가스 하이드레이트 제조시 메탄올과 에틸렌글리콜의 농도에 따른 영향 분석

모용기, 조병학, 이영철*, 백영순
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센타
(leeyc@kogas.re.kr*)

The Analysis of Influence with Methanol and Ethylene Glycol on Gas Hydrate Formation

Yong-Gi Mo, Byoung-Hak Cho, Young-Chul Lee*, Young-Soon Baek
LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation
(Leeyc@kogas.re.kr*)

서론

가스 하이드레이트란 저온·고압 조건하에서 수소결합을 하는 고체상 격자 (hydrogen - bonded solid lattice)내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 주로 메탄가스가 포획되어 형성된 결합체를 말한다. 이러한 하이드레이트는 심해저나 동토지대 등에서 자연발생적으로 생성, 매장되어 있으며 천연가스의 주원료인 메탄가스를 포집하고 있고, 그 저장량이 수십조㎥~수천조㎥ 정도로 추정되고 있다. 우리나라에서도 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 부존되어 있는 것으로 보고 되고 있다. 이정도의 매장량은 앞으로 사용가능한 화석연료 매장량의 2배 이상으로 석유에너지의 고갈에 따른 대체연료로서 각광을 받고 있다. 또한 메탄가스는 화석연료를 사용할 때보다 이산화탄소 발생량이 1/3로 감소되므로 온실가스의 주범인 이산화탄소의 발생량을 줄일 수 있어 청정에너지로 인식되고 있다.[1,2]

하이드레이트 제조시 첨가제를 이용하면 하이드레이트 생성에 관한 열역학적 평형 조건이나 반응 속도 등을 변화시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 첨가 효과를 분류해 보면 하이드레이트 생성을 방해하는 inhibitor(생성 억제제)와 생성을 증가시키는 promoter(생성 촉진제)로 나눌 수 있다. 여기서 하이드레이트 첨가제중 inhibitor로서 상업적으로 널리 이용되고 있는 메탄올은 하이드레이트 생성 억제를 위하여 한해 5억 달러 이상의 비용이 지출되고 있는 실정이다.[3] 이러한 하이드레이트 생성 억제제인 메탄올과 에틸렌글리콜의 첨가 효과를 실험한 결과 특정 농도 이상에서는 inhibitor로서 작용하였으나 낮은 농도에서는 오히려 promoter로서 효과를 나타내는 특이한 현상이 발견되었다. 이러한 메탄올과 에틸렌글리콜의 농도에 따른 서로 다른 첨가 효과를 분석하기 위하여 가스 축적량과 하이드레이트 생성시 결정성장등에 관한 실험을 하였다.

실험

Fig. 1은 가스 하이드레이트 제조 장치를 나타낸 그림이다. 가스 하이드레이트 제조장치에서 공급 가스는 CNG(Compressed Natural Gas; 천연가스)를 사용하였고 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였고 미세 압력 조정은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM (Mass Flow Meter, Bronkhorst)를 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기 위하여 공급가스라인이 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스 하이드레이트 제조를 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 500㎖이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 sight glass를 설치하여 고압 반응시에도 반응기 내

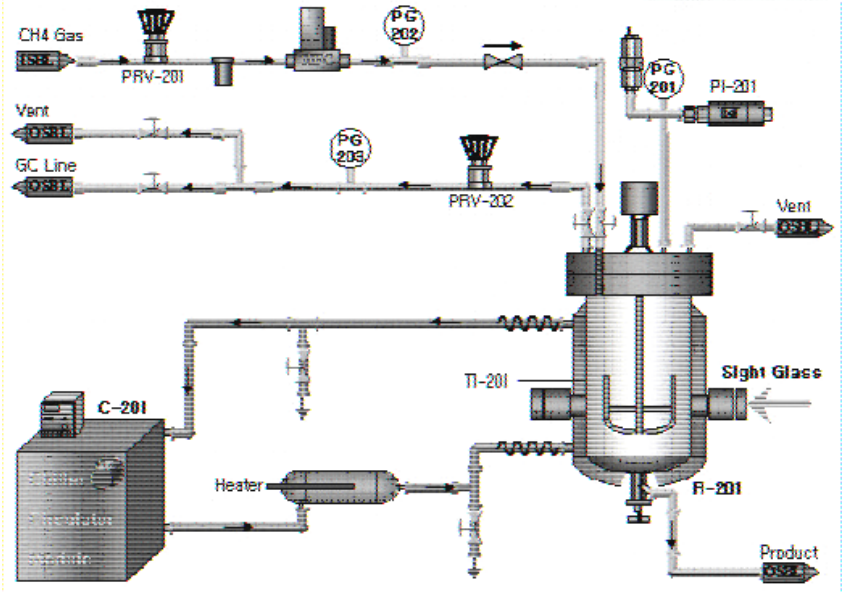

Fig. 1 Schematic diagram of gas hydrate system

부를 관찰할 수 있도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력센서(Pressure transducer)와 온도센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기를 일정 온도를 유지하기 위하여 재킷을 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매를 재킷으로 보내어 일정한 온도를 유지되도록 PID tuning을 하였다. 여기서 사용된 모든 장치는 컴퓨터를 통하여 제어되도록 fully automated gas hydrate system을 구축하였다.

