

## 천연가스 고체화수송을 위한 하이드레이트 구조 I 과 II 에 대한 비교실험

김 남 진, 김 중 보<sup>†</sup>

인하대학교 기계공학과

### A Comparative Experiment on the Hydrate Structures I and II for the Solid Transportation of Natural Gas

Nam-Jin Kim, Chong-Bo Kim<sup>†</sup>

Department of Mechanical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received May 14, 2003; revision received June 20, 2003)

**ABSTRACT:** Natural gas hydrate typically contains 85 wt.% water and 15 wt.% natural gas, and commonly belongs to cubic structure I and II. Also, 1 m<sup>3</sup> hydrate of natural gas can be decomposed to 200 m<sup>3</sup> natural gas at standard condition. If this characteristic of hydrate is reversely utilized, natural gas is fixed into water and produced to hydrate. Therefore the hydrate is great as a means to transport and store natural gas. So, the tests were performed on the formation of natural gas hydrate is governed by the pressure, temperature, gas composition etc. The results show that the equilibrium pressure of structure II is approximately 65% lower and the solubility is about 3 times higher than structure I. Also if the subcoolings of structure I and structure II are more than 9 K and 11 K respectively, the hydrates are rapidly formed.

**Key words:** Natural gas hydrate(천연가스 하이드레이트), Subcooling(과냉도), Nucleation(핵생성), Induction time(유도시간), Cavity(공동)

#### 1. 서 론

천연가스를 대체하며 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 천연가스 하이드레이트가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번히 발생하여 그 원인을 조사한 결과, 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 만들고, 그것이 파이프 내벽에 부착되는 것으로 밝혀지면서 천연가스 하이드레이트가

주목을 받게 되었다.<sup>(1)</sup> 또한 자연적으로 생성된 천연가스 하이드레이트의 경우 99% 이상이 메탄가스로 구성되어 있으며, 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙 등에 폭넓게 분포되어 있다. 더욱이 그 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기 중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양이 된다.<sup>(2,3)</sup> 따라서 천연가스 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 주목을 받고 있다. 또한 1 m<sup>3</sup>의 천연가스 하이드레이트는 표준 상태에서 최대 200 Nm<sup>3</sup>의 천연가스로 분해된다.<sup>(4)</sup> 만약 이와 같은 특징을 역으로 이용할 경우 천연가스를 물에 포집시켜 하이드레이트를 만들 수

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-32-860-7313; fax: +82-32-868-1716

E-mail address: cbkim@inha.ac.kr

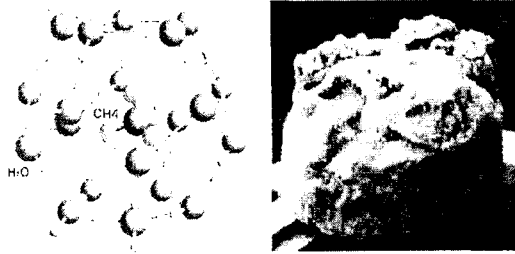


Fig. 1 Natural gas hydrate.

있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 알려져 있다.<sup>(5)</sup>

천연가스 하이드레이트란 특정한 온도와 압력 조건 하에서 물분자로 이루어진 공동 내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 Fig.1과 같이 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물로, 그 결정구조는 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동구조이고,  $n^m$ 으로 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. 따라서 Fig.2와 같이 6개의 14면체( $5^{12}6^2$ )와 2개의 12면체( $5^{12}$ )가 결합된 것을 구조 I, Fig.3에서 보듯이 16개의 12면체( $5^{12}$ )와 8개의 16면체( $5^{12}6^4$ )로 구성된 것을 구조 II, Fig.4와 같이 3개의 12면체( $5^{12}$ ), 2개의 12면체( $4^35^66^3$ ) 및 1개의 20면체( $5^{12}6^8$ ) 공동으로 결합된 것을 구조 H라고 한다.

따라서 고체상태로 존재하는 천연가스 하이드레이트를 개발하기 위해서 분해시킬 경우 발생되

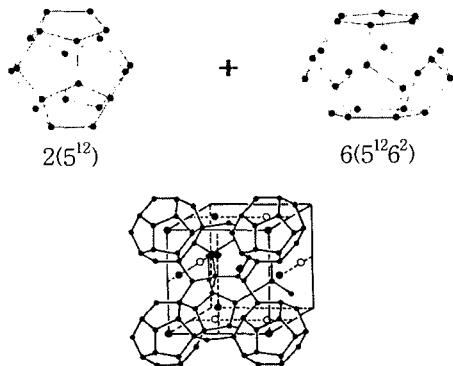


Fig. 2 Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure I.

