

이온성 액체를 이용한 메탄 하이드레이트 생성 촉진효과 연구

신주영*** · 김기섭*** · 강성필**† · 문성용*

*한양대학교 화학공학과
133-791 서울특별시 성동구 왕십리로 222
**한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
***한국교통대학교 화공생물공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
(2013년 4월 2일 접수, 2013년 5월 20일 채택)

Study on the Promotion Effect of Ionic Liquid on CH₄ Hydrate Formation

Ju-Young Shin***, Kisub Kim***, Seong-Pil Kang**† and Sungyong Mun*

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
**Greenhouse Gas Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
***Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju 380-702, Korea
(Received 2 April 2013; accepted 20 May 2013)

요 약

본 연구에서는 가스 하이드레이트 생성 시 첨가된 이온성 액체가 미치는 생성속도의 향상효과를 조사하였다. 이온성 액체로는 Hydroxyethyl-methyl-morpholinium chloride (HEMM-Cl)을 사용하였다. 메탄 하이드레이트의 상평형 곡선을 구하고 생성유도시간과 메탄가스의 소모량을 측정하였다. 20~20,000 ppm의 HEMM-Cl을 준비하여 하이드레이트가 생성될 수 있는 70 bar, 274.15 K 조건에서 실험을 수행하였다. 하이드레이트 생성 속도에 대한 비교를 위해 순수한 물과 대표적인 촉진제인 sodium dodecyl sulfate를 같은 조건에서 실험하였다. 실험 결과, 이온성 액체인 HEMM-Cl은 상평형 곡선을 더 높은 압력과 낮은 온도 쪽으로 이동시켰다. 이온성 액체의 첨가 시에는 메탄 하이드레이트의 생성유도시간이 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 메탄가스의 소모량은 모든 농도에서 향상되었고 1,000 ppm에서 가장 많은 양의 가스를 흡수하는 것으로 나타났다. 이온성 액체는 가스 하이드레이트 생성 촉진을 유도하는 것으로 나타났으며 가스저장, 수송 등의 응용기술 개발에 적용이 기대된다.

Abstract – In this study, we investigated the kinetics of gas hydrate formation in the presence of ionic liquid (IL). Hydroxyethyl-methyl-morpholinium chloride (HEMM-Cl) was chosen as a material for the promotion effect test. Phase equilibrium curve for CH₄ hydrate with aqueous IL solution was obtained and its induction time and consumed amount of CH₄ gas were also measured. Aqueous solutions containing 20~20,000 ppm of HEMM-Cl was prepared and studied at 70 bar and 274.15 K. To compare the measured results to those of the conventional promoter, sodium dodecyl sulfate was also tested at the same condition. Result showed that the hydrate equilibrium curve was shifted toward higher pressure and lower temperature region. In addition, the induction time on CH₄ hydrate formation in the presence of IL was not shown. The amount of consumed CH₄ was increased with the whole range of tested concentration of IL and the highest consumption of CH₄ happened at 1,000 ppm of HEMM-Cl. HEMM-Cl induced and enhanced the CH₄ hydrate formation with a small amount of addition. Obtained result is expected to be applied for the development of technologies such as gas storage and transport using gas hydrates.

Key words: Gas Hydrate, Promoter, Ionic Liquid, Methane

1. 서 론

가스 하이드레이트는 고압과 저온에서 물 분자의 수소결합으로 인해 형성된 3차원의 격자구조에 메탄, 에탄 같이 크기가 작은 가스분

자들이 포집된 결정체이다. 가스 하이드레이트는 가스의 종류, 분자 직경에 따라 크기가 다른 세 가지의 구조(-s), 구조(-s), 구조-H(sH)를 형성한다 [1]. 형성이 가능한 온도, 압력 조건이 깨지면 자발적인 결합과괴로 인해 원래의 물, 가스 상태로 귀환되는 특징이 있다. 가스 하이드레이트는 환경 및 에너지 분야에서 다양하게 연구되고 있다 [2-3]. 가스 하이드레이트가 대기압 및 물의 어는점 이하 특정 온도

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: spkang@kier.re.kr

구간에서 하이드레이트의 구조를 유지하는 자기보존 효과(Self-preservation effect)라는 것이 발견된 이후, 과학자들은 가스 하이드레이트를 이용한 가스의 저장과 수송에 응용하려는 연구를 시작하였다. Gudmundsson 등의 연구에 따르면 액화천연가스는 -162°C 의 낮은 온도가 요구되기 때문에 온도를 낮추기 위해 높은 비용이 발생하지만 반면에 천연가스 하이드레이트를 이용한 천연가스의 저장은 -15°C 정도의 비교적 높은 온도로 가스저장이 가능하며 천연가스의 저장보다 25%의 비용절감이 가능한 것으로 보고되었다[5-6].

