with NaCl 3wt%.

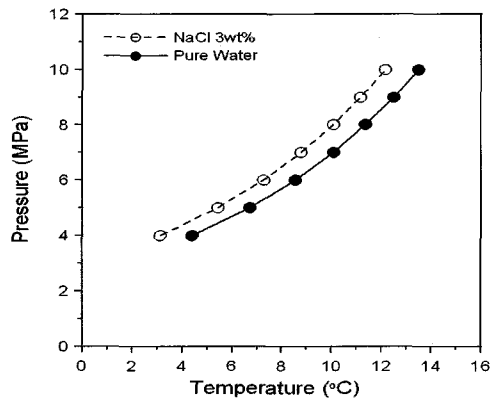
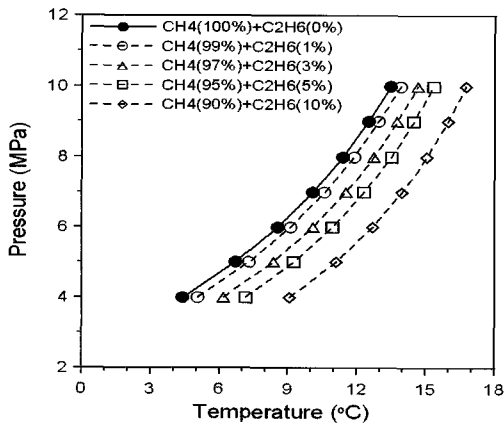
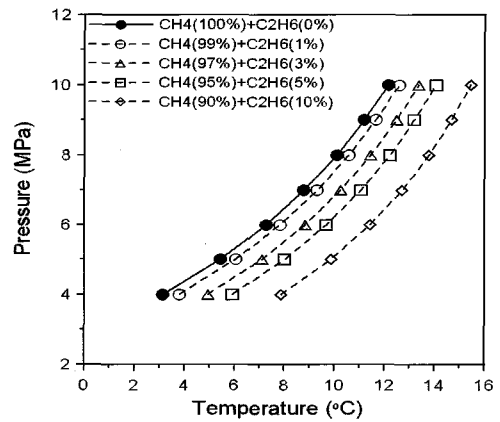


Fig. 6 Comparison of equilibrium conditions in pure water and NaCl 3wt%.

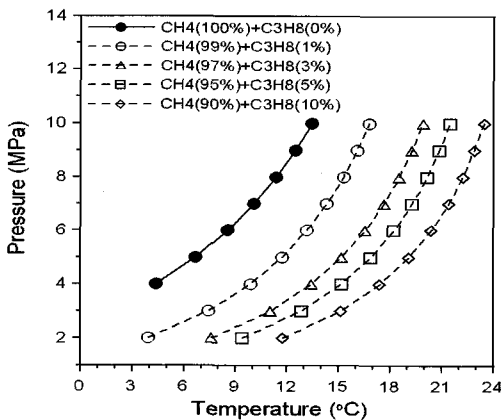


(a) Pure water

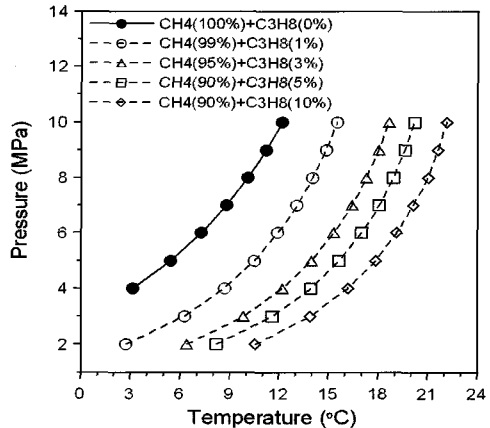


(b) NaCl 3wt%

Fig. 7 Equilibrium conditions of methane + ethane hydrate.



(a) Pure water



(b) NaCl 3wt%

Fig. 8 Equilibrium conditions of methane + propane hydrate.

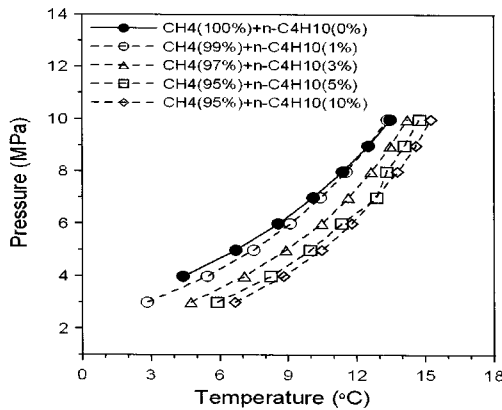
혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 메탄가스에 에탄가스를 혼합하여 생성되는 하이드레이트는 구조 I에 속하고, 그림에서 볼 수 있듯이 에탄을 첨가할 경우 하이드레이트 생성에 상당히 유리함을 알 수 있다.

