

## 다공성 매질에서 에탄 및 프로판의 가스 하이드레이트 상평형

\*이 승민<sup>1)</sup>, 차 인욱<sup>1)</sup>, 이 주동<sup>2)</sup>, \*\*서 용원<sup>1)</sup>

### Phase Equilibria of Ethane and Propane Hydrates in Porous Media

\*Seungmin Lee, Inuk Cha, Ju Dong Lee, \*\*Yongwon Seo

**Key words** : Porous Media(다공성 매질), Ethane(에탄), Propane(프로판), Silica gel(실리카 젤), Gas Hydrate(가스 하이드레이트)

**Abstract** : 최근 새로운 천연가스 수송/저장법으로 가스 하이드레이트 형성법이 주목받고 있다. 본 연구에서는 천연가스의 저장 매체로 다공성 매질인 실리카 젤을 사용하였다. 다공성 실리카 젤을 사용할 경우 물과 기체의 접촉면적을 극대화 시킬 수 있어 가스하이드레이터로의 전환율을 높일 수 있다. 본 연구에서는 천연가스 주성분인 에탄과 프로판 기체를 사용하였으며, 기공의 직경이 각각 6.0 nm, 15.0 nm, 30.0 nm, 100.0 nm의 다공성 실리카 젤을 사용하였다. 에탄은 270 ~ 285 K의 온도범위와 9 ~ 25 bar의 압력범위, 프로판은 260 ~ 280 K의 온도범위와 1.8 ~ 2.8 bar의 압력범위에서 기공 크기의 분포를 고려하여 하이드레이트(H)-물(L<sub>w</sub>)-기상(V)의 3상 평형점을 측정하였다. 측정 결과 기공의 크기가 작아질수록 각각의 벌크 상태의 에탄 및 프로판 하이드레이트에 비해 하이드레이트의 평형조건이 온도는 낮아지고 압력이 높아지는 저해효과가 커짐을 알 수 있었다. 천연가스 수송/저장으로서 응용을 고려할 경우 저해효과가 적은 100.0 nm이상의 다공성 실리카 젤을 사용하는 것이 적절할 것으로 사료된다. 본 연구에서 얻어진 결과는 천연가스 수송/저장뿐만 아니라 심해저 천연가스 개발, 이산화탄소 심해저장 등의 가스 하이드레이트 응용 연구에도 유용한 기초 자료가 될 것이다.

### 1. 서론

가스 하이드레이트(Gas Hydrate)는 함유화합물(Inclusion compounds)의 일종으로서, 고압과 저온의 조건 하에서 물 분자의 수소 결합에 의해 형성된 3차원의 격자구조의 동공(Cavity)내에 메탄, 이산화탄소, 질소 등의 저 분자량 가스분자가 물리적으로 결합하여 생성하는 안정된 결정체를 말하며, 결정구조는 구조-I, 구조-II, 구조-H와 같이 크기와 모양이 다른 3가지 구조를 형성한다. 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 주체 분자(Host Molecule)인 물 분자의 고체상 격자(Lattice)내에 하이드레이트 형성자 또는 객체 분자(Guest molecule)인 가스 분자가 포집되는 것으로 현재는 100개 이상의 가스분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

많은 양의 천연가스 하이드레이트는 극지방과 심해저의 퇴적층에 광역적으로 분포되어 있으며 미래의 에너지원으로 중요성이 강조되고 있다.

최근의 연구자들은 화석연료의 연소로 발생하는 온실기체인 이산화탄소를 심해저에 고체의 가스 하이드레이트 형태로 저장하여 대기 중으로의 방출을 막는 방법을 제안하기도 하였다. 또한,

1 cm<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트가 약 170 cm<sup>3</sup>의 메탄 기체를 저장할 수 있기 때문에 천연가스를 고체의 가스 하이드레이트 형태로 수송 및 저장하기 위한 연구도 시도되고 있다.<sup>1)</sup> 이와 같은 가스 하이드레이트 응용분야는 모두 다공성 매질에서의 가스 하이드레이트 상평형과 관련되어 있지만 아직까지 이와 관련된 연구결과는 부족한 상태이다.

