



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

매립지가스 수송 및 저장을 위한 이산화탄소-메탄 혼합가스
하이드레이트의 상평형 및 분광학적 해석에 관한 연구

Technology development for storage and transportation
of landfill gas by hydrate formation
: A study on thermodynamics and spectroscopic analysis of
carbon dioxide-methane mixed hydrate



2009년 2월

한국해양대학교 대학원

해양개발공학과

이 윤 제



공학석사 학위논문

매립지가스 수송 및 저장을 위한 이산화탄소-메탄 혼합가스
하이드레이트의 상평형 및 분광학적 해석에 관한 연구

Technology development for storage and transportation
of landfill gas by hydrate formation
: A study on thermodynamics and spectroscopic analysis of
carbon dioxide-methane mixed hydrate

지도교수 윤지호



2009년 2월

한국해양대학교 대학원

해양개발공학부

이 윤 제

본 논문을 이윤제의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일



위 원 임 종 세



위 원 윤 지 호



2009년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

1. 서론 -----	1
1.1 연구 배경 -----	1
1.1.1 메립지 가스 -----	1
1.1.2 하이드레이트 -----	5
1.1.3 Gas To Solid -----	11
1.2 연구 내용 -----	13
2. 실험 장비 및 방법 -----	14
2.1 실험장치 -----	14
2.1.1 고압 상평형 Mechanical System -----	14
2.1.2 Gas chromatography -----	19
2.1.3 Raman spectroscopy -----	20
2.1.4 High resolution Powder X-ray diffraction -----	21
2.2 실험 방법 -----	22
2.2.1 이산화탄소-메탄의 압력에 따른 포집조성 실험방법 -----	22
2.2.2 이산화탄소-메탄의 H-Lw-V에서 상평형 측정 및 하이드레이트 가스조성변화 실험방법 -----	23
2.2.3 Raman spectroscopy 실험 방법 -----	26
2.2.4 X-Ray Diffraction 실험 방법 -----	27
3. 실험결과 -----	28
3.1 상평형 해석 -----	28
3.1.1 이산화탄소-메탄의 압력에 따른 포집조성 실험결과 -----	28
3.1.2 이산화탄소-메탄의 H-Lw-V에서 상평형 측정 및 하이드레이트 동공내의 가스조성변화 실험결과 -----	31
3.2 분광학적 해석 -----	35
3.2.1 Raman spectroscopy 실험결과 -----	35
3.2.2 X-Ray Diffraction 실험결과 -----	39
4. 결론 -----	42
Reference -----	44

그림 목차

Figure 1-1.	Compare the economics of electricity generation and upgrading to natural gas quality as capacity-profit diagram. -----	4
Figure 1-2.	Structure I hydrate were formed from two 5^{12} cages and six $5^{12}6^2$ cages by 46 water molecules.-----	7
Figure 1-3.	Structure II hydrate were formed from sixteen 5^{12} cages and eight $5^{12}6^4$ cages by 136 water molecules.-----	8
Figure 1-4.	Structure H hydrate were formed from three 5^{12} cages, two $4^35^66^3$ cages and one $5^{12}6^8$ cage by 34 water molecules .-----	9
Figure 1-5.	Comparison of guest molecule Size and cages occupied as simple hydrate. -----	10
Figure 1-6.	Volume change during NGH phase transition. -----	11
Figure 1-7.	Capacity-distance diagram. -----	12
Figure 2-1.	Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study. -----	14
Figure 2-2.	The picture of the experimental apparatus used in this study.-----	15
Figure 2-3.	The picture of magnetic drive.-----	16
Figure 2-4.	The picture of reactor cell.-----	16
Figure 2-5.	The picture of stirrer. -----	17
Figure 2-6.	Automatic temperature-pressure save program : SDlog1004 Ver 1.01. -----	18
Figure 2-7.	Experimental apparatus : Gas chromatography ACME 6100. ----	19
Figure 2-8.	Experimental apparatus : Micro Raman spectrometer LabRAM HR.-----	20
Figure 2-9.	Schematic diagram of the PAL 8C2 High resolution X-ray diffraction. -----	21

Figure 2-10.	Experiments in the process of pressure - temperature line diagram.-----	23
Figure 2-11.	Experiments in the process of pressure - temperature change.--	25
Figure 2-12.	Raman sample vessel. -----	26
Figure 2-13.	The picture of 8C2 HRPD B/L MDS DATA POST PROCESSING CONTROL PANEL. -----	27
Figure 3-1.	Phase equilibria of water +CH ₄ , water + CO ₂ , water + THF (5.56mol%) + CH ₄ , water + THF (5.56mol%) + CO ₂ , and CO ₂ dew point. -----	30
Figure 3-2.	Pressure and composition diagram for mixed CO ₂ +CH ₄ hydrate system. (274K, 278K) -----	31
Figure 3-3.	Pressure and composition diagram for mixed THF(5.56mol%) +CO ₂ +CH ₄ hydrate system. (283K, 290K)-----	33
Figure 3-4.	Raman spectra of (a)pure water +CO ₂ + CH ₄ hydrate and (b) THF (5.56mol%) + CO ₂ +CH ₄ hydrate. -----	35
Figure 3-5.	Raman spectra of C-C-C-C and C-O-C vibrations on THF. ----	36
Figure 3-6.	Raman spectra of CO ₂ vibrations. -----	37
Figure 3-7.	Raman spectra of CH ₄ vibrations. -----	38
Figure 3-8.	X-ray powder diffraction of pure water + CO ₂ +CH ₄ hydrate.--	39
Figure 3-9.	X-ray powder diffraction of THF(5.56mol%) + CO ₂ +CH ₄ hydrate. (low pressure condition: 0.8MPa)-----	40
Figure 3-10.	X-ray powder diffraction of THF(5.56mol%) + CO ₂ +CH ₄ hydrate. (high pressure condition: 4MPa)-----	41

표 목차

Table 1-1.	LFG composition. -----	1
Table 1-2.	Variety application of LFG. -----	3
Table 1-3.	Comparison of properties of ice, SI and SII hydrates.-----	5
Table 1-4.	Structural characteristics of hydrate.-----	6
Table 3-1.	Three phase H-I-V equilibria of the pure water + CO ₂ + CH ₄ system at isothermal. -----	28
Table 3-2.	Three phase H-I-V equilibria of the THF(5.56mol%) + CO ₂ +CH ₄ system at isothermal.-----	29
Table 3-3.	Three phase H-Lw-V equilibria of the pure water + CO ₂ +CH ₄ system at isothermal. -----	32
Table 3-4.	Three phase H-Lw-V equilibria of the THF(5.56mol%) + CO ₂ +CH ₄ system at isothermal. -----	34
Table 3-5.	Raman shift of CO ₂ .-----	37

Abstract

The recent quest to replace fossil fuels with renewable and sustainable energy sources has increased interest on utilization of landfill gas. It is further augmented due to environment concerns and global warming caused by burning of conventional fossil fuels, energy security concerns and high cost of crude oil, and renewable nature of these gases. Gas hydrates are non-stoichiometric inclusion compounds, which are formed by the physically stable interaction between water and relatively small guest molecules occupied in the cavities built by water molecules. They have been classified into three distinct structures I, II and H by the difference in the cavity shape and size of hydrates. These structures are arranged into well-defined three-dimensional crystalline solids. In this study, three phases, H-Lw-V, equilibrium behaviour for the carbon dioxide-methane and carbon dioxide-methane-tetrahydrofuran (THF) mixed hydrate systems are observed at several isothermal conditions. For the carbon dioxide-methane hydrate system, the three phase dissociation pressures decrease with increasing the concentration of carbon dioxide at all the considered isothermal conditions. At all equilibrium conditions, the concentrations of carbon dioxide in the hydrate phase are always higher than that in the vapor phase. However, it is interesting to note that, for the carbon dioxide-methane-THF hydrate system, the three phase dissociation pressures decrease with increasing the concentration of carbon dioxide at 290.15 K, whereas it is almost the same regardless of the concentration of carbon dioxide-methane mixtures at 283.15K. This may be caused by the difference in occupancy and stability of guest molecules in the small cages of sII hydrates. X-ray powder diffraction (XRPD) and Raman spectroscopy are used to investigate the crystal structure of hydrates and occupation of guest molecules in the cages of hydrates. The hydrates formed from the carbon dioxide-methane mixtures are found to be sI hydrate, whereas the carbon dioxide-methane-THF hydrates form sII structure. For the sI structure of carbon dioxide-methane hydrates, both guest species of carbon dioxide and methane can occupy both small and large cages of the hydrate frameworks. However, the small guest molecules of carbon dioxide and methane occupy only the small cages of the sII hydrate, as all the large cages are occupied by THF molecules of 5.56 mol%.

제 1 장. 서 론

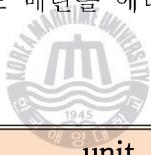
1.1 연구배경

1.1.1 매립지 가스 (LandFill Gas ; LFG)

쓰레기 매립지에서는 유기성 폐기물이 혐기 조건에서 미생물에 의하여 분해되면서 LFG를 발생시키게 된다. 이것은 주변 지역의 자연환경에 심각한 문제를 일으키게 되며, 국내의 경우 쓰레기의 90%이상을 매립에 의존하기 때문에 LFG의 처리는 국내에서도 큰 문제가 되고 있다.

LFG는 Table 1-1에서와 같이 메탄 55~60%, 이산화탄소 35~40%와 질소, 산소 그리고 미량의 H₂S, NH₃, CFCs, VOC 등으로 이루어져 있다. 이와 같이 LFG에 고농도의 메탄은 지구온난화지수가 이산화탄소 보다 25배 크기 때문에 환경적으로 큰 문제를 발생한다. 하지만 LFG에 함유된 고농도 메탄을 에너지원으로 활용도 가능할 것이다.

Table 1-1. LFG composition[1]



component.	unit.	composition.
methane (CH ₄)	vol.%	55~60
C ₂ +	vol.%	< 0.1
carbon dioxide (CO ₂)	vol.%	35~40
nitrogen (N ₂)	vol.%	< 5
Oxygen (O ₂)	vol.%	< 2
sulphur, inorganic	mg/m ³	0~100
mercaptans	mg/m ³	0~10
halogenated hydrocarbons	mg/m ³	0~150
water		saturated

LFG의 발생은 유기성 폐기물이 산소가 없는 상태에서 박테리아에 의해 식 (1) 과 같이 혐기 발효되어 발생하게 된다. 메탄은 매립 후 6개월 정도 지나서부터 발생되기 시작하여 매립 후 1~2년이 경과하면 가스의 생성과 유기성 폐기물의 분해가 정상상태에 도달하여 50~60%의 메탄과 30~40%의 이산화탄소가 약 20~30 년 동안 발생한다. LFG는 시간에 경과에 따라 발생하는 조성을 크게 5단계로 구분할 수 있다.[2, 3]



1 단계 : 짧은 시간 동안 매립시에 혼입된 공기 중의 산소로 인하여 호기성 미생물에 의한 발효가 일어나서 유기성 물질이 썩어서 이산화탄소가 생성되고 산소는 급격히 없어진다.

2 단계 : 호기성 상태에서 혐기성 상태로 전환하는 단계로서 산생성 박테리아 (acidogenic bacteria)가 주로 활동하여 유기물을 가수분해하여 알콜, 이산화탄소, 암모니아, 수소 등을 생성한다.



3 단계 : 메탄생성 박테리아 (methanogenic bacteria)가 자라면서 메탄의 농도가 올라가고, 수소는 메탄 생성 박테리아가 소비하므로 이 단계의 초기에 급격히 감소하며, 이산화탄소도 줄어든다. 일반적으로 매립 후 최소 6개월이 경과되어야 시작된다.

4 단계 : 가스의 생성과 유기물의 분해가 정상상태에 도달하여 55~60%의 메탄과 35~40%의 이산화탄소가 발생하는데, 매립 후 1~2년이 경과한 후에 나타난다.

5 단계 : 매립 층 내의 내압이 낮아져서 공기가 매립 층 내로 침투하여 메탄 발생이 감소하고 이산화탄소 농도도 떨어진다.

최근에는 LFG를 이용한 메탄올의 생산과 연료전지 활용연구 뿐만 아니라 LFG에서 이산화탄소를 생산하는 새로운 기술개발도 시도되고 있다. Table 1-2은 LFG의 활용방법을 나타내고 있다.

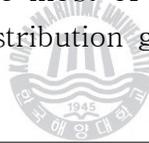
Table 1-2. Variety application of LFG. [3]

Medium Energy Gas (3500~5400 kcal/m³)

- Partially cleaning the raw gas
 - Electric generation: gas engines or turbines
 - Heating of water in boiler system
 - Direct use of LFG in the kiln
 - Leachate evaporation
-

High Energy Gas (8900~9400 kcal/m³)

- LFG upgrading: remove most of CO₂ & other impurities
 - Pipeline gas in gas distribution grid
 - Vehicle fuel
-



Emerging technologies

- Methanol production
 - Fuel cell
 - Production of commercial CO₂
 - Use of LFG for heating and CO₂ enhancement in greenhouses
-
-

LFG 자원화시 가장 안정적인 방안은 현재 발전 및 중질가스로 활용하는 것으로, 국내 LFG는 대부분 대규모 형태의 매립장에서 발생하는 메탄가스를 이용하여 발전에 활용되고 있다. 하지만 LFG를 발전에 활용할 경우 발전에 필요한 설비비용으로 인하여 대규모의 매립지에서만 발전이 가능하다.

