

촉진제 첨가 유무에 따른 천연가스 하이드레이트의 제조 조건 분석

조병학, 이영철, 백영순, 이정환, 모용기
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

The analysis on the manufacturing condition for natural gas hydrate with/without promotor

Byoung-Hak Cho, Young-Chul Lee, Young-Soon Baek, Jung-Hwan Lee, Yong-Gi Mo,
LNG Technology Research Center, R & D Division, Korea Gas Corporation

서론

21세기의 신에너지 자원으로 주목받는 가스 하이드레이트는 물분자들에 의해 수소결합(hydrogen-bond)으로 형성된 다면체(poly-hydra)의 공동(cavity)에 가스가 포집된 고체 상태를 말하며, 자연상태에서 발견되는 가스 하이드레이트는 하이드레이트 형성자(guest molecule)가 천연가스이므로 천연가스 하이드레이트라고도 한다.

가스 하이드레이트를 발견한 초기에는 생산전으로부터 천연가스, 컨덴세이트 등의 생산시에 파이프라인을 막히게 하는 요소로만 인식되어 이의 방지에 대한 연구가 진행되어 왔다. 일정한 온도와 압력 등에 대한 생성 조건을 찾는 것을 시작으로 현재에는 환경적 친화성을 갖는 관폐쇄 방지용 첨가제 개발 연구가 진행 중이다.

자원 측면으로, 기존 가스전의 추정 매장량의 생산 종료 또는 생산 중간에 압력의 상승에 의한 추가 생산이 가능하게 되어 이에 대한 연구 결과 가스전 상부에 가스 하이드레이트가 있어 이 부분이 가스 생산에 추가 요인으로 작용함을 밝혀내었고 전세계적으로 가스 하이드레이트의 존재 여부를 조사한 바 시베리아, 알래스카, 캐나다 등의 북극해 지역의 영구동토에서 수 백 미터의 두께로 널리 분포되어 있다고 보고되었다. 이후 1990년대의 조사에서는 그 분포가 전세계의 모든 대륙붕, 특히 우리나라 주변해역의 대륙붕과 대륙사면의 수십 수백 미터 이하에서도 가스 하이드레이트 형태로 넓게 분포되어 있다고 보고되고 있다. 가스 하이드레이트에 포획된 메탄의 추정 매장량은 탐사 결과에 따라 다르게 보고되고 있으나 최소한 10,000 Giga ton으로 기존 화석 연료 총량의 2배 이상으로 추정되고 있다. 이에 고무되어 자국 주변의 가스 하이드레이트 매장량을 살피고자 하는 사업이 여러 국가(미국, 일본, 영국, 노르웨이, 러시아, 인도 등)에서 진행되고 있으며 최근 대만에서도 일련의 작업이 진행되고 있다.

이와 같은 자원 개발 측면 외에도 1990년대부터는 가스 하이드레이트의 생성,

분해에 수반되는 다양한 특징을 활용한 수송, 저장 등에 관한 기술 개발에도 적극적인 연구가 이루어지고 있다[1~3].

Gudmundsson 등[4]은 기존의 천연가스를 액화하여 LNG로 수송하는 것보다 가스 하이드레이트로 수송시 총 24%의 비용절감이 이루어진다고 제시하였다. Rogers 등[5]은 저장된 가스하이드레이트는 전력 발전소의 첨두부하(peak-load)시 이를 대체할 수 있는 에너지원으로 활용할 수 있는 가능성에 대해 제시하였으며 아울러 천연가스를 사용한 천연가스 하이드레이트를 제조하고 이의 저장 능력에 대해 살펴보았다. 영국의 경우 수송과 저장기술을 위한 제조 기술을 발전시켜 pilot plant를 운영하고 있으며 수송선에 대한 모델도 제시하였다[6]. 그 외에도 많은 연구자들에 의해 가스 저장 능력에 대한 연구 개발이 이루어지고 있다.[7~8].

