

## 실리카샌드를 이용한 메탄하이드레이트 형성과 분해

남성찬<sup>†</sup> · 프라빈 링가\* · 피터 앵글레존스\*

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터, \*브리티쉬콜롬비아대학  
(2008년 10월 20일 접수, 2008년 10월 28일 채택)

### Formation and Decomposition of Methane Hydrate Using Silica Sand

Sung Chan Nam<sup>†</sup>, Praveen Linga\*, and Peter Englezos\*

Korea Institute of Energy Research, Greenhouse Gas Research Center, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, Canada

(Received October 20, 2008; accepted October 28, 2008)

Silica sand 내에서의 메탄 하이드레이트(CH<sub>4</sub> hydrate)의 형성과 분해는 7.0 °C의 온도에서 실험되었다. Silica sand 내에서 형성되는 메탄 하이드레이트의 형성 및 분해 특성을 연구하기 위해 새로운 반응기를 제작하였다. Silica sand bed 내에서 메탄하이드레이트의 형성과 분해되는 동안의 온도변화에 대한 연구를 위해 반응기 내의 주입한 silica sand 높이에 따라 열전대의 위치를 다르게 설치하여 실험하였다. 반응기 내에 가해지는 압력과 온도는 메탄 하이드레이트의 형성과 분해를 발생시키는 요인이다. 메탄 하이드레이트 형성을 위한 가스 흡착곡선과 분해실험을 위한 가스 발생곡선은 실험 데이터로부터 결정되었다. 8 MPa의 압력에서 7.0 °C의 온도에서 메탄 하이드레이트 형성 실험을 수행한 결과 70%의 메탄이 하이드레이트로 전환됨을 알 수 있었다. 형성된 메탄 하이드레이트의 분해에 의한 메탄의 회수율은 82%였다.

The formation of methane hydrate (CH<sub>4</sub> hydrate) in silica sand and decomposition experiments were performed at 7.0 °C using a newly designed reactor. Temperature profile within silica sand bed was measured by thermocouples installed at different height of reactor. Both temperature and pressure are the main parameters for the formation (measured by adsorption experiment) and decomposition (measured by desorption experiment) of methane hydrate. Experiment of methane hydrate formation at 8 MPa and 7.0 °C showed that 70% of methane was converted to hydrate and the recovery of methane by the decomposition of methane hydrate was 82%.

**Keywords:** methane, hydrate, silica sand

### 1. 서 론

클라트레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 주체(host) 분자들이 수소결합을 통해 형성하는 3차원의 격자구조에 객체(guest) 분자들이 화학결합 없이 물리적으로 포획되어 있는 결정성 화합물이다. 이때 주체 분자들이 물분자이면서, 객체분자들이 CH<sub>4</sub>와 같은 저분자량의 가스 분자들인 경우가 가스하이드레이트(gas hydrate)로 분류된다[1]. 학계에서만 관심을 끌던 가스 하이드레이트가 산업계로부터 주목을 받은 것은 Hammerschmidt의 논문에 의해서이다[2]. 천연가스의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판 등이 물분자와 반응하여 얼음과 유사한 가스 하이드레이트를 형성하고, 이로 인해 파이프라인의 막힘 현상이 발생하게 된다는 이론이 제시되었고, 가스 하이드레이트의 생성 및 해리조건, 이를 막기 위한 저해제(inhibitor)의 필요성을 강조하였다. 이 발견은 학계는 물론 천연가스산업계에 비상한 관심을 불러일으켰고, 이 후 파이프라인 내의 하이드레이트 생성을 피하기 위한 천연가스 정제 공정과 저해제 적용 공정에 대한 연구가 활발해졌다. 이 시기가 가스 하이드레

이트 연구의 첫 번째 전환점이라고 할 수 있다. 가스 하이드레이트 연구의 두 번째 전환점은 1965년 러시아의 Yuri Makogon에 의해서이다[3]. 그는 시베리아 영구 동토층(permafrost) 지역에 방대한 양의 천연가스가 하이드레이트 형태로 부존되어 있음을 발표했으며, 그가 참여한 시베리아 Messoyakha 가스전 개발사업에서는 하이드레이트로부터 해리된 천연가스를 1969년부터 약 10년간 생산한 것으로 알려지고 있다. 이후 러시아에서는 가스 하이드레이트의 탐사 관련 연구가 많이 이루어졌다. 이에 반해 서방 세계는 1972년에 이르러서야 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 에너지자원으로 가스 하이드레이트의 중요성을 인식하였다.