가스 하이드레이트 생성 반응의 낮은 전환율과 생성속도는 하이드레이트를 여러 상업적 공정으로 응용하는데 있어 해결해야 할 난제로 지목된다. 가스 하이드레이트의 생성 효율을 높이기 위해서 여러 가지 시도가 있었는데, 하이드레이트 생성 시 물을 교반 해주거나 가스 상에 물을 분사시켜 물과 가스의 접촉 면적을 높여 빠른 생성을 유도하는 방법이 있다[7-9]. 또한, 계면활성제와 같은 촉진제(promoter)를 첨가하여 가스 하이드레이트의 생성 효율을 높이는 연구도 진행되었다. 촉진제라고 하면 하이드레이트 상평형 영역을 넓혀주는 열역학적 촉진제와 생성속도를 높여주는 동역학적 촉진제 두 가지가 있지만 본 연구에서는 후자인 동역학적 촉진제로 의미를 한정하도록 한다. 친수기와 소수기를 갖는 계면활성제는 일반적으로 높은 농도에서는 저해 효과를 내지만 일정 수준(1 wt%) 이하의 적은 농도에서는 촉진효과를 가져오는 것으로 확인되었다[11]. Polyvinylpyrrolidone (PVP)는 0.1%의 첨가로 구조 H(sH)에서 메탄가스 하이드레이트 생성 시 소모되는 가스의 용량을 향상시켜주는 효과도 확인되었다[12]. 음이온 계면활성제인 Sodium dodecyl sulfate (SDS)는 90%의 메탄가스가 포함된 천연가스에 대하여 촉진효과를 나타내는 것으로 확인되었다[13]. Calcium hypochlorite은 메탄가스에 대하여 메탄가스 하이드레이트의 생성유도시간(induction time)을 단축시키며 가스 소모량(gas consumption)을 증가시켜주는 효과가 확인되었다[14]. 음이온 계면활성제 SDS, 비이온 계면활성제인 dodecyl polysaccharide glycoside (DPG)은 92% 메탄가스가 함유된 천연가스에 대하여 하이드레이트 생성량과 가스 소모량을 높여주는 촉진제 역할을 하였지만 음이온 계면활성제인 SDS가 비이온 계면활성제인 DPG보다 더 크게 향상되는 경향을 보였다[15]. 또한 Alkylpolyglucoside (APG), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), potassium oxalate monohydrate (POM)는 천연가스에 대하여 4.5 MPa, 275.4 K에서 하이드레이트 생성량과 가스 소모량을 증가시키고 생성유도 시간을 감소시키는 경향을 나타냈다. 이온을 가진 계면활성제는 비교적 낮은 농도에서만 촉진효과를 가져오는 것으로 확인되었다[16]. 음이온 계면활성제인 SDS, linear alkyl benzene sulfonate (LABS), 양이온 계면활성제인 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), 비이온 계면활성제 ethoxylated nonylphenol (ENP)은 300 ppm, 500 ppm, 1,000 ppm의 농도에서 메탄 하이드레이트의 생성량과 해리점, 가스 소모량에 대해 조사되었다. 특히 LABS는 1,000 ppm에서 생성유도 시간이 크게 줄어들고 하이드레이트 생성량과 가스 소모량이 증가하는 특징을 보였다[17]. 하이드레이트 생성 시 촉진효과를 보이는 계면활성제의 탄소체인 길이에 따른 특징도 조사되었다. 탄소체인의 길이가 짧을수록 하이드레이트의 생성량이 증가하고 생성유도시간이 짧아지는 효과가 나타났다 [18]. 계면활성제와 비슷한 구조를 갖는 이온성 액체(ionic liquid)인 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{C}_4\text{mim-BF}_4$)이 하이드레이트 생성에 미치는 영향에 대해서도 조사되었다. 이온성 액체의 농도가 증가함에 따라 이산화탄소의 가스

소모량이 증가하는 경향을 보였다[19]. 또한 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[\text{Emim}]^+$)에 bromide ($[\text{Br}]^-$), nitrate ($[\text{NO}_3]^-$), tetrafluoroborate ($[\text{BF}_4]^-$)와 같은 다른 음이온을 결합한 이온성 액체의 첨가 시 하이드레이트 생성유도시간이 현저히 감소되어 속도 촉진(kinetics promotion) 효과를 나타내었다[20]. 계면활성제와는 달리 이온성 액체의 하이드레이트 촉진효과는 그 메커니즘이 분명 다른 것으로, 친수기/소수기의 배열에 의한 마이셀(micelle) 형성의 계면활성제와는 달리 이온성 액체에 대한 연구는 아직 부족한 상태이다.

