

철강공정 배기가스로부터 가스 하이드레이트 형성에 미치는 촉진제의 영향

곽계훈* · 사정훈* · 김시환** · 이보람*** · 이건홍*†

*포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 청암로 77
**포항산업과학연구원
790-330 경북 포항시 남구 청암로 67

***Chemical and Biological Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA
(2014년 5월 30일 접수, 2014년 8월 20일 수정본 접수, 2014년 8월 24일 채택)

Effects of Promoter on the Formation of Gas Hydrate from Blast Furnace Gas

Gye-Hoon Kwak*, Jeong-Hoon Sa*, Si-Hwan Kim**, Bo Ram Lee*** and Kun-Hong Lee*†

*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science & Technology,
77 Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea
*CO₂ Project Team, Research Institute of Industrial Science & Technology,
67 Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-330, Korea

*Chemical and Biological Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA
(Received 30 May 2014; Received in revised form 20 August 2014; accepted 24 August 2014)

요 약

본 연구에서는 가스 하이드레이트 기술을 이용하여 철강 공정 배기가스로부터 CO₂를 분리하는데 사용하는 여러 촉진제의 성능을 조사하였다. 이 실험에서는 CO₂/N₂ 혼합가스 (CO₂/N₂=20/80, 40/60)와 CO₂/N₂ 이외에 CO, H₂가 첨가된 Blast furnace gas (BFG) 모델 가스를 대상 가스로 사용하였다. 촉진제로는 구조 II 하이드레이트를 형성한다고 알려진 tetrahydrofuran (THF), propylene oxide, 1,4-dioxane 를 사용하였으며, 각 가스에 대하여 촉진제를 농도별로 첨가했을 때 상평형점의 변화를 측정하였다. 상평형점은 “연속” Quartz crystal microbalance (QCM) 방식을 이용하였다. 또한, Powder X-ray diffraction (PXRD) 분석을 통하여 촉진제의 첨가가 가스 하이드레이트 구조에 미치는 영향을 알아보았다.

Abstract – In this work, the performance of various promoters was investigated used in CO₂ separation from the gases emitted from steel-making process using gas hydrate technology. The studied promoters are tetrahydrofuran (THF), propylene oxide and 1,4-dioxane, which are all expected to form a structure II hydrate, and the target gases include CO₂/N₂ mixed gases (CO₂/N₂ = 20/80 and 40/60) and Blast Furnace Gas (BFG). The phase equilibrium points were measured when each promoter was added with various concentrations. For fast acquisition of abundant data, the “continuous” Quartz crystal microbalance (QCM) method was employed. In addition, the crystal structure of each gas hydrate was analyzed by Powder X-ray diffraction (PXRD).

Key words: Gas Hydrates, CO₂ Separation, Promotion Effect, Blast Furnace Gas (BFG)

1. 서 론

2013년 채택된 기후변화에 관한 정부 간 협의체(Inter-governmental Panel On Climate Change) Working Group 1의 제5차 평가보고서는 현재와 같은 추세로 온실가스를 배출할 경우 2100년까지 평균기온이 3.7 °C 오르고 해수면은 63 cm가 상승할 것으로 전망했다[1]. 또한,

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ce20047@postech.ac.kr

‡ 이 논문은 서울대학교 김화용 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인간의 활동에 의한 모든 물질이 기후변화의 원인이며, 특히 대기 중 CO₂의 농도가 주된 원인이라고 밝혔다. 지금과 같은 추세로 온실 가스의 배출을 지속하면 기후변화는 전 세계적 재앙으로 다가올 수 있어 국제 사회의 온실가스 배출 규제 및 감축 노력이 필요하다.

산업 부문은 CO₂ 배출량 중 큰 비중을 차지한다. 산업 부문 중에서도 철강 공정은 전 세계 온실가스 배출량의 3.15%, 산업부문의 15%를 차지하고 있다. 이에 더하여, BRICs라 불리는 주요 개발 도상국인 브라질, 러시아, 인도, 중국에서는 철강 수요가 꾸준히 증가하고 있어, 철강 생산에 따른 CO₂ 발생량은 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 특히 중국은 2000~2007년 사이 증가율이 285% 달할 정도로 철강 생산량이 증가하였다[2]. POSCO는 세계 조강생산 5위를

차지하며 그에 비례하여 2012년 7,908만 tCO₂eq의 CO₂를 배출하였고[3] 이는 국내 최대 CO₂ 배출량이다.

CO₂의 배출을 감소시키는 이상적인 방법은 공정에서의 에너지 효율을 높이는 것이다. 그러나, 철강 공정은 다른 산업 공정과 비교하면 에너지 효율이 현저히 높은 수준이기 때문에, 에너지 효율 개선에 따른 CO₂ 배출 감소는 기대하기 어려우므로 분리 회수하는 것이 합리적이다. 철강 공정에서는 Blast Furnace Gas (BFG)라는 배기가스가 발생하는데 주로 CO₂/N₂ 이외에 CO, H₂ 등이 포함된 복잡한 조성의 혼합가스다. BFG로부터 CO₂를 분리하는 기술로는 냉동 증류, 분별 흡착, 가스 흡수, 막 공정 등[4]이 있으며 가스 하이드레이트를 이용한 기술도 제시된 바 있다[5,6].

가스 하이드레이트는 저온 고압의 조건에서 물 분자가 수소결합을 통해 형성한 격자구조 내부에 CH₄, CO₂, N₂ 등 저 분자량의 가스 혹은 휘발성 액체가 포집되며 안정화된 고체결정체다. 가스 하이드레이트는 외형상 얼음과 비슷하지만, 결정구조가 확연히 다르며 구조 I, 구조 II, 및 구조 H의 세 가지 구조가 보고되고 있다[7].

가스의 종류에 따라서 하이드레이트에 포집되는 온도 압력 조건이 다르며 이 점을 이용하면 혼합가스로부터 특정한 가스를 분리할 수 있다. 이뿐만 아니라, 가스 하이드레이트의 생성 조건은 첨가제에 의하여 큰 영향을 받는다. 첨가제는 크게 가스 하이드레이트의 상평형 조건을 변화시키는 열역학적 첨가제와 가스 하이드레이트의 생성 시간을 변화시키는 동적 첨가제로 나눌 수 있다. 열역학적 첨가제 중 더욱 온화한 조건에서 가스 하이드레이트가 형성되게 하는 것을 촉진제라고 하며, 가스 분리 공정에서 촉진제를 사용하면 냉각 및 압축 비용의 감소로 공정의 경제성을 높일 수 있다. 가스 하이드레이트 촉진제로는 구조 II를 형성하는 Tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, 1,3-dioxalane, acetone 등 물에 잘 녹는 그룹[8-14]과 물에 잘 녹지 않으며 구조 II를 형성하는 cyclopentane, cyclohexane 등과 구조 H를 형성하는 methyl cyclohexane, neohexane 등이 있으며[15-20], 완벽한 clathrate를 이루지 않고 semi-clathrate를 형성하는 TBAB (Tetra-*n*-butyl ammonium bromide), TBAC(Tetra-*n*-butyl ammonium chloride), TBAF(Tetra-*n*-butyl ammonium fluoride) 등을 통칭하는 TBAX와 TBPB(tetra-*n*-butyl phosphonium bromide) 등이 있다[21-38].

