

메탄/천연가스 하이드레이트의 제조 및 특성 비교 분석

† 이 영 철 · 조 병 학 · 백 영 순
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
(2003년 7월 26일 접수, 2003년 9월 2일 채택)

A Comparative Analysis on characteristics and Manufacture of Methane/Natural Gas Hydrates

Young-Chul Lee · Byoung-Hak Cho and Young-Soon Baek
LNG Technology Research Center, Korea Gas Co. R & D Division,
Incheon, 406-130, Korea

(Received 26 July 2003 ; Accepted 2 September 2003)

요 약

이 연구는 단성분계(메탄)와 다성분계(천연가스) 하이드레이트의 상평형 조건을 관찰하고, 반응시간에 따른 하이드레이트 생성 거동을 관찰하여 비교 분석하였다. 단성분과 다성분계 하이드레이트의 차이점은 크게 유도지체시간과 안정 영역이다. 반응시 다성분계 하이드레이트는 가스의 성분들이 서로 다른 농도변화를 나타내었으며, 제조된 하이드레이트를 해리시켰을 때도 서로 다른 해리 속도에 의해 각 가스 성분들의 농도가 변화되었다. 압력이 6 MPa이고, 온도가 276.65 K이며, 교반속도가 600 rpm일때 다성분계 하이드레이트 제조시 메탄이외의 여러 가스 성분들에 의해 하이드레이트 핵 생성이 빠르게 진행되어 유도지체시간은 짧다. 그리고 단성분계 하이드레이트는 단일 성분으로 이루어져 있으므로 안정 영역이 0.055 mole of CH₄/mole of water에서 보다 뚜렷하게 관찰되고, 다성분계 하이드레이트는 안정 영역이 0.04 mole of CH₄/mole of water에서 관찰된다.

Abstract : As this paper is observed the phase equilibrium diagram of mono-(methane) and multi-component(natural gas) hydrates, and the hydrate growth behavior is analysed and compared by the experiments during the reaction. The difference of mono and multi-component hydrates is an induction delay time and a plateau region. And the concentration of component of gases is changed during the reaction in multi-component hydrates and the concentration of components is changed during the decomposition of hydrate according to each decomposing rates of gases. At 6 MPa, 276.65 K and 600 rpm, the induction delay time of multi-component hydrate formation is observed shorter than that of mono-component hydrate formation because the hydrate nuclei of gases except methane form faster than those of methane. And the plateau region of mono-component hydrate is observed distinctly at 0.055 mole of CH₄/mole of water and that of multi-component hydrate is observed at 0.04 mole of CH₄/mole of water.

Key words : Natural gas hydrate, growth rate, phase equilibrium, induction delay time, plateau region.

1. 서 론

가스 하이드레이트를 간단히 알아보면, 고압·저온에서 가스와 물로 이루어진 물질로서 일반적으로 가스 하이드레이트라 하고 한국말로 하이드레이트를 수화물이라 한다. 가스가 메탄의 경우에는 메탄 하이드레이트라 하며, 가스 하이드레이트는 실험실적으로 가스와 물로 합성할 수 있으며 외견상으로 얼음보다는 드라이아이스와 거의 유사하고, 온도를 올려 실온이 되면 가스는 증발하고 최후에는 물만 남게 된다. 이러한 가스 하이드레이트의 가스 함유량은 1 m^3 의 가스 하이드레이트(그때 물의 체적은 0.8 m^3) 안에 약 164 m^3 의 가스가 함유되어 있으며, 이러한 가스 양은 제조조건 및 구조에 따라 다소 차이가 있다.[1] 이러한 천연가스 하이드레이트는 많은 성분으로 이루어져 있으며, 특히 가스전에서 생산된 가스는 가스전에 따라 다른 성분과 농도로 이루어져 있다.

천연가스 하이드레이트에 대한 연구 결과들은 많은 연구자들에 의해 이루어졌으며 주로 평형 곡선에 대한 결과와 최근에는 가스의 수송 저장 관점에서의 연구결과들을 주로 발표하고 있다. 그러나 천연가스는 많은 성분으로 이루어져 있으므로 여러 성분들의 상평형 곡선에 영향을 미칠 것으로 사료되나 거시적으로는 한 가지 평형곡선으로 나타나고 있다. 천연가와 같은 다성분 가스들의 하이드레이트에 대한 최초의 연구로는 Hammerschmidt에 의한 연구들을 수 있다.[2] 물론 Wilcox 등도 천연가스의 수송라인에서의 가스 하이드레이트 형성에 대한 연구 결과로 천연가스 하이드레이트의 형성은 온도, 압력, 및 가스의 조성들에 의해 주로 영향을 받는다고 보고하였다.[3] 천연가스 하이드레이트에 대한 연구는 초기에 많은 연구가 이루어지다가 1960년대부터는 메탄가와 같은 단일성분의 가스에 대한 연구가 이루어졌으나 자연적으로 지구상에 존재하는 천연가스 하이드레이트에 대한 보고가 1965년 러시아의 과학자 Makogon에 의해서 처음으로 설명되었다.[4] 천연가스 하이드레이트는 지구상에 가장 많은 형태로 존재하는 자원으로서 물과 여러 가스 성분들로 이루어진 준안정 상태(metastable state)이다. 그후 Holder 등은 메탄, 에탄, 프로판과 물로 이루어진 계에서 서로 다른 온도, 압력 및 가스조성에 의해 서로 다른 구조(SI 및 SII)의 하이드레이트가 생성된

