



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

가스하이드레이트 냉동기 응용을 위한 하이드레이트
상평형 및 포집률 변이에 관한 연구

Phase Equilibria and Cage Occupancy of Binary Hydrates :
Its Application to Gas Hydrate Refrigeration System



지도교수 윤지호

2009년 2월

한국해양대학교 대학원

해양개발공학과

임 준 혁

공학석사 학위논문

가스하이드레이트 냉동기 응용을 위한 하이드레이트
상평형 및 포집률 변이에 관한 연구

Phase Equilibria and Cage Occupancy of Binary Hydrates :
Its Application to Gas Hydrate Refrigeration System



지도교수 윤지호

2009년 2월

한국해양대학교 대학원

해양개발공학과

임 준 혁

본 논문을 임준혁의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일 인

위 원  임 중 세 인

위 원 윤 지 호 인

2008년 12월

한 국 해 양 대 학 교 대 학 원

목 차

Abstract	1
제 1 장. 서 론	3
1.1 연구배경	3
1.2 가스하이드레이트의 일반적인 성질	6
1.2.1 가스하이드레이트의 구조	6
1.2.2 가스하이드레이트의 특징	11
1.3 가스하이드레이트 응용 기술	13
1.3.1 이산화탄소 심해 격리 / 저장	13
1.3.2 분리공정 기술	14
1.3.3 천연가스 수송 / 저장 기술	16
1.3.4 하이드레이트 냉동기 시스템	17
1.4 연구내용 및 범위	19
제 2 장. 실험장치 및 실험방법	20
2.1 실험장치	20
2.2 실험방법	25
2.2.1 상평형 실험방법의 종류	25
2.2.2 상평형 실험방법	26
제 3 장. 실험결과	27
3.1 CH ₄ + Water Hydrate System	27
3.2 CH ₄ + Acetone + Water Hydrate System	29
3.3 CO ₂ + Acetone + Water Hydrate System	32

3.4 CH ₄ + TBME + Water Hydrate System	35
3.5 CO ₂ + TBME + Water Hydrate System	37
3.6 CO ₂ + THF + Water Hydrate System	40
3.7 CH ₄ + THF + Water Hydrate System	42
3.8 Cage Occupancy	43
3.8.1 Cage Occupancy of Acetone Hydrate System	45
3.8.2 Cage Occupancy of THF Hydrate System	47
3.9 실험결과 토의	50
제 4 장. 결 론	52
참 고 문 헌	54



List of Figures

Fig. 1.1	Contributions by greenhouse gases to global warming ..	3
Fig. 1.2	Photographies of gas hydrates	5
Fig. 1.3	Cavities in gas hydrates	6
Fig. 1.4	Crystalline lattice of gas hydrate, sI	8
Fig. 1.5	Crystalline lattice of gas hydrate, sII	9
Fig. 1.6	Crystalline lattice of gas hydrate, sH.....	10
Fig. 1.7	Marine CO ₂ sequestration by hydrate technology	13
Fig. 1.8	Natural gas hydrate (NGH) pellets	14
Fig. 1.9	Desalination using membrane reverse osmosis	15
Fig. 1.10	Desalination using hydrate technology	15
Fig. 1.11	GTS(gas to solid) technology	16
Fig. 1.12	Schematic of hydrate refrigeration system	17
Fig. 2.1	Experimental apparatus	20
Fig. 2.2	Magnetic drive & blade-type stirrer	22
Fig. 2.3	Temperature and pressure input program (DWSMtemp ver1.0) of experimental apparatus	23
Fig. 2.4	Reactor used for hydrate formation and dissociation	24
Fig. 2.5	Phase equilibrium experimental methods(A→B Process is Isothermal and A→C Process is Isobaric condition).....	25
Fig. 2.6	Temperature and pressure behaviors for the hydrate dissociation point in this work	26
Fig. 3.1	Kinetic of CH ₄ + Water hydrate system	27

Fig. 3.2	Equilibria of CH ₄ + Water hydrate system	28
Fig. 3.3	Kinetic of CH ₄ + Acetone + Water hydrate system	29
Fig. 3.4	Equilibria of CH ₄ + Acetone + Water hydrate system ..	30
Fig. 3.5	Kinetic of CO ₂ + Acetone + Water hydrate system	32
Fig. 3.6	Equilibria of CO ₂ + Acetone + Water hydrate system ..	33
Fig. 3.7	Kinetic of CH ₄ + TBME + Water hydrate system	35
Fig. 3.8	Equilibria of CH ₄ + TBME + Water hydrate system	36
Fig. 3.9	Kinetic of CO ₂ + TBME + Water hydrate system	37
Fig. 3.10	Equilibria of CO ₂ + TBME + Water hydrate system	38
Fig. 3.11	Equilibria of CO ₂ + TBME + Water hydrate system at the range of 271-280K, 10-28bar	38
Fig. 3.12	Equilibria of CO ₂ + THF + Water hydrate system	40
Fig. 3.13	Equilibria of CH ₄ + THF + Water hydrate system	42
Fig. 3.14	Cage Occupancy of CH ₄ + Acetone + Water Hydrate System	47
Fig. 3.15	Cage Occupancy of CO ₂ + THF + Water hydrate system	48
Fig. 3.16	Cage Occupancy of CH ₄ + THF + Water hydrate system	49
Fig. 3.17	Equilibria of CH ₄ hydrate systems	51
Fig. 3.18	Equilibria of CO ₂ hydrate systems	51

List of Tables

Table 1.1	Structural characteristics of gas hydrate	7
Table 1.2	Physical properties of hydrate and ice	11
Table 3.1	Experimental data of CH ₄ + Water hydrate system	28
Table 3.2	Experimental data of CH ₄ + Acetone + Water hydrate system	30
Table 3.3	Experimental data of CO ₂ + Acetone + Water hydrate system	33
Table 3.4	Experimental data of CH ₄ + TBME + Water hydrate system	36
Table 3.5	Experimental data of CO ₂ + TBME + Water hydrate system	39
Table 3.6	Experimental data of CO ₂ + THF + Water hydrate system	41
Table 3.7	Kihara potential parameters for guest-water interaction	44
Table 3.8	Lattice properties of gas hydrates	45
Table 3.9	Cage occupancy calculation of Acetone hydrate system ..	46
Table 3.10	Cage occupancy calculation of THF hydrate system	48

Phase Equilibria and Cage Occupancy of Binary Hydrates : Its Application to Gas Hydrate Refrigeration System

Department of Energy Resources Engineering Jun-Hyuck Im
Supervisor Ji-Ho Yoon

Abstract

“Gas hydrate” is formed by physical reaction between relatively small guest molecules such as methane, ethane and carbon dioxide and host water molecules under high pressure and low temperature conditions. Gas hydrates have been used in a variety of industrial fields not only as a large energy resource but also as a target medium for various technologies using its physicochemical characteristics. There are a lot of practical applications such as separation processes, natural gas storage and transportation, and carbon dioxide sequestration. In particular the refrigeration system using gas hydrate is expected to be an environment-friendly process that non-toxic and energy saving coolants can be used to replace CFCs which are well known as a main reason of destroying the ozone layer. In this study, the phase equilibrium and cage occupancy of the multi-guest hydrate systems including methane and carbon dioxide are observed to investigate the applicability of gas hydrate to the refrigeration system. In order to test and prove the validity and reproducibility of newly designed experimental apparatus, the dissociation pressures of pure methane hydrates are measured at the range of 268–285 K and 2.0–7.5 MPa and compared with the literature values. The three-phase equilibrium conditions of methane + acetone, carbon dioxide + acetone, methane + *tert*-butyl methyl ether, carbon dioxide + *tert*-butyl methyl ether, and carbon dioxide + tetrahydrofuran (THF) hydrates are measured at a wide

range of temperatures and pressures. To calculate the heat of dissociation of gas hydrate, the cage occupancy of relatively small guests are estimated using the van der Waals-Platteeuw model.



제 1 장. 서 론

1.1 연구배경

전 세계 에너지수요의 87%를 차지하고 있는 화석연료의 경우 이들이 연소할 때 발생하는 온실가스가 지구온난화 현상을 유발시키고 이로 인하여 지구 전역에 걸쳐 발생하는 이상기온 현상의 주원인으로 밝혀지고 있다(Figure 1.1). 이 때문에 1997년 12월 교토에서 선진 38개국이 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄) 등과 같은 온실가스의 배출량을 감축하기로 하였고 특히 우리나라의 경우 매년 탄소 방출량이 증가될 것이라 전망하고 있기 때문에 대기 중 이산화탄소의 농도를 낮추기 위한 대책이 필요하다.⁽¹⁾ 따라서 에너지의 생산량을 감소시키지 않고 이산화탄소의 배출을 억제할 수 있는 가장 유력한 방법은 천연가스의 사용을 확대하는 것이다.⁽²⁾

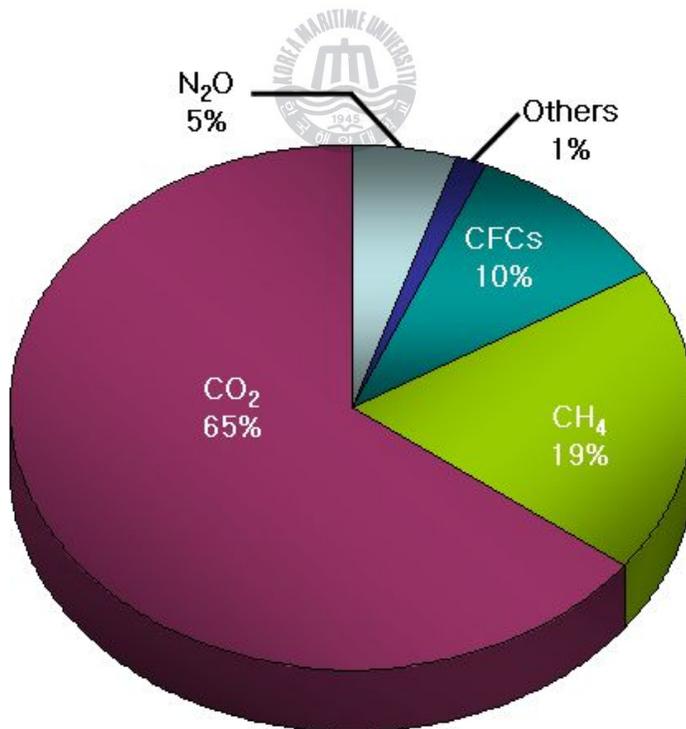


Fig. 1.1 Contributions by greenhouse gases to global warming.⁽³⁾

하지만 천연가스의 경우에도 가채년수가 한정적이기 때문에⁽⁴⁾ 21세기 중반까지 지밖에 사용될 수 없다. 따라서 석유와 천연가스를 대체할 수 있는 새로운 에너지원에 대한 관심이 점점 증가하고 있는 추세이다. 천연가스를 대체하며 21세기 신에너지자원으로 가장 주목받고 있는 자원이 바로 가스하이드레이트(Gas Hydrate)이다.

가스하이드레이트란 저온, 고압의 조건에서 물분자(Host)로 이루어진 동공(cavity)내로 메탄, 이산화탄소, 질소, 산소 등과 같은 가스분자(Guest)가 포획되어 물분자와 서로 물리적인 결합에 의해서 형성되는 수화물의 일종으로써⁽⁵⁾ 주성분의 99% 이상이 메탄(Methane)가스로 이루어져 메탄 하이드레이트라고 불리기도 한다. 하이드레이트는 1930년대 시베리아의 화학플랜트에서 천연가스 수송 파이프가 막히는 사건이 빈번히 발생하여 그 원인을 조사하던 결과 하이드레이트에 의한 막힘현상 때문인 것으로 밝혀지면서 세상에 알려지게 되었다.⁽⁶⁾ Figure 1.2(a)와 같은 자연적으로 형성된 메탄 하이드레이트의 경우 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역 등지에서 분포가 확인되었으며, 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 기존 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기 중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤 임을 고려할 때 2배에 이르는 막대한 양이라고 할 수 있겠다. 또한 최근에는 Figure 1.2(b)와 같이 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있는 기술이 개발되어 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있는 실정이다.

하이드레이트는 에너지원으로써의 이용뿐 아니라 그 응용기술에 관한 연구도 활발히 진행 중에 있다. 하이드레이트의 특성은 해수담수화 기술, 에너지가스의 수송/저장 기술, 하이드레이트 냉동기 시스템, 이산화탄소 격리/저장 등 여러 응용 분야에 적용⁽⁷⁾될 수 있다. 그 중 하이드레이트 냉동기 시스템은 오존층 파괴의 주범으로 알려져있는 CFC형, HFC형의 기존 냉각제를 대체할 수 있을 것으로 기대되는 친환경적인 냉각제으로써 현재 초기개발 단계이다. 또한 향후, NGH(Natural Gas Hydrate) Carrier Ship에 대한 개발이 완료될 경우 이와 연계하여 적용된다면 보다 효과적인 냉동시스템을 구축할 것으로 기대되고 있다. 본 연구에서는 이러한 하이드레이트 냉동 시스템에 적용하기 위한 여러 하

이드레이트 시스템에 대한 상평형, 상거동, 포집률 등의 분석을 실시하였다.



(a) Natural⁽⁸⁾



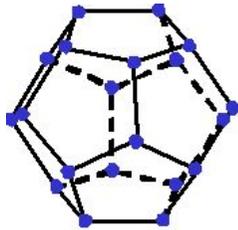
(b) Artificial

Fig. 1.2 Photographies of gas hydrates.

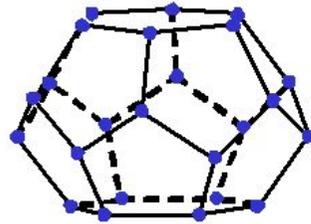
1.2 가스하이드레이트의 일반적인 성질

1.2.1 가스하이드레이트의 구조

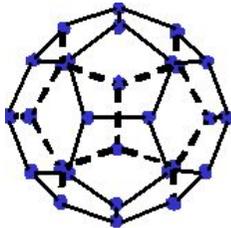
가스하이드레이트의 결정 동공은 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 동공구조로 Jeffrey⁽⁸⁾가 제안한 명명법에 의해 n^m 으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 공동을 의미한다. 현재까지 알려진 공동의 유형은 Figure 1.3⁽⁵⁾과 같다.



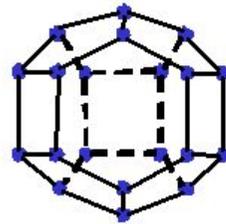
(a) pentagonal dodecahedron(5^{12})



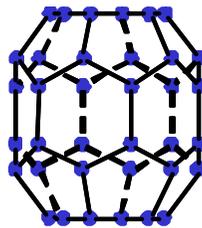
(b) Tetrakaidecahedron($5^{12}6^2$)



(c) Hexakaidecahedron($5^{12}6^4$)



(d) Irregular Dodecahedron($5^{12}6^8$)



(e) Icosahedron($4^35^66^3$)

Fig. 1.3 Cavities in gas hydrates.

