

메탄 하이드레이트 생성 속도에 미치는 영향 분석

†이영철·조병학·백영순·이우진*

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터, *동양화학공업(주)
(2001년 9월 6일 접수, 2001년 9월 22일 채택)

An analysis of the influence on the formation kinetics of methane hydrate

Young Chul Lee · Byoung Hak Cho · Young Soon Baek and Woo Jin Lee*

KOGAS R&D Center, *Oriental Chemical Industries(주)
(Received 6 September 2001 ; Accepted 22 September 2001)

요 약

이 논문에서는 일정한 온도를 유지할 수 있는 자켓타입의 교반 반응기내에서 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조하였으며, 제조시의 하이드레이트의 형상 변화를 관찰하였다. 제조된 하이드레이트의 연소 시험에서는 하이드레이트로 천연가스의 수송 및 저장 가능성을 나타내고 있다. 또한 메탄 하이드레이트 제조시 제조 조건들, 반응기의 온도, 압력 및 교반속도 등의 영향에 대하여 측정하였다. 이러한 제조 조건에 따라 하이드레이트의 생성 속도 및 유도시간을 관찰하였다. 특히 하이드레이트의 성장 즉 핵의 생성과 하이드레이트의 구조 형성에 커다란 영향을 주는 것은 인자들 중에 온도와 압력으로 가스 하이드레이트에 관한 가스의 저장과 수송측면을 알아 볼 경우에 필히 검토해야 할 부분으로 판단된다.

Abstract - This paper describes about the formation of methane hydrate that is artificially made in jacket-type stirred reactor and is observed the change of hydrate shape during the course of reaction. The combustion of manufactured methane hydrate is showed the probability of a storage and transport of gas. And the influence of various experimental conditions of temperature, pressure and stirring rate on the manufacture of methane hydrate is measured. The growth rate and the induction time of methane hydrate is observed according to the conditions. Especially it is important to investigate the effect of temperature and pressure on the growth of hydrate such as the nuclear creation and the structure formation of hydrate in order to study the storage and transport of gas.

Key Words : Methane Hydrate, Experimental Conditions, Formation Rate, Induction Time, Nuclear, Combustion

1. 서 론

현재 각광받고 있는 에너지원으로서 천연가스는 90% 이상을 차지하는 메탄의 탄소와 수소의 비가 1:4이므로 온실화 가스인 이산화탄

소의 발생량도 타 연료에 비해 적다. 이러한 이유 외에도 매연을 발생시키는 요소가 거의 없기에 환경 친화적이며 탄소세 부분에 있어서도 유리한 위치를 차지하는 등의 장점으로 좋은 에너지원으로서 세계적으로 그 사용량이 점

차 증가하고 있는 추세이다. 천연가스는 유전이나 가스전에서 생산되고 있어 현재에도 이에 대한 탐사가 지속적으로 이루어지고 있다. 그러나 이러한 천연가스의 또 다른 형태의 가스 하이드레이트는 천연 가스 생산 과정에서 하이드레이트가 생산 파이프 내에서 생성되어 파이프를 막음으로 인하여 생산의 어려움을 주는 방해요소로 인식되어 왔다.[1] 그러나 러시아의 메소야하 가스전 생산의 예에서 보았듯이 기존 가스전의 추정 매장량으로부터 가스 생산에 따른 압력 감소 시기를 예측했으나 계속 유지되고 채굴 가능한 매장량이 늘어나 이전의 추정 매장량보다 많은 가스량을 생산하였다.[2] 이러한 징후로부터 천연가스 resource의 유력한 후보로 가스 하이드레이트를 조사한 결과 함유하고 있는 가스는 주로 메탄이기에 메탄 하이드레이트라고도 불리며 특성에 대한 일부 조사와 더불어 탐사가 확대되었다. 최근까지의 결과에서 전세계적인 추정 매장량은 기존 화석연료(석탄, 석유, 기존 가스전)의 매장량과 비교하여 2배 이상인 막대한 양으로 예측되어 있다. 이러한 가스 하이드레이트는 주로 동토지역이나 심해저에 존재하나 매장 위치는 전세계적으로 분포하고 있다. 이에 고무되어 자국 주변의 가스 하이드레이트 매장량을 살피고자 하는 사