다고 보고하였다.[5, 6] 또한 여러 성분들의 생성속도 차이에 의한 연구 결과로서 Lippmann 등이 발표한 바에 의하면 다성분 가스 수송 계에서 가스 하이드레이트의 핵 생성과 성장에 대한 반응 속도론을 연구하였다.[7] 그의 많은 연구자들이 하이드레이트를 활용하여 가스의 수송 및 저장에 대한 연구결과들을 발표하였다. Lippmann등은 가스, 원유, 및 해수가 존재하는 다성분계 오일 성분의 수송에 있어서 수송 조건에 따라서 하이드레이트의 핵 생성과 성장 속도의 차이가 있다고 보고하였다. 그리고 하이드레이트 생성 속도와 핵 생성시 유도 지체시간은 가스 조성과 흐름 속도에 의해서 결정된다고 보고하였다. Yakushev는 하이드레이트 제조에 있어서 보다 치밀하고 기공이 적은 하이드레이트가 수송 및 저장에 있어서 효과적이므로 이와 같은 하이드레이트를 제조하여야 한다고 주장하였다.[8] 그 외 천연가스 하이드레이트를 이용한 수송·저장에 대한 엔지니어링 측면에서의 접근이 Gudmundsson 등[9, 10]은 기존의 LNG 시스템에 의한 액화 공장, 운반, 재가스화 공장 등을 가스 하이드레이트로 변환하여 이용할 경우를 비용으로 환산하면 LNG 대비 액화공장 (35% 절감), 운반선 (6% 절감), 재가스화 공장 (21% 절감) 등 모든 부분에서 LNG 시스템 보다 비용이 절감되어 총 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다. 또한 Berner[11]는 하이드레이트의 해상 천연가스 수송을 검토하여, 혼합가스 특히 이소부탄을 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 수단으로써 실용 가능성이 높다고 보고하였다. 또한 영국의 BG plc.에서는 파일롯 플랜트에서 하이드레이트 제조 방법 및 수송 방법에 대한 연구결과를 발표하였다.[12] 그리고 최근 일본에서는 미쓰비시 중공업과 미쓰이 중공업을 위주로 하이드레이트에 의한 가스 수송·저장 방법에 대한 연구결과를 발표하고 있다.[13, 14] 천연가스 하이드레이트에 대한 연구는 가스를 수송하거나 저장하기 위하여 다성분계이므로 농도의 변화와 이에 따른 영향 등보다 많은 기초자료를 요구하고 있다. 그러나 천연가스 하이드레이트의 제조 전후에 가스 성분들의 농도 변화와 이에 따른 영향에 대한 구

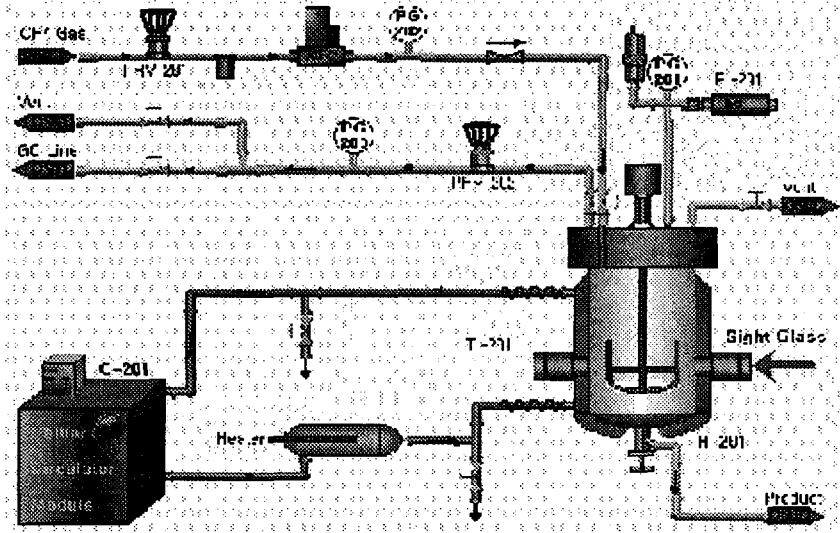


Fig. 1 The schematic diagram of hydrate formation apparatus.

체적인 연구결과들이 아직까지 많지 않다. 또한 천연가스 하이드레이트에 대한 연구 결과들은 서로 농도가 다를 경우에는 서로 다른 결과를 나타내므로 실제적으로 활용하기 위해서는 보다 정확한 실험 결과가 필요하고, 다성분계인 천연가스 하이드레이트와 단성분계인 메탄 하이드레이트에 대한 비교 분석 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이전에 발표한 단성분계(메탄) 및 다성분계(천연가스) 하이드레이트를 제조한 연구결과를 토대로 비교 분석하여 다성분계인 천연가스 하이드레이트와 단성분계인 메탄 하이드레이트의 상평형 곡선을 측정하여 제조 조건을 각각 설정하였다. 특히 다성분계인 천연가스 하이드레이트 제조를 통하여 각 가스 성분들의 농도 변화를 실시간으로 측정하고 이에 대한 영향들에 대하여 살펴보았다. 또한 천연가스 하이드레이트 제조 후의 하이드레이트를 해리할 경우 각 가스 성분들의 농도 변화에 대해서도 관찰하였다. 이러한 결과로부터 천연가스 하이드레이트 실험 결과와 메탄 하이드레이트 실험 결과를 여러 제조 조건중 교반 속도에 따라서 비교 분석 하였다.

II. 실험

가스 하이드레이트를 제조하기 위해서 고압을 견딜 수가 있는 고압반응기에서 실험을 실

시하였으며, 전 장치 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 이러한 실험은 가스탱크로부터 압력조정기를 거쳐 일정한 압력으로 공급되며, 가스정량을 위해 질량측정기(MFM, Mass flow meter, Bronkhorst)을 설치하였다.[15] 이 질량측정기는 5초마다 양을 측정하여 저장하며, 이것을 통과한 가스는 역류를 방지하기 위해 질량측정기 후단에 설치되어 있는 체크밸브를 통과한다. 이 가스라인의 압력을 측정하기 위해 압력계가 설치되었고, 반응기로 들어가기 전에는 가스의 온도를 적정온도로 유지하기 위해 냉각조를 통과하도록 하였다. 냉각조를 통과한 가스는 반응기로 유입되어 하이드레이트 제조에 사용된다. 반응기는 냉각조에서 순환하는 냉매체에 의해 온도를 조절하도록 자켓 타입의 교반 반응기이다. 이 반응기는 고압용으로 제작되었으며, 내용량은 500mL이고, 재질은 스테인레스 스틸로 제작되었다. 내부를 관찰할 수 있도록 관전유리를 양쪽에 설치하였다. 하이드레이트의 생성을 촉진하기 위해 교반기는 앵커 형태로 제작하였으며, 교반속도를 변경하기 위해 조절이 가능한 모터를 설치하였다. 또한 내부 온도를 측정하기 위해 온도 전송기를 설치하였으며, 압력을 측정하기 위해서 압력 전송기를 설치하였다. 반응기 내부의 압력, 기체나 액체 및 하이드레이트 상의 온도, 교반기의 교반속도(rpm), 질량측정기를 통한 가스의 유입량

등이 컴퓨터로 제어되고 저장되도록 하였다.