본 연구는 이온성 액체인 hydroxyethyl methyl morpholinium chloride (HEMM-Cl)이 메탄 하이드레이트 생성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이온성 액체의 존재 하에 하이드레이트-물-기체(Hydrate-Liquid-Vapor, HLTV)로 이루어지는 삼상평형 해리곡선(equilibrium curve)을 구하고 생성유도시간과 메탄 하이드레이트의 가스 소모량을 측정하였다. 하이드레이트의 생성을 상대적으로 비교하기 위해 순수한 물, 그리고 대표적인 하이드레이트 생성 촉진제인 SDS를 같은 온도, 압력조건에서 동일한 방법으로 실험하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서 가스 하이드레이트를 형성하는 가스는 메탄가스를 사용하였으며, 99.99%의 순도를 가진 것을 사용하였다. 증류수는 석산약품공업으로부터 구입한 증류수를 사용하였다. 실험에 사용된 이온성 액체는 본 실험실에서 합성한 HEMM-Cl을 사용하였고, 비교 군으로 사용된 SDS는 석산약품공업으로부터 구입하였다. HEMM-Cl과 SDS의 구조식은 Fig. 1과 같다.

2-2. 실험장치 및 방법

이온성 액체를 첨가한 가스 하이드레이트의 상평형과 가스 소모량을 측정하기 위해 Fig. 2와 같은 실험 장치를 사용하였다. 반응기는 고압에서 온도와 압력을 측정할 수 있도록 제작되었고 내용적은 약 500 ml이다. 온도를 일정하게 유지하기 위해 반응기는 저온항온 수조 안에 두었고 외부의 저온항온 순환기(Jeio Tech)를 사용하여 냉각수를 순환시켰다. 압력을 일정하게 유지하기 위해 유량조절이 가능한 질량유량조절기(mass flowmeter)를 설치하였다. 반응기 내부의 온도와 압력 변화와 가스공급 유량을 자동으로 측정하여 저장하도록 PC 프로그램을 사용하였다.

이온성 액체를 첨가한 가스 하이드레이트의 HLTV 삼상평형 해리곡선은 여러 압력에서 하이드레이트를 생성하여 해리온도를 측정하

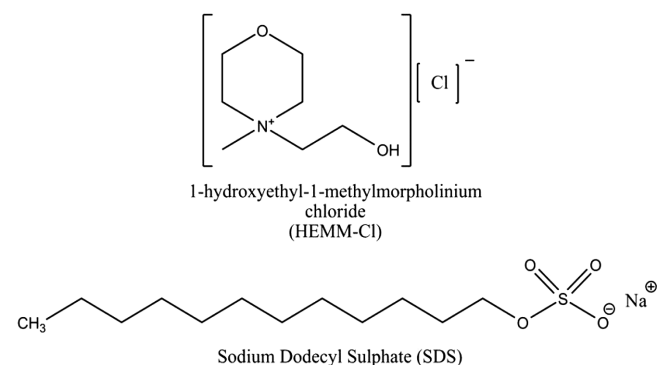


Fig. 1. Chemical structures of HEMM-Cl and SDS.

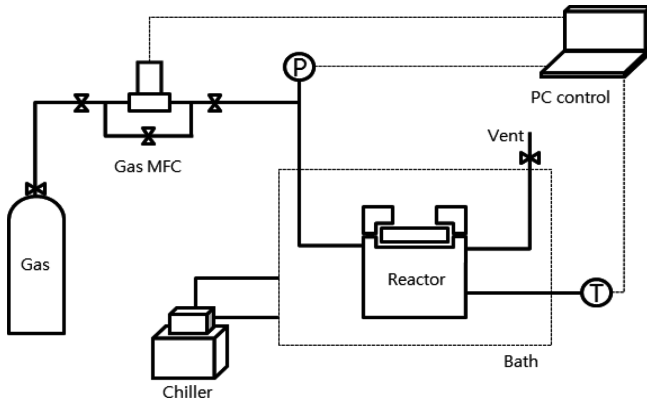


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus.

는 것이다. 측정하기 위해 반응기에 약 90 ml의 10 wt% HEMM-Cl 수용액을 만들어 주입하였다. 원하는 온도까지 조절하고, 반응기 내의 공기제거를 위해 진공펌프를 이용하여 잔여의 가스를 완전히 제거하였다. 메탄가스를 주입하고 2~3회 vent를 시켜 반응기 내에 메탄 이외의 가스를 제거시켜주었다. 원하는 압력까지 가스를 주입하고, 온도를 서서히 내리면서 가스 하이드레이트가 생성되도록 유도하였다. 가스 하이드레이트가 생성되기 시작하면 가스가 반응에 소모되기 때문에 압력이 감소하게 되며, 감소가 멈추면 압력이 일정시간 유지되도록 하였다. 생성된 가스 하이드레이트를 시간당 0.25 K의 속도로 온도를 상승시켜 온도 상승으로 인한 압력 상승이 시작되는 점을 상평형점으로 결정하였다.

