

가스하이드레이트 구조 변형을 통한 메탄 저장에 관한 연구

이 주동¹⁾, 이 만식²⁾, 김 영석³⁾

Study of Methane Storage through Structure Transition of Gas Hydrate

Ju Dong Lee, Man Sig Lee, Young Seok Kim,

Key words : Gas Hydrate(가스하이드레이트), Structure H Hydrate(구조-H 하이드레이트), Methane Storage (메탄 저장), Large Molecule Guest Substance (큰 객체 분자)

Abstract : Structure H formation experiments were conducted in a semi-batch stirred vessel using methane as the small guest substance and neohexane(NH), tert-butylmethylether(TBME) and methylcyclohexane(MCH) as the large molecule guest substance (LMGS). The results indicate that the rates of gas uptake and induction times are generally dependent on the magnitude of the driving force. When tert-butyl methyl ether is used as the LMGS rapid hydrate formation, much smaller induction time and rapid decomposition can be achieved. Liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the above LMGS with water have been measured under atmospheric pressure at 275.5, 283.15, and 298.15 K. It was found that TBME is the most water soluble followed by NH and MCH. The solubility of water in the non-aqueous liquid was found to increase in the following order: MCH < NH < TBME.

1. 서 론

21세기의 신에너지 자원으로 주목받는 가스 하이드레이트는 저온·고압 조건하에서 수소결합을 하는 물(host)의 고체상 격자내에 메탄 등의 저분자 가스(guest)가 포획되어 형성된 결합체로 시베리아, 알래스카, 캐나다 등의 북극해 지역의 영구 동토에서 수백 미터의 두께로 널리 분포되어 있다고 보고 되었다. 가스 하이드레이트 대부분은 메탄 하이드레이트 형태로 우리나라 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 부존되어 있으며 추정 매장량은 기존화석 연료의 2배 이상 막대한 것으로 알려져 있다 (Englezos and Lee, 2005). 우리나라는 1996년 기초연구에 착수하고 2000년부터 동해지역에서 탐사를 시작해 광범위한 가스하이드레이트의 부존(賦存)을 확인하고 있다. 미국 등 선진국은 2015년 상업적 생산을 목표로 연구에 박차를 가하고 있어 우리도 이제 탐사뿐 아니라 그 생산과 이용기술에 대한 연구를 병행할 때가 된 것이다(류병재 외, 2004).

가스 하이드레이트의 결정 구조는 주로 객체 분자의 종류에 따라 결정되며, 입방구조를 갖는 구조-I(sI) 및 구조-II(sII)와, 육방구조를 갖는 구조-H(sH)가 있다. 구조-H 하이드레이트의 존재는 1987년에 와서야 캐나다 연구진에 의해 밝혀졌으며 LMGS (large molecule guest substance)라 불리는 비교적 큰 객체 분자를 필요로 한다 (Sloan, 1998; Ripmeester et al., 1987).

구조-H 가스 하이드레이트는 물(host)의 고체상 격자내에 두 객체(guests)가 포획되어 형성된 결합체로 구조-I을 형성하는 메탄 하이드레이트보다 훨씬 더 낮은 압력에서 안정한 구조를 형성

-
- 1) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3794 Fax : (051)515-1808
 - 2) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : lms5440@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3873 Fax : (051)515-1808
 - 3) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : kimtree@kitech.re.kr
Tel : (051)515-1823 Fax : (051)515-1808

하는 것으로 알려져 있다 (Ripmeester et al., 1990; Tse, 1990). 본 연구에서는 저분자 액체인 메탄과 neohexane, tert-butyl methyl ether 그리고 methylcyclohexane을 이용하여 구조-H 하이드레이트를 정온 정압 조건에서 제조하였으며 이 과정에서 메탄가스의 저장속도 향상에 관한 연구를 제시하고자 한다. 이러한 연구는 메탄을 주성분으로 하는 천연가스 저장 및 수송뿐만 아니라 메탄 하이드레이트 생산과 이용 기술의 경제성 적용 측면에서 실질적인 기여를 할 것으로 사료된다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험장치 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