실험 방법은 증류수를 250 cc를 넣은 후에 고압에서 반응을 시키기 위해 반응기 연결부분을 견고하게 고정을 시킨다. 그리고 온도를 원하는 곳까지 조절하고, 반응기내의 공기를 제거하기 위하여 진공 펌프를 사용하여 반응기 내부를 진공상태로 한 후 가스를 공급한다. 가스를 공급할 때 2~3번을 외부로 벤트를 시켜 반응기내의 모든 가스를 완전히 제거시킨 후에 반응을 시작한다. 처음은 저압(약1~2기압)에서 온도가 일정하게 274.65 K으로 유지되면 가스를 공급하여 6 MPa로 올린 후 교반기를 일정한 교반 속도인 600 rpm에서 반응을 시작한다. 물론 Fig. 4와 같이 온도, 압력, rpm 등을 변화시키면서 가스 하이드레이트를 제조한다. 반응중에는 시간에 따른 압력, 온도 및 소모되는 가스량 등을 매 5 초마다 측정한다. 그리고 이러한 성분의 변화는 실시간으로 가스 소모량이 완전히 상승하는 시점인 약 150 분까지 측정하였다. 물론 이후에도 미량이지만 계속적으로 가스량이 소모되는 것으로 측정되었지만 총량에 미치는 영향이 적어 이 시점까지 실험을 실시하였다.

가스 하이드레이트에 대한 상평형에 대한 자료는 사용한 가스의 성분과 농도의 차이가 있으므로 직접 측정하던지 아니면 여러 실험 결과에 의한 실험식으로 만들어진 프로그램을 활용하던지 하여 참조하여야 한다. 이 논문에서는 직접 상평형 결과를 측정하여 사용하였고, Sloan이 만든 프로그램을 활용하여 상평형 곡선을 도식하여 비교하였다.

이때 사용한 메탄가스(99.9%)는 구입하였고, 천연가스는 한국가스공사가 국외에서 수입되어 온 액화천연가스(LNG ; Liquefied natural gas)로서 이 가스의 성분을 가스 크로마토그래프(GC ; Gas Chromatograph)로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 천연가스 하이드레이트 제조 실험은 메탄을 포함한 다성분들에 의한 하이드레이트 형성에 대한 것이므로 반응 중에 가스 성분의 변화가 예상되어 일정한 간격으로 천연가스 성분의 변화를 측정하기 위해 가스 크로마토그래프를 직접 연결하여 반응 중 각 가스 성분들의 변화를 실시간으로 측정하여 관찰하였다. 일반적으로 천연가스의 성분들은 메탄이 주성분이나 이외에도 에탄, 프로판, 노말부탄, 이소부탄 및 이소펜탄 등의 탄화수소와 소량의 질소도 존재하며 이러한 가스 성분들이 하이드레이트를 생성하면서 서로 영향을 주어

단성분만으로 이루어진 메탄 하이드레이트 제조 실험과 다른 양상을 나타내고 있다. 제조 조건으로 온도, 압력 및 교반기의 교반속도 등의 변화는 단성분 및 다성분계 실험에서 공히 서로 유사한 조건에서 실험을 실시하였다.

Table 1. Feed conditions of natural gas hydrates.

Phase	Material	Mole %
Liquid	Water (250cc)	100.00
	Methane	89.16
Gas	Ethane	7.03
	Propane	2.66
	i-Butane	0.56
	n-Butane	0.57
	Pentane	0.02

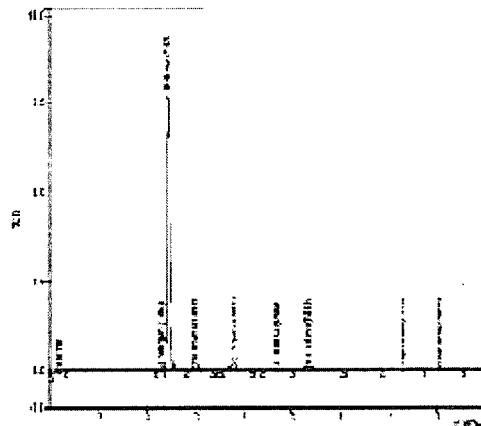


Fig. 2 GC chromatogram of gas in gas phase at 276.65 K, 6MPa and about 10 minutes after hydrate nuclei formation.

III. 결과 및 토론

3.1. 단성분 및 다성분계 하이드레이트의 상평형 실험

Fig. 2는 천연가스 하이드레이트의 제조 실험 중 각 성분의 변화를 측정하기 위해 실시간으로 측정하는 가스 크로마토그래프 측정 결과를 나타낸 것이다. 이 실험 결과 사용한 천연가

스의 각 가스성분들의 농도는 메탄가스가 89%가 넘게 관찰되었으며, 에탄은 7.03%, 프로판은 2.66%, 이소부탄의 경우 0.56%, 노말부탄의 경우 0.57% 그리고 펜탄은 0.02%가 함유되어 있다. 이렇게 가스 크로마토그래프 실험 결과로부터 각 성분들의 함량을 정량적으로 관찰하였다. 초기에 투입된 천연가스의 성분에 따른 하이드레이트 생성 후의 성분들의 농도변화와 최종적으로 생성된 천연가스 하이드레이트의 분해 후에 해리된 가스의 농도를 비교 분석하였다.

Fig. 3은 메탄을 포함한 에탄, 프로판, 부탄 및 펜탄 등 가스들의 상평형곡선을 나타낸 것이다. 이 실험 결과는 기존의 많은 연구자들이 직접 실시한 결과와 일부분은 본 실험을 위해 실시한 메탄 가스의 상평형에 대한 실험값을 나타낸 것이다. 기존의 실험값은 우리가 실험한 온도 압력 영역과 유사한 범위에 있는 자료만을 선택적으로 사용하였으며 메탄 가스의 경우 거의 같은 실험값을 나타내고 있다. 그리고 단성분계(메탄) 하이드레이트 제조시 실시한 실험영역은 점(■)로 표시하였으며, 모든 실험조건이 하이드레이트가 생성되는 영역임을 알 수 있다.

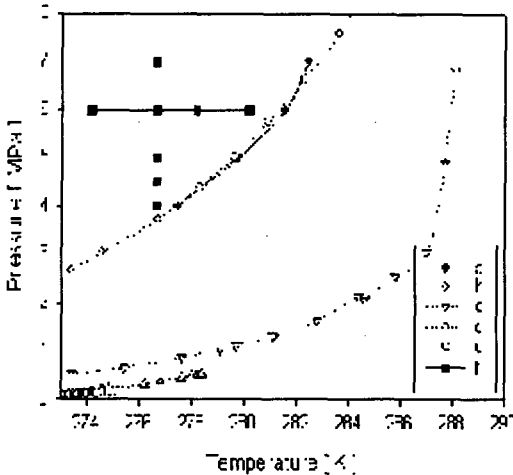


Fig. 3 Phase equilibria data of gases ;
 a) Our experiments(methane)
 b) Adisasmito(1991, methane)
 c) Roverts(1940, ethane)
 d) Kubota(1972, propane)
 e) Rouher(1969, n-butane)
 f) Our experimental conditions[15].

