한국신·재생에너지학회 2007년도 추계학술대회논문집 pp.585~589

# CSMHYD를 이용한 혼합가스 하이드레이트의 상평형에 대한 연구

서 향민[1], 박 윤범[2], 천 원기[3], 김 남진[4]

# A Study on the Phase Equilibrium Conditions of Mixture Gas Hydrates using CSMHYD

Hyangmin Seo, Yunbeom Park, Wongee Chun, Namjin Kim

**Key words** : 가스 하이드레이트(Gas hydrate), 상평형(Equilibrium), 퓨가시티(Fugacity), 화학포텐셜(Chemical potential), 억제제(Inhibitor)

**Abstract** : Gas hydrate is a special kind of inclusion compound that can be formed by capturing gas molecules to water lattice in high pressure and low temperature conditions. When referred to standard conditions, $1m^3$ solid hydrates contain up to $172Nm^3$ 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 methane hydrate were theoretically obtained in aqueous single electrolyte solution containing 3wt% Nacl. The results show that Nacl acts as a inhibitor, but help gases such as ethan, propane, i-butane, and n-butane reduce the hydrate formation pressure at the same temperature.

## 1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)란 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. 만약 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체($5^{12}$)가 결합하면 구조 Ⅰ이라고 하며 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 속한다. 또한 16개의 12면체($5^{12}$)와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성된 것을 구조 Ⅱ라고 하며 프로판, 부탄 등이 속한다. 마지막으로 3개의 12면체($5^{12}$), 2개의 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동으로 결합된 것을 구조 H라고 하며 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 네오헥산, 펜탄 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 속한다.[1] 만일 혼합가스일 경우 그 조성비에 따라서 Ⅰ, Ⅱ, H를 모두 만들 수 있다. 즉 메탄을 기본으로 에탄이 10 wt%이상일 경우 구조 Ⅰ이지만 구조 Ⅱ의 성질을 지니고, 반대로 노말부탄은 0.108 wt% 이상이면 구조 Ⅱ를 형성하지만 구조 Ⅰ과 같은 특성을 가지고 있다. 또한 이소부탄은 0.01 wt% 이상이면 구조 Ⅱ, 이소펜탄은 0.866 wt% 이상이면 구조 H를 형성한다. 그 외에 노말펜탄은 하이드레이트를 만들지 못하여 구조에 영향을 주지 못하고, 질소와 이산화탄소는 조성비에 관계없이 구조 Ⅰ을 형성한다.[2] $1m^3$의 메탄 하이드레이트는 $172m^3$의 메탄가스와 $0.8m^3$의 물로 분해된다.[3] 만약 이 특징을 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 활용할 수 있으며, 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.[4]

따라서 본 연구에서는 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조할 경우 반드시 필요한 상평형 조건에 대해서 순수물과 Nacl 3wt%를 첨가할 경우 그

1) 발표자 : 제주대학교 에너지 공학과 4학년
E-mail : shoo5029@cheju.ac.kr
Tel : (064)754-3643 Fax : (064)757-9276
2) 제주산업정보대학 자동차과 교수
E-mail : pyb2514@jeju.ac.kr
Tel : (064)754-0341 Fax : (064)702-8330
3) 제주대학교 에너지 공학과 교수
E-mail : wgchun@cheju.ac.kr
Tel : (064)754-3646 Fax : (064)757-9276
4) 책임저자 : 제주대학교 에너지 공학과 교수
E-mail : jnkim@cheju.ac.kr
Tel : (064)754-3643 Fax : (064)757-9276

리고 메탄가스에 에탄, 프로판, i-부탄, n-부탄 등 보조가스를 첨가할 경우의 상평형 조건을 이론적으로 예측하고자 한다.

