

## 탄소나노튜브를 이용한 메탄 하이드레이트 형성

\*박 성식<sup>1)</sup>, 서 향민<sup>2)</sup>, \*\*김 남진<sup>3)</sup>

### Methane hydrate formation Using Carbon Nano Tubes

\*Sung-Seek Park, Hyang-Min Seo, \*\*Nam-Jin Kim

**Abstract** : Methane hydrate is crystalline ice-like compounds which formed methane gas enters within water molecules composed cavity at specially temperature and pressure condition, and water molecule and each other from physically-bond.  $1\text{m}^3$  hydrate of pure methane can be decomposed to the maximum of  $172\text{m}^3$  at standard condition. If these characteristics of hydrate are reversely utilized, natural gas is fixed into water in the form of hydrate solid. Therefore the hydrate is considered to be a great way to transport and store natural gas in large quantity. Especially the transportation cost is known to be 18-24% less than the liquefied transportation. However, when methane hydrate is formed artificially, the amount of consumed gas is relatively low due to a slow reaction rate between water and methane gas. In this study, for the better hydrate reaction rate, there is make nano fluid using ultrasonic dispersion of carbon nano tube. and then, Experiment with hydrate formation by nano fluid and methane gas reaction. The results show that when the carbon nano tubes of 0.004 wt% was added to pure water, the amount of consumed gas was about 300% higher than that in pure water and the hydrate formation time decreased.

**Key words** : Methane Hydrate(메탄 하이드레이트), Carbon Nano Tubes(탄소나노튜브), Formation(형성), Subcooling(과냉도), Dispersion(분산)

### 1. 서론

천연가스를 대체하여 21세기 신에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동내로 메탄가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물이다.<sup>(1)</sup> 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 표준상태에서  $1\text{m}^3$ 의 메탄 하이드레이트는  $172\text{m}^3$ 의 메탄가스와  $0.8\text{m}^3$ 의 물로 분해된다<sup>(2)</sup> 만약 이와 같은 특징을 산업적으로 이용할 경우, 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 하이드레이트화 하여 천연가스의 저장과 수송수단으로써 활용할 수 있으며 액화수송보다 18~24%의 비용절감이 이루어질 것으로 예상되어진다.<sup>(3)</sup> 그러나 메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 상당히 길고 가스 용해율

도 낮다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 가스 흡착성<sup>(4)</sup>이 있는 탄소나노튜브를 기계적 분산방법인 초음파 분산을 사용하여 나노유체를 만들고, 나노유체와 메탄가스가 반응하여 하이드레이트 생성할 때의 그 효과를 입증하고자 한다.

- 
- 1) 제주대학교 에너지 공학과  
E-mail : pss5153@jejunu.ac.kr  
Tel : (064)754-3643 Fax : (064)757-9276
  - 2) 제주대학교 에너지 공학과  
E-mail : shoo5029@jejunu.ac.kr  
Tel : (064)754-3643 Fax : (064)757-9276
  - 3) 제주대학교 에너지 공학과  
E-mail : jnkim@jejunu.ac.kr  
Tel : (064)754-3643 Fax : (064)757-9276