이에 따라 현재 운영 중인 약 240개소의 매립지 중 발전 및 연료로 활용 가능한 조건을 갖춘 자원화 대상 매립지는 수도권 매립지, 대구, 대전, 광주 등 전국적으로 약 14곳 정도에 불과한 형편이다. 이러한 이유로 대규모가 아닌 중·소규모 매립장에서는 LFG가 발생하면 포집하여 대기로 방출시키거나 연소시키고 있다.

또한 LFG를 발전에 이용하는 것에 비하여 고부가가치의 중질가스로 활용하는 경우는 인근에 공단과 같은 가스 수요처를 확보해야 하는 어려움이 따른다. 이러한 이유로 중질가스로의 활용은 미비한 상황이다.

만약 중·소규모의 매립장에서 발생하는 LFG를 안전하고 경제적인 조건으로 저장 및 수송이 가능하다면 중·소규모의 매립지에서 발생하는 LFG도 발전설비를 갖추어진 곳으로 수송하여 발전에 이용하거나 분리공정시설을 이용하여 고질가스로 활용이 가능할 것이다. Figure 1-1은 LFG를 발전이 아닌 고질가스로 활용할 경우 경제적 가치를 비교한 것이다.

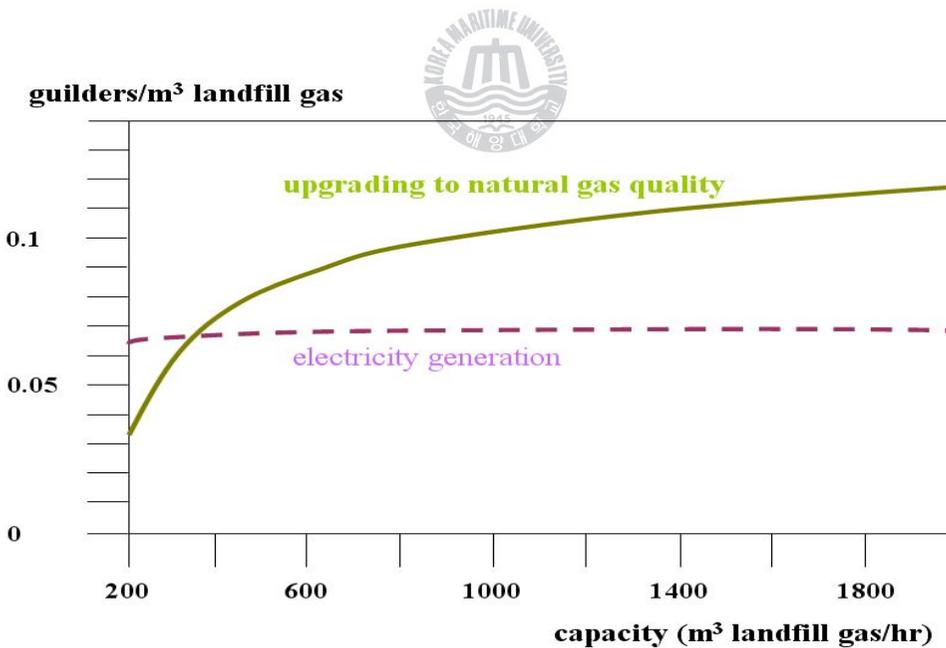


Figure 1-1. Compare the economics of electricity generation and upgrading to natural gas quality as capacity-profit diagram. (Holland)[4]

1.1.2 하이드레이트

가스하이드레이트 (gas hydrate)란 저온·고압의 조건에서 수소결합으로 구성된 물 분자의 동공(cage)내로 메탄, 이산화탄소, 질소, 산소 등과 같은 가스분자가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합에 의해서 형성되는 결정화합물로서 외관상 얼음과 비슷하나 결정구조는 매우 다른 모습을 보이고 있다.[5] Table 1-3은 얼음과 하이드레이트의 물리적 특징을 비교한 것이다.

Table 1-3. Comparison of properties of ice, SI and SII hydrates. [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

가스 하이드레이트의 결정 동공은 Jeffrey가 제안한 명명법에 의해 n^m 으로 표기하며, 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 동공을 의미하며, 현재까지 알려진 동공의 유형은 그림 3, 4, 5 과 같이 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다.[6]

가스하이드레이트를 만드는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른데, McMullen and Jeffery가 발견한 구조 I, Mark and Jeffery가 밝혀낸 구조 II, Ripmeeser et al.의 연구에 의해서 밝혀진 구조 H가 있으며, 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 Table 1-4에 나타내었다. [7, 8, 9]

Table 1-4 . Structural characteristics of hydrate. [5]

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}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
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	$6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$		$8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$		$1X \cdot 3Y \cdot 2Z \cdot 34H_2O$		

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 $4^35^66^3$ cavity.

하이드레이트 구조 I의 기본 셀은 1,203nm의 차원을 가지며, Figure 1-2에 나타난 것 과같이 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})로 구성되었다. 하이드레이트 구조 I은 McMullen and Jeffrey에 의한 에틸렌 옥사이드의 X-ray 회절분석 연구결과 밝혀졌 으며, 수소결합의 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. 일반적으로, 가스분자 직경이 0.58nm미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등 이 구조 I 에 속한다.

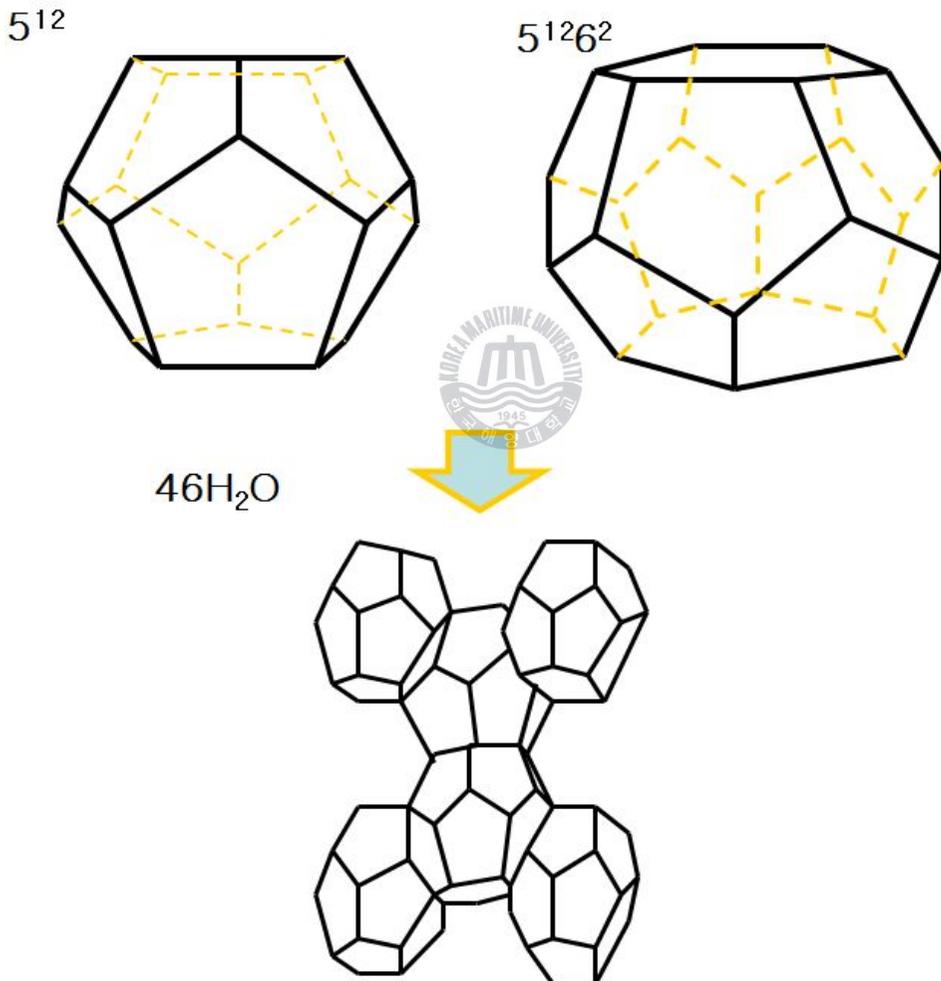


Figure 1-5. Structure I hydrate were formed from two 5^{12} cages and six $5^{12}6^2$ cages by 46water molecules.

Figure 1-3은 하이드레이트 구조Ⅱ를 형성하는 동공의 형태를 나타내고 있으면 구조Ⅱ는 Mark and McMullen이 THF와 황화수소를 X-ray 회절분석 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. 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59nm~0.69nm인 프로판과 옥탄 등이 속한다.

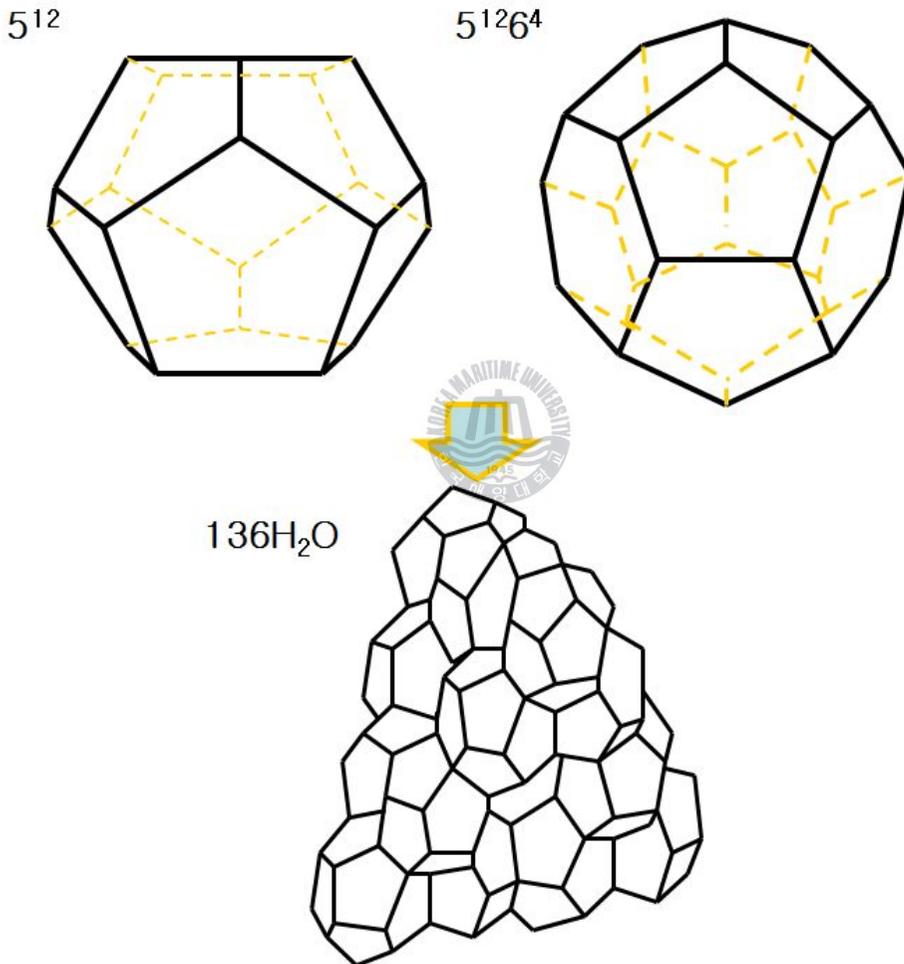


Figure 1-6. Structure II hydrate were formed from sixteen 5^{12} cages and eight $5^{12}6^2$ cages by 136 water molecules.

Figure 1-4는 하이드레이트 구조 H를 구성하는 동공의 형태를 나타내고 있으면 구조 H는 Ripmeester at al. 이 메틸사이클로hex산과 네오hex산 등을 NMR 스펙트럼 및 분말 회절분석한 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 H가 안전하기 위해서는 2개 이상의 게스트(guest) 분자가 존재하여야 하며, 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 구조 H 하이드레이트를 형성한다.