지금까지 가스 하이드레이트의 확인을 위한 탐사와 시추가 연구의 중심에 있었고 앞으로도 지속될 것이지만, 향후 가스 하이드레이트로부터 천연가스를 생산하기 위한 개발 기술의 연구도 많이 이루어질 것으로 예측된다.

Selim과 Sloan 등은 다공성 매체를 이용하여 형성된 하이드레이트를 분해하는 연구를 열적 특성 관점에서 수행하였다. 이러한 연구를 통해 하이드레이트의 분해는 반응기나 열에 의해 좌우된다는 것을 밝혀냈다.

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: scnam@kier.re.kr)

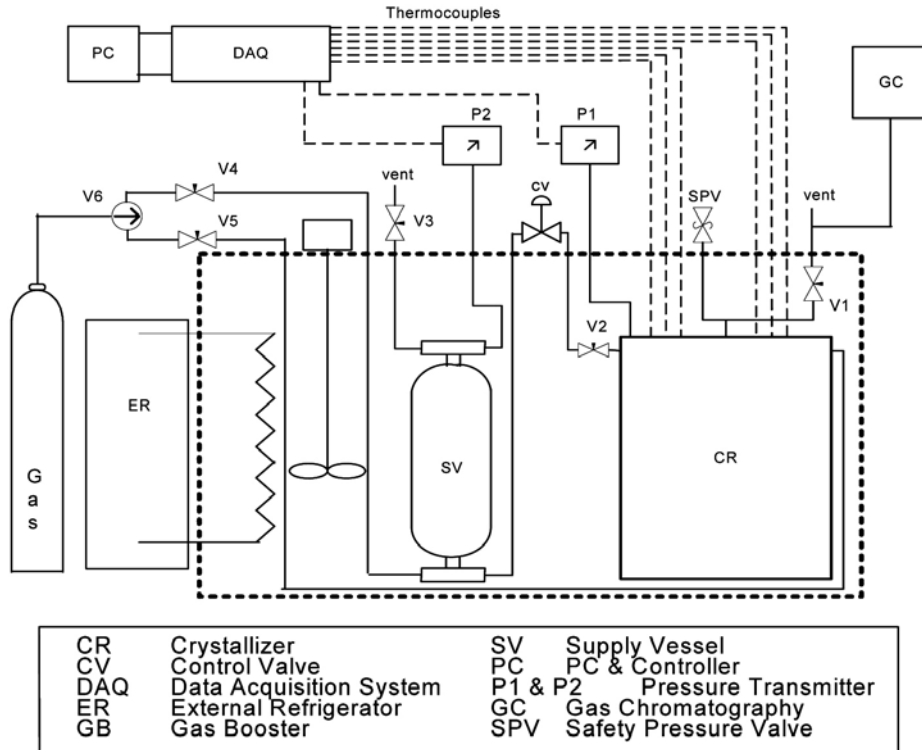


Figure 1. Schematic diagram of Experimental apparatus.

그 이후 계속된 연구를 통해 Sloan 등은 얼에 대한 영향으로 반응기 내의 온도가 내려감에 따라 얼음 결정과 같은 하이드레이트가 형성되고, 흡열에 의해 하이드레이트가 천천히 분해된다는 것을 발견하였다. 이것은 하이드레이트가 분해되면서 많은 양의 물이 발생한다는 것을 의미한다. 이러한 연구는 분자 모델링이나 시뮬레이션에 의해 밝혀졌지만, 실험을 통해서만 완전히 밝혀지지 않았다[4-7].

또한 기존 하이드레이트 반응기는 batch 형태로 시료(실리카겔 또는 샌드)와 물을 반응기에 넣고, 설정온도에서 실험대상가스가 더 이상 소모되지 않을 때까지(하이드레이트 생성 종결) 계속해서 실험을 수행하였다. 따라서 반응기에 넣은 시료의 높이가 하이드레이트 형성에 어떤 영향을 미치는지 고려되지 않았다.