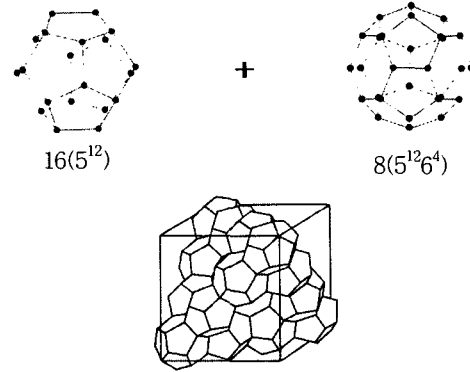


Fig. 3 Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure II.

는 가스의 99% 이상이 메탄가스이고, 기존의 천연가스는 혼합가스이기 때문에 하이드레이트로 만들어 고체로 수송할 경우 그 구조가 서로 다르게 된다. 따라서 본 연구에서는 그 구조를 결정하고 각각의 특성을 비교하고자 한다.

## 2. 실험장치

본 연구를 위해서 제작한 실험장치의 개략도를 Fig.5에 나타내었다. 600 mL의 반응기(1)와 1.5L 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 가스와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에 직경 80 mm의 사파이어 글라스(2)를 부

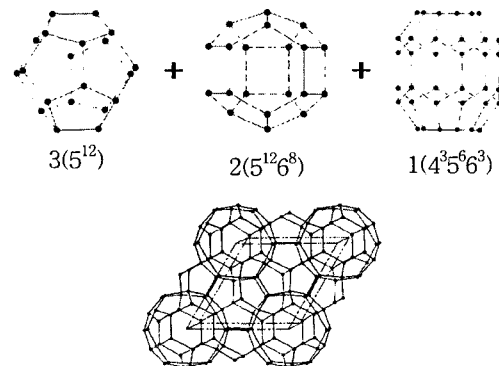


Fig. 4 Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure H.

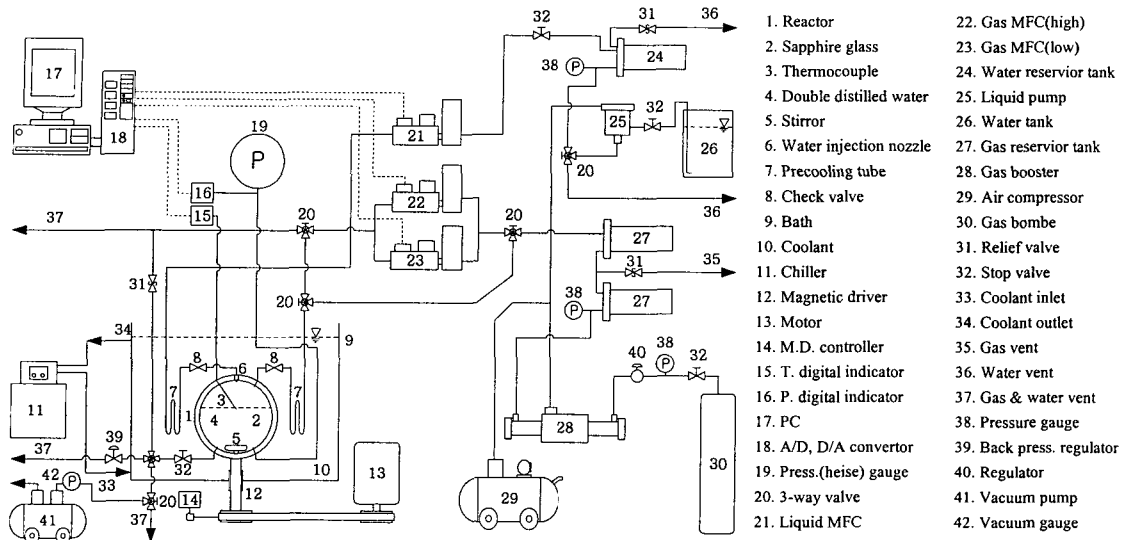


Fig. 5 Schematic diagram of the apparatus.