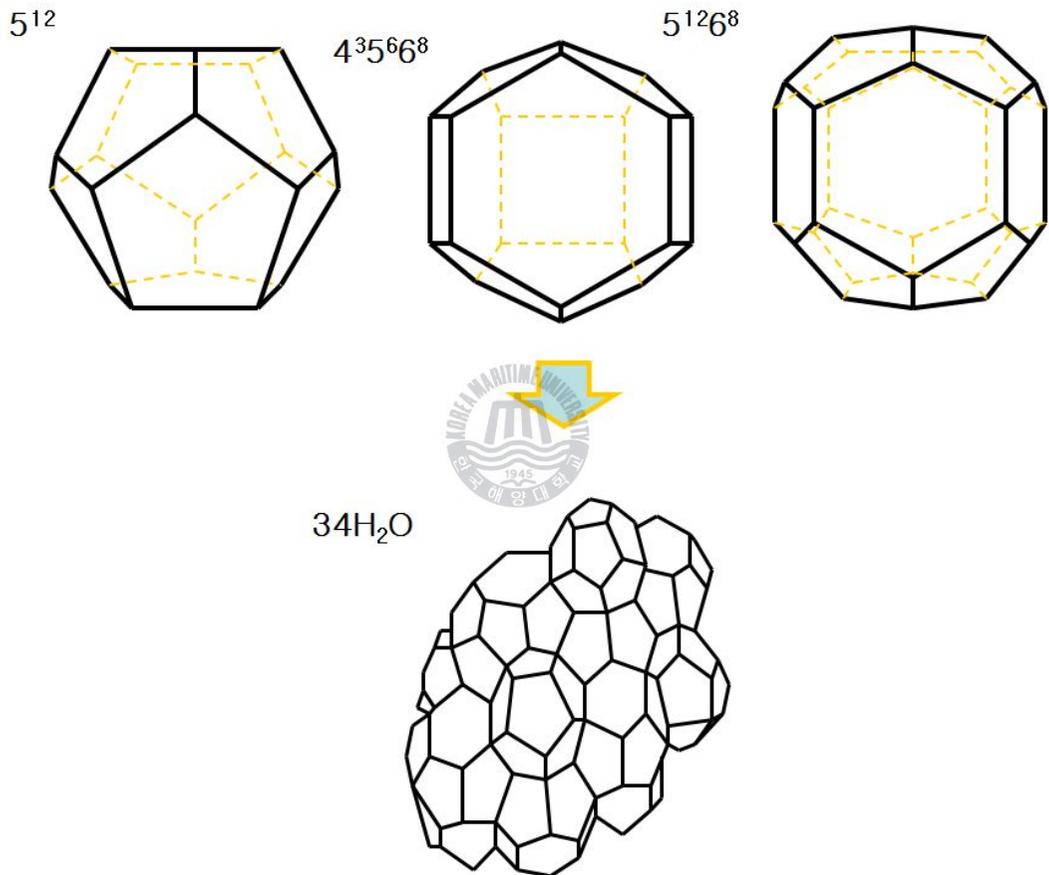


Figure 1-7. Structure H hydrate were formed from three 5^{12} cages, two $4^35^66^3$ cages and one $5^{12}6^8$ cage by 34 water molecules.

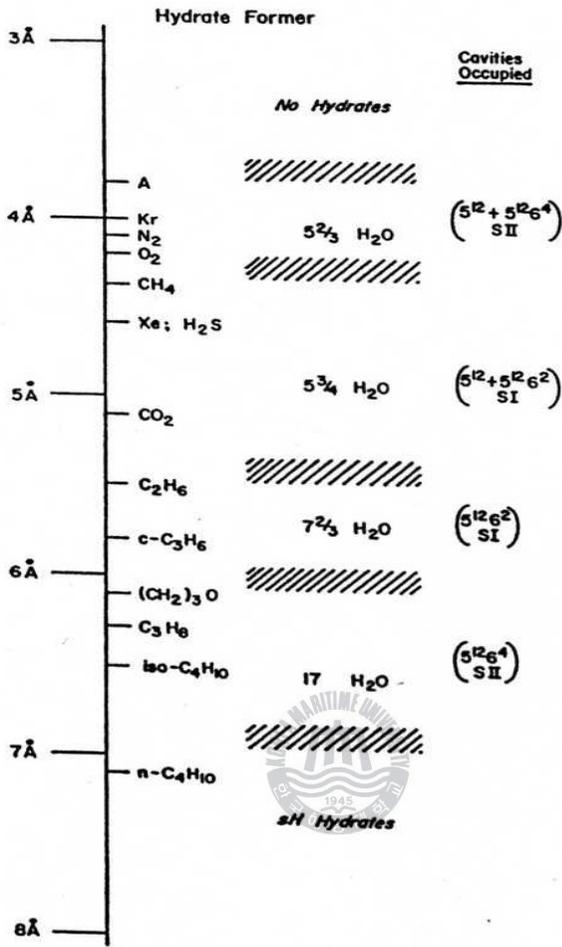


Figure 1-5. Comparison of guest molecule Size and cages occupied as simple hydrate. [5]

그림 2, 3, 4 에 나타난 것과 같이 하이드레이트는 현재 3가지 구조가 밝혀져 있으며, 그 구조는 게스트분자의 크기에 의하여 영향을 받아 변하게 된다. Figure 1-5는 하이드레이트의 동공의 크기와 게스트 분자 크기를 비교한 것으로 게스트 분자가 7 Å 이상 이면 H구조의 가장 큰 동공을 채우고 게스트 분자가 크기가 6~7 Å 구조 II의 큰 동공을 차지하게 된다. 이렇게 게스트 분자의 크기는 하이드레이트 구조와 밀접한 관계를 가지고 있다.

1.1.3 Gas To Solid

GTS 기술이란 에너지가스를 포함하고 있는 가스객체를 가스하이드레이트 (gas hydrate)의 고체주체로 격리시켜 단위부피당 가스함유량을 극대화시키는 기술이다. 특히 GTS기술은 액화가스를 만드는데 필요한 고압 극저온설비의 필요성이 없기 때문에 최근 일본, 영국, 노르웨이, 미국, 캐나다 등 선진국에서 에너지가스의 효율적 수송 및 저장을 위한 연구개발 주제로 급부상하고 있다. 우리나라에서는 신 에너지원으로 각광 받고 있는 메탄 하이드레이트의 개발과 관련된 열역학적 특성연구와 지구온난화가스 심해폐기를 위한 이산화탄소 하이드레이트에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으며 에너지가스의 저장과 수송에 대해서도 연구가 진행 중이다.

가스하이드레이트를 에너지원의 수송 및 저장용 매체로 이용하려는 연구가 시작된 것은 비교적 최근의 일로서, Gudmundsson 등에 의해 개념이 제시된 이후로 일본의 미쓰이 중공업 등에서 이러한 에너지원의 저장 매체로 활용하려는 연구가 대표적으로 진행되고 있다.

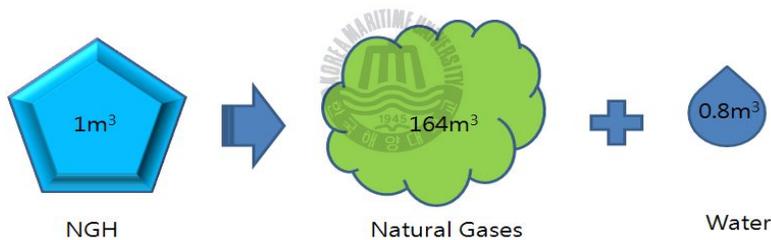


Figure 1-9. Volume change during NGH phase transition.

Figure 1-6은 천연가스 하이드레이트(NGH)의 해리 시 천연가스와 물의 부피를 나타내고 있다. 이론적으로 단위부피당 164배의 가스압축력을 갖기 때문에 천연가스나 메탄가스의 저장에 매우 효율적인 방법이라고 판단된다. 비록 액화천연가스(LNG)의 경우 600배의 가스압축력을 갖는 장점이 있지만 LNG의 안정화를 위해서는 매우 낮은 온도가 필요하기 때문에 상당히 많은 유지비용과 설비비용이 필요하다고 할 수 있다. 그렇지만 NGH의 경우 0°C, 2.6MPa의 조건에서 안정화 될 수 있기 때문에 LNG의 문제점인 유지비용과 설비비용을 대폭 줄일 수 있는 장점이 있다. 열역학적 계산상으로는 대기압에서 약 -80°C 온도 이하조건에서도 안정화될 수 있는 것으로 알려져 있다.

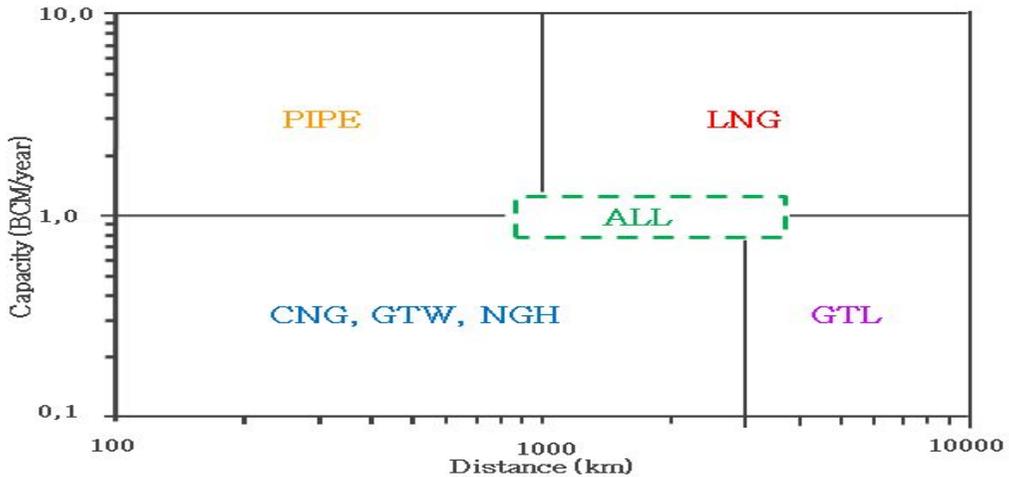


Figure 1-10. Capacity-distance diagram. [10]

Figure 1-7에서처럼 GTS 기술은 기존 에너지가스를 저장 수송했던 파이프라인이나 액화하여 저장 수송하는 방법보다 생산량이 비교적 적고 수요지까지의 거리가 비교적 가까울 때에 경제적으로 수송방법 보다 우위에 있음을 알 수 있다.

NGH로 만들어서 수송 및 저장하는 방법은 천연가스의 생산, 운반, 재 가스화 등의 일련의 공정과 비교해 볼 때 LNG 방법보다 약 24% 이상의 경비를 절감할 수 있다고 보고되고 있다. [11]

GTS 기술은 에너지가스의 저장 및 수송뿐만 아니라 기타 여러 산업분야에 응용이 가능한 것으로 검토되고 있다. 천연가스, 수소와 같은 에너지가스의 수송 및 저장, 해수의 담수화(Desalination), 혼합가스의 정제, 냉매로써의 응용 등 다방면의 산업분야에 적용이 가능하며, 특히 고압저온 액화설비 없이 메탄가스의 지상 수송 및 간편한 저장도 가능하다.

한편 미래의 대체에너지로 각광 받고 있는 수소가 하이드레이트 동공 안에 포집된다는 사실이 최근에 밝혀져 여러 에너지와 환경 분야의 집중을 받고 있다. 수소의 저장은 구조 II에 가능하며 200MPa에서 약 4wt%의 저장용량이 있는 것으로 알려졌다. [12] 또한 THF 같은 유기 첨가제를 사용하여 좀 더 안정적이고 낮은 압력으로 수소를 저장할 수 있는 것으로 알려져 있다. [13, 14]

1.2 연구 내용

본 연구의 목표는 LFG의 주요성분 이산화탄소와 메탄의 혼합가스 하이드레이트의 기상의 조성과 하이드레이트 내의 포접된 가스의 조성의 관계에 대한 열역학적 안정영역의 해석과 분광학적 방법을 이용한 미세구조의 분석을 목표로 하고 있다.

다성분 가스인 LFG는 가스조성에 따라서 열역학적 안정영역 즉, 하이드레이트의 해리영역이 달라진다.

조성을 고려하지 않고 하이드레이트를 생성한다면 어떤 온도와 압력에서 하이드레이트가 완전 고상인 상태로 만들어 지거나 반응하지 않아 하이드레이트를 생성시키지 않는 현상이 발생 할 수 있다. 조성을 달리하여 상평점과 기상의 조성과 하이드레이트의 조성간의 관계를 열역학적 관점에서 해석할 것이다.

반응기 내부에서 완전 고상으로 만들어지면 유동이 어려워지게 되어 일반인 하이드레이트 생성공정에서는 하이드레이트를 슬러시 형태로 생성하고 최종단계에서 물과 하이드레이트를 분리하여 분리된 하이드레이트만 수송하는 생산 공정을 사용하고 있다.

여기서 슬러시 형태는 열역학적으로 H-Lw-V가 존재하는 평형영역으로 본 연구에서는 하나의 온도에서 조성을 달리 하면서 삼상이 평형을 이루는 점에서의 기상의 조성 과 하이드레이트 내에 포접된 가스의 조성을 분석하였다.

그리고 THF를 5.56mol% 를 첨가하여 좀 더 높은 온도와 낮은 압력에서 보다 안정적인 하이드레이트의 조성 변화를 관찰하였다.

미세구조의 분석은 정성분석으로 Raman을 이용하였고, 구조분석으로 XRD를 이용하여 분석하였다. 정성분석으로 이산화탄소-메탄이 공존하는 하이드레이트 내에서 어떻게 포접되었는지를 확인하였고, 구조분석을 이용하여 THF 첨가에 따른 구조 변화와 가스의 압력의 변화로 인한 미세구조 변화를 관찰 하였다.

