

## <sup>13</sup>C NMR을 이용한 질소 및 이산화탄소 혼합 가스의 메탄 하이드레이트 치환 속도 규명 연구

서 유탉<sup>1)\*</sup>, Igor L. Moudrakovski<sup>2)</sup>, John A. Ripmeester<sup>2)</sup>, 강 성필<sup>1)</sup>, 이 재구<sup>1)</sup>

### <sup>13</sup>C NMR study on kinetics of methane hydrate replacement with carbon dioxide and nitrogen gas mixture

Yutaek Seo, Igor L. Moudrakovski, John A. Ripmeester, Seong-Pil Kang, Jae Goo Lee

**Key words** : Natural gas(천연가스), gas hydrate(가스 하이드레이트), replacement (치환), NMR (핵자기 공명), carbon dioxide (이산화탄소), nitrogen (질소), gas mixture (혼합 가스)

**Abstract** : 지구 온난화 문제의 심각성이 대두되면서 이산화탄소 저감 기술에 대한 관심이 증폭되고 있다. 가장 이상적인 방법은 탄소가 포함되지 않은 청정 재생 에너지원이지만, 에너지 공급 규모 면에서 보면 근미래에도 화석 연료가 에너지 수요에 대한 주요 공급원으로 남아있을 것이라는 의견이 지배적이다. 많은 화석 연료 중 천연가스는 탄소 배출량이 가장 적은 청정 연료로 지난 10년간 수요가 폭발적으로 증가해왔다. 이를 고려해볼 때 탄소 배출량이 적은 천연가스를 생산하면서 이산화탄소를 격리 시킬수있는 기술은 매우 매력적이다. 본 연구에서는 심해저의 메탄 하이드레이트로부터 천연가스를 생산하는 기술로서 이산화탄소와 질소의 혼합 가스를 사용하는 기술 개발의 일환으로 혼합 가스에 의한 메탄 하이드레이트 해리 속도를 <sup>13</sup>C NMR을 이용해 측정된 결과를 제시하고자 한다.

## 1. 서 론

천연가스를 다량으로 함유한 가스 하이드레이트 층이 전세계의 심해저 및 동토층에서 발견되면서, 미래 신에너지원으로 많은 관심을 끌고 있다. 그동안 가스 하이드레이트에 대한 연구는 물리 탐사 및 시추 관련 부분에서 많이 이루어져 왔으며, 기초 연구로서 물성 분석이 이루어졌다.

가스 하이드레이트 개발을 위해서는 감압법과 열수 주입법, 저해제 주입법 등이 제안되어져 왔다. 이중 감압법은 가스 하이드레이트층 하부에 자유 가스가 부존된 경우에 자유 가스층에 시추공을 뚫어 압력을 감소시킴으로서 천연가스를 생산하는 방법으로 러시아 메소카야 가스전에서 우연하게 사용된 전례가 있다. 현재 알래스카의 Eileen 지역에 부존된 가스 하이드레이트를 개발하기 위한 경제성 평가와 시물레이션에서도 감압법을 이용하는 것이 유리할 것으로 판단되고 있다. 그러나 가스 하이드레이트 층 하부에 자유 가스층이 존재하지 않는 경우에는 이 감압법을 사용하는 것이 힘들것으로 예상되기 때문에 열수

주입법과 감압법을 함께 적용하는 연구도 활발히 이루어졌다. 열수 주입법은 가스 하이드레이트 층에 일정 온도 이상으로 가열된 열수를 주입하여 가스 하이드레이트를 물과 가스로 해리 시켜 천연가스를 회수하는 방법이다. 2002년 Mallik project에서는 열수 주입법을 적용하여 5일 동안 일일 천연가스 생산량이 약 5,000 ft<sup>3</sup>에 이른바 있으며, 자유 가스가 존재하지 않고, 하이드레이트층만 존재하는 심해저 가스 하이드레이트의 개발에 적용 가능할 것으로 예측되고 있다.