가스 하이드레이트가 소모하는 메탄가스의 양을 측정하기 위해 이온성 액체 샘플 및 대조군 SDS를 20~20,000 ppm 농도로 만들어 사용하였다. 샘플 수용액을 반응기에 넣고 저온항온 수조에 넣어 저온항온 수조와 저온항온 순환기를 사용하여 반응기 내의 온도가 274.15 K가 되도록 설정하였다. 실험가스 이외의 가스와 용액 속에 용해되어 있는 가스를 제거하기 위해 진공펌프를 이용하여 진공상태로 만들어 주었다. 메탄가스를 주입하고 2~3회 vent를 시켜 반응기 내에 메탄 이외의 가스를 제거시켜주고, 반응기 내 메탄가스의 압력이 70 bar가 되도록 주입하고 충분한 시간을 방치하여 가스가 용해도만큼 용액에 녹도록 하였다. 압력이 안정화되면 PC 프로그램을 이용하여 온도와 압력을 기록하도록 하고, 교반을 시작하여 가스 하이드레이트가 생성되도록 하였다. 유량 조절기는 70 bar로 설정하고, 가스 하이드레이트의 생성으로 인한 압력 감소가 일어나면 설정된 압력으로 유지될 수 있게 가스공급이 일어나도록 설정하였다. 가스공급이 더 이상 발생하지 않을 때까지 방치하여 실험을 수행한 후, 공급된 가스의 양을 누적하여 가스 소비량을 구하였다. 각 농도별 실험은 3회를 반복하였으며 포집 가스량 및 초기 50분간의 가스 포집속도가 $\pm 15\%$ 이내로 얻어진 것을 확인하였다. 각 실험의 중간 값을 대표로 표기하였다.

3. 결과 및 논의

이온성 액체인 HEMM-Cl이 메탄 하이드레이트 생성의 평형조건에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 10 wt% 수용액을 준비하고 메탄 하이드레이트가 보이는 하이드레이트-물-기체 HLV 삼상평형 해리곡선을 측정하였고 그 결과를 다음의 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 물

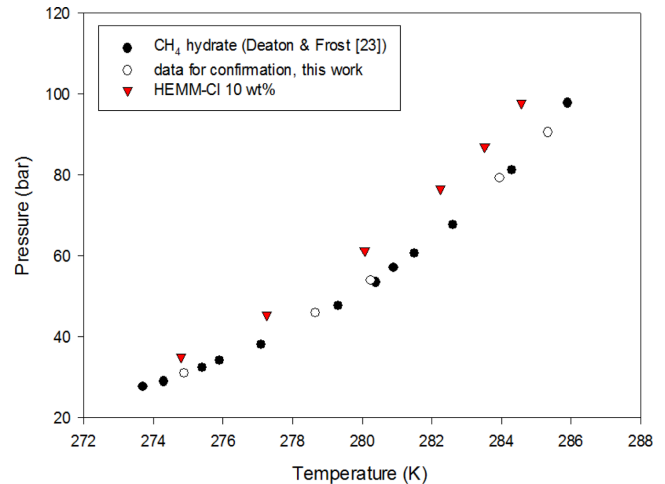


Fig. 3. Shift of equilibrium dissociation pressures for CH_4 hydrate with 10 wt% of HEMM-Cl addition, comparing to those for pure water.

에서의 메탄 하이드레이트 HLV 해리곡선과 비교하여 왼쪽으로 이동한 곡선을 보여주고 있다. 예를 들어, 순수한 물의 경우 280 K에서 평형해리압력은 53 bar인데 반해 HEMM-Cl 10 wt%를 첨가해준 메탄 하이드레이트의 평형해리압력은 61 bar이다. 이온성 액체가 첨가되어 메탄 하이드레이트의 생성을 저해하는 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 잘 알려진 결과로서, 물 분자들의 수소결합에 의하여 메탄 하이드레이트 형성에 필요한 3차원 격자의 배열을 이온성 액체가 방해함으로써 더 높은 압력으로 물 분자들 간 거리를 줄이려는 현상에 의한 것이다. 따라서 메탄 하이드레이트가 형성되기 위해서는 HEMM-Cl이 첨가된 물에서는 순수한 물의 경우보다 더 높은 압력과 더 낮은 온도조건이 필요하다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 순수한 물에 이온성 액체 HEMM-Cl을 다양한 농도로 첨가하여 메탄가스 하이드레이트 형성을 관찰하면서 이 때 소모되는 가스의 용량을 측정한 결과이다. 역시 순수한 물에서의 결과와 비교하여 HEMM-Cl의 영향을 살펴보았다. 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트는 반응 초기에 생성유도시간이 약 1.78 분으로 얻어졌다. 이 시간 동안 일부 가스가 물속으로 녹아들며 핵을 형성하기 시작하고 이후 시간에 본격적인 결정 성장이 일어나 메탄가스의 소모량이 증가하는 형태로 나타났다. 하이드레이트 생성 반응으로 소모된 가스의 누적량은 순수한 물 5 mole에 대하여 235.95 mmole이었다.