가스 하이드레이트를 이용한 기체분리 공정은 촉진제의 종류에 따라서 상평형 조건이 크게 달라지고, 그에 따라 공정의 경제성도 달라진다. 촉진제의 종류는 상당히 많고, 촉진제의 농도에 따라라도 상평형이 달라지므로, 빠른 시간에 상평형을 측정하는 방법이 필요하다. 본 연구에서는, 신속하게 상평형을 측정할 수 있는 Quartz crystal microbalance (QCM) 방식을 채택 하였으며[38], 구조 II를 형성하는 촉진제로 알려진 THF, propylene oxide, 1,4-dioxane을 구조 II의 큰 동공에 포집 될 수 있는 최대량(5.6 mol%)까지 농도를 변화시켜 가면서 가스 하이드레이트의 상평형 데이터를 측정하였다. 형성된 가스 하이드레이트의 구조는 Powder X-Ray diffraction (PXRD)를 이용하여 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 재료

본 연구에는 99.99% 이상의 순도를 가지는 가스를 사용하였다. CO₂/N₂ 혼합가스는 Linde Korea에서 구매하였으며, CO₂/N₂가 각각 20%/80%과 40%/60%로 구성되어 있는 2가지 gas를 사용하였다.

Table 1. Chemical compositions of BFG model gas

Composition	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
Proportion (%)	20	23.8	3.5	52.7

BFG 모델 가스는 덕양에너지에서 구매하였으며, 조성은 Table 1에 표시하였다.

촉진제로는 THF, propylene oxide, 1,4-dioxane를 사용하였고, 세 촉진제 모두 Sigma Aldrich에서 구매하였으며 측정된 각 촉진제의 순도는 99.91%, 99.51%, 99.81%이다.

2-2. QCM method

실험 장치 및 방법은 앞선 논문[39]에 상세히 보고하였다. 가스 하이드레이트 반응기의 내부 부피는 11 cm³이고 150 bar까지 견딜 수 있다. 또한, 반응기 내부를 관찰할 수 있게 석영 창을 설치하였다. 반응기 온도는 수면의 높이를 일정하게 유지할 수 있는 수조에 완전히 잠기게 한 후 수조 온도를 조절하여 제어하였으며, 반응기 내부의 압력은 공급 용기를 이용하여 조절하였다. 매 10초당 Lab view 프로그램 통해 반응기 온도와 압력을 저장하였으며, QCM 200을 통해 가스 하이드레이트의 상변화의 지표가 되는 진동수와 저항값을 저장하였다. QCM 200은 수정 진동자 위에 올라간 물질의 질량 혹은 점도의 변화를 측정하는 장치로 Stanford Research System에서 구매하였다.

상평형을 측정할 혼합용액 혹은 증류수 2 μl를 수정 진동자 위에 올린 후 반응기와 결합하였다. 그 후, 실험용 가스를 이용하여 반응기를 2~3번 환기하여 반응기 내부를 실험용 가스 분위기로 조성한 후 수조에 잠기게 한 상태로 온도, 압력 센서와 QCM 200을 연결하였다. 냉각기를 이용하여 반응기 내부 온도를 253.2 K 이하로 낮추어 샘플 물방울을 얼음 씨앗으로 전환시키고, 얼음 씨앗이 안정화된 후 263.2 K까지 온도를 빠르게 올려 실험 압력까지 가압하였다. 그 후, 시간당 1.5 K씩 온도를 올리며 주파수 변화를 관찰하였다. 반응기 내부의 온도가 가스 하이드레이트의 삼상평형점에 도달하여 하이드레이트가 해리되면 수정 진동자를 통해 입력받는 주파수는 급격하게 상승하고 진동수는 급격하게 감소하였다. 가스 하이드레이트가 해리된 후 반응기 내부를 가압하면 가스 하이드레이트가 안정화되는 온도 압력 영역에 도달하여 기억 효과에 의해 처음 가스 하이드레이트를 형성할 때보다 빠른 속도로 가스 하이드레이트를 형성하였다. 기억 효과는 가스 하이드레이트가 형성되었던 물 분자들은 처음 하이드레이트를 형성하고자 하는 물 분자들 보다 작은 원동력에 의해 다시 가스 하이드레이트를 형성하는 현상이다. 다시 형성된 가스 하이드레이트의 온도를 이전과 같은 비율인 1.5 K/h로 상승시키며 이전보다 높은 압력에서 가스 하이드레이트의 해리 점을 측정하였다. 이러한 과정을 반복하여 연속적으로 가스 하이드레이트의 상평형점을 측정하였다.

2-3. Synchrotron PXRD

기본적인 실험 방법은 앞선 논문[40]에 상세히 보고하였다. 반응기를 등온으로 10시간 이상 반응하여 일정 압력을 유지할 때까지 가스 하이드레이트 형성시켰다. 이 상태에서 실험 용액을 가스 하이드레이트로 최대한 전환시키기 위해 반응기를 일정 압력에서 5시간 이상 유지하였다. 그 후 압력을 유지 시키며 반응기를 액체 질소 분위기에서 30분가량 두어 가스 하이드레이트의 해리를 방지하고 동

