

메탄 하이드레이트의 제조 및 연소

조병학, 이영철, 백영순

한국가스공사 연구개발원 화학공정연구팀

Production and combustion for methane hydrate

Byoung-Hak Cho, Young-Chul Lee, Young-Soon Baek

Dept. of Chemical Process Research, Korea Gas Corporation R&D Center

서론

천연가스는 현재 각광받고 있는 에너지원으로 90% 이상은 차지하는 메탄은 탄소와 수소의 비가 1:4로 온실화 가스인 이산화탄소의 발생량 또한 적다. 이러한 이유 외에도 매연을 발생시키는 요소가 거의 없기에 환경 친화성이 좋고 탄소세 부분에 있어서도 유리한 위치를 차지하는 등의 장점으로 좋은 에너지원으로 각광받아 세계적으로 그 사용량이 점차 증가하고 있는 추세이다. 천연가스는 유전이나 가스전에서 생산되고 있어 현재에도 이에 대한 탐사가 지속적으로 이루어지고 있다. 천연 가스 생산에 하이드레이트의 생성은 파이프를 막기에 방해요소로 인식되어 왔다. 그러나 기존 가스전의 추정 매장량으로부터 가스 생산에 따른 압력 감소 시기를 예측했으나 계속 유지되기에 채굴 가능한 매장량이 늘어나 이전의 몇 년 사용량이 많이 줄지 않고 있다. 이러한 징후로부터 천연가스의 resource의 유력한 후보로 가스 하이드레이트를 조사한 결과 함유하고 있는 가스는 주로 메탄이기에 메탄 하이드레이트라고도 불리며 특성에 대한 일부 조사와 더불어 탐사가 확대되어 최근까지의 결과에서 전세계적인 추정 매장량은 기존 화석연료(석탄, 석유, 기존 가스전)의 매장량과 비교하여 2배 이상의 막대한 양으로 예측되어 있다. 이러한 가스하이드레이트는 주로 동토지역이나 심해저에 존재하나 매장 위치는 전세계적으로 분포하고 있다. 이에 고무되어 자국 주변의 가스 하이드레이트 매장량을 살피고자 하는 사업이 여러 국가(미국, 일본, 영국, 노르웨이, 러시아, 인도 등)에서 진행되고 있으며 최근 대만에서도 일련의 작업이 진행되고 있다.

위와 같은 자원측면에서의 연구 이외에도 저장 및 수송 수단 매개체로서 활용 기술은 많은 사람들에 의해 검토가 이루어졌다. Gudmundsson et al. (1996)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 (1992)는 하이드레이트의 해상 천연가스 수송을 검토하여, 혼합가스 특히 이소부탄 (isobutane)을 첨가하여 생산압력을 낮추고 경량 콘크리트를 사용하여 수송선

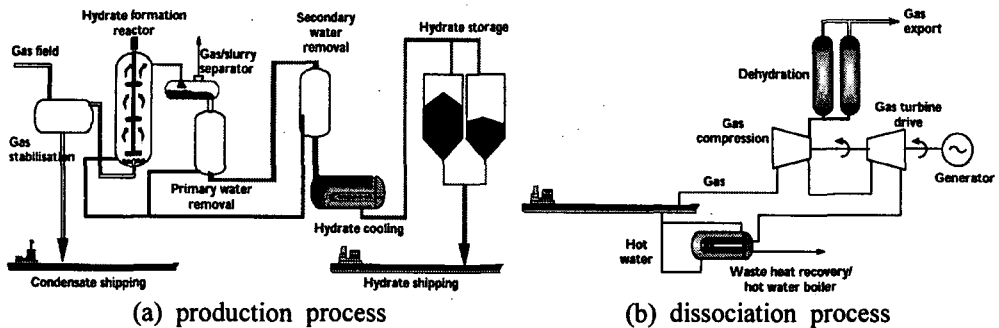


그림 1 Hydrate process of production and dissociation, (BG Tech.)

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. 영국의 경우 수송과 저장기술을 위한 제조 기술을 발전시켜 pilot plant(1 ton/day)를 개발하여 운영중이다. 저장, 수송에 대한 process는 그림 1과 같이 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 이와 같은 저장, 수송 관점에서의 공정 중에서 가장 핵심이라 할 수 있는 가스 하이드레이트 제조 공정에서 저장 효율을 살피고자 우선 free phase에서의 메탄 하이드레이트에 대한 제조 실험을 실시하였다.

이론

하이드레이트 상태에서의 가스 저장은 가스-물 몰 비율과 하이드레이트 상태에서 가스의 높은 밀도에 의해서 영향을 받는다. 하이드레이트 상에서 메탄의 비중은 액상보다도 높으며, 가스상태보다도 하이드레이트 상태에서 같은 압력의 단위 부피에서 더 많은 가스를 포함하므로 가스 하이드레이트 상태의 가스의 저장은 상대적으로 낮은 압력에서 더 효과적이다.