Fig. 4는 이 논문에서 사용한 천연가스의 상평형 곡선과 본 실험에서 실시한 온도 압력 조건에 대한 범위를 도식한 것이다. 천연가스는 많은 가스 성분들이 존재하므로 여러 가스 성분과 그 성분들의 농도가 다르면 천연가스의 상평형 곡선은 다르게 나타난다. 메탄 가스의 농도가 높으면 왼쪽으로 이동되고 에탄, 프로판 및 펜탄 등의 고분자량 성분들의 농도가 높으면 오른쪽으로 이동된다. 이 Fig.에서 도식된 곡선은 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 이용하여 엔탈피와 엔트로피의 변화를 계산한 Sloan에 의해 만든 소프트웨어(CSMHYD Hydrate program)에 의해 도식된 것이다.[16] 도식한 점(●)들은 사용한 천연가스의 하이드레이트 상평형 실험에서 측정된 결과로서 Sloan이 계산한 결과와 높은 압력에서 다소 차이가 있는 것 이외에는 거의 일치하고 있다. 또한 단성분계(메탄) 하이드레이트 제조시와 같이 다성분계(천연가스) 하이드레이트 제조시에도 실험영역은 점(■)로 표시하였으며, 모든 실험조건이 하이드레이트가 생성되는 영역에서 이루어졌다.

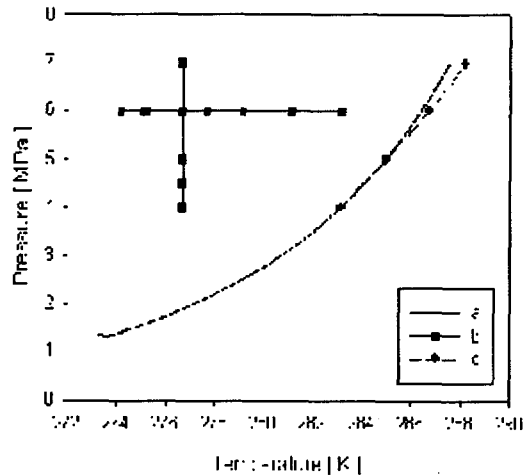


Fig. 4 Our experimental conditions and phase equilibrium diagrams of natural gas ;
 a) Sloan' equation(natural gas)
 b) Our experimental conditions
 c) Our experiments(natural gas).

3.2. 단성분계 및 다성분계 하이드레이트의 결과 비교 분석

천연가스 하이드레이트는 메탄 하이드레이트와 비교하여 외형상으로는 거의 차이가 없지만 제조 조건에 따른 가스 저장량 변화와 생성 속도 측면에서 많은 차이를 나타내고 있다. 천연가스 하이드레이트는 메탄 하이드레이트보다 낮은 압력과 높은 온도에서 하이드레이트가 형성되며, 천연가스 하이드레이트의 제조 조건이 메탄 하이드레이트의 제조 조건보다 훨씬 생성이 유리한 조건이기 때문에 하이드레이트 핵 생성에 필요한 유도지체시간(induction delay time)도 거의 관찰되지 않았으며 교반을 시작하면 바로 하이드레이트 핵이 생성되고 지속적으로 성장하였다. 천연가스 하이드레이트 제조 반응도 발열반응으로서 핵 생성 및 성장이 이루어지면서 많은 열이 발생하며 천연가스 하이드레이트 제조시에도 반응기 내의 온도가 급격히 올라가는 것이 관찰되었다.

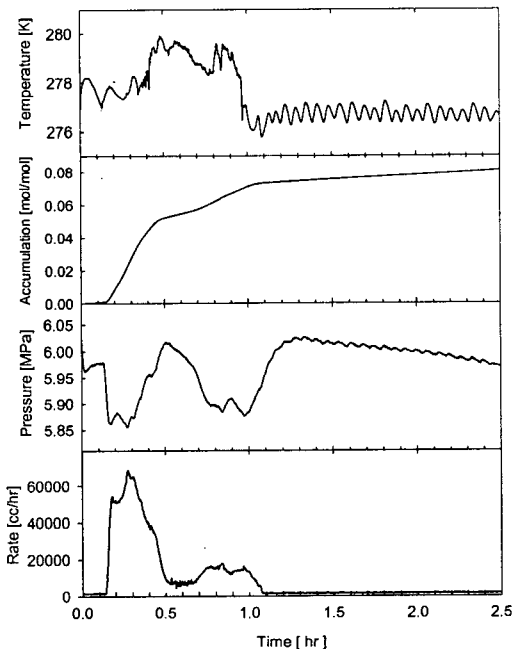


Fig. 5 Comparing parameters by monitoring sequential progress as a time function of methane hydrate at 6 MPa, 276.65 K and 600 rpm.(parameters; a)Temperature, b) Accumulation, c) Pressure, d)Rate)

Fig. 5는 온도가 276.65 K이고, 압력이 6 MPa이며, rpm이 600일 경우에 시간에 따른 각 측정값의 변화량을 나타낸 것이다. Fig. 5 a)는 시간에 따라 메탄 하이드레이트상의 온도 변화를 나타낸 것으로 초기에는 하이드레이트가 생성되면서 온도가 증가한다. 이는 하이드레이트 생성 과정이 발열 반응이고 해리 과정은 흡열 과정이므로, 하이드레이트가 생성될 경우에는 많은 열을 발생하여 반응기의 온도가 증가하게 되기 때문이다. 그러나 이러한 반응이 급속하게 진행되어 항온으로 유지하기 위한 순환 장치는 있으나 일정한 온도로 유지하기에는 다소 어려움이 있었다. Fig. 5 b)는 소모된 메탄 가스량을 시간에 따른 변화량을 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 5 c)는 시간에 따른 반응기내의 압력변화를 나타낸 것이다. 이것은 Fig. 5 b)에서와 같이 반응이 급속하게 진행될 경우에 하이드레이트 내에 가스가 포집됨에 따라 급격히 압력이 감소하게 되는데 하이드레이트의 생성속도에 따라 반응기내의 압력이 흔들리고 반응 압력과 차압만큼 자동적으로 공급되는 가스에 의해 일정하게 유지하도록 하였다. 그러나 하이드레이트 생성 초기에는 이러한 반응 압력으로 일정하게 유지하기가 매우 어려웠다. Fig. 5 d)는 Fig. 5 b)에서 나타난 결과를 하이드레이트의 생성 속도로 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 하이드레이트를 생성하는 과정이 초기 1시간 내에 모든 반응이 종결되는 것을 알 수가 있다. 또한 초기 30분내에 소비 가스량의 2/3가 소모되는 것이 관찰되었으며, 이후에는 소량의 가스가 소모되었다. 결론적으로 말하면, 하이드레이트 제조 반응은 급격한 발열반응이고 반응 후 1시간 내외에 거의 모든 반응이 종결되는 반응이다. 또한 서로 다른 조건들에서도 Fig. 5와 같은 결과를 가지고 유도지체시간, 생성속도 및 가스 저장 능력을 분석하였다.