작하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 실험용 가스와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브 (7)의 길이를 2 m 이상 확보하였다. MFC(Bronkhorst Hi-tech Co.)의 경우 액체용 MFC(21, 0~1000 g/hour), 가스 고유량용 MFC(22, 0~60 L/min)와 저유량용 MFC(23, 0~1500 mL/min)를 설치하였으며, 실험압력의 97~98%까지는 가스 고유량용 MFC로 나머지 2~3%는 저유량용 MFC를 작동시킴으로써 순간적으로 고유량이 유입되어 발생할 수 있는 초과압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위 0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0~350 kgf/cm<sup>2</sup>, Heise Co.)와 디지털 지시계(16, Sensys Co.)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32인치 T-타입 열전대(3, OMEGA Co.)와

디지털 지시계(15, Yokogawa Co.)를 사용하였다. 또한 반응기의 온도를 조절하기 위한 항온수조 (11, 228~403 K, Jeio Tech Co.), 가스를 고압으로 만들기 위한 가스부스터(28, 700 kg/cm<sup>2</sup>, Schmidt, Kranz & Co GmbH), 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽고 기록하기 위한 PC(17)를 설치하였다. 그리고 반응물질로는 이차중류수와 99.99% 메탄가스(Quadren Cryogenic Co., 47 L) 그리고 국내로 가장 많은 양이 수입되는 인도네시아 천연가스(Rigas Co., 47 L)를 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다.

### 3. 실험방법 및 결과

#### 3.1 천연가스 하이드레이트 구조 결정

천연가스는 혼합가스이기 때문에 하이드레이트로 만들 경우 그 조성에 따라 구조가 달라진다. 따라서 본 연구에서 Colorado School of mines에서 제공하는 프로그램인 CSMHYD<sup>(6)</sup>를 사용하여 천연가스 하이드레이트의 구조를 조사하여 Table 2에 정리하였다.

천연가스 내에 에탄이 10% 이상일 경우 구조 I을 형성하지만 구조 II의 성질을 지니고, 노말부탄은 0.108% 이상이면 구조 II를 형성하지만 구조 I의 특성을 가지고 있다. 또한 프로판과 이소부탄은 각각 0.0146%, 0.01% 이상이면 구조

Table 1 Compositions of natural gas

	Certified concentration (mol/mol)	Uncertainty
Methane(CH <sub>4</sub> )	90.8784%	
Ethane(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	5.63%	±2%
Propane(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	2.52%	±2%
iso-Butane(i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.493%	±2%
n-Butane(n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.447%	±2%
iso-Pentane(i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	102 PPM	±3%
Nitrogen(N <sub>2</sub> )	214 PPM	±3%

Table 2 Hydrate crystal structure according to composition ratios based on methane gas

Compositions	Ratios (%)	Structure
Ethane(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	≥ 10	I (II*)
Propane(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	≥ 0.0146	II
iso-Butane(i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	≥ 0.01	II
n-Butane(n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	≥ 0.108	II (I*)
iso-Pentane(i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	≥ 0.866	H
n-Pentane(n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	> 0	No formation
Nitrogen(N <sub>2</sub> )	> 0	I
Carbon dioxide(CO <sub>2</sub> )	> 0	I

\*Apparent character

II, 이소펜탄은 0.866% 이상이면 구조 H를 형성한다. 그외에 노말펜탄은 어떠한 조건에서도 하이드레이트가 형성되지 않기 때문에 구조에는 영향을 미치지 못하고, 질소, 이산화탄소는 조성비에 관계없이 구조 I만을 형성한다. 그러나 혼합가스로 하이드레이트를 만들 경우 분자량이 큰 가스의 구조에 지배를 받는다. 따라서 국내로 수입되는 천연가스는 이소펜탄의 분자량이 가장 크지만 0.05% 이하이기 때문에 구조 II에 해당하며, 자연상태에 존재하는 천연가스 하이드레이트의 경우 분해된 가스의 99% 이상이 메탄가스이고 나머지는 이산화탄소로 구성되어 있기 때문에 하이드레이트로 다시 만들 경우 구조 I에 해당한다. 결과적으로 본 연구에서 사용하는 반응물 질인 메탄가스는 구조 I, 천연가스는 구조 II에 해당하며, 그 구조적 특징은 Table 3과 같다.

