

메탄 하이드레이트 생성을 위한 THF와 산화 탄소나노튜브의 영향에 대한 비교 연구

박 성 식, 안 응 진, 김 남 진[†]
제주대학교 에너지공학과

A Comparative Study on the Effect of THF and Oxidized Carbon Nanotubes for Methane Hydrate Formation

Sung-Seek Park, Eoung-Jin An, Nam-Jin Kim[†]

Department of Nuclear and Energy Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received July 18, 2011; revision received September 30, 2011)

ABSTRACT: Methane hydrate is formed by physical binding between water molecules and methane gas, which is captured in the cavities of water molecules under the specific temperature and pressure. 1 m³ hydrate of pure methane can be decomposed to the methane gas of 172 m³ and water of 0.8 m³ at standard condition. Therefore, there are a lot of practical applications such as separation processes, natural gas storage transportation and carbon dioxide sequestration. For the industrial utilization of hydrate, it is very important to rapidly manufacture hydrate. So in this study, hydrate formation was experimented by adding THF and oxidized carbon nanotubes in distilled water, respectively. The results show that when the oxidized carbon nanofluids of 0.03 wt% was, the amount of gas consumed during the formation of methane hydrate was higher than that in the THF aqueous solution. Also, the oxidized carbon nanofluids decreased the hydrate formation time to a greater extent than the THF aqueous solution at the same subcooling temperature.

Key words: Methane hydrate(메탄 하이드레이트), Tetrahydrofuran(THF), Oxidized carbon nanofluids(산화탄소나노유체), Formation(생성), Subcooling(과냉도)

1. 서 론

천연가스를 대체할 수 있으며 전 세계적으로 1조 탄소톤에 이르는 막대한 양이 부존되어 있어 차세대 신 에너지원으로 주목받고 있는 가스 하이드레이트는 저온, 고압의 조건에서 물분자들의 격자구조에 저분자량의 기체분자들이 포획되어 이루어진 고

체 상태의 결정을 말한다.^(1, 2) 현재까지 알려진 가스 하이드레이트의 결정구조는 구조-I, 구조-II, 구조-H의 세 종류가 있으며, 각각의 결정 구조에 따라 다른 형태의 다면체 동공을 가지게 된다. n^m으로 표기되는 다면체 동공의 유형에는 5¹², 5¹²6², 5¹²6⁴, 5¹²6⁸, 4³5⁶6³이 있다. 구조-I는 2개의 5¹²와 6개의 5¹²6²가 결합된 구조이고, 구조-II는 16개의 5¹²와 8개의 5¹²6⁴가 결합된 구조이며, 구조-H는 3개의 5¹², 2개의 4³5⁶6³, 1개의 5¹²6⁸이 결합된 구조이다.⁽²⁾ 1 m³의 메탄 하이드레이트는 표준상태에서 172 m³의 메탄가스와 0.8 m³의 물로 분해되며, 이와 같은 특징을