메탄과 천연가스 하이드레이트 제조시 큰 차이점은 메탄은 단일 성분이므로 제조 전후를 비교하였을 때도 농도의 변화가 없으나, 천연가스의 경우에는 다성분계로 이루어졌으므로 하이드레이트를 제조한 후 해리된 가스의 농도가 초기 농도와 차이를 보이며 제조 조건에 따라서도 이러한 농도 차이가 생긴다는 점이다. 따라서 다성분인 천연가스를 사용한 하이드레이트 제조시에는 해리된 최종 가스 농도가 초기 농도와 다른 농도를 나타낼 수 있다는 점에

서 주의를 하여야 한다. 다음은 이러한 현상을 실험적으로 관찰한 결과를 도식적으로 나타낸 것이다.

Fig. 6은 압력이 4 MPa이고, 온도가 276.65 K일 때 천연가스 하이드레이트의 생성반응 중에 반응기 내의 미 반응 천연가스 성분의 농도를 나타낸 것이다. 초기 농도 대비 반응 시간에 따라 각 가스의 성분별로 서로 다른 농도의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3에 도식되었듯이 하이드로카본류 가스들이 하이드레이트화 될 경우에 가장 분자량이 작은 메탄의 경우가 가장 낮은 온도와 가장 높은 압력에서 하이드레이트화 반응이 일어난다. 하이드레이트 제조시 메탄가스의 경우 반응 초기보다 반응시간에 따라 반응기내에서 메탄가스의 농도가 증가하다가 30분 후부터는 감소하며, 그 외의 가스 성분들은 초기 농도보다 반응시간에 따라 감소하다가 30분후부터는 증가하는 것을 관찰하였다. 따라서 이와 같은 결과는 초기에는 상대적으로 메탄가스가 하이드레이트가 적게 생성되지만, 일정한 반응시간(약 30분) 이후에는 메탄가스의 하이드레이트 생성도 증가하여 메탄가스의 농도가 점차 감소하였다. 이러한 현상은 메탄과 그 외의 가스성분들의 하이드레이트 평형조건의 차이에 의한 것이다. Fig. 3에서와 같이 메탄가스의 경우 이외의 가스들보다 높은 압력과 낮은 온도에서 하이드레이트가 생성되나 일단 하이드레이트 핵이 생성되면 계속적으로 보다 쉽게 하이드레이트를 생성한다는 것을 이 결과로 알 수가 있다. 그러나 최종적인 하이드레이트 생성 결과는 초기 메탄 농도보다 높은 것으로 관찰되는데, 계속 메탄가스 농도가 감소하는 것으로 보아 더 오랜 시간 동안 반응을 하면 메탄가스의 농도는 초기와 같이 될 것으로 판단된다. Gudmundsson 등[9, 10]이 제시한 하이드레이트를 활용한 가스전에서의 가스의 수송·저장에 있어서 하이드레이트를 활용할 경우 별도의 방법이 제시되어야 가스전의 초기농도로 계속 하이드레이트를 제조할 수 있을 것이다. 따라서 일정한 시간동안 반응을 하여야 하는 제조 공정이란 메탄가스 농도는 항상 누적될 수밖에 없을 것이며, 이러한 결과는 향후 천연가스 하이드레이트 제조에 대한 공정 개발시 반드시 극복하여야 할 문제라고 사료된다.

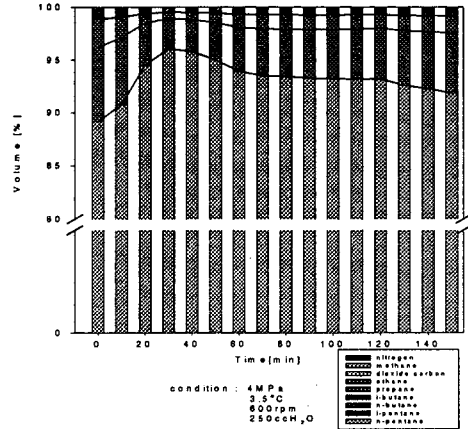


Fig. 6 Gas volume fraction of natural gas in gas phase during hydrate formation.

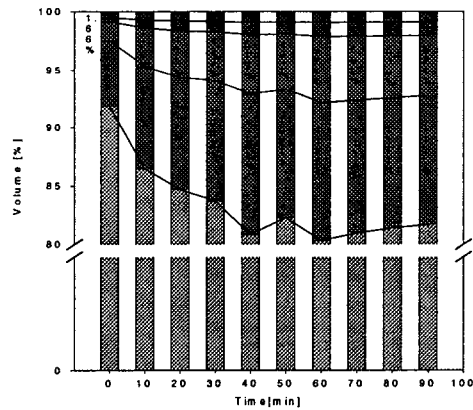


Fig. 7 Gas volume fraction of natural gas during hydrate decomposition.

Fig. 7은 생성된 천연가스 하이드레이트의 분해 과정에서 가스 성분들의 변화를 시간에 따라 측정된 것이다. 자연적으로 온도를 올리면서 해리를 하면 많은 시간이 소요되므로 주위의 열매체 온도를 올려가면서 강제적으로 해리를 하도록 승온을 하였다. 이때 열매체에 의한 승온속도는 하이드레이트의 해리에 의해 불규칙하게 승온이 이루어졌다. 해리 시간에 따른 변화에서 해리 초기에는 메탄가스가 우선적

메탄/천연가스 하이드레이트의 제조 및 특성 비교 분석

으로 빨리 해리를 하였으나, 약 10분 후에는 메탄 이외의 가스들이 보다 빨리 해리하였으며, 약 60 분 후부터는 다시 메탄가스의 농도가 증가하는 것을 관찰하였다. 최종 결과로 보아 생성된 천연가스 하이드레이트는 메탄이 사용된 천연가스의 초기 농도보다 적은 것으로 나타났으며 이러한 결과는 물론 Fig. 5의 결과에서 이미 예측한 결과와 유사하다고 하겠다. 그리고 에탄 가스 등의 농도는 증가하다가 감소하는 것으로 관찰되었다. 이것은 하이드레이트의 생성이 보다 용이한 가스들이 하이드레이트화하고 메탄가스는 상대적으로 적은 양만 하이드레이트화한 것으로 향후 하이드레이트전 내에서 가스를 생산시 계속적으로 하이드레이트 전 내에서 농도 변화가 예상된다. 따라서 이러한 농도 변화는 하이드레이트의 제조 조건의 변화를 야기할 것이며 주기적인 제조조건 변화를 실시하여야 할 것이다.