### 3.2 평형점 측정실험

하이드레이트는 일반적으로 고압·저온의 조건에서 안정한 상태를 유지하며, 이러한 안정영역

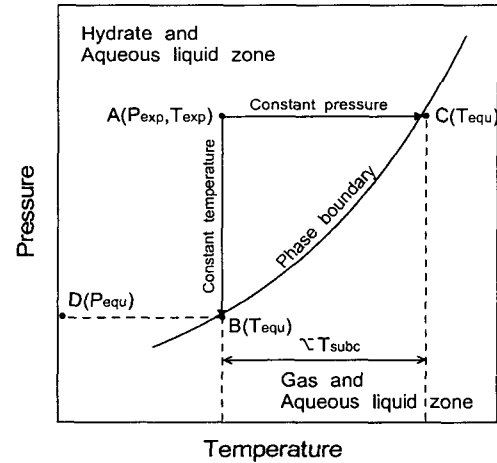


Fig. 6 Experimental method.

을 벗어나게 되면 쉽게 물과 가스로 분해되는 특징이 있다. 따라서 하이드레이트 형성과 분해를 시각적으로 확인할 수 있기 때문에 제작된 실험 장치의 특성을 고려하여 상평형 실험을 수행하게 되는데, 대표적인 방법으로는 Fig. 6과 같이 등온 실험과 등압실험을 들 수 있다. 즉, 임의의 온도 B(T<sub>equ</sub>)에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력 D(P<sub>equ</sub>)보다 높은 압력 A(P<sub>exp</sub>)로 하이드레이트를 형성시킨 후 과정 A→B와 같이 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 서서히 감소시키는 등온실험과 과정 A→C와 같이 압력을 일정하게 유지하면서 온도를 서서히 상승시키는 등압실험이 있다.<sup>(7)</sup> 본 실험에서는 위의 두 가지 실험을 모두 수행한 결과 실험장치의 특성상 등온을 유지시켜 주는 방법보다는 압력을 일정하게 유지시켜 주는 방법이 용이했으며 또한 하이드레이트가 분해되는 모습을 시각적으로 명확히 관찰할 수 있었기 때문에 다음과 같은 방법으로 등압실험을 수행하였다.

액상펌프를 이용하여 반응기 내로 300 mL의

Table 3 Characteristics of structure I and structure II

Parameters	Structure I	Structure II
No. of H <sub>2</sub> O molecules in the unit cell	46	136
No. of 5 <sup>12</sup>	2	16
No. of 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	6	-
No. of 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	-	8
Lattice parameters at 273 K (nm)	1.2	1.73
Crystal type	Cubic	Cubic

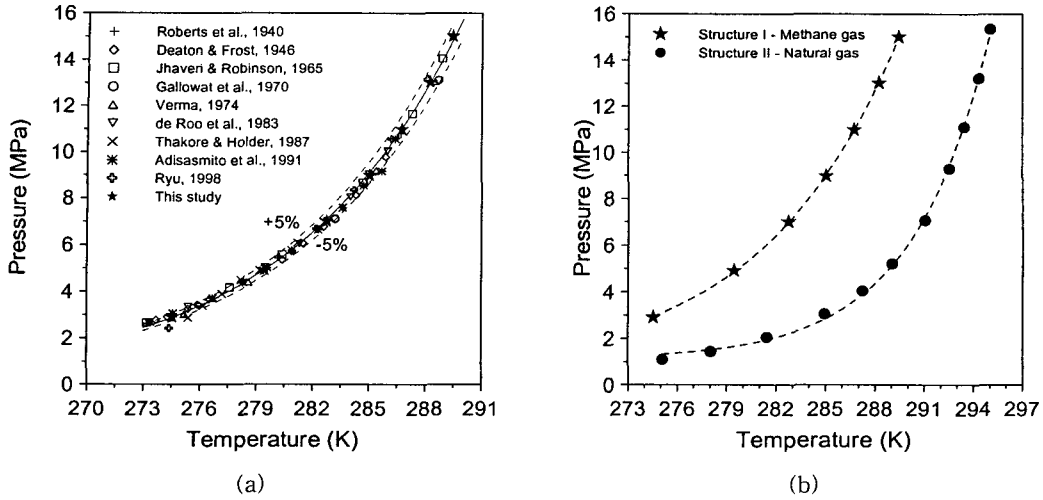


Fig. 7 Equilibrium points of structure I and structure II.