## 2. 이론적 고찰

본 연구에서는 CSMHYD 프로그램을 사용하였으며, 그 이론은 다음과 같다.[1] $N$개로 이루어진 계에 $N_h$개의 하이드레이트 형성자가 포함되어 있는 경우, 열역학적 평형 조건은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$f_i^V = f_i^L \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{1}$$

$$f_j^H = f_j^L \qquad i = 1,2,\cdots,N_h \tag{2}$$

여기서 기상의 퓨가시티 $f_i^V$와 액상의 퓨가시티 $f_i^L$는

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \tag{3}$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \tag{4}$$

이고, $y_i$와 $\phi_i^V$, $x_i$와 $\phi_i^L$는 각각 기상과 액상에서 계의 압력이 P일 때 $i$개의 성분에 대한 몰분율과 퓨개시티 계수를 의미한다.[5)6)] Nacl은 하이드레이트 격자내로 포획되지 않고 액상에만 존재하므로 하이드레이트 상을 설명하기 위해서는 식 (2)를 다음과 같이 대체할 수 있다.[7)]

$$f_w^H = f_w^L \tag{5}$$

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

$f_w^{MT}$는 하이드레이트 격자를 이루는 물 분자의 퓨개시티이고, $\Delta\mu_w^{MT-H} = \mu_w^{MT} - \mu_w^H$로 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않고 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, $\mu_w^{MT}$과 객체분자가 채워져 있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, $\mu_w^H$의 차이를 말한다. 여기서

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

이 되며, $k$는 하이드레이트 격자내의 격자종류의 수, $\nu_m$은 하이드레이트 격자내에 존재하는 하나의 물분자당 동공의 수, $f_i$는 기상에 존재하는 객체성분의 퓨개시티, $C_{mj}$는 Langmuir 상수로 하이드레이트 동공내에서 주체분자인 물과 객체분자사이의 상호작용을 고려한 것이며, 구형모델을 가정한 Kihara 포텐셜을 함수로 사용한다.[1]

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

여기서 $k$는 볼츠만상수, $w(r)$는 분자단위 포텐셜, $r$은 동공의 중심으로부터의 반경을 의미하며

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

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

로 표현되고, $N$은 4,5,10,11의 값을 가지며, $z$는 배위수, R은 동공의 반경이다. 또한, 하이드레이트 격자를 이루는 물 분자의 퓨개시티 $f_w^{MT}$는

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

로, $f_w^{L^0}$는 액상 물분자의 퓨개시티, $\Delta\mu_w^{MT-L^0} = \mu_w^{MT} - \mu_w^{L^0}$는 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, $\mu_w^{MT}$와 순수액상 물의 화학 포텐셜, $\mu_w^{L^0}$의 차이를 말한다. 또한

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

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

이다. 여기서 $\Delta\mu_w^0$는 273.15K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 화학포텐셜 차이, $T^0$는 273.15K이다. $\Delta h_w^{MT-L^0} = h_w^{MT} - h_w^{L^0}$는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자사이의 몰엔탈피 차이, $\Delta v_w^{MT-L^0} = v_w^{MT} - v_w^{L^0}$는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자사이의 몰볼륨의 차이를 의미한다. $\Delta h_w^0$는 273.15 K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 몰엔탈피 차이를 말한다. 또한 $a_w$는 물의 활동도를 의미하며, 활동계수, $\gamma_w$와 전해질을 포함하지 않은 상태인 물의 몰분율, $x_w$의 곱으로 표현되고, Nacle이 첨가된 물의 활동도는 다음 식을 사용한다.[8)9)]

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

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

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

$\nu$는 1몰의 Nacl에 들어 있는 이온몰수의 화학양론수, $m$은 전해질의 몰랄농도, $z_+$, $z_-$은 Nacl에 들어 있는 이온들의 전하량, $A_\phi$는 Debye-Huckel 상수, $I$는 이온결합의 세기, $\beta_0$, $\beta_1$, $\beta_2$는 Pitzer의 활성도 모델을 위한 매개변수이다.

