

구조-I 및 구조-H 하이드레이트의 공존 현상 규명 연구

서 유탉^{1)*}, 이 종원²⁾, 서 용원³⁾, 이 훈⁴⁾

Studies on coexistence phenomena of structure I and H hydrates

Yutaek Seo, Jong Won Lee, Youngwon Seo, Huen Lee

Key words : Natural gas(천연가스), gas hydrate(가스 하이드레이트), structure coexistence (구조 공존), NMR (핵자기 공명), 구조-H (structure H)

Abstract : 가스 하이드레이트의 구조-I 및 구조-H의 공존 현상을 ^{13}C NMR과 Raman spectroscopy를 이용하여 분석하였다. 하이드레이트 생성 조건이 구조-H 영역에만 있을 때는 CH_4 +neohexane 혼합 하이드레이트가 구조-H만을 나타냈지만, 구조-I의 영역에서는 구조-H의 혼합 하이드레이트와 구조-I의 순수 메탄 하이드레이트가 공존하는 것을 ^{13}C NMR spectra를 통해 확인하였다. 이러한 현상은 구조-H 생성자로 알려진 isopentane, MCP, MCH 에서도 관찰되었으며, Raman spectroscopy를 이용해서도 확인할 수 있었다.

1. 서 론

자연계에 존재하는 천연가스 하이드레이트는 함유하고 있는 객체 분자의 종류에 따라 구조가 다르며, 지금까지는 주로 구조-I의 메탄 하이드레이트가 많이 관찰되었으며, 기존의 연구에서도 주로 한 종류의 구조만을 가지는 순수 또는 혼합 하이드레이트에 대한 상평형 연구가 많이 이루어진 것이 사실이다. 최근 분석 기술의 발달과 함께 다양한 하이드레이트 생성자들에 대한 연구가 활발하게 이루어지면서 하이드레이트 생성시 나타나는 특성들에 대한 연구결과가 많이 보고되고 있다. 주목할 사항들 중 하나는 하이드레이트 형성자의 종류와 조성, 생성 조건에 따라서 구조가 다양하게 존재할 수 있다는 것이다. THF 하이드레이트가 Xe에 노출되는 경우 metastable 상태의 구조-II Xe 하이드레이트가 나타나는 현상이 Moudrokovski에 의해 제시된바 있으며, 메탄과 THF의 혼합 하이드레이트의 경우 THF 농도에 따라 하이드레이트와 순수 물의 heterogeneous mixture가 나타날 수 있음이 Seo의 microimaing 연구에 의해 밝혀졌다. 이 연구에서 액상의 순수 물은 온도 및 압력 조건 변화에 따라 메탄과 반응해 구조-I을 형성하고, 이때 구조-I과 구조-II가 공존하는 것을 관찰하였다. 이러한 구조 공존 현상은 하이드레이트 연구에서 종종 보고되는 현상으로 Takahashi는 메탄과 프로판 혼합 가스를 이

용해 하이드레이트를 제조하는 경우에도 구조-I과 구조-II가 함께 나타나는 현상을 보고하였다. 또한 Lu등은 캐나다 서부해안에서 채취한 샘플에서 구조-II와 구조-H 하이드레이트가 공존하는 것을 밝히고, 자연계의 하이드레이트가 복잡한 구조를 가질 수 있음을 제시한 바 있다.

이러한 하이드레이트의 복잡한 구조는 앞서 얘기한 바와 같이 하이드레이트 형성자의 종류, 생성 조건에 따라 다양하게 나타날 수 있다. 본고에서는 구조-H 형성자로 알려진 다양한 탄화수소 화합물과 메탄을 하이드레이트 형성자로 사용하고, 생성 온도와 압력을 변경하면서 하이드레이트를 제조하였다. 그 과정에서 하이드레이트 구조-I과 구조-H의 공존 현상이 관찰되었으며, 생성 온도와 압력이 미치는 영향을 논하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