증류수를 주입하고, 274.15 K까지 냉각시킨 후 보조탱크에서 19 MPa의 고압상태로 준비된 실험용 가스를 1~15 MPa까지 실험종류별로 각각 주입하여 일정시간 동안 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건(A)을 유지하였다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1 K의 온도상승률로 반응기의 온도를 상승시켰다(과정 A→C). 이때 하이드레이트 분해로 인한 압력상승은 3방향 밸브(20)의 조작과 MFC를 통하여 반응기 내의 가스를 배출(37)시킴으로써 정압을 유지하였다. 이와 같은 방법으로 하이드레이트의 용해가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도를 측정하여 Fig. 7에 표시하였다.

Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 기존의 실험결과<sup>(1)</sup>와 본 연구에서 수행한 구조 I의 평형점과 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 실험장치와 실험방법이 타당함을 알 수 있었으며, 구조 II에 대한 평형점은 Fig. 7(b)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 동일온도 조건에서 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮으며, 동일압력 조건 하에서도 상대적으로 높은 온도에

서 하이드레이트가 생성된다. 따라서 구조 I보다는 구조 II를 만드는 공정이 경제적으로 유리하다는 것을 알 수 있다. 본 실험의 결과로 얻어진 평형온도와 압력에 대한 관계는 식(1)과 같고, 그 계수는 Table 4에 표시하였다.

$$P_{equil} = a + b \times e^{cT_{equil}} \quad (1)$$

### 3.3 하이드레이트 핵 생성시간 측정실험

Fig. 6에서 하이드레이트 생성시 실험온도 A ( $T_{exp}$ )의 평형압력 D( $P_{equil}$ )보다 높은 압력 A( $P_{exp}$ )를 가해 주거나, 실험압력 A( $P_{exp}$ )의 평형온도 C ( $T_{equil}$ )보다 낮은 온도 A( $T_{exp}$ )를 만들어 주면 그 생성이 가속화되는데 이때 온도 A( $T_{exp}$ )와 C( $T_{equil}$ )의 차를 과냉도( $\Delta T_{subc}$ )라고 한다.

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 실험온도

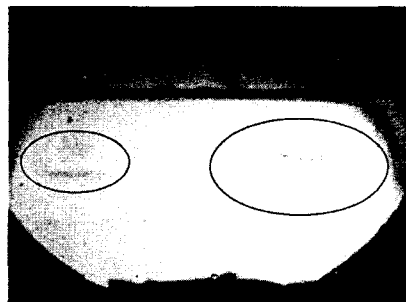


Fig. 8 Photograph of nucleation.

Table 4 Constants for pressure in MPa and temperature in K

	Structure I	Structure II
a	5.384E-01	1.111E-00
b	1.023E-14	3.303E-26
c	1.205E-01	2.078E-01

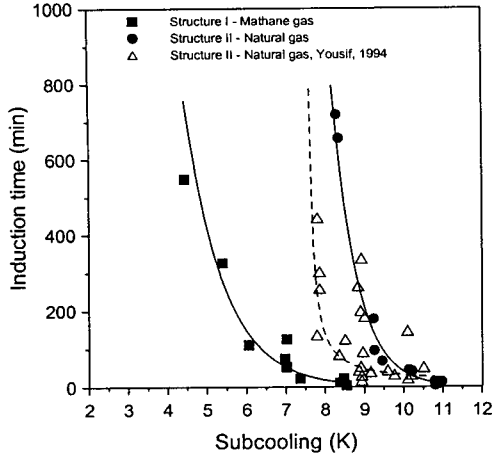


Fig. 9 Induction time of hydrate nucleation.