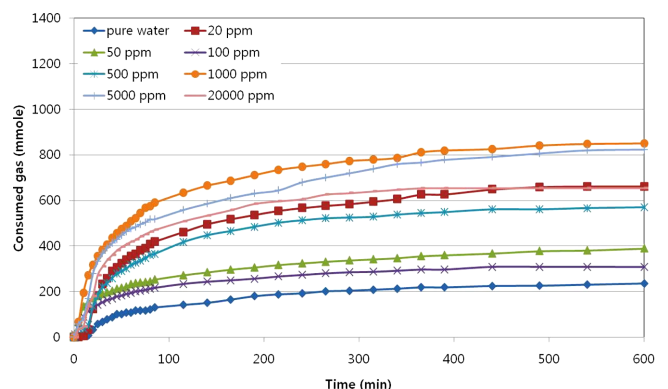


Fig. 4. Consumed CH_4 gas during hydrate formation with various HEMM-Cl concentration at $P=70$ bar and $T=274.15$ K.

HEMM-Cl이 각각 20, 50, 100, 500, 1,000, 5,000, 20,000 ppm이 첨가된 물의 메탄 하이드레이트 생성과정에서 측정된 가스 소모량의 결과를 살펴보면 20 ppm에서 급격한 가스 소모량 증가를 보였다가 HEMM-Cl 농도가 점차 상승하면서 다시 약간 줄어든 형태를 보이다가 500 ppm부터 다시 증가하여 1,000 ppm에서 최고값을 보인 뒤 다시 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다. HEMM-Cl 농도의 증가에 대해 가스 소모량이 선형적으로 증가하는 모습을 보이지는 않았다. 특정 농도에서 급격한 상승을 보이는 특징이 있었다. 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트 생성실험 결과와 비교해보면 HEMM-Cl의 첨가에 의해 메탄 소모량은 모든 농도에서 향상된 것을 알 수 있었다. 메탄 하이드레이트 반응에 있어 HEMM-Cl이 촉진제 역할을 하고 있음을 보여주는 결과라고 할 수 있다. 최대의 가스 소모량을 보인 1,000 ppm의 결과를 보면 순수한 물에서의 가스 소모량에 비해 약 3.5배의 증가가 있었다. 메탄 소모량의 증가 정도를 상대적으로 비교해 보기 위하여 하이드레이트 촉진제로 잘 알려진 Sodium dodecyl sulfate (SDS)를 첨가한 시스템에서의 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 알려진 바와 같이 SDS는 300~500 ppm의 첨가에 의해 가장 높은 가스 소모량을 보이며, 이 이상의 농도에서는 증가를 보이지 못하고 오히려 더 높아진 농도에서는 점차 줄어들어 2 wt% 이상에서는 하이드레이트 생성에 저해가 되는 영향이 나타난다. 길어진 생성유도시간이 나타나기도 한다[21]. 본 연구에서는 SDS와 HEMM-Cl의 단순 비교를 위해 20, 200, 1,000 ppm 세 개의 농도에서 실험한 결과를 도시하였다. 가스 소모량의 증가는 대표적 촉진제인 SDS 첨가의 특징이다. 하지만 가스 소모량의 비약적인 증가에 비해 생성유도시간이 예상외로 길게 늘어지는 것을 알 수 있었다. 실험을 수행한 1,000 ppm 구간까지는 SDS 농도가 증가함에 따라 가스 소모량도 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. HEMM-Cl 및 SDS 실험에서 얻어진 생성유도시간과 가스 소모량을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 한편, HEMM-Cl의 첨가농도에 따른 가스 소모량, 생성유도시간을 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 도시하였다. Fig. 6의 가스 소모량 그래프는 앞서 기술한 Fig. 5에서와 마찬가지로 농도상승에 따라 비선형적인 증가, 감소를 보인 HEMM-Cl의 모습과 선형적 증가, 그리고 감소의 형태를 보인 SDS의 모습을 보여주고 있다. SDS의 경우 메탄가스 소모량이 500 ppm에서 최고를 보인 뒤 점차 감소해 나가는 모습을 보여주고 있는데 반해 HEMM-Cl은 SDS의 약 70% 수준의 소모량을 보이는 것이 가장 높은 값인 결과를 보여주고 있으며 200 ppm 이하의 소량투여에 있어서는 SDS와 견줄 수 있는 수준이나