## 3. 계산결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 본 연구에서 예측한 결과와 기존의 실험결과[1]를 비교한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구의 예측치와 기존의 실험결과가 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 열역학 모델의 정확도가 높음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3은 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서의 메탄 하이드레이트 상평형 을 비교한 그래프로 Nacl이 메탄 하이드레이트 생성시 억제제로써 작용하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5는 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서 메탄가스에 에탄가스를 0, 1, 3, 5, 10 wt%를 혼합했을 경우 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에탄을 첨가할 경우 하이드레이트 생성에 유리함을 알 수 있고 10 wt%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다. Fig. 6과 Fig. 7은 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서 메탄가스에 프로판가스를 0, 1, 3, 5, 10 wt%를 혼합했을 경우의 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 프로판을 소량만 첨가하여도 하이드레이트 생성에 상당히 유리함을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서 메탄가스에 i-부탄가스를 0, 1, 3, 5, 10 wt%를 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 i-부탄가스를 1 wt% 정도의 소량만 첨가하여도 하이드레이트 생성압력을 현저히 줄일 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig. 10과 Fig. 11은 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서 메탄에 n-부탄 0, 1, 3, 5, 10 wt%를 혼합 했을 경우 생성되는 상평형 결과이다.

그림에서 볼 수 있듯이 n-부탄을 3 wt% 이상 혼합시 동일 온도에서 상평형 압력을 현저히 줄였지만 5 wt% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다. Fig. 12와 Fig. 13은 순수물과 Nacl 3 wt% 수용액에서 메탄에 에탄 10 wt%, 프로판 1 wt%, i-부탄 1 wt%, n-부탄 10 wt%를 각각 혼합한 경우의 상평형을 나타낸 결과이다. 에탄 10 wt%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 메탄에 i-부탄 1 wt%를 혼합할 경우 구조 II에 속하면서 사용되는 첨가제의 양도 적으므로 인공 하이드레이트를 만들 경우 상평형 측면에서 매우 유리함을 알 수 있었다.