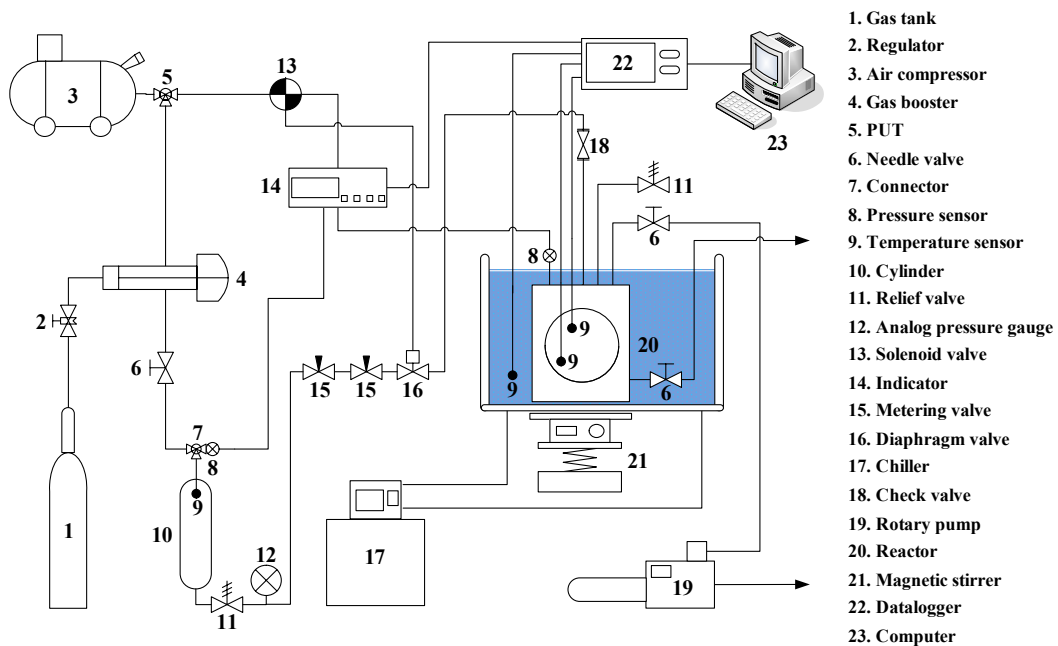


Fig. 1 The Schematic Diagram of Hydrate Formation Apparatus

## 2. 실험장치

Fig. 1은 본 연구를 위한 실험장치의 개략도이다. 350ml의 반응기(20)는 각종 부식과 고압을 견딜 수 있도록 스테인레스 합금(SUS316)재질을 사용하여 최고 20MPa까지의 고압에 견딜 수 있게 제작 되었고, 반응기에 연결된 서스판에는 가스의 역류를 방지하기 위해 체크밸브(18)를 설치하였다. 압력센서(8)는 Sensys Sensor System Technology Co.의 모델 PMCD0350KACA를 사용하였으며, 실린더(10)와 반응기(20)에 각각 설치하였다. 온도센서(9)는 KIMO COREA Co.의 Thermocouple T type 1.6T를 사용하였고, 실린더(10) 내부에 1개 반응기(20) 내부 상, 하단에 2개 수조에 1개를 각각 설치하였다. 실험장치의 제어와 데이터 수집 및 저장은 데이터 로거(22)와 컴퓨터(23)의 Labview프로그램을 통하여 이루어지게 된다. 반응물질로는 99.95%의 고순도 메탄가스를 사용하였고, 나노유체는 탄소나노튜브의 기계적 분산방법인 초음파 분산을 위하여 초음파 분산 전문 업체인 Young Jin Co.의 500watt급의 초음파 분산기인 VC-505를 사용하였고, 탄소나노튜브를 순수한물에 2시간 동안 초음파 분산하여 나노유체를 제조 하였다.

## 3. 실험방법 및 결과

### 3.1 최적화 실험

하이드레이트 생성시 실험온도의 평형압력보다 높은 압력을 가해주거나, 실험압력의 평형온도보다 낮은 온도를 만들어주면 그 생성이 가속화되는 경향이 있는데 이 때의 온도 차를 과냉도( $\Delta T_{subc}$ )라고 한다. 최적화 실험에서는  $\Delta T_{subc}=0.5K$

에서 탄소나노튜브를 0.001 wt% ~ 0.006 wt% 비율로 순수한 물과 혼합하여 분산한 후 실험을 하였다. 반응기(20) 내부에 분산된 나노유체를 150ml 넣어준 후, 항온 수조(17)를 이용하여 온도를 설정하고 반응기 상, 하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 장시간 방치한다. 온도평형을 이룬 반응기의 내부를 로터리 펌프(19)를 이용하여 잔류가스를 뽑아낸 후 가스부스터(14)를 작동시켜 반응기(20)에 가스를 3MPa까지 주입하고, 교반기를 사용하여 300 RPM 으로 교반시킨 후 12시간 동안 메탄 가스소모량을 측정한다. 이와 같은 방법으로 12시간동안 최적화 실험을 수행한 후 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

