천연제올라이트를 이용한 메탄 하이드레이트 생성에 대한 연구

박 성 식, 안 응 진, 김 대 진, 전 용 한,* 김 남 진†
제주대학교 에너지공학과, *상지영서대학 소방안전과

A Study on the Methane Hydrate Formation Using Natural Zeolite

Sung-Seek Park, Eoung-Jin An, Dae-Jin Kim, Yong-Han Jeon*, Nam-Jin Kim†
Department of Nuclear and Energy Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
**Department of Protection and Safety, Sang Gi Young Seo College, Won-Ju 220-713, Korea*

(Received December 28, 2010; revision received February 14, 2011)

ABSTRACT: Gas hydrate is formed by physical binding between water molecule and gas such as methane, ethane, propane, or carbon dioxide, etc., which is captured in the cavities of water molecule under the specific temperature and pressure. 1 ㎥ hydrate of pure methane can be decomposed to the methane gas of 172 ㎥ and water of 0.8 ㎥ at standard condition. If this characteristic of hydrate is reversely utilized, natural gas is fixed into water in the form of hydrate solid. Therefore, the hydrate is considered to be a great way to transport and store of natural gas in large quantity. Especially the transportation cost is known to be 18~25% less than the liquefied transportation. However, when methane gas hydrate is artificially formed, its reaction time may be too long and the gas consumption in water becomes relatively low, because the reaction rate between water and gas is low. Therefore, for the practical purpose in the application, the present investigation focuses on the rapid production of hydrates and the increment of the amount of captured gas by adding zeolite into pure water. The results show that when the zeolite of 0.01 wt% was added to distilled water, the amount of captured gas during the formation of methane hydrate was about 4.5 times higher than that in distilled water, and the methane hydrate formation time decreased at the same subcooling temperature.

Key words: Methane hydrate(메탄 하이드레이트), Zeolite(제올라이트), Transportation(수송), Natural gas(천연가스), Subcooling(과냉도)

1. 서 론

메탄 하이드레이트는 낮은 온도와 높은 압력 조건에서 물분자들의 격자구조에 메탄가스분자가 포획되어 수소결합으로 형성되는 외형상 얼음과 비슷한 결정성 화합물이다.[1] 1 m^3의 메탄 하이드레이트는 표준상태에서 172 m^3의 메탄가스와 0.8 m^3의 물로 분해되며, -10℃~-20℃의 온도에서는 하이드레이트 입자표면에서 생성되는 얼음막으로 인하여 상압에서도 안정하게 존재하는 자기보존 효과를 가지고 있다.[2,3] 따라서 이와 같은 특징을 천연가스 수송 및 저장의 방법으로 이용할 경우 -162℃의 초저온을 만들고 유지시키기 위하여 고가의 설비를 필요로 하는 기존의 LNG 수송방법을 대체할 수 있다. 특히 연간 천연가스 소비량을 0.4~1.0 million ton으로 가정했을 때, 하이드레이트 수송방법은 LNG

† Corresponding author
Tel.: +82-64-754-3643; fax: +82-64-757-9276
E-mail address: jnkim@jejunu.ac.kr

