

# 산화탄소나노튜브를 이용한 메탄 하이드레이트 형성

박성식\*, 김남진\*\*

\*제주대학교 대학원 에너지공학과(pss5153@jejunu.ac.kr), \*\*제주대학교 에너지공학과(jnkim@jejunu.ac.kr)

## Effect of Oxidation Multi-Walled Carbon Nanotubes for Methane Hydrate Formation

Park, Sung-Seek\* Kim, Nam-Jin\*\*

\*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Jeju National University(pss5153@jejunu.ac.kr),

\*\*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Jeju National University(jnkim@jejunu.ac.kr)

### Abstract

Methane hydrate is crystalline ice-like compounds which formed methane gas enters within water molecules composed cavity and each other from physically-bond at specially temperature and pressure condition.  $1\text{m}^3$  of methane hydrate can be decomposed into the maximum of  $216\text{m}^3$  of methane gas under standard condition. If these characteristics of hydrate are utilized in the opposite sense, natural gas can be fixed into water in the form of a hydrate solid. Therefore the use of hydrate is considered to be a great way to transport and store natural gas in large quantity. However, when methane hydrate is formed artificially, the amount of gas that is consumed is relatively low, due to the slow reaction rate between water and methane gas. Therefore for practical purposes in the application, the present investigation focuses on increasing the amount of gas consumed by adding chemically oxidized OMWCNTs to pure water. The results show that when 0.003 wt% of oxidation multi-walled carbon nanotubes was added to pure water, the amount of gas consumed was almost four times more than that of pure water indicating its effect in hydrate formation and the hydrate formation time decreased at a low subcooling temperature.

Keywords : 메탄 하이드레이트(Methane hydrate), 산화탄소나노튜브(OMWCNTs), 천연가스(Natural gas), 상평형(Equilibrium), 과냉도(Subcooling)

### 1. 서론

21세기의 신 에너지원으로 주목받고 있는 가스 하이드레이트(Gas hydrate)는 특정한 온도와 압력조건하에서 물 분자로 이루어진

공동내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스가 들어가 물 분자와 상호 물리적 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물이다.<sup>1)</sup> 자연 상태에 존재하는 하이드레이트의 주성분이 대부분 메탄으로 이루어져 있기 때문에 메탄

투고일자 : 2010년 5월 31일, 심사일자 : 2010년 6월 18일, 게재확정일자 : 2010년 9월 17일  
교신저자 : 김남진(jnkim@jejunu.ac.kr)