정한 결과 각각 메탄 성분은 89.16%에서 81.92%로 줄어들었으며, 에탄은 7.03%에서 11.48%로 증가하였다. 그 외에 프로판이나 이소부탄, 노말부탄 등도 농도가 증가하였다. 반면에 이소펜탄은 0.02%에서 0.01%로 다소 줄어들었다. 이 결과는 실제적으로 사용된 천연가스가 하이드레이트의 제조 전후에 조성 변화가 있는 것을 나타낸 것이다. 즉 하이드레이트 평형 조건의 차이로 인해 각 성분들은 하이드레이트 반응 시에 서로 다른 하이드레이트 생성 속도를 나타냄으로 인해 메탄가스는 반응기 내에 계속적으로 누적되어 초기값과는 다른 농도를 나타내는 것으로 관찰되었다. 물론 다른 성분들도 하이드레이트 반응에 따라 반응 초기와는 다른 농도로 생성되고 해리가 일어날 것이다. 따라서 향후 천연가스의 하이드레이트화는 이 실험 결과를 통해서 실제적으로 반응에 참여하는 가스들의 성분 변화에 대하여 참고가

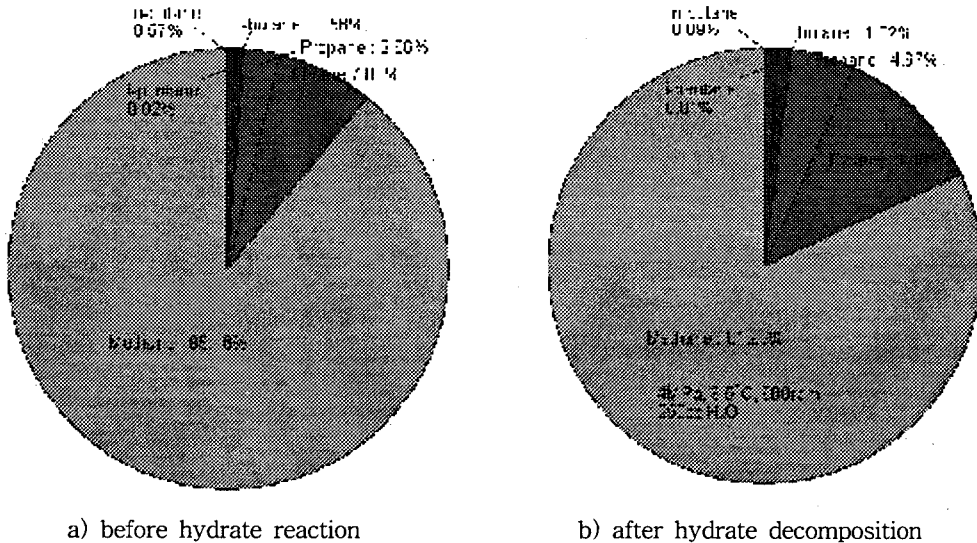


Fig. 8 Natural gas composition.

Fig. 8은 반응 전의 천연가스 전과 제조된 하이드레이트의 해리 후 농도를 도식적으로 나타낸 것으로, a)는 하이드레이트 반응 시작전의 천연가스의 성분을 나타낸 것이며, b)는 하이드레이트 반응이 종료하여 생성된 하이드레이트를 해리한 후의 가스성분을 나타낸 것이다. 초기에 사용한 가스 농도 대비 하이드레이트를 제조 한후 해리된 가스농도에 대하여 측

가능할 것이다.

Fig. 9는 메탄 및 천연가스 하이드레이트를 같은 조건인 온도 276.65 K과 압력 6 MPa이고 교반 속도가 600 rpm으로 일정하게 제조할 경우 변화된 가스저장량 추이를 나타낸 것이다. 메탄 하이드레이트는 단일 성분으로 이루어졌으므로 반응시간에 따라 뚜렷한 경향을 나타냈으며, 천연가스의 경우에는 반응시간에 따

라 완만한 변화 곡선을 나타내었다. 단성분계인 메탄 하이드레이트는 같은 압력 조건에서 다성분계인 천연가스 하이드레이트보다 반응이 시작된 후 일정한 시간이 경과한 후에야 메탄 가스의 소모량이 증가하였는데 이는 다성분계인 천연가스에 메탄보다 하이드레이트 생성이 용이한 다른 가스 성분에 의해서 나타난 차이라 하겠다. 이때 경과된 시간을 유도지체시간이라 하고, 이러한 유도지체시간은 하이드레이트 핵의 생성에 필요한 시간으로서 물분자와 가스와 접촉하여 물분자들이 수소 결합에 의해 공동을 형성하고 그 속에 가스 분자가 포획되는데 요구되는 시간이다. 이러한 유도지체시간 이후에 핵이 생성되면 하이드레이트는 급격히 성장하게 되고, 그 유도지체시간 후에야 소모되는 메탄 가스량이 급격하게 증가하게 된다. 따라서 이러한 유도지체시간은 하이드레이트의 제조 조건에 민감하게 되는데 이 유도지체시간을 최소화하는 것도 제조조건 확립에 의미가 있을 것이나 급격히 하이드레이트가 형성되면 충분한 가스량이 들어가질 못하여 역효과도 예상된다. 또한 단성분계인 메탄 하이드레이트의 경우 약 0.055 mole of CH₄/mole of water에서 안정 영역(plateau region)이 생성되었다. 특히 이 압력에서는 상당히 긴 단일 안정 영역이 나타났다. 그러나 다성분계인 천연가스 하이드레이트의 경우에는 유도지체시간이 관찰되지 않았으며, 약 0.04 mol. of natural gas/mol. of water에서 안정 영역으로 보이는 현상이 관찰되었으나, 그 정도는 메탄 하이드레이트 제조시와 비교하여 매우 완만하였다. 이 결과는 천연가스와 같이 여러 성분으로 이루어진 다성분계일 경우에는 서로 중첩이 일어나고 실질적으로는 구조변이가 일어나서 안정 영역이 존재하여야 함에도 거시적으로는 관찰이 불가능하다는 것을 나타낸 것이다. 이러한 실험에서 나타나는 안정 영역은 Sloan[16]등이 주장하였듯이 구조체의 생성에서 서로 다른 구조체로 성장하는 것이라고 보고하고 있다. 이러한 하이드레이트 성장에 관한 반응 속도론은 초기에는 응집입자(agglomerate)에 의한 성장이라고 보고하였으나 최근에 Sloan에 의해 분자 구조학 측면에서 자세히 설명하고 있다[17]. 다시 말하면 가스 하이드레이트 생성 반응 초기에는 물분자에 의한 수소결합으로 인해 공동(cavity)으로 이루어진 구조체가 형성되고 그 공동 안에 메탄가스 분자가 포획되어 일종의 핵이 생성되며