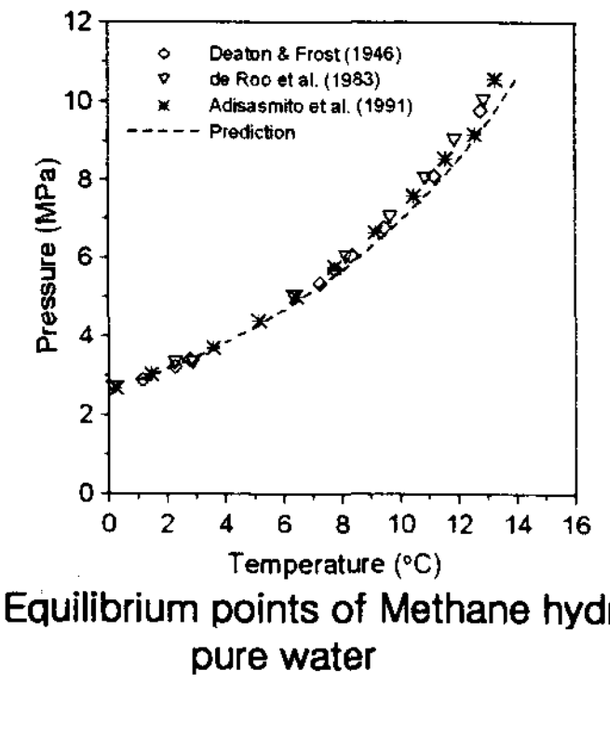


Fig 1. Equilibrium points of Methane hydrate in pure water

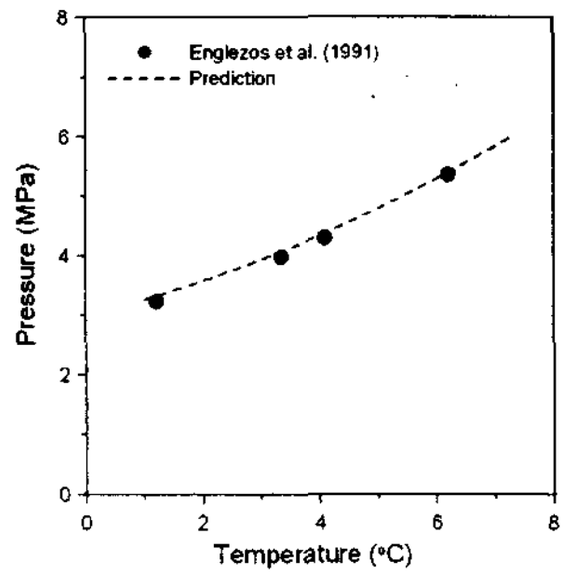


Fig 2. Equilibrium points of Methane hydrate in Nacl 3 wt% solution

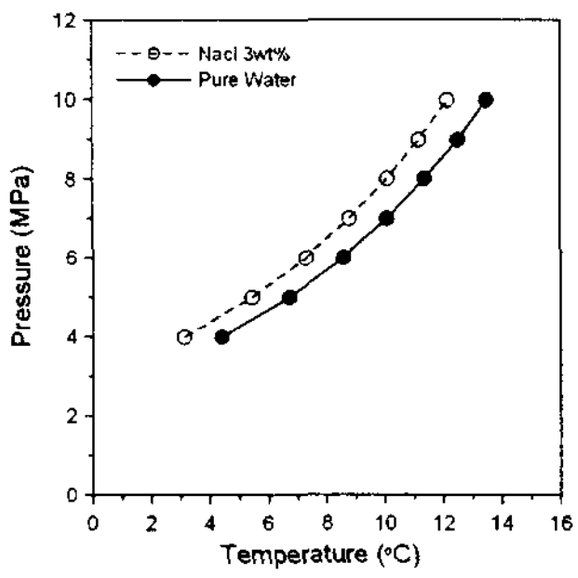


Fig 3. Equilibrium points of Methane hydrate in pure water and Nacl 3 wt% solution

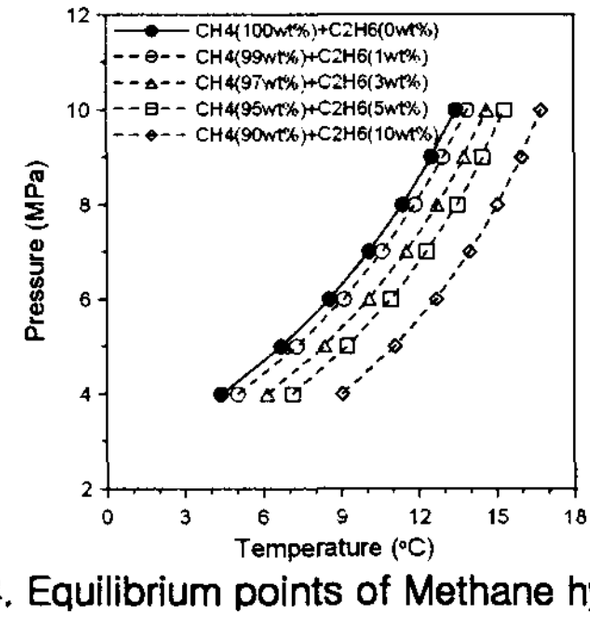


Fig 4. Equilibrium points of Methane hydrate added ethane gas in pure water

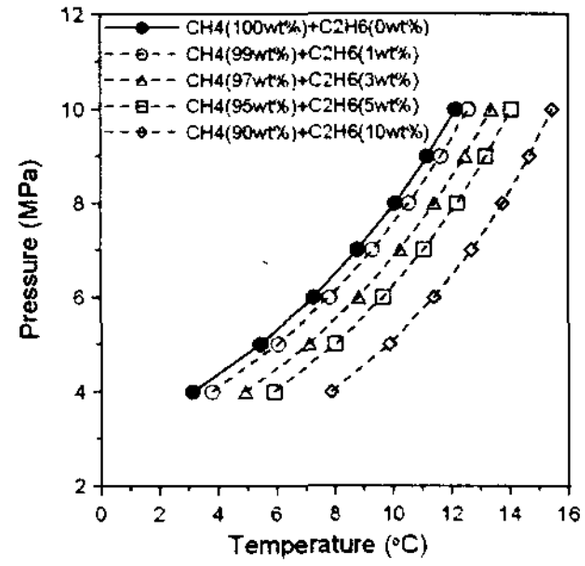


Fig 5. Equilibrium points of Methane hydrate added ethane gas in Nacl 3 wt% solution