첨가제를 이용한 가스 하이드레이트 제조방법은 다음의 순서를 따랐다.

첨가제를 포함한 수용액 250㎖를 반응기에 넣고 공급가스인 CNG를 주입/배출을 통하여 purge시키고 완전 밀폐시킨 후 원하는 온도까지 냉각시켰다. 원하는 온도에 도달하면 공급가스를 원하는 압력이 될 때 까지 주입한 후 regulator와 평압이 되도록 유지시키고 anchor type의 stirrer를 특정 rpm이 유지되도록 교반시켜 반응속도 향상을 유도하였다.

가스 하이드레이트 제조시 압력, 온도, 교반속도에 따라 가스 축적량이 변화될 수 있으므로 본 실험에서는 천연가스 공급압력을 6MPa로, 반응기 내부 온도는 3.5℃ 그리고 stirring rate는 600rpm으로 유지하였다.

결과 및 토의

메탄올은 가스 하이드레이트 첨가제중 현재까지 가장 많이 쓰이는 대표적인 inhibitor로서 천연가스 운송시 파이프라인을 이용한 수송에서 파이프라인 내에 하이드레이트가 생성되어 파이프라인이 막히는 관 폐쇄현상(pipeline plugging)을 막는데 사용된다.[4] 이와 같이 상업적으로 사용되는 메탄올을 첨가제로 하여 전체 가스 축적량에 대해 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 결과인 f)는 물 1몰당 천연가스 0.07몰을 포함하는 결과를 나타내었고, 이는 부피비로 순수한 물 1ℓ당 84ℓ의 천연가스를 포함하는 양에 해당한다. 이에 비하여 c, d, e, 즉 4.0wt% 이상 메탄올이 첨가된 경우에는 순수한 물로만 가스 하이드레이트를 제조한 결과보다 가스 축적량이 감소됨을 보여준다. 이 경우에 메탄올은 하이드레이트 생성을 방해하는 억제제로서 작용함을 알 수 있다. 그러나 a) 1.0wt%와 b) 2.0wt%의 경우에는 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 경우보다 가스 축적량이 더 많은, 다시 말해서 하이드레이트 생성 촉진제로

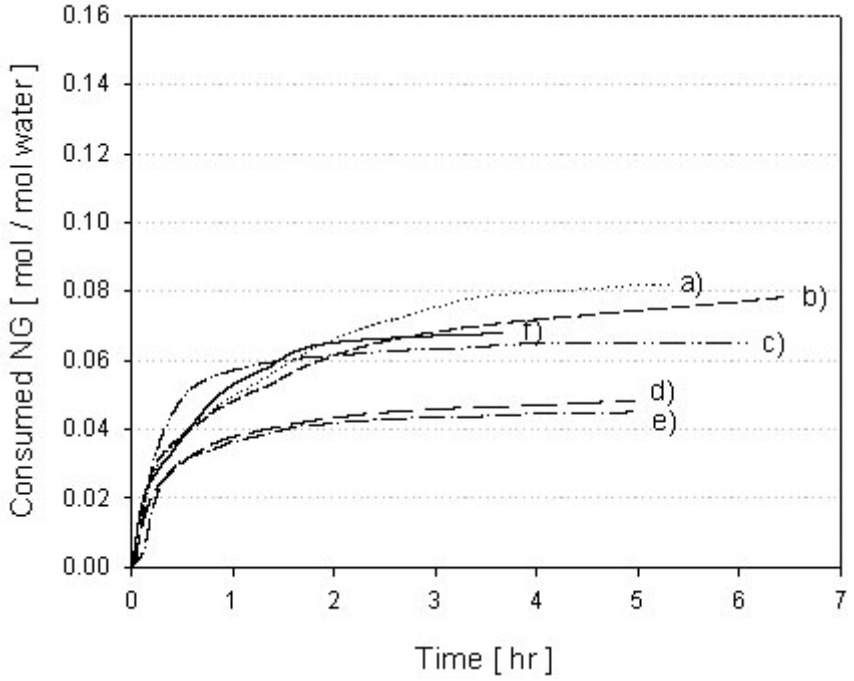

Fig. 2 Effect of Methanol in hydrate formation (Methanol concentration : a) 1.0wt%, b) 2.0wt%, c) 4.0wt%, d) 6.0wt%, e) 10.0wt%, f) Pure water)

서 작용하였음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 에틸렌글리콜의 실험 결과인 Fig. 3에도 나타난다. Fig. 3에서는 e)가 순수한 물로 하이드레이트를 제조한 경우이다. 에틸렌글리콜