업이 여러 국가(미국, 일본, 노르웨이, 러시아, 인도, 우크라이나, 중국 등)에서 진행되고 있으며 최근 대만에서도 일련의 작업이 진행되고 있다. 이미 일본 주변해역에서는 탐사를 거쳐 1999년 11월 시범채굴을 한 결과 매장량이 약 5억톤(LNG 환산톤)이 되는 것으로 발표한바 있다.[3]

위와 같은 자원측면에서의 연구 이외에도 저장 및 수송 수단 매개체로서 활용기술은 많은 사람들에 의해 검토가 이루어졌다. Gudmundsson et al. [4]은 기존의 LNG 시스템에 의한 액화 공장, 운반, 재가스화 공장을 가스 하이드레이트로 변환하여 이용할 경우를 비용으로 환산하면 LNG 대비 액화공장(35% 절감), 운반선(6% 절감), 재가스화 공장(21% 절감) 등 모든 부분에서 LNG 시스템보다 비용이 절감되어 총 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다. 또한 Berner[5]는 하이드레이트의 해상 천연가스 수송을 검토하여, 혼합가스 특히 이소부탄(isobutane)을 첨가하여 생산압력을 낮추고 경량 콘크리트를 사용하여 수송선 탱크제작에 도입하는 방법 등은 기존의 수송수단에 비해 대단한 장점이 있다고 했으며 특히 극지방이나 해안으로부터 멀리 떨어진 해저의 가스전의 경우에는 가스회수의 수

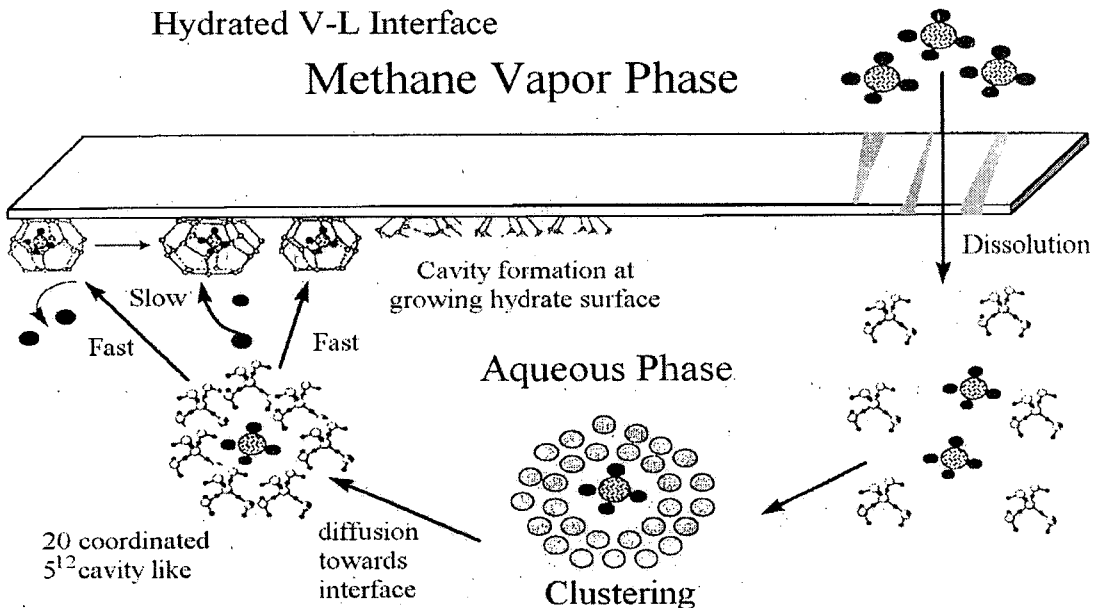


Fig. 1. The kinetics of manufacturing of methane hydrates.(ref. 13)

단으로써 실용 가능성이 높다고 보고하였다. 영국의 경우 수송과 저장기술을 위한 제조 기술을 발전시켜 pilot plant(1 ton/day)를 개발하여 운영중이다. 이러한 천연가스의 저장, 수송 측면에서의 대략적인 공정도는 그림 1과 같이 나타낼 수 있다.[6]

본 연구에서는 이와 같은 저장, 수송 관점에서 공정 중에서 가장 핵심이라 할 수 있는 하이드레이트 제조 공정에서 저장 효율을 살펴보고자 free phase에서의 메탄 하이드레이트에 대한 제조 조건에 따라 실험을 실시하였다.