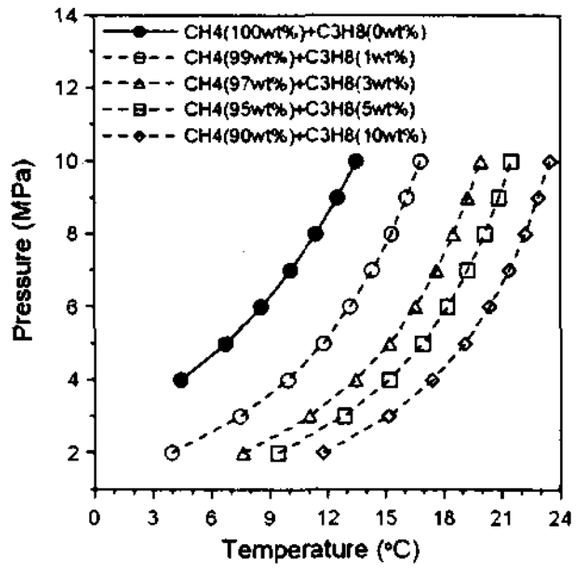


Fig 6. Equilibrium points of Methane hydrate added propane gas in pure water

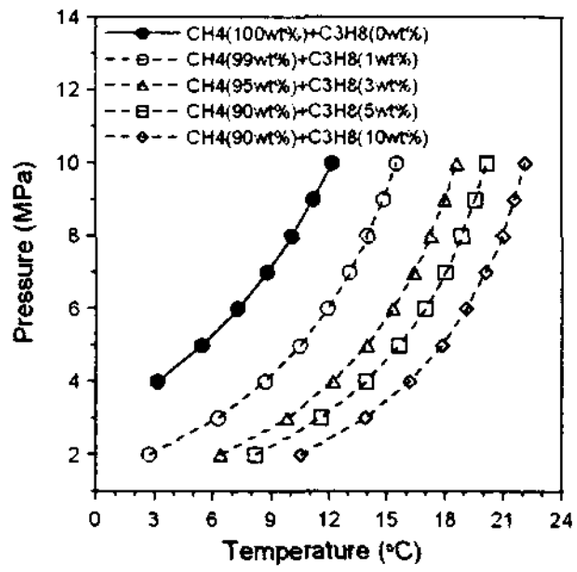


Fig 7. Equilibrium points of Methane hydrate added propane gas in Nacl 3 wt% solution

