

[논문] 한국태양에너지학회 논문집

Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 27, No. 4, 2007

보조가스가 첨가된 메탄 하이드레이트 상평형 조건에 대한 연구

김남진*, 임상훈**, 천원기***

*제주대학교 에너지공학과(jnkim@cheju.ac.kr)

한국에너지기술연구원(shlim@kier.re.kr), *제주대학교 에너지공학과(wgchun@cheju.ac.kr)

Equilibrium Conditions of Methane Hydrate added Help Gases

Kim, Nam-Jin*, Lim, Sang-Hoon**, Chun, Won-Gee***

*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(jnkim@cheju.ac.kr)

**New & Renewable Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(shlim@kier.re.kr)

***Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(wgchun@cheju.ac.kr)

Abstract

Gas hydrate is a special kind of inclusion compound that can be formed by capturing gas molecules to water lattice in high pressure and low temperature conditions. When referred to standard conditions, 1m^3 solid hydrates contain up to 172Nm^3 of methane gas, depending on the pressure and temperature of production. Such large volumes make natural gas hydrates can be used to store and transport natural gas. In this study, three-phase equilibrium conditions for forming methane hydrate were theoretically obtained in aqueous single electrolyte solution containing 3wt% NaCl. The results show that the predictions match the previous experimental values very well, and it was found that NaCl acts as an inhibitor.

Keywords : 메탄 하이드레이트(Methane hydrate), 상평형(Equilibrium), 휘발성(Fugacity), 화학포텐셜(Chemical potential), 억제제(Inhibitor)

접수일자 : 2007년 9월 18일, 심사완료일자:2007년 10월 29일

교신저자 : 김남진(jnkim@cheju.ac.kr)

1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물로, 그 결정구조는 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동구조로 nm으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 공동을 의미하며, 현재까지 알려진 공동의 유형은 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다. 그림 1과 같이 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})가 결합된 것을 구조 I이라고 하며 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 속한다. 또한 그림 2에서 보듯이 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성된 것을 구조 II라고 하며 프로판, 부탄 등이 속한다. 마지막으로 그림 3과 같이 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동으로 결합된 것을 구조 H라고 하며 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산, 펜탄 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 속한다.¹⁾ 만일 혼합가스일 경우 그 조성비에 따라서 I, II, H를 모두 만들 수 있다. 즉 메탄을 기본으로 에탄을 첨가할 경우 구조 I, 노말부탄을 0.108% 이상 첨가하면 구조 II를 형성하지만 구조 I과 같은 특성을 가지고 있다. 또한 이소부탄은 0.01% 이상이면 구조 II, 이소펜탄은 0.866% 이상이면 구조 H를 형성한다. 그 외에 노말펜탄은 하이드레이트를 만들지 못하여 구조에 영향을 주지 못하고, 질소와 이산화탄소는 조성비에 관계없이 구조 I을 형성한다.²⁾ $1m^3$ 의 메탄 하이드레이트는 $172m^3$ 의 메탄가스와 $0.8m^3$ 의 물로 분해된다.³⁾ 만약 이와 같은 특징을 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있

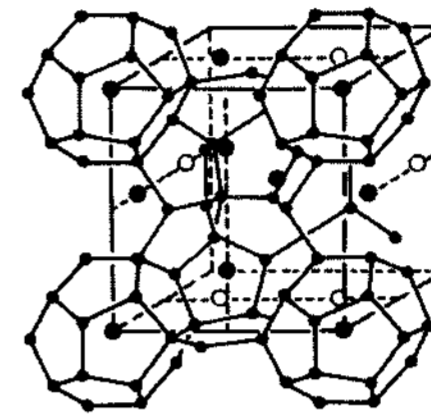
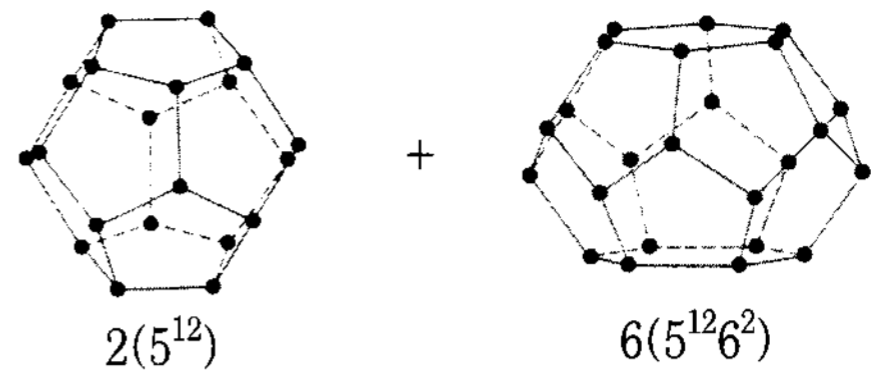


그림 1. 가스 하이드레이트 구조 I

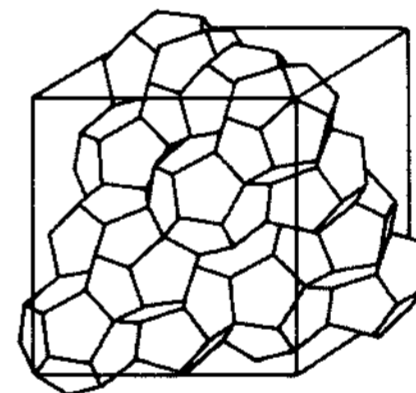
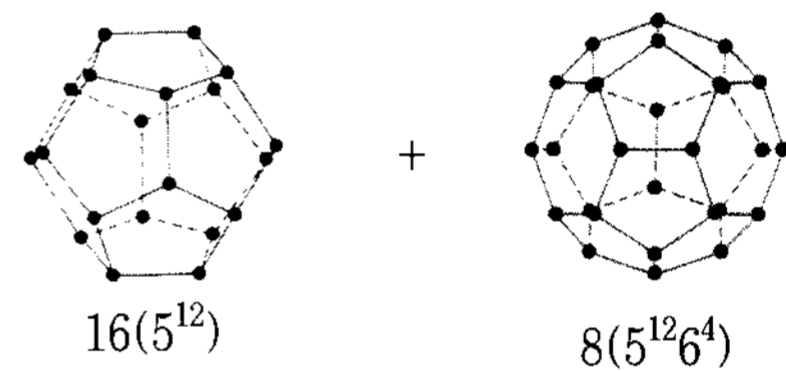