최근 영국과 일본, 미국의 연구진들에 의해 제안되고 있는 방법들 중 이산화탄소 주입법이 많은 주목을 받고 있다. 이 방법은 가스 하이드레이트 층에 이산화탄소를 주입하여 천연가스를 회수하면서 심해저 퇴적층에 이산화탄소를 하이드레이트로 고정 시키는 방법으로, 지구 온난화 문

1) \*에너지기술연구원, 기후변화기술연구본부

E-mail : ytseo@kier.re.kr

Tel : (042) 860-3607 Fax : (042)860-3134

2) National Research Council of Canada

제와 청정 에너지원의 생산을 동시에 수행할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 알래스카에서 가스 하이드레이트 탐사 및 개발 컨소시엄을 이끌고 있는 BP는 다양한 개발 방법들 중 이산화탄소를 이용한 생산 기술의 개발에도 주목하여 Pacific Northwest National Lab (PNNL)과 University of Alaska Fairbanks의 공동 연구를 주도하고 있다. 특히 PNNL에서 연구하고 있는 CO<sub>2</sub> emulsion 주입에 의한 가스 하이드레이트 생산 기술 연구에 주목하고 있으며, 이 방법 적용시 생산 속도와 생산량이 크게 향상될 것으로 예상하고 있다. 이 외에도 영국의 Heriot-Watt 대학의 Tohidi 교수 연구팀과 일본 AIST의 Komai 박사 연구팀도 이산화탄소 주입에 의한 가스 하이드레이트 생산 기술 연구 결과를 발표한바있다.

하지만 이들 연구는 대부분 bulk 상태의 하이드레이트와 이산화탄소의 접촉시 나타는 온도, 압력, 조성 변화를 측정할 수 없으므로 분자 상태의 하이드레이트 변화는 관찰하지 못하였다. KAIST 이훈 교수 연구팀은 메탄 하이드레이트에 질소와 이산화탄소 혼합 가스 주입을 처음으로 제안하였으며, 메탄 회수율이 90% 이상 도달할 수 있음을 제안한바있다. 본 연구에서는 KAIST의 연구 결과를 바탕으로 13C NMR을 이용하여 메탄 하이드레이트에 이산화탄소 및 질소의 혼합 가스를 주입했을 때 나타나는 메탄 하이드레이트의 변화를 관찰한 결과를 제시하고자 한다. 아울러 다공성 매체인 실리카 젤을 이용하여 메탄 하이드레이트를 생성하고, 이에 대한 치환 실험을 실시함으로써 심해저 퇴적층과 유사한 환경을 만들고자 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

실험은 Bruker DSX-400을 이용하여 실시되었다. 가스 하이드레이트를 생성시키기 위한 시료를 특별히 제작된 high pressure probe에 충전 하고, 이를 NMR 내부에 삽입한 후 가스 공급관을 연결하였다. NMR 실험은 single pulse acquisition program으로 실시하였으며, pulse는 150kHz spectral width와 6 μs의 π/2 pulse를 이용하였다. 온도는 Bruker BVT3000 온도 제어 유닛을 이용하여 제어했으며, 가압 펌프를 이용하여 원하는 압력을 맞추어주었다. 실험 장치의 개략도와 high pressure probe를 다음의 Fig. 1에 나타내었다.

하이드레이트 제조는 silica gel에서 이루어졌다. Silica gel은 다공성 매질에서의 하이드레이트 제조를 관찰하기 위해 이용하였다. 두 종류의 silica gel을 이용하였으며, pore size는 150Å (표면적 300m<sup>2</sup>/g, pore volume 0.75cm<sup>3</sup>/g) 이었다. Silica gel에 질량비로 1:1의 물을 넣은 후 ultrasonic bath

에서 12시간 이상 sonication을 실시해 물이 pore 안으로 고르게 분포되도록 유도해주었다. Silica gel(SG-150)은 각각 probe에 적정량을 충전 한후 ice particle과 마찬가지로 방법을 이용하여 하이드레이트 실험을 실시하였다. 단, silica gel 자체가 물을 잘 함유하고 있기 때문에, 표면에 하이드레이트 shell을 만들 필요는 없었다.

메탄 하이드레이트는 SG-150을 이용해 270K, 2000psi에서 만들어 주었다. 약 1일간의 시간동안 상기한 온도, 압력에서 SG-150과 메탄이 접촉하도록 하였고, 13C NMR 분석을 통해 대부분의 물이 메탄 하이드레이트로 전환 된것을 확인하였다. 이후 probe의 메탄을 완전히 제거하고, 이산화탄소 및 질소 혼합 가스 (20mol% CO<sub>2</sub>)를 1500psi로 주입하였다. 치환 과정은 13C NMR과 1H NMR을 이용하여 관찰하였다.