또한 가스 하이드레이트에 대한 열역학은 오래전부터 연구가 되어 왔지만[9], 가스 하이드레이트의 생성 및 분해 속도론은 그 후 Vysniauskas 등[10]과 Englezos 등[11]에 의해 연구되었다. 아울러 메탄과 에탄을 함유한 가스 하이드레이트 생성 운동 kinetics에 대한 결과를 제시하였다. 이 연구는 가스 하이드레이트의 생성 속도 모델과 생성된 양에 대해 계산하고자 하는 첫 시도였다. 이들은 가스 하이드레이트의 생성이 핵의 출현과 성장이 의한 것임을 제시하였다. 또한 결정 성장은 접촉면적, 압력, 온도, 냉각정도에 영향을 받는다고 하였다. 이러한 kinetics에 관한 연구는 현재에도 계속 연구되고 있는 분야로서 확실하게 정립이 되어 있지 않은 분야이다.[3]

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 여러 연구분야에서 기초적이고 가장 핵심이라 할 수 있는 가스 하이드레이트 제조 공정의 제조 시간 단축 및 저장 효율 증대를 위해 free phase에서의 천연가스 하이드레이트에 대한 제조 실험을 실시하고 제조 과정에서 미치는 영향들에 대해 조사하고자 하였다.

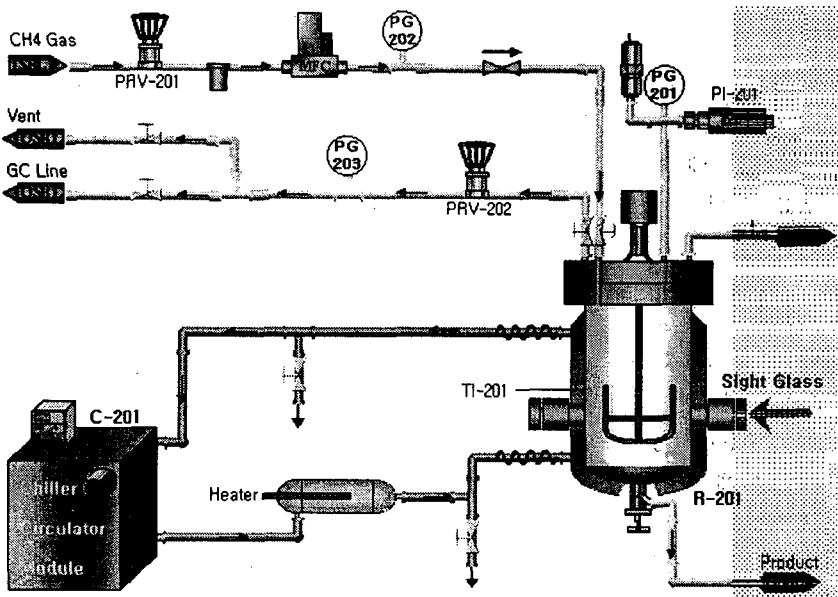


Figure 1. Schematic diagram of gas hydrate manufacturing system

실험 및 결과

본 연구에서는 위에서 언급한 바와 같이 free phase의 가스 하이드레이트의 제조에 관한 실험을 실시하였다. 실험 장치는 일반적인 Jacketed-CSTR을 개량하여 저온 유지 및 주변 안전 장치를 강화하여 구성하였다. 장치 개략도는 그림 1에 나타낸 바와 같다.

실험에 사용한 천연가스는 전국 배관망을 통하여 공급되는 천연가스를 사용하였으며 여기에는 부취제가 함유되어 있는 바 이의 영향을 배제하고자 흡착탑을 설치하였다.

본 실험은 저장 및 수송 관점에서 상평형이 아닌 동적 상태의 거동을 살피고자 한 바, 가스 하이드레이트 생성을 위해 유입되는 천연가스가 매우 소량일 경우 가스 하이드레이트 생성 반응이 종료된 것으로 보았다.

순수한 물을 사용한 천연가스 하이드레이트를 제조시 유입된 가스량은 가스 유량계로 측정하였으며 사용된 단위 물부피로 환산하였다.