그림 2. 가스 하이드레이트 구조 II

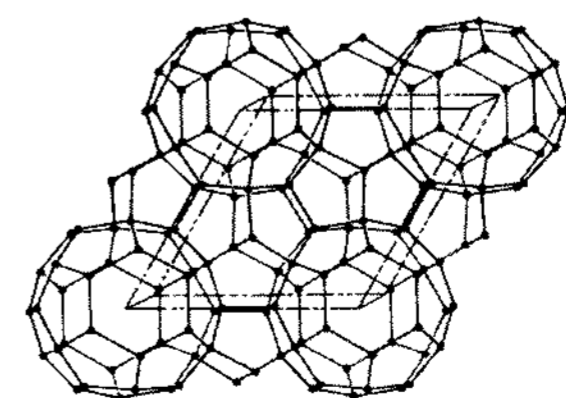
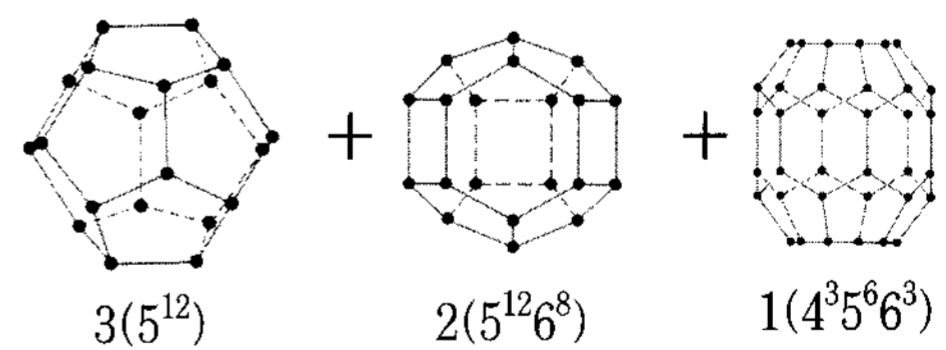


그림 3. 가스 하이드레이트 구조 H

기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 활용할 수 있으며, 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조할 경우 반드시 필요한 상평형 조건에 대해서 순수물과 NaCl 3wt%를 첨가할 경우 그리고 메탄가스에 에탄, 프로판, n-부탄 등 보조가스를 첨가할 경우의 상평형 조건을 이론적으로 예측하고자 한다.

2. 열역학적 모델

하이드레이트상을 포함하는 다양한 상평형 계산에는 각 상에서 성분의 퓨가시티나 화학 포텐셜이 같아야 한다는 일반적인 열역학적 원리가 적용된다. 따라서 N 개로 이루어진 계에 N_h 개의 하이드레이트 형성자가 포함되어 있는 경우, 열역학적 평형 조건은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

$$f_j^H = f_j^L \quad i = 1, 2, \dots, N_h \quad (2)$$

여기서 기상의 퓨가시티 f_i^V 와 액상의 퓨가시티 f_i^L 는 다음과 같다.

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (4)$$

위의 식에서 y_i 와 ϕ_i^V , x_i 와 ϕ_i^L 는 각각 기상과 액상에서 계의 압력이 P 일 때 i 개의 성분에 대한 몰분율과 퓨가시티 계수를 의미하고, Huron-Vidal 제 2 혼합규칙(MHV2)과 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식을 사용하여 구한다.^{5),6)} 일반적으로 NaCl을 비롯한 전해질은 하이드레이트 격자내로 포획되지 않고 액상에만 존재하므로 하이드레이트 상을

설명하기 위해서는 van der Waals-Platteeuw 모델이 적당하다.⁷⁾ 이 모델은 기-액 평형과도 연관되어 있으므로 식 (2)를 다음과 같이 대체할 수 있다.

$$f_w^H = f_w^L \quad (5)$$

이 때 하이드레이트 상에서의 물분자 퓨가시티는

$$f_w^H = f_w^{MT} \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT}\right) \quad (6)$$

로 표현되며, f_w^{MT} 는 하이드레이트 격자를 이루는 물 분자의 퓨가시티이고, $\Delta\mu_w^{MT-H} = \mu_w^{MT} - \mu_w^H$ 로 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, μ_w^{MT} 과 객체분자가 채워져 있는 격자를 이루는 물분자의 화학포텐셜, μ_w^H 의 차이를 말한다. 여기서

$$\frac{\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT} = \sum_{m=1}^k \nu_m \ln\left(1 + \sum_{j=1}^{N_h} C_{mj} f_j\right) \quad (7)$$

이 되며, k 는 하이드레이트 격자내의 격자종류의 수, ν_m 는 하이드레이트 격자내에 존재하는 하나의 물분자당 동공의 수, f_j 는 기상에 존재하는 객체성분의 퓨가시티, C_{mj} 는 Langmuir 상수로 하이드레이트 동공내에서 주체분자인 물과 객체분자 사이의 상호작용을 고려한 것이며, 구형모델을 가정한 Kihara 포텐셜을 함수로써 사용한다.¹⁾

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left(-\frac{\omega(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (8)$$

여기서 k 는 볼츠만상수, $w(r)$ 는 분자단위 포텐셜, r 은 동공의 중심으로부터의 반경을 의미하며

$$w_r = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_q^{11}} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_q^5} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (9)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (10)$$

로 표현되며, N 은 4,5,10,11의 값을 가지고, z 는 배위수, R 은 동공의 반경이다. 또한 매개변수 a, ϵ, σ 는 표 1과 같다.

표 1. Kihara 포텐셜 매개변수

Parameter	Methane	Ethane	Propane	n-Butane
$a(\text{\AA})$	0.3834	0.5651	0.6502	0.9379
$\sigma(\text{\AA})$	3.1650	3.2641	3.3093	2.9125
$\epsilon/k(\text{K})$	154.54	176.40	203.31	209.00

또한, 하이드레이트 격자를 이루는 물 분자의 퓨가시티 f_w^{MT} 는

$$f_w^{MT} = f_w^{L^0} \exp\left(\frac{\Delta\mu_w^{MT-L^0}}{RT}\right) \quad (11)$$

이고, 여기서 $f_w^{L^0}$ 는 액상 물분자의 퓨가시티, $\Delta\mu_w^{MT-L^0} = \mu_w^{MT} - \mu_w^{L^0}$ 는 하이드레이트 격자내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, μ_w^{MT} 와 순수액상 물의 화학 포텐셜, $\mu_w^{L^0}$ 의 차이를 말한다. 식 (11)에서

$$\frac{\Delta\mu_w^{MT-L^0}}{RT} = \left(\frac{\Delta\mu_w^0}{RT^0}\right) - \int_{T^0}^T \left(\frac{\Delta h_w^{MT-L^0}}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{\Delta v_w^{MT-L^0}}{RT}\right) - \ln a_w \quad (12)$$

로, Parrish and Prausnitz의 발표에 따르면 다음 식으로 나타낼 수 있다.⁸⁾

$$\Delta h_w^{MT-L^0} = \Delta h_w^0 + \int_{T^0}^T [38.12 - 0.141(T - 273.15)] dT \quad (13)$$

$\Delta\mu_w^0$ 는 273.15K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 화학포텐셜 차이이고, T^0 는 273.15K이다.