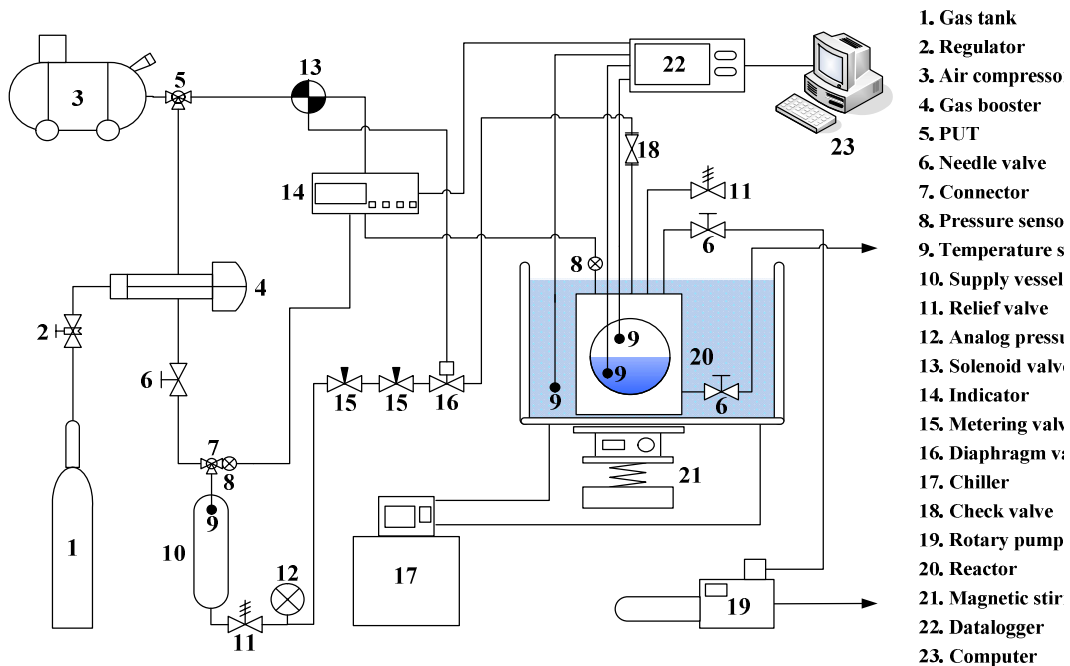


그림 1. 실험장치

하이드레이트라고도 불리며, 그 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 천연가스 대체에너지원으로서의 중요성이 크게 증가하고 있다. 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물 분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 표준상태에서 1m<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트는 172m<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8m<sup>3</sup>의 물로 분해된다.<sup>2)</sup> 만약 이와 같은 하이드레이트의 특징을 역으로 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 인공적으로 하이드레이트를 제조하여 천연가스 수송 및 저장의 수단으로서 이용할 수 있기 때문에 그 중요성이 커지고 있으며, 액화수송보다 18-24%의 비용 절감이 이루어진다고 보고하였다.<sup>3),4)</sup>

이와 같이 하이드레이트의 중요성이 부각됨에 따라 많은 연구자들이 천연가스 수송과 저장을 위한 메탄 하이드레이트 형성에 대하여 연구하고 있으며, Seo 등과 Ryu 등은 인공적으로 하이드레이트를 형성시킬 경우 천

연가스 저장매체로서 나노크기의 다공성 실리카겔의 영향을 시험하였으며<sup>5)6)</sup>, Nam 등은 실리카 샌드 내에서 메탄 하이드레이트 형성과 분해 실험을 수행하여 제조된 하이드레이트의 가스 회수율을 측정하였다.<sup>7)</sup> 그러나 메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성 시간이 상당히 길고 가스 충전율도 낮다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 물에서 분산성이 뛰어난 산화탄소나노튜브를 기계적 분산방법인 초음파 분산을 사용하여 순수한 물에 분산시키고, 메탄가스와 반응하여 하이드레이트 생성할 때의 효과를 입증하고자 한다.

## 2. 실험 장치

그림 1은 본 연구를 위한 실험장치의 개략도이다. 350 ml의 반응기(20)는 각종 부식과 고압

을 견딜 수 있도록 스테인레스 합금(SUS316) 재질을 사용하여 최고 20MPa의 고압에 견딜 수 있고, 앞뒤로 30 mm 두께의 석영창을 설치하여 하이드레이트 형성과정을 시각적으로 확인할 수 있게 제작 하였다. 반응기에 연결된 서스관에는 유입되는 가스의 역류를 방지하기 위해 체크밸브(18)를 설치하였다. 반응기의 하단에는 교반기(21)를 설치하였으며, 반응기의 압력을 일정하게 제어하기 위하여 솔레노이드밸브(13), 미터링밸브(15), 다이어프램밸브(16)를 설치하였다. 압력 센서(8)는 가스공급실린더(10)와 반응기(20)에 각각 설치하였다. 온도센서(9)는 가스공급실린더(10) 내부에 1개 반응기(20) 내부 상, 하단에 2개 수조에 1개를 각각 설치하였다. 실험장치의 제어와 데이터 수집 및 저장은 데이터 로거(22)와 컴퓨터(23)의 Labview프로그램을 통하여 이루어지게 된다. 반응물질로는 99.95%의 고순도 메탄가스를 사용하였고, 순수한 물에 산화탄소나노튜브를 분산하기 위하여 500 와트급의 초음파 분산기를 사용하여 탄소나노튜브의 기계적 분산방법인 초음파 분산법을 이용하였으며, 순수한 물에 산화탄소나노튜브를 첨가하여 2시간 동안 초음파 분산하였다.

### 3. 실험방법 및 결과

#### 3.1 가스 소모량 측정

그림 2에서 하이드레이트 생성시 실험온도의 평형압력보다 높은 압력을 가해주거나, 실험압력의 평형온도보다 낮은 온도를 만들어 주면 그 생성이 가속화되는 경향이 있는데 이때의 온도 차를 과냉도( $\Delta T_{\text{subc}}$ )라고 한다. 반응기 내부에 산화탄소나노튜브가 분산된 유체를 150 ml 주입한 후, 항온 수조를 이용하여 온도를 274.15K까지 냉각하여 반응기 상, 하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 장시간 방치한다. 온도평형을 이룬 반응기의

잔류가스를 로터리 펌프를 이용하여 뽑아낸 후 가스부스터를 작동시켜 반응기에 메탄가스를 실험압력까지 주입하고, 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반시킨 후 메탄가스 소모량을 측정한다. 이와 같은 방법으로 12시간동안 가스