[†] Corresponding author

Tel.: +82-64-754-3643; fax: +82-64-757-9276

E-mail address: jnkim@jejunu.ac.kr

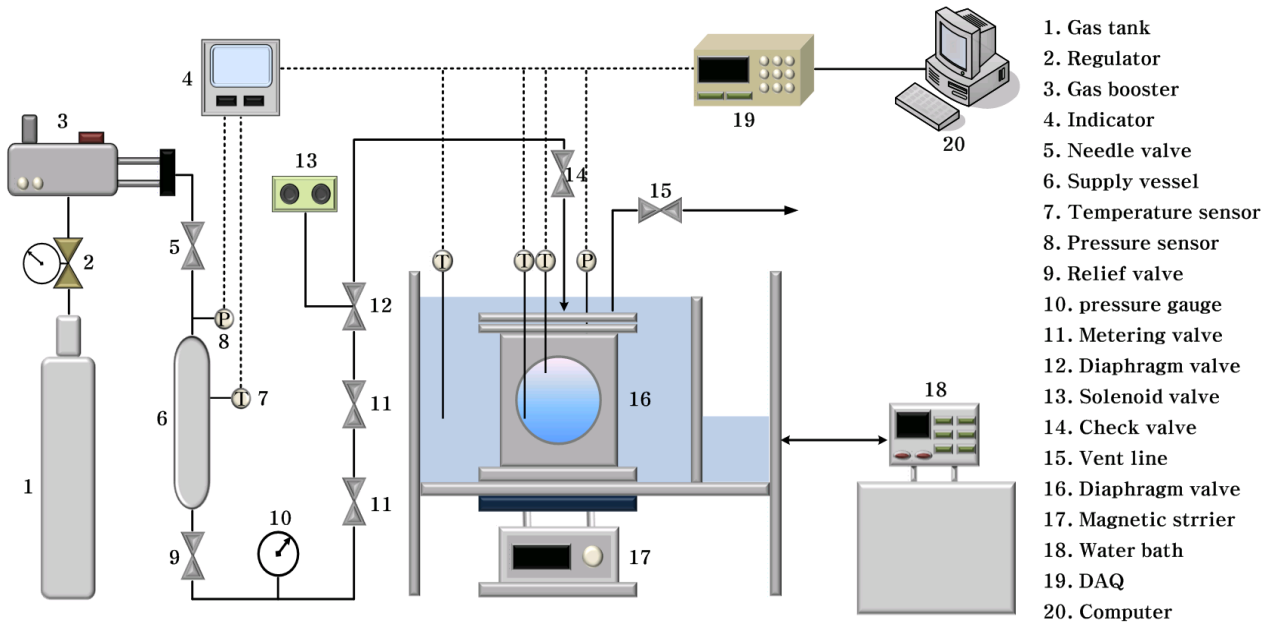


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

이용하여 하이드레이트를 인공적으로 제조할 경우 천연가스 수송 및 저장, 해수 담수화, 이산화탄소 분리 및 저장 등 여러 분야에 응용할 수 있다.^(3,4) 이러한 하이드레이트의 산업적 이용을 위해서는 효율적인 에너지 이용이 가능하도록 많은 양의 천연가스를 빠른 속도로 하이드레이트화 시키는 기술이 가장 중요하다. 하이드레이트 제조 시 열역학적 평형조건을 완화시키거나 생성을 증가시키는 첨가제를 하이드레이트 촉진제라고 한다. 특히 THF(Tetrahydrofuran)는 널리 사용되며, 가장 잘 알려진 하이드레이트 촉진제이다. THF는 하이드레이트 형성에 관여하는 추가적인 객체분자를 형성하여 하이드레이트 생성압력 및 온도조건을 상압 및 상온에 가깝게 만들 수 있기 때문에 하이드레이트 생성 시 최적의 THF 혼합비율과 이에 따른 하이드레이트 상평형조건에 관한 많은 연구가 이루어졌다.⁽⁵⁻⁷⁾ 그러나 최근 대부분의 연구들은 THF를 혼합한 하이드레이트의 상평형조건을 알아내는데 중점을 두었고, THF를 첨가하였을 때, 과냉도에 따른 하이드레이트 가스소모량과 생성시간에 관한 연구는 동반되지 않았다. 그리고 물리적 가스흡착 특성이 있는 탄소나노튜브를 첨가할 때, 하이드레이트 생성에 소모되는 가스소모량이 증가한다고 보고되었다.⁽⁸⁾

따라서 본 연구에서는 THF와 산화처리된 탄소나노튜브를 각각 첨가하여 메탄 하이드레이트 생성 실험을 수행하였으며, 과냉도에 따른 하이드레이트 가스소모량과 상평형 및 생성시간을 측정하여 비교

분석 하였다.