Fig. 8(a)와 Fig. 8(b)는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄가스에 프로판가스를 0, 1, 3, 5, 10% 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 프로판을 소량만 첨가하여도 하이드레이트 생성압력을 상당히 줄일 수 있음을 알 수 있다. 이는 소량의 프로판으로도 하이드레이트 구조 II가 형성되었기 때문이다.

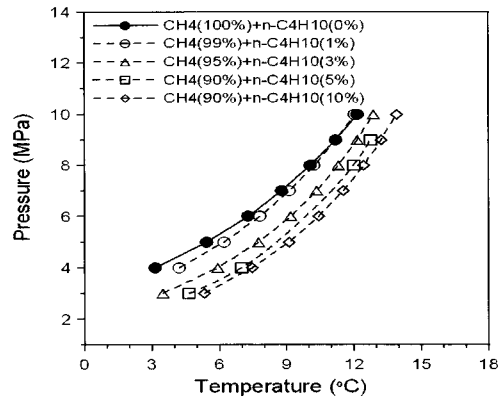
Fig. 9(a)와 Fig. 9(b)는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄에 n-부탄 0, 1, 3, 5, 10%를 혼

합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 메탄가스에 n-부탄 가스를 혼합하여 생성되는 하이드레이트는 구조 II에 속하지만, 소량의 n-부탄가스를 혼합할 경우 구조 I과 같은 상평형 특징을 보였다. 또한, n-부탄을 3% 이상 혼합시 동일 온도에서 상평형 압력을 현저히 줄일 수 있었지만, 5% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

Fig. 10(a)와 Fig. 10(b)는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄가스에 i-부탄가스를 0, 1, 3, 5, 10%를 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 i-부탄가스를 1% 정도의 소량만 첨가하여도 하이드레이트 생성압력을 현저히 줄일 수 있음을 알 수 있었으며, 구조는 II에 속한다.

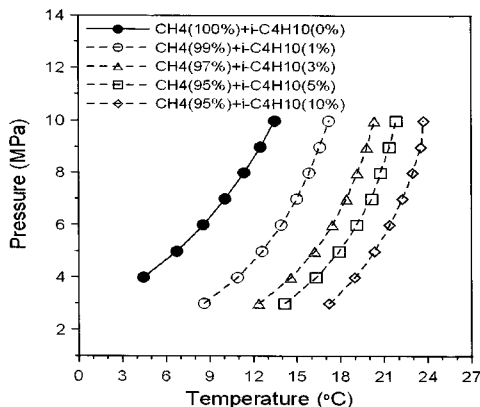


(a) Pure water

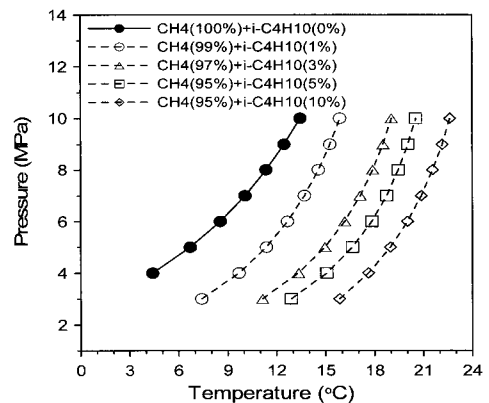


(b) NaCl 3wt%

Fig. 9 Equilibrium conditions of methane + n-butane hydrate.



(a) Pure water



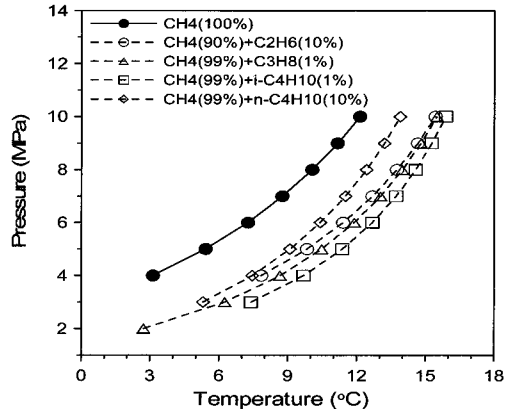
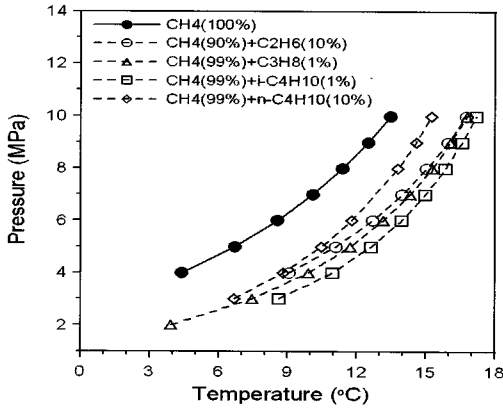
(b) NaCl 3wt

Fig. 10 Equilibrium conditions of methane + i-butane hydrates.

Fig. 11(a)와 Fig. 11(b)는 메탄에 에탄 10%, 프로판 1%, i-부탄 1%, n-부탄 10%를 각각 혼합한 경우의 상평형을 나타낸 결과이다. 에탄 10%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 메탄에 i-부탄 1%를

혼합할 경우 구조 II에 속하면서 사용되는 첨가제의 양도 적으므로 인공 하이드레이트를 만들 경우 상평형 측면에서 유리함을 알 수 있었다.