하이드레이트 상태에서의 가스 저장의 장점은 다른 압력에서 하이드레이트 상태와 가스 상태에서 포함된 가스의 부피와 비교한 것이다. 다른 압력에서 단위

표 1. Gas capacity comparison of gas hydrate, LNG, and CNG

Material		Gas capacity (m ³)
Gas hydrate	Structure I in 5 ¹²	56.02
	Structure II in 5 ¹²	154.08
	Structure H in 5 ¹² and 4 ³ 5 ⁶	200.93
LNG (Liquified natural gas)		600.0
CNG (Compressed natural gas) at 200 atm		200.0

부피당에 포함된 가스의 부피는

$$Q_F = \frac{VP T_0}{P_0 T Z}, [m^3]$$

하이드레이트의 유사한 부피에 포함된 가스의 부피는 다음과 같이 표현된다.

$$Q_H = \frac{V_G' \delta \times 10^3}{M_H}, [m^3]$$

여기서 V 는 용기의 부피이고, P 는 가스 저장 압력이고, T_0 , P_0 는 노말 압력과 온도이다. T 는 가스 저장 온도이고, Z 는 노말 온도와 압력에서의 가스 압축비이다. V_G 는 가스의 물 부피이고, δ 는 하이드레이트의 밀도이다. 또한 M_H 는 하이드레이트의 몰 질량이다.

1기압 하에서 물 1cc를 기준으로 함유할 수 있는 가스의 양(cc)에 대하여 가스 하이드레이트의 각 구조에 따른 함유량으로 기존의 LNG, CNG와 비교하여 나타냈다. 이로부터 가스 하이드레이트에 함유된 가스량은 천연가스를 200기압으로 압축한 양과 유사함을 알 수 있다.

실험 및 결과

본 연구에서는 위에서 언급한 바와 같이 free phase의 메탄 하이드레이트의 제조에 관한 실험을 실시하였다. 실험 장치는 일반적인 Jacketed-CSTR을 개량하여 저온 유지 및 주변 안전 장치를 강화하여 구성하였다. 장치 개략도는 그림 2에 나타낸 바와 같다.

본 실험에서는 물 250cc과 메탄을 feed로 하여 메탄 하이드레이트 생성에 충분한 온도와 압력을 초기치(60 kg/cm², 3.5℃)로 설정하여 평형점 근처 도달시의 제조 경향을 살피기 위하여 공급을 멈춘 상태에서 메탄 하이드레이트 제조에 의한

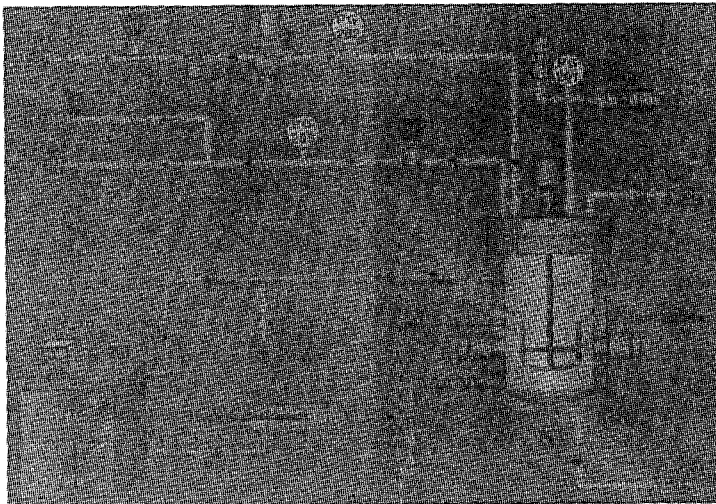
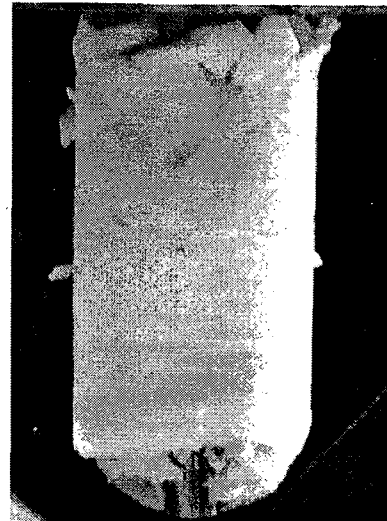
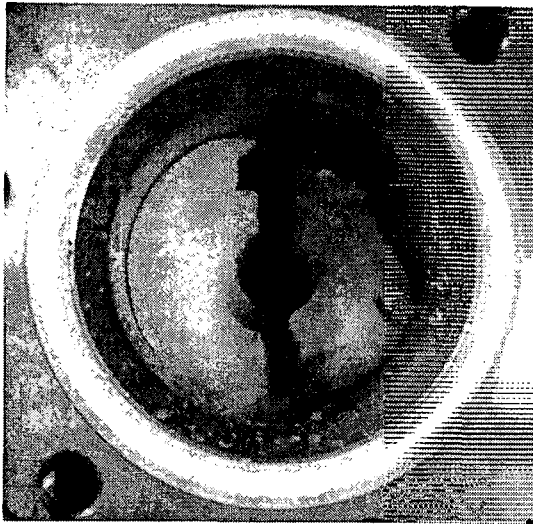


