

촉진제 첨가에 따른 가스 하이드레이트 생성 실험

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

Experiment of Gas Hydrate Formation with Promoter

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

1. 서론

전 세계에서 사용하고 있는 대표적인 화석에너지원에는 석탄, 석유, 가스 등이 있다. 그러나 이와 같은 화석연료는 점점 깊은 곳에 위치한 자원을 생산 가능하도록 하여 그 생산량을 함과 더불어 화석에너지의 사용량을 줄이고 생산 가능한 에너지원의 양을 늘리고자 지속적인 개발을 꾀하고 있다. 또 다른 방법으로 대체 에너지원을 개발하는 방법으로 가스 하이드레이트가 이에 해당한다.

가스 하이드레이트는 저온·고압 조건하에서 수소결합을 하는 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice)내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 주로 메탄 가스가 포획되어 형성된 결합체로 메탄 하이드레이트라고도 하며 과거에는 가스 하이드레이트는 초기에는 가스전 생산시 라인을 막는 요소로만 인식되었으나 지속적인 탐사를 통해 시베리아, 알래스카, 캐나다 등의 북극해 지역의 영구동토에서 수백 미터의 두께로 널리 분포되어 있다고 보고되었고 1970년대에는 시베리아에서 개발 생산되었다. 1990년대까지 조사된 자료에 의하면 그 분포가 전 세계에 걸쳐 고루 분포되어 있으며 추정 매장량은 2~5,810 조 톤으로 기존 가스전 등에 의한 메탄 함유량의 25배 이상 또는 기존 채굴 가능한 화석연료의 2배 이상에 해당하는 막대한 양이 분포되어 있는 것으로 보고되어 21세기의 신 에너지원으로 각광받고 있다. 이들 대부분은 우리나라 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 분포되어 있다. [1~3]

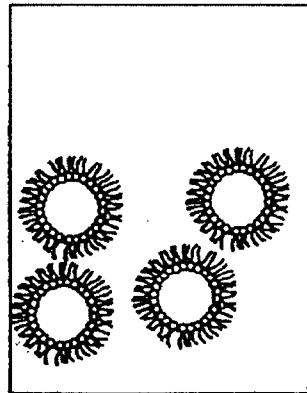
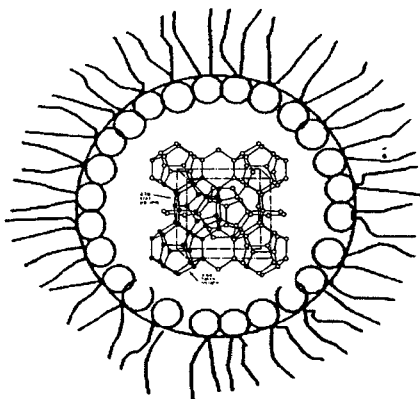
가스 하이드레이트에 함유된 가스 성분은 주로 메탄이며 그 양은 LNG의 1/3에 해당한다. 이와 같이 높은 함유율을 나타내는 특성을 활용하여 저장 및 수송 수단의 매체로 한 기술 개발에도 적극적인 연구가 이루어지고 있다.[1,2,4~6] 특히, Rogers 등[6]은 전력발전소의 첨두부하(peak-load)에 활용 가능할 수 있다고 제시하고 있다. 이러한 대용량의 가스를 함유하는 가스 하이드레이트를 제조하기 위하여 여러 가지 연구 중 하이드레이트 반응을 촉진하는 첨가제를 사용하여 가스 하이드레이트 생성 속도를 증가시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다.[7~9]

본 연구에서는 메탄과 천연가스에 대해 촉진제로서 이온계열의 계면활성제를 사용하여 가스 하이드레이트 생성을 촉진시키는 실험을 수행하였다.

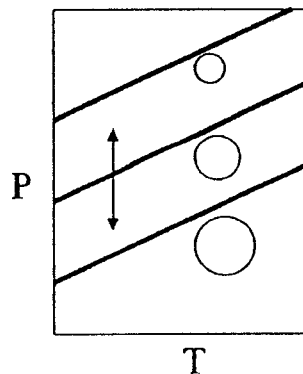
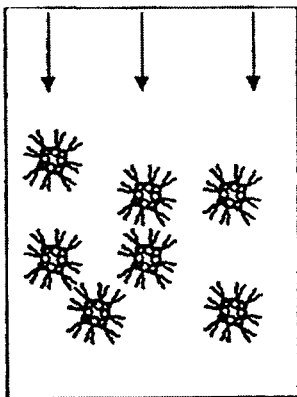
2. 이론

단일 성분의 가스에 의해 제조된 하이드레이트는 온도와 압력의 변화에 따라 하이드레이트를 형성하는 가스의 충전율(filling ratio)이 달라지나 하이드레이트의 조성은 일정하게 유지된다. 다성분계 가스에 의해 생성된 가스 하이드레이트에 함유된 가스의 조성은 하이드레이트 결정 생성 초기값, 가스와 물의 조성, 하이드레이트 형성에 따른 온도와 압력에 의해 결정된다.