반응시간에 따라 점차 그 핵이 성장하여 커다란 구조체를 형성하게 된다. 물론 메탄의 경우에는 주로 구조 I (structure I, sI)로 형성된다고 보고하고 있다. 이러한 sI은 작은 공동을 갖는 오각형 12면체(5¹²)와 큰 공동을 갖는 오각형 12면 육각형 2면체(5¹²6²)로 이루어져 있으며, 처음에는 작은 공동인 5¹²에 메탄가스가 포획되다가 점차 큰 공동인 5¹²6²로 메탄가스가 포획된다고 한다. 따라서 안정 영역의 이전에는 먼저 작은 공동에 메탄가스가 포획되고 그 이후에는 큰 공동에 포획되어 메탄 하이드레이트의 구조sI을 형성된다고 설명된다. 다시 말하면 안정 영역 이전에는 작은 공동의 생성속도가 큰 공동의 생성 속도보다 크다는 것을 말하며, 그 이후에는 작은 공동의 생성속도가 큰 공동의 생성속도보다 작다는 것을 말하는 것이다. 따라서 이러한 안정 영역에서는 보다 안정된 하이드레이트 격자를 이루는 과정으로 하이드레이트 표면의 작은 공동 및 큰 공동으로 생성하는 속도가 각각 경쟁적으로 이루어짐을 알 수 있다. 또한 안정 영역의 원인을 파악하는 것은 하이드레이트의 표면이 성장할 때 각 공동의 조합과 재정렬을 포함하는 메커니즘을 파악할 수 있도록 한다. 그러나 아직까지 정확한 실험 결과로서 이를 설명하지 못하고 있다.

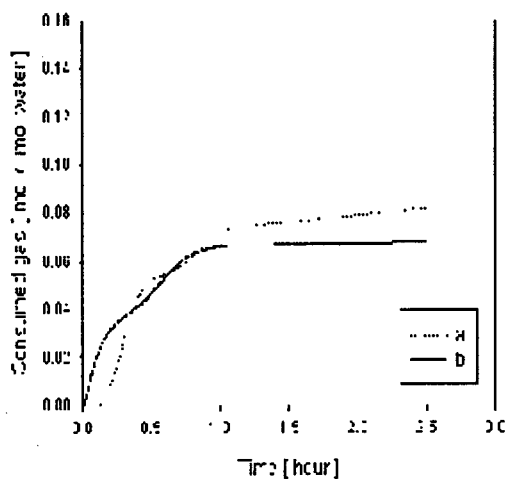


Fig. 9 Effect of time and gases (Used Gases ; a) Methane, b) Natural Gas) at 276.65 K, 6 MPa and 600 rpm on natural gas hydrate formation.

단성분 및 다성분계 하이드레이트의 경우 제조조건 중 온도와 압력보다도 교반속도에 따라 많은 차이가 관찰되었다. Fig. 10은 메탄 하이드레이트의 제조시에 온도가 276.65 K이고 압력이 6 MPa로 일정할 경우, 교반속도가 300 rpm과 600 rpm인 경우에 시간에 따른 소모된 메탄 가스량을 나타낸 것이다. 최종적으로 메탄 가스량은 거의 같게 나타났으나, 교반속도가 600 rpm일 경우 하이드레이트가 생성되는 데 소요되는 유도지체시간은 빠르고, 생성속도도 높은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 반응 초기에 교반을 강하게 하면 메탄가스는 물에 잘 녹아 들어가 용해도가 증가하고 그렇게 됨에 따라 물과 메탄가스의 접촉기회가 증가하여 하이드레이트의 생성을 촉진하여 유도지체 시간이 짧아진 것으로 판단되나, 이 점은 하이드레이트 입자의 성장에 대한 결과를 요구함으로써 향후 입자 크기 분석기(particle size analyzer) 등과 같은 장치의 보완을 통해 이 부분은 확인되어야 할 것이다.

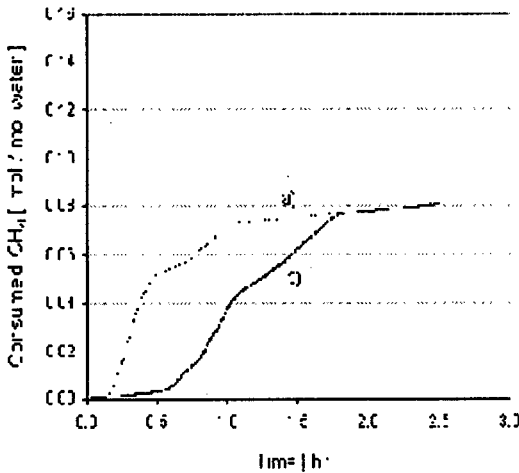


Fig. 10 Effect of time and stirring rates (stirring rates; a) 600 rpm b) 300 rpm) at 6 MPa and 276.65 K on methane hydrate formation.

Fig. 11은 천연가스 하이드레이트 제조시에 온도 276.65 K이고 압력 6 MPa일 때 반응기 내 교반기의 속도인 rpm이 변화할 경우에 반응시간에 따른 하이드레이트 생성 속도 및 천연가스 저장량을 관찰한 것이다. 이러한 교반

속도에 의한 영향은 이미 메탄 하이드레이트 제조 실험에서 언급한 대로 반응 초기에 교반을 강하게 하면 가스가 물에 잘 녹아 들어가 용해도가 증가하고 그렇게 됨에 따라 물과 가스의 접촉기회가 증가하여 하이드레이트의 생성을 촉진하여 초기에 생성속도가 시간에 따라 급속히 증가되는 것으로 판단된다. 그러므로 메탄가스에서의 교반 속도 영향과 비교하여 교반속도가 증가하면 초기 생성속도가 증가된다는 점에서는 거의 같은 결과이다. 초기의 하이드레이트 생성 속도는 교반기의 교반속도가 높을 경우에 높지만 반응이 진행되면서 거의 유사함을 관찰하였다. 천연가스 하이드레이트에서의 교반 속도에 의한 유도지체시간에 의한 영향은 거의 없는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 교반 속도가 높으면 생성 속도가 증가하는 현상에 대해 Vysniauskas와 Bishnoi[18]는 교반속도가 빨라지면 물과 가스와의 접촉면적이 증가하여 더 빠른 물질전달이 일어나고, 하이드레이트 핵의 생성에 필요한 과포화도에 도달한 시간이 짧아진 것으로 해석하기도 하였다.