Handa와 Stupin<sup>2)</sup>은 다공성 매질이 메탄과 프로판 하이드레이트 평형압력에 미치는 영향을 처음으로 실험적으로 제시하였다. Uchida 등<sup>3)</sup>은 다공성 유리구슬내의 기공에서 메탄, 프로판, 이산화탄소 하이드레이트의 상평형을 측정하였다. Anderson 등<sup>4)</sup>은 다공성 실리카 유리의 기공에서 메탄, 이산화탄소, 메탄 + 이산화탄소 하이드레이트의 상평형을 기공크기 분포를 고려하여 측정하였다. Seo 등<sup>5)</sup>은 다공성 실리카 젤에서 메탄,

1) 창원대학교 화공시스템공학과

E-mail : yseo@changwon.ac.kr

Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6465

2) 생산기술연구원 부산연구센터

E-mail : julee@kitech.re.kr

Tel : (051)974-9274 Fax : (02)974-9305

이산화탄소, 메탄 + 이산화탄소의 하이드레이트 상평형을 측정하였고 전해질의 영향도 조사하였다.

본 연구에서는 천연가스의 수송 및 저장 매체로서 다공성 매질인 실리카 젤의 역할을 조사하였다. 벌크 상태의 물이나 얼음 분말로부터 가스 하이드레이트를 형성시키게 되면 접촉면의 한계로 인하여 물의 하이드레이트로의 전환율이 낮게 된다. 따라서, 물을 다공성 실리카 젤 기공에 잘 분산시키면 물과 기체의 접촉면이 최대화되어 높은 전환율을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 6.0, 15.0, 30.0 nm, 100.0 nm의 직경을 가진 다공성 실리카 젤에서 에탄 및 프로판 하이드레이트의 3상 평형(기상(V)-물(L<sub>w</sub>)-하이드레이트(H))을 측정하였다.

Table 1. Physical properties of silica gel samples

sample	6.0 nm SG	15.0 nm SG	30.0 nm SG	100.0 nm SG
mean particle diameter (μm)	(33-74)	(33-74)	(40-75)	(45-75)
mean pore diameter (nm)	6.8 (6.0)	14.6 (15.0)	30.5 (30.0)	94.5 (100.0)
pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.84 (0.75)	1.13 (1.15)	0.84 (-)	0.83 (-)
surface area (m <sup>2</sup> /g)	497 (480)	308 (300)	111 (100)	42.4 (50)

\*Values in the parenthesis are vendor data.

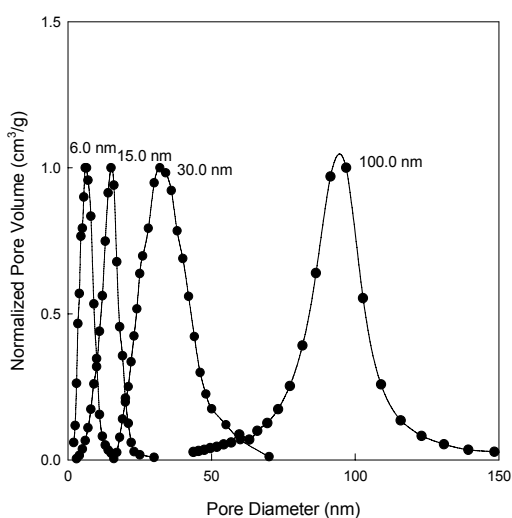


Fig. 1 Pore-size distributions of silica gels used in this study.

## 2. 실험

### 2.1 실험 재료

본 실험에서 사용된 에탄 및 프로판은 유니온 특수가스(대한민국)에서 제공한 것이며, 에탄은 99.96 mol%, 프로판은 99.70 mol%의 조성을 가진다. 기공의 직경이 6.0 nm (6.0 nm SG)와 15.0 nm (15.0 nm SG)의 실리카 젤은 Aldrich사(USA)에서 생산된 것이며, 30.0 nm (30.0 nm SG)와 100.0 nm (100.0 nm SG)은 Silicycle사(Canada)에서 생산된 것을 구입하여 실험에 사용하였다. 각 실리카 젤의 물성은 ASAP 2000(Micromeritics, USA)에 의해 측정 되었으며, 그 값은 Table 1에 나타내었다. 기공의 직경에 따른 분포는 Fig. 1에 제시 하였다.