시에 가스 하이드레이트로 전환되지 못한 물 분자를 얼음으로 전환시켰다. 반응기에 남아있는 가스를 배출한 후 주변을 액체 질소 분위기를 유지하면서 가스 하이드레이트의 샘플을 갈아서 PXRD에 적합한 크기의 분말 형태로 만들었다. PXRD 분석은 Pohang Accelerator Laboratory (PAL) 9B line (High-resolution powder diffraction beamline)에서 수행하였다. 9B line은 silicon(111) crystal을 사용하여 1.54750Å의 단파장을 방출한다. PXRD scanning은 80 K로 유지하여 하이드레이트의 해리를 방지하였다. Scan 범위는 10~50°까지 각 step은 2초당 0.005~0.02°로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 촉진제가 첨가되지 않은 gas와 물이 하이드레이트를 형성하는 평형 온도와 압력을 나타낸 것이다. 또한 Table 2에 BFG 모델 가스의 상평형을 명시하였다. CO₂/N₂ 혼합가스의 상평형은 단일 가스일 때 CO₂의 상평형선과 N₂의 상평형선 사이에서 형성되며, CO₂의 함량이 증가할수록 순수 CO₂ 상평형선 쪽으로 이동한다[5]. 이러한 경향은 서로 다른 두 가지 가스가 섞여 있을 때 공통으로 나타나는 현상이다. 철강공정에서 배출되는 가스인 BFG는 CO₂와 N₂ 이외에 CO와 H₂ 등이 포함된 혼합가스이다. 본 연구에서는 실제 BFG의 주요성분인 CO₂, N₂, CO, H₂를 배합한 BFG 모델 가스를 대상으로 상평형 실험을 하였다.

Fig. 2는 CO₂/N₂ 혼합가스 및 BFG 모델 가스로부터 형성된 가스 하이드레이트의 구조들을 PXRD로 분석한 것이다. Fig. 2에서 점선으로 표시된 것은 구조 I 하이드레이트의 Miller index이며, 얼음의

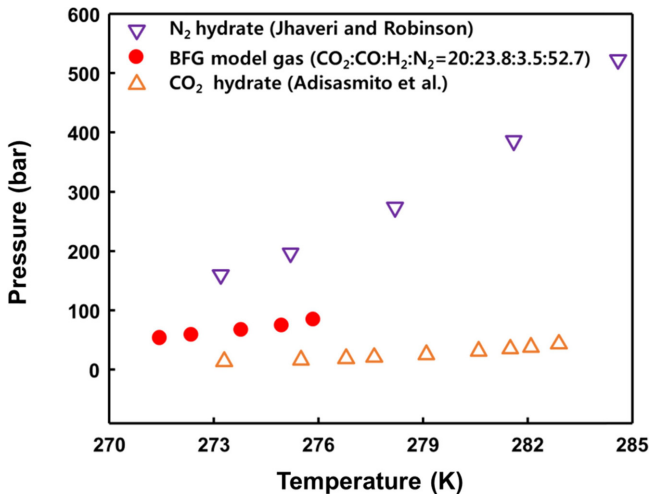


Fig. 1. Hydrate phase equilibria of CO₂, N₂ gas and BFG model gas. Gas hydrate dissociation pressure for ▽, N₂ + water system [44]; ●, BFG model gas + water system; and △, CO₂ + water system [45].

Table 2. Phase equilibria of BFG model gas without promoter

BFG model gas	
T/K	P/bar
271.45	53.30
272.35	58.78
273.78	67.04
274.95	74.57
275.85	84.90

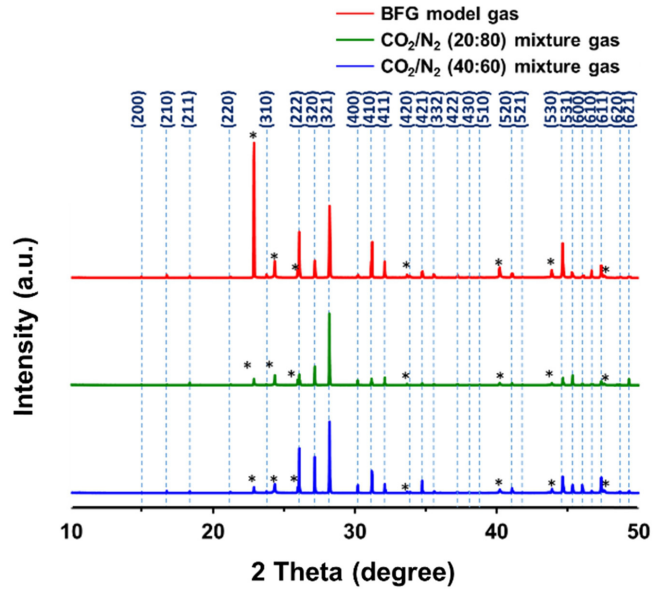


Fig. 2. Synchrotron PXRD patterns of mixed gas hydrates. Diffraction peaks for cubic structure I hydrate are denoted with dashed lines by their Miller indices, and asterisks indicate the peak positions for the ice phase. All diffraction peak intensities were normalized to the (321) peak in order to compare their relative intensities.

Miller index는 별표 (*)로 나타내었다. 모든 피크는 구조 I을 형성하는 가스 하이드레이트 피크 중 가장 특징적인(321) 피크를 이용하여 정규화하였다. Fig. 2는 CO₂/N₂ 혼합가스가 CO₂가 20~40% 범위에서는 구조 I 가스 하이드레이트를 형성하며, BFG 모델 가스로도 구조 I 가스 하이드레이트를 형성함을 나타내고 있다. 순수한 CO₂는 구조 I 가스 하이드레이트를 형성하는데, 이로부터 상대적으로 가스 하이드레이트 형성이 쉬운 CO₂가 N₂에 비해 가스 하이드레이트 구조를

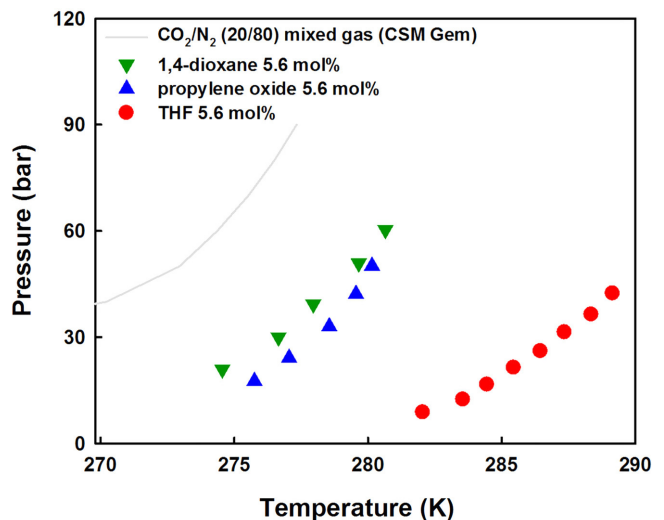


Fig. 3. Effect of promoters on the hydrate phase equilibria of CO₂/N₂ (20/80) mixed gas. Gas hydrate dissociation pressure for gray line, CO₂/N₂ (20/80) mixed gas + water using CSM Gem (w/o promoter); ▲, CO₂/N₂ (20/80) mixed gas + 5.6 mol% 1,4-dioxane solution; ▼, (20/80) mixed gas + 5.6 mol% propylene oxide solution; and ●, BFG model gas + 5.6 mol% THF solution system.