$\Delta h_w^{MT-L^0} = h_w^{MT} - h_w^{L^0}$ 는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자사이의 몰엔탈피 차이를 말하며, $\Delta v_w^{MT-L^0} = v_w^{MT} - v_w^{L^0}$ 는 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자사이의 몰볼륨의 차이를 의미한다. Δh_w^0 는 273.15K, 절대압력 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체분자의 몰엔탈피 차이를 말하며, 표 2에 그 값을 표시하였다.

표 2. 구조 I과 II의 매개변수

Parameters	s I	s II
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1263	883.8
Δh_w^0 (J/mol)	1389	1025
$\Delta v_w^{MT-L^0}$ (L/mol)	0.0030	0.0034

또한 a_w 는 물의 활동도를 의미하며, 활동계수, γ_w 와 전해질을 포함하지 않은 상태인 물의 몰분율, x_w 사이의 곱으로 표현되고, NaCl이 첨가된 물의 활동도는 Englezos and Bishnoi가 제안한 식을 사용한다.⁹⁾

$$\ln a_w = -18 \frac{\nu m}{1000} [1 + z_+ z_- \theta_1 + m\theta_2 + m^2\beta_2] \quad (14)$$

여기서

$$\theta_1 = -\frac{A_\phi I^{0.5}}{1 + 1.2I^{0.5}} \quad (15)$$

$$\theta_2 = \beta_0 + \beta_1 \exp(-2I^{0.5}) \quad (16)$$

이고, ν 는 1몰의 NaCl에 들어 있는 이온몰수의 화학양론수, m 은 전해질의 몰랄농도, z_+, z_- 은 NaCl에 들어 있는 이온들의 전하량, A_ϕ 는 Debye-Huckel 상수, I 는 이온결합의 세기, $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ 는 Pitzer의 활성도 모델을 위한 매개변수이다.

3. 결과 및 토의

그림 4와 그림 5는 본 연구에서 예측한 결과와 기존의 실험결과¹⁾를 비교한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구의 예측치와 기존의 실험결과가 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 열역학 모델의 정확도가 높음을 알 수 있다. 또한 그림 6은 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서의 메탄 하이드레이트 상평형을 비교한 그래프로 NaCl이 메탄 하이드레이트 생성시 억제

