

제 2 장 가스 하이드레이트 상평형의 열역학적 모델링

본 연구정보에서는 가스 하이드레이트의 상평형을 모사하기 위한 열역학적 모델링에 대하여 정보를 제공하고자 한다. 가스 하이드레이트를 이용한 다양한 응용기술 개발이 진행되고 있는데, 이러한 응용기술의 저변에는 하이드레이트의 거동을 정확히 모사, 예측할 수 있는 방법을 확보하고 있어야 가능하다는 사실이 있음을 인지해야 한다. 가스 하이드레이트의 거동을 예측하지 못하고 이를 일일이 실험을 통해 확인해야 한다면 기술개발에 소요되는 시간이 훨씬 장기화 하게 될 것이기 때문이다. 가스 하이드레이트는 물과 저분자량의 가스가 적절한 온도, 압력 조건 하에서 물리적으로 결합되는 화합물임을 제 1 장 강의를 통해 확인한 바 있다. 즉, 가스 하이드레이트 자체는 물과 가스로 구성된 단순한 형태의 고체로서, 이 물질이 보이는 상평형 조건을 제대로 예측해 낼 수 있다면 실험에 소요되는 시간을 크게 줄일 수 있는 것이다. 본 연구정보에서는 액상의 물, 혹은 객체로 구성된 기상, 그리고 하이드레이트상 3상, 거기에 액화되는 객체상이 존재할 경우 4상 평형에 대한 하이드레이트 상(phase)을 표현하는 열역학적 일련의 방법을 제공하고자 한다.

액상의 물, 기체, 하이드레이트 3상이 함께 공존하는 가장 보편적인 3상이 존재하는 상태를 표현하고자 한다고 가정한다면, 이 세 가지 상에 모두 공존하는 하나의 성분을 선정하여 각 상에 존재하는 동일한 성분의 chemical potential이나 fugacity가 같다고 표현하는 방식의 접근이 가능하다. 우선, 기상에 있는 물의 양은 아주 소량이 될 것이므로 무시할만 하다고 가정하면 액상의 물과 하이드레이트 상의 물이 갖는 chemical potential은 같다고 놓을 수 있다.

$$\mu_w^L(T, P) = \mu_w^H(T, P)$$

여기서 μ 는 chemical potential, T 는 온도, P 는 압력, 하첨자 w 는 물을 의미하고, 상첨자 L 과 H 는 각각 액상 물, 하이드레이트 상을 의미한다. 만약 객체가 참여하지 않은 가상의 빈 격자를 갖는 하이드레이트의 chemical potential을 reference로 삼는다고 한다면 상기의 식은 chemical potential의 차이 (difference)로 표현할 수 있다.

$$\Delta\mu_w^L = \Delta\mu_w^H$$

여기서 상기 식의 좌, 우변은 각각 reference와 액상 물의 potential 차이, 그리고 reference와 하이드레이트상에 존재하는 물의 potential 차이를 의미한다.

$$\Delta\mu_w^L = \mu^{MT} - \mu_w^L \qquad \Delta\mu_w^H = \mu^{MT} - \mu_w^H$$

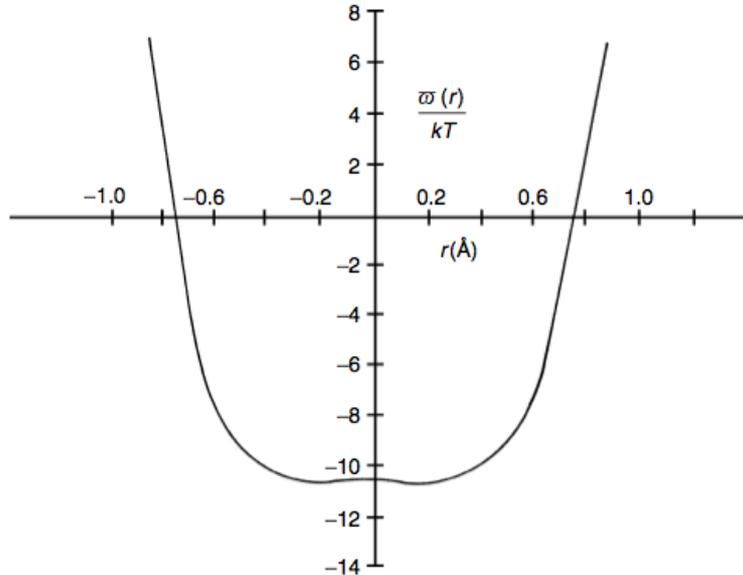
여기서 상첨자 MT 는 비어있는 하이드레이트 격자이다. 이제 하이드레이트상에 존재하는 물의 chemical potential을 표현할 수 있는 방법을 찾아야 하는데, 이를 고안해 낸 것 모델이 있으니 van der Waals와 Platteeuw가 만든 모델이다. (이하 vdW-P) 이 모델은 통계열역학에 기반한 확률분포함수, 흡착과 유사한 형태의 하이드레이트 생성과정을 통해 다음과 같이 하이드레이트상의 물을 표현한다.