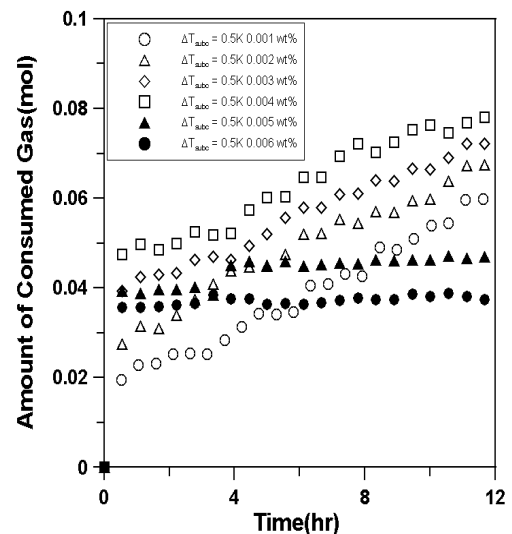


Fig. 2 Comparison of the amount of consumed gas

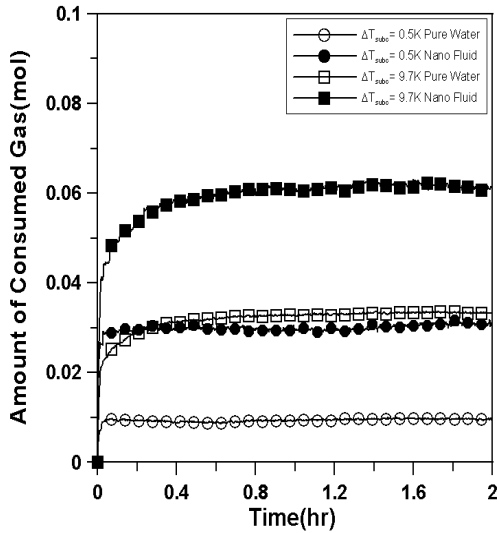


Fig. 3 Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc} = 0.5K, 9.7K$

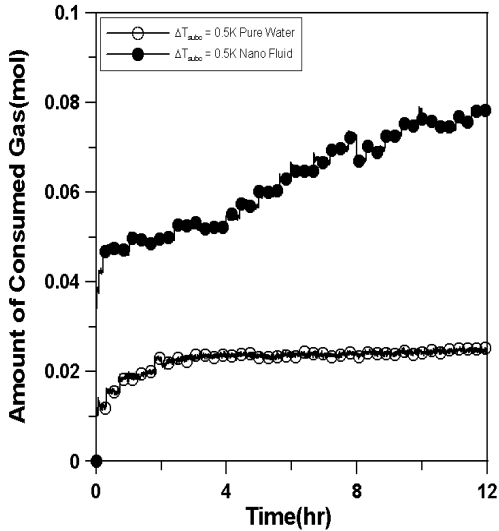


Fig. 4 Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc} = 0.5K$  and 300 RPM

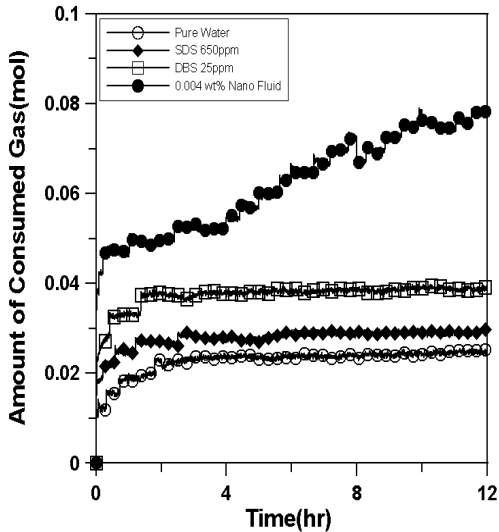


Fig. 5 Amount of consumed gas for hydrate

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 최적화 실험에서 탄소나노튜브와 순수한 물을 0.004 wt%의 비율로 혼합한 나노유체가 가장 효과가 좋음을 알 수 있었다. 0.005 wt%에서부터는 오히려 가스소모량이 적어짐을 확인할 수 있는데, 이는 물과 가스의 접촉면에 하이드레이트 형성이 너무 빨리되어 하이드레이트 층이 물과 가스의 결합을 저하시키기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2 가스 소모량 측정실험