II. 가스 하이드레이트

먼저 가스 하이드레이트를 간단히 알아보면, 고압·저온에서 gas와 물로 이루어진 물질로서 일반적으로 가스 하이드레이트라 하고 한국말로 하이드레이트를 수화물이라 한다. 가스가 메탄의 경우에는 메탄 하이드레이트라 하고, 이러한 가스 하이드레이트는 실험실적으로 gas와 물로 합성할 수 있으며, 외견상으로 얼음보다는 드라이아이스와 거의 유사하며, 온도를 올려 실온이 되면 gas는 증발하고 최후에는 물만 남게 된다. 이러한 가스 하이드레이트의

이며, 불을 붙였을 때에는 화염의 색깔이 천연 gas와 같이 오렌지색에서 파란색 영역까지 나타내고 있다

2.1. 가스 하이드레이트 구조

가스 하이드레이트의 구조는 물분자들로 이루어진 공간 안에 가스분자가 1개 들어가 있는 결정구조를 갖는다. 가스 하이드레이트를 구성하는 물분자들로 이루어진 공간은 기본적으로 오각형 12면체(5^{12}), 오각형 12면 육각형 2면체($5^{12}6^2$), 오각형 12면 육각형 4면체($5^{12}6^4$), 오각형 12면 육각형 8면체($5^{12}6^8$), 사각형 3면 오각형 6면 육각형 3면체($4^35^66^3$)로 이루어진 다면체로 되어 있다.[7,8] 일반적으로 천연가스 하이드레이트는 크게 3개의 결정구조로 이루어져 있으며, 체심 입방 구조 I(body-centered cubic structure I, sI), 다이아몬드형 입방 구조 II(diamond cubic structure II, sII)와 육방 구조 H(hexagonal structure H, sH) 등으로 이루어져 있다.[9,10] 또한 표 1에서는 각각의 공동(cavity) 크기와 에너지 밀도 등을 나타내었다.[10,11,12] 각 다면체의 내부공동의 크기는 대략 반경 3.9 ~ 4.7 Å 정도이며, 그 공동에 가스 분자가 충전되고, 이러한 구조는 안정한 형태이다.[11]

Table 1. Geometry of Cavities

Hydrate Crystal Structure	I		II		III		
	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Cavity							
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^2$
Number of Cavities/Unit Cell	2	6	16	8	3	2	1
Average Cavity Radius, Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^a	4.06 ^a	5.71 ^a
Energy Density, kcal/m ³	5.32×10^5		1.46×10^6		1.90×10^6		
Volume of Methane, m ³ (Small cages)	56.02(5^{12})		154.08(5^{12})		200.93(5^{12} , $4^35^66^3$)		

a : Estimates of structure H cavities from geometric models

가스 함유량은 1. m³의 가스 하이드레이트(그때 물의 체적은 0.8 m³) 안에 약 164 m³의 가스가 함유되어 있으며, 이러한 가스 양은 제조조건 및 구조에 따라 다소 차이가 있다.[2] 또한 가스 하이드레이트에서 발생한 gas는 무색 무취

2.2. 가스 하이드레이트 생성의 kinetics

가스 하이드레이트의 제조시 생성 과정을 살펴보면, 매우 시간 의존적인 과정임을 알 수 있다. 그림 1에서와 같이 처음 고압·저온에서 물만 있을 때 gas를 주입하면, 물에 gas가

녹아 들어가게 된다. 이러한 과정은 가스의 물에 대한 용해도(solubility)만 관여할 것이다. 그러나 점차 물분자들끼리 서로 수소 결합을 시작하여 그 안에 가스 분자가 충전되면서 하이드레이트 핵이 만들어진다. 이러한 하나의 핵이 생성되는 초기 기간을 유도시간(induction time)이라 하며 제조 조건에 따라 유도시간은 변하게 된다. 그러므로 하이드레이트의 생성 과정은 일정한 유도시간이 지난 후에 하이드레이트 핵들이 급격하게 성장하면 많은 가스를 소모하면서 하이드레이트가 성장이 일어난다. 이렇게 많은 가스가 급격하게 소모되면서 하이드레이트 핵이 성장할 경우 급격한 하이드레이트의 생성속도를 나타내는데 제조조건에 따라서 변화를 보여준다. 하이드레이트 제조시의 생성 속도는 일정한 유도시간이 지난후에 급격하게 증가하다가 거의 변화가 없는 부분에 이르러서 가스의 소모가 없게 되면 반응이 마무리가 된 것이다. 그러므로 하이드레이트의 제조시 유도 시간과 생성속도는 제조 조건에 밀접한 관계가 있다고 하겠다. 가스 하이드레이트는 가스의 종류와 제조조건에 따라 일정한 구조를 이루며, 가스 저장 능력도 이러한 구조에 따라 변하게 된다. 따라서 가스 저장 능력을 최대로 증가시키기 위해서는 제조 조건에 관한 기술개발 노력이 요구된다고 하겠다.[10]