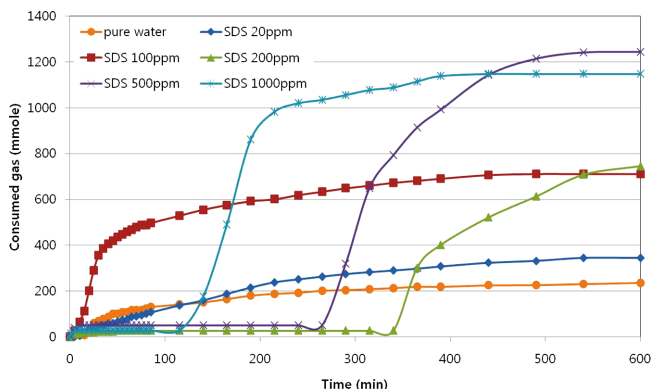


Fig. 5. Consumed CH_4 gas during hydrate formation with different SDS concentration at $P=70$ bar and $T=274.15$ K.

Table 1. Measured data of induction time and consumed gas during CH_4 hydrate formation with various HEMM-Cl and SDS concentration

	Concentration (ppm)	Induction Time (min)	Consumed Gas (mmole)
Pure water		1.78	235.95
HEMM-Cl	20	6.0	659.0
	50	0.5	389.5
	100	1.6	308.0
	200	2.2	349.3
	500	12.9	569.6
	1,000	0.5	849.7
	5,000	6.5	823.0
	10,000	1.0	785.6
SDS	20,000	7.4	765.9
	20	7.9	344.7
	50	3.6	142.0
	100	2.0	710.9
	200	335.0	745.0
	500	270.0	1,244.1
	1,000	110.0	1,146.7
	5,000	9.25	782.8
	10,000	15	659.1

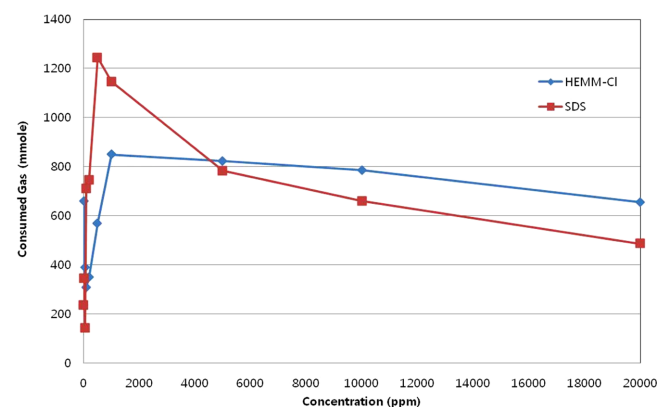


Fig. 6. Change of consumed CH_4 gas during hydrate formation over the variation of added HEMM-Cl and SDS concentration at $P=70$ bar and $T=274.15$ K.

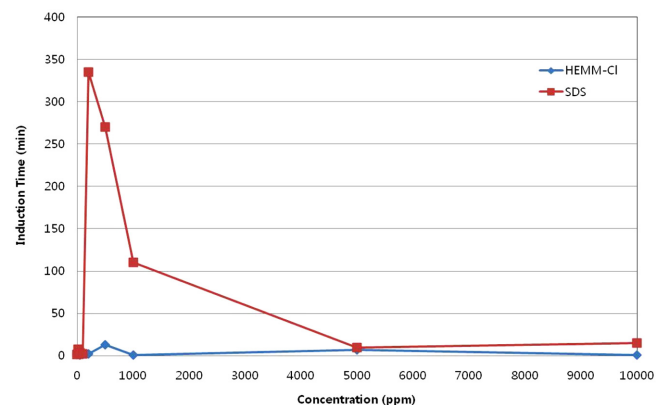


Fig. 7. Change of induction time for CH_4 hydrate formation over the variation of added HEMM-Cl and SDS concentration at $P=70$ bar and $T=274.15$ K.

그 이상의 농도에서는 큰 차이를 보여주지 못하였다. 다만, SDS에 비해 HEMM-Cl의 강점이라고 한다면 매우 적은 농도부터 1 wt%

(10,000 ppm) 수준까지 전 실험범위 농도 구간에서 생성유도시간이 SDS에 비해 대단히 짧은 수분 이내의 결과를 보인 반면, SDS는 메탄가스 소모량은 HEMM-Cl을 압도하고 있으나 생성유도시간이 매우 길게 늘어나 버렸다. 따라서, HEMM-Cl을 이용한 메탄 하이드레이트 생성 촉진을 기대한다면 20~50 ppm 수준의 소량을 투여하여 생성유도시간은 거의 없으면서도 가스 소모량은 유사 농도의 SDS 첨가상태와 동일수준이거나 더 높은 양의 메탄 소모를 기대할 수 있는 구간에서 활용하는 것이 바람직하다고 하겠다.