2. 실험장치

Fig. 1은 하이드레이트 생성실험장치의 개략도이다. 350 ml의 반응기에서 하이드레이트가 생성되며, 반응기는 하이드레이트 생성과정을 시각적으로 관찰할 수 있도록 앞뒤로 30 mm의 석영창을 설치하였다. 또한 반응기로 유입되는 가스의 역류방지를 위해 체크밸브를 설치하였고, 안전사고를 대비하여 반응기 내부의 압력이 150 bar 이상이 되면 자동으로 가스가 외부로 빠져나가도록 릴리프 밸브를 설치하였다. 반응가스를 고압으로 만들고 저장하기 위해 가스 부스터와 가스공급실린더를 설치하였고, 하이드레이트가 생성되면 반응기 내부에 압력강하가 일어나기 때문에 반응기의 압력을 제어하기 위한 장치로 미터링 밸브, 다이어프램 밸브, 솔레노이드 밸브를 설치하였다. 항온수조를 통해 반응기 내부의 온도를 제어하였으며, 반응기 하단에는 교반기를 설치하였다. 압력측정을 위해 2개의 디지털 압력센서를 가스공급실린더와 반응기에 각각 설치하였고, 반응기에는 아날로그 압력계를 추가적으로 설치하였다. 온도측정을 위해 총 4개의 T-타입 온도센서를 사용하였으며 가스공급실린더, 반응기 내부 상, 하단과 수조에 각각 설치하였다. 실험데이터의 수집과 저장을 위해 Agilent 34970 A 데이터 로거와 컴퓨터를 설치하였다. 반응가스로는 99.95%의

고순도 메탄가스를 사용하였고, 실험장치는 각종 부식과 고압을 견딜 수 있도록 스테인레스 합금(SUS 316) 재질을 사용하여 제작되었다.

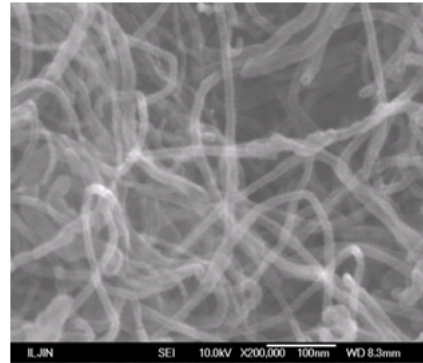
본 연구에서 사용한 THF는 시그마 알드리치에서 구입하였고, 물성치는 Table 1에 나타내었다. 또한 THF 분자가 물분자와 형성하는 구조-II 형태의 하이드레이트는 총 136개의 물분자가 형성하는 16개의 작은동공(5^{12})과 8개의 큰 동공($5^{12}6^4$)으로 이루어져있다. 큰 동공 및 작은 동공의 크기를 비교하여 보았을 때, THF 분자의 크기는 작은 동공보다는 크고 큰 동공보다는 작기 때문에 하이드레이트 형성 시 THF 분자는 오로지 큰 동공에만 위치할 수 있고, 5.56 mol%의 농도에서 정확히 큰 동공에 하나의 THF 분자를 위치시켜 열역학적 촉진제로서 가장 좋은 효과를 나타낸다.⁽⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 5.56 mol%의 THF 수용액에서 모든 하이드레이트 생성실험을 수행하였다. Table 2에는 본 연구에서 사용한 CM-95 탄소나노튜브의 물성치를 나타내었다. 탄소나노튜브는 산화처리하여 사용하였고, Fig. 2에 CM-95 탄소나노튜브와 산화처리된 CM-95 탄소나노튜브의 SEM 사진을 나타내었다. 산처리된 탄소나노튜브는 증류수와 혼합하여 사용하였다. 증류수에 산화처리된 탄소나노튜브를 분산하기 위해 탄소나노튜브의 기계적 분산방법인 초음파 분산법을 적용하였다. 초음파 분산기는 영진코퍼레이션의 VC-505 초음파 분산기를 이용하였고, 2시간 동안 초음파 분산하여 산화탄소나노유체를 제조하였다.