III. 실험

가스 하이드레이트를 제조하기 위해 메탄을 사용하였으며, 다음과 같은 장치하에서 실시하였다. 그림 2는 본 연구를 위해 제작된 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 메탄가스는 가스 저장용기인 봄베로부터 정압기(regurator)를 거쳐 일정한 압력으로 공급되며, 정량을 하기 위해 MFM(Mass flow meter, Bronkhorst)을 설치하였다. 이 MFM은 5초마다 양을 측정하며, 이것을 통과한 가스의 역류를 방지하기 위해 체크밸브를 MFM 후단에 설치하였다. 이 가스라인의 압력을 측정하기 위해 압력계가 설치되어 있고, 반응기로 들어가기 전에는 가스의 온도를 적정온도로 유지하기 위해 냉각조(Chiller)를 통과하도록 하였다. 냉각조를 통과한 가스는 반응기로 유입되어 하이드레이트 제조에 참여한다. 반응기는 냉각조에서 순환하는 냉매체에 의해 온도를 조절하도록 별도로 제작한 자켓 타입의 교반 반응기이다. 이 반응기

는 고압용으로 제작되었으며, 내부 용량은 500ml이고, 부식을 방지하기 위해 재질은 stainless steel로 제작되었다. 내부를 관찰할 수 있도록 관전유리(sight glass)를 양쪽에 설치하였다. 하이드레이트의 생성을 촉진하도록 교반기 형태는 anchor type으로 제작하였으며, 교반 속도를 변경하기 위해 조절이 가능한 모터를 설치하였다. 또한 내부 온도를 측정하기 위해 temperature transducer를 설치하였으며, 압력을 측정하기 위해서 pressure transducer를 설치하였다. 반응기 내부의 압력, 기체나 액체 및 하이드레이트 상의 온도, 교반기의 rpm, MFM을 통한 가스의 유입량 등이 컴퓨터로 제어되고 저장되도록 하였다.

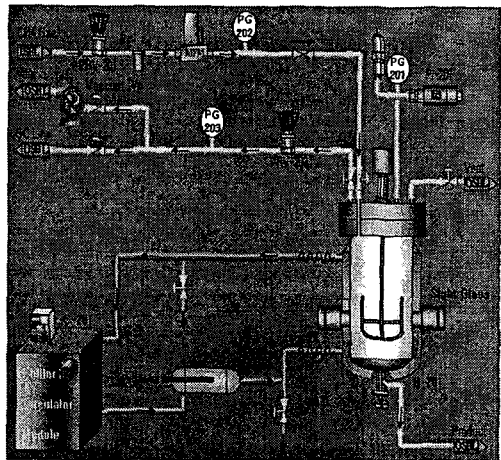
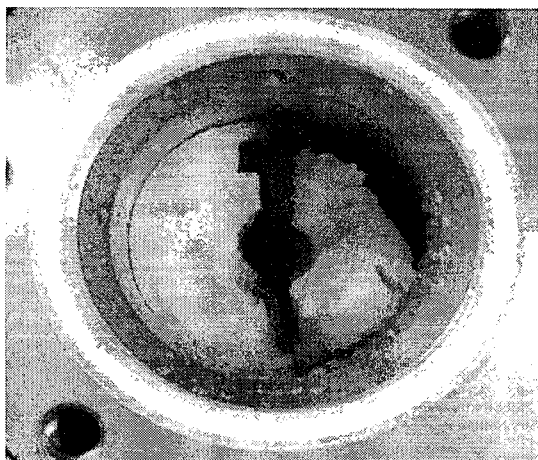


Fig. 2. The schematic diagram of hydrate formation apparatus.