Table 3. Phase equilibria of CO₂/N₂ (20/80) mixed gas with 5.6 mol% solution of various promoters

Promoter	CO ₂ /N ₂ (20/80) mixed gas					
	THF		Propylene oxide		1,4-dioxane	
	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
5.6 mol%	282.05	8.75	275.75	17.61	276.65	30.00
	283.55	12.37	277.05	24.16	279.65	50.90
	284.45	16.62	278.55	33.00	280.65	60.30
	285.45	21.40	279.55	42.19	277.95	39.30
	286.45	26.07	280.15	50.13	274.55	20.95
	287.35	31.38				
	288.35	36.40				
	289.15	42.36				

결정하는 데 주도적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 Table 3은 CO₂/N₂ (20/80) 혼합가스와 5.6 mol%의 촉진제가 첨가된 용액의 가스 하이드레이트의 삼상평형을 측정한 결과다. 촉진제로는 THF, propylene oxide 및 1,4-dioxane을 사용하였으며, 촉진제의 양은 5.6 mol%로 고정하였다. 촉진제들은 모두 구조 II를 형성한다고 알려졌다[8,41,42]. Fig. 3에서 보듯이, THF가 상대적으로 가장 큰 촉진 효과를 나타내었으며, 1,4-dioxane이 가장 작은 촉진 효과를 보였다. 이러한 경향은 앞선 논문들에서 나온 결과와 일치하는 결과이다[8,41,42]. 촉진제의 성능은 촉진제가 동공을 차지하는 크기 비율과 촉진제의 소수성이 복합적으로 작용하여 결정된다. 각 촉진제의 크기는 THF, propylene oxide, 1,4-dioxane 순으로 각각 6.3 Å, 6.5 Å, 6.8 Å로 1,4-dioxane이 가장 크지만 쌍극자 모멘트는 1.75 Debye(D), 2 D, 0.45 D로 propylene oxide가 가장 크다. THF와 1,4-dioxane을 비교하면 1,4-dioxane의 쌍극자 모멘트의 크기가 THF보다 작아 촉진 효과에 유리해 보인다. 하지만 1,4-dioxane 분자의 크기가 THF보다 크기 때문에 구조 II의 큰 동공을 차지할 때 산소 원자가 동공의 물 분자와 거리가 가까워져 산소 원자와 물 분자 간의 상호작용이 THF가 동공을 차지할 때보다 높은 빈도로 발생하여 가스 하이드레이트의 촉진 효과를 감소시킨다. 이는 소수성 보다 촉진제의 크기가 우선으로 작용한 결과이다. 일반적으로 가스 하이드레이트의 격자 파라미터는 객체 분자의 크기와 비례한다[7]. 격자 파라미터의 변화는 가스 하이드레이트의 자유 에너지를 변화를 일으키며 이는 가스 하이드레이트의 상평형에 영향을 준다. 예를 들어 격자 파라미터가 약 0.5%가 변할 때 상평형 압력은 15%까지 변할 수 있다[6]. propylene oxide의 분자량은 THF보다 작지만, 분자 크기와 쌍극자 모멘트는 THF보다 커 소수성이 떨어진다. 따라서 propylene oxide의 산소 원자가 THF의 산소 원자보다 동공의 물 분자와 강한 상호작용을 형성하여 동공의 안정도를 떨어뜨려 가스 하이드레이트의 촉진 효과를 떨어트린다.

Fig. 4는 CO₂/N₂ (20/80) 혼합가스와 각 촉진제가 5.6 mol%가 첨가된 용액의 가스 하이드레이트의 PXRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 주목할 점은, 구조 I을 가지던 CO₂/N₂ (20/80) 혼합가스가 촉진제 첨가에 의해 구조 II 가스 하이드레이트를 형성하였다는 것이다. 실험에 사용한 촉진제는 모두 고리모양에테르 형태로 고리모양에테르는 산소가 있는 친수성기와 탄소로 이루어져 있는 소수성기가 동시에 존재하는 물질이다. 가스 하이드레이트를 형성할 때 고리모양에테르의 친수성기가 물분자-고리모양에테르 상호작용을 형성할 수 있어 물에 대한 용해도가 높다. 하지만 이때 물에 녹은 고

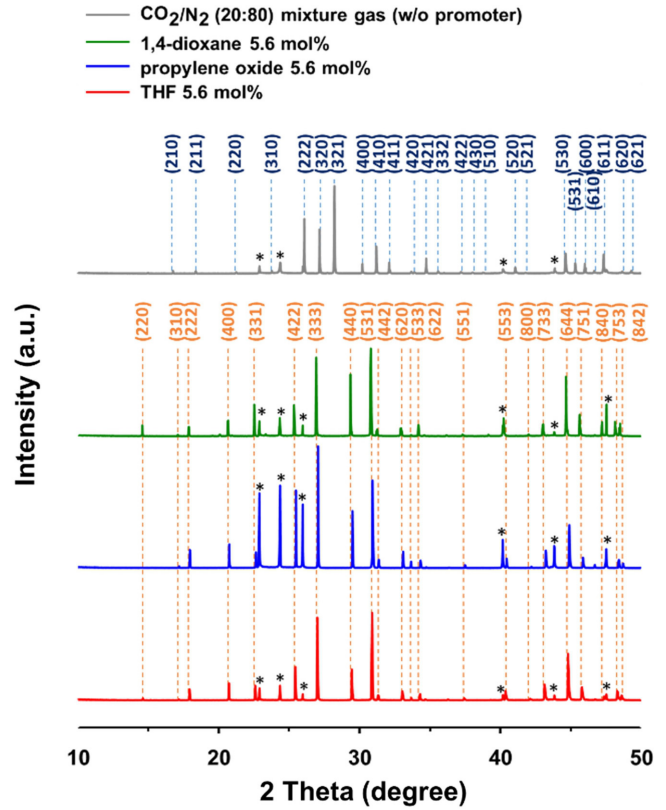


Fig. 4. PXRD patterns of the CO₂/N₂ (20/80) mixed gas + 5.6 mol% promoters, Diffraction peaks for cubic structure I hydrate are denoted with blue dashed lines by their Miller indices, diffraction peaks for cubic structure II hydrate, are denoted with orange dashed lines, and asterisks indicate the peak positions for the ice phase. All diffraction peak intensities, which indicate structure I, were normalized to the (321) peak, and others, which indicate structure II, were normalized to the (531) peak in order to compare their relative intensities.