Table 1 Properties of THF

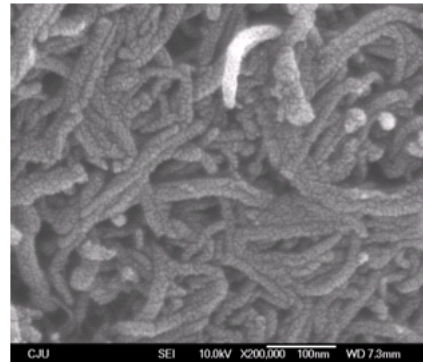
Properties	THF
Empirical formula	C ₄ H ₈ O
Molecular weight(g)	72.11
Purity(%)	99
density(g/ml)	0.884
Type	liquid

Table 2 Properties of CM-95

Properties	CM-95
Diameter(nm)	10~15
Length(μm)	10~20
Purity(wt%)	95
Bulk Density(g/cm ³)	0.1
Surface Area(m ² /g)	200



(a) CM-95



(a) Oxidized CM-95

Fig. 1 SEM microphoto of carbon nanotubes.

3. 실험방법 및 결과

3.1 혼합비율에 따른 가스소모량 비교

본 연구에서는 산화처리된 탄소나노튜브를 증류수와 혼합하여 산화탄소나노 유체를 제조하고, 하이드레이트 생성실험을 수행하였다. 가장 좋은 효과를 나타내는 혼합비율을 알아내기 위해 하이드레이트 생성 시 물분자의 격자구조에 포획되는 가스의 양을 가스소모량으로 나타내어 기준으로 정하고, 혼합비율에 따라 비교하였다. 가스소모량은 가스공급용기의 압력 변화를 이용하여 몰수로 나타내었다. 각 혼합비율에서의 하이드레이트 가스소모량 계산식은 식(1)과 같다.

여기서 n , V_{sv} , z 는 각각 하이드레이트 가스소모량의 몰수, 가스공급용기의 부피, 압축인자이다.

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

이 때 압축인자 z 는 Pitzer 상관식을 이용하여 식

(2)와 같이 계산하였다.⁽⁹⁾ ω , T_{pr} , P_{pr} 은 각각 이심인자(acentric factor), 환산온도, 환산압력이다.

$$z = 1 + \left\{ \left(0.083 - \frac{0.422}{T_{pr}^{1.6}} \right) + \omega \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{pr}^{4.2}} \right) \right\} \frac{P_{pr}}{T_{pr}} \quad (2)$$

혼합비율에 따라 제조된 산화탄소나노유체를 메탄가스와 반응시켜 하이드레이트 생성실험을 수행하기 위해 반응기 내에 동일하게 150 ml의 나노유체를 주입하였다. 실험압력은 3 MPa 실험온도는 274.15 K로 일정하게 유지하였고, 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반시켰다.

Fig. 3는 0.001~0.006 wt%의 혼합비율에 따른 산

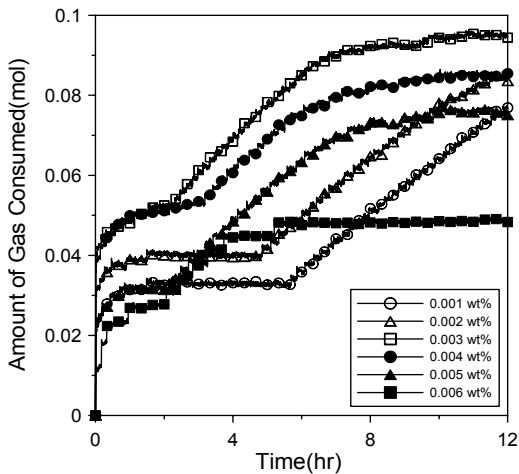


Fig. 3 Amount of gas consumed as a function of the weight fraction of Oxidized nanofluids.