가스 하이드레이트를 만드는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른 구조를 형성하는데, McMullen and Jeffery⁽⁹⁾가 발견한 sI, Mark and Jeffery⁽¹⁰⁾가 밝혀낸 sII, Ripmeeser et al.⁽¹¹⁾의 연구에 의해서 밝혀진 sH의 세 가지 구조가 존재한다. Table 1.1에서 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 나타내었다.

Table 1.1 Structural characteristics of gas hydrate⁽¹²⁾

Hydrate crystal structure	I		II		H		
Crystal type	cubic		cubic		hexagonal		
Lattice parameters(nm)	a=1.293		a=1.731		a=1.226, c=1,017		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Cavity type	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Number of cavities	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(nm)	0.391	0.433	0.3902	0.4683	0.391	0.406	0.571
Coordination number ^a	20	24	20	28	20	20	36
Number of water molecules in the unit cell	46		136		34		
Ideal composition ^b	6X·2Y·46H ₂ O		8X·16Y·136H ₂ O		1X·3Y·2Z·34H ₂ O		

a. Number of Oxygens at the periphery of each cavity.

b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively;

Z indicates the 4³5⁶6³ cavity.

· sI 하이드레이트

하이드레이트 sI은 McMullen and Jeffrey⁽⁹⁾에 의한 에틸렌 옥사이드의 X-ray 회절분석 연구결과 밝혀졌다. 하이드레이트 sI의 기본 셀은 1,203nm의 차원을 가지며, 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})로 구성되었다. 수소 결합의 길이는 0.2766nm에서 0.2844nm에 달하며, 결합각은 105.5° 에서 124.3° 사이로 사면체형 각(tetrahedral angle, 109.5°)에서 평균 3.7° 의 편차를 가지고 변한다.⁽⁵⁾ 일반적으로, 가스분자 직경이 0.58nm미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 sI에 속한다(Figure 1.4).

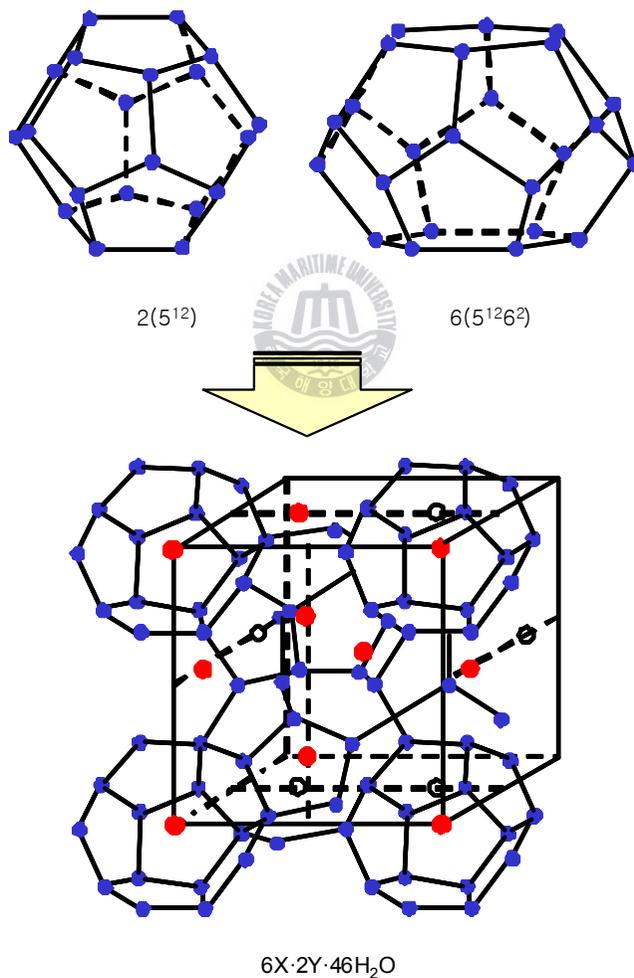


Fig. 1.4 Crystalline lattice of gas hydrate, sI.

· sII 하이드레이트

sII 하이드레이트는 Mark and McMullen⁽¹⁰⁾이 테트라하이드로퓨란과 황화수소를 X-ray 회절분석한 결과 밝혀졌다. 다이아몬드 형태의 격자를 가지는 이 구조는 1,731nm로 측정되었으며, 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다. 수소결합의 길이는 0.2767nm에서 0.812nm까지 변하며, 결합각은 105.73° 에서 119.87° 사이로 사면체형 각에서 평균 3.0° 의 편차를 가지고 변한다.⁽⁵⁾ 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59nm~ 0.69nm인 프로판과 옥탄 등이 속한다(Figure 1.5).

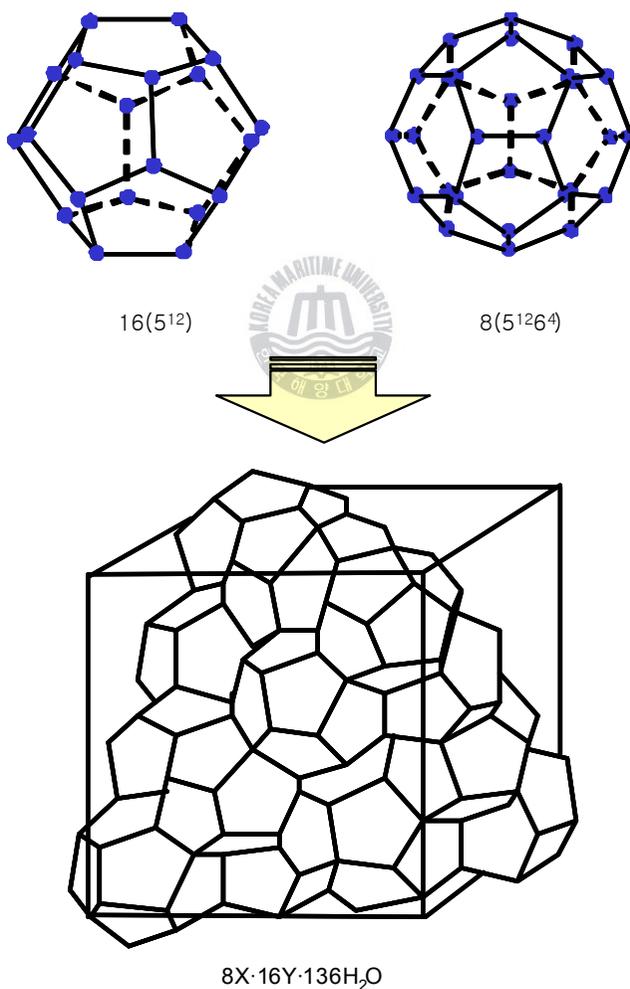


Fig. 1.5 Crystalline lattice of gas hydrate, sII.

· sH 하이드레이트

sH구조의 하이드레이트는 Ripmeester at al.⁽¹¹⁾이 메틸사이클로hex산과 네오hex산 등을 NMR 스펙트럼 및 분말회절분석한 결과 밝혀졌다. 이 구조는 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 다른 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동의 결합으로 구성되어 있다. 구조 sH가 안전하기 위해서는 2개 이상의 게스트(guest) 분자가 존재하여야 하며, 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 구조 sH 하이드레이트를 형성한다(Figure 1.6).

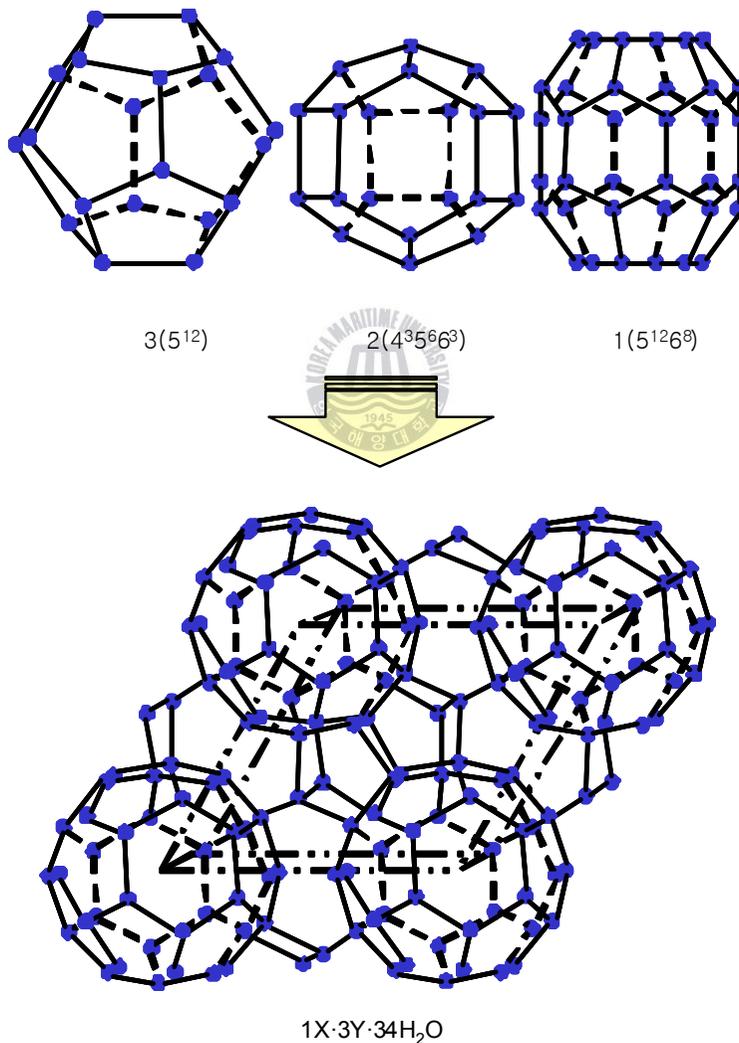


Fig. 1.6 Crystalline lattice of gas hydrate, sH.

1.2.2 가스하이드레이트의 특징

가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 비슷한 고체상의 포유물이나, 결정구조는 매우 다른 모습을 보인다. 반면에 얼음과 같이 온도변화에 매우 민감하여 안정하게 존재할 수 있는 온도, 압력 조건에서 벗어나면 쉽게 해리된다. Table 1.2에서 하이드레이트의 대표적인 구조 sI, sII와 Ice 각각의 대표적인 물리적 특성들을 나타내었다.

Table 1.2 Physical properties of hydrate and ice⁽⁵⁾

Property	Ice	Structure I	Structure II
Number of H ₂ O molecules in the unit cell	4	46	136
Lattice parameters at 273K(nm)	a=0.452 c=0.736	1.2	1.73
Dielectric constant at 273K	94	≃58	≃58
H ₂ O molecule reorientation time at 273K(μsec)	21	≃10	≃10
H ₂ O diffusion jump time at 273K(μsec)	2.7	>200	>200
Isothermal Young's modulus at 268K(10 ⁹ Pa)	9.5	≃8.4	≃8.2
Speed long sound at 273K(km/sec)	3.8	3.3	3.6
Poisson's ratio	0.33	≃0.33	≃0.33
Bulk modulus at 272K	8.8	5.6	NA
Shear modulus at 272K	3.9	2.4	NA

Velocity ration(comp/shear) at 273K	1.88	1.95	NA
Bulk density(g/cm ³)	0.917	0.91	0.94
Adiabatic bulk compressibility at 273K(10 ⁻¹¹ Pa)	12	≐14	≐14
Thermal conductivity at 263K(W/m·K)	2.23	0.49±0.02	0.51±0.02



1.3 가스하이드레이트 응용 기술

앞서 언급했듯이 하이드레이트는 에너지자원으로써의 가치뿐만 아니라 그것이 가지는 특징으로 인해 여러 기술에 응용할 수 있다. 이산화탄소의 심해 격리 및 저장 기술, 분리공정 기술, 천연가스의 저장 및 수송 기술, 하이드레이트 냉동기 기술 등이 하이드레이트 응용기술로서 최근에 주목받고 있는 기술⁽⁷⁾들이라 할 수 있다.

1.3.1 이산화탄소 심해 격리 / 저장

이산화탄소는 전체 온난화 가스 중 65%를 차지하며 그 영향력이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 현재 하이드레이트를 이용한 이산화탄소 처리 기술은 기존의 처리 기술인 흡수, 흡착, 막분리 등의 기술과 비교하여 경제성 검토가 이루어지고 있는 초기개발 단계이며, 유기 혹은 무기 촉진제(promoter)를 이용할 시에는 충분히 경제성이 있을 것으로 판단되고 있다.

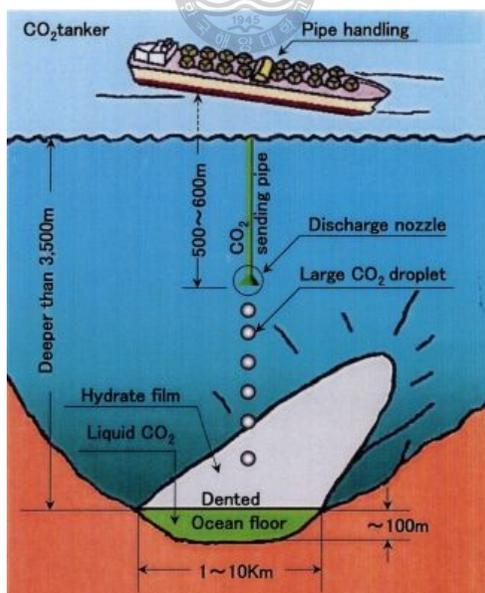


Fig. 1.7 Marine CO₂ sequestration by hydrate technology.⁽¹³⁾

이산화탄소는 액화 시키거나 하이드레이트 상태로 만들어 심해에 저장시킬 수 있다고 판단된다. 현재 이산화탄소를 액화 시켜 심해 저장시키는 연구들이 많이 이루어지고 있는 실정이지만 확산에 의한 산성화, 액체 이산화탄소의 밀도가 수심 3000m까지는 해수보다 낮음으로 인한 대기로의 재방출 등의 한계점을 들어내고 있다. 이에 반해, Figure 1.7에서 보여주듯이, 하이드레이트는 이산화탄소의 밀도가 물보다 크고 수심 500m 이하에서는 열역학적으로 안정적이기 때문에 액화 기술보다 이산화탄소의 격리 / 저장 기술에 보다 유리하다. 또한 Figure 1.8의 하이드레이트 펠릿을 이용하여 이산화탄소 하이드레이트를 제조할 경우 고밀도 이산화탄소의 심해 격리 / 저장이 용이해질 것으로 전망된다.



Fig. 1.8 Natural gas hydrate (NGH) pellets.⁽¹³⁾

1.3.2 분리공정 기술

가스하이드레이트는 생성시에 순수한 물만 포함하는 고형 결정체이기 때문에 이로 인해 해수담수화 등 불순물을 제거하는 다양한 공정에 적용이 가능하다. 그 대표적인 예가 하이드레이트를 이용한 해수담수화기술이다.

우리나라의 해수담수화 설비는 Figure 1.9에서 보이는 Membrane을 이용한 역삼투법 방식이 대부분 사용되고 있다. 하지만 역삼투법은 바닷물에 용해되어 있는 염분(약 3.5%)을 제거하기 위해 막대한 경비가 소요되며, 담수 생산단가가 높고 기술자립도가 매우 낮은 단점을 가지고 있다. 반면 Figure 1.10에 나타낸 하이드레이트의 형성 원리를 활용한다면 보다 쉬운 조건에서 담수화가 가능하다. 프로판을 하이드레이트 매체로 사용할 경우 상온 5기압 정도에서 담수화가 가능하고 이는 20기압이 소요되는 역삼투 방법보다 훨씬 경제적인 조건이라 할 수 있다.