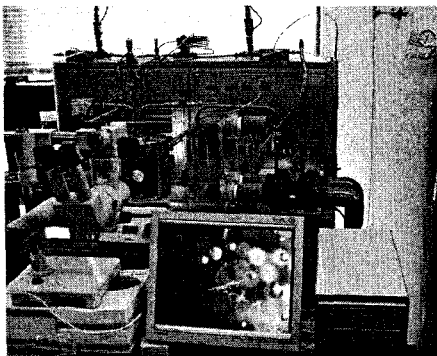


Fig. 1. Experimental apparatus

가스 하이드레이트의 생성이 일어나는 반응기는 회전식 교반 반응기로서 SUS 316 재질로서 충분한 고압을 견디게 설계하였고 용기 내부는 관찰이 용이 하도록 석영 창을 앞뒤로 설치하였다. 반응기는 압력이 자동으로 제어되게 하였으며 또한 온도가 제어되고 수면의 높이가 일정하게 유지되는 일수식 수조에 완전히 잠기게 하였다. 이 수조의 외벽은 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 온도를 단시간에 제어할 수 있도록 두 개의 항온조는 밸브 및 배관 시스템으로 연결되고 그 사이를 냉매가 직접 순환되게 하였다. 본 실험에는 효율적인 교반을 위해 용기의 내부에 자석 컷개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 밑 외부에서 자력으로 구동하여 하이드레이트 형성을 유도하였다.

실험에 사용된 LMGS (NH, TBME, MCH)는

Aldrich사 제품으로 순도 99% 이상의 시약급을 사용하였고, 순수한 물과 메탄만을 사용하여 sI 또는 sH 하이드레이트 형성 실험을 수행하였다. 실험은 먼저 반응기 내부의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 140 cc의 순수한 물 또는 물이 포함된 LMGS 수용액을 반응기 내에 주입하였다. 이어서 수조의 온도를 제어하여 반응기의 내부 온도가 설정한 초기온도에 이르도록 한 뒤, 메탄 기체를 용기 내부에 충전하고 방출하는 플러싱 과정을 반복하였다. 자석 컷개를 활용하여 교반을 시작하면서 온도와 가스충진율(mol 수)을 10초 간격으로 자동 기록하였다. 하이드레이트 형성이 진행됨에 따라 반응기내의 소모되는 메탄의 몰수는 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력 변화를 이용하여 계산하였고, 이때 압축인자(Compressibility factor) 계산은 Pitzer's correlation 방법(Smith et al., 2001)을 이용하였다. 물과 LMGS간의 상호용해도 측정에는 가스크로마토그래피(Varian CP 3800, FID)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 sH hydrate kinetics

Neohexane(NH), tert-butylmethylether (TBME) 또는 methylcyclohexane(MCH)등의 큰 액체 분자(LMGS)는 메탄과 함께 sH를 형성하는 것으로 알려져 있고 Fig.2에서 보는바와 같이 순수한 물과 메탄만을 주성분으로 하는 sI 하이드레이트보다 훨씬 낮은 압력에서도 안정한 구조를 형성함을 확인 할 수 있다.

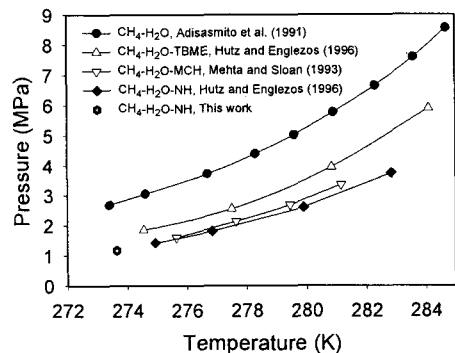


Fig. 2. Hydrate equilibrium conditions for sI and sH hydrates

sH 하이드레이트의 이러한 이점은 메탄을 보다 낮은 압력에서도 하이드레이트 형태로 저장 또는 수송할 수 있기 때문에 경제적 측면에서 매우 유용한 도구가 될 수 있다. 하지만 sH 하이드레이트의 속도론 연구는 거의 행해진바 없다. 본 연구에서는 시간에 따른 메탄가스의 충전 속도에 관한 전반적인 정보를 획득하기 위해서 3가지 다른 LMGS(NH, TBME, MCH)를 이용하여 sH 하이드레이트 속도론 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 제시하는 Driving force(DF)는 실험압력과 하이드레이트 평형압력간의 차이이며, 물리적인 의미로는 하이드레이트를 형성하는 구동력 이라고 대변할 수 있다. Table 1은 275.5K, driving force 1 MPa에서 수행한 하이드레이트 형성 실험의 압력조건과 핵형성(Induction time)시간을 나타낸 것이다. MCH가 두 번째 객체(LMGS)로 사용되었을 때에는 5일 동안 하이드레이트 형성이 일어나지 않았다. 따라서 본 실험에서는 MCH가 포함된 계에서는 하이드레이트 형성 기억이 있는 Memory solution을 이용하여 실험을 수행하였고, Fig. 3은 이를 포함한 모든 시스템에 대한 시간에 따른 가스 충전 속도를 도표로 나타내었다.