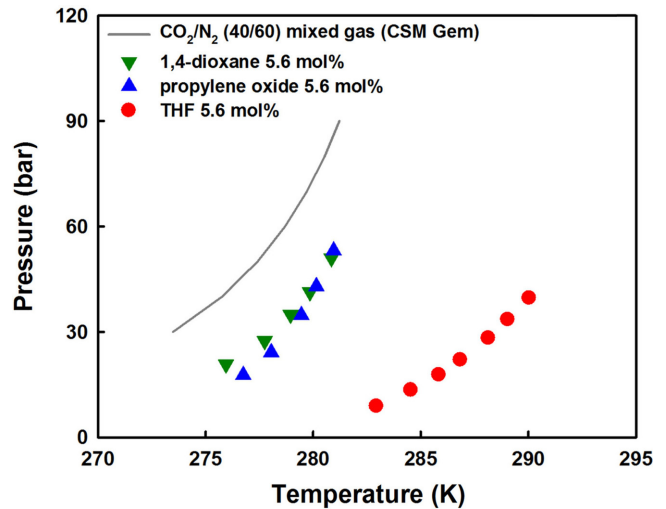


Fig. 5. Effect of promoters on the hydrate phase equilibria of CO₂/N₂ (40/60) mixed gas. Gas hydrate dissociation pressure for ■, CO₂/N₂ (40/60) mixed gas + water using CSM Gem (w/o promoter); ▲, CO₂/N₂ (40/60) mixed gas + 5.6 mol% 1,4-dioxane solution; ▼, CO₂/N₂ (40/60) mixed gas + 5.6 mol% propylene oxide solution; and ●, CO₂/N₂ (40/60) mixed gas + 5.6 mol% THF solution system.

Table 4. Phase equilibria of CO₂/N₂ (40/60) mixed gas with 5.6 mol% solution of various promoters

Promoter	CO ₂ /N ₂ (40/60) mixed gas					
	THF		Propylene oxide		1,4-dioxane	
	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
5.6 mol%	282.95	8.80	276.75	17.71	275.95	20.76
	284.55	13.41	278.05	24.21	277.75	27.42
	285.85	17.69	279.45	34.76	278.95	34.90
	286.85	21.95	280.15	42.95	279.85	41.31
	288.15	28.17	280.95	53.15	280.85	51.00
	289.05	33.45				
	290.05	39.56				

리모양에테르의 소수성기에 의한 소수성 효과 때문에 물 분자들 간의 상호작용을 강화해 가스 하이드레이트의 동공에 객체 가스보다 먼저 포집 될 수 있다[43]. 또한, 객체 가스가 첨가되지 않은 THF + 물 시스템에서 생성된 THF 하이드레이트는 상압에서 구조II 하이드레이트를 형성한다[42]. 따라서 앞선 논문과 이번 결과를 종합해 볼 때 가스 하이드레이트 형성에서 가스 종류보다 첨가제에 의해 우선으로 구조가 결정되는 것으로 보인다.

Fig. 5와 Table 4에 CO₂/N₂ (40/60) 혼합가스에 5.6 mol%의 촉진제를 첨가한 상태에서의 가스 하이드레이트의 삼상평형을 도시하였다. 촉진제가 첨가되지 않은 상태에서 CO₂/N₂ (40/60) 혼합가스는 CO₂/N₂ (20/80) 혼합가스 경우보다 낮은 압력, 높은 온도 조건에서 가스 하이드레이트의 상평형 온도 압력이 결정된다. CO₂/N₂ (40/60) 혼합가스의 가스 하이드레이트에서도 앞선 결과와 마찬가지로 THF > propylene oxide > 1,4-dioxane 순으로 촉진 효과를 보였다. 1,4-dioxane과 propylene oxide은 압력이 높아질수록 촉진제의 촉진 효과가 떨어지는 현상을 보이는데, 순수 CO₂에서 1,4-dioxane이 일정 농도가 첨가되었을 때 압력이 높아질수록 촉진제의 촉진 효과가 떨어진다는 기존 보고[11]와 비슷한 결과다. 앞선 CO₂/N₂ (20/80) 혼합가스에서의 실험 결과와 종합해 볼 때, CO₂/N₂ 혼합가스에서 CO₂의 함량이 커질수록 높은 압력에서 1,4-dioxane과 propylene oxide의

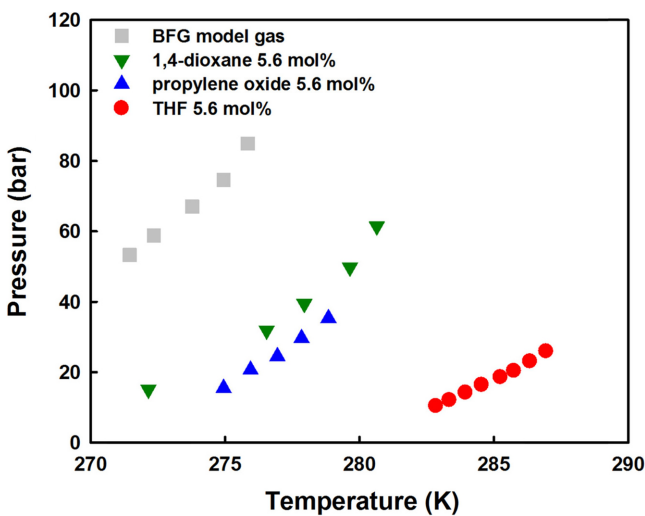


Fig. 6. Effect of promoters on the hydrate phase equilibria of BFG model gas. Gas hydrate dissociation pressure for ■, BFG model gas + water (w/o promoter); ▲, BFG model gas + 5.6 mol% 1,4-dioxane solution; ▼, BFG model gas + 5.6 mol% propylene oxide solution; and ●, BFG model gas + 5.6 mol% THF solution system.

Table 5. Phase equilibria of BFG model gas with 5.6 mol% solution of various promoters

Promoter	BFG model gas					
	THF		Propylene oxide		1,4-dioxane	
	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
5.6 mol%	282.85	10.43	274.95	15.50	272.15	15.08
	283.35	12.11	275.95	20.67	276.55	31.86
	283.95	14.20	276.95	24.53	277.95	39.44
	284.55	16.41	277.85	29.64	279.65	49.74
	285.25	18.59	278.85	35.35	280.65	61.41
	285.75	20.36				
	286.35	23.08				
	286.95	25.92				

촉진 효과가 떨어짐을 확인하였다.