일반적으로 메탄 하이드레이트의 삼상 상평형은 액상의 물과 기상의 가스, 고상의 하이드레이트가 평형을 이루고 있는 H-Lw-V 평형선을 의미하며, 하이드레이트가 안정적으로 존재할 수 있는 온도

- 1) *에너지기술연구원, 수소 연료전지 연구부
E-mail : ytseo@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3607 Fax : (042)860-3309
- 2) 공주대학교 환경공학과
- 3) 창원대학교 화학공학과
- 4) KAIST 생명화학공학과

와 압력 조건을 나타낸다. 이를 측정하기 위해서는 관측창을 가지고 있는 고압 반응기에서 하이드레이트를 생성시킨 후 서서히 온도를 증가시키면서 하이드레이트 해리에 의한 압력 증가를 관찰하고, 최종적으로 해리가 완료되어 압력 증가가 종료되는 점을 평형점으로 정한다. 다만 MCH 등의 구조-H 하이드레이트 형성자는 물과 혼합되지 않는 탄화수화물이므로 액상의 물과 함께 액상의 탄화수소가 하나 더 존재하는 사상 상평형을 이루게 된다. 구조 분석에 사용되는 시료 역시 같은 반응기를 이용하여 제조하였다. 액상의 물과 탄화수소 화합물을 반응기에 넣고, 메탄으로 가압한 후 stirring을 시작하면 하이드레이트 생성 현상이 관찰된다. 하이드레이트 생성과 함께 소모되는 메탄은 외부 실린더에서 보충함으로써 등압 조건에서 하이드레이트 시료가 생성되도록 유도하였다. 더 이상의 가스 소모가 없을 때 하이드레이트 생성 반응이 완료되었다고 판단했으며, 시료 채취는 먼저 반응기의 온도를 -20°C 로 낮추어 준 후 실시하였다. 이 온도에서 하이드레이트는 자기 보존 효과에 의해 해리 반응이 억제된다. 반응기에서 꺼내진 시료는 액체 질소에 저장하여 보존되며, 이후 NMR 분석을 위해 Zr-rotor에 충전한 후 NMR probe에 삽입된다.

NMR을 이용한 구조 분석은 Bruker 400 MHz solid-state NMR spectrometer를 이용하여 실시하였다. Spectra는 243K에서 얻어졌으며 4mm Zr-rotor를 이용하여 온도 변환이 가능한 probe에 시료를 삽입하였다. 시료 분석 frequency는 100.6MHz에서 이루어졌으며, 2kHz의 magic angle spinning (MAS)를 실시하였다. $5\ \mu\text{s}$ 의 90° pulse에 해당하는 70kHz의 radio frequency field strength를 사용하였다. Chemical shift의 표준 시료로는 adamantane의 300K에서 38.3ppm chemical shift를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수 메탄 하이드레이트와 메탄+neohexane 혼합 하이드레이트의 상평형도이다. 점선으로 표시된 순수 메탄 하이드레이트의 H-Lw-V 삼상 평형선보다 낮은 온도와 높은 압력에서 구조-I 하이드레이트가 생성될 수 있다. 메탄+neohexane 혼합 하이드레이트는 구조-H를 형성하는 것으로 알려져 있으며, Fig. 1의 실선으로 표시된 사상 평형선보다 낮은 온도와 높은 압력에서 생성이 가능하다. 따라서 neohexane이 첨가되어 생성된 혼합 하이드레이트는 평형선과 순수 메탄하이드레이트의 평형선을 비교하면 순수 메탄 하이드레이트에 비해 더 낮은 압력과 높은 온도에서 안정하게 존재할 수 있다. Fig. 1에서 표시

한 바와 같이 region H는 순수 메탄 하이드레이트는 존재할 수 없지만, 메탄과 neohexane이 형성하는 구조-H 혼합 하이드레이트는 존재할 수 있는 영역이다. 이에 비해 region I은 구조-I의 순수 메탄 하이드레이트도 존재 가능하며, 구조-H의 메탄+neohexane도 존재 가능한 영역이다. 이러한 상평형 조건에서의 차이가 하이드레이트 생성에 미치는 영역을 알아보기 위해 Fig. 1에서와 같이 A, B, C의 특정 조건을 정해 하이드레이트 생성 실험을 실시하였다. 이때, 물에 대하여 neohexane은 하이드레이트 형성 stoichiometry보다 과량을 넣어 구조-H가 생성될 수 있는 충분한 조건을 갖추어 주었다.