순수한 물을 사용하여 천연가스 하이드레이트를 제조한 결과는 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 그림 2는 다양한 압력 조건에서 천연가스 하이드레이트를 제조시 나타난 생성속도에 관한 결과이다. 이 결과를 살펴보면 제조 과정에서는 압력이 높을수록 생성속도는 빨라지고 최종 생성된 하이드레이트에 함유된 가스량은 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

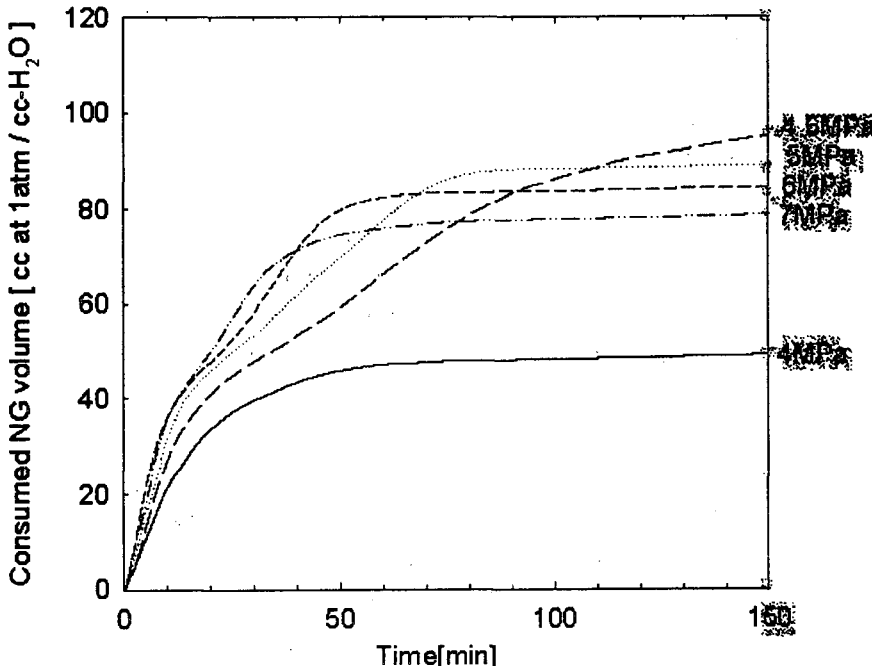


Figure 2 The consumption of natural gas as a function of time at various pressures and constant temperature(3.5°C)

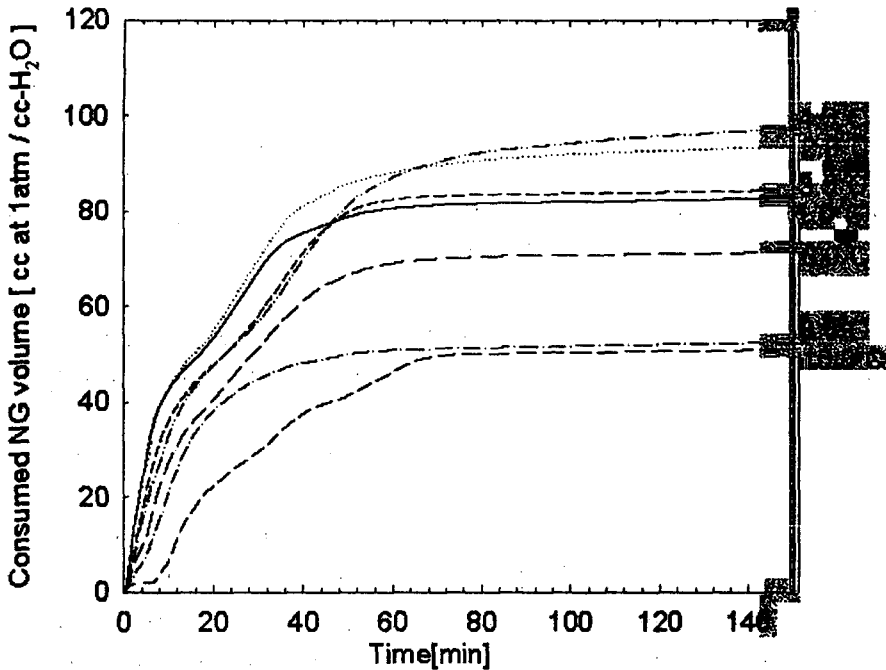


Figure 3. The consumption of natural gas as a function of time at various temperatures and constant pressure(6MPa).