Fig. 6과 Table 5는 BFG 모델 가스에 5.6 mol%의 촉진제를 첨가한 가스 하이드레이트의 상평형을 나타낸 것이다. 실제로 제철소에서 배출되는 BFG 가스의 조성은 제철소마다 다소 차이가 있으며, 정확한 세부 조성은 기업비밀에 속한다. 따라서 본 연구에서는 실제 BFG 가스와 비슷한 조성인 BFG 모델 가스를 대상으로 촉진제의 영향을 확인하였다. 실험 결과 BFG 모델 가스에서도 촉진제의 효과는 THF > propylene oxide > 1,4-dioxane 순으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 얻은 모든 실험 결과를 종합할 때, 같은 농도에서 THF가 가스 하이드레이트 형성 촉진 효과가 가장 우수하다는 것을 알 수

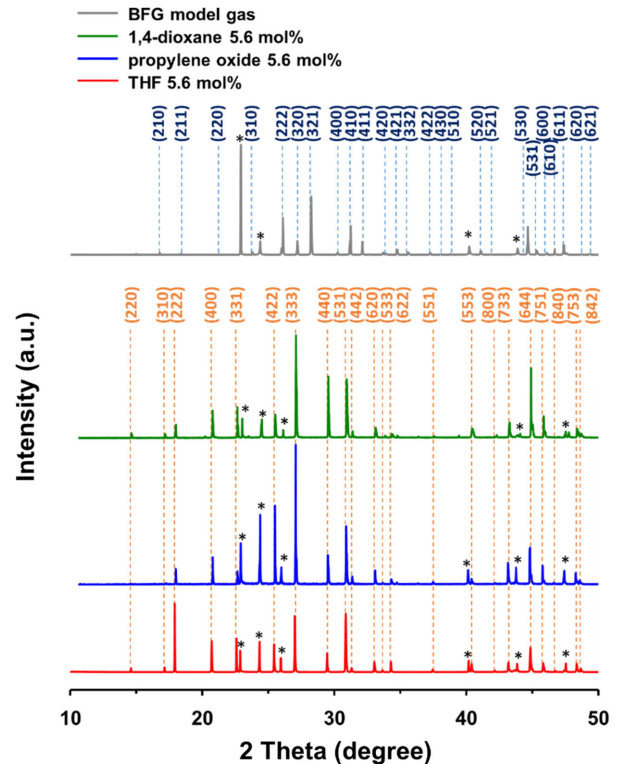


Fig. 7. PXRD patterns of the BFG model gas + 5.6 mol% promoters, Diffraction peaks for cubic structure I hydrate are denoted with blue dashed lines by their Miller indices, diffraction peaks for cubic structure II hydrate are denoted with orange dashed lines, and asterisks indicate the peak positions for the ice phase. All diffraction peak intensities, which indicate structure I, were normalized to the (321) peak, and others, which indicate structure II, were normalized to the (531) peak in order to compare their relative intensities.

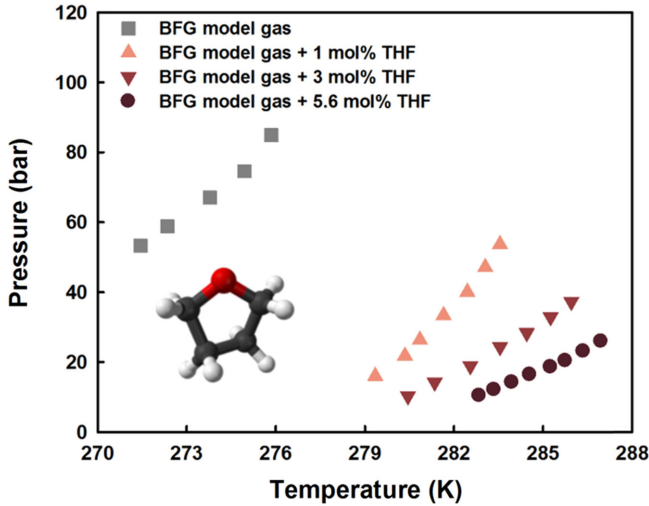


Fig. 8. Effect of the amount of THF on the hydrate phase equilibria of BFG model gas.

있다.

Fig. 7은 BFG 모델 가스와 각 촉진제가 5.6 mol%가 첨가된 용액의 가스 하이드레이트의 PXRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 확인할 수 있는 점은, 앞서 언급한 CO_2/N_2 (20/80) 혼합가스 시스템에서와 마찬가지로 구조 I을 가지던 BFG 모델 가스가 촉진제 첨가에 의해 구조 II 가스 하이드레이트를 형성하였다는 것이다. 따라서 가스 조성이 두 가지 이상 섞인 복잡한 조성의 혼합 가스에서도 촉진제가 우선으로 하이드레이트의 구조를 결정하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8과 Table 6은 용액에 포함된 THF의 농도가 BFG 모델 가스의 하이드레이트의 상평형에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 결과를 확인하면 THF가 1 mol%만 첨가되어도 같은 압력(60 bar)에서 약 10 K 높은 온도에서 하이드레이트의 상평형이 형성될 정도로 큰 안정효과를 보였다. 또한, THF의 양이 많을수록 가스 하이드레이트의 형성 촉진 효과가 커지며, 구조 II의 큰 동공에 포집 될 수 있는 THF의 최대량인 5.6 mol%까지 이러한 경향이 지속함을 알 수 있다.

Fig. 9는 THF 촉진제의 양이 BFG 모델 가스 하이드레이트의 구조에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 앞서 언급했듯이 BFG 모델 가스는 가스 하이드레이트 형성에 주로 참여하는 CO_2 의 영향으로 구조 I을 형성하지만 THF가 각각 1 mol%와 3 mol% 첨가된 용액은 구조 I과 구조 II가 혼재되어 있었으며 THF가 5.6 mol% 첨가된 용액에 대해서는 THF의 영향으로 완전히 구조 I에서 구조 II로 변화하였다. 이는 가스 하이드레이트 형성에 촉진제가 가스보다 먼저 참여하는 성향 때문이며, 이러한 결과는 널리 알려진 사실과도 일치한다[43].