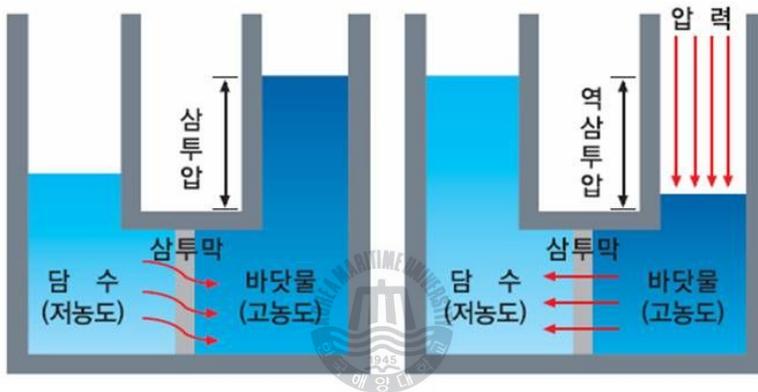


Fig. 1.9 Desalination using membrane reverse osmosis

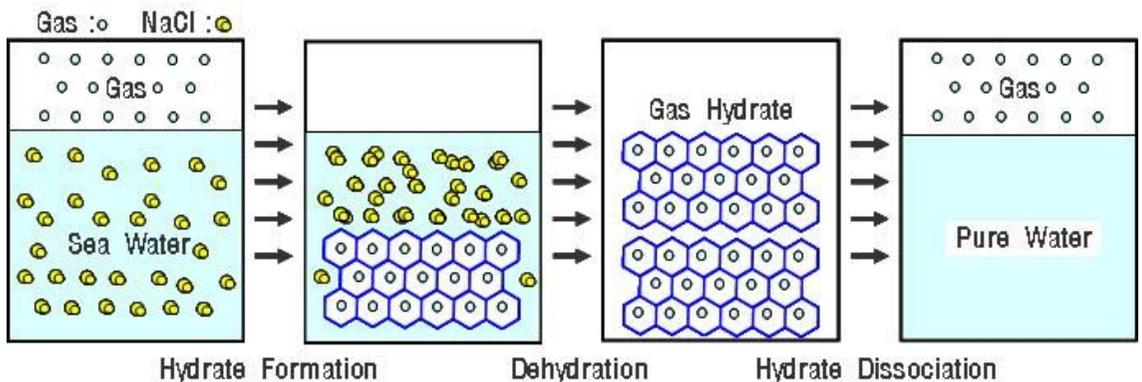


Fig 1.10 Desalination using hydrate technology.

1.3.3 천연가스 수송 / 저장 기술

하이드레이트는 Figure 1.11에서 알 수 있듯이 표준상태에서 부피(1m³)에 약 172m³의 가스가 포집^{(14)~(15)}될 수 있기 때문에 이러한 특성을 이용한 천연가스의 수송 / 저장에 관련된 GTS(gas to solid) 기술이 제시되고 있다.

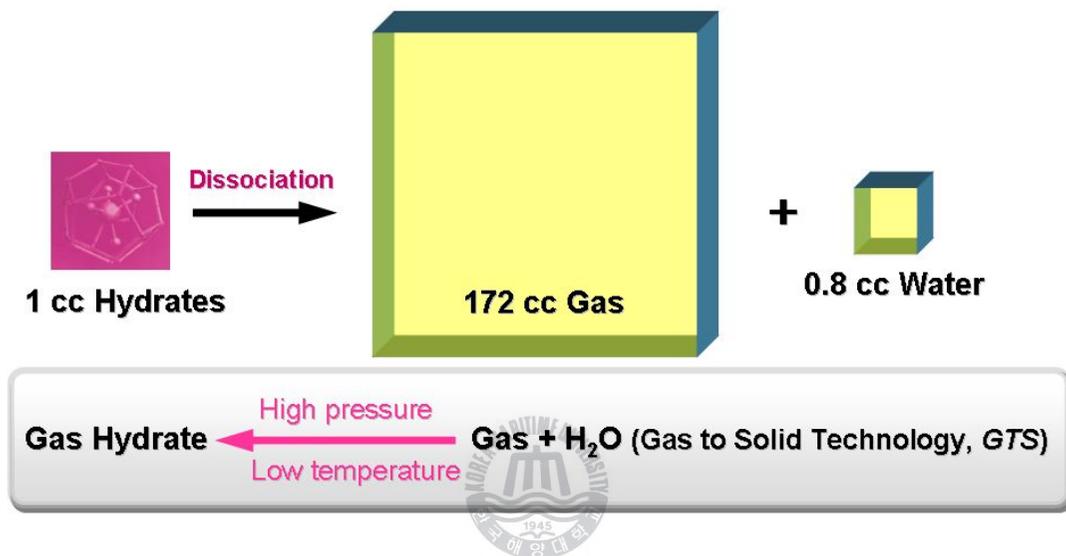


Fig. 1.11 GTS(gas to solid) technology.

기존의 천연가스는 액화되어(-160℃) 수송 / 저장이 되고 있는데 이 때 -160℃의 온도 조건을 만들기 위해서는 막대한 자금이 소요가 된다. 이에 반해 GTS기술을 이용하여 천연가스를 하이드레이트로 만들어 수송과 저장을 한다면 -15℃ 정도까지만 온도를 내려주면 되기 때문에 기존 액화 수송 / 저장에 비해서 엄청난 경제적 효과를 가져올 수 있다. 1996년 Gudmundsson이 발표한 연구결과에 따르면 하이드레이트로 만들어 고체화 수송을 할 경우 약 23%의 경비 절감 효과가 이루어진다고 보고되고 있다.⁽¹⁶⁾

1.3.4 하이드레이트 냉동기 시스템

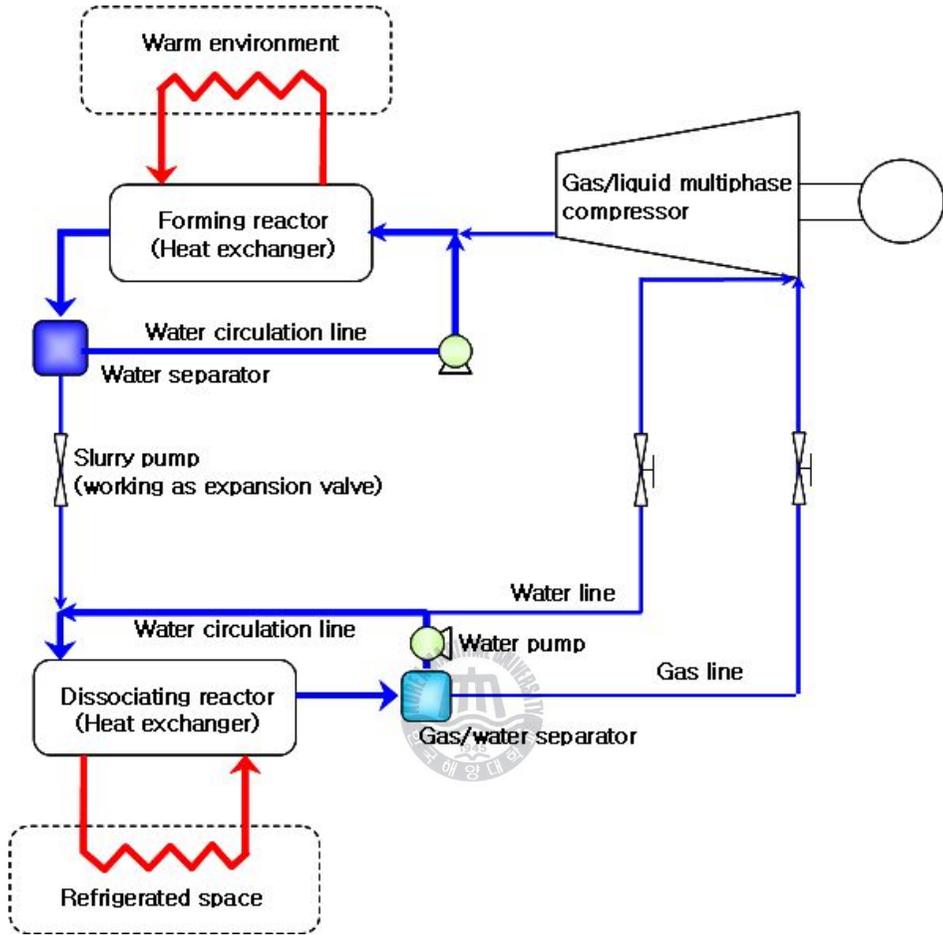


Fig. 1.12 Schematic of hydrate refrigeration system.⁽¹⁷⁾

하이드레이트 냉동기 시스템은 이제 막 연구를 시작하고 있는 초기개발 단계의 연구분야이다. 하이드레이트는 기본적으로 생성될 때 흡열반응, 해리될 때 발열반응을 일으키며 하이드레이트 냉동기 시스템은 이러한 하이드레이트의 열 출입 특성을 이용한 것이다. 이론적으로 생성반응기와 해리반응기 각각에 열교환기를 설치하여 운용한다면 냉방, 난방의 효과를 볼 수 있는 것이 하이드레이트 냉동기 시스템의 컨셉이라 할 수 있겠다. Figure 1.13에 하이드레이트 냉동기 시스템에 관한 개념도를 나타내었다. 또한, 하이드레이트 냉동기 시스템은

기존 CFC형, HFC형의 냉각제를 대신할 냉각제로 최근 각광을 받게 되었다. CFC형, HFC형 냉각제가 오존층 파괴의 주범임을 감안하여 하이드레이트 냉동기로 이들을 대체할 수 있는 냉각제를 만든다면 보다 친환경적인 냉각시스템을 이용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾



1.4 연구내용 및 범위

앞서 설명한 하이드레이트 냉동기 시스템의 효율을 결정짓는 요소는 크게 세 가지이다. 첫째는 하이드레이트의 구조, 두 번째는 해리점, 마지막 요소는 하이드레이트 해리열이다. sI 하이드레이트보다 sII 하이드레이트의 해리 엔탈피가 약 2배 정도 큰 것⁽¹⁹⁾으로 보고되고 있다. 따라서, 냉동기 시스템에 적용하기 위해서는 sI보다 sII 하이드레이트가 유리할 것으로 판단된다. 또한 높은 온도에서 해리될수록 냉동기의 효율이 커지고 하이드레이트가 생성되고 해리될 때 출입하는 열의 양에 따라 성능이 달라지므로 이들에 관한 연구는 필수적이라고 할 수 있다.

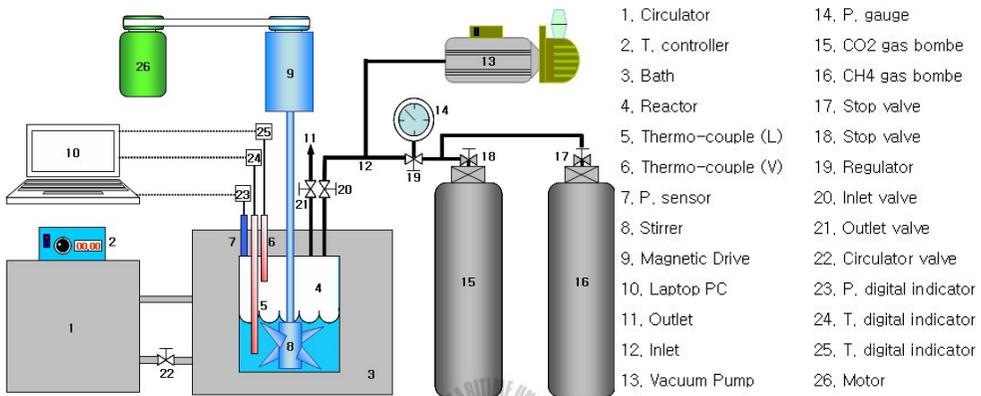
본 연구에서는 sI을 생성하는 것으로 알려져 있는 순수 메탄 하이드레이트와 순수 이산화탄소 하이드레이트에 sII와 sH를 형성할 것으로 알려져 있는 유기화합물을 첨가하여 상평형을 측정하였다. 연구목적 첫째는 상평형 데이터를 획득함으로써 해리온도를 예측하고 둘째는 sII구조와 sH구조의 하이드레이트를 생성시킴으로써 보다 고효율의 하이드레이트 냉동기 시스템에 대한 접근하는 것이다. 마지막 셋째는 상평형 데이터를 통해 포집률을 분석함으로써 포집률에 따른 해리열을 알아보기 위함이다.

연구 범위는 세 가지로 분류할 수 있다. 첫째, Acetone, tert.-Butyl methyl ether(이하 TBME), Tetrahydrofuran(이하 THF) 등의 첨가물을 이용하여 혼합 메탄, 이산화탄소 하이드레이트를 열역학적 관점에서 다상, 다중 객체 시스템에 대한 상평형을 측정하고 둘째는 하이드레이트의 생성 및 해리과정을 Magnetic Drive와 Blade Stirrer를 이용하여 물과 가스의 반응률을 높이고 연속적으로 측정함으로써 열역학적 상평형 데이터 즉, 압력별 해리온도를 측정한다. 마지막으로 포집률 계산을 통해 시스템의 특성을 파악하는 것이다.

제 2 장. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 연구를 위해 새롭게 고안된 Optical형 고압 상평형 실험 장치의 개요도와 모습을 Figure 2.1에 나타내었다.



(a) Apparatus schematic



(b) Photography of experimental apparatus

Fig. 2.1 Experimental apparatus.

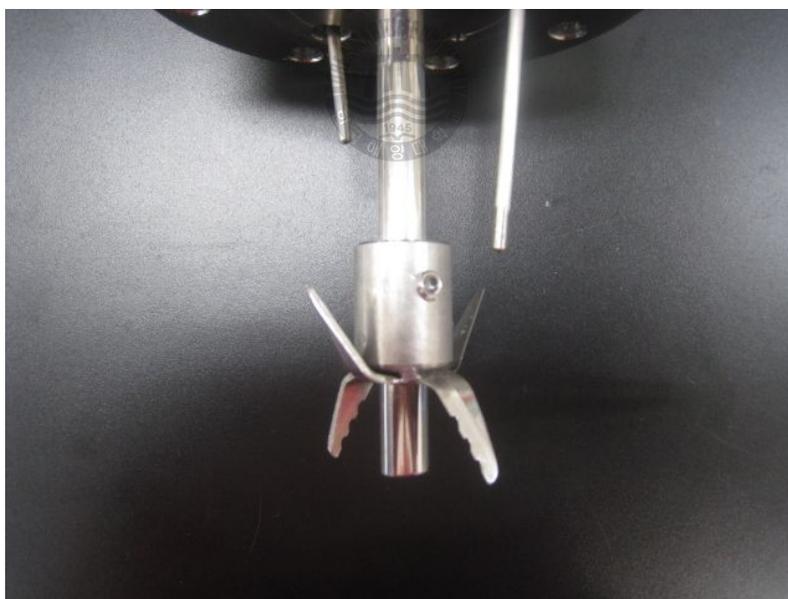
고압 상평형 실험 장치는 제어부분인 컨트롤러, 항온수조, 반응장치와 온도 및 압력센서, 가스탱크, 진공펌프, PC등으로 구성되어 있다. 가스탱크에 있는 용질용 실험 가스는 레귤레이터를 통해 반응기에 공급되고 고압용 밸브로 압력을 조절할 수 있다. 반응기의 온도제어는 항온수조에 의해 이루어지고 이러한 일련의 과정들은 컨트롤러를 통해 수동 또는 자동으로 이루어지게 구성되어 있다. 또한 하이드레이트가 형성되는 과정을 관찰할 수 있게 강화유리를 반응기에 부착하여 내부에서 일어나는 형성, 해리 과정을 직접 눈으로 관찰이 가능할 수 있게 하였다.