따라서 본 실험의 목적은 새로운 실험장치를 이용하여 메탄 하이드레이트의 형성과 분해 반응에 대한 연구이며, 가스 소모율과 회수율 그리고 하이드레이트 형성과정에서 발열반응이 발생하는 것을 착안하여 반응기 내의 각기 다른 위치에서의 silica sand bed의 온도 변화추이 등의 중요한 자료를 얻고자 하는데 있다. 이러한 실험결과로부터 메탄 하이드레이트가 형성되는 동안 물로 가스가 전환되는 양을 계산할 수 있으며, 또한 분해실험이 진행되는 동안 하이드레이트로부터 메탄가스의 회수율을 계산할 수 있었다.

## 2. 실험 장치 및 범위

### 2.1. 하이드레이트 형성실험

Table 1에 본 실험에 사용된 시약에 대해 정리하였다. 하이드레이트 형성실험을 위해 crystallizer (CR) 내에 silica sand의 양은 914 m<sup>3</sup> (silica bed 높이는 7 cm) 충전시켰다. 필요한 물의 부피는 입도

Table 1. List of Chemicals Used in This Work

Chemicals	Certified purity	Supplier
Methane	UHP grade	Praxair Technology, Inc
Water	Distilled and deionized	
Quartz Sand (SiO <sub>2</sub> )	Silica sand (-50-70 mesh particle size)	Sigma-Aldrich

분석을 통해 계산하였고, 계산된 물의 양을 메스실린더를 이용하여 젖음특성을 측정하여 최종 결정하였다. Silica sand 160 g을 완전히 젖게 하기 위해 필요한 물의 양은 35 mL이다. 따라서 silica sand를 충분히 포화시키기 위해 198 mL의 물이 추가로 silica sand bed에 투입되었다. 일단 반응기 내 silica sand bed가 형성되고, 열전대(thermocouples)를 silica sand bed의 각기 다른 높이에 위치를 잡고, 그 후에 반응기 뚜껑을 닫는다.

Figure 1에는 본 실험에 사용된 실험장치를 나타내었다. CR 내의 압력을 설정 실험 압력으로 조절하고(8.0 MPa), 그 후 온도를 설정 실험 온도로 맞추고 안정화 시킨 후(Figure 2), 그 후 계측기와 컴퓨터 프로그램과 연결시킨다. 하이드레이트 형성실험을 위해 시간을 0으로 맞추고 20 sec마다 컴퓨터로 기록하였다. 하이드레이트의 형성이 발생될 때 메탄가스가 소비되고, 그에 따라 닫힌 시스템 내의 압력이 데이터 기록 시스템으로 기록된다. 실험은 CR 압력이 큰 변화가 없는 한 계속 진행하였다. Silica sand bed 높이에 따라 설치된 열전대를 통해 하이드레이트 형성이 진행됨을 각기 다른 위치에서의 온도 변화 추이로 알 수 있으며, 이를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 기록하였다. 반응기 내 압력과 온도데이터는 CR 내에서 시간당 소비되는 가스의 양을 계산하는데 이용하였다.

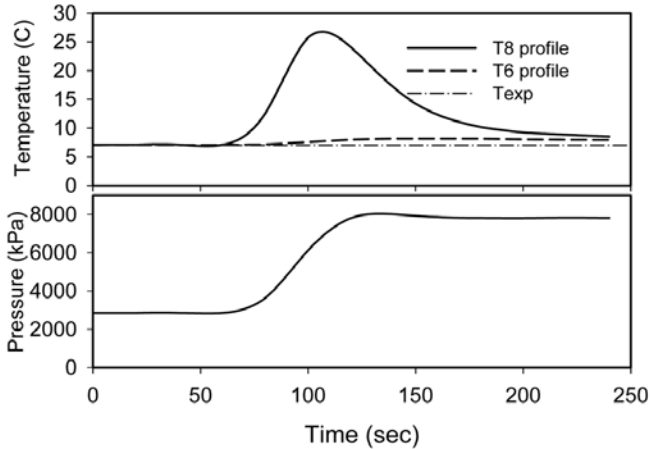


Figure 2. Stability of temperature and pressure in reactor.