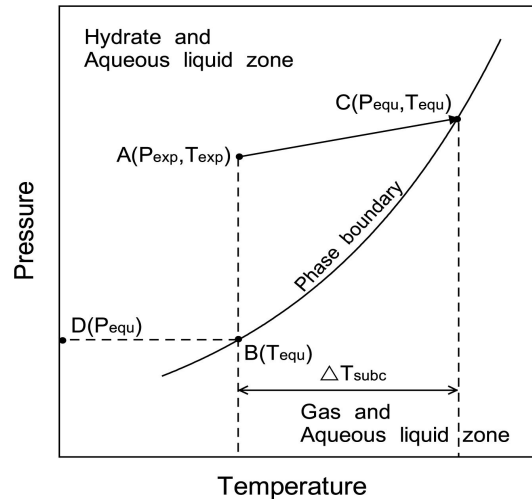


그림 2. 상평형 실험방법

소모량 측정 실험을 수행하였다. 반응기내의 소모되는 메탄가스의 몰수는 식 (1)과 같이 가스공급실린더의 압력 변화를 이용하여 계산하였다. 이 때  $V_{sv}$ 는 가스공급실린더의 부피이고, 압축인자  $z$ 의 계산은 Pitzer 상관식을 이용하였다.<sup>8)</sup>

$$\Delta n = V_{sv} \left( \frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{sv} \left( \frac{P}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

그림 3은 순수한 물에 산화탄소나노튜브를 첨가할 때, 최적의 비율을 확인하기 위하여 산화탄소나노튜브를 0.001~0.006 wt%의 비율로 순수한 물에 분산한 후 과냉도 0.5K, 300 rpm의 조건에서 하이드레이트 형성 실험을 한 결과이다. 그림에서 보여주는 것과 같이 0.004 wt%부터는 메탄가스 소모량이 감소함을 알 수 있는데 이는 메탄가스와 유체의

경계면에서 하이드레이트가 너무 빨리 생성되어 이 하이드레이트 경계층이 오히려 하이드레이트 형성을 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 0.003 wt%의 비율로 혼합한 유체가 가장 효과가 좋을 수 있다.

그림 4는 과냉도 0.5K와 3.4K에서 300 rpm의 조건에서 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브와 순수한 물의 메탄가스 소모량을 비교하여 몰수로 나타내었다. 그림에서 보여주는 것과 같이 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브가 월등히 효과가 좋을 수 있으며, 순수한 물보

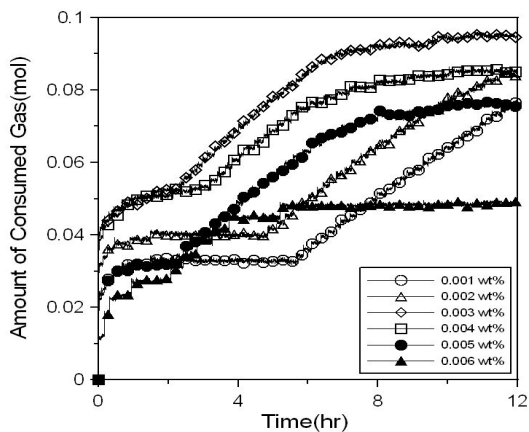


그림 3. 과냉도 0.5K와 300 rpm에서 산화탄소나노튜브의 무게비율에 따른 가스 소모량 변화

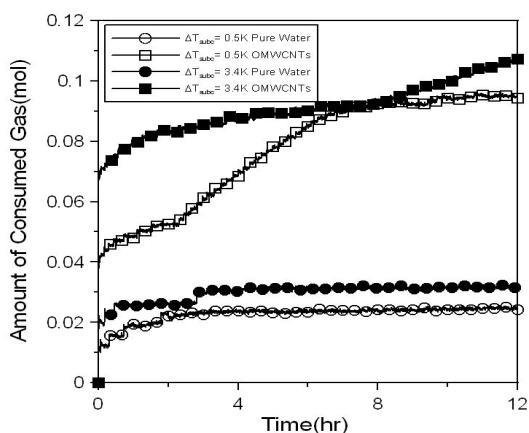


그림 4. 서로 다른 과냉도와 300 rpm에서 순수한 물과 산화나노튜브의 가스 소모량 비교

다 약 4배정도 메탄가스 소모량이 높음을 확인 하였다. 이 결과는 하이드레이트 형성시 산화탄소나노튜브가 촉진제 역할을 한다는 것을 의미한다. Lin 등은 음이온 계면활성제의 영향에 대하여 연구하였으며 sodium dodecyl sulfate(SDS)이 하이드레이트 저장능력을 증가시킬 수 있다고 보고하였다.<sup>9)</sup>