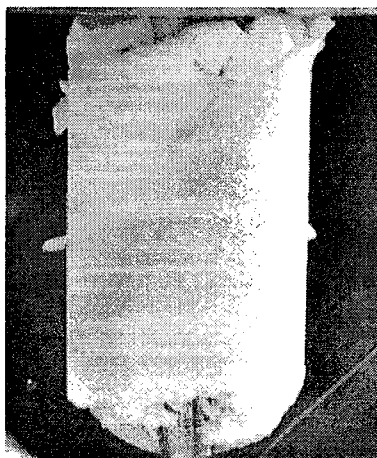
실험 방법은 증류수를 250 ml를 넣은 후에 고압에서 반응을 시키기 위해 견고하게 고정을 시킨다. 그리고 온도를 원하는 곳까지 조절을 하고, 반응기내의 공기를 제거하기 위하여 진공 펌프를 작동시켜 반응기 내부를 진공상태로 한 후 메탄가스를 공급한다. 메탄가스를 공급할 때 2~3번을 vent를 시켜 반응기내의 모든 가스를 완전히 제거시킨 후에 반응을 시작한다. 처음은 저압(약1~2기압)에서 온도가 일정하게 3.5 °C로 유지되면 가스를 6 MPa로 올린 후 교반기를 일정한 속도로 600 rpm에서 반응을 시작한다. 물론 제조조건에 영향을 보기 위해 온도, 압력 및 rpm 등을 변화시키면서 메탄 하이드레이트를 제조한다. 반응중에는 시간에 따른 압력, 온도 및 소모되는 메탄 가스량 등

을 매 5초마다 측정한다. 가스 소모량이 완만히 상승하는 시점인 약 150 분까지 측정하였다. 물론 이후에도 미량이지만 계속적으로 가스가 소모되는 것으로 측정되었다.

지난 상태를 나타낸다. 이 상태에서는 하이드레이트화는 되었으나, 구조가 많이 발달하지 않은 상태라 매우 약한 덩어리를 이루며 반응에 참여하지 않은 많은 물이 존재한다. 그러나



(a) 15 minutes after the reaction started



(b) 2 hrs after the reaction started

Fig. 3. The photographs of hydrate in the autoclave during the course of reaction

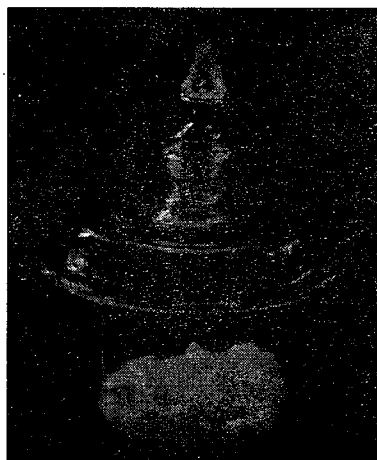


Fig. 4. The combustion of methane hydrate.

IV. 결과 및 토론

그림 3은 메탄 하이드레이트의 제조 중의 모습을 나타낸 것이다. 반응 후 15분 후인 초기에는 (a)와 같이 마치 얼음과자처럼 생긴 스러쉬로 보이며, 하이드레이트화 하지 않은 물도 함께 보였다. 이러한 상태는 반응이 시작한 후 얼마되지 않은 시점, 즉 induction time이 조금

시간이 경과함에 따라 하이드레이트는 견고하게 굳어서 2시간이 경과한 후에는 (b)와 같이 된다. 이러한 상태에서는 물의 존재를 거의 확인할 수 없으며, 구조가 매우 발달하여 딱딱한 얼음과 같이 부수기가 어려우며 상호 접착력도 상당히 높아 벽면에 붙은 부분도 떨어트리기가 어렵다. 이점은 천연가스 수송 배관에서 수분이 포함될 경우에 배관 벽면에 하이드레이트가

생성되어 성장하면 이것이 배관내 문제를 야기하는 요인으로 작용한다고 보고되고 있다. 또한 이러한 하이드레이트는 점점 벽면을 따라 성장하면서 배관을 막히게 하는 문제점도 야기하기 때문에 하이드레이트가 생성되지 못하도록 천연가스 성분에서 물 함량을 철저히 관리하고 있다. 현 제조 설비로 생성속도가 완만해지는 시점에서는 거의 모든 하이드레이트가 이처럼 견고한 덩어리가 되었다. 물론 제조 조건에 따라서 하이드레이트를 생성하는 속도는 다르지만 최종적으로 이처럼 견고한 덩어리로 되어 교반하기에 어려운 상태가 되었다.