소모량 측정실험에서는 반응기에 150ml의 순수한 물, 나노유체를 각각 주입하여  $\Delta T_{subc}=0.5K$ ,  $\Delta T_{subc}=9.7K$ 일 때의 가스 소모량과 교반기를 사용하여 300 RPM으로 교반시켰을 때의 메탄가스 소모량을 비교하였다. 반응기내의 소모되는 메탄가스의 몰수는 가스공급 실린더의 압력 변화를 이용하여 계산하였고, 이 때 압축인자 (Compressibility factor) Z의 계산은 Pitzer's Correlation 방법을 이용하였다.<sup>(5)</sup>

$$\Delta n = V_{cy} \left( \frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{cy} \left( \frac{P}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

Fig. 3는  $\Delta T_{subc}=0.5K$ ,  $\Delta T_{subc}=9.7K$  일때의 순수한 물과 0.004 wt% 나노유체의 메탄가스 소모량을 비교하여 몰수로 나타내었다. 0.004 wt% 나노유체가 순수한 물보다  $\Delta T_{subc}=0.5K$ 에서는 약 300%,  $\Delta T_{subc}=9.7K$ 에서는 약 180% 높음을 보였고, 순수한 물보다 나노유체에서 하이드레이트 형성속도도 빨라지고 메탄가스 소모량도 확연히 증가하는 양상을 보임을 확인하였다.

Fig. 4는 교반기를 사용하여 300 RPM에서  $\Delta T_{subc}=0.5K$ 일때의 순수한 물과 0.004 wt% 나노유체의 메탄가스 소모량을 12시간동안 측정하여 비교하여 나타낸 결과이다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 0.004 wt% 나노유체는 순수한물에서 교반기를 사용하여 300 RPM으로 교반시켰을 때 보다 초반에 메탄가스가 급격히 소모됨을 보였고, 메탄가스 소모량 측면에서는 매우 훌륭한 효과를 나타냄을 확인하였다. 이는 하이드레이트 생성시 나노유체를 사용할 경우 생성시간을 단축하고 메탄가스 충전율을 증가시킬 수 있다는 것을 의미하며, 탄소나노튜브가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 한다는 것을 뜻한다.

위와 같은 실험결과로 순수한 물과 기존의 하이드레이트 형성 촉진제<sup>(6),(7)</sup>로 알려진 순수한물, SDS 650ppm, DBS 25ppm, 0.004 wt% 나노유체의 메탄가스 소모량을  $\Delta T_{subc}=0.5K$ 에서 교반기를 사용하여 300 RPM으로 12시간 교반시켜 비교했을 때의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 SDS 650ppm은 순수한 물보다 약 120%, DBS 25ppm은 약 160%, 0.004 wt% 나노유체는 약 300% 높음을 알 수 있었다. 하이드레이트를 인공적으로 제조할 때 0.004 wt% 나노유체가 가장 좋은 효과를 나타냄을 확인하였다. 나노유체는 가스소모량이 계속 양상을 보이고 있는데 이는 교반기를 사용하여 하이드레이트가 형성하면서 가스 흡착성을 가진 탄소나노튜브의 가스 흡착이 가속화되어 메탄가스 소모량이 지속적으로 증가한 것으로 사료된다.