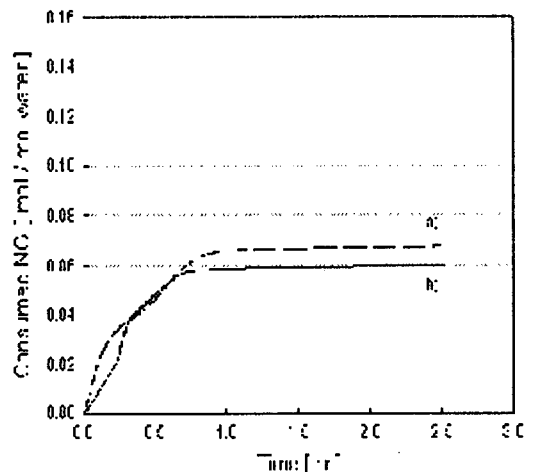


Fig. 11 Effect of time and stirring rates (stirring rates; a) 600 rpm b) 300 rpm) at 6 MPa and 276.65 K on natural gas hydrate formation.

이는 물과 가스와의 접촉을 원활하게 하여 하이드레이트가 쉽고 빠르게 생성된다는 점에서 같다고 하겠다. 또한 천연가스 하이드레이트 제조시 교반기의 속도가 높을 경우에 보다 많

은 가스 저장량을 갖는 것으로 관찰되었다. 그러한 결과의 원인으로는 교반기의 속도가 빠를 경우에는 하이드레이트의 응집입자를 보다 더 잘 분쇄시켜 각각의 응집입자에서 다시 하이드레이트가 성장할 수 있도록 하기 때문에 더 많은 가스가 저장된 것으로 판단된다. 따라서 메탄 하이드레이트와 달리 천연가스 하이드레이트 제조 시에는 실험 조건 중 교반속도에 대한 변화는 온도와 압력 등과 같은 제조 조건들의 변화와 같이 가스의 수송 및 저장 능력을 향상시키는 방법으로 활용될 수 있을 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 항온이 유지되는 하이드레이트 제조 설비에서 온도, 압력 및 교반 속도 등의 여러 제조조건에 의해 다성분계(천연가스) 및 단성분계(메탄) 하이드레이트의 특성을 관찰하여 서로 다른 차이점을 비교분석하였다. 천연가스 하이드레이트는 다성분계이므로 메탄 이외의 다른 가스들이 존재하고, 그러한 가스들은 제조조건에서 하이드레이트 핵이 쉽게 생성되고 이러한 하이드레이트 핵들이 급속도로 하이드레이트 생성을 촉진함으로써 유도지체시간이 거의 관찰되지 않는데 비해 단성분계인 메탄 하이드레이트의 경우 시간에 따른 하이드레이트의 생성시 메탄 가스는 에탄 프로탄 등과 같은 가스 분자들 보다 실험한 온도 압력 조건에서 쉽게 하이드레이트 핵 생성이 이루어지지 않기 때문에 일정한 시간이 지난 후에 가스의 소모가 급속히 증가하는 것으로 보아 초기에 핵의 생성에 필요한 시간인 유도지체시간(Induction delay time)이 많이 요구된다. 또한 그 유도지체시간 이후로는 핵이 자체적으로 성장하면서 서로 합쳐지며 급속도로 하이드레이트의 생성 속도가 증가하고, 최종적으로 가스의 소모가 없게 되어 이를 측정함으로써 각 조건에서의 가스 저장 능력을 비교할 수 있었다. 또한 단성분계인 메탄 하이드레이트는 뚜렷하고 명확한 안정 영역이 관찰되는데 반하여 천연가스 하이드레이트는 다성분계 가스들로 이루어져 있으므로 미소하게 관찰되었다. 또한 단성분계 메탄 하이드레이트 제조시에는 다성분계 천연가스 하이드레이트 제조시보다 하이드레이트핵 생성시 교반속도에 따라 유도지체시간에서 더 많은 차이를 나타냈으며, 천연가스 하이드레이트는 메탄 이외의 가스들로 인해

하이드레이트의 응집입자의 생성과 분쇄에 교반속도의 영향으로 더 많은 가스 저장량을 나타내었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. E. G. Hammerschmidt, Ind. Eng. Chem., Vol. 26, 851 (1934).
2. Y. F. Makogon, "Hydrates of Hydrocarbons", Penwell Oklahoma, (1997).
3. Wilcox, W.I., Carson, D.B., and Katz, D.L., "Natural Gas Hydrates", Ind. Eng. Chem., Vol. 33, No. 5, 662(1941).
4. Makogon, Y.F., "Hydrate formation in Gas-Bearing Layer in permafrost Conditions" Gas Industry Journal, No. 5, 14(1965).
5. Holder, G.D., Katz, D.L., and Hand, J.H., "Hydrate Formation in Subsurface Environments" AAPG Bull., Vol. 60, No. 6, 981(1976).
6. Holder, G.D. and Hand, J.H., "Multi-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures", AIChE J., Vol. 28, No. 3, 440(1982).
7. Lippmann, D., Kessel, D. and Rahimian, I., "Gas Hydrate Nucleation and Growth Kinetics in Multiphase Transportation Systems", Proceedings of the Fifth International Offshore and Polar Engineering Conference, The Hague, The Netherlands, p 250-256, June 11-16, (1995).
8. Yakushev, V., "Production of dense(low-porous) natural gas hydrate samples", Proceeding of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, 1026(2002).
9. Gudmundsson, J.S., Parlaktuna, M., and Khokhor, A.A., SPE Production & Facilities, Feb., 69(1994).
10. <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/>

- publikasjoner/publikasjoner.html
11. <http://www.bgtech.co.uk>
 12. D. Berner, Proceeding 2nd Int. Offshore and Polar Eng. Conf., San Francisco, CA, 14-19, 636 (1992).
 13. Iwasaki, S., Kimura, T., Yoshikawa, K., and Nagayasu, H., "The Pre-investigation of Natural Gas Transportation and Storage System as Gas Hydrates for Development of Marginal Natural Gas Field", Proceedings of the Fourth Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, 978(2003).
 14. Takaoki, T., Iwasaki, T., Katoh, Y., Arai, T., and Horiguchi, K., " Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas- I, -Advantage of Pellet Form of Natural Gas Hydrate In Sea Transportation-", Proceedings of the Fourth Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, 982(2003).
 15. Lee, Y.C., Cho, B.H., and Baek, Y.S., "가스의 저장·수송을 위한 메탄 하이드레이트 제조 연구" J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol.13, No.6, 517(2002).
 16. Sloan, E.D. Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., (1998).
 17. E. D. Jr. Sloan, Gas Hydrates First Master Workshop, Sep. 18-20, Gent, Belgium (1996).
 18. Vysniauskas, A., and Bishnoi, P.R., "A kinetic study of methane hydrate formation", Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 7, 1061(1983).