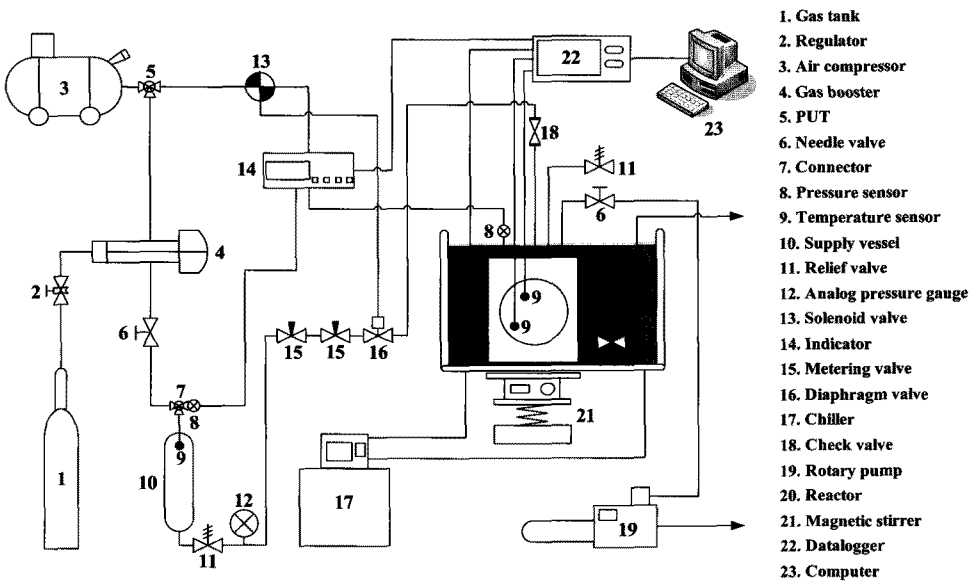

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

수송에 비해 18~25% 정도의 비용을 절약할 수 있는 경제적인 방법으로 알려져 있다.[4] 그러나 하이드레이트를 인공적으로 제조할 경우 물분자와 가스분자의 반응율이 낮기 때문에 하이드레이트가 생성되기까지 많은 시간이 소요되며, 하이드레이트에 포획되는 가스분자의 양도 적다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들이 하이드레이트 생성에 대한 연구를 진행하고 있다. 최근 메탄 하이드레이트 생성촉진을 위하여 다공성 물질인 제올라이트를 첨가할 경우 메탄 하이드레이트의 가스 저장능력이 증가한다고 보고되었다.[5,6] 그러나 제올라이트 혼합유체에서 메탄 하이드레이트를 생성시킬 때 중요한 물성치인 상평형과 생성시간에 대한 연구는 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 천연가스 고체수송 및 저장을 위하여 제올라이트 혼합유체와 메탄가스를 반응시켜 하이드레이트를 생성시키는 실험을 수행하여 메탄 하이드레이트 상평형 조건과 하이드레이트에 포획된 가스의 양 및 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 측정하고자한다.

2. 실험장치

본 연구를 위하여 제작된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 압력을 올리기 위한 가압장치는 가스 부스터와 공기 압축기로 이루어져 있으며, 최대 150 bar까지 가압할 수 있다. 반응기에 유입되는 압력을 조절하기 위한 제어장치는 2개의 미터링 밸브와 다이어프램 밸브 및 솔레노이드 밸브로 구성되어 있으며, 실험압력을 설정하면 자동으로 압력을 제어할 수 있도록 제작하였다. 온도 제어장치로는 항온수조를 사용하였으며, 데이터의 수집과 저장을 위하여 데이터 로거와 컴퓨터를 설치하였다. 350 ㎖의 반응기는 최고 200 bar까지의 압력을 견딜 수 있게 제작되었고, 고압으로 작동하는 반응기 내부의 가스 역류방지를 위하여 0.1 bar의 압력차에서 작동하는 체크밸브를 설치하였다. 또한 반응기 내부의 잔류가스를 제거하기 위하여 로터리 펌프를 착탈식으로 구성하였으며, 하단에는 교반기를 설치하였다. 온도와 압력의 측정을 위하여 총 2개의 디지털 압력센서와 4개의 T-타입 열전대, 1개의 아날로그 압력계를 사용하였다. 메탄 하이드레이트 생성실험은 높은 압력에서 이루어지며, 낮은 온도를 유지하기 위하여 순환되는 물이 얼어붙지 않도록 부동액의 원료인 MEG(Mono Ethylene Glycol)를 첨가하기 때문에 반응기 및 각종 밸브와 튜브관의 재질은 스테인레스 합금(SUS316)을 사용하였다.