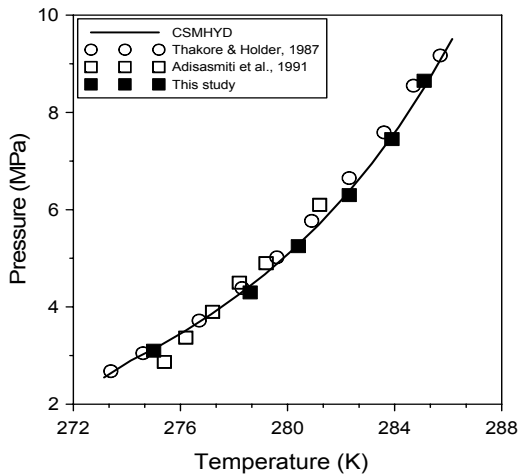


Fig. 4 Phase equilibria points in distilled water.

화탄소나노유체의 가스소모량을 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 0.003 wt%까지의 산화탄소나노유체에서는 가스소모량이 지속적으로 증가하고, 0.004 wt% 이후의 산화탄소나노 유체에서는 가스소모량이 감소함을 알 수 있다. 하이드레이트 생성실험 수행 시 하이드레이트는 가스와 유체가 만나는 경계면에서 가장 먼저 생성되는데, 0.004 wt% 이상의 혼합비율에서는 이 경계면에 빠른 속도로 하이드레이트 층이 형성된다. 추가적으로 하이드레이트가 생성되기 위해서는 가스와 유체가 접촉할 수 있어야 하는데, 이 하이드레이트 층이 가스와 유체의 결합을 방해하기 때문에 가스소모량이 감소한 것으로 판단된다. 따라서 0.003 wt%의 산화나노유체에서 가장 가스소모량이 높음을 알 수 있었다.

3.2 상평형 실험

하이드레이트가 저온, 고압의 조건을 벗어나게 되면, 쉽게 해리되어 유체와 가스로 분리되며 이 시점의 온도와 압력을 하이드레이트 상평형점이라고 한다. 본 연구에서는 하이드레이트 생성실험을 수행한 후에 반응기의 온도를 2시간당 0.1 K씩 증가시키고, 하이드레이트가 해리되는 지점까지 실험을 수행하여 하이드레이트 P-T 상평형을 측정하였다. 먼저 증류수에서 하이드레이트 상평형실험을 수행한 뒤, 기존에 보고된 상평형 값과 비교하여 Fig. 4에 나타내고, 본 실험장치와 실험방법의 정확성을 검토하였다. 그림을 보면 알 수 있듯이 기존의 연구결과와 잘 일치하며, 특히 CSMHYD 하이드레이트 상평형 예측 프로그램과 1% 이내의 편차로 결과가

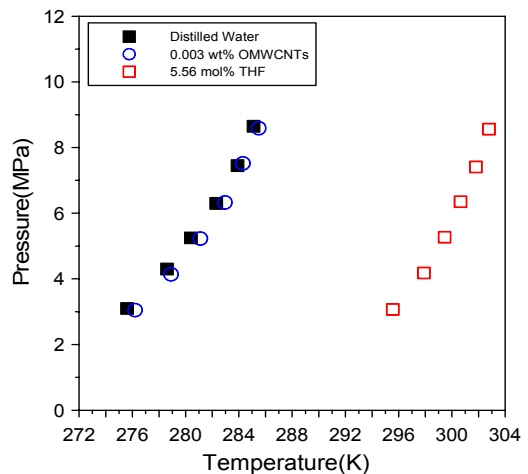


Fig. 5 Comparison of Phase equilibria points.

잘 일치하였다.