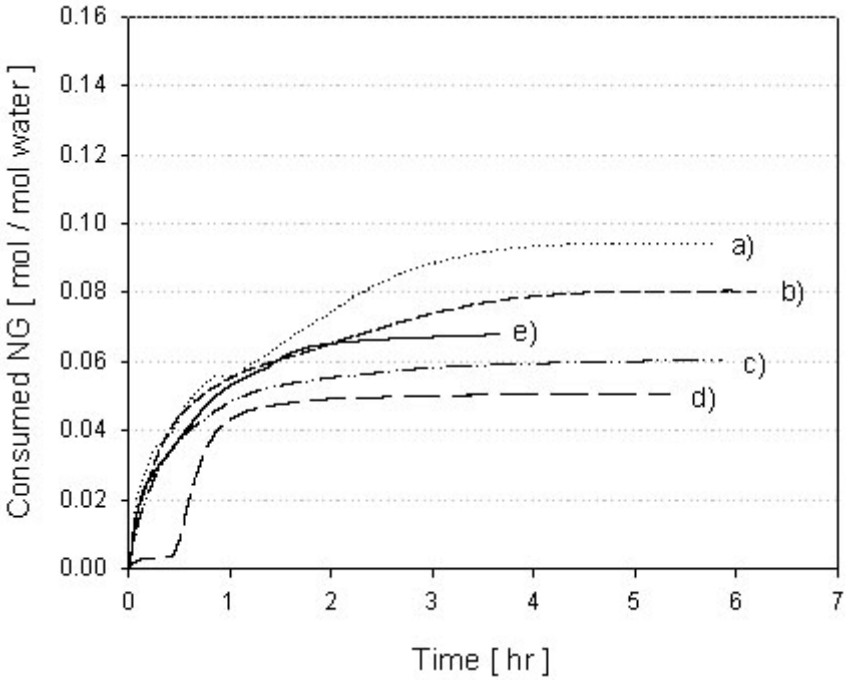

Fig. 3 Effect of Ethylene Glycol in hydrate formation. (Ethylene Glycol concentration : a) 2.0wt%, b) 4.0wt%, c) 10.0wt%, d) 20.0wt%, e) Pure water)

의 경우에서도 상대적으로 높은 농도인 c) 10.0wt%와 d) 20.0wt%의 경우에는 순수한 물보다 가스 축적량이 적은 생성 억제제로서의 효과를 나타내었고 반대로 a) 2.0wt%와 b) 4.0wt%처럼 상대적으로 낮은 농도의 경우에는 순수한 물보다 가스 축적량이 많은 생성 촉진제로서 작용하였다. 여기서 d)의 경우에는 반응 시작 후 약 30분 동안 하이드레이트 생성이 매우 부진한 구간이 발생하였는데 이러한 induction delay time의 발생은 하이드레이트 핵형성이 지연되는 현상이므로 가스 하이드레이트 생성 억제제로서 좋은 효과를 나타내는 것이고 하이드레이트 초기 생성을 억제하는데 유용한 첨가제로 판단된다.

이와 같이 메탄올과 에틸렌글리콜은 낮은 농도 첨가시 가스 하이드레이트 형성에서 가스 축적량과 반응 속도를 향상시키는 촉진제로서의 효과를 나타낸다. 이러한 이유는 낮은 농도의 메탄올과 에틸렌글리콜은 하이드레이트 형성의 개시에서 발생하는 수소결합의 확대를 유발하고 이러한 수소결합은 물속의 수소결합을 더욱 증가시키게 된다. 더욱이 알코올 분자의 비극성 부분(메틸기)의 존재는 격자구조를 조직하기 위하여 근접하는 물분자를 유인하는 효과가 있다. 이로 인하여 하이드레이트 형성의 개시에서 알코올의 존재는 물분자 사이의 수소결합을 증가시키고 물의 격자구조 형성을 이끌어내는 두 가지 효과가 있다. 이러한 이유로 적은 농도의 메탄올 또는 에틸렌글리콜이 첨가된 물로부터 하이드레이트를 형성할 때 가스 축적량이 증가하는 것을 설명할 수 있다.[5]

가스 하이드레이트 결정 성장을 거시적으로 관찰한 결과 메탄올과 에틸렌글리콜 첨가시 낮은 농도에서와 높은 농도에서의 결정 성정이 서로 다른 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 메탄올과 에틸렌글리콜의 농도에 따른 서로 다른 첨가 효과를 이해하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker, Inc., New York
2. Makogon, Y. F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma.
3. J. P. LEDERHOS, J. P. LONG, A. SUM, R. L. CHRISTIANSEN and E. D. SLOAN, Jr., 1996, EFFECTIVE KINETIC INHIBITORS FOR NATURAL GAS HYDRATES. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 8, pp. 1221-1229.
4. Li_X; Gjertsen_L_HAustvik_T, Thermodynamic inhibitors for hydrate plug melting. Annals of the New York Academy of Sciences , 2000-00-00 , 912(2000) , 822-831
5. Yousif, M. H. Effect of Under-inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the Hydrate-Control Process SPE Production & Facilities, August 1998, 185