본 연구에서 사용된 제올라이트는 시그마 알드리치에서 구입하였고, 자세한 물성치는 Table 1에 나타내었다. 또한 제올라이트는 증류수와 혼합하였으

Table 1 Properties of Zeolite

Properties	Zeolite
Particle size(㎛)	< 45
Pore diameter(Å)	4
Bulk density(lb/cuft)	30
Moisture(%)	< 2
Eq"m. H_2O capacity	28.5
Regeneration temp(℃)	200~315
Form	powder

며, 초음파 분산기를 사용하여 균일하게 분산된 제올라이트 혼합유체를 제조하였다.

3. 실험방법 및 결과

3.1 제올라이트 첨가량에 따른 성능비교

증류수에 제올라이트를 첨가하여 제조한 혼합유체를 가지고 하이드레이트 생성실험을 수행할 때, 혼합비율에 따라 성능이 달라질 수 있으므로 먼저 몇 %의 혼합비율에서 가장 좋은 성능을 나타내는지 알아볼 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 제올라이트 혼합유체와 메탄가스를 반응시켜 하이드레이트를 생성시킬 때 다음과 같은 식을 이용하여 물분자에 포획되는 메탄가스분자의 양을 몰수로 나타내어 제올라이트 첨가량에 따른 성능을 비교하였다.

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

여기서, n은 하이드레이트를 생성시킬 때 포획되는 메탄가스 분자의 몰수이며, 가스공급용기의 압력변화를 이용하여 계산하였다. V_{sv}는 가스공급용기의 부피이고, 압축인자 z의 계산은 Pitzer 상관식을 이용하였다.[7]

제올라이트의 혼합비율은 0.004~0.016 wt%로 변화시켜 증류수와 혼합하였으며, 실험온도와 압력은 274.15 K, 3 MPa로 설정하였다. 하이드레이트 생성실험을 진행할 때, 반응기내의 제올라이트 혼합유체와 메탄가스가 반응하기 때문에 반응기내에서는 압력강하가 일어나므로 다이어프램 밸브와 솔레노이드 밸브를 이용하여 실험압력을 일정하게 유지하였다. 또한 제올라이트 혼합유체와 메탄가스의 접촉

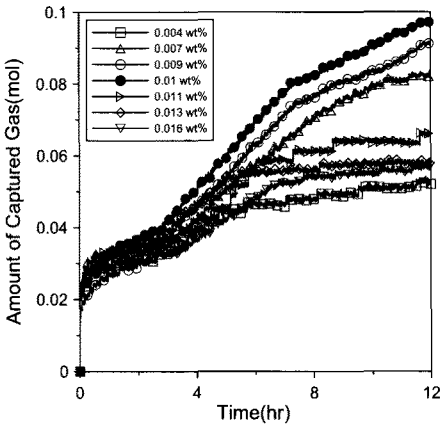

Fig. 2 Amount of captured gas as a function of the weight fraction.

면적을 높이기 위해서 교반기를 사용하여 제올라이트 혼합유체와 메탄가스가 이루는 경계면이 매끈한 V자형을 이루는 300 rpm으로 교반시키면서 하이드레이트 생성실험을 수행하였다.

Fig. 2는 제올라이트 첨가량에 따른 성능비교 실험결과를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 제올라이트와 증류수의 혼합비율이 0.004~0.01 wt% 구간에서는 첨가하는 제올라이트의 양과 비례하여 하이드레이트 생성에 필요한 메탄 가스의 양도 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 혼합비율이 0.011 wt% 이후부터는 첨가하는 제올라이트의 양이 증가할수록 하이드레이트 생성에 필요한 메탄가스의 양이 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 첨가하는 제올라이트의 양이 많아질수록, 제올라이트 혼합유체와 메탄가스가 만나는 경계부분에서 빠른 속도로 하이드레이트가 생성되어 얼음막과 같은 하이드레이트 층이 형성되고, 이 하이드레이트 층이 제올라이트 혼합유체와 메탄가스의 결합을 저해하여 추가적인 하이드레이트 생성을 방해하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 가장 좋은 성능을 나타낸 0.01 wt%의 제올라이트를 첨가한 혼합유체를 이용하여 모든 실험을 수행하였다.