실험에 사용된 실리카 젤은 393 K에서 24시간 이상 건조 시킨 후 사용하였다. 병속에 실험에 사용할 양의 건조된 실리카 젤 분말을 담고 그 실리카 젤의 기공부피에 해당하는 양의 물을 넣은 후 잘 혼합하여 준다. 그 후 뚜껑을 닫아 병속의 물이 증발되지 않도록 밀봉하고 293.15 K에서 24시간 이상 초음파 진동을 가함으로써 실리카 젤 기공 속으로 물이 전부 들어갈 수 있도록 하였다. 더 자세한 실험방법은 이전 논문에서 잘 제시 되어 있다.<sup>5)</sup>

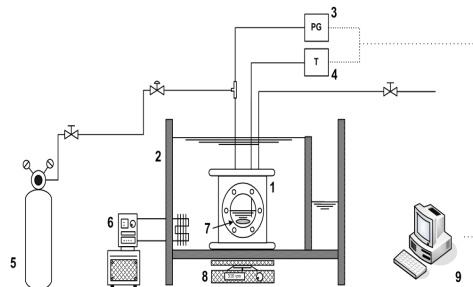


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.

(1. Equilibrium Cell, 2. Water Bath, 3. Pressure gauge, 4. Thermometer, 5. Gas Cylinder, 6. Circulator (Cooler & Heater), 7. Magnetic spin bar, 8. Stirrer, 9. Computer)

### 2.2 실험 장치 및 순서

실험 장치에 대한 계약도는 Fig 2.에 나타내었다. 하이드레이트 상평형 실험 장치는 정확한 하이드레이트 해리 압력 및 온도를 측정하기 위하여 특별히 제작된 것으로, 평형 셀(Cell)은 316 stainless steel로 제작되었으며, 내부 부피는 150 cm<sup>3</sup>이다. 하이드레이트 상평형 측정 실험은 순수한 물을 넣은 90 cm<sup>3</sup>정도의 실리카 젤을 평형 셀

내부에 넣고 에탄은 263 K, 프로판인 경우 257 K 정도까지 천천히 냉각시켜 준다. 하이드레이트 형성이 마무리 될 때까지 충분한 시간이 지난 후에 셀 온도를 0.3 K씩 단계적으로 충분한 시간 간격을 주면서 올려주었다. 3상(H-L<sub>w</sub>-V) 평형 압력 및 온도는 실험에 사용되는 실리카 젤의 기공의 직경에 따라 달라진다. 다공성 실리카 젤에서의 하이드레이트 3상 평형점 측정은 벌크 상태에서와는 달리 그 지점을 구하기가 매우 어렵다.

본 연구에서는 다공성 실리카 젤의 3상 평형 해리점을 구하기 위해 Anderson 등<sup>4)</sup>이 제시한 방법과 같이 dP/dT 대 T의 곡선을 이용하였다. Fig. 3에 제시된 바와 같이 dP/dT 대 T의 곡선은 기공 크기 분포 곡선과 거의 일치하며 이 곡선의 극점이 넓은 분포를 가지는 다공성 실리카 젤의 3상 평형 해리점이라 할 수 있다.

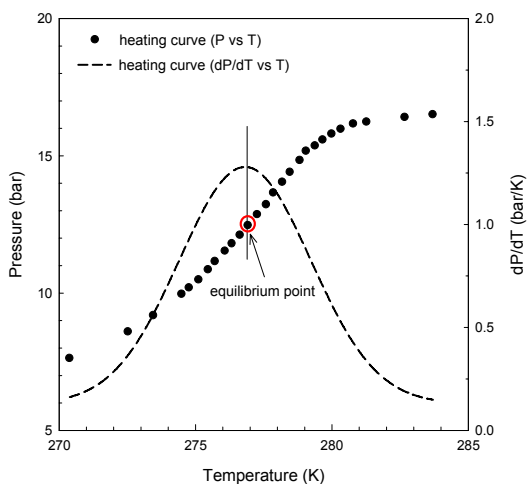


Fig. 3 P-T trace for determination of H - L<sub>w</sub> - V equilibrium point of ethane hydrate in 15.0 nm SG.

### 3. 결과 및 토의

기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0, 100.0 nm인 실리카 젤에서 에탄 및 프로판 하이드레이트 3상(H-L<sub>w</sub>-V) 평형을 측정하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다. 기공의 크기가 작아질수록 주어진 온도에서 평형압력이 높아지는 것을 볼 수 있다. 이 3상 평형 결과로부터 기공 내에서의 물과 하이드레이트 간의 계면장력의 값을 계산할 수 있으며, 이 값을 이용한 열역학 계산을 통하여 실험값을 예측할 수 있다.