그림 3은 다양한 온도 조건에서 천연가스 하이드레이트를 제조시 나타난 생성 속도에 관한 결과이다. 이 결과에서도 마찬가지로 낮은 온도 영역에서 하이드레이트의 초기 생성속도는 높은 것으로 나타났다. 압력이 6MPa일 경우, 1℃~5℃ 부근에서는 최종 생성된 천연가스 하이드레이트에 함유된 가스량이 많으며 5℃ 이후에는 급격하게 줄어드는 것으로 나타났다.

순수한 물을 사용하여 천연가스 하이드레이트를 제조한 경우 최종 생성물의 천연가스의 함유량은 온도, 압력의 영향이 적게 나타나나 이것을 벗어난 경우 (4MPa 이하, 8℃ 이상) 함유량은 급격히 감소함을 나타내고 있다.

다음은 하이드레이트 생성속도 및 저장량을 높일 수 있는 촉진제로서 surfactant A 25ppm을 넣어 천연가스 하이드레이트를 제조한 결과를 그림 4, 그림 5에 나타내었다. 이 두 결과에서는 순수한 물에 의한 하이드레이트의 가스 함유량보다 2배 이상 좋아진 것을 알 수 있다.

그림 4는 다양한 압력 조건에서 실험한 결과로 하이드레이트 생성속도는 순수한 물에 의한 결과보다 압력에 대한 영향이 큼을 알 수 있다. 아울러 최종 생성된 하이드레이트의 가스 함유량도 순수한 물에 의한 결과와는 다르게 실험한 압력 조건 내에서는 압력이 높으면 함유량도 높아지는 것으로 나타났다.

높은 압력 조건은 하이드레이트 생성 공정에서 동력비 등, 즉 경제성과 연관시 생산성이 떨어지므로 본 실험에서는 6MPa 까지만 실험하였다.

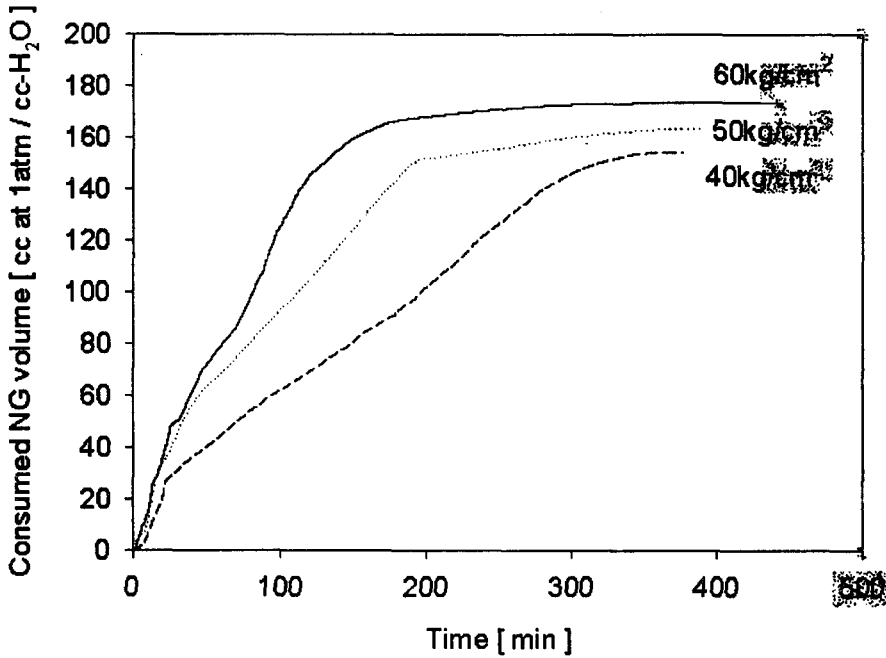


Figure 4. The consumption of natural gas with surfactant as a function of time at various pressures and constant temperatures(1°C).