3.2 상평형

본 실험은 제올라이트-메탄 하이드레이트 상평형 조건을 측정하고자 하는 것으로 하이드레이트를 생성시킨 후 반응기의 온도를 0.1 K 증가시킨 다음 2시간동안 반응기를 관찰하여 해리가 일어나지 않을

경우 다시 반응기의 온도를 0.1 K 증가시키는 방법으로 실험을 수행하여 상평형 온도와 압력을 측정하였다.

우선 본 연구의 실험방법과 실험장치의 정확성을 확인하기 위한 방법으로 증류수에서 하이드레이트 상평형 측정실험을 수행하였으며, 기존에 연구되었던 상평형 측정값과 CSMHYD 하이드레이트 상평형 예측 프로그램의 결과와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 기존의 연구결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 본 실험장치와 실험방법이 합리적이라는 것을 보여준다.

Fig. 4는 3~9 MPa까지 1 MPa 단위로 수행된 제올라이트 혼합유체와 증류수를 각각 사용한 메탄 하이드레이트 상평형 측정실험 결과를 비교한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 제올라이트 혼합유체의 상평형 곡선이 증류수의 상평형 곡선보다 오른쪽에 위치하기 때문에 동일 온도 또는 동일 압력 하에서 메탄 하이드레이트 제조에 유리함을 알 수 있다.

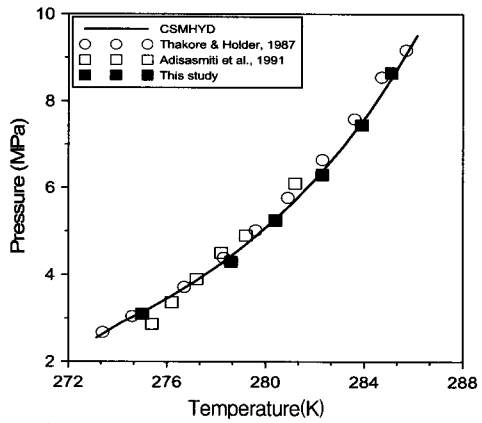

Fig. 3 Phase equilibrium in distilled water.

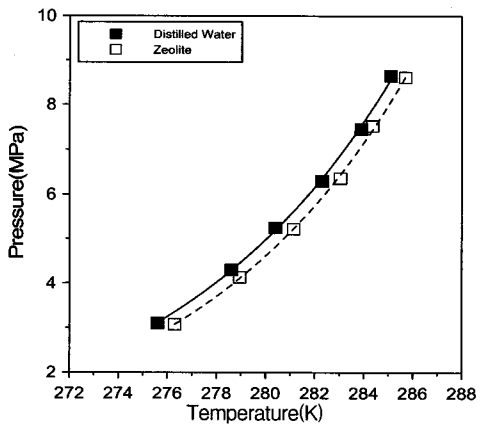

Fig. 4 Comparison of the phase equilibrium.

3.3 하이드레이트에 포획된 가스의 양 측정

본 실험에서는 하이드레이트에 포획된 가스의양을 증가시키기 위한 방법으로 증류수에 제올라이트를 첨가하고, 하이드레이트 생성실험을 12시간 동안 수행한 후 포획된 가스의 양을 측정하였다. Fig. 4에서 상평형 곡선의 왼쪽부분은 하이드레이트 평형점보다 온도가 낮거나 압력이 높은 지역으로 하이드레이트가 생성되는 안정영역이며, 오른쪽 부분은 평형점보다 온도가 높거나 압력이 낮은 지역으로 하이드레이트가 생성되지 않는 영역이다. 따라서 상평형 곡선상의 온도와 실험온도와의 차이를 과냉도(ΔT_{subc})라고 한다.

Fig. 5는 증류수와 제올라이트 혼합유체에서 만들어진 하이드레이트에 포획된 메탄가스의 양을 과냉도에 따라 비교하여 나타낸 그래프이다.