이제까지 연구결과를 통해 알려진 하이드레이트 촉진제는 주로 빠른 생성속도를 보여주거나 높은 가스 소모량을 얻게 하여 효과적이며 경제적인 가스 하이드레이트 생성이 이루어질 수 있도록 도와주는 물질로 정의된다. 또한, 촉진제로 알려진 대부분의 물질은 계면활성제(surfactant)로서 물에 첨가되어 미셀(micelle)을 형성, 하이드레이트 형성 단계에서 초반에 유리하도록 물 분자를 작은 크기로 고집시켜주고 여기에 가스가 접촉하게 되면 빠른 핵(nucleus) 형성이 가능하도록 해 주는 역할을 한다. 계면활성제는 크게 양이온계, 음이온계, 비이온계로 나눌 수 있는데 SDS와 같이 주로 음이온계 물질의 효과가 좋은 것으로 알려져 있다. 계면활성제, 특히 이온계의 촉진제는 미셀을 형성해야 하므로 크래프트점(Krafft point), 임계미셀농도(critical micelle concentration)와 같은 물리적 특성에 주목해야 한다. 계면활성제 이온의 농도가 임계미셀농도에 도달하여 미셀이 생성되기 시작하면 겉보기 용해도가 급증하게 되고 이 이상의 계면활성제 농도에서 미셀이 원활하게 생성되므로 최소한의 농도로는 계면활성제가 투입되어야 하는 특성이 있는 것이다. 또한 이온성 계면활성제는 그 크래프트점 이상에서 사용하지 않으면 용해도가 작아서 역할을 제대로 하지 못한다. 크래프트점은 계면활성제의 결합강도에 의존하며 탄화수소사슬의 길이가 증가하면 높아지고 또 쌍이온 종류도 달라진다 [22]. 계면활성제 계열의 촉진제들은 임계미셀농도 이상의 조건에서 촉진효과를 발휘할 수 있으므로 임계미셀농도가 작을수록 유리하다. 하지만, 이온성 액체를 적용하여 본 HEMM-Cl 촉진제는 매우 작은 농도 20 ppm에서도 쉽게 촉진효과를 발휘할 수 있으며 생성유도시간 또한 아주 짧은 것으로 나타났다. 분광학적인 측정을 통해 이온성 액체가 어떠한 메커니즘으로 촉진효과를 유발하는지에 대한 연구가 향후 추가적으로 이루어져야 하겠지만 이온성 액체는 쉽게 물에 녹아 이온으로 존재한다는 사실을 상기하면 계면활성제 계열의 촉진제와는 다른 메커니즘으로 작용한다는 것은 분명하다고 할 수 있다. 이온성 액체는 물에 아주 쉽게 용해가 되어 양이온, 음이온으로 나뉜 채 존재하며 이들 이온이 물의 수소결합을 촉진하거나 혹은 메탄과 물이 계면에서 접촉하는 과정의 물질전달, 용해도 향상에 영향을 끼칠 것이라는 정도로 현재는 예상할 수 있다. 또한, 첨가된 이온성 액체 농도에 대하여 가스 소모량이 선형적으로 증가하지 않았다는 사실은 특정 농도의 이온성 액체는 하이드레이트 형성을 위해 필요한 물 분자들의 배열을 효과적으로 만드는 최적의 농도가 있음을 의미한다. 하이드레이트 생성 초기단계에서의 물 분자 클러스터 및 하이드레이트 구조분석 등 미세 분광학적 연구를 통해 이유를 밝힐 수 있을 것이다. 이러한 내용의 연구를 현재 진행하고 있으며 이에 대한 보다 자세한 연구는 추가적으로 향후 다시 보고할 것이다.

4. 결 론

이온성 액체를 첨가한 가스 하이드레이트의 생성 시 HLV 삼상평형

해리곡선과 생성유도시간을 측정하고 메탄가스의 소모량을 구하여 이온성 액체가 하이드레이트 생성에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구의 실험 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) HEMM-Cl 10 wt%를 첨가해 준 메탄 하이드레이트의 HLV 삼상평형 해리곡선을 측정하였다. 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트 HLV 해리곡선과 비교하여 왼쪽으로 이동한 곡선을 보여준다.
- (2) 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트 생성율과 비교해보면 HEMM-Cl의 첨가에 의해 메탄가스의 소모량은 모든 농도에서 향상된 효과를 보였다.
- (3) 하이드레이트 촉진제로 잘 알려진 SDS와 HEMM-Cl을 20, 100, 200, 500, 1,000 ppm 세 개의 농도에서 비교하였다. SDS의 메탄가스 소모량은 HEMM-Cl 보다 비교적 높은 편이나 생성유도시간은 매우 길게 나온 반면 HEMM-Cl은 생성유도시간이 매우 짧은 수분 이내의 결과를 나타냈다.