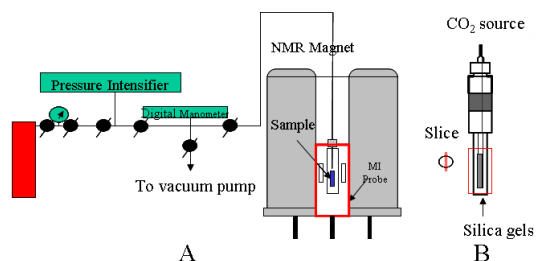


Fig. 1 A. schematics of experimental apparatus, B. high pressure probe

## 3. 실험 결과 및 고찰

치환 과정에서 관찰한 13C NMR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 혼합 가스를 주입하고 약 1020분의 시간이 흐른 후에 분석한 결과이다. 분석 결과 메탄 하이드레이트가 상당량 남아 있는 상태이지만, 구조-I의 큰 동공에 포획된 이산화탄소 분자가

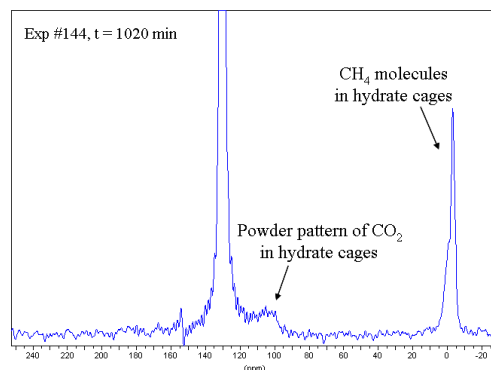


Fig. 2 13C NMR spectrum at 273K, 1500 psi

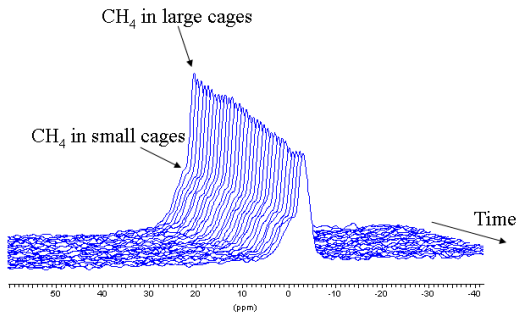


Fig. 3 CH<sub>4</sub> hydrate + (N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixture)  
<sup>13</sup>C NMR spectra at 273K, 1500 psi

관찰되었다. 기상의 이산화탄소 분자가 강한 피크로 나타나고 있기 때문에 작은 동공에 이산화탄소가 포획되어 있는지의 여부는 확실하지 않다. 메탄 하이드레이트의 변화를 관찰한 결과를 다음의 Fig. 3에 나타내었다. 메탄 하이드레이트가 이산화탄소와 질소 혼합 가스에 노출된 시간이 길어질수록 구조-I의 작은 동공과 큰 동공에 포획된 메탄의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

1020분 동안 치환된 메탄의 양을 다음의 Fig. 4에서 나타내었다. 작은 동공의 메탄이 약 36%가 치환된 반면, 큰 동공의 메탄은 약 31%가 치환된 것을 확인할 수 있었다. 큰 동공에 포획되어 있는 메탄의 양이 작은 동공에 포획되어 있는 메탄보다 더 많이 치환된 것으로 나타났다. KAIST의 연구 결과를 통해 예측해보면, 큰 동공은 주로 이산화탄소에 의해 치환이 이루어지는 반면, 작은 동공은 주로 질소에 의해 치환이 이루어질 것이다. 이때 이산화탄소는 구조-I을 형성하기 때문에 큰 동공을 차지하는 것을 선호할 것이지만, 질소는