그림에서 알 수 있듯이 동일한 과냉도에서 제올라이트 혼합유체가 증류수보다 포획되는 가스의 양이 훨씬 많다는 것을 알 수 있으며, 실험시작 12시간이 지난 후에는 제올라이트 혼합유체의 하이드레이트에 포획되는 가스의 양이 증류수와 비교하여 약 450% 증가함을 알 수 있다. 이는 제올라이트가 다공성 물질로 높은 비표면적을 갖기 때문에 물분자와 가스분자의 접촉면적을 크게 해주어 하이드레

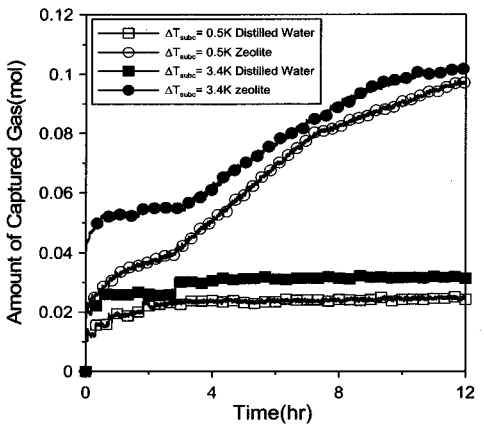

Fig. 5 Comparison of the amount of captured gas at ΔT_{subc} = 0.5 K, 3.4 K and 300 rpm.

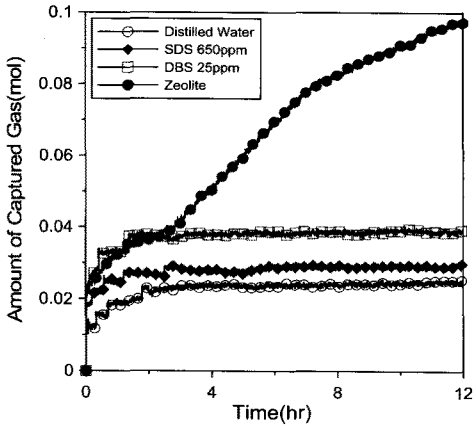

Fig. 6 Comparison of the amount of captured gas with various additives.

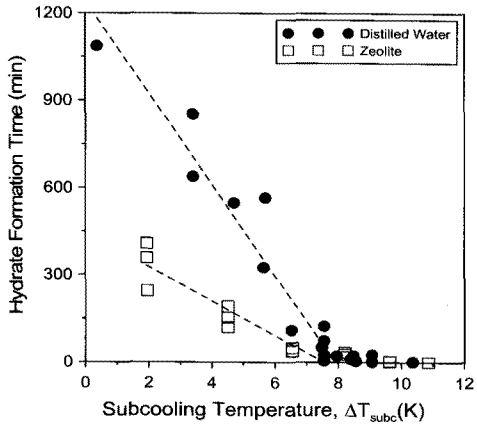

Fig. 7 Methane hydrate formation time.

이트 반응을을 증가시켜 주는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 증류수, 기존의 하이드레이트 생성 촉진제로 알려진 SDS[8]와 DBS[9]를 각각 증류수에 혼합한 유체, 제올라이트 혼합유체 등에서 동일한 과냉도 조건으로 생성되어진 하이드레이트에 포획된 가스의 양을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 제올라이트를 첨가한 유체에서 포획된 가스의 양이 가장 많았다. 또한 하이드레이트에 포획되는 가스의 속도를 Table 2에 나타내었으며, 제올라이트 혼합유체가 증류수에 비하여 가스의 포획속도가 4배정도 증가하였다. 이는 기존의 하이드레이트 생성 촉진제들보다 제올라이트를 첨가하여 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조할 때 보다 많은 가스가 저장된 하이드레이트를 제조할 수 있다는 것을 뜻한다. 따라서 제올라이트가 하이드레이트를 생성하는데 있어 새로운 촉진제로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 제올라이트를 첨가하여 초음파로 분산하여 제조한 제올라이트 혼합유체는 제올라이트의 입자크기가 ㎛이기 때문에 장시간 방치했을 시 침전현상이 발생하였다. 하지만 이는 하이드레이트 생성 시 교반기의 사용으로 극복할 수 있었으며, 같은 유체를 반복 사용했을 때에는 메모리워터 효과로 인하여 하이드레이트 생성이 더 잘 이루어졌다.