하이드레이트 생성에 관여하는 첨가제에는 inhibitor와 promoter가 있다. inhibitor는 하이드레이트 생성을 방해하는 첨가제를 나타내며 promoter는 하이드레이트 생성을 촉진시키는 첨가제를 말한다. 이 중 promoter에는 acetone, THF(tetra-hydrofuran)외에도 surfactants 및 polymer 등에도 일부 있는 것으로 알려져 있다. surfactants는 이온성 여부에 따라 anionic, cationic, nonionic으로 분류하거나 산성이나 염기성 또는 친수성과 친유성으로 분류될 수 있다.



(a) Schematic of a reverse micelle (b) Micellar system before hydrate formation



(c) Micellar system after hydrate formation (d) Schematic of the thermodynamics of hydrate formation from reverse micelles

그림 1. Hydrates in surfactant systems of reverse micelles

Glen 등[10]에 의하면 reverse micelle 개념을 도입하여 하이드레이트 생성 촉진을 설명하였다. 초기에 형성된 큰 입자의 micelle은 가스가 유입되면 고정된 크기로 유지하고자 물이 빠져 나간다. 그리고 micelle 내부에 남아 있는 가스와 물은 하이드레이트를 형성과 더불어 micelle 입자의 크기가 축소된다. 즉, 하이드레이트 생성으로 인해 큰 입자의 micelle이 작은 입자의 micelle로 바뀌게 된다. 이는 접촉면의 증가를 가져와 결국 포집되는 가스량이 많아지는 효과가 있다고 제시하였다. 이상의 설명에 대해 <그림 1>에 도식적으로 표현하였다.

3. 실험 및 결과

실험에 사용된 가스 하이드레이트 생성 장치는 jacket형 CSTR 장치를 본 실험에 맞도록 개선하였으며 장치 개략도는 <그림 2>에 나타내었다. 액체는 순수한 물 250cc, 3.5℃, 6MPa를 기준으로 실험하였다. 유입되는 가스의 양은 Mass Flow Meter에 의해 측정하였으며, 생성된 하이드레이트를 다시 해리시켜 사용된 양을 검증하였다. 하이드레이트의 생성 변화 조건으로 원료로 사용되는 가스의 종류(천연가스, 메탄), 온도(1~10℃), 압력(4~7 MPa), 순수한 물+첨가제(15~40 ppm)를 선택하였다.

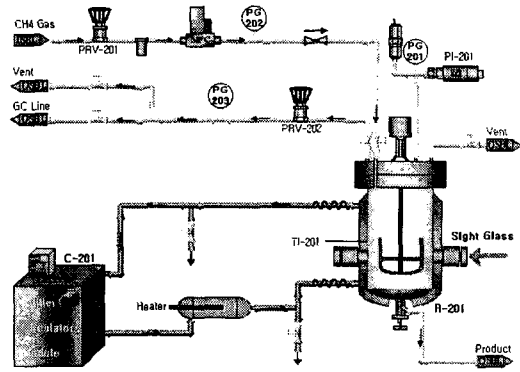


그림 2. 하이드레이트 실험 장치

사용한 가스는 현재 전국에 공급되고 있는 천연가스와 메탄을 원료로 사용하였고, 천연가스에 함유된 부취제는 흡착제를 사용하여 제거하였고 물에 함유시킨 촉진제는 anionic 계열의 surfactant를 사용하여 생성 실험을 실시하였다.

실험 결과는 <그림 3>과 <그림 4>에 나타내었다.

<그림 3>은 촉진제를 넣지 않고 온도, 압력 조건을 변화시켜 가스 하이드레이트 내에 함유되는 가스의 양을 누적하여 나타낸 그림이다. (a)는 메탄, (b)는 천연가스를 사용하였다. 천연가스의 조성은 메탄 90 mole% 정도로 (a)와 (b)의 결과에서는 누적량에 있어 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 (a)와 (b) 모두 생성 조건의 온도가 낮아지거나 압력이 높아지면 생성 속도는 빨라지며 가스 함유량은 증가하는 경향을 나타내고 있다.

<그림 4>는 순수한 물에 촉진제를 약간 넣어 농도를 다르게 하여 생성 실험을 하였을 때의 가스 함유량을 나타낸다. 이를 살펴보면 순수한 물에 의한 가스 함유량보다 약 1.8배 정도 높은 함유량을 나타내고 있다. Rogers 등[6]에 의해 제시된 surfactant를 사용하여 제시된 가스 함유량은 155 vol.과 비교하여 약간 더 높은 158 vol.이 결과로 나타났다. 이는 향후 온도와 압력 변화 실험으로부터 더욱 높은 가스 함유량을 보일 것으로 예측된다.