Fig. 5는 증류수와 0.003 wt% 산화탄소나노유체, 5.56 mol% THF 수용액에서의 하이드레이트 상평형 실험 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다. 실험은 3~9 MPa까지 수행되었고, 총 6개의 상평형점을 측정하였다. 그림을 보면 알 수 있듯이 증류수와 산화탄소나노유체의 상평형 곡선보다 THF의 상평형 곡선이 상당히 오른쪽에 위치하여 하이드레이트 생성 영역이 커짐을 알 수 있다. 혼합된 THF는 물분자와 먼저 반응하여 이미 속이 빈 작은 동공을 가지는 구조-II의 하이드레이트를 형성한다. 따라서 가스분자만이 주위의 압력과 온도 등에 의해서 제공받는 에너지로 물분자들을 안정시키면서 구조를 형성할 때 보다 쉽게 하이드레이트를 생성할 수 있기 때문에 저온, 고압의 하이드레이트 생성조건을 완화시켜준다. 그리고 본 실험결과로부터 하이드레이트 상평형 조건을 예측할 수 있는 실험식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 P_{equ} &= \exp(0.1065 T_{equ} - 28.2); \text{ Distilled water} \\
 P_{equ} &= \exp(0.1107 T_{equ} - 29.4); \text{ Oxidized Nanofluids} \\
 P_{equ} &= \exp(0.1431 T_{equ} - 41.1); \text{ THF}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

3.3 가스소모량 측정실험

Fig. 6의 하이드레이트 상평형 곡선을 기준으로 왼쪽은 하이드레이트가 생성되고, 안정화될 수 있는 하이드레이트 생성영역이고, 오른쪽은 하이드레이트가 생성되지 않는 영역이다. 그리고 상평형 곡선 위의 온도와 하이드레이트 생성영역에서 하이드레이트 생성실험을 수행했을 때의 온도 차를 과냉도 (Subcooling, ΔT_{subc})라고 한다. 하이드레이트 생성은 과냉도가 커질수록 가속화되는 경향이 있다. 따라서 본 연구에서는 과냉도를 기준으로 삼고, 과냉도에 따라 가스소모량 측정실험을 수행하였다. 모든 실험은 12시간 동안 수행되었고, 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반시키면서 가스소모량을 측정하였다.

Fig. 7은 과냉도에 따른 증류수와 산화탄소나노유체, THF의 가스소모량을 비교하여 나타낸 그래프이다. 과냉도 3.4 K에서의 가스소모량은 산화나노유체가 증류수의 3.6배, THF가 증류수의 1.7배로 0.003 wt%의 산화나노유체에서 가스소모량이 가장 높음을 알 수 있다. 열역학적 촉진제인 THF는 하

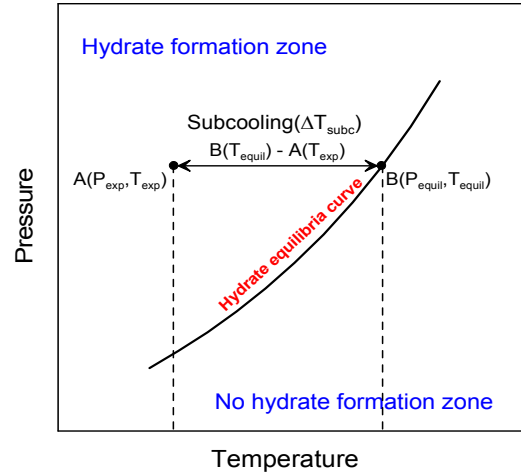


Fig. 6 Experimental method.

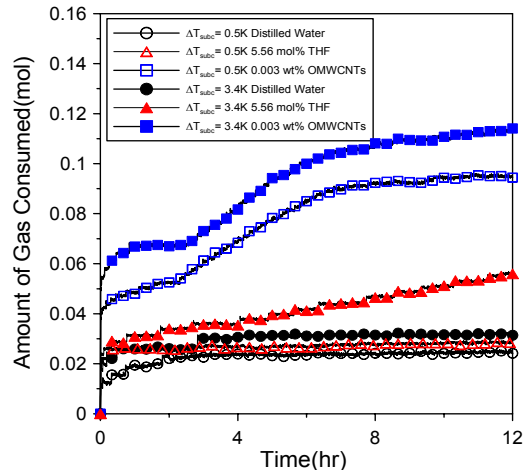


Fig. 7 Comparison of the amount of gas consumed for different subcooling temperatures at 300 rpm.