Table 2 Comparison of the capture velocity

Meterial	Capture Velocity (mol/min)
Distlled Water	3.35×10^{-5}
SDS 650 ppm	4.11×10^{-5}
DBD 25 ppm	5.46×10^{-5}
Zeolite	1.35×10^{-4}

3.3 생성시간 측정

천연가스 고체수송을 위하여 인공적으로 하이드레이트를 제조할 때 생성시간을 단축시키면 같은 시간동안 더 많은 하이드레이트를 생산할 수 있기 때문에 경제성을 높일 수 있다. 따라서 본 실험에서는 다공성 물질인 제올라이트가 하이드레이트 생성시간에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 과냉도에 따라 하이드레이트가 최초 생성되어 시각적으로 관찰되는 시간을 측정하였다.

Fig. 7은 제올라이트 혼합유체와 증류수에서 각각 측정한 하이드레이트 생성시간을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 과냉도가 증가할수록 하이드레이트 생성시간의 격차가 줄어들어 과냉도 8 K 이상에서는 생성시간의 차이가 없으나, 8 K 이하에서는 증류수보다 제올라이트 혼합유체를 이용하여 하이드레이트를 제조하였을 때 생성시간을 단축시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 다공성 물질인 제올라이트가 균질한 나노세공과 강한 극성흡착특성을 가지고 있어 제올라이트 입자의 나노세공으로 물분자가 들어가 가스분자와 반응하여 일어나는 하이드레이트 생성과정이 각각의 나노세공에서 독립적으로 일어날 수 있으며, 이로 인하여 하이드레이트 핵이 발생할 확률이 증가된다고 할 수 있다. 본 실험결과로부터 과냉도에 따른 하이드레이트 생성시간을 예측할 수 있는 실험식은 다음과 같다.

$$T(\min) = -157.2 \times \Delta T_{subc} + 1241.5 \text{ ; Distilled water}$$
$$T(\min) = -54.6 \times \Delta T_{subc} + 434.5 \text{ ; Zeolite fluid} \quad (2)$$

4. 결 론

본 연구에서 다공성 물질인 제올라이트를 첨가하여 메탄 하이드레이트 생성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제올라이트 첨가량에 따른 성능비교실험을 수행한 결과 0.01 wt%의 제올라이트를 첨가한 혼합유체의 하이드레이트에 가장 많은 가스분자가 포획됨을 알 수 있었다.

(2) 제올라이트를 첨가하여 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조할 때 하이드레이트에 포획되는 메탄가스의 양은 동일한 과냉도에서 최대 4.5배까지 증가시킬 수 있음을 알았다.

(3) 제올라이트 혼합유체와 증류수에서 하이드레이트 생성시간을 비교한 결과 과냉도 8 K 이상에서는 생성시간의 차이가 없었으나, 8 K 이하에서는 제올라이트 혼합유체를 이용하여 하이드레이트를 제조하였을 때 생성시간을 단축시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

후 기

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

참고문헌

1. Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.
2. Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
3. Gudmundsson, J. S. et al., 1994, Storing natural gas as frozen hydrate, SPE Production and Facilities, Vol. 9, No. 1, pp. 69-73.
4. Kanda, H., 2006, Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam.
5. Zang, X. et al., 2008, Influence of 3A molecular sieve on tetrahydrofuran(THF) hydrate formation, Sci. China. Ser. B-Chem., Vol. 51, No. 9, pp. 893-900.
6. Zang, X. et al., 2009, Influence of A-type zeolite on methane hydrate formation, Chinese Journal of Chemical Eng., Vol. 17, No. 9, pp. 854-859.
7. Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2001, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7th ed.), McGraw-Hill, pp. 64-124.
8. 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.
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., 2004, Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, Chem. Eng. Sci., Vol. 59, pp. 4449-4455.