## 2.2. 형성된 하이드레이트 계산

실험데이터로부터 하이드레이트 형성에 소비되는 메탄의 몰(mole)수가 결정된다. 주어진 시간에서 시스템 내에 일정하게 남아 있는 총 몰수는 시간이 zero일 때와 같다.

$$n_{T_0} = n_{T_t} \quad (1)$$

여기서,  $n_{T_0}$ 는 시간이 0 일 때의 몰수이고,  $n_{T_t}$ 는 시스템 내에 남아있는 총 몰 수를 나타낸다.

시스템의 부피는 CR과 연결관의 부피를 계산하여 포함시켰다. 주어진 시간에서 반응한 총 메탄의 몰수는 가스상의 몰수와 하이드레이트 형성에 소비되거나 또는 물속에 용해된 메탄의 몰수의 합으로 나타냈다.

$$n_{G_0} + n_{H_0} = n_{G_t} + n_{H_t} \quad (2)$$

여기서,  $n_{G_t}$ 는 가스상에서의 메탄의 몰수이고,  $n_{H_0}$ 는 하이드레이트 형성에 소비되거나 또는 물에 용해된 메탄의 몰수이다.

하이드레이트 형성에 소비된 가스의 몰수는 아래에 주어진 방정식에 의해 CR의 가스 상에서 시간이 0 일 때 가스의 몰수와 t 일 때의 몰수의 차로 나타낼 수 있다.

$$n_{H_t} - n_{H_0} = n_{G_0} - n_{G_t} \quad (3)$$

또는

$$\Delta n_{H_t} = n_{H_t} - n_{H_0} = \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{G_0} - \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{G_t}$$

여기서,  $z$ 는 압축률 인자를 나타낸다.

## 2.3. 하이드레이트 분해 실험

일단 하이드레이트 형성이 종료되면, 주어진 압력하에서 하이드레이트가 분해된다. 하이드레이트 분해 순서는 다음과 같다. CR 내의 압력은 설정된 압력으로 감소하고(평형 하이드레이트 형성 압력의 20% 이상), 온도는 일정하다. 주어진 온도에서 시스템 내의

압력이 평형보다 높으면, 하이드레이트는 분해되지 않는다. 외부 가열기를 통해 항온조(water bath)를 가열하고, 이것에 의해 원하는 실험 온도까지 CR 내의 온도를 올린다. 시스템 내의 압력은 PID controller와 조절 밸브에 의해 일정하게 유지된다. 실험이 진행되는 동안 CR 내의 온도는 평형상태의 경계(boundary)를 넘게 되어 평형이 깨지고, 하이드레이트는 분해를 시작하고 CR 내의 압력은 일정하게 유지된다. CR 내에는 하이드레이트가 분해되면서 설정압력 이상으로 가스가 방출되고, 이는 라인을 통해 저장조(R)로 보내진다. 실험이 진행되는 동안 silica sand로부터 더 이상의 메탄가스 방출이 없으면 실험이 종료된 것으로 판단하며, 분해 실험동안 silica sand bed의 여러 장소에서의 온도 변화를 기록한다.

## 2.4. 분해된 메탄의 계산

실험을 위한 시스템에는 CR과 저장조(R), 연결관이 포함된다. 분해 실험이 진행되는 동안 CR 내의 압력은 일정하게 유지된다. 그에 따라 실험이 진행되는 동안 하이드레이트로부터 방출되는 가스는 PID controller와 조절 밸브를 이용하여 저장조에 저장된다.

어떠한 시간에서 총 몰수는 가스 상태의 몰수와 R에 모이는 몰수, 하이드레이트 상태의 몰수의 합으로 나타낼 수 있다.

$$n_{G_0} + n_{R_0} + n_{H_0} = n_{G_t} + n_{R_t} + n_{H_t} \quad (5)$$

여기서,  $n_{G_t}$ 는 가스 상태의 몰수 합이고,  $n_{R_t}$ 는 저장조(R)에 모이는 몰수,  $n_{H_t}$ 는 하이드레이트 상태의 몰수이다.

하이드레이트가 분해되는 동안에 하이드레이트로부터 방출되는 가스의 몰수는 다음 식에 의해 계산된다.

$$n_{H_0} - n_{H_t} = n_{G_t} - n_{G_0} + n_{R_t} - n_{R_0} \quad (6)$$

또는

$$\Delta n_{H_t} = n_{H_0} - n_{H_t} = \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{G_t} - \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{G_0} + \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{R_t} - \left( \frac{PV}{zRT} \right)_{R_0}$$

여기서,  $z$ 는 압축률 인자이다.