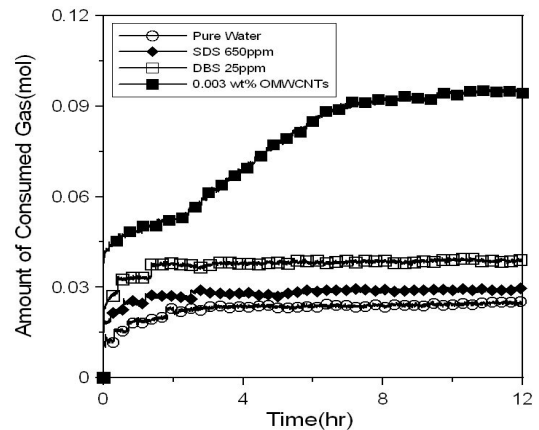


그림 5. 과냉도 0.5K와 300 rpm에서 여러 가지 첨가제들의 가스 소모량 비교

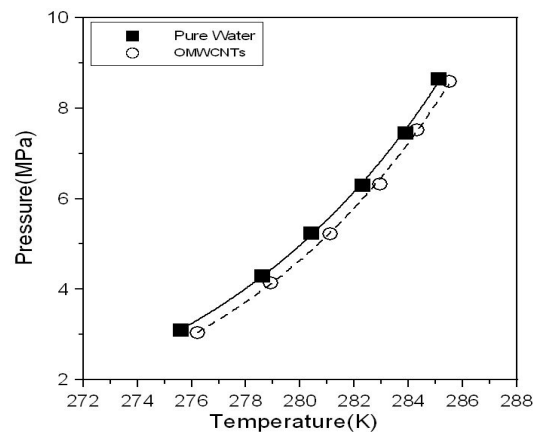


그림 6. 상평형

또한 Cho와 Lee의 연구에서는 sodium dodecyl benzene sulfonic acid(DBS)를 첨가했을 시 메탄 하이드레이트 형성을 증가시킬 수 있다고 보고하였다.<sup>10)</sup>

그림 5는 과냉도 0.5K, 300 rpm의 조건에서 기존의 하이드레이트 형성 촉진제로 알려진 SDS 650 ppm, DBS 25 ppm을 순수한 물과 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브의 메탄가스 소모량을 비교하여 나타낸 결과이다. 그 결과 SDS는 순수한 물보다 약 1.2배, DBS는 1.6배, 산화탄소나노튜브는 4배정도로 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브가 가장 효과가 좋음을 확인하였다.