하이드레이트를 형성시킬 때 반응율과 하이드레이트 형성속도를 증가시키기 위해 Magnetic Drive와 Stirrer를 고안하였다. 이는 Magnetic Drive(Figure 2.2, (a))를 통해 최대 1500rpm까지 반응기 내부의 블레이드형 Stirrer(Figure 2.2, (b))를 회전시켜 가스와 증류수의 접촉면을 증대시켜 보다 많은 하이드레이트를 생성시키고 속도를 빨리하기 위함이다. 온도센서와 압력센서의 데이터 값은 자동적으로 PC 프로그램(Figure 2.3)을 통해 저장이 가능하도록 고안하였다.





(a)



(b)

Fig. 2.2 Magnetic drive & blade-type stirrer.

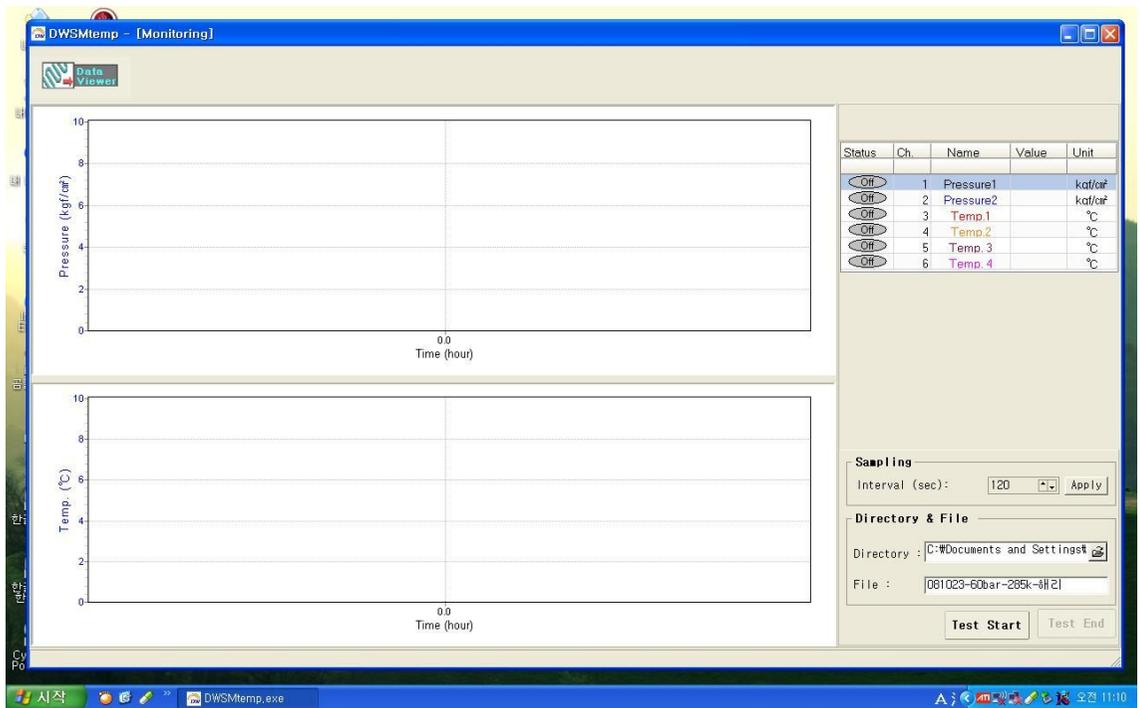


Fig. 2.3 Temperature and pressure input program(DWSMtemp ver1.0) of experimental apparatus.

반응기 내부 용량은 약 280ml이고, 각종 밸브 그리고 튜브 등은 부식을 방지할 수 있도록 스테인리스 재질을 사용하여 200bar 정도의 압력을 견딜 수 있도록 제작되었다. 반응기 내부를 관찰하기 위하여 15mm로 가공된 압축 강화 유리를 사용하였다(Figure 2.4).

본 연구에서 사용된 용질인 메탄과 이산화탄소 가스는 각각 99.9%, 99%의 고순도 가스를 사용하였으며, 용매로는 미국의 SIGMA-ALDRICH사에서 만들어진 탈 이온화되어 증류된 Pure water, 99.9vol% Acetone, 99.8% *tert.*-Butyl methyl ether(TBME), 99% Tetrahydrofuran(THF) 시약이 상평형 데이터 실험에 사용되었다.



Fig. 2.4 Reactor used for hydrate formation and dissociation



2.2 실험방법

2.2.1 상평형 실험방법의 종류

가스 하이드레이트 상평형 실험 시 가스 하이드레이트 형성과 해리의 판단을 대부분 시각적으로 확인하며 제작된 실험장치의 특성을 고려하여 실험을 수행하게 되는데, 대표적인 방법으로는 Figure 2.5와 같이 등온실험과 등압실험을 들 수 있다.⁽²⁰⁾

임의의 온도에서 가스 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력보다 높은 압력으로 가스 하이드레이트를 형성시킨 후(A) 과정 A→B와 같이 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 감소시킴으로써 상평형 조건A(P_{exp})와 B(T_{equ})를 구한다. 일정한 압력에서 가스 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도에서 가스 하이드레이트를 형성시킨 후(A) 과정 A→C와 같이 압력을 일정하게 유지하면서 온도를 상승시킴으로써 상평형 조건A(P_{exp})와 C(T_{equ})를 구한다.

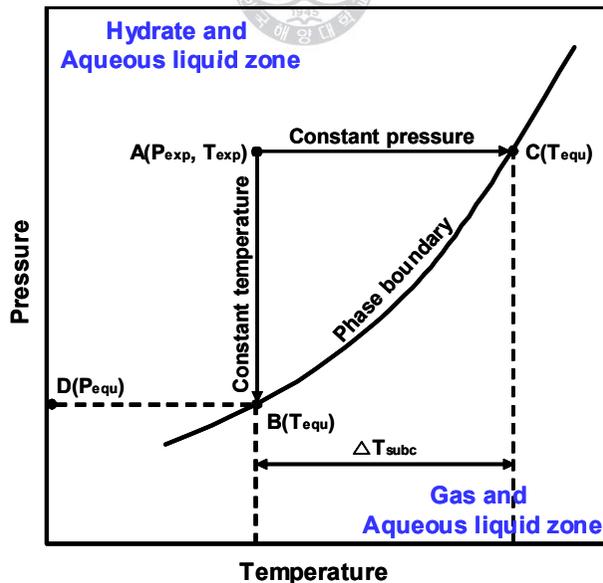


Fig. 2.5 Phase equilibrium experimental methods

(A→B Process is Isothermal and A→C Process is Isobaric condition).

2.2.2 상평형 실험방법

본 실험에서는 Figure 2.5와 같이 일정한 압력에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도에서 하이드레이트를 형성시킨 후 온도를 0.1°C 상승시킨 후 압력이 평형이 될 때까지 유지한다. 그리고 다시 온도를 상승시켜 평형압력을 찾는 과정을 반복하였다.

Magnetic Drive와 Blade Stirrer로 액상과 기상이 잘 혼합되도록 하며 항온수조를 이용하여 반응기 내부의 온도가 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도로 장시간 방치하여 하이드레이트가 형성된 후 충분히 성장되도록 한다. 하이드레이트가 안정화된 후 항온수조를 이용하여 반응기의 온도를 상승시키며 압축 강화 글라스를 통해 반응기 내부를 관찰한다. 하이드레이트의 해리여부를 시각적으로 관찰하여 해리가 이루어지지 않았을 경우 반복적으로 0.1°C 씩 상승시키고, 하이드레이트 알갱이가 하나 존재할 때까지 반복실험하고 평형 온도와 압력을 기록한다.

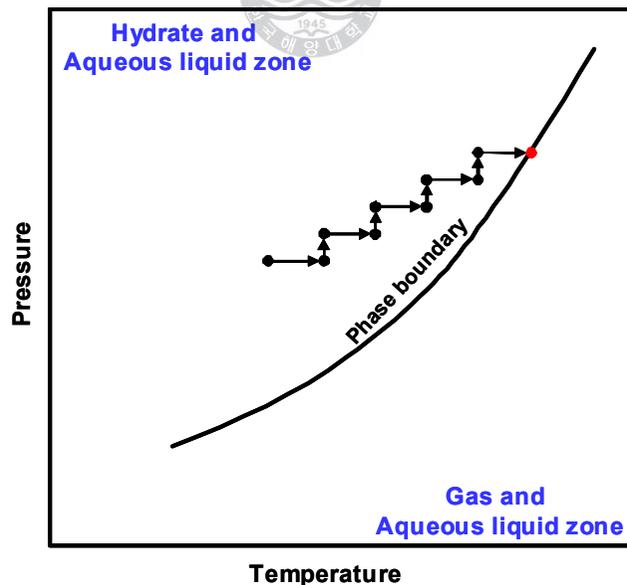


Fig. 2.6 Temperature and pressure behaviors for the hydrate dissociation point in this work.

제 3 장. 실험결과

3.1 CH₄ + Water Hydrate System

우선 새로 고안한 하이드레이트 형성 장치에 대한 견전성을 테스트해보기 위해 CH₄ + Water Hydrate 시스템에 관한 상평형 연구를 실시하였다. 메탄하이드레이트는 하이드레이트 sI 구조를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 268K-285 K의 온도범위, 20-75bar의 압력범위, Stirrer 회전속도는 900rpm의 조건하에서 3상(H-V-Lw)의 해리온도 및 해리압력을 측정하였고 획득한 데이터는 기존 문헌의 데이터와 일치하여 하이드레이트 형성 장치가 본 연구에 적합한 장치인 것을 입증하였다. Figure 3.1에서는 하이드레이트의 형성과정과 해리과정에 따른 압력과 온도의 변화를 보여주는 kinetic 그래프를 나타내고 있으며, Figure 3.2에서는 각각 다른 압력에서의 하이드레이트 해리점을 보여주고 있다. Table 3.1에는 실험 데이터를 나타내었다.

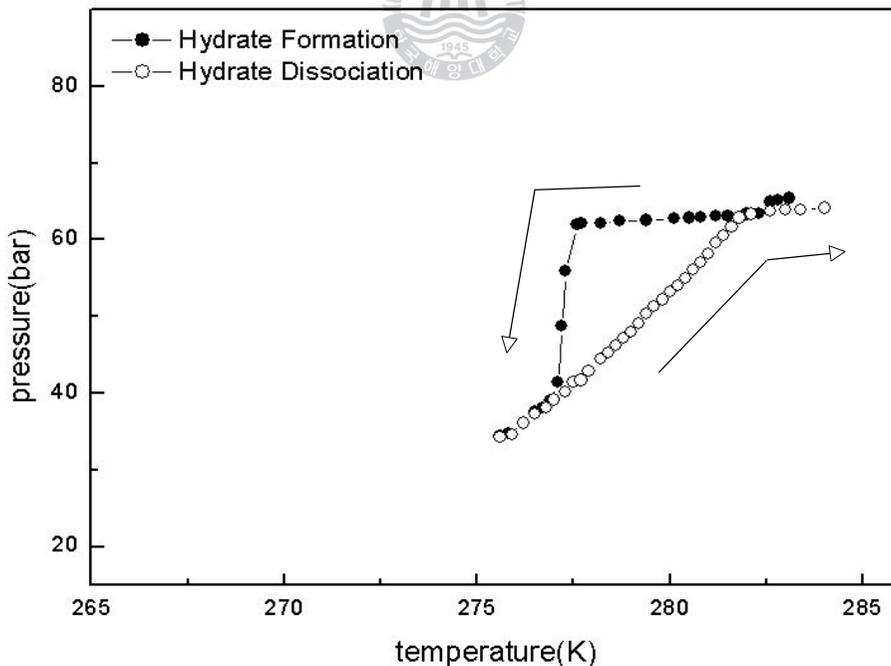


Fig. 3.1 Kinetic of CH₄ + Water hydrate system.

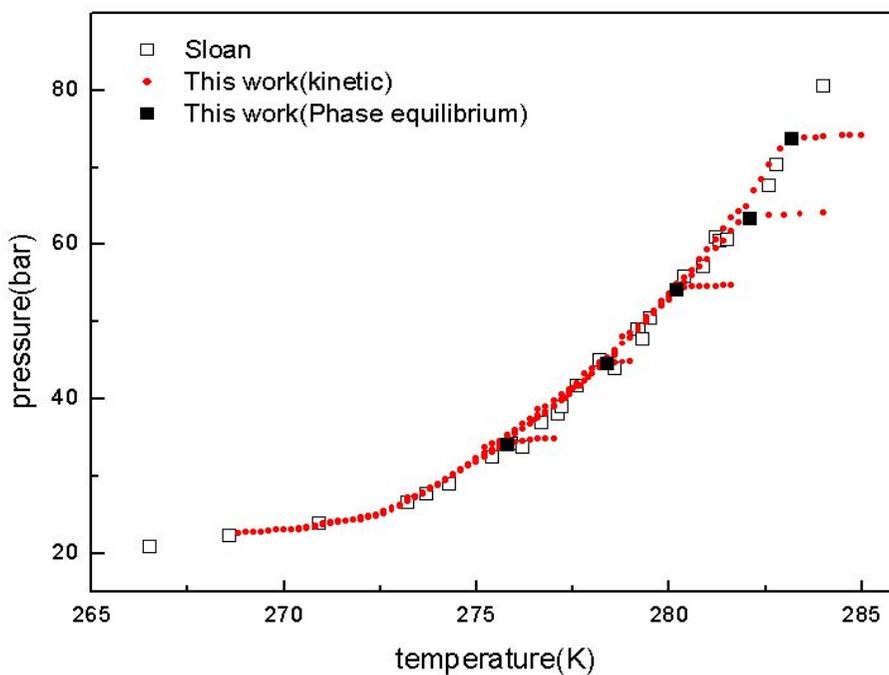


Fig 3.2 Equilibria of CH₄ + Water hydrate system.