A(T<sub>exp</sub>)로 냉각시킨 후 실험압력 A(P<sub>exp</sub>)까지 각각 실험용 가스를 주입하였다. 실험압력 A(P<sub>exp</sub>)에 도달한 후 Fig. 8의 원안에 표시한 것과 같은 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 관찰하여 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 9에 나타났듯이 과냉도가 작을수록, 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한 동일한 과냉도 조건에서는 구조 I이 구조 II보다 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 동일한 구조 II에서 Yousif<sup>(8)</sup>의 결과와 차이를 보이고 있는데 이는 실험가스의 성분과 조성비의 차이 때문이다. 그러나 구조 II에서는 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서 가스의 성분과 조성비에 관계없이 11 K, 구조 I은 9 K 이상의 과냉도 조건을 설정하면 실험압력까지 가압하는 도중에 하이드레이트가 생성되므로 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 결과로부터 얻은 핵생성시간을 예측할 수 있는 식은 다음과 같고, 그 계수는 Table 5에 표시하였다.

$$\ln(\text{time}) = a \times \Delta T_{\text{subc}} + b \quad (2)$$

Table 5 Constants for induction time in minute

	Structure I	Structure II
a	-1.046	-1.654
b	11.273	20.238

### 3.4 과냉도에 따른 하이드레이트 변환량 측정 실험

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 274.15 K 까지 냉각시킨 후 실험가스를 실험압력까지 주입하였다. 실험은 24시간 동안 수행되었으며, 실험 종결시까지 정온을 유지하여 주었다. 실험가스와 증류수가 반응하여 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 가스용 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압을 유지하도록 하였다. 그리고 실험압력에 도달한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 온도와 압력을 평균하여 하이드레이트 변환량과 함께 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에 나타나듯이 동일한 온도에서 압력이 높아지면 과냉도가 커지기 때문에 하이드레이트 변환량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 또한 동일한 압력에서 구조 II가 구조 I보다 3배 이상의 가스 포집량을 보이고 있다. 이는 구조 II의 과냉도가 구조 I보다 크고, Table 1에 나타내었듯이 공극수가 구조 I보다 구조 II가 많아 가스가 포집될 수 있는 공간이 넓기 때문이다. 또한 동일한 과냉도 조건에서 빙점 이상과 이하의 온도에서 하이드레이트 변환량을 측정한 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 실험초기에는 구조 I이 더 많은 하이드레이트 변환량을 보이고 있는데, 이는 Fig. 9에 나타냈듯이 하이드레이트 생성시간이 구조 II보다 빠르기 때문이다. 그러나 실험이 진행될

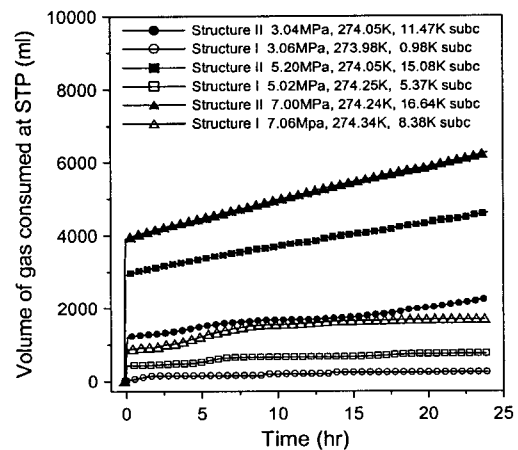


Fig. 10 Gas consumption volume for variable degrees of subcooling.

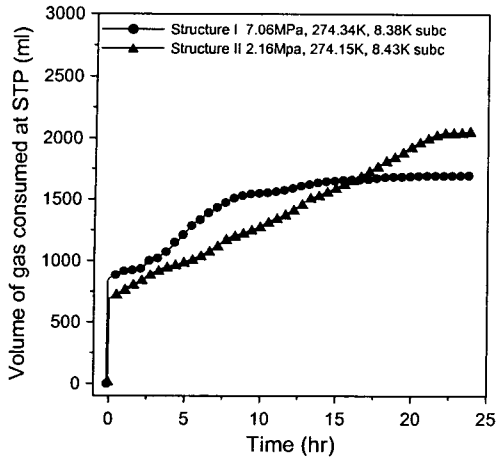


Fig. 11 Gas consumption volume at the same subcooling over the freezing point.

수록 구조 II의 특성이 살아나 구조 I보다 더 많은 하이드레이트 변환량을 보여주고 있다. 또한 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 빙점이상의 온도에서 좀더 많은 하이드레이트 변환량이 측정되었다. 이는 메탄가스가 무극성 기체로 무극성 기체나 극성이 매우 작은 기체의 용해도는 압력에 비례하게 된다는 헨리의 법칙과도 일치한다. 따라서 하이드레이트 변환량을 증진시키기 위해서는 온도를 낮추는 것보다 압력을 높이는 방법이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

3.5 증류수 분사에 따른 하이드레이트 변환량 측정실험

3.4절의 실험은 반응기 내에 증류수를 주입한 후 가스를 분사하는 방법으로 이는 가스와 증류수의 접촉면적이 작다. 따라서 본 실험은 반응기 내에 먼저 실험용 가스를 주입한 후 증류수를 분사시켜 접촉면적을 넓게하여 하이드레이트 변환량을 증가시키고자 수행한 실험이다.