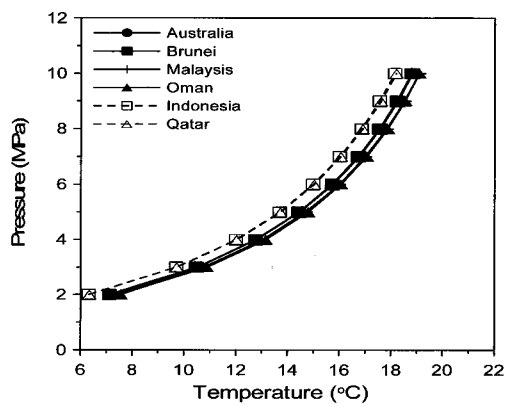
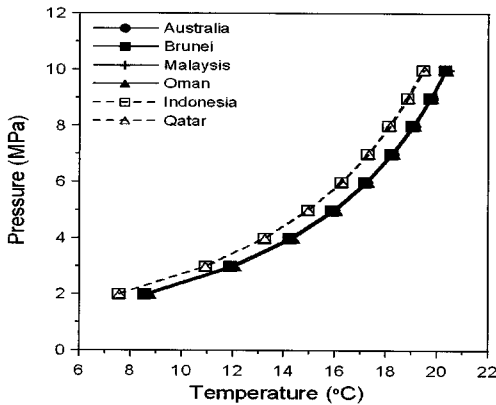
Fig. 12(a)와 Fig. 12(b)는 국내로 수입되는 천연가스를 이용하여 하이드레이트를 제조할 경우



(a) Pure water

(b) NaCl 3wt%

Fig. 11 Comparison of mixed gas hydrates.



(a) Pure water

(b) NaCl 3wt%

Fig. 12 Natural gas hydrates.

Table 3 Compositions of natural gas imported in Korea

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
Indonesia	90.97	5.58	2.50	0.47	0.45	0.01	0.00	0.02	0.00
Malaysia	90.29	5.23	3.11	0.66	0.52	0.00	0.00	0.19	0.00
Brunei	90.21	5.14	3.02	0.67	0.88	0.03	0.01	0.04	0.00
Qatar	89.75	6.56	2.35	0.43	0.64	0.01	0.00	0.26	0.00
Oman	86.88	8.06	3.26	0.80	0.80	0.04	0.01	0.15	0.00
U.A.E	85.47	12.84	1.40	0.05	0.05	0.00	0.00	0.20	0.00
Australia	86.83	8.58	3.62	0.41	0.49	0.01	0.00	0.06	0.00

의 상평형을 나타낸 것으로 그 성분은 Table 3에 나타내었다. 모두 구조 II를 만들었으며, 호주, 브르나이, 오만, 말레이시아산과 인도네시아, 카타르에서 생산되는 천연가스는 각각 동일한 상평형을 보였다.

4. 결 론

(1) 염분은 하이드레이트 형성에 억제제로 작용하였다.

(2) 메탄에 에탄 10%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 상평형 결과를 얻을 수 있었다.

(3) n-부탄의 경우 1%를 첨가할 경우 구조 II에 속하나, 구조 I과 같은 상평형 압력을 보였다.

(4) i-부탄 1%를 혼합할 경우 구조 II에 속하면서, 상평형 압력을 낮추기 위해 사용되는 첨가제의 양도 적어 경제적임을 알 수 있었다.

(5) 국내로 수입되는 천연가스는 구조 II를 형성함을 알 수 있었다.

(6) 국내로 수입되는 천연가스로 하이드레이트를 제조할 경우 호주, 브르나이, 오만, 말레이시아산과 인도네시아, 카타르에서 생산되는 천연가스는 각각 동일한 상평형 결과를 보였다.

후 기

이 논문은 2006년도 정부재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2006-003-D00050).

참고문헌

- Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.
- Kim, N. J. and Kim, C. B., 2003, Experimental Study on the Structural Characteristics of Gas Hydrates for the Transportation of Natural Gas, Transactions of the KSME B, Vol. 29, No. 2, pp. 251-258.
- Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, Seoul, pp. 62-98.
- Gudmundsson, J. S., Mork, M., and Graff, O. F., 2002, Hydrate Non-Pipeline Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, pp. 997-1002.
- Kanda, H., 2006, Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam.
- Huron, M. J. and Vidal, J., 1979, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, Fluid Phase Equilibria, Vol. 3, No. 4, pp. 255-271.
- Soave, G., 1972, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chem. Eng. Sci., Vol. 27, No. 6, pp. 1197-1203.
- van der Waals and Platteeuw, J. C., 1959, Clathrate Solutions, Adv. Chem. Phys., Vol. 2, pp. 1-57.
- Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., 1972, Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 11, pp. 26-34.
- Englezos, P. and Bishnoi, P. R., 1988, Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions, AIChE Journal, Vol. 34, No. 10, pp. 1718-1721.