

질소 + HFC-134a와 질소 + SF₆의 가스 하이드레이트 상평형

*차 인옥¹⁾, 이 승민¹⁾, 이 주동²⁾, 이 강우³⁾, **서 용원¹⁾

Hydrate Phase Equilibria for the Ternary N₂ + HFC-134a + Water and N₂ + SF₆ + Water Mixtures

*Inuk Cha, Seungmin Lee, Ju Dong Lee, Gang-woo Lee, **Yongwon Seo

Key words : SF₆, HFC-134a, 하이드레이트, 상평형

Abstract : 최근 지구온난화가 국제적인 이슈화되면서 온실가스의 효과적인 처리에 많은 관심이 집중되고 있다. 냉매로 주로 사용되는 HFC-134a와 절연체로 주로 사용되고 있는 SF₆는 각각 이산화탄소의 11,700배와 23,900배의 지구온난화지수를 가지는 온실가스이다. 본 연구에서는 이 두 물질의 효과적인 분리/회수를 위하여 가스 하이드레이트 형성을 이용한 방법을 제안하였다. 하이드레이트 형성법을 이용할 경우 공정이 단순하고 저압에서 분리가 가능하므로 타 분리공정과의 경쟁이 가능할 것으로 예상된다. 본 실험은 275-290 K의 온도범위와 3 - 30 bar의 압력범위에서 질소 + HFC-134a (20, 40, 60, 80%)와 질소 + SF₆ (10, 30, 50, 70%)의 혼합기체를 사용하여 각 조성에 따른 하이드레이트(H)-물(L_w)-기상(V)의 3상 평형점을 측정하였다. HFC-134a 또는 SF₆의 조성이 낮은 혼합기체의 3상 평형점은 순수 질소의 3상 평형점에 비하여 주어진 온도에서 평형압력이 현저히 낮은 것을 볼 수 있었으며 HFC-134a 또는 SF₆의 조성이 증가할 수록 순수한 HFC-134a 또는 SF₆의 3상 평형점에 근접하는 것을 볼 수 있었다. 특히 SF₆는 다른 기체와 달리 하이드레이트의 생성/해리에 긴 시간이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻어진 결과는 하이드레이트를 이용한 HFC-134a와 SF₆ 분리 공정의 중요한 기초 자료가 되며 다른 혼합 기체의 분리 공정에도 응용될 수 있을 것이다.

1. 서론

가스 하이드레이트 (Gas Hydrate)란 적정 온도와 압력하에서 물 분자의 화학 반응이 아닌 구조적 영킹과 유사한 물리적 결합에 의한 수소 결합이다. 하이드레이트에 의해 형성된 3차원의 격자구조의 동공에 기체가 포집되어 있는 고체상태의 결정구조는 구조-I, 구조-II, 구조-H와 같이 크기와 모양이 다른 3가지 구조를 형성한다.¹⁾

물리적 결합으로 이루어진 하이드레이트는 화학적 변화가 없기 때문에 반응이 진행된 후에도 주체에 포집되어 있는 객체의 성분은 변화하지 않는다. 그러므로 액체의 단종류와 같은 혼합 물질의 분리가 가능하다. 이런 가스 하이드레이트의 특성을 이용해 기체 분리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

산업의 발전에 의해 HFC-134a와 SF₆의 수요가 증가하면서 이 두 기체에 의한 지구 온난화가 문제되고 있다. 냉매로 주로 사용되는 HFC-134a와 절연체로 주로 사용되고 있는 SF₆는 Table 1에 제시된 바와 같이 각각 이산화탄소의 11,700배와 23,900배의 지구온난화지수를 가지는 온실가스

이다.

이 두 가스의 순수가스 상평형 데이터는 실험을 통해 제시된 바 있지만 혼합가스에 대한 실험 데이터는 아직 보고된 바 없다.^{2,3)}

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 기체 분리 특성의 상평형 데이터를 얻기 위해 질소 + HFC-134a (20, 40, 60, 80%)와 질소 + SF₆ (10, 30, 50, 70%)의 혼합기체를 사용하여 각 조성 따른 하이드레이트(H)-물(L_w)-기상(V)의 3상 평형점을 측정하였다.