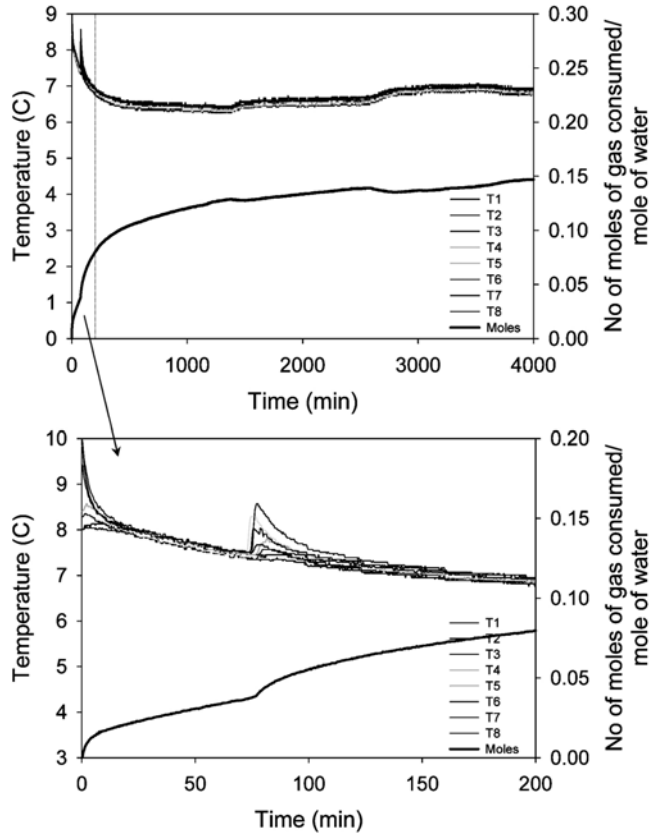
## 3. 실험 결과 및 토의

### 3.1. 하이드레이트 형성

Table 2와 같이 하이드레이트 형성 실험은 반응온도 7.0 °C에서 수행되었다. 메탄 하이드레이트 형성 실험의 초기 실험압력은 8.0 MPa이다. 하이드레이트 형성 실험에서 반응기 내에서 더 이상의 가스 소비가 없을 때까지 실험은 진행된다. 하이드레이트 형성 실험을 위한 가스 흡수 측정 곡선을 결정하기 위해 하이드레이트 형성 실험으로부터 압력과 온도와 같은 데이터를 컴퓨터를 이용하여 기록하였다. 하이드레이트 형성과정에서의 가스 소비는 하이드레이트 형성에 소비되는 몰수와 물에 흡수되는 몰수의 합으로 나타내었다. 하이드레이트 형성은 결정화 과정이고 발열반응이다. 하이드레이트 형성과정에서 이러한 현상이 발생하는 곳은 nucleation point 또는 turbidity point라고 부른다. 시스템 내의 온도는 항온조로 일정하게 유지시켰기 때문에, 약간의 변동은 곧바로 다시 안정되어진다. 모든 실험에서 불확실성은 도입시간에서 4.0% 이하이며, 이것은 소비되는 몰수가 증가할수록 감소한다.

**Table 2. Hydrate Formation Experimental Conditions at Induction Times**

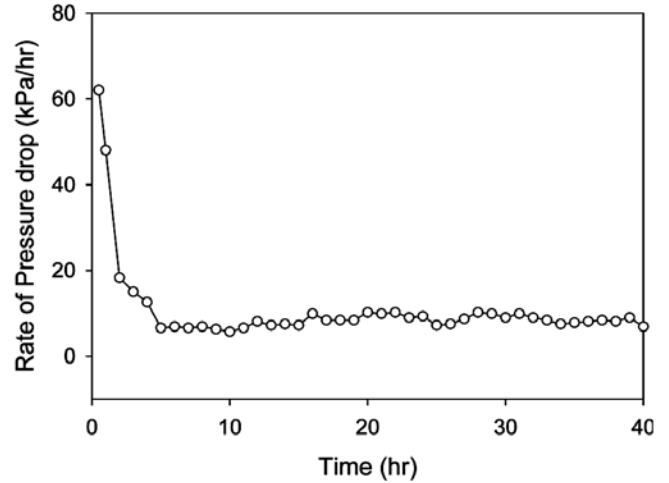
System	Sample state	Temp (°C)	Pexp (MPa)	Induction time (min)
CH <sub>4</sub> /Silica sand/water	Fresh	7.0	8.0	130.0