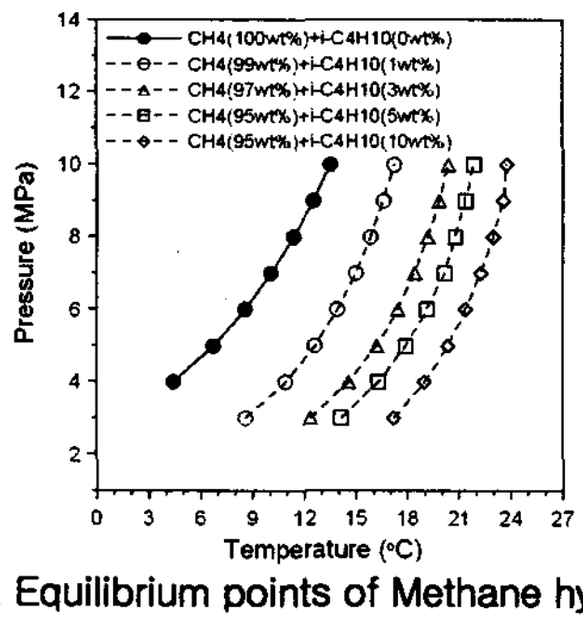


Fig 8. Equilibrium points of Methane hydrate added i-butane gas in pure water

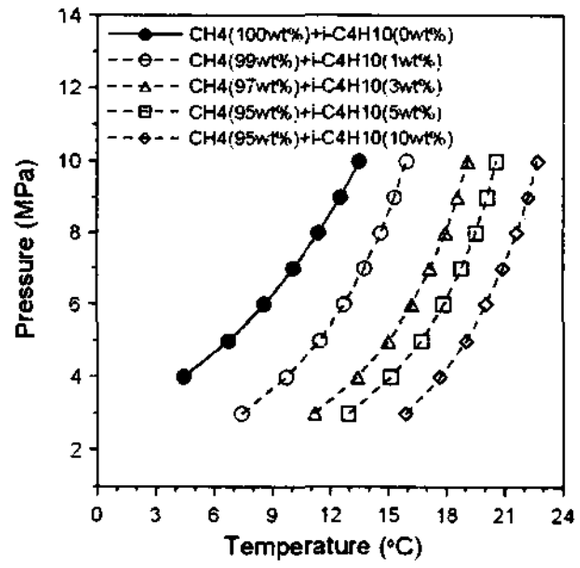


Fig 9. Equilibrium points of Methane hydrate added i-butane gas in Nacl 3 wt% solution

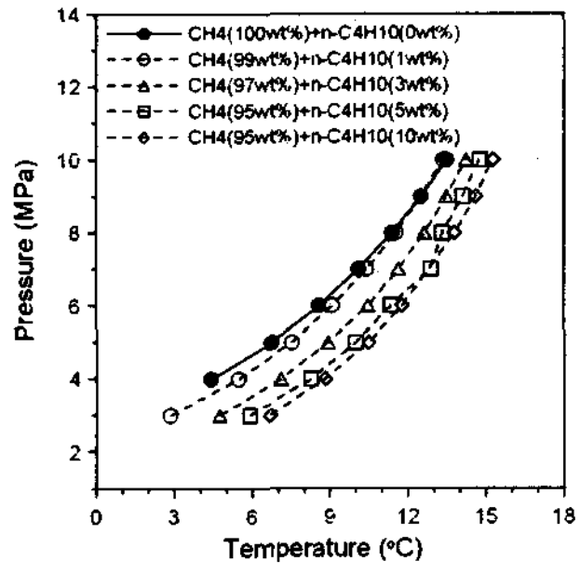


Fig 10. Equilibrium points of Methane hydrate added n-butane gas in pure water

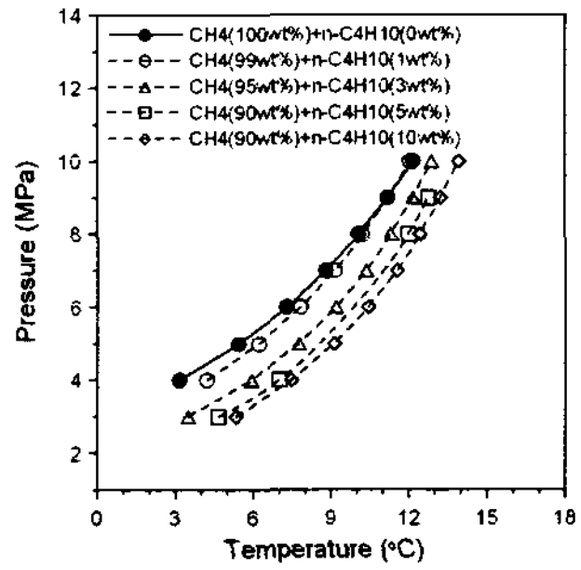


Fig 11. Equilibrium points of Methane hydrate added n-butane gas in Nacl 3 wt% solution