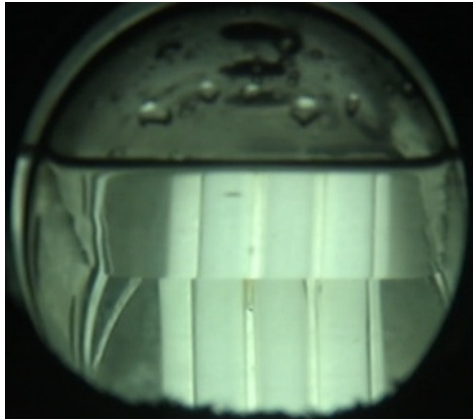


Fig. 6 Photograph of Methane hydrate formation

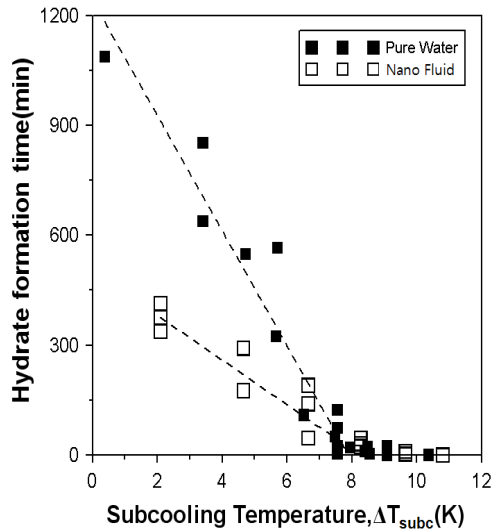


Fig. 7 Methane hydrate formation time

### 3.3 생성시간 측정 실험

하이드레이트 생성시간 측정 실험에서는 반응기에 나노유체를 150ml 주입하고, 하이드레이트를 생성 실험을 수행하여, fig. 6의 원안에 표시한 것과 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 시각적으로 관찰하여 그 결과를 fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브를 분산한 나노유체가 순수한 물보다 하이드레이트 생성시간이 빠르다는 것을 알 수 있고 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도도 증류수인 경우 8K 이상이었지만 나노유체인 경우 7K 이상인 것을 알 수 있다. 이는 순수한 물보다 탄소나노튜브를 이용하여 하이드레이트를 인공적으로 생성할 경우 매우 유리한 조건이라고 생각된다.

## 4. 결론

탄소나노튜브를 기계적 분산방법인 초음파 분산을 사용하여 탄소나노튜브를 순수한 물에 분산하여 나노유체를 만들고, 나노유체와 메탄가스가 반응할 때 하이드레이트 형성 실험을 수행한 결과

다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄소나노튜브를 0.001 wt% ~ 0.006 wt% 비율로 순수한 물과 혼합하여 분산한 후 최적화 실험을 수행한 결과 메탄 하이드레이트 생성시 0.004wt%의 비율로 물과 혼합한 나노유체가 가장 효과가 좋음을 확인하였다.

(2) 0.004 wt% 나노유체가 순수한 물보다 메탄 가스 소모량이  $\Delta T_{subc}=0.5K$ 에서는 약 300%배  $\Delta T_{subc}=9.7K$ 에서는 약 180% 높음을 보였다. 또한 순수한 물에서보다 0.004 wt% 나노유체에서 하이드레이트 형성속도도 빨라지고 메탄가스 소모량도 확연히 증가하는 양상을 나타내었으며, 탄소나노튜브가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 한다는 것을 확인 하였다.

(3) 기존의 촉진제로 알려진 SDS, DBS와 메탄 가스소모량 비교실험을 한 결과 순수한 물보다 SDS는 120%, DBS는 160%, 나노유체는 약 300%로 나노유체가 가장 효과가 좋음을 확인하였다.

(4) 하이드레이트 생성 시간은 순수한 물보다 나노유체가 빠르고, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 순수한 물의 경우 8K 이상, 나노유체인 경우 7K 이상임을 알 수 있었다.

## 후 기

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(NO. R01-2008-000-20575-0)

## References

- [1] Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318
- [2] Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum, pp.62-98
- [3] H. Kanda, 2006, Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam
- [4] Park, C., Engel, E. S., Crowe, A., Gilbert, T. R. and Rodriguez, N. M., 2000, "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents From Water," Langmuir 16(21), 8050-8056.
- [5] Smith, J.M., Van Ness, H.c. and Abbott, M. M 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Inc., New York
- [6] B.-H. Cho, Y.-C.Lee Korea, 2006, Observation of natural gas hydrate crystal in initial stage and structure analysis by spectroscopy with water added ionic surfactant, Korea Conference on innovative Science and Technology 2006, Anmyeondo, July 20-22, p.307-311
- [7] W. Lin, G.-J. Chen et al., China, 2004, Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, Chemical Engineering Science 59 (2004) 4449 - 4455