그림 4는 제조된 메탄 하이드레이트의 연소 사진을 나타낸 것이다. 그림 (a)는 하이드레이트의 직접 연소 사진을 나타낸 것이고, (b)는 하이드레이트가 물과 가스로 분리되면서 발생하는 메탄의 연소 사진을 나타낸 것이다. 하이드레이트에 많은 가스를 함유한 경우에는 직접 연소가 가능하였으며, 이러한 사실에서 하이드레이트가 가스의 수송·저장의 가능성을 나타낸다고 할 수 있다. 그러므로 가스의 저장 능력을 향상시키는 노력이 수반될 경우에는 실제적으로 현장에서 사용할 수 있을 것이다.

그림 5는 온도 3.5℃이고, rpm이 600일 경우에 압력이 4MPa ~ 7MPa까지 각각의 압력에서 시간에 따른 소모된 메탄 가스의 양을 나타낸 것이다. 압력이 증가할수록 induction time은 감소하고, 생성속도는 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 압력이 증가함에 따라 하이드레이트의 생성이 촉진되고 빠르게 성장하는 것을 의미한다고 하겠다. 특히 압력이 6~7 MPa인 경우에는 하이드레이트의 생성속도가 매우 빨라 20 분안에 많은 가스량이 소모되었으며, 반응기 내의 압력이 4MPa에서는 소모된 메탄 가스량이 거의 없었으며, 압력이 증가함에 따

라 소모된 메탄 가스의 양도 증가하여, 7MPa에서 소모된 메탄 가스량이 최고였다. 특히 압력이 6MPa과 7MPa에서는 반응 후 약 40분을 전후하여 소모된 메탄 가스량이 약 68 cc/cc water에서 plateau region이 생성되었다. 물론 압력이 5MPa일 때에도 소모된 메탄 가스량이 약 60cc/cc water에서도 plateau region으로 사료되는 부분이 나타났으며, 특히 이 압력에서는 상당히 긴 단일 plateau영역이 나타났다. 압력이 증가하면 이러한 plateau region도 줄어들었다. 이점은 온도의 변화에 의한 실험에서 뚜렷하게 나타났다. 이러한 부분에서 나타나는 plateau region은 Sloan[14]등이 주장하는 구조체의 생성시 서로 다른 공동(cavity)으로의 성장에 의한 것이라고 보고하고 있다.

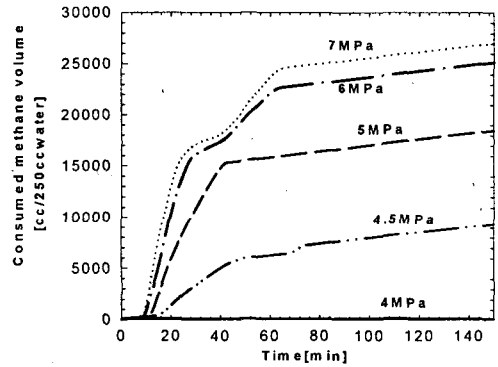


Fig. 5. The consumption of methane as a function of time at various pressures and constant temperature(3.5℃) with 600 rpm.

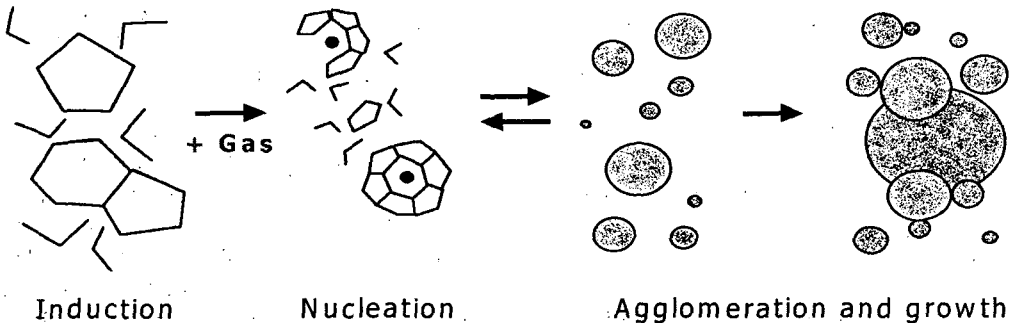


Fig. 6. Schematic model of hydrate cluster growth.(ref.10)