Fig. 13과 같이 과냉도변화에 따른 하이드레이트 변환량 측정실험에서 24시간 동안 소모된 가스 총량을 진공상태인 반응기 내에 주입한 후 (A-A'), 274.15 K로 냉각하였다(A'-B). 이후 노즐을 이용하여 증류수를 시간당 1000 mL로 약 17분 동안 300 mL를 액적지름 약 5 μm로 분사하였다(B-C). 증류수 분사가 끝나면 실험가스를 주입하여 정압을 유지하였으며(D), 하이드레이트로

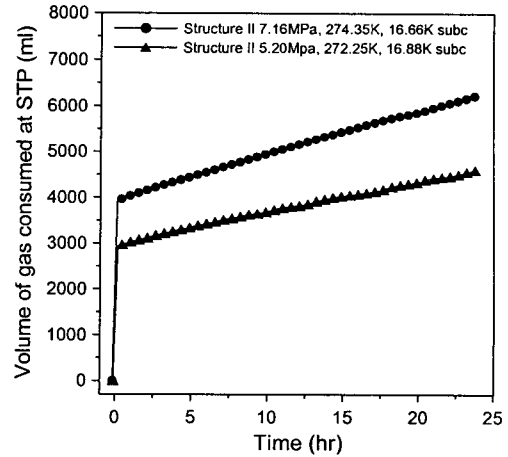


Fig. 12 Gas consumption volume at the same subcooling below the freezing point.

성장하면서 소모되는 가스는 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압조건이 유지되도록 하였다. 결과적으로 24시간 동안 소모된 가스량을 Fig. 14에, 압력변화는 Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 14에서 알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 구조 I과 구조 II 모두 하이드레이트 생성시간을 줄일 수 있었다. 특히 구조 I의 경우 과냉도방법보다 약 4배의 하이드레이트 변환량을 보였다. 그러나 구조 II의 경우 구조 I과 같은 증가를 보이지 않고 있다. 이는 Table 3에 나타내었듯이 구조 II는 구조 I보다 하이드레이트 핵생성시간이 길고, 기본 셀크기가 크기 때문에 물을 분사하는 동안 하이드레이트가

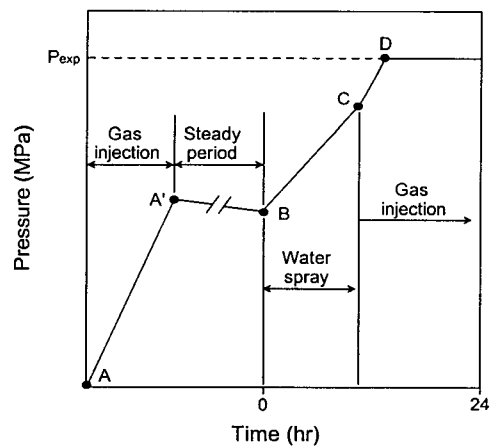


Fig. 13 Water spray test method.

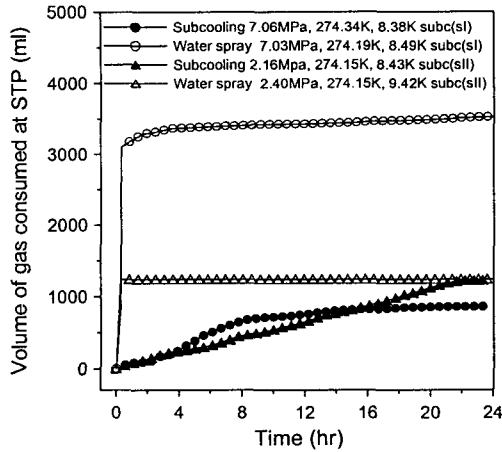


Fig. 14 Gas consumption volume according to subcooling and water spray methods.