이드레이트 생성에 필요한 온도와 압력조건을 상온과 상압에 가깝게 만들어 준다. 하지만 가스소모량 측면에서 보았을 때, 같은 과냉도에서 산화탄소나노유체보다 하이드레이트에 포집되는 가스의 양이 적다는 것을 확인하였다.

Fig. 8은 하이드레이트 생성촉진제로 보고된 sodium dodecyl sulfate(SDS)⁽¹⁰⁾와 sodium dodecyl benzene sulfonic acid(DBS)⁽¹¹⁾ 그리고 산화탄소나노유체와 THF의 가스소모량을 비교하여 나타낸 그래프이다. 그림에서 보여주는 것과 같이 산화탄소나노유체에서 가스소모량이 가장 크게 증가하였고, 과냉도 0.5 K에서 가스소모량은 증류수대비 SDS와 THF가 약 1.2배, DBS가 약 1.6배, 산화탄소나노유체가 약 4.5배 정도 높음을 확인하였다. 낮은

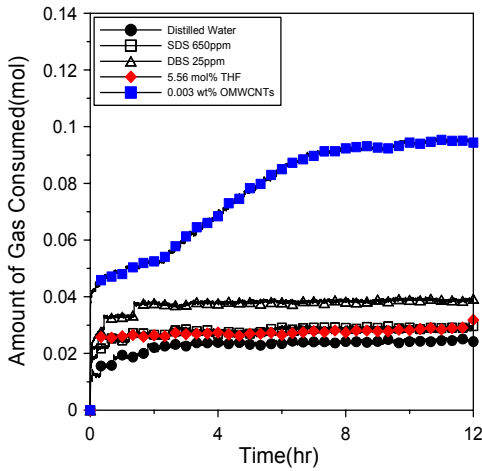


Fig. 8 Comparison of the amount of gas consumed with various additives at $\Delta T_{subc} = 0.5$ K and 300 rpm.

과냉도 0.5 K에서 THF가 산화탄소나노 유체보다 가스소모량이 적지만 기준에 보고된 촉진제인 SDS와 거의 같은 가스소모량을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

3.4 생성시간 측정실험

본 실험에서는 하이드레이트 생성시간에 THF와 산화탄소나노 유체가 미치는 영향을 알아보기 위해 과냉도에 따라 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 측정하였다. 반응기에 150 ml의 유체를 주입하고 실험압력과 실험온도를 유지하며 하이드레이트 생성실험을 수행하였다. 반응기에 설치된 석영창을 통해 비디오 카메라로 하이드레이트가 최초 생성되는

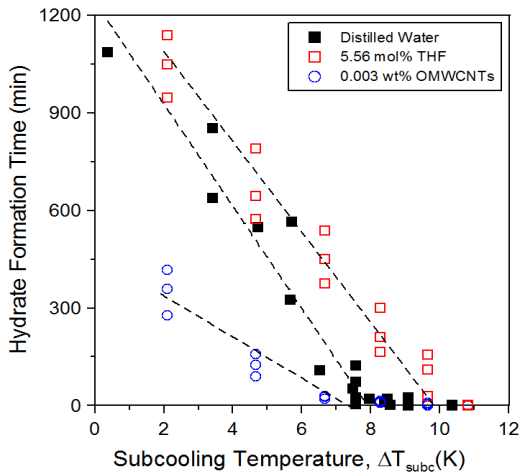


Fig. 9 Comparison of methane hydrate formation time.

시점을 관찰하였다.