감 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2010201030001A).

References

1. Sloan, E. D., Clathrate Hydrate of Natural Gases, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL(2008).
2. Seol, J. and Lee, H., "Natural Gas Hydrate as a Potential Energy Resource: From Occurrence to Production," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(4), 771-786(2013).
3. Kang, S. P. and Lee, J. W., "Study on Characteristics of CO₂ Hydrate Formation Using Micro-sized Ice," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(4), 690-695(2012).
4. Clarke, M. A. and Bishnoi, P. R., "Measuring and Modeling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed from Mixtures of Methane and Ethane," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(16), 4715-4724(2001).
5. Handa, Y., "Calorimetric Determination of the Compositions, Enthalpies of Dissociation and Heat Capacities in the Range of 80-270 K for Clathrate Hydrates of Xenon and Krypton," *J. Chem. Thermodyn.*, **18**(9), 891-902(1986).
6. Gudmundsson, J. S., Khodakar, A. A. and Parlaktuna, M., "Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate," The 67th Annual Technical Conference and Exhibition of SPE, October, Washington DC (1992).
7. Daimaru, T., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y., "Effect of Surfactant Carbon Chain Length on Hydrate Formation Kinetics," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(1-3), 89-96(2007).
8. Vysniauskas, A. and Bishnoi, P. R., "A Kinetic Study of Methane Hydrate Formation," *Chem. Eng. Sci.*, **38**(7), 1061-1072(1983).
9. Narita, H. and Uchida, T., "Studies on Formation/Dissociation Rates of Methane Hydrates," Second International Conference on NGH, Toulouse, France(1996).
10. Ohmura, R., Kashiwazaki, S., Shiota, S., Tsuji, H. and Mori, Y. H., "Structure-I and Structure-H Hydrate Formation Using Water Spraying," *Energy Fuels*, **16**(5), 1141-1147(2002).
11. Kalogerakis, N., Jamaluddin, A. K. M., Dholabhai, P. D. and Bish-

- noi, P. R., "Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetic," SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA(1993).
12. Khokhar, A. A., Gudmundsson, J. S. and Sloan, E. D., "Gas Storage in Structure H Hydrates," *Fluid Phase Equilib.*, **151-152**, 383-392(1998).
13. Han, X., Wang, S., Chen, X. and Liu, F., "Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation," 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan(2002).
14. Guo, Y., Fan, S., Guo, K. and Chen, Y., "Storage Capacity of Methane in Hydrate Using Calcium Hypochlorite as Additive," 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan(2002).
15. Sun, Z., Wang, R., Ma, R., Guo, K. and Fan, S., "Natural Gas Storage in Hydrate with the Presence of Promoters," *Energy Conv. Manag.*, **44**(17), 2733-2742(2003).
16. Zhang, C. S., Fan, S. S., Liang, D. Q. and Guo, K. H., "Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate," *Fuel*, **83**(16), 2115-2121(2004).
17. Ganji, H., Manteghian, M., Sadaghiani, zadeh, K., Omidkhah, M. R. and Rahimi Mofrad, H., "Effect of Different Surfactants on Methane Hydrate Formation Rate, Stability and Storage Capacity," *Fuel*, **86**(3), 434-441(2007).
18. Daimaru, T., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y., "Effect of Surfactant Carbon Chain Length on Hydrate Formation Kinetics," *J. Petrol. Sci. Eng.*, **56**(1-3), 89-96(2007).
19. Chen, Q., Yu, Y., Zeng, P., Yang, W., Liang, Q., Peng, X., Liu, Y. and Hu, Y., "Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate on the Formation Rate of CO₂ Hydrate," *J. Nat. Gas Chem.*, **17**(3), 264-267(2008).
20. Makino, T., Matsumoto, Y., Sugahara, T., Ohgaki, K. and Masuda, H., "Effect of Ionic Liquid on Hydrate Formation Rate in Carbon Dioxide Hydrates," 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, UK(2011).
21. Zhong, Y. and Rogers, R. E., "Surfactant Effects on Hydrate Formation," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(19), 4175-4187(2000).
22. Kwon, Y. A., Park, J. M., Jeong, K. E., Kim, C. U. Kim, T. W., Chae, H. J., Jeong, S. Y., Yim, J. H., Park, Y. K. and Lee, J. D., "Synthesis of Anionic Multichain Type Srrfactant and Its Effect on Methane Gas Hydrate Formation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 120-124(2011).
23. Deaton, W. M. and Frost, E. M., "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines," Monograph, American Gas Association(1946).