**Figure 3. Gas uptake measurement curve at 7.0 °C.**

반응기의 온도를 7.0 °C로 하여 수행한 하이드레이트 형성실험의 가스흡수곡선을 Figure 3에 나타내었다. 가장 높은 곡선이 하이드레이트 형성실험이 끝난 후의 가스 흡수특성 곡선이며, 가장 낮은 곡선은 그림에서 보듯이 확장된 지역에서의 곡선을 나타낸다. 메탄 하이드레이트 형성실험이 진행되는 동안 여러 핵생성지역의 온도변화추이를 나타내며, 즉 이것은 하이드레이트의 성장과정을 나타낸다. 첫 번째 온도 증가를 핵생성 점이라 부르며, 확장 지역에서 나타난 온도 증가는 커다란 변화가 없었다. 이러한 지역에서 하이드레이트가 형성되는 동안 가스의 소모는 많다. 반면에 여러 온도 피크가 나타나는 핵생성 장소로 특징지어지는 지역은 하이드레이트 형성실험에서 가스흡수곡선을 볼 수 있다. 모든 하이드레이트 형성실험에 사용되는 가스 흡수 특성과 구조 특성에 의해 물이 하이드레이트로 변환되는 것이 결정된다. 실험에서의 이상적인 조건은 반응기 및 silica sand의 공간이 완전하게 꽉 차있어야 하며, 이때 하이드레이트가 형성되기 위해서는 메탄 1몰은 5.75몰의 물을 필요로 한다. 온도 7.0 °C에서 수행한 실험에서 70%의 하이드레이트 형성이 이루어졌다.

하이드레이트 형성실험 동안 압력이 감소하는 비율을 분석하였



**Figure 4. Rate of pressure drop due to hydrate growth during hydrate formation.**

고, 이것은 물이 하이드레이트로 변하는 가능성을 나타낸다. Figure 4는 7.0 °C의 온도에서 수행된 하이드레이트 형성실험에서 하이드레이트 형성의 증가로 인한 압력이 감소하는 것을 나타내고, zero로 표시된 시간은 핵생성 점을 나타낸다. CR에서의 점진적으로 압력이 감소하고 이것은 그 후 20 h 정도 동일한 상태를 유지한다. 이때 물이 하이드레이트로 대략 10% 정도 변환된다. 반면에 도입 부분 이후 CR 내에서 점진적인 압력감소를 볼 수 있으며, 하이드레이트가 형성되는 동안 압력이 감소하는 과정에서 갑작스런 증가가 나타난다. 여기서 온도변화추이는 여러 하이드레이트 형성 지역을 나타낸다.

### 3.2. 형성된 하이드레이트 분해

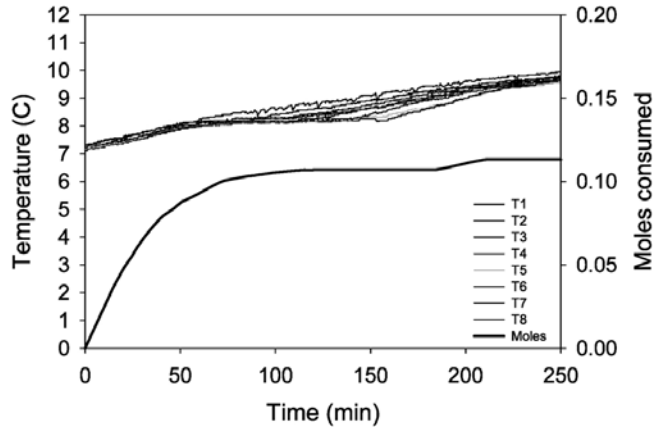
하이드레이트 형성 실험이 종료된 후에 앞서 설명한 분해실험 절차대로 하이드레이트 분해 실험을 수행하였다.