이러한 하이드레이트 성장에 관한 kinetics는 다음의 그림 6으로 자세히 설명할 수 있다.[10] 다시 말하면 처음에 가스 하이드레이트 생성시 물 분자에 의한 수소결합으로 공동(cavity)으로 이루어진 구조체가 형성되고 그 공동 안에 메탄 가스 분자가 포획되어 일종의 핵(nuclear)으로 생성되며 시간이 지남에 따라 점차 그 핵이 성장하여 커다란 구조체를 형성하게 된다. 물론 메탄의 경우에는 주로 구조 I (structure I, 이후 sI으로 표시)로 형성한다고 보고되고 있는데 sI은 작은 공동을 갖는 오각형 12면체(5^{12})와 큰 공동을 갖는 오각형 12면 육각형 2면체($5^{12}6^2$)로 이루어져 있으며, 처음에는 5^{12} 에 메탄가스가 포획되다가 점차 $5^{12}6^2$ 로 메탄가스가 포획된다고 한다. 그림 3의 plateau region의 이전에는 먼저 작은 공동의 5^{12} 에 메탄가스가 포획되고 이후에는 큰 공동인 $5^{12}6^2$ 에 포획되어 하이드레이트 구조를 형성된다고 하겠다. 다시 말하면 plateau region 이전에는 작은 공동의 생성 속도가 큰 공동의 생성 속도보다 크다는 것을 말하며, 그 이후에는 작은 공동의 생성속도가 큰 공동의 생성속도보다 작다는 것을 말하는 것이다. 따라서 이러한 plateau는 안정된 하이드레이트 격자를 이루는 과정에서 하이드레이트 표면에서 작은 공동과 큰공동의 생성하는 속도가 경쟁적으로 이루어짐을 알 수 있다. 또한 plateau의 원인에 대해서는 하이드레이트의 표면이 성장할 때 각 공동의 조합과 재정렬을 포함하는 메카니즘을 이해함으로써 알 수 있을 것이다. 그리고 이런 구조에 대한 연구는 앞으로 보다 정확하고 치밀하게 연구되어야 할 것으로 사료된다.

그림 7은 압력 6 MPa 이고, rpm이 600일 경우에 온도가 1 °C ~ 8 °C 까지 각각의 온도에서 시간에 따른 소모된 메탄 가스의 양을 나타낸 것이다. 온도가 8°C에서는 소모된 메탄 가스량이 거의 없었으며, 온도가 증가함에 따라 소모된 메탄 가스의 양도 증가하였으며, 3.5°C에서 소모된 메탄 가스량이 최고였다. 특히 온도가 1~4.5 °C에서는 반응 후 약 20 ~ 40 분을 전후하여 소모된 메탄 가스량이 약 68 cc CH₄ /cc water에서 plateau region이 생성되었다. 물론 온도가 6 °C일 때에도 소모된 메탄 가스량이 약 60 cc CH₄ /cc water에서도 plateau region으로 사료되는 부분이 나타났다. 온도가 감소하면 이러한 plateau region도 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 압력변

화에 의한 경우보다 더욱 뚜렷한 경향을 나타내고 있다. 이것으로 보아 하이드레이트 형성에 압력보다 온도에 의한 영향이 보다 크게 작용함을 알 수 있다.

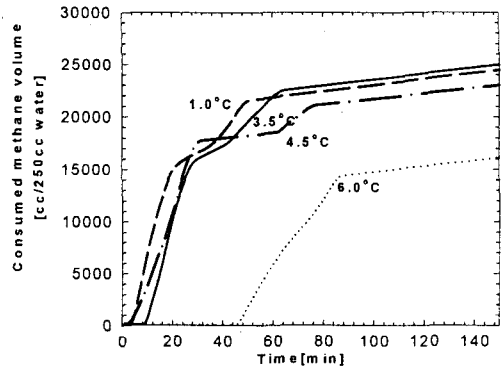


Fig. 7. The consumption of methane as a function of time at various temperatures and constant pressure (60 bar) with 600 rpm.

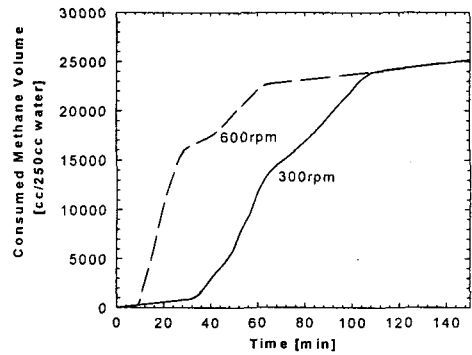


Fig. 8. The consumption of methane as a function of time at various rpm and constant temperature(3.5°C) and constant pressure(60 bar).