4. 결론 및 참고문헌

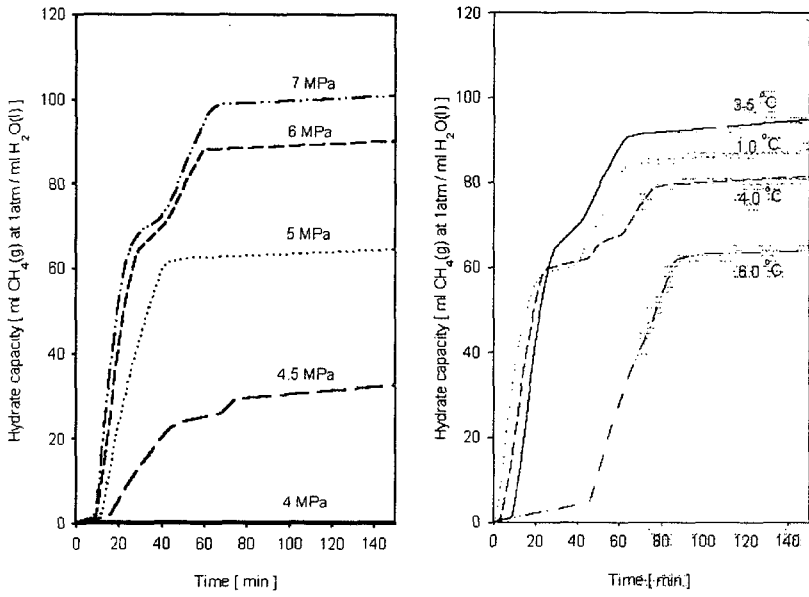
순수한 물에 의한 가스 하이드레이트 생성 실험 결과로부터 대체로 온도가 낮고 압력이 높을수록 생성속도가 빨라지며 생성된 가스 하이드레이트에 함유되는 가스의 양을 많아짐을 알 수 있다.

순수한 물에 의한 가스 하이드레이트 생성과 비교하여 촉진제를 첨가한 경우 메탄과 천연가스 하이드레이트에 있어서 모두 약 1.8배 정도의 많은 가스가 하이드레이트 내에 함유됨을 알 수 있다. 또한 본 실험에서 선정된 범위에서의 촉진제 농도 증가는 생성속도 및 가스 함유량이 증가됨을 알 수 있다.

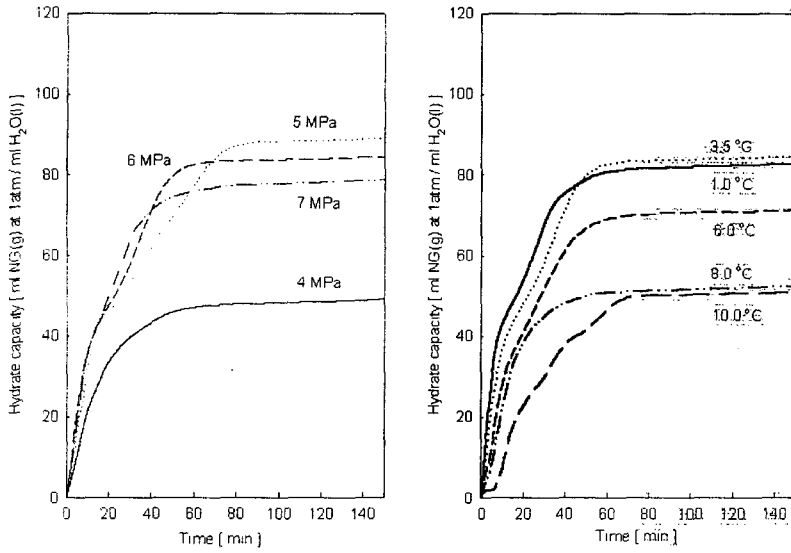
상기에 제시한 가스 함유량을 증가 또는 감소시키는 경향에 대한 결과는 향후 가스 하이드레이트를 활용한 저장 및 수송 분야의 기초 자료로 활용될 것이다.