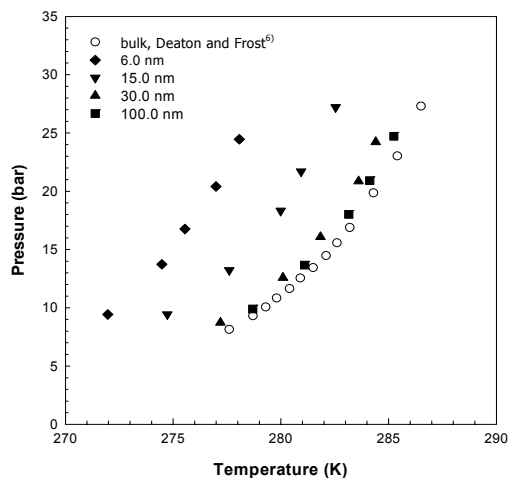


Fig. 4 Hydrate phase equilibria of the binary ethane + water mixtures in silica gel pores.

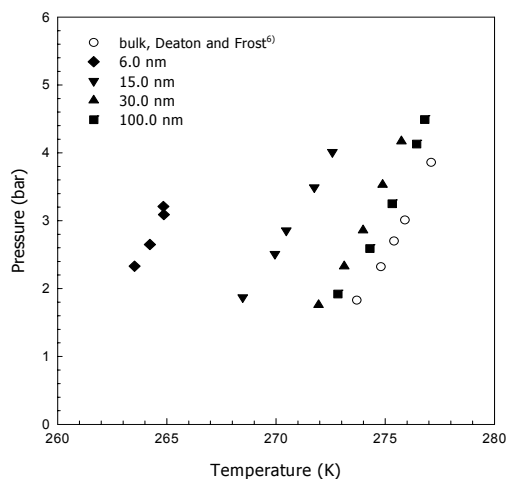


Fig. 5 Hydrate phase equilibria of the binary propane + water mixtures in silica gel pores.

다공성 매질 내에서는 친수성 기공 표면과 물 분자와의 결합으로 인하여 물의 활동도가 낮아지게 되어 주어진 온도에서 평형 압력이 높아지는 결과를 가져오게 된다. 이러한 현상은 전해질이나 알콜과 같은 저해제가 첨가된 혼합물에서 나타나는 현상과 유사하다. 따라서, 기공의 기하학적 제한으로 인한 물의 활동도 감소는 저해제에 의한 활동도 감소와 동등한 것으로 간주될 수 있다.

#### 4. 결론

기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0, 100.0 nm인 실리카 젤에서 에탄 및 프로판 하이드레이트의 3상 (H - L<sub>w</sub> - V) 평형을 측정하였다. 다공성 매질에서는 기공내의 기하학적 제한으로 인하여 물의 활동도가 감소하게 되어 에탄 및 프로판 하이드레이트의 3상 평형점이 주어진 온도에서 각 기체의 하이드레이트보다 높은 압력 지점으로 이동하게 되었다. 이 3상 평형 데이터는 기공 하이드레이트의 생성 및 해리의 기준점이 되며 이 데이터와 함께 Gibbs-Thomson식을 이용하면 기공 내 물과 하이드레이트 간의 표면장력 값을 계산할 수 있게 해 준다. 본 실험에서 얻어진 실험결과는 향후 열역학 계산에 필요한 변수 제공은 물론, 천연가스 수송 및 저장, 심해저 천연가스 개발, 이산화탄소 심해저장 등의 연구 분야에서 중요한 기초 자료가 될 것이다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부/에너지관리공단의 에너지-자원기술개발사업/에너지 기술혁신 프로그램 (ETI)의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Sloan, E.D and Koh, C.A., 2008, Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3<sup>rd</sup> Ed.: Boca Raton: CRC Press.
- [2] Handa, Y.P. and Stupin, D., 1992, "Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of Methane and Propane Hydrates in 70-Å-Radius Silica Gel Pores", J. Phys. Chem., 96, 8599-8603.
- [3] Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J. and Narita, H., 2002, "Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media", J. Phys. Chem. B, 106, 820-826.
- [4] Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, B., and Burgass, R.W., 2003, "Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica", J. Phys. Chem. B, 107, 3507-3514.
- [5] Seo, Y., Lee, H. and Uchida, T., 2002, "Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling", Langmuir, 18(24), 9164-9170.
- [6] Deaton, W.M. and Frost, E.M. Jr., 1946, "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines", U.S. Bureau of Mines Monograph, 8, 101.