Table 1. List of experimental conditions along with measured induction time (Driving force =1.0 MPa, T= 275.5 K)

System	Sample State	P _{exp} [MPa]	Induction Time [min]
sI Hydrate (CH ₄ -H ₂ O)	Fresh	4.3	7
sH Hydrate (CH ₄ -H ₂ O-NH)	Fresh	2.5	35
sH Hydrate (CH ₄ -H ₂ O-TBME)	Fresh	3.1	16
sH Hydrate (CH ₄ -H ₂ O-MCH)	Fresh	2.6	No hydrate for 4 days
	Memory	2.6	974

NH나 MCH가 두 번째 객체(LMGS)로 사용되어 sH 하이드레이트를 형성할 때에는, 핵형성시간이 sI 하이드레이트 (CH₄-H₂O system) 보다 길었으며 시간에 따른 메탄 충전율도 매우 낮았다. 그러나 TBME가 LMGS로 사용되었을 때는 가스 충전율이 sI 하이드레이트 보다 약 3배 가량 빨랐으며 핵형성 시간도 많은 차이가 없었다. Fig. 3에 제시된 실험결과는 동일한 조건의 driving force이므로, TBME가 포함된 계의 압력은 sI 하이드레이트 조건 보다 근원적으로 낮기 때문에 TBME를 이용한 메탄 저장 및 수송 기술은 경제적으로 매우 타당하다고

판단된다. 즉 보다 낮은 압력에서 보다 빠른 속도로 메탄을 하이드레이트 형태로 저장할 수 있기 때문에 메탄을 주성분으로 하는 천연가스 저장 및 수송뿐만 아니라 메탄 하이드레이트 개발과 이용에 있어서 실질적인 기여를 할 것으로 판단된다.

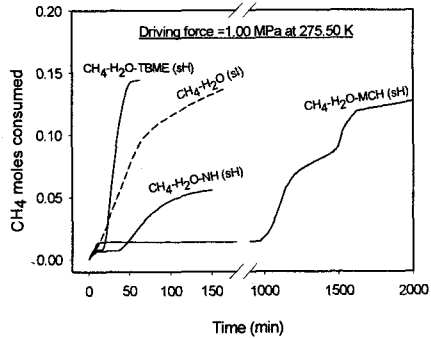


Fig. 3. Comparison of sI and sH hydrate formation at same driving force

Fig. 3에서 MCH가 LMGS로 사용 되었을 때, 가스 충전율은 특이하게도 계단 형태의 두 단계 다른 속도를 보였으며 중복실험에서도 동일한 결과를 보였다. sH 하이드레이트가 형성되면서 가스 충전속도는 일정한 값에서 줄어들다가 다시 빠른 단계의 충전율을 보인 점은 아마도 하이드레이트 구조가 일시적으로 바뀐 것이거나 동공(Cavities)에 충전되는 메탄의 속도가 변하는 것으로 사료되며, 보다 명확한 이해를 위해서는 X-ray diffraction 방법 등 분석기기를 통한 추가 연구가 필요하다.

3.2 LLE data of water with LMGS

Table 1과 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이 LMGS 종류에 따라 하이드레이트 형성속도 양상은 매우 다르게 나타났으며 이에 대한 근원적인 이유를 알아보기 위해 물과 LMGS간의 액액 평형실험을 수행하였다. 실험은 여러 온도 영역의 대기압 상태에서 수행하였고 서로 섞이지 않는 LMGS와 물을 용기에 담은 후 충분히 흔들어서 지정된 온도의 항온조 안에서 충분히 평형에 도달하게 한 후 마이크로 실린지로 샘플을 채취하여 GC에 주입하는 방법으로 물속에 녹아있는 각 LMGS의 용해도 구하였다. 측정된 용해도는 Fig.4에 나타내었다.