1) 창원대학교 화공시스템공학과

E-mail : yseo@changwon.ac.kr

Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6465

2) 생산기술연구원 부산연구센터차세대자원개발팀

E-mail : julee@kitech.re.kr

Tel : (051)974-9276 Fax : (051)974-9299

3) (주) 유성 중앙연구소

E-mail : gapsan@dreamwiz.com

Tel : (052)240-7355 Fax : (052)240-7359

Table 1. Atmospheric life and global warming potential

Gas	Atmospheric Life (year)	Global Warming Potential
CO ₂	50 - 200	1
CH ₄	12±3	21
N ₂ O	120	310
HFC	1.5 - 264	140 - 11,700
SF ₆	3,200	23,900

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 HFC-134a와 SF₆는 대성 특수 가스 (대한민국)가 제공한 것이며, 질소 + HFC-134a(20, 40, 60, 80%)와 질소 + SF₆ (10, 30, 50, 70%)의 조성을 가지는 가스를 사용했다.

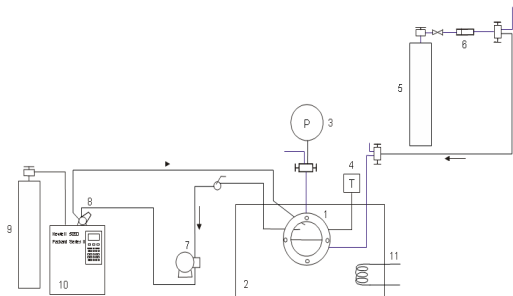


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.

(1. Equilibrium Cell, 2. Water Bath, 3. Pressure Gauge, 4. Thermometer, 5. Gas Cylinder, 6. Check Valve, 7. High Pressure Pump, 8. Sampling Valve, 9. Helium Gas, 10. Gas Chromatograph, 11. External Heat Exchanger)

2.2 실험장치 및 순서

실험장치에 대한 계략도는 Fig. 2에 제시되어 있다. 하이드레이트 상평형 실험 장치는 정확한 하이드레이트 해리 압력 및 온도를 측정하기 위하여 특별히 제작된 것으로, 평형 셀(cell)은 316 stainless steel로 제작되었으며 내부 부피는 50 cm³이다.

상평형 측정 실험은 순수한 물 17cm³을 평형 셀 내부에 넣고 실험기체를 가압한 후, 275 K까지 천천히 냉각 시켜준다. 하이드레이트 형성이 마무리될 때까지 충분한 시간이 지난 후에 셀 온도

를 0.1 K씩 단계적으로 충분한 시간 간격을 주면서 올려주었다. 실험의 정확성을 높이기 위해 마지막으로 3상이 존재하는 하이드레이트 결정이 사라지는 시점을 3상 평형점으로 잡았다. 3상 (H - L_w - V) 평형압력 및 온도는 실험에 사용되는 기체의 각각 조성에 따라 달라진다. Fig. 3은 상평형 측정에 의한 온도와 압력변화를 나타낸 그래프이다.

특히 질소 + SF₆ 혼합기체의 경우에는 해리시간을 질소 + HFC-134a보다 충분히 주어야 정확한 3상 평형점을 얻을 수 있었다.

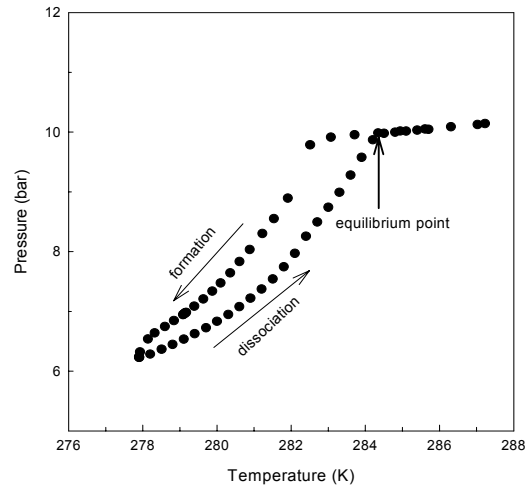


Fig. 3. Pressure-temperature trace for determination of equilibrium dissociation point for the HFC-134a (40%) + N₂ + water mixture.

3. 결과 및 토의

질소 + HFC-134a(20, 40, 60, 80%)와 질소 + SF₆ (10, 30, 50, 70%) 조성의 3상 (H - L_w - V) 평형을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

HFC-134a(또는 SF₆)의 조성이 낮아질수록 주어진 온도에서 평형 압력이 높아지는 것을 볼 수 있다. 질소는 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 분자의 크기로 볼 때 HFC-134a와 SF₆는 구조-II를 형성할 것으로 예상된다. 분자크기가 작은 질소는 큰 동공과 작은 동공에 가스가 포집되는 것에 반해 HFC-134a와 SF₆는 분자 크기로 인하여 큰 동공에만 포집될 것이다.