제 2 장. 실험 장비 및 방법

2.1 실험장치

2.1.1 고압 상평형 Mechanical System

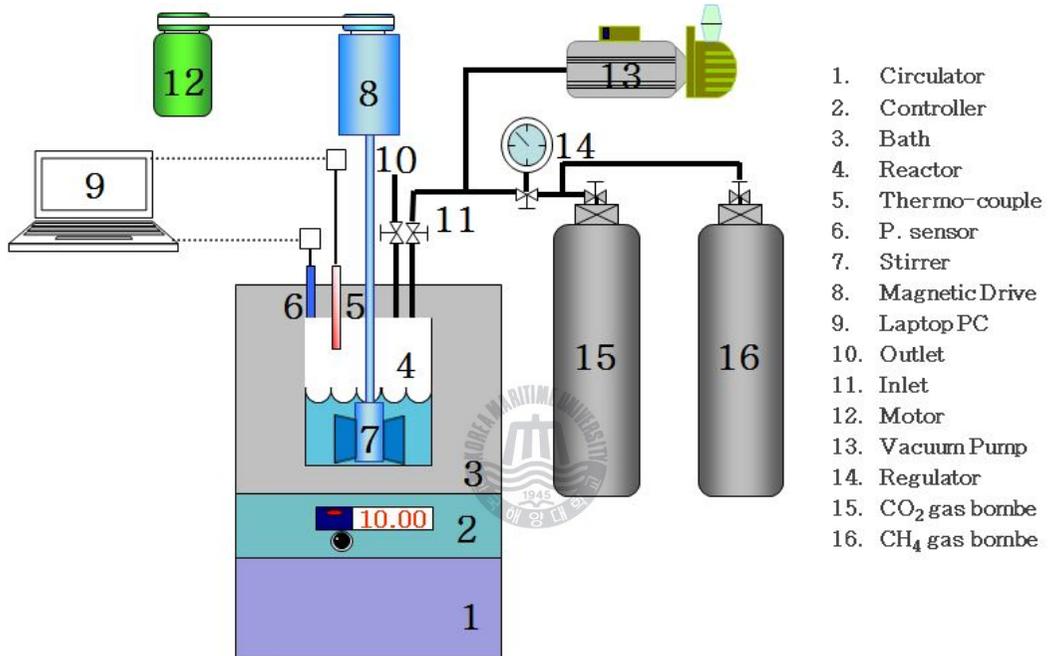


Figure 2-1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

Figure 2-1은 고압 상평형 Mechanical system 개요도를 나타내고 있으며, 고압 상평형 실험 장치는 제어부분인 컨트롤러, 항온수조, 반응장치와 온도 및 압력센서, 가스탱크로 구성되어 있다. 가스탱크에 있는 용질용 실험 가스는 레귤레이터를 통해 반응기에 공급되고 고압용 밸브로 가스 압력을 조절한다. 반응기의 온도제어는 항온수조에 의해 이루어지고 이러한 일련의 과정들은 컨트롤러를 통해 수동 또는 자동으로 이루어지게 구성되어 있다.

기존의 고압 상평형 실험 장치에서 액상과 기상을 혼합시켜주는 기존의 magnetic bar 는 실험적으로 하이드레이트를 형성시킬 때 반응율이 낮아 많은 하이드레이트를 형성 시키지 못하므로 상거동 실험에 예로사항이 있어 Mechanical System을 고안하였다. Mechanical System은 magnetic bar대신에 모터의 동력을 이용한 Magnetic driver 가 500 rpm으로 액상과 기상을 혼합시킴으로써 보다 많은 하이드레이트를 형성할 수 있다. PC와 컨트롤러를 통해 자동으로 운용되며 데이터 또한 자동으로 획득하였다. Figure 2-2는 실제 고압 상평형 Mechanical System의 사진이다.



Figure 2-2. The picture of the experimental apparatus used in this study.

Mechanical System 의 모터, Magnetic drive

반응셀의 내부 용량은 270 ml 이며 1개의 온도 센서와 4개의 압력센서 또는 벨브를 장착할 수 있게 구성되어 있다. Figure 2-3은 반응셀, 모터, Magnetic drive를 나타내고 있다. Figure 2-4는 반응셀의 내부 모습을 나타내고 있다. Figure 2-5는 Magnetic driver 와 stirrer를 보여주고 있다.



Figure 2-3. The picture of magnetic drive.



Figure 2-4. The picture of reactor cell.

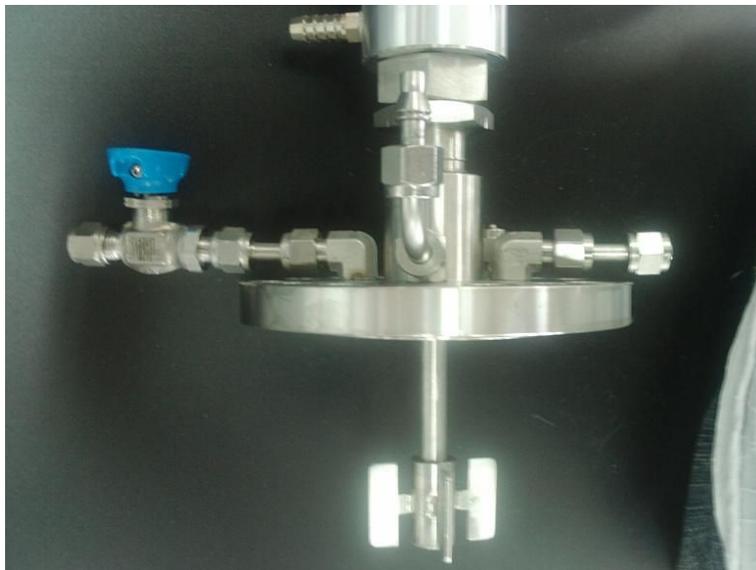


Figure 2-5. The picture of stirrer.

모터

고압 상평형 실험 장치에서 액상과 기상의 혼합율이 낮은 점을 보완하기 위해 Mechanical System에서는 magnetic bar 대신에 회전체와 모터를 이용하여 액상과 기상을 1500rpm속도 까지 혼합할 수 있다. 모터는 WOOJIN사의 speed control motor를 사용하며 회전체는 자체 제작하였다.

항온수조

ShinKA사의 PCD타입의 컨트롤러를 사용하여 $-30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 0.1°C 단위로 온도조절이 가능하며 패튼모드를 사용하여 시간에 따른 온도를 자동으로 설정가능하다. 항온수조 내에 순환수로는 0°C 이하의 온도에서도 사용가능하여야 하므로 메탄올을 사용하며 $2\sim 10\text{ l/min}$ 의 유량으로 반응기의 온도를 제어한다.

온도 및 압력센서

온도센서는 JPL 타입으로 $-199.9\sim 199.9^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 의 오차범위로 측정되며 반응기 내부에 삽입되어 온도를 전기적으로 측정한다. 압력센서는 KELLER사의 PA-21 SR이 사용되었으며 $0\sim 200\text{bar}$ 의 범위에서 $\pm 0.1\text{bar}$ 의 오차범위에서 역시 전기적으로 측정한다.

용질과 용매

용질인 메탄 99.9% 이산화탄소 가스는 99.9%를 사용하였으며, 용매로는 탈 이온화되어 증류된 물, 미국 SIGMA-ALDRICH사의 99vol% THF 시약이 사용되었다.

온도 압력 자동저장 프로그램

Figure 2-6은 반응기 내부의 온도와 압력데이터를 컴퓨터로 전송받아 저장하는 프로그램으로 SDlog1004 Ver 1.01 을 사용하여 실험하였다.

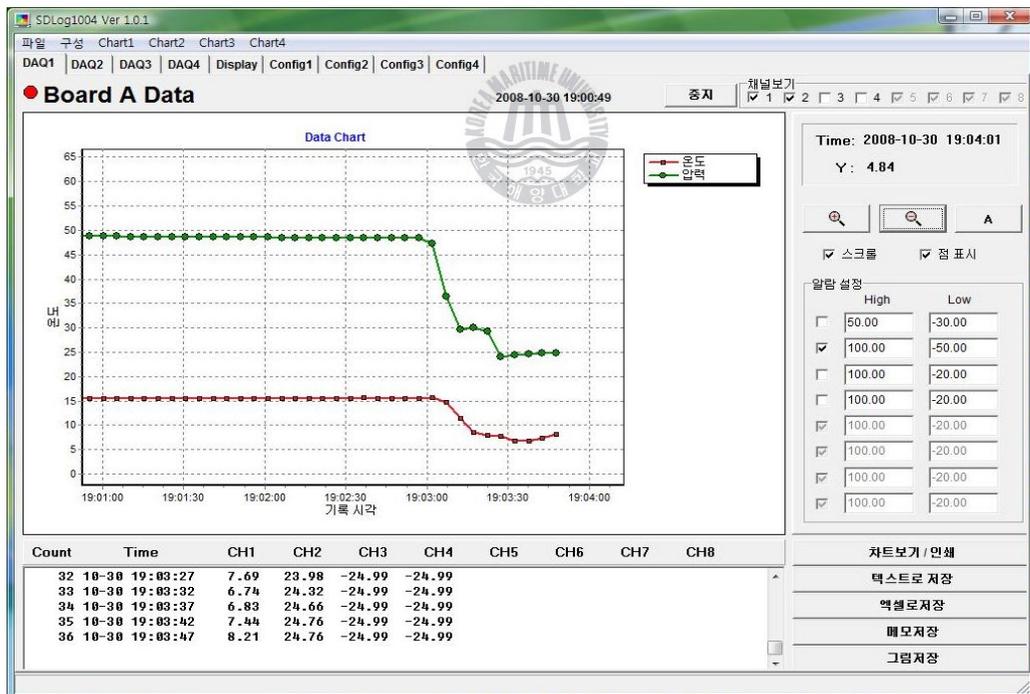


Figure 2-6. Automatic temperature-pressure save program : SDlog1004 Ver 1.01.

2.1.2 Gas chromatography

Figure 2-7에서 나타난 GC는 본 실험실에 보유하고 있는 영린기기의 ACME 6100이며, 컬럼은 PORAPAK-Q packed column을 사용하여 분석하였다. 검출기는 TCD로 분석하였으며, 운반 기체로는 99.9%의 헬륨을 사용하였다.



Figure 2-7. Experimental apparatus : Gas chromatography ACME 6100.

2.1.3 Raman spectroscopy

Figure 2-8에 나타난 Raman spectroscopy는 경상대학교 공동실험실습관이 보유하고 있는 HR Micro Raman spectrometer으로 본 연구에 사용되었다. MICRO Raman spectrometer LabRAM HR 은 800mm 의 초점거리를 가지는 czerny-turner type의 spectrometer를 채용하고 있어 최고의 분해능(0.3cm^{-1})을 확보하며, Lens 대신에 mirror 방식을 채용하여 UV 영역에서 Near IR 영역까지 광학적인 수차에 대한 보정 없이 측정이 가능한 시스템이다. 514nm 및 633nm 레이저를 사용할 수 있으며 multi channel air cooled CCD detector(-70°C)를 이용하여 샘플측정이 용이하다.



Figure 2-8. Experimental apparatus : Micro Raman spectrometer LabRAM HR

2.1.4 High resolution Powder X-ray diffraction

본 연구에서는 포항가속기연구소 8C2 B/L high resolution powder X-ray diffraction 으로 하이드레이트의 구조를 분석하였다. 이 XRD는 high angular resolution, ideal line shape, in-situ measurement 연구에 유용하게 이용된다. 본 장비의 하이드레이트실험에 장점은 우선 온도조절이 10K에서 900K까지 가능하여 저온실험이 가능하다는 것과 높은 해상도로 복잡한 하이드레이트 구조의 피크의 형태를 샤프하게 표현하여 관찰할 수 있다는 것이다.

Figure 2-9에 나타난 것 같이 XRD 렌즈는 #1~#7 까지 총 7개가 장착되어 있다. 실제 실험에서는 6개의 렌즈만을 사용하여 분석하였다. 렌즈는 각각 20도 범위를 측정하여 관찰시간을 현저하게 단축한다.

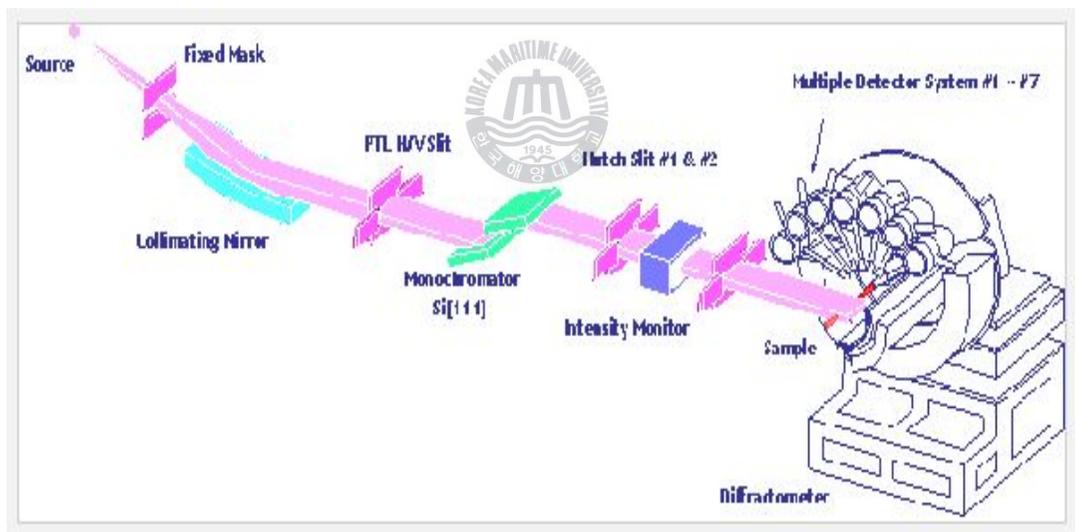


Figure 2-9. Schematic diagram of the PAL 8C2 High resolution X-ray diffraction.

2.2 실험 방법

2.2.1 이산화탄소-메탄의 압력에 따른 포집조성 실험방법

순수한물에 혼합가스 3MPa, 4MPa, 5MPa를 283.15K에서 268.15K까지 3시간 동안 온도를 낮추어서 하이드레이트를 만들었다. 이 후 생성된 하이드레이트를 동일하게 2시간 동안 268.15K를 유지시킨 후 액체 질소에 셀을 넣어 셀의 내부 온도가 243.15K 이하가 되게 한다.

