

촉진 및 저해 현상에 의한 천연가스 하이드레이트의 상평형

*이 승민, 박 성민, 이 영준, 강 보람, **서 용원

Promotion and Inhibition Phenomenon of Natural Gas Hydrates

*Seungmin Lee, Sungmin Park, Youngjun Lee, Boram Kang, **Yongwon Seo

본 연구에서는 실제 천연가스 구성성분인 메탄 (90%)+에탄 (7%)+프로판 (3%) 혼합기체를 사용하여 심해저 퇴적부에 존재하는 천연가스 하이드레이트 개발과 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 천연가스 수송 및 저장법 개발을 위한 열역학적 특성을 살펴보았다. 천연가스 하이드레이트 개발 연구에서는 심해저 퇴적층의 영향을 살펴보기 위해 기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0, 100.0 nm인 다공성 실리카 젤을 사용하여 기공 직경에 따른 3상(하이드레이트 (H)- 물 (L_w)-기상 (V)) 평형을 측정하였다. 천연가스 하이드레이트 수송/저장법 연구에서는 천연가스 하이드레이트 형성 압력을 낮추어 줄 수 있는 열역학적 촉진제인 TBAB(농도: 5, 10, 40, 60 wt%)와 THF(농도: 1, 5.56, 10 mol%)를 첨가하여 각각의 농도에 따른 혼합 가스 하이드레이트의 3상 평형을 측정하였다. 그 결과 다공성 매질인 실리카 젤의 경우 기공 직경의 크기가 작아질수록 벌크상태의 하이드레이트에 비해 평형 온도는 낮아지고, 평형 압력은 높아져 저해효과가 커짐을 알 수 있었고, 열역학적 촉진제를 첨가했을 경우 TBAB의 농도가 40 wt%, THF의 농도가 5.56 mol%일 경우 촉진 정도가 가장 크게 나타났으며, 그 이상의 농도일 경우 가스 하이드레이트 형성 반응에 참여하지 않은 TBAB와 THF에 의해 오히려 촉진 정도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 ¹³C NMR 분석을 통해 혼합 가스 하이드레이트의 격자 형성과 기체 포집에 따른 구조적인 변화에 대해서도 살펴보았다.

Key words : Natural Gas(천연가스), Natural Gas hydrate(천연가스 하이드레이트), Silica gel(실리카 젤), TBAB, THF

E-mail : ** yseo@changwon.ac.kr

DME가 메탄하이드레이트 생성에 미치는 영향

*임 계규

The Effects of DME on Formation of Methane Hydrate

*Gyegy Lim

자연 상태에서의 가스하이드레이트의 존재는 물의 빙점보다 높은 온도에서 가스 수송관이 막히는 사고가 관내에 생성된 하이드레이트에 의한 것으로 규명된 이후영구동토지역이나 심해저에 부존되어 있는 막대한 매장량으로 인해 매우 활발한 연구가 최근에 진행되고 있다. 가스하이드레이트는 수분의 량에 비해 대량의 가스를 함유하므로 인위적인 가스하이드레이트를 제조하기 위하여 여러 가지 연구 중 하이드레이트 반응을 촉진하는 촉진제(promoter)와 생성을 억제하는 억제제(inhibitor)를 찾는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 계면활성제와 고분자물질이 이들의 다양한 첨가제로 현재 사용되고 있다. 이러한 연구에서 메탄가스하이드레이트 형성에 영향을 미치는 대상물질로 선택한 DME(Dimethane Ether)는 산소 함유율이 34.8wt%인 합산소연료로 최근 신에너지로 부상하고 있으며, 해외 가스전 개발과 맞물려서 상용화단계에 들어와 있다. DME의 물리화학적 특성으로는 상온의 온도에서 약5기압의 압력으로 액화시킬 수 있다. 마취성이 강한 디에틸에테르와는 달리 마취성이 없을 뿐만 아니라 인체에 무해한 무색기체로 세탄가가 60가까이되어 경유(세탄가 55) 대체연료로 내연기관의 실증사업이 진행되고 있다. 이러한 특성을 갖고 있는 DME가 메탄가스 하이드레이트 생성에는 어떤 영향을 미치는지를 본 연구에서는 실험을 통해서 분석을 수행하였다. 실험과정에는 세 단계로 구분하여 진행하였는데 첫 번째 단계에서는 메탄가스만으로 하이드레이트 생성조건을 실험분석하였고, 두 번째 단계에서는 DME가스를 먼저 주입한 후 동일 온도에서 메탄가스를 주입시켜 하이드레이트 생성 압력을 실험측정하였다. 마지막 단계에서는 DME가스를 약 두 배 정도 많이 주입한 후 동일 온도에서 메탄가스를 주입하여 하이드레이트 생성 압력을 측정하였다. 이러한 단계별 과정을 다소 순화한 -5°C~4°C의 온도 범위에서 반복적으로 수행하였다. 실험결과에서는 메탄만의 하이드레이트 형성보다 빙점(0°C) 이하의 온도 범위에서는 DME가 메탄하이드레이트 형성에 촉진제 역할을 하였고, 빙점 이상의 온도에서는 억제제의 역할을 하는 것으로 측정되었다. 또한 첨가된 DME의 양에 따라 촉진제의 역할과 억제제의 역할에 확연한 차이를 보였다. 추후 실험에서는 좀더 넓은 농도, 온도 및 압력범위에서 재현성 실험을 추가로 수행할 것도 제안한다.

Key words : DME, Dimethyl Ether, Methane, Gas Hydrate, hydrate promoter, hydrate inhibitor

E-mail : * kklm@hoseo.edu