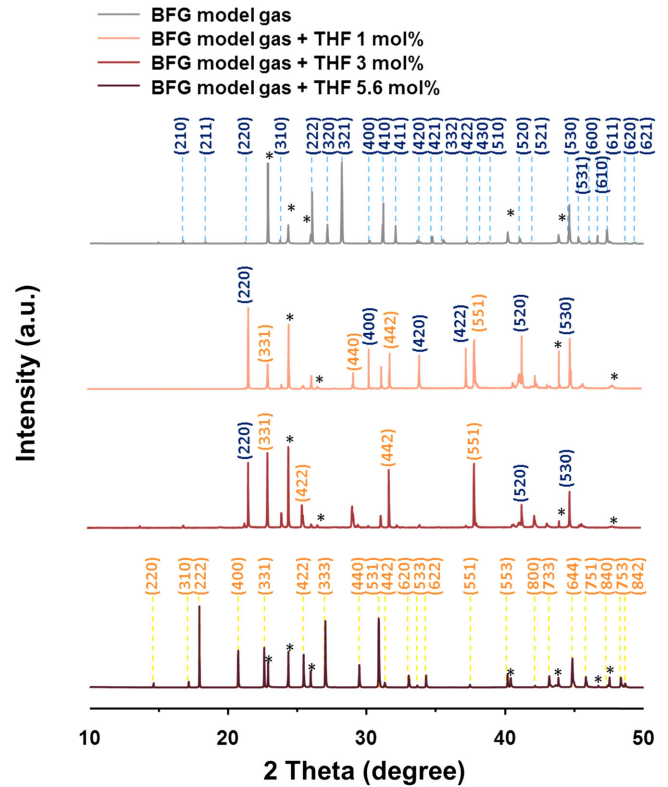


Fig. 9. PXRD patterns of the BFG model gas + THF promoter, Diffraction peaks for cubic structure I hydrate are denoted with blue dashed lines by their Miller indices, diffraction peaks for cubic structure II hydrate are denoted with orange dashed lines, and asterisks indicate the peak positions for the ice phase. All diffraction peak intensities were normalized to peak which was showed maximum intensity in order to compare their relative intensities.

4. 결 론

가스 하이드레이트 기술을 이용하여 철강공정 배기가스에서 CO_2 를 분리하는 공정을 설계하기 위해서는 삼상평형 데이터가 필요하다. 본 연구에서는 CO_2/N_2 혼합가스 및 BFG 모델 가스를 대상으로 하여, 가스 하이드레이트 촉진제가 삼상평형에 미치는 영향을 측정하였다. 촉진제로는 THF, propylene oxide 및 1,4-dioxane를 사용하였는데, THF가 상대적으로 가장 촉진 효과가 컸으며, 1,4-dioxane이 가장 촉진 효과가 작았다. THF를 1 mol% 첨가하면, BFG 모델 가스의 상평형 온도가 10K 정도 상승하는 효과를 보였다. CO_2/N_2 혼합가스는 촉진제를 첨가하지 않았을 때에는 구조 I 하이드레이트를

Table 6. Phase equilibria of BFG model gas with various concentration of THF solution

Gas	BFG model gas							
	pure		1 mol%		3 mol%		5.6 mol%	
	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
THF	271.45	53.30	282.85	10.43	274.95	15.50	272.15	15.08
	272.35	58.78	283.35	12.11	275.95	20.67	276.55	31.86
	273.78	67.04	283.95	14.20	276.95	24.53	277.95	39.44
	274.95	74.57	284.55	16.41	277.85	29.64	279.65	49.74
	275.85	84.90	285.25	18.59	278.85	35.35	280.65	61.41
			285.75	20.36				
			286.35	23.08				
			286.95	25.92				

형성하지만, 촉진제가 첨가되었을 때에는 구조 II 하이드레이트를 형성하였다. 따라서 가스 하이드레이트의 구조는 객체 가스보다는 열역학적 촉진제에 의해 우선으로 결정됨을 확인하였다. 철강 공정의 BFG를 대상으로 하였을 때에는 THF를 5.6 mol% 첨가한 것이 하이드레이트 촉진 효과가 가장 좋았으며, 따라서 이 조건을 기준으로 CO₂ 분리 공정을 설계하는 것이 유리할 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국과학재단(KOSEF)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 2012-0000115)입니다. 또한, 포항 산업과학연구원(RIST)에 의하여 지원되었습니다. Synchrotron PXRD 실험은 포항 가속기 연구소(PAL)에서 교육과학기술부(MEST)와 포항공과대학교(POSTECH)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