이 저온의 셀을 압력을 해방하여 내부의 혼합가스를 내보내고 셀 내부를 질소를 넣어 셀 내부 기상을 혼합가스에서 질소로 바꾸어 채워 넣는다. 메탄하이드레이트의 경우 193.15 K에서 안정화되지만 셀 내부를 193.15 K까지 낮추게 되면 기상의 이산화탄소가 고체화되기 때문에 이산화탄소가 고체가 되지 않는 온도에서 셀 내부의 가스를 해방하기 적절한 온도로 약 243.15 K 로 선택하였다.

셀 내부의 압력을 해방할 때 셀 밖으로 나오는 가스를 처음, 중간, 최종 이렇게 3번 테들러 백에 채취하여 GC로 분석하였다. 이 3개의 분석결과가 큰 차이가 없으면 243.15 K에서 압력을 해방하여도 하이드레이트에 큰 영향이 없었다는 것을 역추적 할 수 있다.

셀의 내부의 압력을 해방이후에 온도를 높여서 하이드레이트에서 완전히 해리시켜서 나오는 가스를 채집하여 GC로 분석하였다.



2.2.2 이산화탄소-메탄의 H-Lw-V에서 상평형 측정 및 하이드레이트 가스조성변화 실험방법

실험은 조성별로 하이드레이트를 생성하고 기상 그리고 하이드레이트의 내의 동공에 포접된 가스의 조성의 관계를 살펴보기 위하여 다음의 과정으로 온도와 압력을 변화시켜 샘플 기체를 채취하였다.

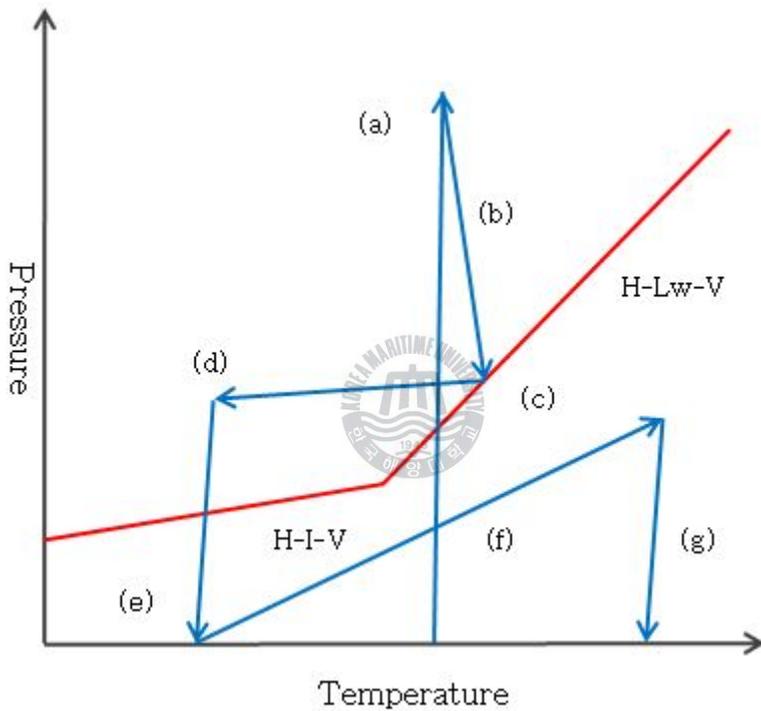


Figure 2-10. Experiments in the process of pressure - temperature line diagram.

Figure 2-10에 나타난 순서로 실험을 실시하였다.

(a)에서 하이드레이트의 결정핵을 빨리 생성시키기 위하여 실제 측정하고 싶은 온도보다 낮은 온도에서 실험을 실시한다. 반응셀에 가스를 주입하면 온도가 같이 올라갔다 가 다시 내려간다.

(b)에서 결정핵의 생성은 반응셀의 압력이 떨어지면 온도가 불안정해지기 시작하면 하이드레이트가 생성되기 시작한 것으로 추정하고 이때 온도로 재 세팅하여 실험 온도로 올렸다. 이렇게 되면 온도는 올라가지만 압력은 하이드레이트가 생성 되면 떨어지게 된다.

(c)에서는 계속압력이 떨어지다가 온도와 압력모두 안정된다. 이 구간이 상평형 구간으로 H-Lw-V 가 함께 공존하는 구간이다. 이 구간에서 충분한 시간을 주어서 하이드레이트가 평형을 이룰 때까지 유지시킨다.

(d)는 평형이 이루어져 더 이상의 압력변화가 발생하지 않을 때, 액체질소에 반응셀을 넣어서 온도를 급격하게 낮추게 된다. 이렇게 되면 상은 H-Lw-V에서 H-I-V가 공존하는 영역에 들어가게 된다. 이때 너무 온도를 많이 낮추게 되면 기상의 이산화탄소가 액화나 고화되기 때문에 압력이 급격히 떨어지지 않은 영역까지 온도를 낮추었다. 이때의 하이드레이트의 조성은 평형을 이루고 있을 때의 조성과 일치 할 것으로 추정하였다. 이것은 온도가 급격히 떨어지면서 하이드레이트를 생성시키지 않고 물이 아이스로 전환된다고 가정하였기 때문이다. 압력의 변화도 하이드레이트를 생성시켜서 떨어지는 것이 아니라 온도가 떨어지면 압력이 낮아진 것으로 추정될 수 있다.

(e)에서 이렇게 온도를 낮추고 난후 기상의 가스를 테들러백을 이용하여 채취하여 GC를 이용하여 분석하였다.

반응셀 내부의 온도는 가스가 빠져나가면서 더 낮아지게 된다.

(f)에서 상압의 반응셀의 하이드레이트는 안정하지 않기 때문에 해리되며, 해리된 가스를 포집하여 GC를 이용하여 분석한다.

실험은 순수물의 경우 274K와 278K에서 실시하였으며, THF (5.56 mol%)첨가 실험은 290K와 283K에서 실시하였다. 순수물의 274K이상에서만 실험을 한 것은 고상에 아이스를 빼고 하이드레이트만이 평형상태에 있게 하기 위해서이다.

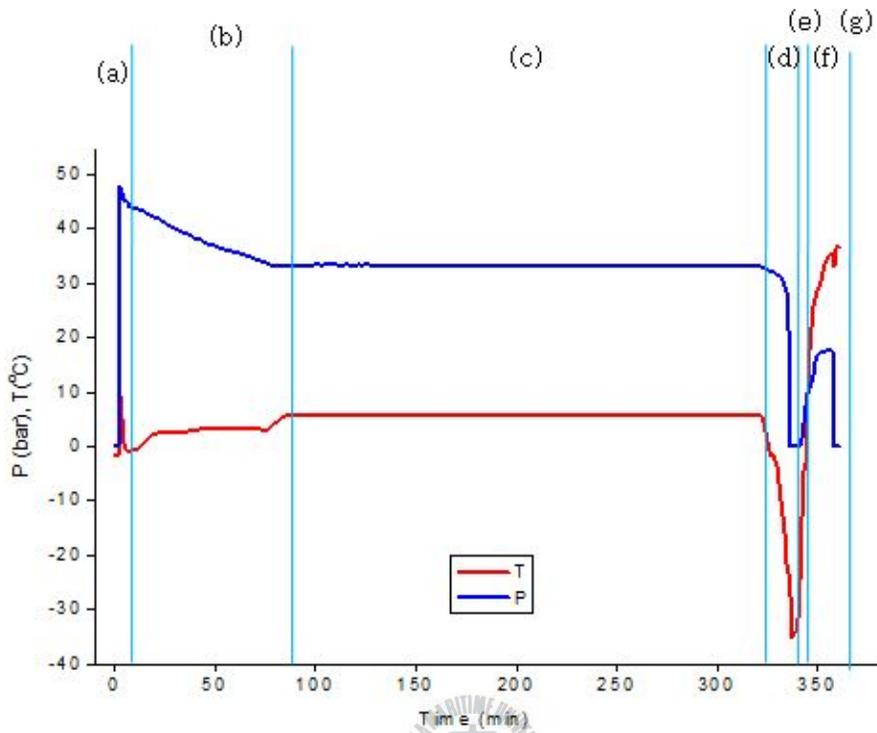


Figure 2-11. Experiments in the process of pressure - temperature change.

Figure 2-11은 (a)에서 (g)까지 실험이 진행되면서 반응셀 내부의 온도와 압력의 변화를 나타낸 것이다.

2.2.3 Raman spectroscopy 실험방법

하이드레이트는 얼음과 마찬가지로 상온에서 쉽게 해리되므로 샘플을 제작하기 위해서는 저온이나 고압의 분위기가 필요하다. 본 연구에서는 액체질소를 이용하여 저온에서 샘플을 제작하였다.

반응기 내에 하이드레이트를 생성시키고 충분히 안정화시킨 다음 액체질소 분위기에서 반응기 내부의 온도를 충분히 낮춘 다음 가스를 배기하고 시료를 채취하여 파우더로 만든다. 샘플제작에 사용한 가스의 조성은 메탄 6 이고 이산화탄소가 4 인 조성으로 샘플을 제작하였다.

하이드레이트 샘플의 Raman 측정 시에도 역시 저온이나 고압의 분위기가 필요하다. 본 연구에서는 Figure 2-12에 샘플측정용 용기를 자체 제작하여 Raman 측정에 사용하였다. 용기는 보온용 재료를 이용하여 제작되었으며 내부에는 액체질소로 채워지고 액체질소 바로 위에 슬라이드 글라스를 장착하고 하이드레이트 파우더 시료를 올려 측정한다. Raman의 캘리브레이션은 실리콘 웨이퍼를 이용하여 실시하였다.



Figure 2-12. Raman sample vessel

2.2.4 X-Ray Diffraction 실험방법

XRD 분석도 Raman 과 같이 저온에서 실험이 이루어져야 한다. 이러한 이유에서 샘플 홀더를 액체질소를 이용하여 85K 까지 냉각하여 실험을 실시하였다. XRD의 calibrated wavelength는 1.54900 이었고 step은 0.02도 fixed time은 1초로 하여 하이드레이트를 관찰하였다. 렌즈는 총 7개중 7을 제외한 6개를 사용하여 분석하였다. 이후 6개의 데이터는 Figure 2-13에 8C2 B/L의 컨트롤 패널을 이용하여 6개의 데이터를 1개의 데이터로 만들었다.

샘플은 순수 물에 이산화탄소 4와 메탄 6을 혼합한 가스로 만든 하이드레이트와 동일한 조성의 가스로 THF(5.56mol%)를 첨가하여 만든 하이드레이트 2 가지를 준비하였다.

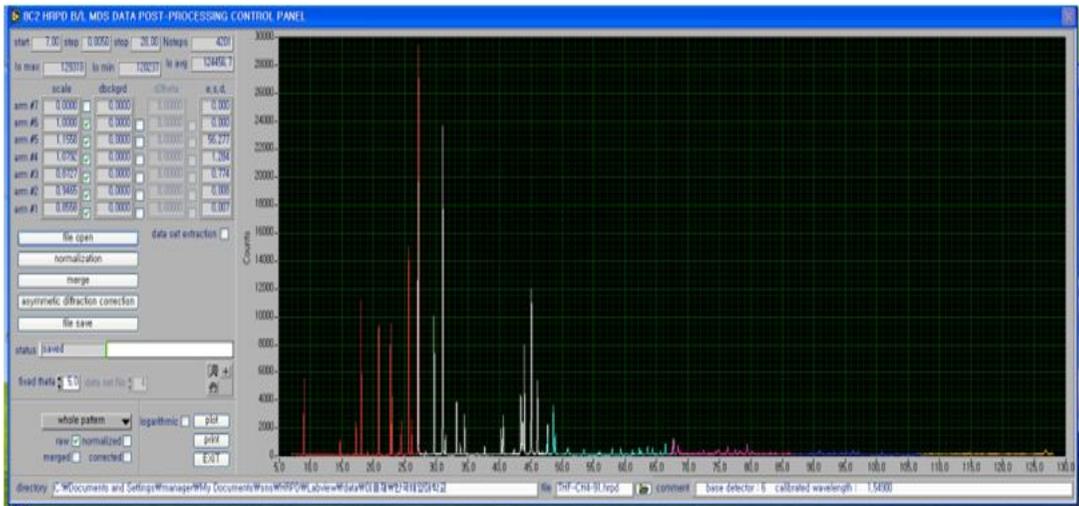


Figure 2-13. The picture of 8C2 HRPD B/L MDS DATA POST PROCESSING CONTROL PANEL.

제 3장. 실험결과

3.1 상평형 해석

3.1.1 이산화탄소-메탄의 압력에 따른 포집조성 실험결과

Table 3-1. Three phase H-I-V equilibria of the + CO₂ + CH₄ system at isothermal. (268.15K)

Pressure (MPa)	Order	Formation pressure (MPa)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
3	1st	0.57	29.75	70.25
	2nd	0.34	16.03	83.97
4	1st	21.4	55.74	44.26
	2nd	2.44	56.45	43.55
	3rd	2.56	56.09	43.91
	4th	2.12	55.69	44.31
5	1st	2.36	51.38	48.62
	2nd	2.48	54.62	45.38
	3rd	2.66	53.53	46.47
	4th	2.51	51.91	48.09

Table 3-1에 나타난 결과를 살펴보면 4MPa 와 5MPa에서 거의 비슷한 조성을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다 약 51%에서 최대 56% 까지 메탄 조성을 나타내었다. 이 실험의 초기 가스의 조성비가 6:4 이었기 때문에 이산화탄소가 메탄보다 순수 물에서 더 많이 포집된다는 것으로 확인되었다.