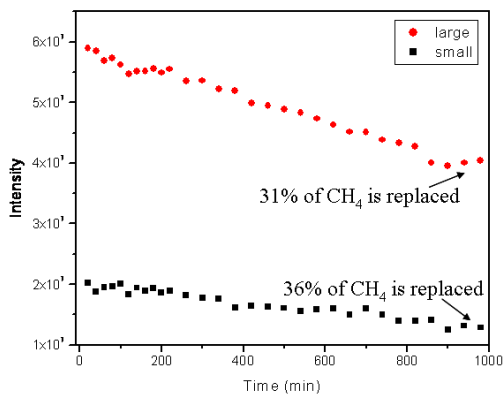


Fig. 4 Kinetics of hydrate replacement from  
<sup>13</sup>C NMR spectra

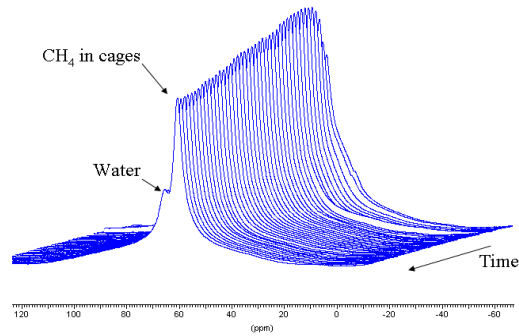


Fig. 5 CH<sub>4</sub> hydrate + (N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixture)  
<sup>1</sup>H NMR spectra at 273K, 1500 psi

구조-II를 형성하는 것이 일반적이므로, 구조-I의 작은 동공을 치환해 들어가는 것이 이산화탄소에 비해 약할 것이다. 아울러 실리카 젤과 같은 다공성 매체에서 pore 격자내에 채워진 메탄 하이드레이트와 이산화탄소 및 질소 혼합 가스가 접촉하기 위해서는 하이드레이트와 pore 벽면 사이의 미전환 물층으로 가스 분자들이 확산되어야 한다. 이때 물층에 대한 가스 분자의 용해도는 이산화탄소가 질소보다 높기 때문에 물층에서 메탄과 접촉할 수 있는 이산화탄소의 농도가 또한 높을 것으로 예측된다. 즉, 질소는 제한된 양만이 메탄 하이드레이트와 접촉할 수 있으며, 구조-I의 작은 동공을 채우는 것을 비선호할 것이기 때문에, 치환 반응은 주로 이산화탄소에 의해 이루어지고, 따라서 큰 동공의 메탄이 주로 이산화탄소에 의해 치환된 것으로 예측된다. KAIST의 연구 결과는 ice particle을 통해 생성된 메탄 하이드레이트를 대상으로 이루어졌으며, 큰 동공과 작은 동공의 메탄에 대하여 유사한 결과가 얻어졌다.

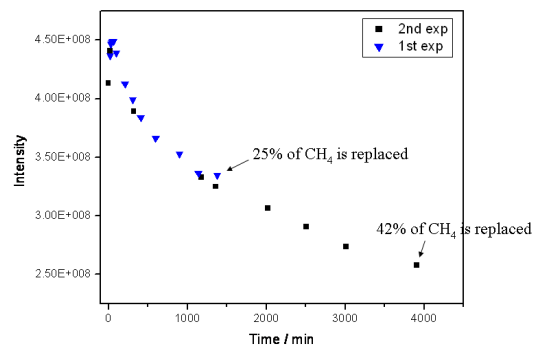


Fig. 6 Kinetics of hydrate replacement from <sup>1</sup>H  
NMR spectra

그러나, 메탄 하이드레이트의 전환율에서는 차이를 보인다. 구조-I 및 구조-II의 하이드레이트에 이산화탄소와 질소를 적용했을 때 전환율이 1500분 만에 90% 이상으로 얻어졌지만, Fig. 5와 Fig. 6에서 얻어진 <sup>1</sup>H NMR 결과에서는 오직 32%의 메탄만이 회수된 것으로 확인되었다. 이는 bulk 하이드레이트가 아닌 다공성 매체에서 수행했기 때문으로 차이가 난 것으로 보이며, 향후 연구를 통해 자세한 메커니즘을 확인하고자 한다.

#### 4. 결론

NMR을 이용해 메탄 하이드레이트에 대한 이산화탄소와 질소 혼합 가스의 치환 실험을 실시하였다. 그 결과 작은 동공보다는 큰 동공의 메탄에 대하여 더 우수한 치환 성능이 얻어진 것으로 확인되었으며, 4000분 동안 회수된 메탄의 양은 약 42% 였다. 이를 촉진 시킬 수 있는 방법을 모색해 나갈 예정이다.

#### References

- [1] Seo, Y.T.; Moukdrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A.; Lee, J. W.; H. Lee, 2005, "Efficient Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels", Environ. Sci. Technol., Vol. 39, 2316~2319.