그림 8은 온도가 3.5 °C이고 압력이 6 MPa인 경우 rpm이 300과 600인 경우에 시간에 따른 소모된 메탄 가스 소모양을 나타낸 것이다. 최종 소모된 양은 거의 같게 나타났으나, 하이

드레이트가 생성되는데 소요되는 induction time은 rpm이 600일 경우에 빠르고, 생성속도도 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 반응 초기에 교반을 강하게 할 경우에 메탄가스는 물에 solubility가 증가하고 그렇게 됨에 따라 물과 메탄가스의 접촉기회가 증가하여 하이드레이트의 생성을 촉진하며, 반응 후기에는 하이드레이트의 형성이 거의 완료된 후이므로 함께 나타내는 것으로 판단되며, 하이드레이트 핵(nuclear)이 생성된 이후에도 이러한 교반 효과는 하이드레이트의 핵이 커다랗게 성장하는 대신 성장된 하이드레이트를 잘게 부수어 그것이 하이드레이트의 또 다른 핵으로서 성장할 수 있도록 하여 전체적으로 하이드레이트의 생성을 빠르게 하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

V. 결론

가스 하이드레이트는 자원적인 측면과 아울러 가스의 수송 및 저장 측면에서의 연구개발에 관한 노력이 많은 연구자들에 의해 진행되고 있다. 한국가스공사 연구개발원에서는 이러한 가스 하이드레이트에 대한 기초적인 연구 분야로 메탄 하이드레이트의 제조 및 연소 실험을 통해 저장 및 수송 관점에서의 하이드레이트 특성을 살펴보았다. 본 연구에서는 항온이 유지되는 메탄 하이드레이트 제조 설비에 온도, 압력 및 교반 속도 등의 여러 인자에 의한 영향을 검토하였다. 메탄 하이드레이트 제조과정에서 시간에 따른 흡수된 가스양으로부터 생성속도와 가스 저장 능력을 비교하였다. 결론적으로 가스 하이드레이트 제조 조건중 온도 및 압력에 의하여 생성 속도와 저장 능력에 많은 영향을 나타내었다. 또한 제조 과정에서 시간에 따른 하이드레이트의 생성시 일정한 시간이 지난 후에 가스의 소모가 급속히 증가하는 것으로 보아 초기에 핵의 생성에 필요한 시간이 요구되는데 이를 유도시간(Induction time)이라 한다. 그 이후로는 핵이 자체적으로 성장하면서 서로 합쳐지므로 급속도로 하이드레이트의 생성속도가 증가하며, 최종적으로 가스의 소모가 없게 되어 이를 측정함으로써 각 조건에서의 가스 저장 능력을 비교할 수 있었다.

감 사

이 논문은 정부 주도의 기술개발 프로그램에 의해 수행중인 연구과제의 일환으로 작성하였습니다.

참 고 문 헌

1. Hammerschmidt, E.G., 1934, Ind. Eng. Chem, 26, p851.
2. Makogon, Y.F., Hydrates of Hydrocarbons, Penwell Oklahoma, 1997.
3. 日本通産省 발표 2000.1.20
4. Gudmundsson, J.S., Parlaktuna, M. and Khokhor, A.A., 1994, SPE Production & Facilities, Feb., 69p.
5. Berner, 1992, D., Proceeding 2nd Int. Offshore and Polar Eng. Conf., p636.
6. <http://www.bgtech.co.uk>.
7. Jeffrey, G.A. and McMullan, R.K., 1967, Progress Inorganic Chemistry, 8, 43p
8. Lederhos, J.P., Mehta, A.P., Nyberg, G.B., Warn, K.J. and Sloan, E.D., 1992, AIChE Journal, 38, 1045p
9. Ripmeester, J.A., 1991, Spring Meeting, April 10, Houston.
10. Christiansen, R.L. and Sloan, E.D. Jr., 1994, (First) International Conference on Natural Gas Hydrates Annuals of New York Academy of Sciences, 715, p283.
11. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., 459p.
12. Jeffrey, G.A., 1984, Inclusion Compounds, Vol 1, Acad. Press(J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNichol, eds), 135p.
13. Khokhar, A.A., Gudmundsson, T.S. and Sloan, E.D., 1998, Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, No. 9, 383p.
14. Holder, G.D., and Bishnoi P.R. 2000, Gas Hydrates challenges for the future, The New York Academy of Sciences, p583, .