특정온도에서 순수한 질소 하이드레이트의 3상 평형압력은 극도로 높음에도 불구하고 HFC-134a (또는 SF₆)가 구조-II의 큰 동공을 채워줌으로써 혼합 가스 하이드레이트가 안정화되어 혼합가스 하이드레이트의 3상 평형압력이 현저히 낮아지게 된다. 따라서, 질소 + HFC-134a (또는 SF₆)의 혼합기체는 낮은 압력에서 가스 하이드레이트가 형성이 되고 하이드레이트상에는 HFC-134a (또는 SF₆)가 농축되어 있는 것을 의미한다. 보다 자세하고 정확한 결과는 향후 하이드레이트상 분석실험을 통하여 제시할 것이다.

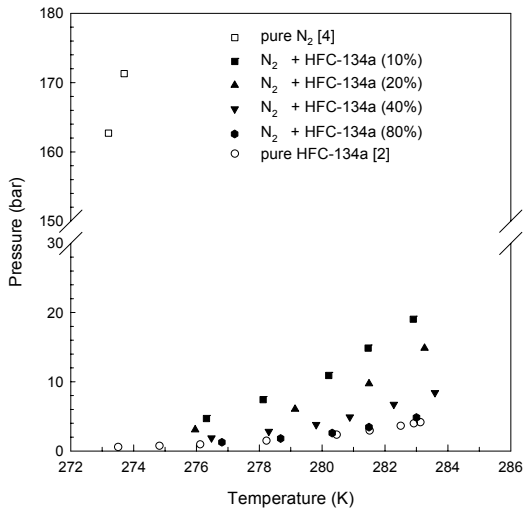


Fig. 4. Hydrate phase equilibria for the HFC-134a + N₂ + water mixtures.

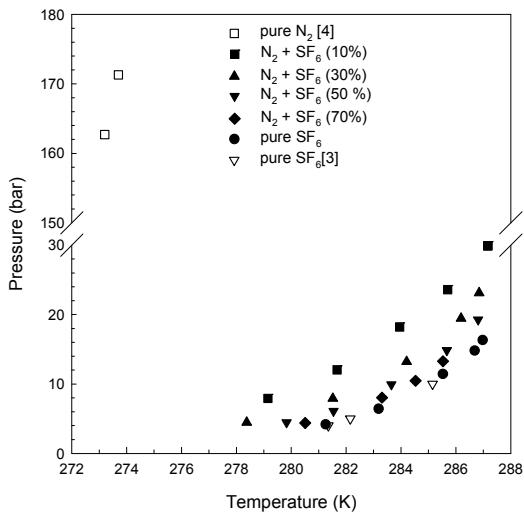


Fig. 5. Hydrate phase equilibria for the SF₆ + N₂ + water mixtures.

4. 결론

질소 + HFC-134a (20, 40, 60, 80%) 질소 + SF₆ (10, 30, 50, 70%) 조성의 3상 (H - L_{II} - V) 평형을 측정하였다. 본 실험 결과 하이드레이트를 이용한 혼합가스 분리 공정은 비교적 낮은 압력에서 기체가 분리 될 수 있음을 보여 주었다. 그리고, 공정의 운전에 있어서 첨가제의 사용없이 순수한 물만을 사용하므로 환경 친화적인 공정임을 알 수 있다.

5. 후기

본 과제는 지식경제부/에너지관리공단의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Sloan, E.D and Koh, C.A., 2008, Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd Ed.: Boca Raton: CRC Press.
- [2] Deqing Liang, Kaihua Guo, Ruzhu Wang, and Shuanshi Fan, 2001, "Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a)", Fluid Phase Equilibria 187-188, 61-70
- [3] Yu.A.Dyidin, E.G.Larionov, A.Yu.Manakov, A.V.Kurnosov, F.V.Zhurko, E.Ya.Aladko, A.I.Ancharov, B.P.Tolochko and M.A.Sheromov, 2002, "Clathrate Hydrates of Sulfur Hexafluoride at High Pressures", Journal of Including Phenomena and Macrocyclic Chemistry 42: 213-218.
- [4] J.D. Jhaveri and D.B. Robinson, Can. J. Chem. Eng., 43, (1965), 75