$$\mu_w^H = \mu_w^{MT} - RT \sum_m \bar{v}_m \ln \left(1 + \sum_j C_{mj} f_j \right)$$

여기서 R 은 기체상수, v 는 단위 하이드레이트 cell에 있는 물 분자당 m type의 격자 갯수를 의미하며, f 는 가스 성분의 fugacity, C 는 Langmuir 상수이다. 하첨자 j 는 가스 성분이다. Langmuir 상수는 객체-주체 상호작용을 위해 적절한 모델을 선택하여 표현할 수 있다. 이 또한 통계역학적 방법을 통해 다음과 같이 표현된다.

$$C_{jm}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr$$

여기서 k 는 Boltzmann 상수이다. 함수 $w(r)$ 은 하이드레이트 격자 내부를 구형이라고 가정하고 이 구형, 대칭형 cell의 potential을 표현하고 있으며 r 은 구형 격자 중심에서부터의 거리이며 포집된 가스-물 상호작용을 표현하기 위해 분자간 potential 함수를 적용할 수 있다.



객체 및 기본 셀 사이의 전형적인 구형 대칭 격자 포텐셜 함수값

일반적으로 생각해 보자면 격자의 중심이 가장 낮은 포텐셜 값을 가질 것으로 예상하게 되나 상기의 포텐셜 함수값 그래프를 보면 격자의 제일 중심부가 아니라 약 0.2 Å 정도의 위치에서 최소 에너지값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 객체의 직경에 따라서는 중심에서 살짝 떨어진 곳에 최대 2개의 객체까지도 포집될 수 있음을 말한다.

연구에 의하면 분자간 상호작용을 표현하는 다양한 potential 가운데 하이드레이트 격자 내부에 포집된 가스 분자와 격자를 구성하는 물 분자의 상호작용 표현에 가장 효과적인 함수로 나타난 Kihara potential을 주로 이용한다. 즉, Kihara potential 함수를 여기에 적용하여 다음과 같이 Langmuir 상수를 계산할 수 있다.

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

여기서 δ 는 다음과 같이 표현될 수 있는 객체-주체 pair 함수이다.

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

주요 객체 성분의 Kihara 포텐셜 상수값

Component	a (Å)	σ (Å)	ϵ/k (K)
Methane	0.3834	3.14393	155.593
Ethylene	0.4700	3.24461	180.664
Ethane	0.5651	3.24693	188.181
Propylene	0.6500	3.33039	186.082
Propane	0.6502	3.41670	192.855
n-Butane	0.9379	3.51726	197.254
i-Butane	0.8706	3.41691	198.333
i-Pentane	0.9868	3.54550	199.560
Benzene	1.2000	3.25176	223.802
2,3-Dimethyl-1-butene	1.0175	3.55376	211.924
3,3-Dimethyl-1-butene	0.7773	3.56184	253.681
Methylcyclopentane	1.0054	3.56878	229.928
Neohexane	1.0481	3.54932	229.832
2,3-Dimethylbutane	1.0790	3.57910	210.664
Cycloheptane	1.0576	3.59028	250.187
Ethylcyclopentane	1.1401	3.60425	219.083
Methylcyclohexane	1.0693	3.58776	237.989
2,2,3-Trimethylbutane	1.1288	3.59955	232.444
2,2-Dimethylpentane	1.2134	3.59989	224.609
3,3-Dimethylpentane	1.2219	3.59117	204.968
cis-1,2-Dimethylcyclohexane	1.1494	3.60555	233.510
1,1-Dimethylcyclohexane	1.1440	3.60212	246.996
Ethylcyclohexane	1.1606	3.60932	220.527
Nitrogen	0.3526	3.13512	127.426
Hydrogen sulfide	0.3600	3.10000	212.047
Carbon dioxide	0.6805	2.97638	175.405
Xenon	0.2357	3.32968	193.708

여기서 z 는 격자의 coordination 수 (각 격자의 주변에 존재하는 산소분자의 갯수), ϵ 는 하이드레이트의 특성 에너지값 (상수), α 는 구형 객체분자의 직경, R 은 하이드레이트 격자 반경, N 은 하이드레이트 구조에 따라 변하는 4, 5, 10, 또는 11의 정수, σ^* 는 $\sigma - 2\alpha$ 이다. σ 는 충돌 직경 (collision diameter)이다. Kihara potential의 각 변수값들은 각 객체분자에 대하여 실험값을 fitting하여 제공되고 있다.