1. <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1>.
2. Association, W. S., "World Steel in Figures 2008. Brussels: World steel association," (2008).
3. <http://www.gir.go.kr/og/hm/ic/g/OGHMICG010M.do?year=2012&headerValue=04&leftValue=02>.
4. <http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm>.
5. Kang, S.-P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification Through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397(2000).
6. Lee, B. R., Ryu, J.-H., Han, K., Park, D.-H., Lee, K.-H. and Lee, I.-B., "Recent Research Trends on Separation of CO₂ Emitted From Steelmaking Process using Gas Hydrate Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 232(2010).
7. Sloan Jr, E. D. and Koh, C., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC press(2007).
8. Seo, Y.-T., Kang, S.-P. and Lee, H., "Experimental Determination and Thermodynamic Modeling of Methane and Nitrogen Hydrates in the Presence of THF, Propylene oxide, 1, 4-dioxane and Acetone," *Fluid Phase Equilib.*, **189**, 99(2001).
9. Saito, Y., Kawasaki, T., Kondo, T. and Hiraoka, R., "Methane Storage in Hydrate Phase with Water Soluble Guests," *Proceeding of the Second International Conference on Gas Hydrate, Toulouse, France*, pp. 459-465(1996).
10. Maekawa, T., "Equilibrium Conditions of Clathrate Hydrates Formed from Carbon Dioxide and Aqueous Acetone Solutions," *Fluid Phase Equilib.*, **303**, 76(2011).
11. Seo, Y., Kang, S.-P., Lee, S. and Lee, H., "Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1, 4-dioxane," *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2833(2008).
12. Mohammadi, A. H., Martínez-López, J. F. and Richon, D., "Determining Phase Diagrams of Tetrahydrofuran + Methane, Carbon Dioxide or Nitrogen Clathrate Hydrates Using an Artificial Neural Network Algorithm," *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 6059(2010).
13. Strobel, T. A., Koh, C. A. and Sloan, E. D., "Thermodynamic Predictions of Various Tetrahydrofuran and Hydrogen Clathrate Hydrates," *Fluid Phase Equilib.*, **280**, 61(2009).
14. Yoon, J.-H., "A Theoretical Prediction of Cage Occupancy and Heat of Dissociation of THF-CH₄ Hydrate," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 1670(2012).
15. Fan, S., Liang, D. and Guo, K., "Hydrate Equilibrium Conditions for Cyclopentane and a Quaternary Cyclopentane-rich Mixture," *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 930(2001).
16. Trueba, A. T., Rovetto, L. J., Florusse, L. J., Kroon, M. C. and Peters, C. J., "Phase Equilibrium Measurements of Structure II Clathrate Hydrates of Hydrogen with Various Promoters," *Fluid Phase Equilib.*, **307**, 6(2011).
17. Zhang, J. and Lee, J. W., "Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates," *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 659(2008).
18. Zhang, J. and Lee, J. W., "Enhanced Kinetics of CO₂ Hydrate Formation Under Static Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 5934(2008).
19. Mohammadi, A. H. and Richon, D., "Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Methyl Cyclopentane, Methyl Cyclohexane, Cyclopentane or Cyclohexane + Carbon Dioxide," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 5319(2009).
20. Lim, Y.-A., Babu, P., Kumar, R. and Linga, P., "Morphology of Carbon Dioxide-hydrogen-cyclopentane Hydrates with or Without Sodium Dodecyl Sulfate," *Crystal Growth & Design* **13**, 2047(2013).
21. Shimada, W., Ebinuma, T., Oyama, H., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J. and Narita, H., "Separation of Gas Molecule Using Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L129(2003).
22. Kamata, Y., Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J. and Narita, H., "Gas Separation Method Using Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 362(2004).
23. Shin, K., Kim, Y., Strobel, T. A., Prasad, P., Sugahara, T., Lee, H., Sloan, E. D., Sum, A. K. and Koh, C. A., "Tetra-*n*-butylammonium Borohydride Semiclathrate: A Hybrid Material for Hydrogen Storage," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 6415(2009).
24. Acosta, H. Y., Bishnoi, P. R. and Clarke, M. A., "Experimental Measurements of the Thermodynamic Equilibrium Conditions of Tetra-*n*-butylammonium Bromide Semiclathrates Formed from Synthetic Landfill Gases," *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 69(2010).
25. Lee, S., Lee, Y., Park, S. and Seo, Y., "Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrate for Nitrogen in the Presence of Tetra-*n*-Butylammonium Bromide and Fluoride," *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5883(2010).
26. Chapoy, A., Gholinezhad, J. and Tohidi, B., "Experimental Clathrate Dissociations for the Hydrogen + Water and Hydrogen + Tetra-butylammonium Bromide + Water Systems," *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5323(2010).
27. Li, G., Liu, D. and Xie, Y., "Study on Thermal Properties of TBAB-THF Hydrate Mixture for Cold Storage by Dsc," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **102**, 819(2010).
28. Oshima, M., Shimada, W., Hashimoto, S., Tani, A. and Ohgaki, K., "Memory Effect on Semi-clathrate Hydrate Formation: A Case Study of Tetragonal Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Hydrate," *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 5442(2010).
29. Rodionova, T., Komarov, V., Villevald, G., Aladko, L., Karpova, T. and Manakov, A., "Calorimetric and Structural Studies of Tetra-butylammonium Chloride Ionic Clathrate Hydrates," *J. Phys.*

- Chem. B*, **114**, 11838(2010).
30. Deschamps, J. and Dalmazzone, D., "Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Chloride and Tetrabutyl Phosphonium Bromide;" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3395(2010).
 31. Li, S., Fan, S., Wang, J., Lang, X. and Wang, Y., "Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO₂ in the Presence of Tetra-*n*-Butyl Ammonium Halide (bromide, chloride, or fluoride);" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3212(2010).
 32. Sun, Z.-G. and Sun, L., "Equilibrium Conditions of Semi-clathrate Hydrate Dissociation for Methane + Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide;" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3538(2010).
 33. Li, X.-S., Xu, C.-G., Chen, Z.-Y. and Wu, H.-J., "Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate Process for Post-combustion Capture of Carbon Dioxide in the Presence of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride;" *Energy*, **35**, 3902(2010).
 34. Li, X.-S., Xia, Z.-M., Chen, Z.-Y., Yan, K.-F., Li, G. and Wu, H.-J., "Equilibrium Hydrate Formation Conditions for the Mixtures of CO₂ + H₂ + Tetrabutyl Ammonium Bromide;" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 2180(2009).
 35. Mayoufi, N., Dalmazzone, D., Fürst, W., Delahaye, A. and Fournaison, L., "CO₂ Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(ammonium/phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies;" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1271(2009).
 36. Makino, T., Yamamoto, T., Nagata, K., Sakamoto, H., Hashimoto, S., Sugahara, T. and Ohgaki, K., "Thermodynamic Stabilities of Tetra-*n*-butyl Ammonium Chloride + H₂, N₂, CH₄, CO₂, or C₂H₆ Semiclathrate Hydrate Systems;" *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 839(2009).
 37. Deschamps, J. and Dalmazzone, D., "Dissociation Enthalpies and Phase Equilibrium for TBAB Semi-clathrate Hydrates of N₂, CO₂, N₂ + CO₂ and CH₄ + CO₂;" *J. Therm. Anal. Calorim.*, **98**, 113(2009).
 38. Fan, S., Li, S., Wang, J., Lang, X. and Wang, Y., "Efficient Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas by Formation of TBAB or TBAF Semiclathrate Hydrates;" *Energy Fuels*, **23**, 4202(2009).
 39. Lee, B. R., Sa, J.-H., Park, D.-H., Cho, S., Lee, J., Kim, H.-J., Oh, E., Jeon, S., Lee, J. D. and Lee, K.-H., "Continuous" Method for the Fast Screening of Thermodynamic Promoters of Gas Hydrates Using a Quartz Crystal Microbalance;" *Energy Fuels*, **26**, 767(2011).
 40. Sa, J.-H., Kwak, G.-H., Lee, B. R., Park, D.-H., Han, K. and Lee, K.-H., "Hydrophobic Amino Acids as a New Class of Kinetic Inhibitors for Gas Hydrate Formation;" *Scientific Reports*, **3** (2013).
 41. Seo, Y.-T. and Lee, H., "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates as Revealed by X-ray Diffraction and ¹³C Nmr Spectroscopy;" *J. Phys. Chem. B*, **108**, 530(2004).
 42. 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 (2004).
 43. Alavi, S., Susilo, R. and Ripmeester, J. A., "Linking Microscopic Guest Properties to Macroscopic Observables in Clathrate Hydrates: Guest-host Hydrogen Bonding;" *J. Chem. Phys.*, **130**, 174501(2009).
 44. Van Cleeff, A. and Diepen, G., "Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen I;" *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **84**, 1085(1965).
 45. Adisasmito, S., Frank III, R. J. and Sloan Jr, E. D., "Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures;" *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 68(1991).