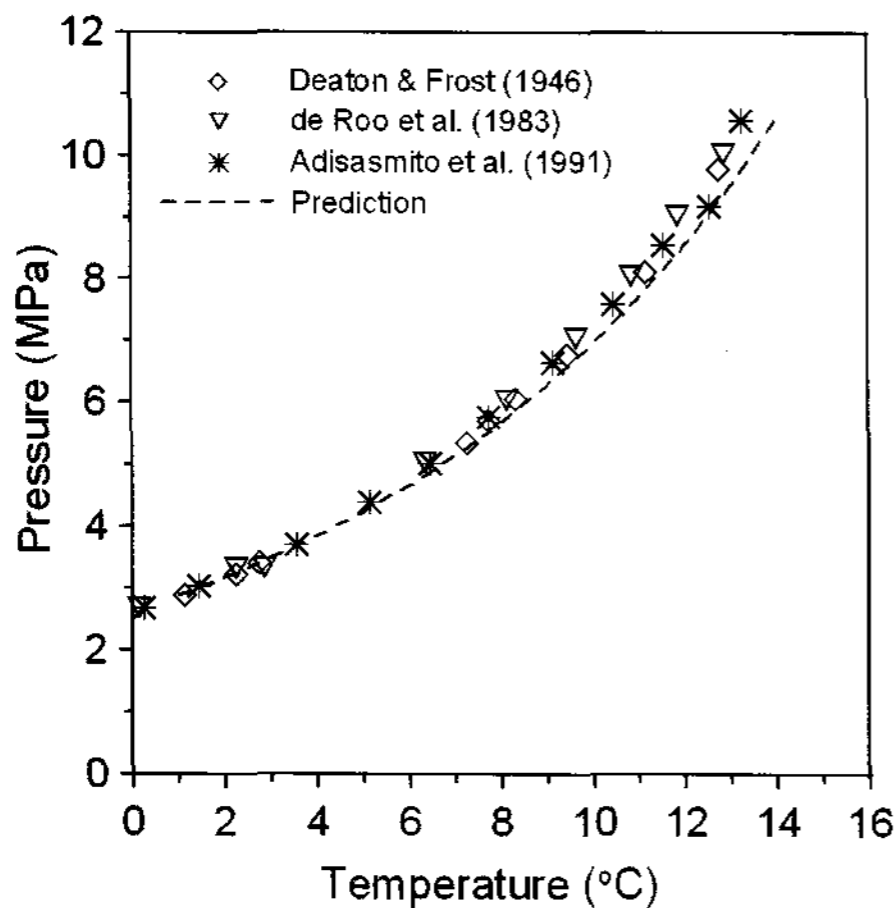


그림 4. 순수물에서 실험결과와 예측식의 비교

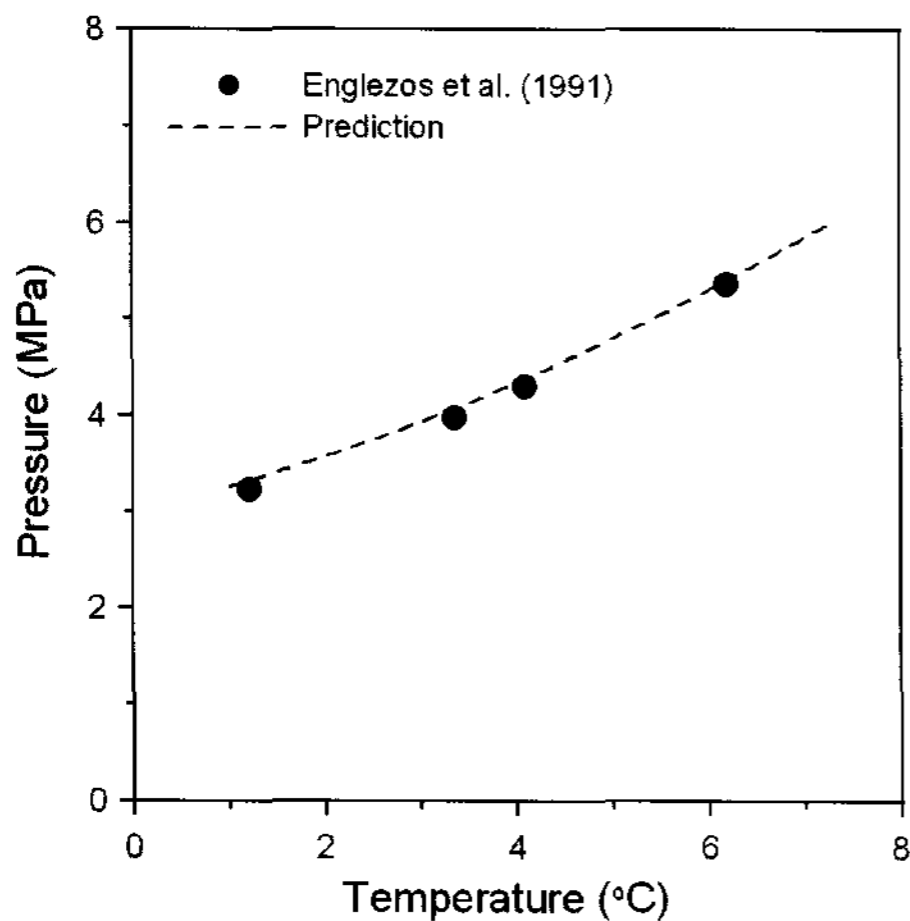


그림 5. NaCl 3wt% 수용액에서 실험결과와 예측식의 비교

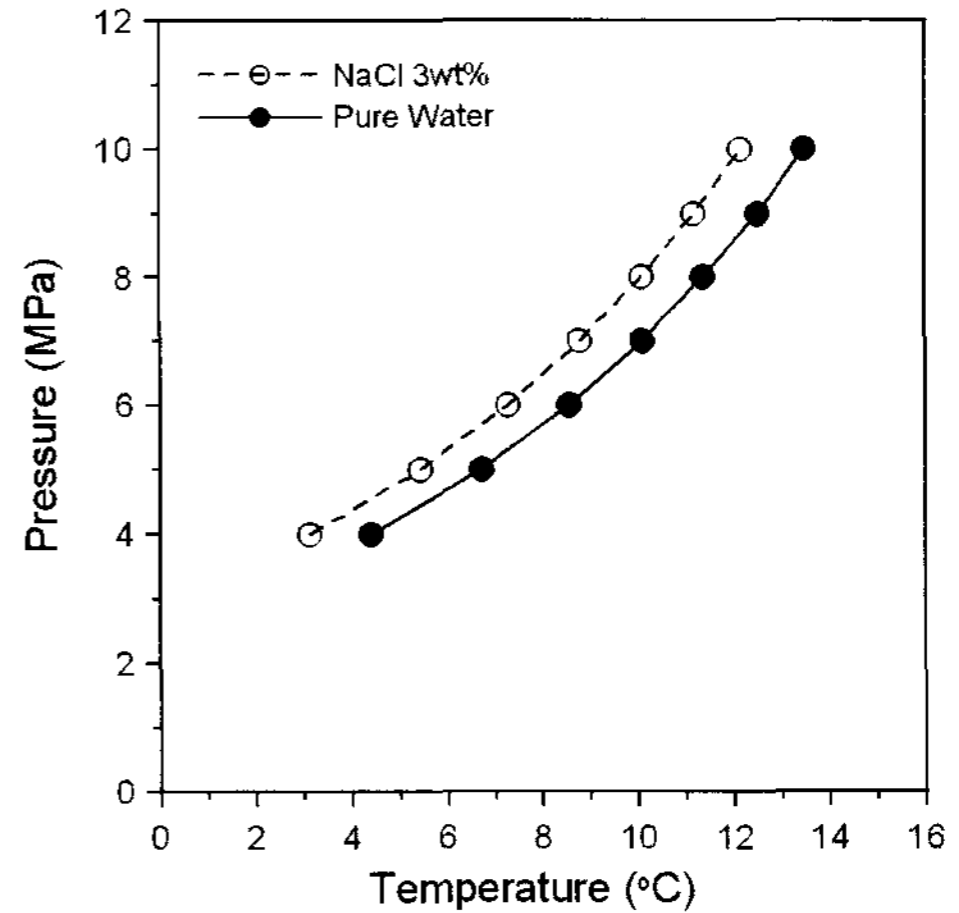


그림 6. 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서의 메탄 하이드레이트 상평형 비교

제로써 작용하고 있음을 알 수 있다. 그림 7과 8은 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄가스에 에탄가스를 0, 1, 3, 5, 10% 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에탄을 첨가할 경우 하이드레이트 생성에 상당히 유리함을 알 수 있고 10% 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