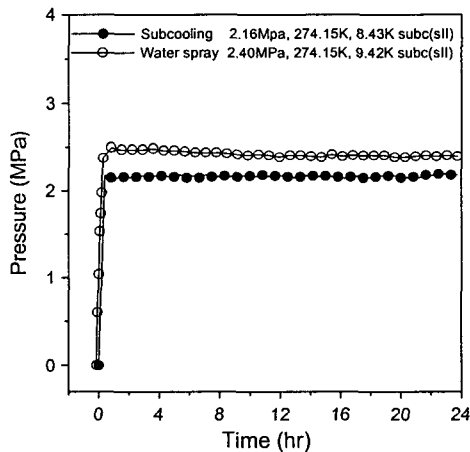


Fig. 15 Pressure change according to water spray and gas injection.

충분히 생성되지 않았고, 하이드레이트 부피도 상대적으로 크기 때문에 Fig. 15와 같이 물분사 종료 후 과잉압력이 형성되어 구조 I 과 같은 효과를 얻지 못하였다.

또한 Fig. 14에서 알 수 있듯이 하이드레이트가 생성되는 순간 하이드레이트 변환량이 증가하지만 하이드레이트가 생성된 후의 하이드레이트 변환량은 거의 증가하지 않는다. 따라서 반응기 내에 하이드레이트로 형성되지 못한 증류수를 순환시켜 재분사시키는 방법이 효과적이라는 것을 알 수 있고, 구조 I 과 구조 II의 과냉도가 각각 9 K, 11 K 이상에서는 물분사가 이루어지지 않으므

로 하이드레이트 생성시 노즐을 이용할 경우 과냉도 9 K와 11 K 이하에서 수행하여야 한다.

#### 4. 결 론

천연가스를 고체화시켜 수송할 목적으로 천연가스 하이드레이트 구조 I 과 II에 대한 비교 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 자연상태로 존재하는 천연가스 하이드레이트의 경우 구조 I 에 해당하며, 국내로 수입되는 천연가스를 하이드레이트로 만들 경우 구조 II에 해당함을 알았다.

(2) 구조 I 과 구조 II에 대한 평형점을 측정 한 결과 구조 II가 구조 I 보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮아짐을 알 수 있었다.

(3) 동일한 과냉도에서 구조 I 이 구조 II보다 하이드레이트가 빨리 형성되었으며, 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서는 구조 I 과 구조 II의 과냉도를 각각 9 K, 11 K 이상으로 만들어 줄 필요가 있음을 알았다.

(4) 동일한 압력에서 구조 II는 구조 I 보다 과냉도가 크고, 하이드레이트를 만드는 공극수도 많기 때문에 3배 이상의 하이드레이트 변환량을 보였다.

(5) 천연가스의 주성분인 메탄가스가 무극성 기체로 천연하이드레이트 변환량을 증진시키기 위해서는 온도를 낮추는 것보다 압력을 높이는 방법이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

(6) 구조 I 의 경우 노즐을 사용하여 물을 분사할 경우 과냉도에 의한 결과보다 약 4배의 하이드레이트 변환량을 보였다.

(7) 구조 II는 구조 I 보다 기본 셀의 크기가 크고, 핵 생성시간이 길기 때문에 물을 분사하는 동안 하이드레이트가 충분히 생성되지 않아 구조 I 과 같은 노즐효과를 얻지 못하였다.

#### 참고문헌

1. Hammerschmidt, E. G., 1934, Formation of gas hydrates in natural gas transmission Lines, Int. Eng. Chem., Vol. 26, pp. 851-855.
2. Kvenvolden, K. A., 1988, Methane hydrate -a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, Chem. Geol., Vol. 71, pp. 41-51.



3. Chang, D. G., Kim, N. J., Lee, J. Y. and Kim, C. B., 2000, Simulation of two phase flow in porous media after dissociation of methane hydrate, Proceeding of the KSME 2000 Fall Annual Meeting, pp. 241-246.
4. Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
5. Gudmundsson, J. S., Andersson, V. and Levik, O. I., 1997, Gas storage and transport using hydrates, Offshore Mediterranean Conference.
6. Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1-318.
7. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D. and Bishnoi, P. R., 1987, Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrate, Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 11, pp. 2647-2658.
8. Yousif, M. H., 1994, The kinetics of hydrate formation, SPE 28479, pp. 169-177.