3MPa 에서는 하이드레이트 생성 자체가 정상적으로 이루어 지지 못한 것으로 압력의 변화를 통하여 추정 할 수 있다. 이러한 이유에서 조성이 불안정한 데이터 값들을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

Table 3-2. Three phase H-I-V equilibria of the THF(5.56mol%) + CO₂ + CH₄ system at isothermal. (268.15K)

압력 (MPa)	실 험	압력 변화 (MPa)	CH ₄ 조성(%)	CO ₂ 조성(%)
3	1차	1.37	62.11	37.89
	2차	1.34	61.31	38.69
4	1차	2.14	61.45	38.55
	2차	2.44	60.17	39.83
	3차	2.20	63.47	36.53
	4차	2.06	62.07	37.93

Table 3-2는 순수한물이 아닌 THF를 첨가하여 구조 II가 형성되면서 큰 동공에는 THF가 들어가고 작은 동공에는 메탄과 이산화탄소가 들어가게 될 것이다.

특징적인 현상으로 순수물의 데이터 값과는 달리 THF를 첨가하고 초기조성 (6:4)에서 보다 메탄의 조성이 높게 나타났다.

Figure 3-1은 순수 물에서 메탄과 이산화탄소 그리고 THF를 첨가한 메탄과 이산화탄소의 상평형 곡선이다. 특징적으로 순수 물에서는 이산화탄소가 메탄보다 안전역이 높은 저압에 존재 하였다면, THF를 넣게 되면서 그 곡선이 역전되어 메탄이 이산화탄소보다 안정적인 영역에 존재하는 것을 알 수 있다.

앞에 실험에서 표 5, 6에서 나타난 결과는 이러한 두 가스가 가지는 상평형 곡선의 하이드레이트 영역의 온도와 압력 차이로 나타나는 것으로 추정된다.

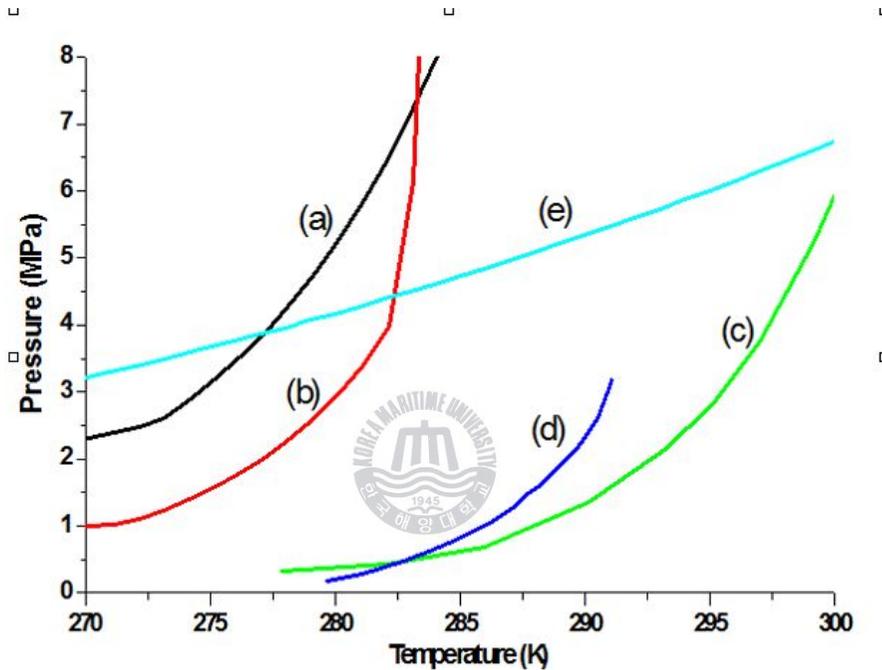


Figure 3-1. Phase equilibria of (a) water + CH₄, (b) water + CO₂, (c) water + THF (5.56mol%) + CH₄, (d) water + THF (5.56mol%) + CO₂, and (e) CO₂ dew point.

3.2 이산화탄소-메탄의 H-Lw-V에서 상평형 측정 및 하이드레이트 동공내의 가스조성 실험결과

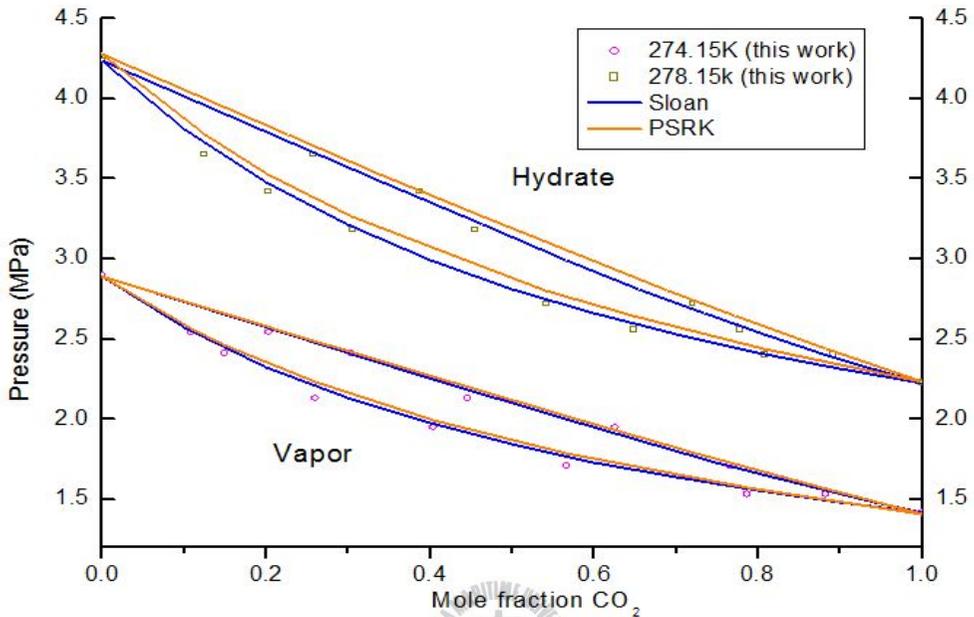


Figure 3-2. Pressure and composition diagram for mixed CO₂+CH₄ hydrate system. (274K, 278K)

Figure 3-2는 274K 와 278K 에서의 기상의 조성과 하이드레이트의 동공 내에 포집된 가스의 조성을 타나낸 것이다. 비교 데이터로 사용된 프로그램 중 Sloan은 The Colorado School of mines hydrate prediction program (E.D Sloan)[5]으로 이 프로그램은 van der Waals방정식을 이용하여 열역학적 개념으로 하이드레이트 내의 가스 조성 과 동공에 크기에 따라 포집된 비율을 분석해 낼 수 있다. 그리고 PSRK 프로그램 [15]은 Soave-Redlich-Kwong 방정식을 기본으로 하여 하이드레이트에 맞게 변형한 방정식인 PSRK를 이용하여 하이드레이트의 기상의 조성으로 일정온도에서의 압력을 계산하고 하이드레이트 내의 포집된 가스의 조성을 알 수 있는 프로그램이다.

Table 3-3. Three phase H-Lw-V equilibria of the pure water + CO₂ +CH₄ system at isothermal. (274.15K, 278.15)

T (K)	P (Mpa)	Vapor phase composition	Hydrate phase composition
274.15	1.53	0.787	0.882
	1.71	0.566	0.765
	1.95	0.404	0.626
	2.13	0.260	0.446
	2.41	0.149	0.304
	2.54	0.109	0.203
278.15	2.40	0.808	0.891
	2.56	0.648	0.778
	2.72	0.541	0.720
	3.18	0.305	0.455
	3.42	0.202	0.388
	3.65	0.125	0.257

Table 3-3에 나타난 것 같이 온도에서 H-Lw-V 평형 상태는 초기 가스의 메탄의 조성이 증가면 점점 높은 압력에서 평형을 이루고 있다. 그리고 이산화탄소의 조성은 기상보다 하이드레이트 내에 포집된 가스가 높게 분석되었다.

Figure 3-3에서 THF(5.56 mol%)첨가 실험은 283K와 290K에서 실시되었다. 순수한 물보다는 하이드레이트 내의 동공에 포집 된 가스의 조성과 기상의 조성이 비슷하게 나타났다.

THF를 5.56 mol% 첨가하였기 때문에 구조 II만이 생성되었을 것으로 추정되며, 하이드레이트 생성 시에 영향을 주는 인자가 이산화탄소-메탄 이 두 가스가 아니라 THF 이어서 다음과 같은 결과가 나타난 것으로 추정된다.

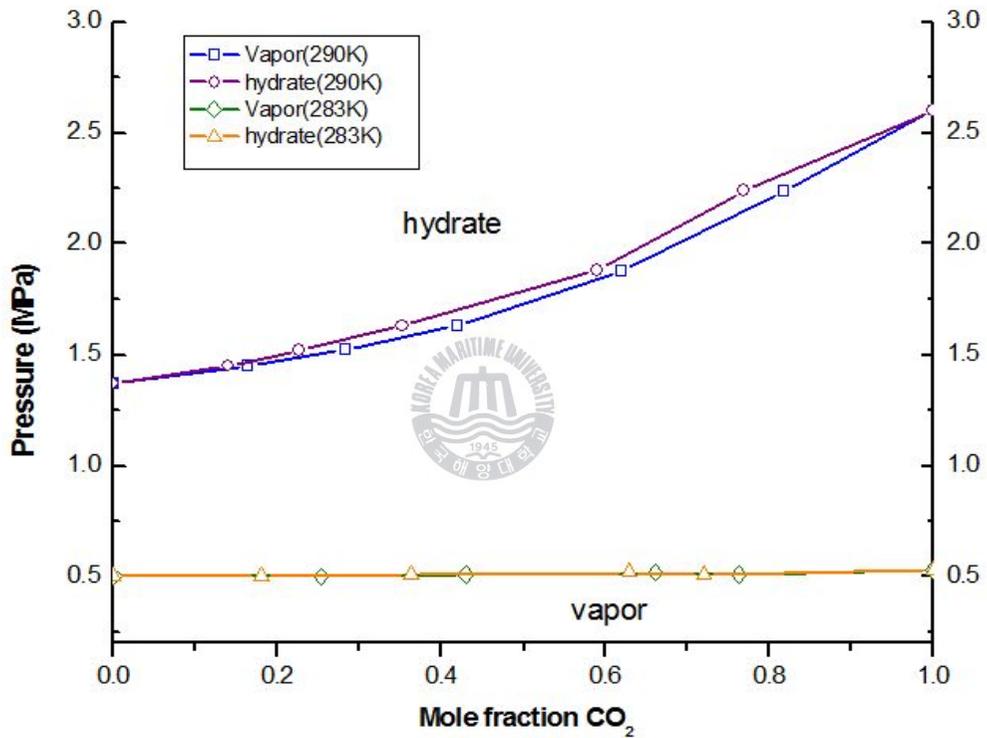


Figure 3-3. Pressure and composition diagram for mixed THF(5.56mol%)+ CO₂+ CH₄ hydrate system. (283K, 290K)

Table 3-4. Three phase H-Lw-V equilibria of the THF(5.56mol%) + CO₂ + CH₄ system at isothermal. (283.15K, 290.15K)

T (K)	P (MPa)	Vapor phase composition	Hydrate phase composition
283.15	1.45	0.164	0.139
	1.52	0.283	0.227
	1.63	0.419	0.352
	1.88	0.620	0.590
	2.24	0.818	0.769
290.15	0.5	0.253	0.181
	0.51	0.429	0.363
	0.52	0.661	0.629
	0.51	0.763	0.720

Table 3-4는 THF(5.56mol%)를 첨가한 이성분계의 등온에서의 상평형을 나타내고 있다. 특징적으로 290.15K 에서는 압력의 변화가 가스의 조성이 변하여도 크게 변하지 않고 있는데, 이것은 단일 성분 이산화탄소나, 메탄 모두 THF(5.56mol%)를 첨가한 상태 290.15K에서 상평형 압력이 약 0.5MPa로 비슷하여 다음과 같이 나타난 것으로 추정된다. 290.15K에서 기상과 하이드레이트 조성이 거의 같을 것으로 예상 했지만 실제 실험에서는 다른 조성이 나타났다.