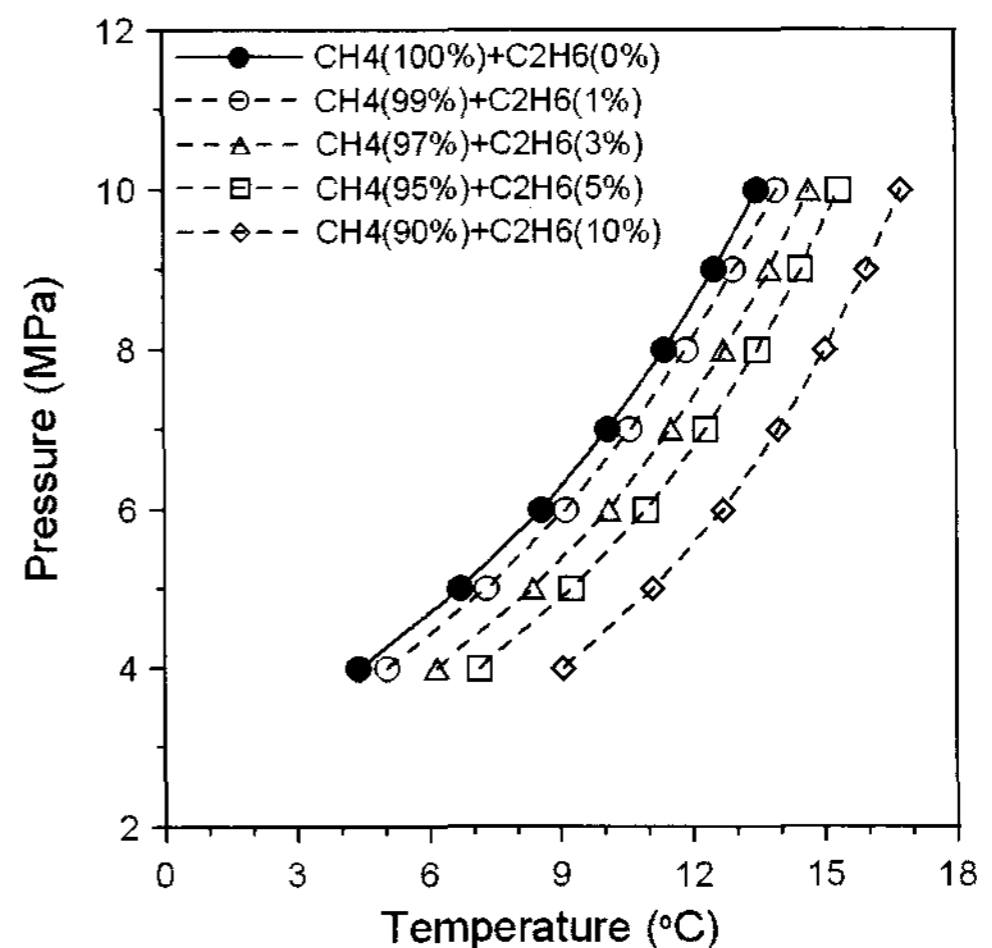


그림 7. 순수물에서 메탄+에탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

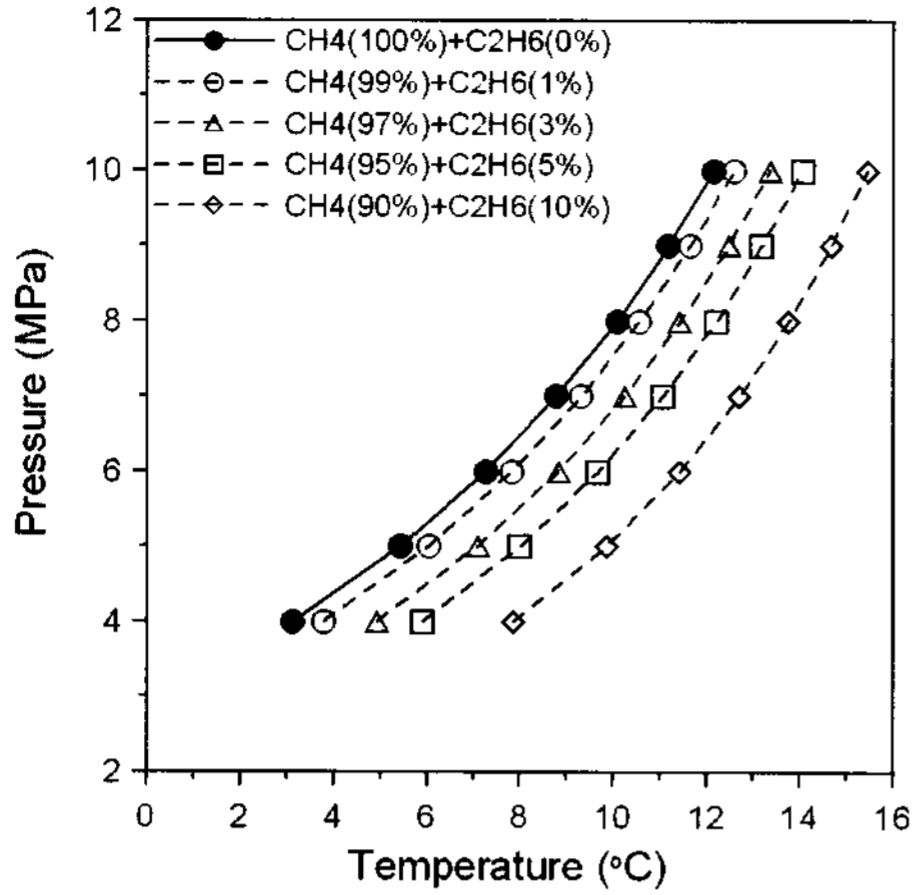


그림 8. NaCl 3wt% 수용액에서 메탄+에탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

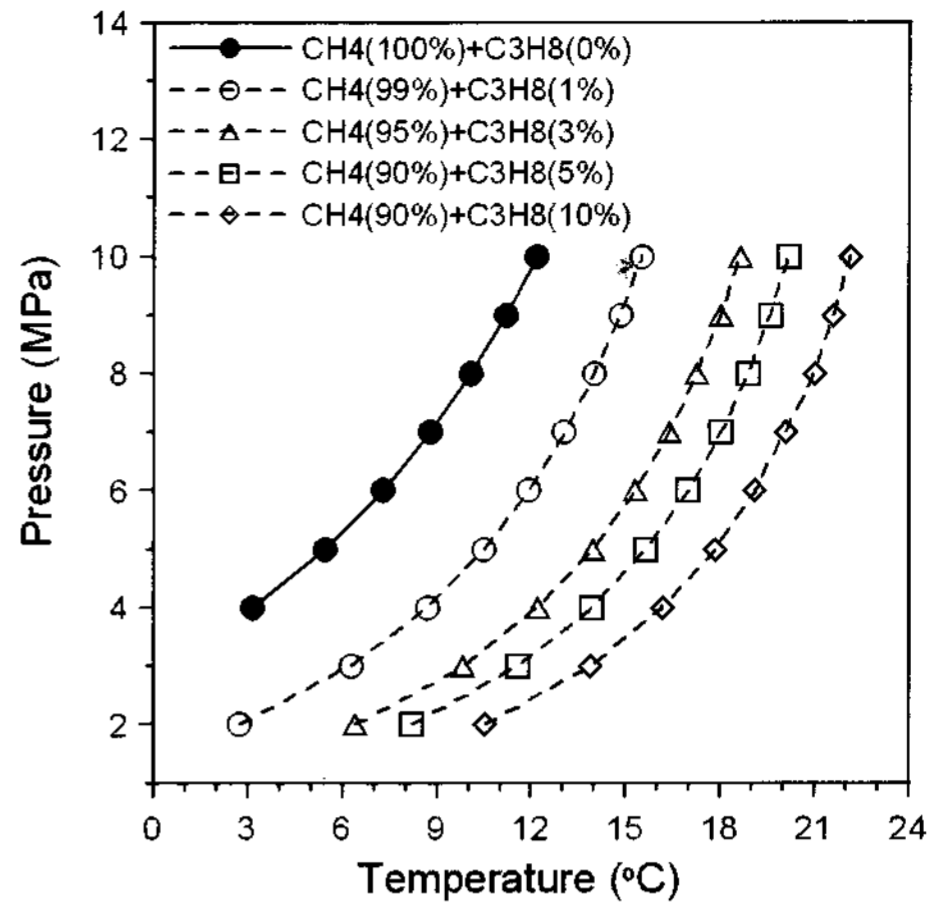


그림 10. NaCl 3wt% 수용액에서 메탄+프로판 혼합가스 하이드레이트 상평형

그림 9와 10은 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄가스에 프로판가스를 0, 1, 3, 5, 10% 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 프로판을 소량만 첨가하여도 하이드레이트 생성에 상당히 유리함을 알 수 있다. 이는 소량의 프로판으로도 하이드레이트 구조 II가 형성되었기 때문으로 생각된다.

그림 11와 12는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄에 n-부탄 0, 1, 3, 5, 10%를 혼합했을 경우 생성되는 하이드레이트 상평형 결과이다.