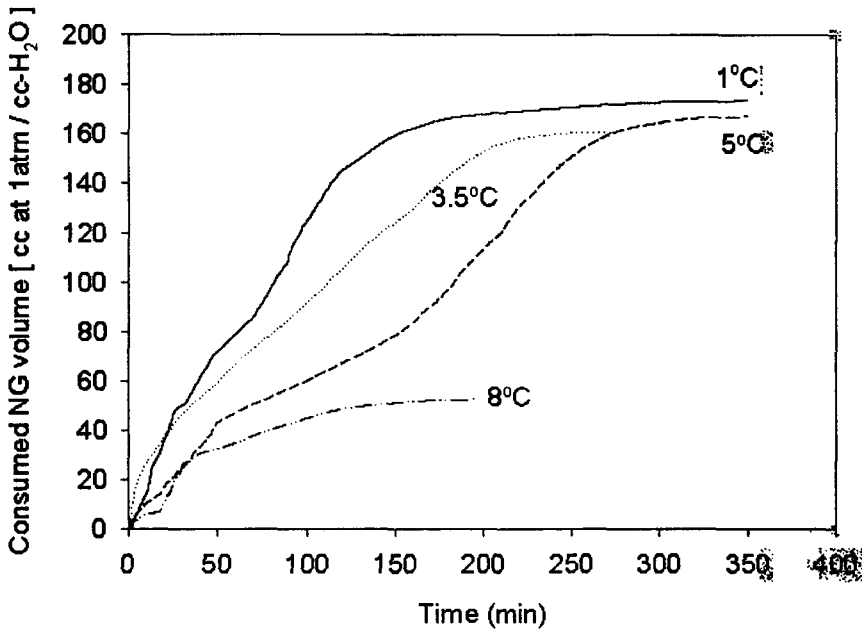


Figure 5. The consumption of natural gas with surfactant as a function of time at various temperatures and constant pressure(6MPa).

그림 5는 여러 온도 조건에서의 실험결과를 나타낸 것이다. 이의 결과로부터 일정 압력(6MPa)에서 5℃ 이하의 온도에서는 가스 함유량이 좋은 것으로 나타났으며 8℃ 이상의 온도에서는 가스 함유량이 급격히 감소함을 알 수 있다. 온도에 대한 영향은 순수한 물을 사용하여 천연가스 하이드레이트를 제조한 경우와 유사한 경향을 나타냈음을 알 수 있다.

결론

위 실험으로부터 순수한 물만을 사용하였을 경우에 제조된 천연가스 하이드레이트는 단위 부피당 가스 함유량이 약 80배 정도를 나타냈으며, 순수한 물에 surfactant가 함유되었을 경우 단위 부피당 150배 이상으로 순수한 물 대비 약 2배의 많은 가스 함유량을 나타내었다.

순수한 물에 의해 천연가스 하이드레이트를 제조한 경우 보다 촉진제 첨가시 압력에 대한 생성 속도 및 최종 함유량의 변화는 보다 많은 영향을 나타내며 뚜렷한 비례 성향을 나타내었다.

온도 조건에 대해서는 압력 변화에 따른 경향보다 적은 변화를 갖는다. 그러나 첨가제의 유무에 상관없이 일정 압력하에서 일정 온도이상에서 천연가스 하이드레이트를 제조할 경우 생성 속도와 가스 함유량이 급격히 감소함을 알 수 있었다.

이 연구 결과는 향후 가스 하이드레이트를 활용한 수송 및 저장 분야에서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Makogon, Y.F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma
2. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc.
3. Gerald D. Holder and P. P. Bishnoi, 2000, Gas Hydrates : Challenges for the future, The N.Y. academy of science.
4. Gudmundsson, J.S., Parlaktun`a, M. and Khokhor, A.A., 1994, SPE Production & Facilities, Feb., p. 69
5. R. E. Rogers and Yu Zhong. 1999, 3rd Int. conf. on gas hydrates at U.S., p. 843
6. <http://www.bgtech.co.uk/>
- 7.P. R. Bishnoi and P. D. Dholabhai, 1996, U.S. Dept. of Commerce, GRI-96/0143
8. R. E. Rogers , G. Yevi and M. Swalm, 1996, 2nd Int. conf. on Natural Gas Hydrate, p.423
9. W.R. Parrish and J.M. Prausnitz, 1972, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., V.11, n.1, pp.26-35.
10. A. Vysniauskas, and P. R. Bishonoi, 1983, Chem. Eng. Sci., 38, p.1061
11. P. Englezos et. al., 1987, Chem. Eng. Sci., 42, 11 p.2647