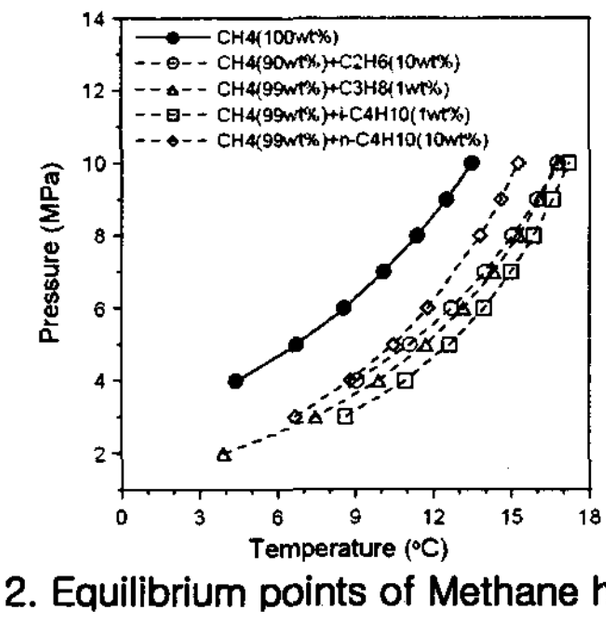


Fig 12. Equilibrium points of Methane hydrate added help gases in pure water

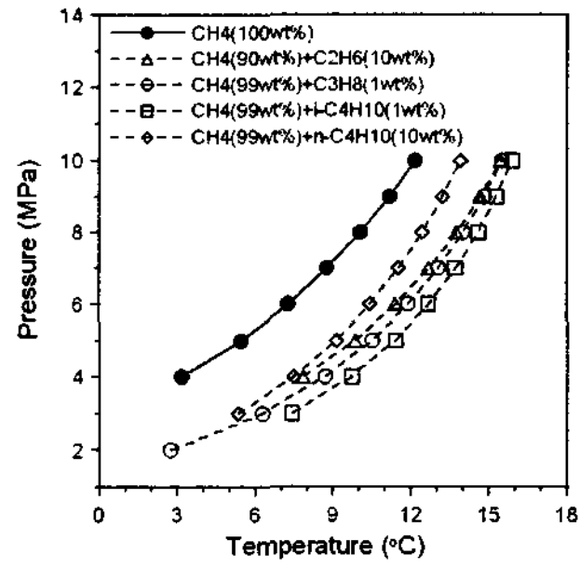


Fig 13. Equilibrium points of Methane hydrate added help gases in Nacl 3 wt% solution

## 4. 결 론

하이드레이트 생성시 염분과 보조가스를 첨가할 경우 상평형에 대한 영향을 규명하고자 이론적으로 계산한 결과 염분은 하이드레이트 생성에 억제제로 작용하고 있었다. 또한, 메탄에 에탄 10 wt%를 혼합할 경우 구조 Ⅰ에 속하나, 구조 Ⅱ와 같은 결과를 얻을 수 있었고, i-부탄 1 wt%를 혼합할 경우 구조 Ⅱ에 속하면서 사용되는 첨가제의 양도 적어 경제적임을 알 수 있었다.

## 참고문헌


[1] Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.

[2] 김남진, 김종보, 2003 "천연가스 수송을 위한 가스 하이드레이트의 구조적 특성에 대한 실험적 연구" 대한기계학회논문집 B권, 29권 2호, pp. 251-258.

[3] Okuda, Y., 1996 "Exploration research on gas hydrates in Japan" 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.

[4] Gudmundsson, J. S., Mork, M., and Graff, O. F., 2002 "Hydrate Non-Pipeline Technology" Procee -dings of the 4th International Conference on Gas Hydrate, pp. 997-1002.

[5] Huron, M. J. and Vidal, J., 1979 "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strong -ly non-ideal mixtures" Fluid Phase Equilibria, Vo. 3, No. 4, pp. 255-271.

[6] Soave, G., 1972 "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state" Chem . Eng. Sci., Vol. 27, No. 6, pp. 1197-1203.

[7] van der Waals and Platteeuw, J. C., 1959 "Clath -rate Solutions" Adv. Chem. Phys., Vol. 2, pp. 1-57.

[8] Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M, 1972 "Dissoc -iation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 11, pp. 26-34.

[9] Englezos, P. and Bishnoi, P. R., 1988 "Predicti -on of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueo -us Electrolyte Solutions" AIChE Journal, Vol. 34, No. 10, pp. 1718-1721.