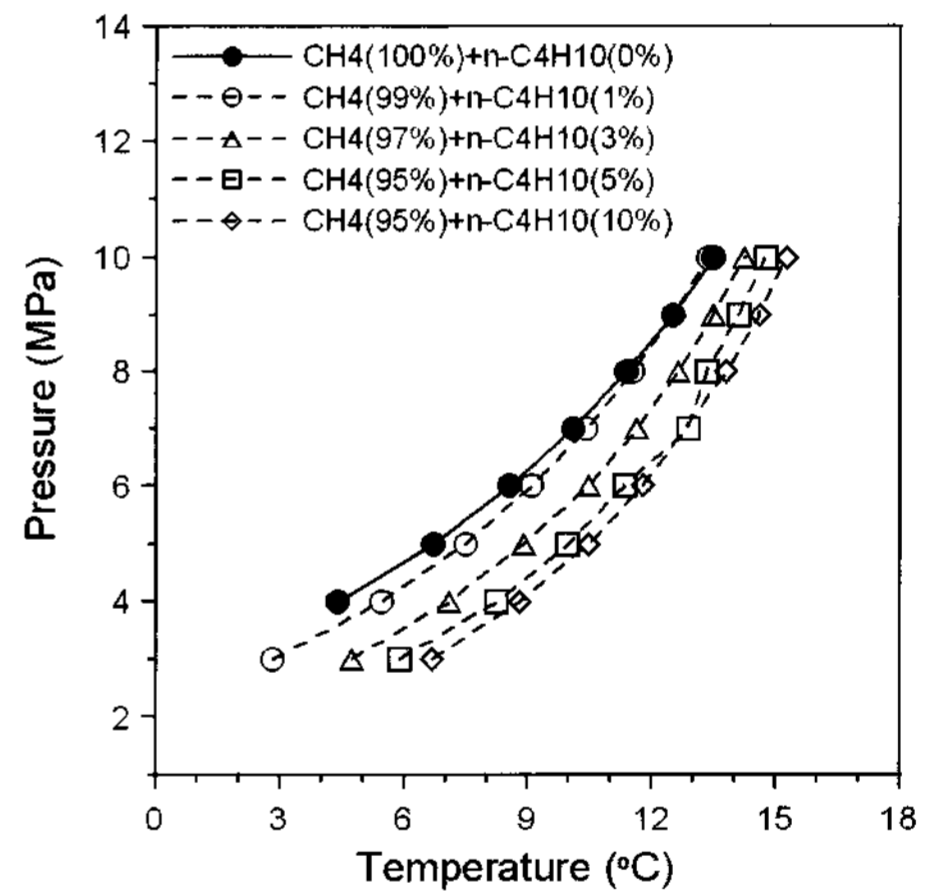


그림 11. 순수물에서 메탄+n-부탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

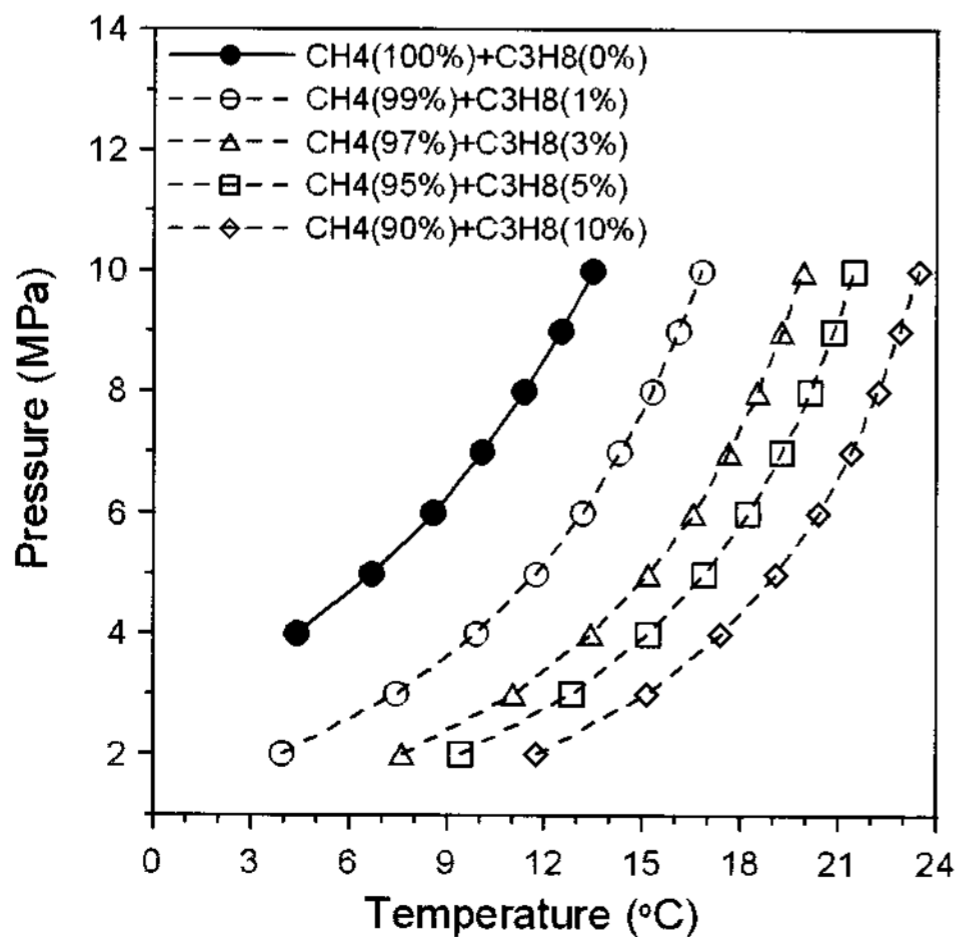


그림 9. 순수물에서 메탄+프로판 혼합가스 하이드레이트 상평형

구조는 II가 형성되지만, 그림에서 볼 수 있듯이 n-부탄을 1% 혼합할 경우 구조 I과 비슷한 상평형 압력을 보였다. 그리고 3% 이상 혼합할 경우 동일 온도에서 상평형 압력을 현저히 줄일 수 있었지만 5% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

그림 13과 14는 순수물과 NaCl 3wt% 수용액에서 메탄에 에탄 10%, 프로판 1%, n-부탄 10%를 각각 혼합한 경우의 하이드레이트 상평형을 나타내는 결과이다. 메탄에 에탄 10%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를

얻을 수 있었다. 또한 메탄에 프로판 1%를 혼합할 경우 구조 II에 속하면서 사용되는 첨가제의 양도 적으므로 상당히 경제적이라고 할 수 있지만, 메탄에 n-부탄 10%를 혼합할 경우 구조 II에 속하나 프로판 1%를 혼합한 경우보다 상평형 조건이 낮은 또는 고압의 조건이 필요함을 알 수 있다. 따라서 n-부탄을 혼합하는 것보다는 프로판을 혼합하는 것이 인공 하이드레이트를 만들 경우 상평형 측면에서는 매우 유리함을 알 수 있었다.