Table 3.1 Experimental data of CH₄ + Water hydrate system

Temperature		Pressure
[K]	[°C]	[bar]
275.95	2.8	34.127
278.55	5.4	44.620
280.35	7.2	54.035
281.95	8.8	62.861
283.35	10.2	73.746

3.2 CH₄ + Acetone + Water Hydrate System

Acetone은 sII를 형성하는 첨가제로 알려져있다. 따라서, Acetone을 첨가함으로써 sI의 구조에서 sII구조의 하이드레이트가 형성될 것으로 예상하였다. sII구조의 큰 동공을 차지할 유기화합물의 몰농도는 5.56mol%로 계산되었으므로, Acetone을 5.56mol%의 농도로 첨가한 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템에서 3상(H-V-Lw)의 해리온도와 압력을 측정하였고, 측정조건은 각각 267K -291K의 온도범위, 1-59bar의 압력범위, Magnetic stirrer의 회전속도는 900rpm이다. 20bar이하의 낮은 압력에서의 실험은 기존 압력센서의 range가 250 bar로 15bar이하의 낮은 압력에서는 오차범위가 크기 때문에 최대 압력 20bar까지의 압력센서로 교체하여 측정하였다. Figure 3.3와 Figure 3.4를 보면 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템의 Kinetic과 Equilibria 그래프가 나와있고 Table 3.2에 실험 데이터를 나타내었다.

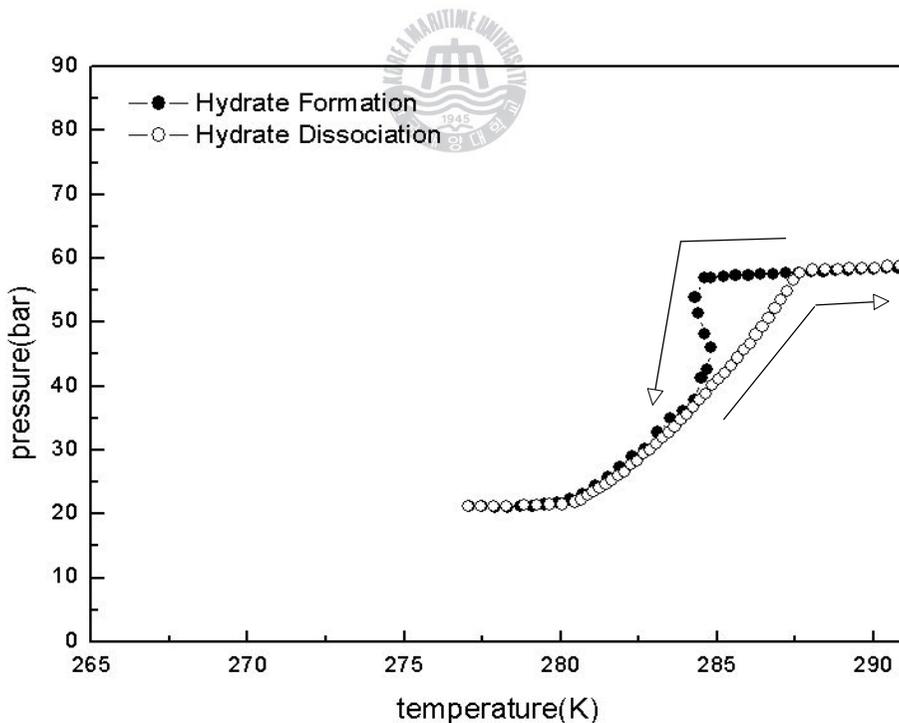


Fig 3.3 Kinetic of CH₄ + Acetone + Water hydrate system.

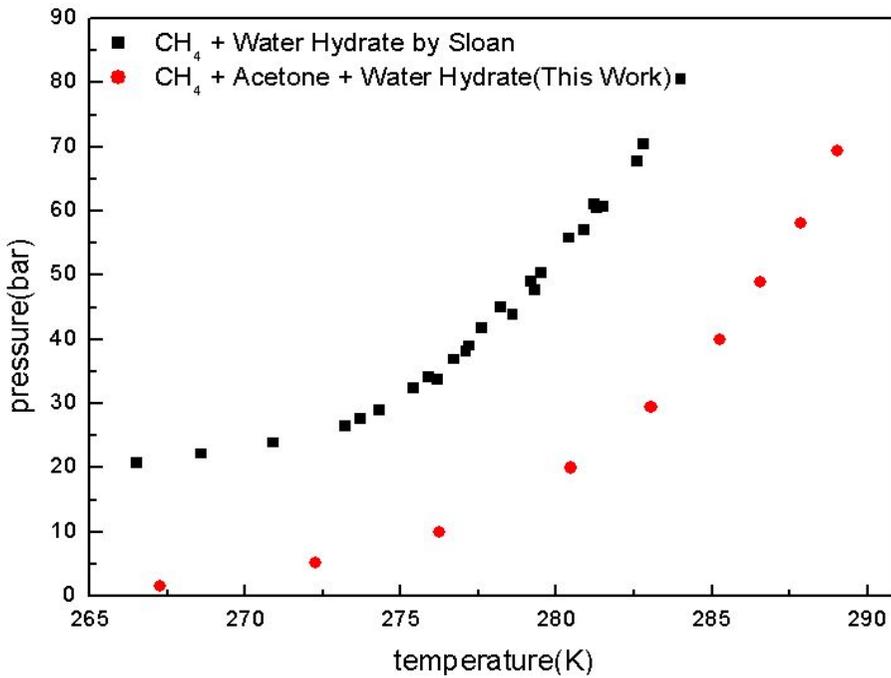


Fig 3.4 Equilibria of CH₄ + Acetone + Water hydrate system.

Table 3.2 Experimental data of CH₄ + Acetone + Water hydrate system

Temperature [K]	Temperature [°C]	Pressure [bar]
267.45	-5.7	1.569
272.25	-0.9	5.198
276.25	3.1	9.905
280.45	7.3	20.006
283.05	9.9	29.518
285.25	12.1	39.913
286.55	13.4	48.953
287.85	14.7	58.153
289.05	15.9	69.431

Figure 3.3과 Figure 3.1을 비교해보면 확실히 하이드레이트가 형성되는 과정에서 sII구조를 형성시키는 $\text{CH}_4 + \text{Acetone} + \text{Water Hydrate}$ 가 $\text{CH}_4 + \text{Water Hydrate}$ 에 비해 흡열반응이 크게 일어남을 확인할 수 있다. 또한 Figure 3.4에서 알 수 있듯이 전체적인 상평형 데이터가 오른쪽으로 약 8K 정도 상거동현상이 일어나 sII구조가 형성되었음을 예측할 수 있다.



3.3 CO₂ + Acetone + Water Hydrate System

CO₂로 객체 분자를 바꾸고 마찬가지로 Acetone의 농도를 5.56mol%로 하여 CO₂ + Acetone + Water Hydrate 시스템에서 3상(H-V-Lw와 H-V-I)의 상평형 연구를 실시하였다. 264-281K의 온도범위와 1-31bar의 압력범위 하에서 측정하였으며, Stirrer는 600rpm으로 조절하여 실시하였다. Figure 3.5는 하이드레이트 시스템의 형성과 해리과정에 따른 압력과 온도변화를 보여주고 있다. Figure 3.6을 보면 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템이 CH₄ + Water Hydrate 시스템에 비해 확실히 오른쪽으로 상거동을 보인 반면 CO₂ + Acetone + Water Hydrate 시스템은 낮은 온도에서는 CO₂ + Water Hydrate 시스템에 비해 오른쪽으로 상거동 하였지만, 약 13bar이상의 압력에서는 오히려 왼쪽으로 상거동 되는 현상 즉, 전체적으로 좌하 방향으로 상거동 된 현상을 볼 수 있다. Table 3.3에서 상평형 실험 데이터를 보여주고 있다.

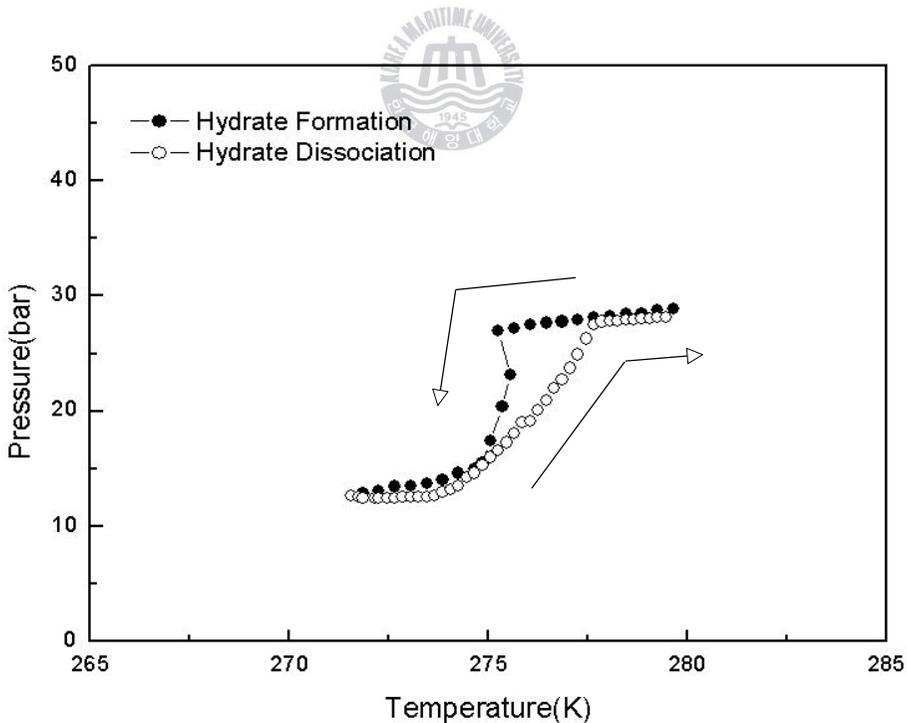


Fig. 3.5 Kinetic of CO₂ + Acetone + Water hydrate system.

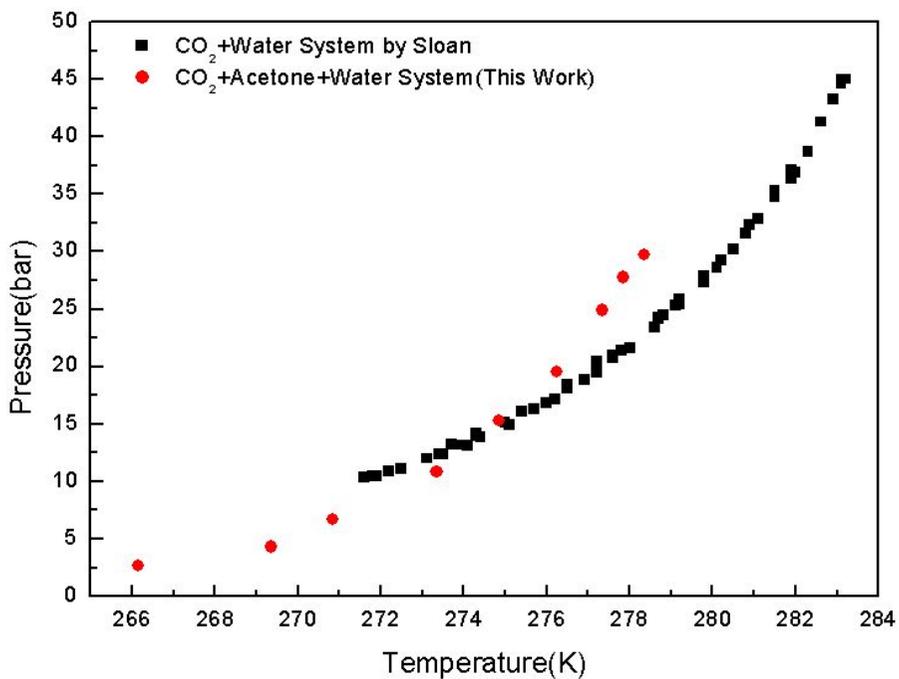


Fig. 3.6 Equilibria of CO₂ + Acetone + Water hydrate system.

Table 3.3 Experimental data of CO₂ + Acetone + Water hydrate system

Temperature		Pressure
[K]	[°C]	[bar]
266.15	-7	2.648
269.35	-3.8	4.315
270.85	-2.3	6.669
273.35	0.2	10.885
274.85	1.7	15.298
276.25	3.1	19.515
277.35	4.2	24.909
277.85	4.7	27.753
278.35	5.2	29.714

일반적으로 sI에서 sII나 sH로의 하이드레이트 구조변화가 일어난다면 상평형 데이터는 동일 압력에서 해리온도가 높아지는 즉, 오른쪽으로 상거동해야 한다. 하지만 고압 상평형 실험 장치를 이용해 측정한 상평형 데이터는 예상과는 달리 저온에서 기존의 데이터(CO₂ + water 시스템)의 데이터보다 약간 오른쪽으로 shift하는 반면 고압에서는 왼쪽으로 상거동하는 현상이 나타났다. 이는 Acetone이 하이드레이트 형성과정에서 어느 정도 Inhibitor로 작용하였기 때문일 것으로 추측된다. 비록 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템처럼 눈에 띄게 상거동현상이 일어난 것은 아니지만 CO₂ + water 시스템의 상평형 데이터와 비교하였을 때 분명한 상거동 현상이 나타났기 때문에 sII구조로 변화하였을 것이라고 예측이 가능하다.



3.4 CH₄ + TBME + Water Hydrate System

TBME는 하이드레이트 첨가시 sH를 형성하는 것으로 알려져있다. 따라서 TBME를 첨가함으로써 sI의 구조에서 sH 하이드레이트로 구조가 변화될 것으로 예상하였다. sH구조의 큰 동공을 차지할 유기화합물의 몰농도는 2.86mol%로 계산되었으므로, TBME를 2.866mol%의 농도로 CH₄ + TBME + Water Hydrate 시스템에서 3상(H-V-Lw와 H-V-I)의 해리온도와 압력을 측정하였고, 측정조건은 각각 252K-290K의 온도범위, 5-80bar의 압력범위, Magnetic stirrer의 회전속도는 900rpm이다. 기존 실험과 마찬가지로 20bar이하의 낮은 압력에서의 실험은 최대 압력 range가 20bar인 압력센서로 교체하여 측정하였다. Figure 3.7와 Figure 3.8를 보면 CH₄ + TBME + Water Hydrate 시스템의 상평형이 전체적으로 CH₄ + Water Hydrate 시스템에 비해 오른쪽으로 상거동되는 현상이 나타나 sH구조의 하이드레이트가 형성된 것을 알 수 있다. 또한 Figure 3.7에서 볼 수 있듯이 생성시에 흡열반응이 일어나는 것을 확인할 수 있고 상평형 실험 데이터는 Table 3.4에 나타내었다.