Fig. 8은 증류수와 산화탄소나노유체, THF의 하이드레이트 생성시간을 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 알 수 있듯이 과냉도가 커질수록 하이드레이트 최초 생성시간은 단축되었고, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수인 경우 8 K, 산화탄소나노유체인 경우 7 K, THF인 경우 10 K임을 알 수 있었다. 또한 과냉도 7 K이하에서 산화탄소나노유체를 이용할 경우 하이드레이트 생성시간을 획기적으로 단축시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 그리고 같은 과냉도에서는 THF의 하이드레이트 생성시간이 가장 오래 걸린다는 사실을 알 수 있었다. 본 실험 결과로부터 과냉도에 따른 하이드레이트 생성시간을 예측할 수 있는 식은 다음과 같다.

$$T(\text{min}) = -157.2 \times \Delta T_{subc} + 1241.5; \text{ Distilled water}$$

$$T(\text{min}) = -38.1 \times \Delta T_{subc} + 354.1; \text{ Oxidized Nanofluids}$$

$$T(\text{min}) = -120.3 \times \Delta T_{subc} + 1261.4; \text{ THF} \quad (4)$$

4. 결 론

본 연구에서 THF와 산화탄소나노 유체를 이용하여 하이드레이트 생성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 산화처리된 탄소나노튜브의 혼합비율에 따른 가스소모량 비교결과 0.003 wt%의 산화탄소나노 유체에서 가스소모량이 가장 높음을 알 수 있었다.

(2) 하이드레이트 상평형 측정결과 5.56 mol%의 THF가 하이드레이트 상평형 곡선을 증류수나 산화탄소나노유체의 상평형 곡선보다 오른쪽으로 위치시키고, 하이드레이트 생성영역을 가장 크게함을 알 수 있었다.

(3) 같은 과냉도 3.4 K에서의 가스소모량은 5.56 mol%의 THF는 증류수보다 1.7배 0.003 wt%의 산화나노 유체는 3.6배로 산화처리된 탄소나노튜브를 하이드레이트에 첨가하였을 시 하이드레이트 생성에 소모되는 가스의 양이 더 많다는 것을 알 수 있었다.

(4) 과냉도가 증가할수록 하이드레이트 생성시간이 빨라짐을 확인하였으며, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수는 8 K 이상, 산화탄소나노유체는 7 K 이상, THF는 10 K 이상으로 THF가 같은 과냉도에서는 생성시간이 가장 느림을 확인하였고, 산화나노 유체를 이용할 경우 생성

시간을 단축시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

후 기

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

참고문헌

1. Makogon, Y. F., 1965, Hydrate formation in the gas-bearing beds under permafrost conditions, *Gazov Promst*, Vol. 5, pp. 14-15.
2. Sloan, E. D., 1998, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.
3. Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
4. Imen, C., Anthony, D., Laurence, F., and Jean-Pierre, P., 2005, Benefits and drawbacks of clathrate hydrates : a review of their areas of interest, *Energy Conversion and Management*, Vol. 46, pp. 1333-1343.
5. Florusse, L. J., Peters, C. J., Schoonaman, J., Hester, K. C., Koh, C. A., Dec, S. F., Marsh, K. N., and Sloan, E. D., 2004, Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate, *Science*, Vol. 306, pp. 469-471.
6. Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., and Ripmeester, J. A., 2005, Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage, *Nature*, Vol. 434, pp. 743-746.
7. Cha, J. H., Park, Y., Cha, M., Yeon, S. H., and Lee, H., 2009, Phase behavior and structural analyses of the THF+H₂ binary clathrate hydrate, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 46, No. 6, pp. 1095-1099.
8. Park, S. S., Lee, S. B., and Kim, N. J., 2010, Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, No. 4, pp. 551-555.
9. Smith, J. M., Van Ness, H. C., and Abbott, M. M., 2001, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7th ed.)*, McGraw-Hill, pp. 64-124.
10. Cho, B. H. and Lee, Y. C., 2006, 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.
11. Lin, W., Chen, G. J., Sun, C. Y., Guo, X. Q., Wu, Z. K., Liang, M. Y., Chen, L. T., and Yang, L. Y., 2004, Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, pp. 4449-4455.