참고문헌

1. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc.
2. Makogon, Y.F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma
3. http://www.fe.doe.gov/oil_gas/methanehydrates
4. <http://www.ipt.unit.no/~ngh/library>
5. P.Raj Bishnoi and Pankaj D. Dholabhai, 1996, Solid decomposition in hydrocarbon systems kinetics and thermodynamics of gas hydrate formation, U.S. Dept. of Commerce, PB96-191069
6. R. E. Rogers and Yu Zhong. 1999, Feasibility of natural gas in hydrate commercially, Int. conf. on gas hydrates at U.S., p. 843
7. Kelland, M.A., T.M. Svartaas & Dybvik. 1995, A New Generation of Gas Hydrate Inhibitors. SPE 30695. Proceedings SPE annual and Technical Conference, Dallas, October 22-25. 529-537
8. Kelland, M.A., T.M. Svartaas & L.A. Kybvik. 1994, Control of Hydrate Formation by Surfactants and Polymers. SPE 28506. Proceedings of the SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, September 25-28. 431-438.
9. Urdahl, O., A. Lund, P. Mork & T.N. Nilsen. 1995, Inhibition of Gas Hydrate Formation by Means of Chemical Additives. Chem. Eng. Sci. 50(5): 863-870.
10. Glen Irvin et. al., 2000, Gas Hydrates, Controls of gas hydrate formation using surfactant systems, The New York Academic of Sciences, p. 515

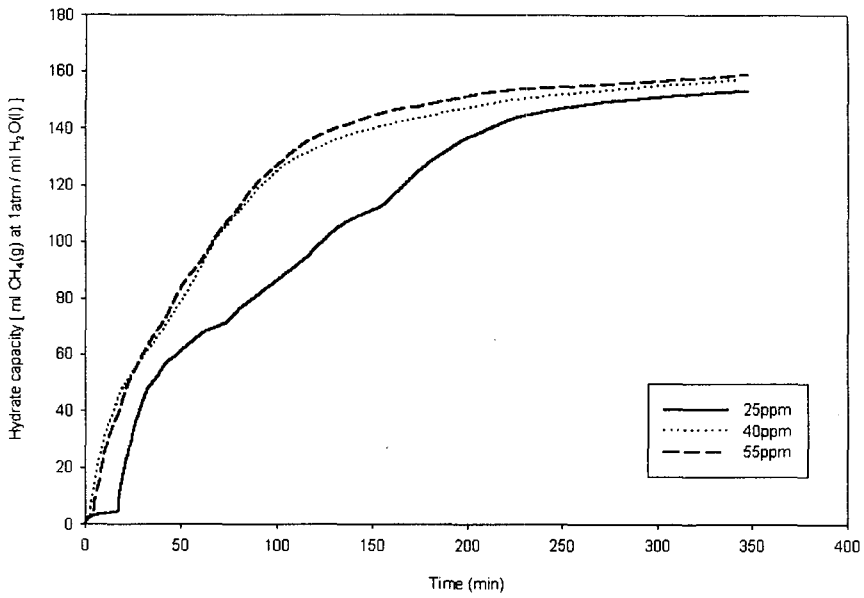


(a) 메탄

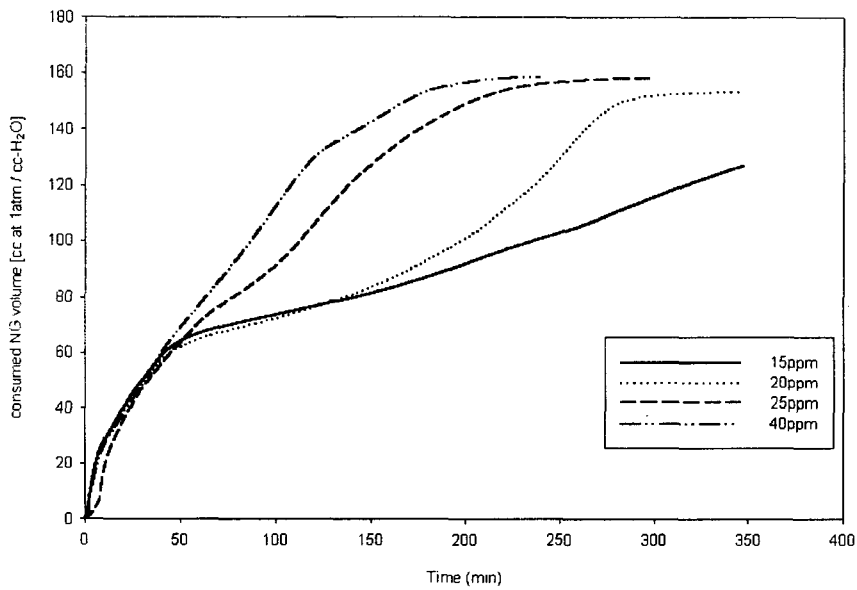


(b) 천연가스

그림 3. 순수한 물을 사용한 가스 하이드레이트 생성 시 함유된 가스량



(a) 메탄



(b) 천연가스

그림 4. 촉진제 첨가 농도에 따른 가스 하이드레이트 생성 시 함유된 가스량