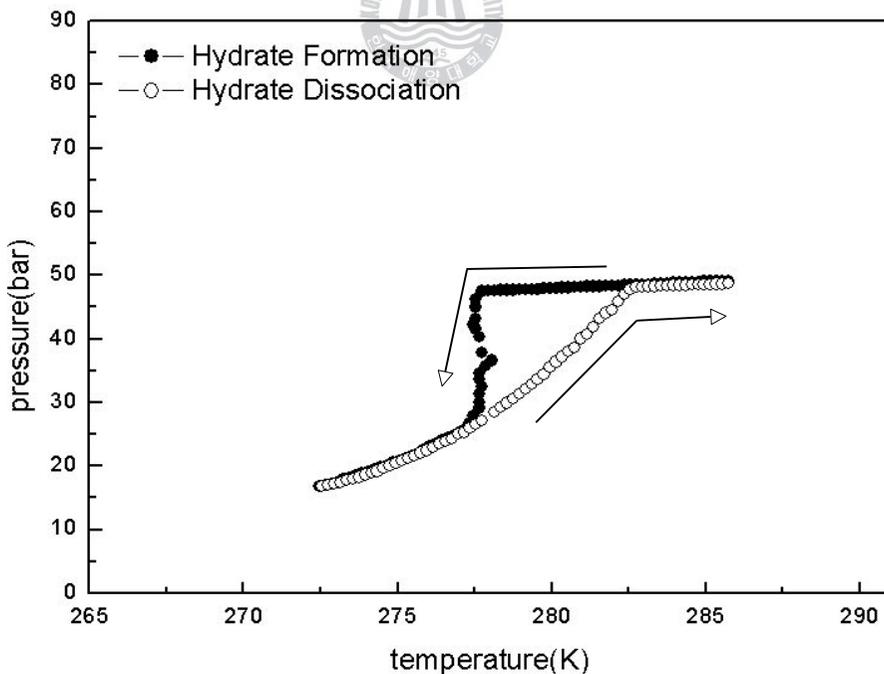


Figure 3.7 Kinetic of CH₄ + TBME + Water hydrate system.

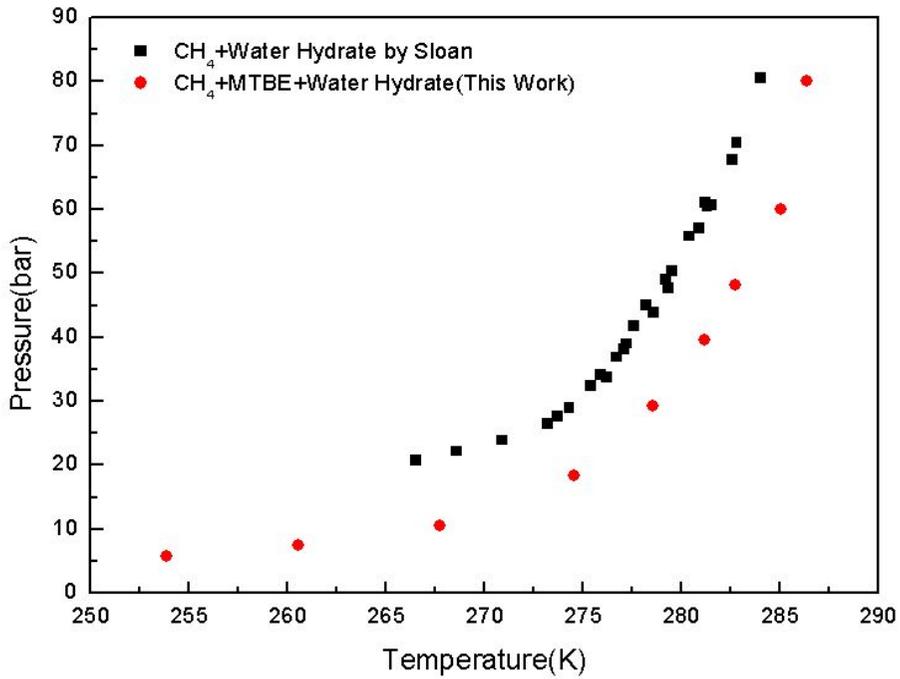


Figure 3.8 Equilibria of CH₄ + TBME + Water hydrate system.

Table 3.4 Experimental data of CH₄ + TBME + Water hydrate system

Temperature [K]	Temperature [°C]	Pressure [bar]
253.85	-19.3	5.786
260.55	-12.6	7.551
267.75	-5.4	10.591
274.55	1.4	18.338
278.55	5.4	29.322
281.15	8	39.521
282.75	9.6	48.154
285.05	11.9	60.017
286.35	13.2	80.022

3.5 CO₂ + TBME + Water Hydrate System

CO₂를 객체분자로 하는 sH구조의 하이드레이트를 생성시키기 위해서 CH₄ + TBME + Water Hydrate 시스템과 같이 TBME를 첨가하였다. TBME를 2.86mol%의 농도로 첨가한 CO₂ + TBME + Water Hydrate 시스템에서 3상 (H-V-Lw와 H-V-I)의 해리온도와 압력을 측정하였고, 측정조건은 각각 258K -291K의 온도범위, 5-28bar의 압력범위, Magnetic stirrer의 회전속도는 600rpm이다. Figure 3.9와 Figure 3.10에 각각 하이드레이트의 생성, 해리과정을 나타낸 Kinetic과 상평형 데이터가 나타나있다.

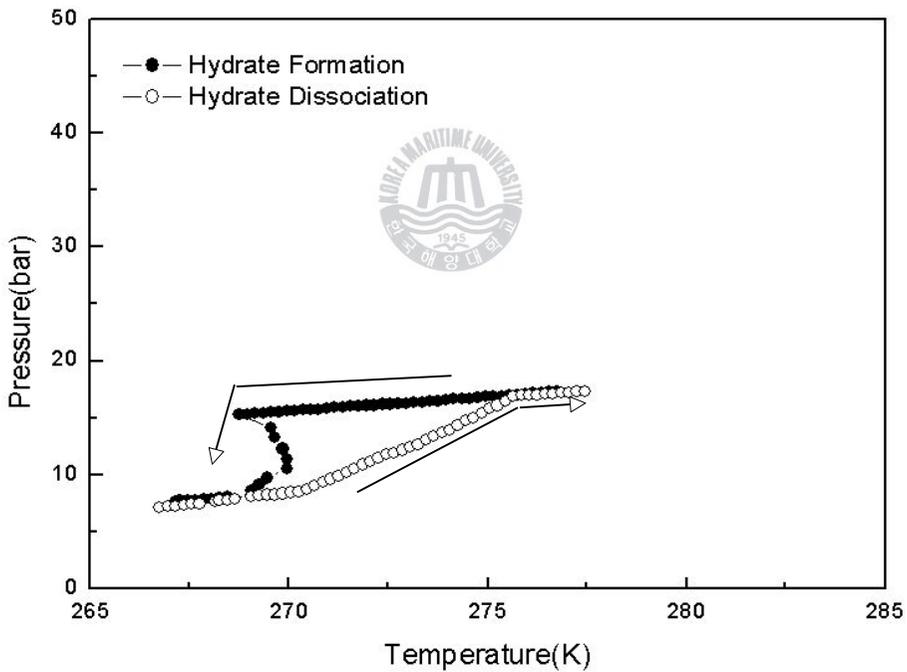


Figure 3.9 Kinetic of CO₂ + TBME + Water hydrate system.

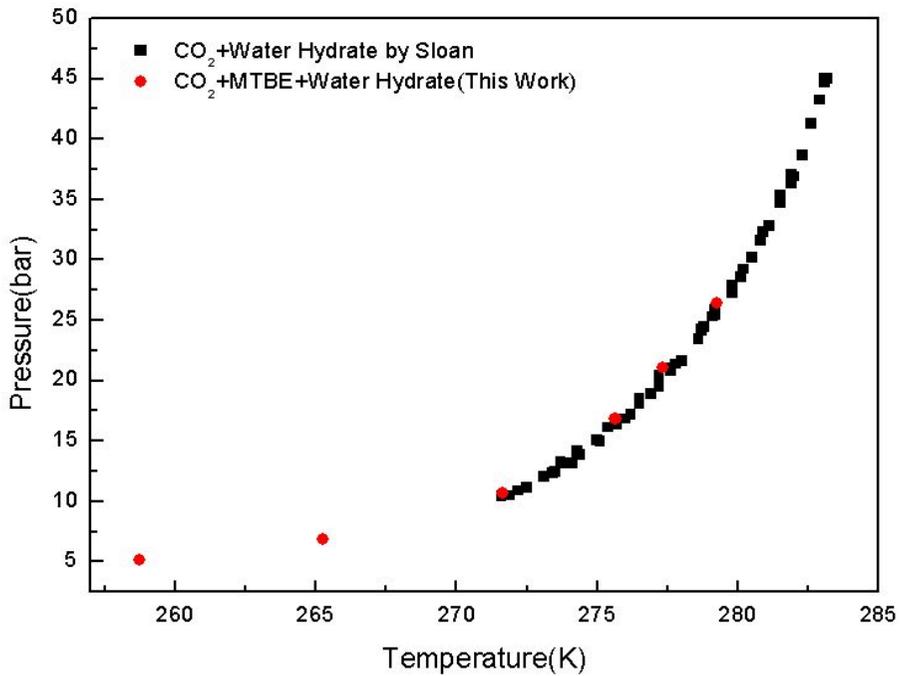


Figure 3.10 Equilibria of CO₂ + TBME + Water hydrate system

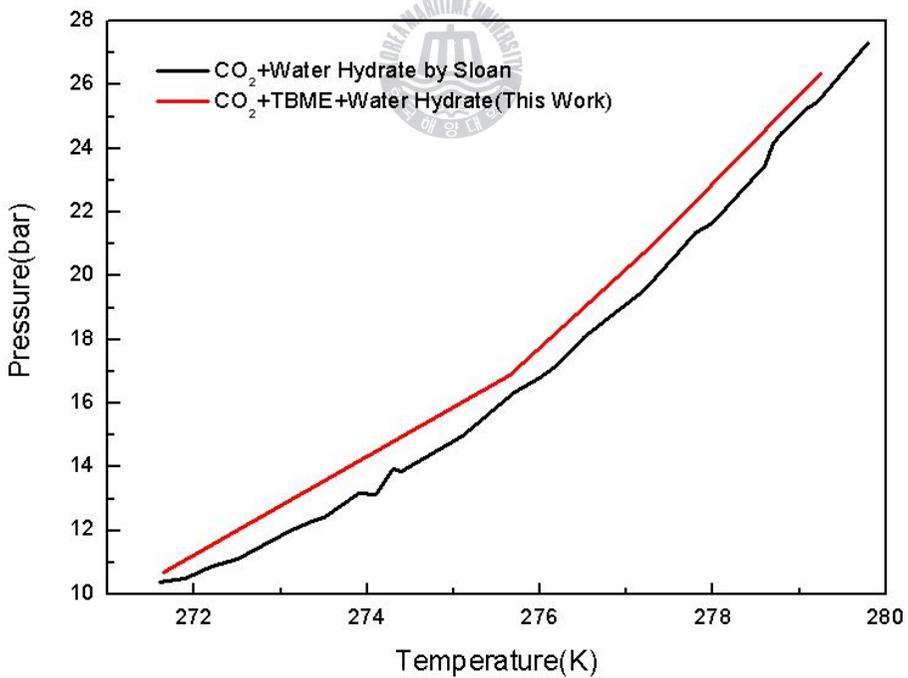


Figure 3.11 Equilibria of CO₂ + TBME + Water hydrate system at the range of 271-280K, 10-28bar

Table 3.5 Experimental data of CO₂ + TBME + Water hydrate system

Temperature		Pressure
[K]	[°C]	[bar]
258.75	-14.4	5.099
265.25	-7.9	6.865
271.65	-1.5	10.689
275.65	2.5	16.867
277.35	4.2	21.084
279.25	6.1	26.380

Figure 3.10에서 보면 순수 이산화탄소 하이드레이트 상평형 데이터와 거의 일치하는 듯 보이지만 전체적으로 아주 미세하게 왼쪽으로 상거동 현상을 일으킨 것을 확인할 수 있다. 따라서 CO₂ + TBME + Water Hydrate 시스템에서 TBME이는 sH를 형성하면서 Inhibitor의 작용도 함께 일으킨 것으로 보인다. 이를 확인하기 위해 Figure 3.11에서 두 상평형 데이터가 겹치는 구간을 확대 비교해 보았고, Table 3.5에는 상평형 데이터를 나타내었다.

3.6 CO₂ + THF + Water Hydrate System

일반적으로 sI구조를 형성하는 하이드레이트에 THF(tetrahydrofuran)를 첨가하면 sII구조의 하이드레이트를 형성하는 것은 널리 알려져 있다. THF의 농도는 Acetone과 마찬가지로 5.56mol%로 하였으며 CO₂ + THF + Water Hydrate 시스템에 대한 상평형 데이터를 측정하였다. CO₂ + THF + Water Hydrate 시스템에 대한 상평형 데이터를 측정한 결과는 Figure 3.9에 나타나 있고 데이터 또한 Table 3.5를 보면 알 수 있다. 상평형 데이터에서 나타나듯이 오른쪽으로 크게 상거동하여 sII가 형성되었음이 예측가능하며, 순수 이산화탄소 하이드레이트보다 훨씬 저압, 고온의 좋은 조건에서 냉동기 시스템에 적용이 가능하다는 것을 알 수 있다. CO₂ + THF + Water Hydrate의 경우 분광학적 분석을 통해 sII의 구조가 이미 확인되어있다.⁽²¹⁾

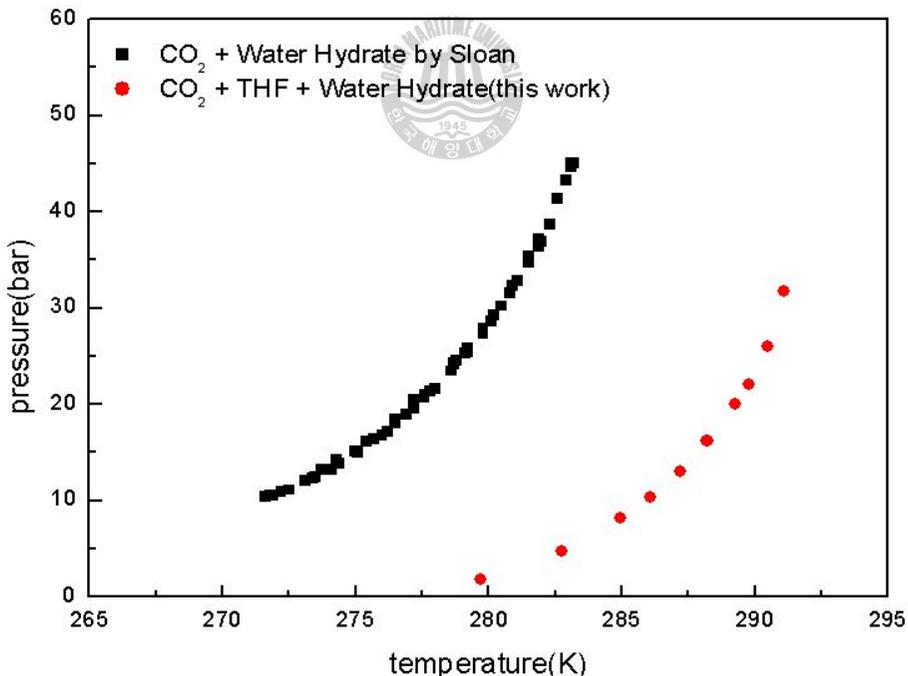


Fig. 3.12 Equilibria of CO₂ + THF + Water hydrate system.