물에 대한 용해도는 TBME가 가장 컸으며 다음으로 NH 그리고 MCH 순 이었고 높은 온도에서는 각 LMGS의 용해도는 줄어드는 결과를 보였다. 특히 물에 대한 TBME의 용해도는 275.5K에서 약

12,000 ppm으로서 다른 두 가지 물질(NH, MCH)보다 월등히 높은 값을 보였다. Fig 3에서도 알수 있듯이 하이드레이트 형성속도는 TBME가 가장 빨랐고 이어서 NH 그리고 MCH이었는데 이와 같은 결과는 물에 대한 용해도가 하이드레이트 형성속도에 매우 큰 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다.

객체분자와 물이 접촉할 기회가 많으면 많을 수록 보다 빨리 하이드레이트가 형성되며, 이와 같은 원리에서 TBME의 용해도가 크기 때문에 하이드레이트 형성속도 또한 높게 나타난 것으로 설명될 수 있다.

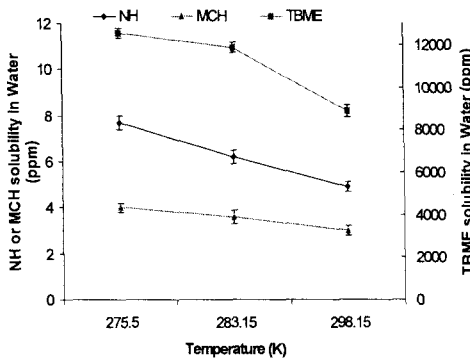


Fig. 4. LLE data of water with LMGS at different temperature

또한 온도가 증가함에 따라 물에 용해되는 각 LMGS의 양이 줄기 때문에, 메탄의 저장 속도를 높이기 위해서는 저온에서의 하이드레이트 형성이 보다 유리할 것으로 판단된다.

4. 결론

Neohexane(NH) 과 tert-butyl methyl ether (TBME) 그리고 methylcyclohexane (MCH)은 두 번째 객체(guest)로서 물과 함께 structure-H 하이드레이트를 형성한다. 하이드레이트를 형성 하는 평형 압력이 sI 또는 sII 보다 더 낮은 현상은 하이드레이트 매체를 이용한 메탄 (에너지) 저장 및 수송 측면에서 많은 연구자들의 관심 사항이 되고 있다. 본 논문은 이들 각 물질에 대한 sH 하이드레이트 형성속도를 연구하였고, 또한 액-액 평형 데이터를 대기압 하에서 측정하였다.

LMGS 종류에 따라 하이드레이트 형성속도 양상은 매우 다르게 나타났는데 NH나 MCH가 두 번

재 객체(LMGS)로 사용되어 sH 하이드레이트를 형성할 때에는, 핵형성시간이 sI 하이드레이트 (CH₄-H₂O system) 보다 길었으며 시간에 따른 메탄 충전율도 매우 낮았다. 그러나 TBME가 LMGS로 사용되었을 때는 가스 충전율이 sI 하이드레이트 보다 약 3배 가량 빨랐으며 핵형성 시간도 많은 차이가 없었다. TBME가 포함된 계의 압력은 sI 하이드레이트 조건보다 근원적으로 낮기 때문에 TBME를 이용한 메탄 저장 및 수송 기술은 경제적으로 매우 타당하다고 판단된다.

NH, MCH, TBME를 포함하는 각각의 액-액 평형 데이터에서, 물에 대한 용해도는 TBME가 가장 컸으며 다음으로 NH, 그리고 MCH순 이었다. 이와 같은 결과는 하이드레이트가 형성될 때 상호용해도가 하이드레이트의 결정성장 속도에 큰 영향을 미침을 고찰하였고, sH 형성에서 TBME를 포함한 계의 하이드레이트 형성속도가 왜 빠르지에 대한 근원적인 해답을 찾는데 중요한 정보를 주었다.

References

- [1] Englezos, P., Lee, J.D. 2005, "Gas Hydrate: A Cleaner Source of Energy and Opportunity for Innovative Technologies", Korean J. Chem. Eng., 22(5), 671-681
- [2] 류병재, 김원석, 정태진, 정부홍 외. 2004. "가스하이드레이트 탐사 및 개발 연구. 한국지질자원연구원 보고서
- [3] Sloan, E.D., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York
- [4] Ripmeester, J. A. Tse, J. S. Ratcliffe, C. I. Powell, B. M. Nature 1987, 325, 135-136
- [5] Ripmeester, J. A. Ratcliffe, C. I. J. Phys. Chem. 1990, 94, 8773-8776
- [6] Tse, J. S. Journal of Inclusion Phenomena and Recognition in Chemistry 1990, 8, 25-32.
- [7] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, Inc.: New York