Table 3과 같은 조건으로부터 형성된 하이드레이트 분해를 위해 CR의 압력은 설정된 실험 압력에 맞추어 감소시켰다. 분해를 통해 형성된 가스의 배출로 인해 온도가 감소하였고, 시스템은 다시 안정화되었으며, 이러한 과정은 10 min 이내의 짧은 시간에 이루어졌다. 실험 압력이 상평형 이상을 유지하고 있으면, 하이드레이트가 안정되었다는 것을 의미한다.

하이드레이트 분해 실험의 주요변수는 반응기 내의 온도이다. 분해실험 동안 배출되는 가스는 저장조에 포집된다. 실험을 하는 동안 방출되는 가스의 몰수는 식 (6)에 의해 계산되었다. Figure 5는 분해 실험에서 가스 배출 곡선의 일반적인 모습을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 상평형의 경계를 넘기 전까지 가스의 배출은 없다. 이 실험에서 온도가 상승하면서 하이드레이트의 분해가 시작되고 CR 내의 압력이 일정하게 유지됨으로서 PID controller와 압력조절 밸브에 의해 배출된 가스가 저장조에 모이게 된다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이 상평형의 경계를 넘기 전까지는 모든 온도가 같다. 각각의 열전대의 온도 변화추이는 다른 형태로 나타나며, 최종적으로는 T1 (반응기 바닥에 설치된 열전대)과 같은 온도에 도달한다. 이는 항온조를 통한 분해 실험에 적용되는 열이 보정되고, 분해에 의해 가스가 방출됐을 때 반응기 내의 가스상 지역에서 위쪽으로 가스가 방출되고 그것에 따른 결과로 그러한 방

**Table 3. Hydrate Decomposition Experimental Conditions**

System	Sample state	Pexp (MPa)	Tstart (°C)	Tend (°C)
CH <sub>4</sub> /Silica sand/water	Fresh	6.20	7.1	10.0

**Figure 5. Decomposition experiment carried out at 6200 kPa.**

향을 따라 온도가 감소하기 때문이다.

모든 분해 실험에서 메탄 회수율은 초기 2 h 동안의 메탄 방출에 의해 계산되어진다. 초기 2 h 동안의 메탄 회수율은 모든 실험에서 일정하며, 이를 통해 형성된 메탄 하이드레이트의 분해 회수율은 82%로 나타났다.

#### 4. 결 론

Silica sand와 같은 다공성 매질을 이용한 메탄 하이드레이트의 형성과 분해반응을 연구하기 위해 새로운 반응장치를 설치하였다.

하이드레이트 형성실험은 반응기 내의 온도를 7.0 °C로 유지시키면서 실험하였다. 7.0 °C의 온도에서 하이드레이트 형성실험이 수행되는 동안 여러 핵생성 점이 관찰되었고, 이것은 하이드레이트 형성과정을 나타내고 있다. 이를 통해 70%의 범위에서 물을 하이드레이트로 전환하는 높은 형성율을 얻었다. 분해실험과정은 각각의 하이드레이트 형성 실험 후의 하이드레이트로부터 메탄을 회수하기 위해 수행된 열적 시뮬레이션 접근방법을 채택하였다. 82%의 메탄회수 범위는 분해 실험에 의해 얻어졌다. 하이드레이트의 형성과 분해 실험에 의한 온도변화 추이는 각기 다른 위치에 설치된 열전대를 통해 컴퓨터를 통해 기록되었다.

#### 사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2006-611-D00006).

#### 참 고 문 헌

1. U. T. Seo and S. P. Kang, *NICE*, **26**, 324 (2008).
2. E. G. Hammerschmidt, *Industrial and Engineering Chemistry*, **26**, 851 (1934).
3. Y. F. Makogon, F. A. Trebin, and A. A. Trofimuk, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **196**, 203 (1971).
4. E. D. Sloan, Jr. *Second Edition. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Revised and Expanded*. NY: Marcel Dekker, 754 (1998).
5. M. S. Selim and E. D. Sloan, *Soc. Petr. Eng. Reservoir Eng.*, 245 (1990).
6. M. H. Yousif, H. H. Abass, M. S. Selim, and E. D. Sloan, *SPE Reservoir Engineering*, **6**, 69 (1991).
7. M. H. Yousif and E. D. Sloan, *SPE Reservoir Engineering*, **6**, 452 (1991).