Table 3.6 Experimental data of CO₂ + THF + Water hydrate system

Temperature		Pressure
[K]	[°C]	[bar]
279.69	6.54	1.769
282.74	9.59	4.677
284.97	11.82	8.127
286.09	12.94	10.348
287.21	14.06	13.038
288.22	15.07	16.235
289.28	16.13	19.969
289.77	16.62	22.040
290.48	17.33	25.991



3.7 CH₄ + THF + Water Hydrate System

본 연구의 CO₂ + THF + Water Hydrate의 비교와 Cage Occupancy 계산을 위해 CH₄ + THF + Water Hydrate 기존 상평형 데이터를 인용하였다.¹⁾ Figure 3.13은 CH₄ + THF + Water Hydrate 시스템의 상평형 그래프로써 THF를 첨가함으로써 오른쪽으로 크게 상거동 되어 sII가 형성되었음을 알 수 있는 그래프이다.

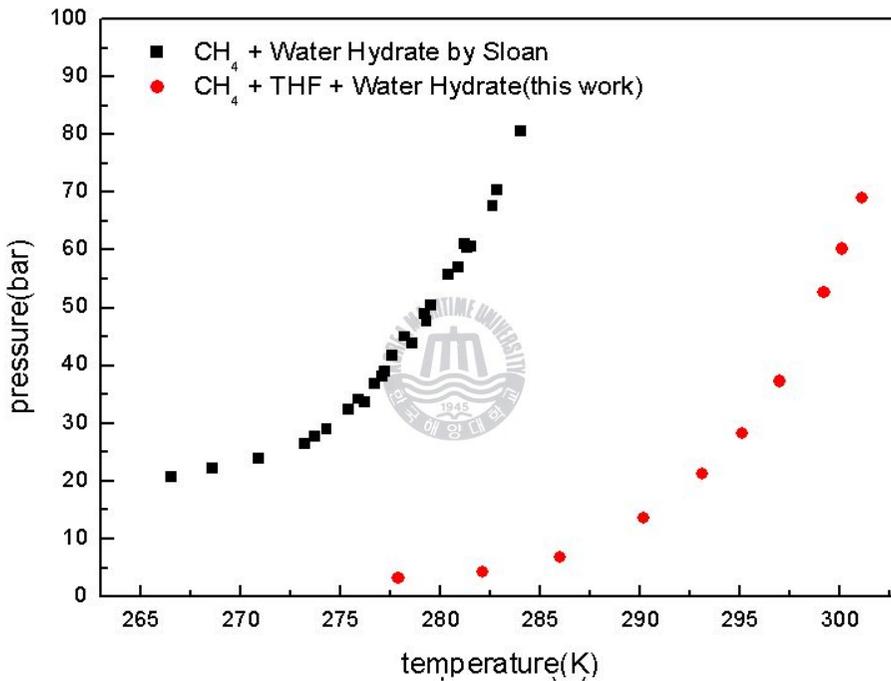


Fig. 3.13 Equilibria of CH₄ + THF + Water hydrate system.¹⁾

1) Unpublished Experimental Results by AIChE

3.8 Cage Occupancy

본 연구에서는 하이드레이트 냉동기 시스템에 적용하였을 때, 가장 효율이 높을 것이라고 기대되는 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템, CH₄ + THF + Water Hydrate 시스템과 CO₂ + THF + Water Hydrate 시스템에 대한 포집률을 다음과 같은 식에 의해 계산⁽²²⁾⁻⁽²⁸⁾하였다.

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j^{\widehat{V}}}{1 + \sum_k C_{mk} f_k^{\widehat{V}}} \dots\dots\dots [1]$$

식 [1]의 C_{mj} 는 m공동에 들어있는 성분 j에 대한 Langmuir상수, $f_j^{\widehat{V}}$ 는 성분 j에 대한 퓨개시티이다. Langmuir상수는 가스와 물분자간의 상호작용에 대한 표현이라 할 수 있고 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left[\frac{-\omega(r)}{kT}\right] r^2 dr \dots\dots\dots [2]$$

식 [2]에 나타난 T 는 절대온도, k 는 Boltzman 상수, r 은 공동 중앙으로부터의 반경, $\omega(r)$ 은 spherical-core potential이며 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$\omega(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \dots\dots\dots [3]$$

이 때, δ^N 은 다음과 같다.

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \dots\dots\dots [4]$$

식 [4]의 a 는 Kihara hard-core parameter, ϵ 와 σ 는 각각 Kihara energy와 Kihara size parameter로 Table 3.7에 나타내었고, z 와 R 은 각각 coordination number와 동공의 평균 반경으로 Table 3.8에 나타내었다.

또한, \widehat{f}_j^V 는 다음과 같은 SRK(Soave-Redlich-Kwong) EOS(equation of state)에 의해 계산할 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \dots\dots\dots [5]$$

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} \quad \text{or} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} \dots\dots\dots [6]$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad \text{or} \quad b = \sum_i x_i b_i \dots\dots\dots [7]$$

Table 3.7 Kihara potential parameters for guest-water interaction^{(24)~(25)}

Guest	$a, \text{ \AA}$	$\sigma, \text{ \AA}$	$\epsilon/k, \text{ K}$
Methane	0.30	3.2408	153.2
Ethane	0.40	3.4383	175.0
Ethylene	0.47	3.3228	173.1
Propane	0.68	3.4435	187.4
Propylene	0.65	3.4419	177.8
Carbon Dioxide	0.72	2.9327	169.5
Oxygen	0.36	2.9580	133.2
Nitrogen	0.35	3.1308	123.8
Hydrogen Sulfide	0.36	3.2000	201.7

Table 3.8 Lattice properties of gas hydrates^{(24)~(25)}

	Structure I	Structure II
Ideal structure	$M_1 \cdot 3M_2 \cdot 32H_2O$	$M_1 \cdot 2M_2 \cdot 17H_2O$
No. of water molcules/ unit cell	46	136
No. of small cavities/ unit cell	2	16
No. of large cavities/ unit cell	6	8
Avg. radius of small cavities, Å	3.95	3.91
Avg. radius of large cavities, Å	4.3	4.73
Coordination no. of small cavities	20	20
Coordination no. of large cavities	24	28



3.8.1 Cage Occupancy of Acetone Hydrate System

앞서 언급한 식들과 본 연구의 3.2절과 3.3절에서 측정한 $CH_4 + \text{Acetone} + \text{Water Hydrate}$ 와 $CO_2 + \text{Acetone} + \text{Water Hydrate}$ 상평형 데이터를 이용하여 Compaq Visual Fortran 6로 포집률을 계산한 결과를 Table 3.9에 나타났고, 시스템에 대한 온도, 압력별 포집률 변화 그래프를 Figure 3.13에

각각 나타내었다.

Figure 3.14의 그래프와 Table 3.9의 데이터를 보면 알 수 있듯이, 약 9.9bar이하에서는 포집률이 거의 증가하지 않았지만 그 이상부터 포집률이 급격하게 늘어가는 모습을 볼 수 있다. 향후, 냉동기 시스템에 적용시 가스 압력 조건에 대한 중요한 조건이 될 수 있을 것이라 생각된다.

CO₂ + Acetone + Water Hydrate의 경우 CH₄ + Acetone + Water Hydrate 시스템이 ±0.1bar 내외의 오차범위에서 잘 맞는 반면, 프로그램에 의해 계산된 해리온도에 따른 해리압력이 발산하거나 오류가 생기는 경향이 나타났다. 이는 CO₂의 Acetone 수용액에 대한 높은 용해도에 따른 보정을 실시하지 않았기 때문일 것으로 추측이 되고, 향후 이러한 용해도를 고려하여 정확한 포집률을 예측할 수 있는 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

Table 3.9 Cage occupancy calculation of Acetone hydrate system

CH ₄ + Acetone+ Water Hydrate		
T	P	Occupancy
[K]	[bar]	[%]
267.25	1.569	0.02
272.25	5.198	0.24
276.25	9.905	1.09
280.45	20.006	2.97
283.05	29.518	11.9
285.25	39.913	27.76
286.55	48.953	35.82
287.85	58.153	42.95
289.05	69.431	48.85

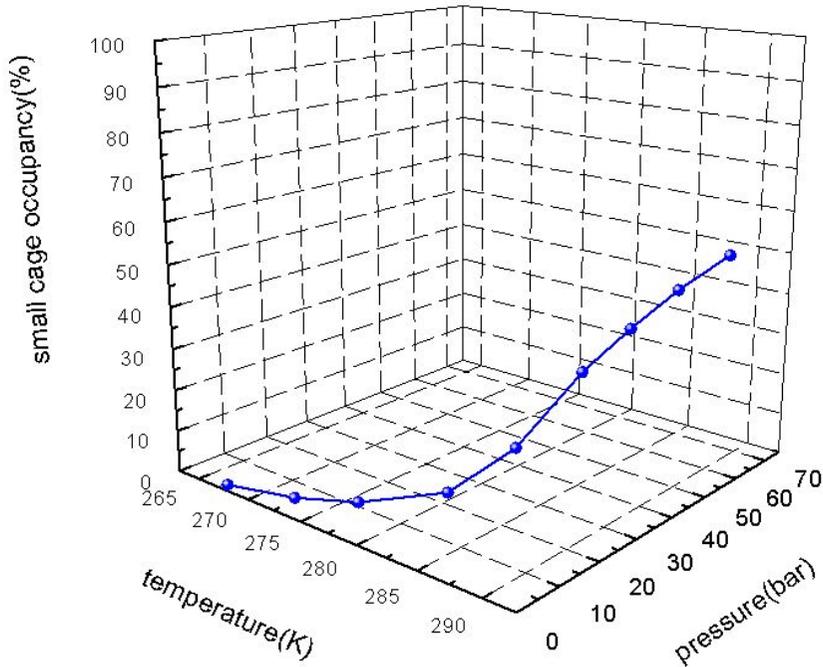


Fig. 3.14 Cage occupancy of CH₄ + Acetone + Water hydrate system.



3.8.2 Cage Occupancy of THF Hydrate System

3.8.1절과 마찬가지로 CO₂ + THF + Water Hydrate, CH₄ + THF + Water Hydrate 시스템의 온도, 압력별 포집률에 대한 계산을 실시한 결과는 Table 3.10과 같다. 또한 각각의 시스템에 대한 온도, 압력별 포집률을 나타낸 그래프는 Figure 3.15와 Figure 3.16에 나타나있다. 저압일 경우 압력이 조금만 증가하더라도 포집률이 크게 향상되는 반면 고압으로 갈수록 포집률이 증가하는 비율은 적어지는 것을 알 수 있다. Figure 3.15의 CO₂ + THF + Water Hydrate 시스템의 경우 약 10bar 정도의 압력에서도 60% 가까운 포집률을 나타내는 알 수 있으며, Figure 3.16 CH₄ + THF + Water Hydrate 시스템 역시 20bar 이상에서는 70%를 넘는 포집률을 보이고 있다.

Table 3.10 Cage occupancy calculation of THF hydrate system

CO ₂ + THF+ Water Hydrate			CH ₄ + THF+ Water Hydrate		
T	P	Occupancy	T ²⁾	P ²⁾	Occupancy
[K]	[bar]	[%]	[K]	[bar]	[%]
279.69	1.769	19.24	277.88	3.272	4.02
282.74	4.677	40.88	282.11	4.362	32.70
284.97	8.127	53.47	286.00	6.836	51.87
286.09	10.348	59.00	290.17	13.653	66.40
287.21	13.038	64.10	293.11	21.245	73.94
288.22	16.235	68.34	295.09	28.222	78.03
289.28	19.969	72.54	296.98	37.254	81.35
289.77	22.040	74.34	299.20	52.639	84.61
290.48	25.991	76.97	300.11	60.190	85.77

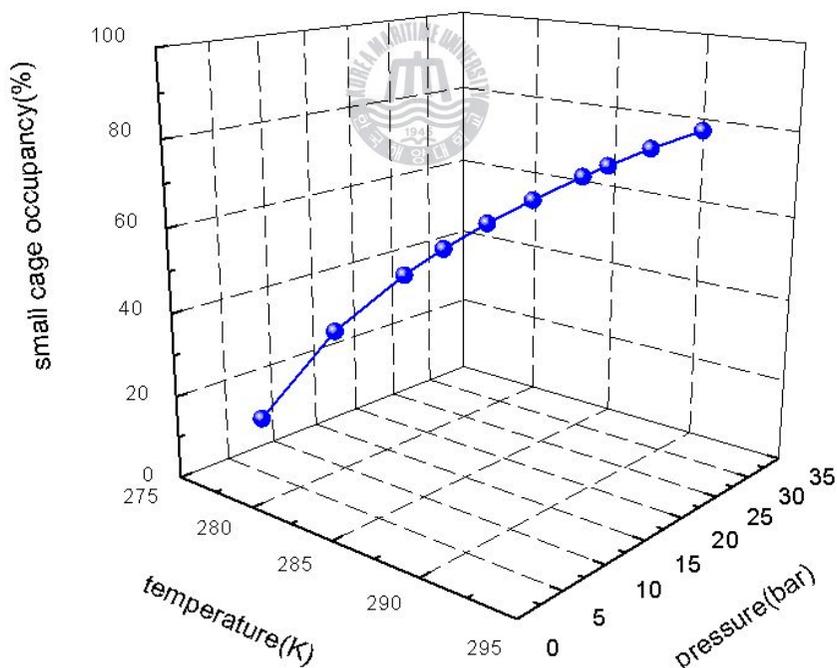


Fig. 3.15 Cage occupancy of CO₂ + THF + Water hydrate system.

2) Unpublished Experimental Results by AIChE

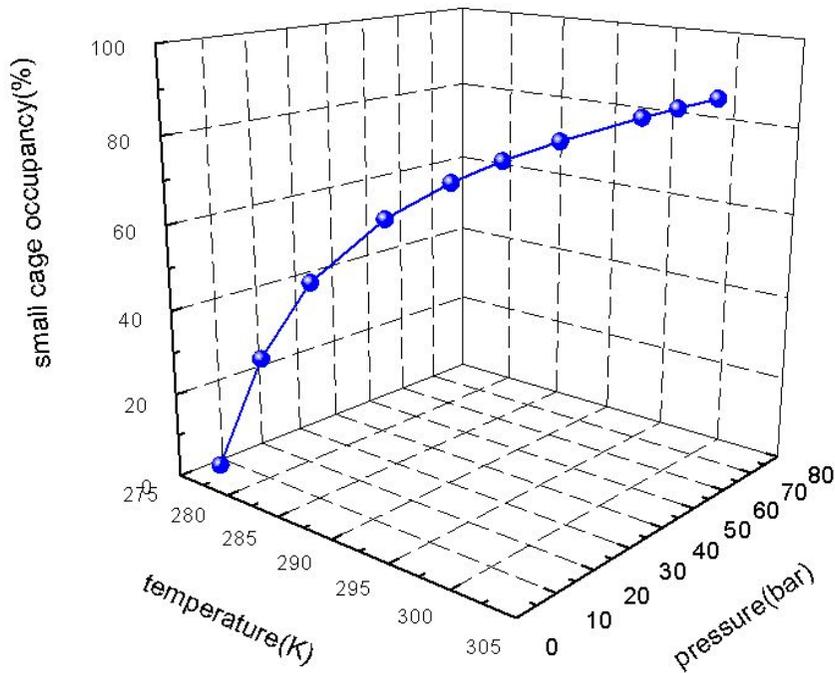


Fig. 3.16 Cage occupancy of CH₄ + THF + Water hydrate system.