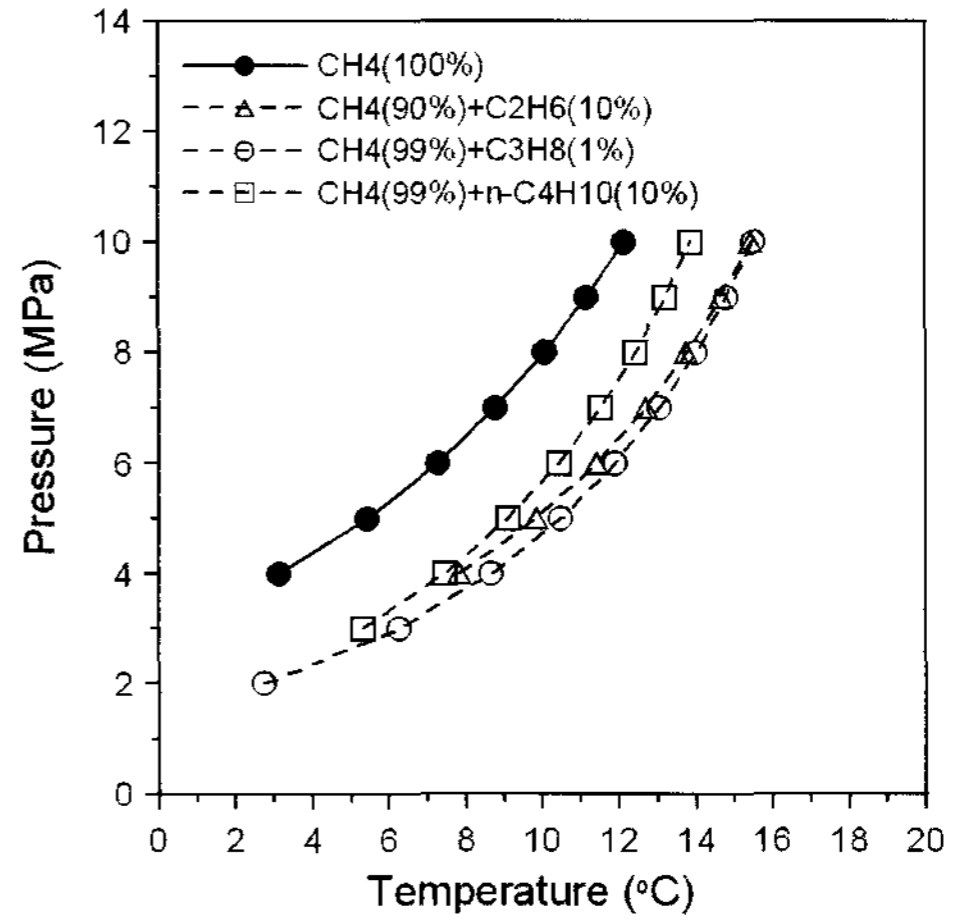


그림 14. NaCl 3wt% 수용액에서 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

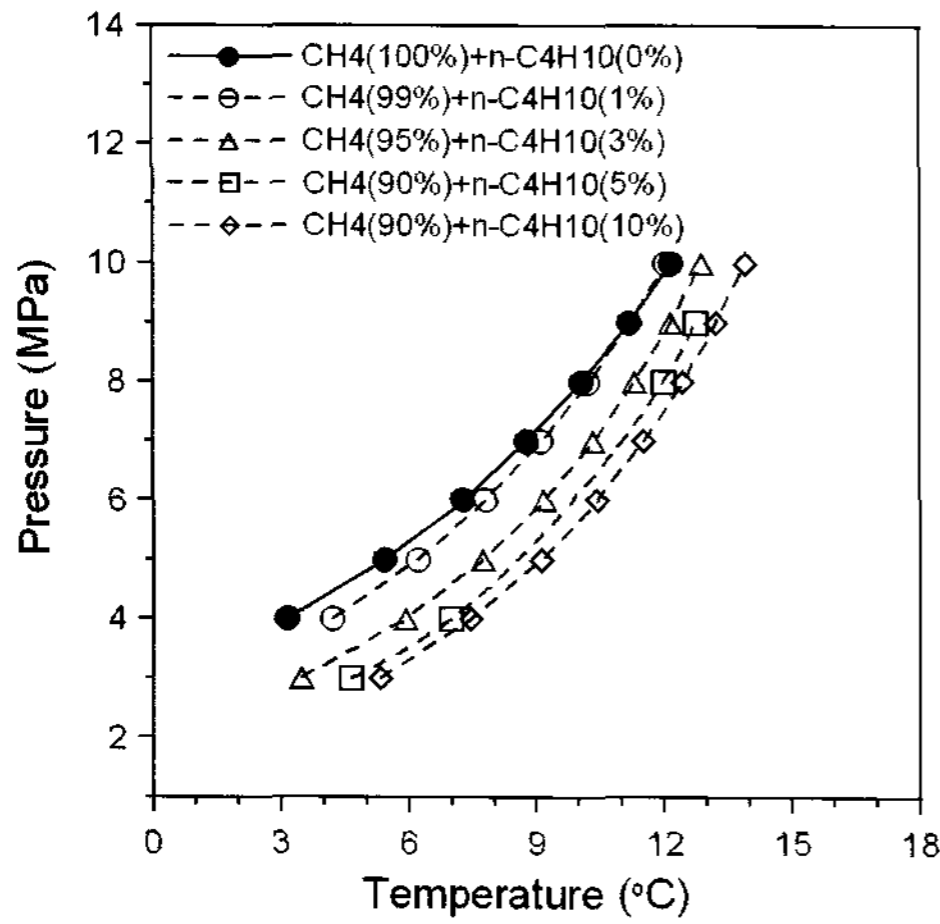


그림 12. NaCl 3wt% 수용액에서 메탄+n-부탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

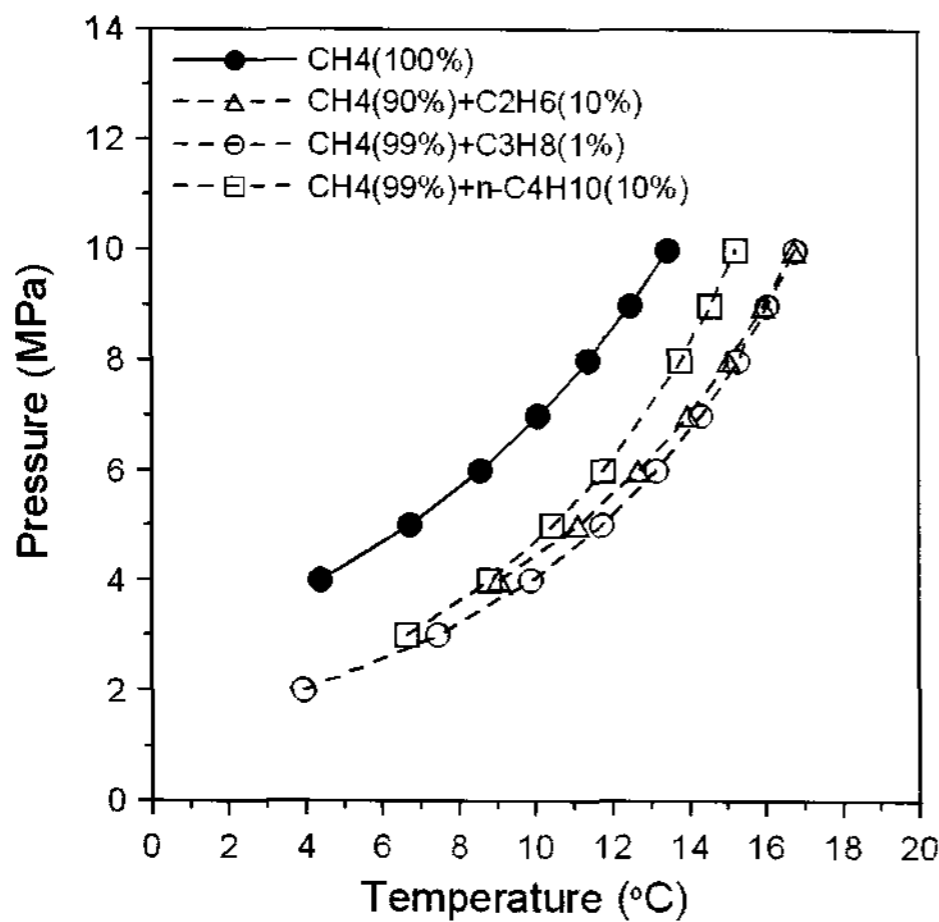


그림 13. 순수물에서 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄 혼합가스 하이드레이트 상평형

4. 결론

천연가스를 액화방법대신에 하이드레이트를 이용하여 수송할 경우 하이드레이트 구조 I과 구조 II를 형성하게 되고 구조 II가 구조 I보다 인공 하이드레이트 제조시 상평형 조건이 유리하다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 하이드레이트 생성시 염분과 보조가스를 첨가할 경우 상평형에 대한 영향을 규명하고자 이론적으로 계산한 결과 염분은 하이드레이트 생성에 방해요인으로 작용하고 있으며, 메탄에 에탄 10%를 혼합할 경우 구조 I에 속하나, 구조 II와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 메탄에 프로판 1%를 혼합할 경우 구조 II에 속하면서 사용되는 첨가제의 양도 적어 경제 적임을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2006년도 제주대학교 학술연구지원 사업에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Sloan, E. D., Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318, 1998.
2. 김남진, 김종보, "천연가스 수송을 위한 가스 하이드레이트의 구조적 특성에 대한 실험적 연구" 대한기계학회논문집 B권, 29권 2호, pp. 251-258, 2003.
3. Okuda, Y., "Exploration research on gas hydrates in Japan" 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98, 1996.
4. Gudmundsson, J. S., Mork, M., and Graff, O. F., "Hydrate Non-Pipeline Technology" Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrate, pp. 997-1002, 2002.
5. Huron, M. J. and Vidal, J., "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures" Fluid Phase Equilibria, Vo. 3, No. 4, pp. 255-271, 1979.
6. Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state" Chem. Eng. Sci., Vol. 27, No. 6, pp. 1197-1203, 1972.
7. van der Waals and Platteeuw, J. C., "Clathrate Solutions" Adv. Chem. Phys., Vol. 2, pp. 1-57, 1959.
8. Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 11, pp. 26-34, 1972.
9. Englezos, P. and Bishnoi, P. R., "Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions" AIChE Journal, Vol. 34, No. 10, pp. 1718-1721, 1988.