3.2 분광학적 해석

3.2.1 Raman spectroscopy 실험결과

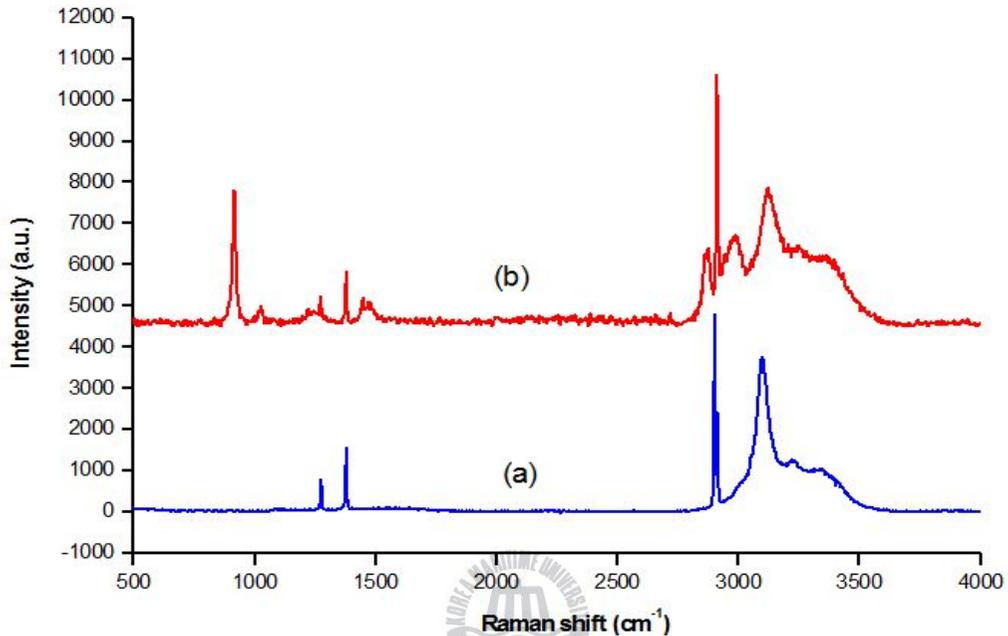


Figure 3-4. Raman spectra of (a) pure water + CO_2 + CH_4 hydrate and (b) THF (5.56 mol%) + CO_2 + CH_4 hydrate.

Figure 3-4는 순수물과 THF를 5.56 mol%를 첨가하고 메탄과 이산화탄소를 이용하여 하이드레이트를 샘플을 제작한 것이다. 순수물은 THF를 첨가 한 것 보다 단순한 형태로 바이브레이션이 발생한 것을 확인 할 수 있다. 두 데이터 모두 3000cm^{-1} 부터 3500cm^{-1} 까지 넓은 형태의 물 피크를 확인 할 수 있었다.

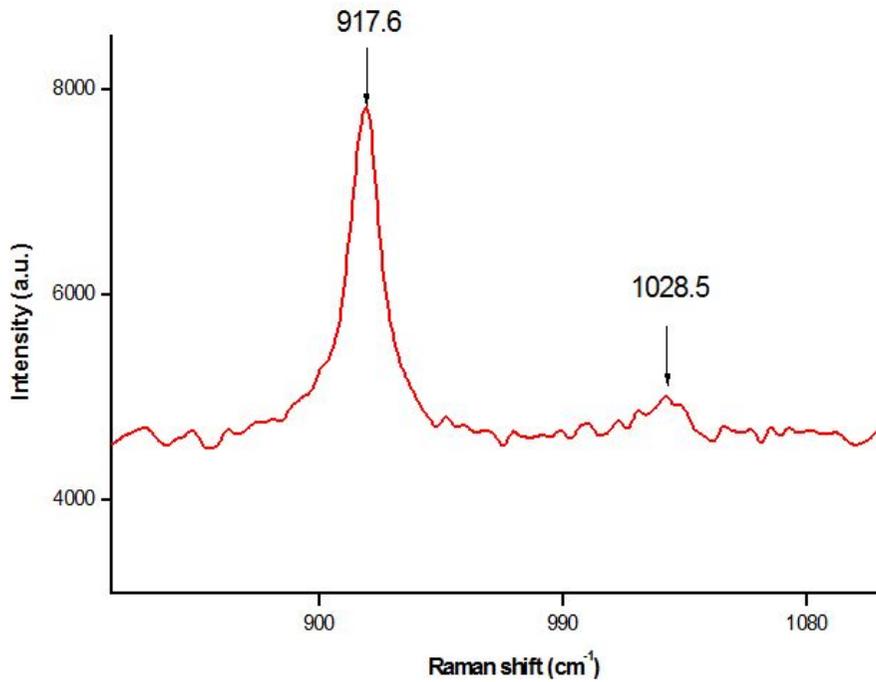


Figure 3-5. Raman spectra of C-C-C-C and C-O-C vibrations on THF.

Figure 3-5는 THF의 Raman shift를 나타내고 있다. 물과 THF를 혼합한 300K에서의 C-C-C-C 피크는 916 cm^{-1} 에 나타나고, C-O-C 피크는 1031 cm^{-1} 에 나타난다.[16,17] 하이드레이트의 THF의 C-C-C-C 피크는 922 cm^{-1} 에서 나타나고 C-O-C 피크는 1034 cm^{-1} 에서 나타난다. [18,19]

문헌과 비교했을 때 두 피크 모두 5 cm^{-1} 정도 긴 파장에서 피크가 나타난 것으로 확인 되었다.

Figure 3-6은 순수물 I 구조, THF II 구조에서 이산화탄소의 Raman shift를 보여주고 있다. V_1 의 피크가 I 구조와 II 구조 약간 차이가 나타났다. Table 3-5는 다른 문헌에서의 이산화탄소가 용해되었을 때와 하이드레이트에 포접되었을 때를 비교하여 분석한 것을 나타낸 것이다.

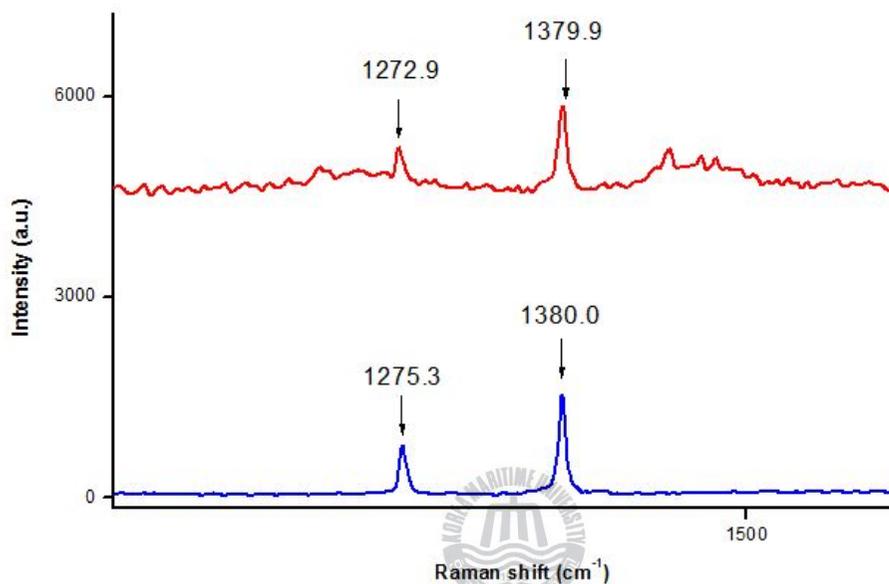


Figure 3-6. Raman spectra of CO_2 vibrations.
Bottom: Pure water, Top: THF

Table 3-5. Raman shift of CO_2 . (a [20], b [21])

conditions	a		b	
	V_1 (cm^{-1})	V_2 (cm^{-1})	V_1 (cm^{-1})	V_2 (cm^{-1})
CO_2 in solution without hydrate.	1274	1383	1284	1388
CO_2 in solution with hydrate	1275	1381	-	-
CO_2 in the hydrate	1277	1380	1276	1282

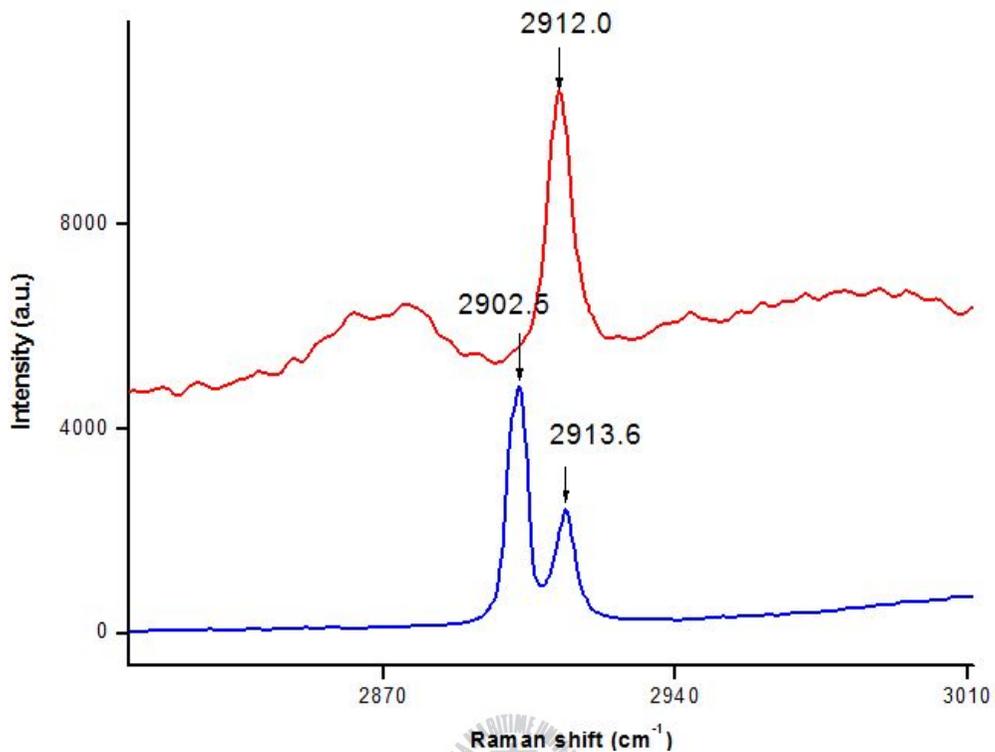


Figure 3-7. Raman spectra of CH₄ vibrations.
Bottom: Pure water, Top: THF (5.56mol%)

Figure 3-7은 순수물에서의 메탄과 THF (5.56mole%)를 첨가 하였을 때의 메탄의 Raman shift를 나타내고 있다. 구조 I에서의 메탄의 피크는 물에 용해된 피크는 2911.3 cm⁻¹ 에 나타났고 하이드레이트에서 큰 동공은 2905 cm⁻¹, 작은 동공에는 2915 cm⁻¹ 에 나타난다.

THF를 첨가한 구조 II에서의 메탄 피크는 작은 동공에 2913.7 cm⁻¹에서 나타난다. [22] 전체적으로 피크가 문헌의 값들보다 장파장에서 피크가 나타났다.

3.2.2 X-Ray Diffraction 실험결과

Figure 3-8은 순수한 물에 이산화탄소-메탄을 혼합하여 274.15K에서 반응하여 생성된 하이드레이트의 구조를 관찰한 것이다. 2θ 25도 부근에서 3개의 아이스 피크가 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 참고문헌 [23]과 비교하여 피크의 패턴이 구조 I임을 확인 하였다.

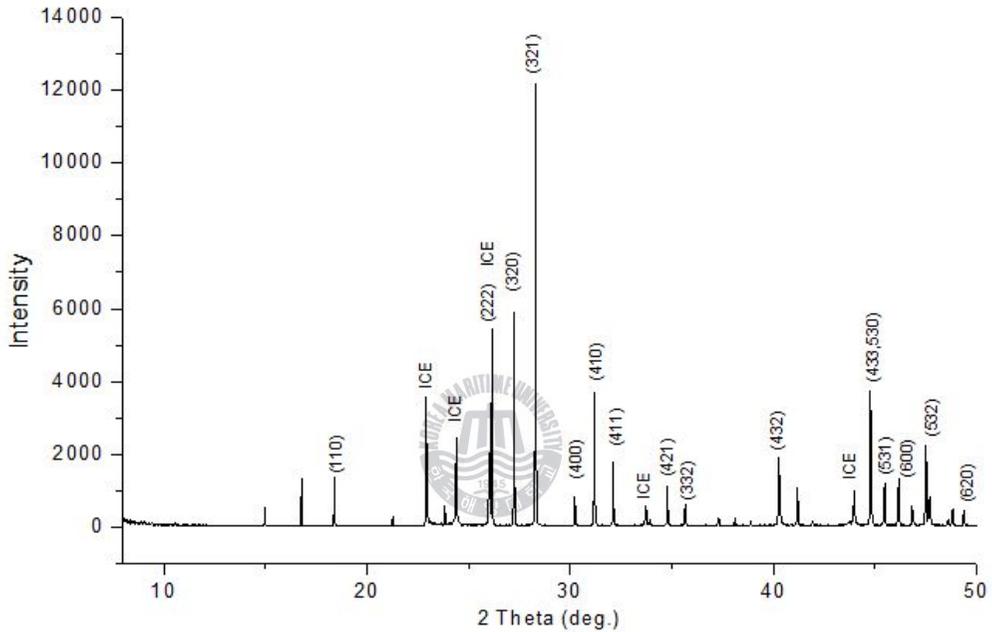


Figure 3-8. X-ray powder diffraction of pure water + CO_2 + CH_4 hydrate.