위의 3.8.1절과 3.8.2절을 통해서 계산되어진 하이드레이트 포집률 데이터는 아래 식 [8]과 같은 Clausius-Clapeyron 방정식을 사용하여 해리열을 구하는데 사용될 수 있다.⁽²²⁾

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_d}{zR} \dots\dots\dots [8]$$

이 때, P 와 T 는 각각 해리압력과 해리온도이며 z 는 실제기체에 대한 압축인자, R 은 기체상수이다.

3.9 실험결과 토의

본 연구에서는 하이드레이트 냉동기 시스템에 적용하기 위한 몇 가지의 하이드레이트 시스템에 대한 연구를 실시하였고, Figure 3.17과 Figure 3.18에 각각 메탄 시스템과 이산화탄소 시스템을 나타내었다.

Figure 3.17의 메탄 하이드레이트 상평형 데이터를 보면 적합성을 위해 실시한 순수 메탄 하이드레이트 상평형도는 문헌의 그것과 완벽히 일치함을 알 수 있으며 Acetone, TBME, THF 첨가 시스템 모두 오른쪽으로 상거동 된 것을 볼 수 있다. 상거동 되어진 정도는 THF시스템이 가장 커 냉동기 시스템에 적용하였을 때 순수 메탄 하이드레이트보다 더 효율적으로 적용이 가능하며 다른 두 시스템 모두 순수 메탄 하이드레이트보다는 효율적인 활용이 가능할 것이다. Acetone과 THF 모두 sII구조를 형성시키는 첨가물로 상거동 현상이 나타난 것으로 미루어보아 두 시스템 모두 sII구조의 형성을 예측할 수 있고 TBME 역시 마찬가지로의 현상으로 sH구조의 형성을 예측할 수 있다. 물론, 정확한 구조분석을 위해서는 RAMAN, NMR, XRD 등의 분석장비를 통한 연구가 추가적으로 진행되어야 하겠다.

Figure 3.18에서는 문헌에 나와있는 순수 이산화탄소 하이드레이트의 상평형 데이터와 본 연구에서 수행되어진 여러 하이드레이트 시스템을 비교하였다. THF 첨가 시스템이 오른쪽으로 가장 크게 상거동 되어 sII를 생성하였고 냉동기 시스템에 적용하였을 때 가장 좋은 냉각 시스템으로 사용될 수 있겠다. Acetone첨가 시스템의 경우 상평형 데이터가 전체적으로 좌하방향으로 상거동 현상이 나타나 약 13bar, 274K부근에서 교차하는 현상을 볼 수 있고 sII구조 하이드레이트가 생성된 것으로 예측된다. TBME 첨가 시스템은 얼핏보면 순수 이산화탄소 상평형 데이터와 일치하는 것으로 보이나 자세히 보면 왼쪽으로 미세하게 상거동한 것을 알 수 있다. 이는 TBME의 첨가로 인해 sH구조의 하이드레이트가 생성되었지만 그와 동시에 TBME가 Promoter의 기능보다 약간의 Inhibitor 기능으로 작용되었기 때문일 것으로 생각된다.

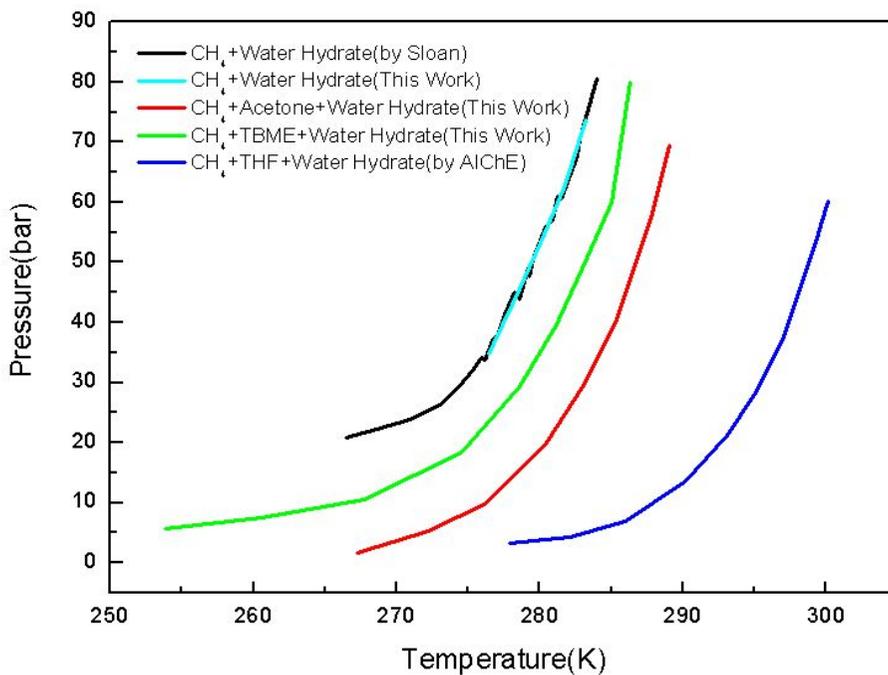


Figure 3.17 Equilibria of CH₄ hydrate systems.

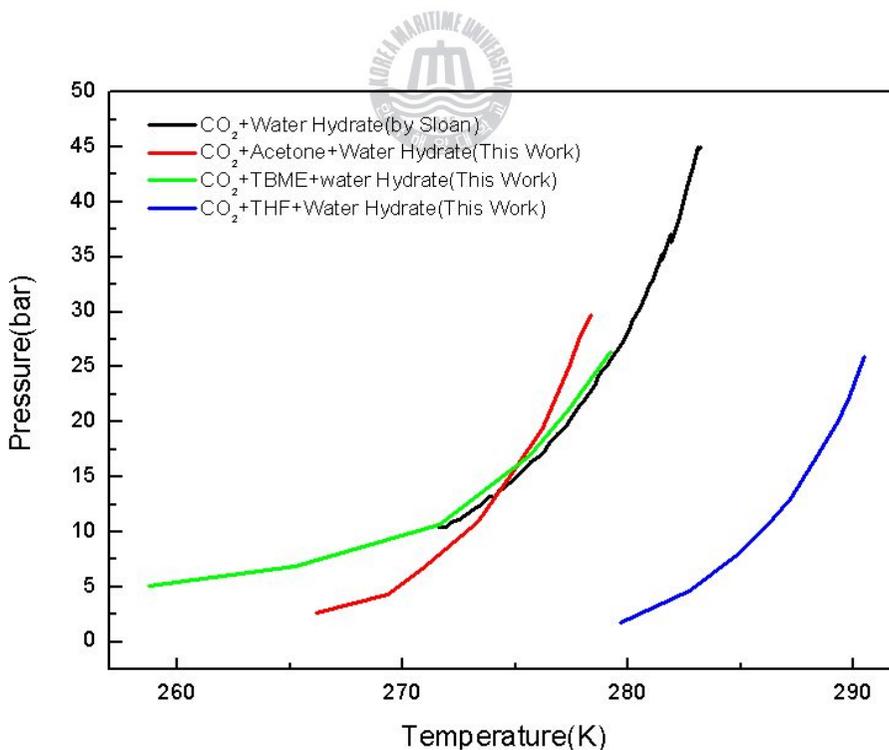


Figure 3.18 Equilibria of CO₂ hydrate systems.

제 4 장. 결 론

새로 제작된 실험장치의 건전성을 테스트를 위하여 Methane + Water Hydrate 시스템의 상평형을 268K-285K, 2.0MPa-7.5MPa의 범위에서 측정하였고, 이 결과는 문헌의 자료와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 실험실 선행연구인 CO₂ + Water Hydrate 시스템의 상변이 연구 데이터를 토대로 CH₄ + Acetone + Water Hydrate, CO₂ + Acetone + Water Hydrate, CH₄ + TBME + Water Hydrate, CO₂ + TBME + Water Hydrate, CO₂ + THF + Water Hydrate 시스템의 상평형 연구를 253K- 293K, 1.0-7.0MPa의 온도, 압력범위에서 측정하였다.

본 연구의 결과만으로 냉동기 시스템에 가장 적합한 하이드레이트 시스템을 선정하는 것에는 무리가 있을 수 있으며 이를 위해서 크게 두 가지 정도의 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다. 첫째, Acetone과 TBME의 첨가 시스템이 각각 sII과 sH를 형성할 것으로 예측하였으나 이에 대한 확실한 구조 확인을 위해 NMR, XRD, RAMAN 등의 분광학적 연구를 통한 구조분석이 실시되어야 하겠다. 물론 상평형 데이터가 상거동한 것으로 미루어 볼때 구조도 변화했을 거라는 추측은 가능하지만 보다 정확한 분석을 위해 필요한 연구라 할 수 있다. 둘째, sH의 경우 sI과 sII 구조에 비해 얼마만큼의 해리열이 달라질 수 있는가에 대한 연구가 수행되어야 한다. 즉, 해리열을 계산하기 위한 sH 구조 하이드레이트의 여러 격자특성에 관한 연구가 먼저 선행이되어야 하겠다.

또한, 각 하이드레이트 시스템의 상평형 데이터를 3.8절의 식 [8]을 적용한다면 각 시스템에 대한 해리열 계산이 가능할 것으로 생각된다. 각 온도와 압력별로 해리열이 구해진다면 본 연구에서 수행되었던 포집률에 따른 해리열의 변화추이도 예측이 가능하여 최적의 포집률을 정하는데 본 연구의 데이터가 사용될 수 있다.

각 하이드레이트 시스템의 해리온도와 압력, 포집률, 해리열 등은 하이드레이트 냉동기 시스템의 효율을 좌우할 수 있는 중요한 요소들이다. 본 연구를 통해 얻어진 여러 하이드레이트 시스템에 관한 상평형 데이터들과 각종 계산결과치 등은 향후 냉동기 시스템에 직접 적용되어질 여러 하이드레이트 데이터들에 대한 확보와 적용에 많은 정보를 제공할 수 있을 것이라 생각된다.



References

- (1) 에너지관리공단, *기후변화협약과 에너지변화*, (2000).
<http://www.kemco.or.kr>
- (2) Matsumoto, R., Aoki, Y. and Okuda, Y., *Methane Hydrate*, Nikkei Science (1994).
- (3) IPCC 4차 보고서, *Intergovernmental Panel on Climate Change*, (2007).
<http://www.ipcc.ch>
- (4) BP, *BP Statical Review of World Energy*, (2007).
- (5) Sloan, E. D., *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, inc., New York (1998).
- (6) Hammersmidt, E. G., *Formation of Gas Hydrates in natural gas transmission Lines*, Int. Eng. Chem., Vol.26, pp 851~855 (1934).
- (7) Imen C., Anthony D., Laurence F. and Jean-Pierre P., *Benefits and drawbacks of clathrate hydrates : a review of their areas of interest*, Energy Conversion and Management 46, pp 1333~1343 (2005).
- (8) 가스하이드레이트 개발사업단, *가스하이드레이트란?*, (2005).
<http://www.gashydrate.or.kr>
- (8) Jeffrey, G. A., *Inclusion compound*, Vol. 1, Acad. Press., pp 135 (1984).

- (9) McMullen, R. K. and Jeffery G. A., *Polyhedral clathrate hydrate XVI : The structure of ethylene oxide hydrate*, J. Chem. Phys., Vol 43, pp 2725~2732 (1965).
- (10) Mark, T. C. F. and McMullen, R. K., *Polyhedral clathrate hydrate X : Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide*, J. Chem. Phys., Vol. 43, pp 2725~2732 (1965).
- (11) Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., and Powell, B. M., *A new clathrate hydrate structure*, Nature, Vol. 325, No. 135, pp 135~136 (1987).
- (12) Dillon, W. P., *Gas(methane) hydrates - A new frontier, selected issues in the USGS marine and coastal geology program*, (1995).
- (13) 한국생산기술연구원, *가스하이드레이트 : 청정에너지 자원과 혁신기술개발*, 2006
- (14) Okuda, Y., *Exploration research on gas hydrates in Japan*, In Proceeding of 5th Petroleum exploration and development symposium, pp 62~98 (1996).
- (15) Youslf M. H., *The kinetics of hydrate formation*, SPE 8479, pp 169~177 (1994).
- (16) Gudmundsson, J. S., Andersson, V., and Levik, O. I., "Gas storage and transport using hydrates", Offshore Mediterranean Conference (1997).

- (17) Tomohiro O., Tomonari I., Kenji W., Ken-ichi T., Ryuzo H., Jun-ichi O., Ryo O. and Yasuhiko H., *Development of a novel hydrate-based refrigeration system : A preliminary overview*, Applied Thermal Engineering 26, pp 2157~2167 (2006).
- (18) Sandrine M., Anthony D., Laurence F., Didier D., Walter F., and Jean-Pierre P., *Modeling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration*, Chemical Engineering and Processing 45, pp 184~192 (2006).
- (19) Anthony D., Laurence F., Sandrine M., Imen C., Jean-Pierre P., Didier D. and Walter F., *Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration*, Ind. Eng. Chem. Res. pp 391~397 (2006).
- (20) Shin H. J., *A Study on Thermodynamics and Spectroscopic Analysis of Multi-Guest Mixed Hydrates Containig CO₂*, Korea Maritime Univ., (2008).
- (21) Shin H. J., Lee Y. J., Im J. H., Han K. W. and Yoon J. H., *Thermodynamics Stability, Spectroscopic Identification and Molecular Composition of Binary CO₂ Clathrate Hydrates*, ICGH 2008, Vancouver, Biritich Columbia, CANADA, July 6~10 (2008).
- (22) Yoon J. H., Yoshitaka Y., Takeshi K. and Hironori H., *Rigorous*

Approach to the Prediction of the Heat of Dissociation of Gas Hydrates, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 42, pp 1111~1114 (2003).

- (23) Yoon J. H., Yoshitaka Y., Takeshi K. and Taro K., *PSRK Method for Gas Hydrate Equilibria*, AIChE Journal, Vol.50, No.1, January (2004).
- (24) Yoon J. H., Chun M. K. and Lee H., *Generalized Model for Predicting Phase Behavior of Clathrate Hydrate*, AIChE Journal, Vol.48, No.6 (2002)
- (25) Gmehling J., *From Unifac to Modified Unifac to PSRK with the Help of DDB*, Fluid Phase Equilibria 107, 1`29 (1995).
- (26) Holderbaum T. and Gmehling J., *PSRK : A Group Contribution Equation of State Based on Unifac*, Fluid Phase Equilibria, 70 251~265 (1991).
- (27) Fischer K. and Gmehling J., *Further Development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities*, Fluid Phase Equilibria, 112 1~22 (1995).
- (28) Robert S.Reid, John M.prausnitz and Bruce E.Poling, *The Properties of Gases & Liquids*, McGRAW-Hill International Editions, pp 314~332 (1988).