이제까지 살펴본 일련의 식들을 계산하면 맨 처음 확인하였던 reference로 삼은 빈 격자 상태의 하이드레이트와 객체가 포집된 하이드레이트가 갖는 chemical potential 차이값을 계산할 수 있다. 상평형을 표현하기 위해 이제 필요한 것은 공존할 수 있는 액상에 대한 chemical potential을 표현해야 한다. 맨 처음에 하이드레이트 상평형 조건으로 제시한 좌변의 내용 즉, reference인 빈 격자상태와 액상에 존재하는 물의 chemical potential 차이를 모델식으로 표현하도록 한다.

Holder 등에 따르면 액상 혹은 얼음과 빈 격자 하이드레이트 (reference)의 chemical potential 차이값을 결정할 모델식을 다음과 같이 개발하였다.

$$\frac{\Delta\mu_w^{MT-I/L_w}}{RT} = \frac{\mu_w^{MT}}{RT_0} - \frac{\mu_w^{I/L_w}}{RT_0} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-I/L_w}}{RT^2} dT + \int_0^P \frac{\Delta v_w^{MT-I/L_w}}{RT} dP - \ln a_w$$

여기서 상첨자 o 는 reference 물성치를 의미하며, $MT/I/L_w$ 는 비어있는 하이드레이트 격자와 얼음상/액상의 물에 대한 물성치를 의미한다. 상첨자 o 가 의미하는 가상 빈 격자 하이드레이트의 물성은 표준 조건 (273.15 K)에서의 값이며 a_w 는 물의 activity, Δv 는 몰부피 차이이다. activity는 물에 녹아 있는 객체성분의 농도에 의해 계산될 수 있으며 열역학적 연관식에 따라 $a_w = \gamma_w x_w$ 로 계산된다. 한편, 벌크 상태의 물이 아닌 퇴적층 (sediment)에서의 activity는 공극의 형상적 특성에 따라 다음과 같이 추가항을 덧붙여 계산한다.

$$\ln(a_w)_{pore} = \ln(a_w) - \frac{v_L F \sigma_{HW} \cos \theta_{HW}}{rTR}$$

여기서 F 는 공극의 형태에 따른 정수값이며 σ 는 공극면과 액상이 접촉하여 발생하는 표면장력, r 는 공극의 직경, θ 는 공극과 액상면이 이루는 접촉 각도, v 는 순수한 물의 몰부피이다. 한편, Δh 는 엔탈피 차이이며 다음의 식들에 의해 계산될 수 있다.

$$\Delta h_w^{\beta-I/L} = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{P_w} dT$$

여기서 C_p 는 몰 열용량을 의미하며, Δh^0 는 빈 하이드레이트 격자와 얼음 혹은 액상 물과의 엔탈피차를 의미하는데 가상의 0 (zero) 압력 조건에서의 값이다. 몰 열용량값 차 ΔC_p 는 표준온도 (273.15K)와 예측온도 (T)의 차이에 따라 각각 액상 또는 얼음상의 물 그 상태에 따라 표현하는 식이 달라진다. 하이드레이트 구조 및 온도조건에 따라 제공되는 몰 열용량값은 별도로 수식을 찾아 이용할 수 있다. 온도가 표준온도보다 높은 경우 ΔC_p 는 $-37.32 + 0.179 (T - T_0)$ 로 표현된다.

하이드레이트 구조에 따른 열역학적 reference 물성값

structure	I	II
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1263.6	882.8
Δh_w^0 (J/mol)	-4858.9	-5202.2
$\Delta v_w^{MT-1/L_w}$ (cm ³ /mol)	4.6	5

결국 이들 식을 연계하여 기상-액상(혹은 얼음)-하이드레이트 상의 3상 평형이 보이는 열역학적 거동을 이해할 수 있다. 주어지는 각종 상수값들을 선별적으로 찾아서 이용하고, 객체 혼합물중 특성 성분의 fugacity만 Peng-Robinson 상태방정식 등을 이용하여 계산할 수 있다면 상당히 정확한 하이드레이트 상평형을 예측할 수 있게 된다. 다음의 Table에 구조별로 주어지는 상수값과 특정 가스 성분들이 보여주는 하이드레이트 평형 예측과정을 이용하여 계산할 수 있게 되었다.

이러한 계산 방식에 덧붙여 염 (salt)이나 알콜류의 저해제 (inhibitor) 들이 추가될 경우 이들은 하이드레이트 격자내에 포집되지도 않고 단순히 물과 혼합되어 물의 activity를 낮추는 역할을 수행하게 된다. 물론 물리적으로는 물 분자간의 수소결합을 방해하여 가스 하이드레이트 형성에 필요한 압력을 그만큼 높이는 효과를 발휘하겠지만 이를 수학적 모델로 표현할 경우에는 activity 항에 포함시키는 방법이 유일하다. 따라서, 이들이 혼합되어 있는 수용액으로 처리하고 이들이 activity를 낮추는데 기여할 수 있도록 각 추가 성분과 물의 activity를 UNIQUAC이나 UNIFAC을 이용하여 계산할 수 있다.