그림 2 Schematic diagram of gas hydrate system



(a) 생성 중의 메탄 하이드레이트

(b) 최종 생성된 메탄 하이드레이트

그림 3 gas hydrate product at middle time and last time

가스 소모가 진행되어 가스 소모 속도가 미미한 상태가 되는 지점이라고 판단되는 48 kg/cm^2 부근에서 다시 초기치의 압력을 공급하는 간헐적 방식으로 한 실험(실험 1~3)과 초기치 상태 그대로 feed를 열어 놓은 상태에서의 실험(실험 4~9)을 실시하였다.

생성 중간의 모습과 연소 시연을 위하여 최종 생성된 메탄 하이드레이트를 그림 3에 나타내었다.

여러 조건에서 실험한 결과는 표 2에 정리하였다. 여기서 소모량은 1 kg/cm^2 기압 하에서 물 1cc에 함유되는 가스의 양을 cc로 환산하여 나타낸 값이다. 간헐적 공급에서는 주입된 가스의 양으로 측정하였으며 지속적 공급에서는 생성된 메탄 하이드레이트를 해리시켜 나온 압력 변화로부터 계산하였다.

표 2. Experimental result from gas hydrate system

공급 조건	공급 압력 (kg/cm^2)	반응기 상부온도	반응기 하부온도	반응시간 (min)	소모량(cc) (kg/cm^2)	비고
실험 1	60~48	6~8.9°C	3.5°C	242	80.2	
실험 2				151	83.7	
실험 3				265	83.5	
실험 4	60	7~8°C	3.5°C	257	97.3	
실험 5				266	82.0	
실험 6				289	82.3	
실험 7	50	7~8°C	3.5°C	342	91.2	
실험 8				360	90.5	
실험 9				374	84.3	

이 결과로부터 간헐적 공급보다는 지속적 공급에 의한 메탄 하이드레이트의 생성이 더 많이 되나 반응시간 소요가 조금 더 많음을 알 수 있었다. 이는 반응기 상부 온도로 표시된 기체의 온도가 공급이 중단된 상태에서는 낮은 온도에서 하이드레이트가 생성되어 생성 속도를 높인 결과를 가져온 것으로 판단된다. 이는 추후 장치 개선을 통하여 공급 가스의 온도에 따른 경향을 살필 것이다.

지속적 공급에서 공급 압력을 다르게 한 결과로는 최종 생성물에 주입된 가스량은 늘어나나 하이드레이트 생성에 소요되는 시간이 훨씬 길어짐을 알 수 있었다.

연소 실험으로는 생성에 필요했던 설정 온도를 유지한 상태에서 대기압 조건으로 바꾼 후 생성된 메탄 하이드레이트를 용기에 담는 과정에서 많은 양이 해리되어 연소가 어려운 상태가 되었다. 이에 따라 본 연구에서는 온도를 낮춰 생성된 메탄 하이드레이트를 고정화시킨 압력을 낮추는 방법을 사용하여 매우 좋은 연소 결과를 얻을 수 있었다. 이는 저장용기를 사용하여 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 대기압 상태로 저장시 거의 해리 되지 않는 결과를 보였다.

연소 모습은 그림 6에 나타내었으며 특히 (b)에서 사용한 용기에 의한 연소는 불꽃 지속시간이 30분 이상 지속됨을 보여 연료 사용으로의 가능성을 엿볼 수 있었다.

결론

위 실험으로부터 제조된 메탄 하이드레이트는 실제로 많은 양의 메탄을 함유하므로 저장에 대한 충분한 가능성이 있음을 알 수 있다.

또한 이 실험에서는 온도를 낮춰 메탄 하이드레이트를 고정화시킨 방법은 향



(a) combustion 1



(b) combustion 2

그림 6 combustion of methane hydrate

후 동토지역이나 심해저에서 가스 하이드레이트 상태를 그대로 추출하고자 할 경우 응용될 수 있는 방법으로 제시될 수 있다. 이외에도 고정화 방법으로 촉진제를 넣는 방안도 있으며 이는 추후 검토 연구될 사항이다.

참고문헌

- Berner, D., 1992, Proc. 2nd Int.. Offshore and Polar Eng. Conf., 636p
- Gudmundsson, J.S., Parlaktuna, M. and Khokhor, A.A., 1994, SPE Production & Facilities, Feb., 69p.
- Hatzikiriakos, S.G. and Englezos, P., 1994, Proc. 2nd Int.. Offshore and Polar Eng. Conf., 337p
- Makogon, Y.F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma, 287p
- Sloan, E.D. Jr., 1990, Proc. 69th Ann. Conv. Gas Process Assn., 69, 8p.
- Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc., 8p, 459p.
- <http://www.ipt.unit.no/~ngh/library>
- <http://www.bgtech.co.uk/>