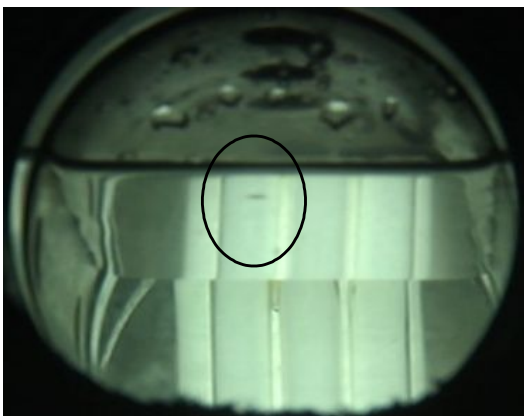


그림 7. 최초의 메탄 하이드레이트 생성 사진

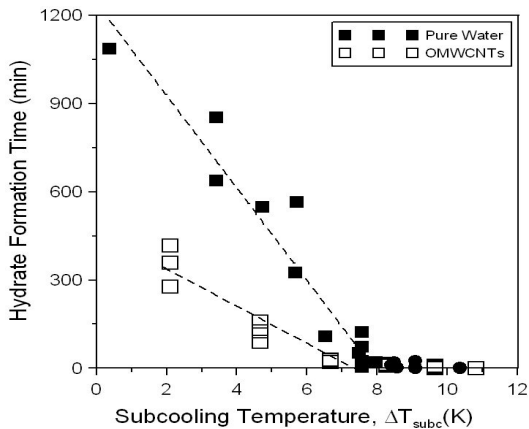


그림 8. 메탄 하이드레이트 생성시간

### 3.2 상평형

하이드레이트는 일반적으로 고압·저온의 조건에서는 안정한 상태를 유지한다. 그러나 이러한 조건을 벗어나게 되면 쉽게 물과 가스

로 분해되는 특징이 있다. 따라서 그림 2와 같이 임의의 온도(B)에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력(D)보다 높은 압력(A)으로 하이드레이트를 형성시킨 후 과정 A→C와 같이 온도를 상승시키며 실험을 수행한다. 반응기에 유체를 150 ml 주입하고, 274.15K까지 냉각시킨 후 메탄가스를 실험압력까지 주입하고 일정시간동안 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건(A)을 유지하였다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1K의 온도상승율로 반응기의 온도를 상승시켰다(과정 A→C). 이와 같은 방법으로 하이드레이트의 해리가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도와 압력을 측정하여 그림 6에 표시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 동일 온도에서 하이드레이트 생성 압력은 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브가 순수한 물보다 비교적 낮고, 동일 압력에서 생성 온도는 순수한 물보다 높음을 알 수 있다. 이는 산화탄소나노튜브를 이용하여 하이드레이트 형성시 순수한 물보다 유리한 조건임을 알 수 있다.

### 3.3 하이드레이트 생성시간 측정

하이드레이트 생성시간 측정 실험에서는 반응기에 나노유체를 150 ml 주입하고, 하이드레이트를 생성 실험을 수행하여, 그림 7의 원안에 표시한 것과 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 시각적으로 관찰하여 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 과냉도가 증가함에 따라 하이드레이트 생성시간은 줄어들고, 과냉도가 감소함에 따라 하이드레이트 생성시간은 증가함을 알 수 있었다. 또한 메탄 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 7.5K 이상이며, 과냉도 8K까지는 산화탄소나노튜브가 순수한 물보다 하이드레이트 생성시간이 빠르게 감소하는 것을 확인하였다. 이는 순수한 물보다 산화탄소나노튜브를 이용하여 하이드레이트를 인공적으로 생성할 경우 생성시간을 단축시킬 수 있기 때문에 매우

유리한 조건이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

산화탄소나노튜브를 기계적 분산방법인 초음파 분산을 사용하여 순수한 물에 분산시키고, 메탄가스와 반응시켜 하이드레이트 생성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산화탄소나노튜브를 0.001 wt%~0.006 wt% 비율로 순수한 물에 첨가하여 분산한 후 메탄 하이드레이트 생성 실험을 수행한 결과 메탄 하이드레이트 생성 시 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브가 가장 효과가 좋을 것을 확인하였다.
- (2) 과냉도 0.5K와 300rpm의 조건에서 0.003 wt%의 산화탄소나노튜브가 순수한 물보다 메탄 가스 소모량이 약 4배 높고 하이드레이트 생성의 촉진제 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.
- (3) 탄소나노튜브와 순수한 물 모두 메탄 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 7.5K 이상이며, 과냉도 8K 정도까지는 산화탄소나노튜브가 순수한 물보다 하이드레이트 생성시간이 단축된다는 것을 알 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(NO. R01-2008-000-20575-0)

#### 참 고 문 헌

1. Sloan, E. D., Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1~318. 1998.
2. Okuda, Y., Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62~98, 1996.
3. Gudmundsson, J. S., Andersson, V. and Levik, O. I., Gas storage and transport using hydrates, Offshore Mediterranean Conference, 1997.
4. Kanda, H., Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam, 2006.
5. Seo, Y. W., Lee, S. M., Seo, Y. T., Lee, J. D. and Lee, H., Phase equilibria and thermodynamic modeling of ethane hydrate in porous silica gels, 6th International Conference on Gas Hydrates, Canada, 2008.
6. Ryu, Y. B., Lee, J. D., Kim, Y. S., Yoon, S. Y. and Lee, M. S., Influence of nanosized materials on the formation of CH<sub>4</sub> hydrate, 6th International Conference on Gas Hydrates, Canada, 2008.
7. Nam, S. C., Linga, P. and Englezos, P., Formation and decomposition of methane hydrate using silica sand, J. Korea Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 6, pp. 680-684, 2008.
8. Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics(7thed.), McGraw-Hill, pp. 64-124, 2001.
9. Lin, W., Chen, G. J., Sun, C. Y., Guo, X. Q., Wu, Z. K., Liang, M. Y., Chen, L. T., and Yang, L. Y., Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, Chem. Eng. Sci., Vol. 59, pp. 4449-4455, 2004.
10. Cho, B. H. and Lee, Y. C., Observation of natural gas hydrate crystal in initial stage and structure analysis by spectroscopy with water added ionic surfactant, Proceedings of Korea Conference on Innovative Science Technology, KOREA, pp. 307-311, 2006