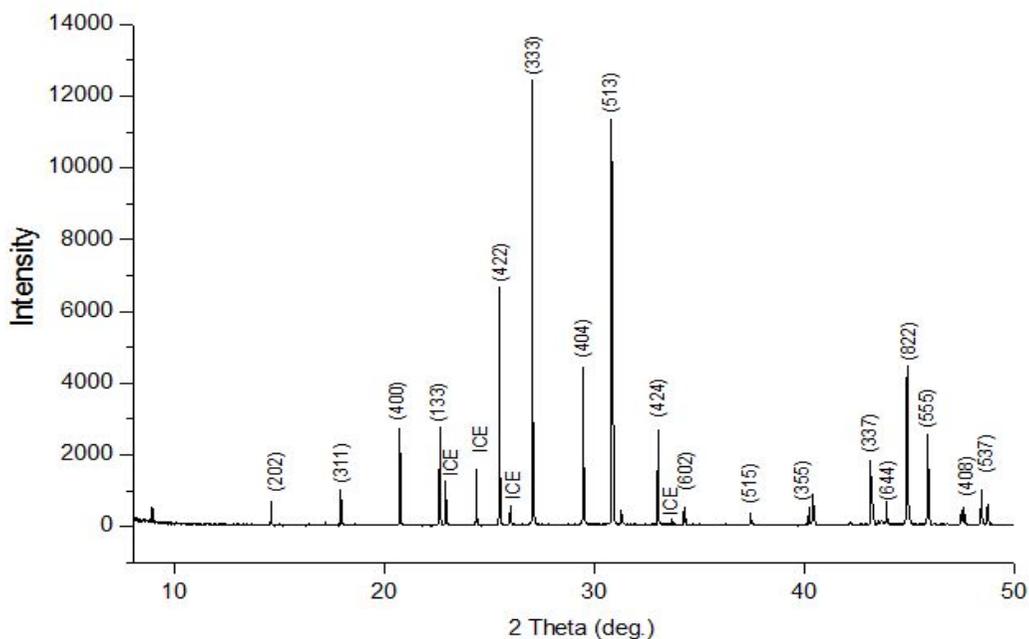


Figure 3-9. X-ray powder diffraction of THF(5.56mol%) + CO₂ + CH₄ hydrate.
(low pressure condition: 0.8MPa)

Figure 3-9는 물에 THF를 5.56mol%를 넣고 냉동고에서 냉각시켜 세미 하이드레이트를 생성한 다음 반응셀에서 이산화탄소-메탄가스를 넣어 반응시켰다. 반응조건은 268.15K 온도에서 0.8MPa의 압력으로 약 48시간 동안 반응하여 샘플을 제작하였다.

25도 부근에서 순수물과 같이 3개의 아이스 피크를 관찰 할 수 있었으며, 참고문헌 [24]와 비교 하여 보았을 때 약간의 피크 위치 차이는 존재하지만 XRD 패턴으로 보아 II구조라는 것을 확인 할 수 있었다.

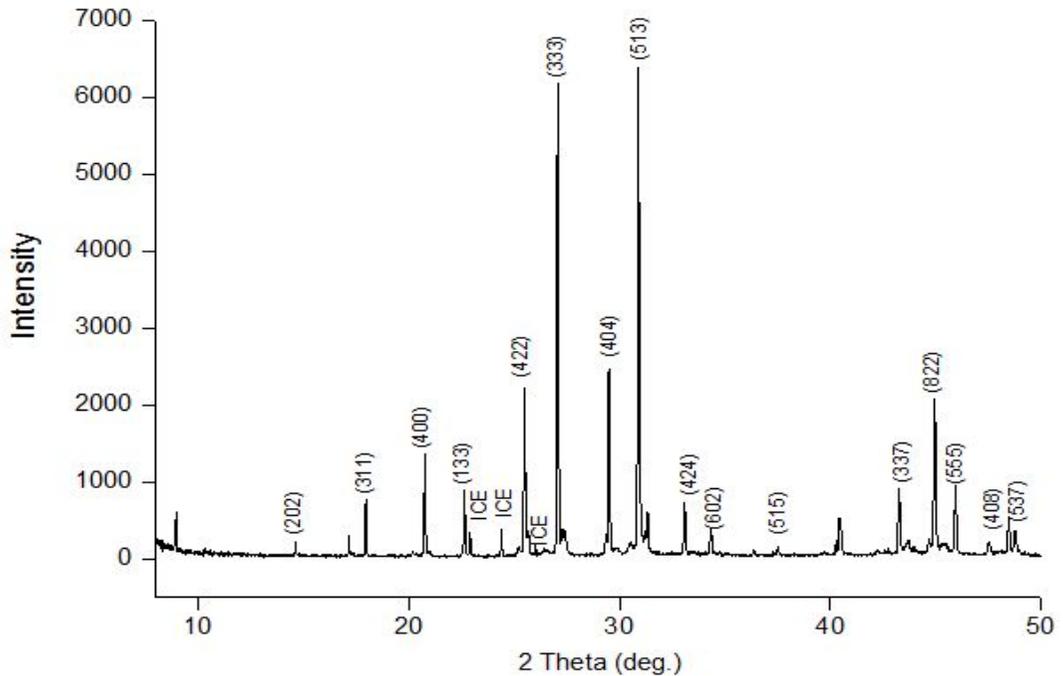


Figure 3-10. X-ray powder diffraction of THF(5.56mol%) + CO₂ + CH₄ hydrate.
(high pressure condition: 4MPa)

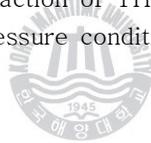


Figure 3-10은 그림 29의 샘플과는 다르게 순수물에 THF(5.56mol%)를 첨가한 후 고압 반응셀에서 4MPa 압력으로 이산화탄소-메탄 혼합가스를 넣어 283.15K의 온도에서 반응하여 만든 샘플을 관찰한 것이다. 전체적으로 피크의 인텐시티가 그림 28이나 29에 비하여 작고 두꺼운 형태의 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 대부분 구조 II의 피크를 나타내고 있지만 구조 II 이외의 작은 피크들이 관찰 되는 것을 확인하였다.

제 3 장. 결 론

본 연구에서는 LFG의 경제적인 저장과 수송을 위한 GTS 기술에 관한 기초실험을 실시하였다. 고압상평형 Mechanical system를 이용하여 메탄과 이산화탄소의 이성분계 가스의 해리점과 하이드레이트 생성시 압력에 따른 하이드레이트 내의 포접된 가스의 조성을 분석 하였다. 또한 일정한 온도에서 기상의 조성을 변화시켜서 하이드레이트 내에 포접된 가스의 조성을 분석하였다.

이 실험은 순수한 물과 THF(5.56mol%) 첨가한 두 가지 경우에 대하여 실험을 실시하였다. 순수한 물의 경우에는 기상 조성과의 비교 하였을 때, 하이드레이트 내에 포접된 가스의 조성은 이산화탄소가 높다는 것을 확인 하였다.

반면에 THF를 첨가한 경우에는 메탄이 증가한다는 것을 확인 하였다. 그리고 조성의 변화가 THF를 첨가한 것이 순수한 물보다 작다는 것을 알 수 있었다.

이러한 분석 결과들로 이산화탄소-메탄의 이성분계 가스에서의 안정영역을 찾아 낼 수 있었으며 GTS공정시 생성되는 하이드레이트 내의 포접된 가스의 조성을 추정 할 수 있었다. 또 THF등의 유기첨가제를 사용할 경우 조성의 변화가 발생하고 보다 경제적으로 하이드레이트를 생산하고 저장할 수 있을 것이다.

이성분계 가스의 Raman분석을 실시하여, THF와 이산화탄소 그리고 메탄의 Raman shift를 면밀히 관찰하고 분석하였다. 메탄과 이산화탄소가 혼합된 이성분계 가스는 각각의 이산화탄소 하이드레이트와 메탄 하이드레이트의 Raman shift와 약 간의 차이가 있음을 알 수 있었다. THF를 첨가한 경우도 피크들의 변화를 관찰 할 수 있었다.

XRD분석을 이용하여 순수물에 이산화탄소-메탄 하이드레이트의 구조와 THF(5.56mol%)를 첨가한 하이드레이트를 저압과 고압에서 생성시켜 구조변화를 관찰 하였다.

구조가 다르기 때문에 동공에 포접되는 물과 가스의 비율이 다르게 될 것이며, 동공을 100% 채운다고 가정한다면 순수한 물에 경우에 물 46분자에 가스 8개가 포접되지만 THF를 첨가하면 구조 II가 생성되면서 물 136분자에 8개의 THF 분자가 들어가고 16개의 가스분자가 들어 갈수 있는 동공이 발생하게 된다.

가스 분자수/ 물 분자수가 구조 I 의 경우는 0.1739 이고 구조 II의 경우에는 0.1176 으로 구조 I의 경우가 포접 비율은 더 효율적으로 보인다.

반면 구조 II의 경우에는 하이드레이트 안정영역이 구조 I에 비하여 보다 저압 고온에서 안정하기 때문에 생성 및 저장에 유리하다는 장점을 가지고 있다.

여기서 얻어진 결과는 LFG의 고체화기술의 상업적 응용에 중요한 기초데이터로 활용될 수 있을 것이다.



Reference

- [1] 김종남, “매립지 가스의 활용”, 한국에너지기술연구원 ETIS 분석지, **22**, 17-32. (2003)
- [2] 김두영, “*Actual Proof Verification of Landfill Gas for 10 Thousand m³/year*”, 지식경제부. (2000)
- [3] “*Guidance Document for Landfill Gas Management*”, Environment Canada, (1996)
- [4] Christensen. T. H, “*Landfilling of Waste: Biogas*”, E&FN SPON. (1996)
- [5] Sloan. E. D, “*Clathrate hydrates of natural gases*”, Marcel Dekker, inc. New York. (1998)
- [6] Jeffrey. G. A, Atwood. J. L, Davies. J. E. D, and MacNichol. D. D, “*Hydrate Inclusion Compounds*”, Acad. Press, 135. (1984)
- [7] McMullen. R. K, and Jeffery. G. A, “*Polyhedral clathrate hydrate XVI :The structure of ethylene oxide hydrate*”, J. Chem. Phys., **43**, 2725-2732. (1965)
- [8] Mark. T. C. F, and McMullen. R. K, “*Polygedral clathrate hydrate X : Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sultheid*”, J. Chem. Phys., **43**, 2725-2732. (1965)
- [9] Ripmeester. J. A, Tse. J. S, Ratcliffe. C. I, and Powell. B. M, “*A new clathrate hydrate structure*”, Nature, **325**, 135-136. (1987)
- [10] Gudmundsson. J. S, “*Hydrate Non-Pipeline Technology for Transport of Natural Gas*”, The 22nd World Gas Conference. (2003)
- [11] Kanda. H, “*Economic study of natural gas transpotation with Natural Gas Hydrate Pellets*”. The 23rd World Gas Conference. (2006)

- [12] Mao. W. L, Mao. H. K, Goncharov. A. F, Struzhkin. V. V, Guo. Q, Hu. J, Shu. J, Hemley. R. J, Somayazulu. M, and Zhao. Y, “*Hydrogen clusters in clathrate hydrate*”, Science, **297**, 2247–2249. (2002)
- [13] Florusse. L. J, Peters. C. J, Schoonman. J, Hester. K. C, Koh. C. A, Dec. S. F, Marsh. K. N, and Sloan. E. D, “*Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate*”, Science, **306**, 469–471. (2004)
- [14] 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, “*Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage*”, Nature, **437**, 743. (2005)
- [15] Yoon. J. H, Yamamoto. Y, Komai. T, and Kawamura. T, “*PSRK Method for Gas Hydrate Equilibria : I. Simple and Mixed Hydrates*”, AIChE Journal, **50**–1, 202–214. (2004)
- [16] Takasu. Y, Iwai. K, and Nishio. I, “*Low Frequency Raman Profile of Type II Clathrate Hydrate of THF and Its Application for Phase Identification*” JPSJ, **72**, 1287. (2003)
- [17] Carstensen. A, Creek. J. L, and Koh. C. A, “*Investigating the performance of clathrate hydrate inhibitors using in situ Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry*”, Am. Miner. **89**, 1215–1220. (2004)
- [18] Subramain. S, Sloan. E. D, “*Trends in Vibrational Frequencies of Guests Trapped in Clathrate Hydrate Cages*”, J. Phys. Chem. B **106**, 4348. (2002)
- [19] Prasad. P. S. R, Shiva Prasad. K, and Thakur. N. K, “*Laser Raman spectroscopy of THF clathrate hydrate in the temperature range 90–300K*”, Spectrochimica Acta Part A, **68**, 1096–1100. (2007)
- [20] Uchida. T, Takagi. A, Mae. S and Kawabata. J, “*Dissolution mechanisms of CO₂ molecules in water containing CO₂ hydrate, Energy convers*”, **38**, 307–312. (1997)

- [21] Takeshi. S, Shu. M, Shunsuke. H, and Kazunari. O, “*Phase equilibria for $H_2+CO_2+H_2O$ system containing gas hydrate*”, Fluid Phase Equilibria, **233**, 190-193. (2005)
- [22] Subramanian. S, and Sloan. E. D, “*Molecular measurements of methane hydrate formation*”, Fluid Phase Equilibria, **158-160**, 813-820. (1999)
- [23] Ohmura. R, Takeya. S, Uchida. T, Ikeda. Y, Ebinuma. T, and Narita. H. “*Clathrate hydrate formation in the system methane + 3-methyl-1-butanol+ water: equilibrium data and crystallographic structures of hydrates*”, Fluid Phase Equilibria **221**, 151 - 156. (2004)
- [24] Yoon. J. H, Han. J, Park. J. S, Choi. S. J, Yeon. S. H, and Lee. H, “*Spectroscopic identification, thermodynamic stability and molecular composition of hydrogen and 1,4-dioxane binary clathrate hydrate*”, JPCS, **69**, 1432-1435. (2008)