A 조건은 region I에 있으며, 273.8K의 온도에서 압력을 25bar까지 상승시켜, 구조-H의 생성을 유도하였다. B 조건은 region H에 있으며, 273.8K의 온도에서 압력을 50bar까지 상승시켜, 생성된 하이드레이트의 구조를 조사하고자 하였고, C 조건은 B 조건에서 하이드레이트를 생성시킨 후 온도만 283.1K로 압력을 유지하면서 증가시킨 조건이다. 각 조건에서의 하이드레이트 구조 분석 결과를 Fig. 2의 ^{13}C NMR spectra에서 나타내었다. Neohexane의 경우 네 개의 NMR 피크로 나타나지만, 구조 분석은 주로 메탄의 chemical shift에

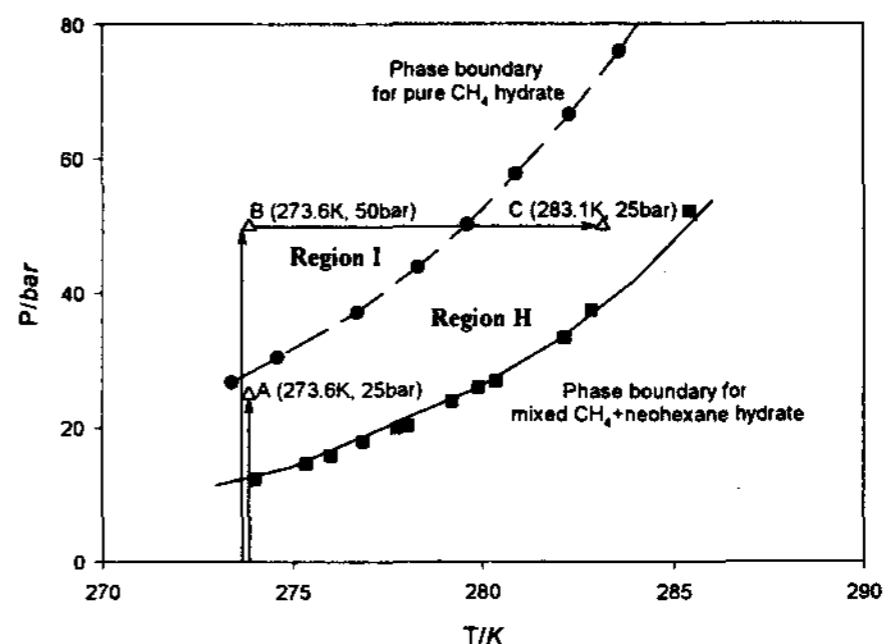


Fig. 1. Hydrate phase boundary of pure CH_4 (structure I, assigned as dotted line) and mixed CH_4 +neohexane (structure H, assigned as solid line) hydrates. Point A, B, and C represents sample obtaining conditions for ^{13}C NMR spectroscopy.

의해 정해지므로, Fig. 2에서는 0에서 10ppm까지 메탄의 chemical shift만을 나타내었다. Fig 2. (a)는 Fig. 1의 A 조건에서 제조한 하이드레이트 시료를 분석한 결과이다. 메탄은 두개의 피크로 나타나며, 구조-H의 작은 동공 5^{12} , 중간 동공 $4^35^66^3$ 에 포획된 메탄이 나타내는 -4.5ppm 과 -4.9ppm 에서 피

크를 보이고 있다. 문헌에 의하면 5^{12} , $4^35^66^3$ 동공의 비율은 3:2인 것으로 제시되고 있으며, Fig. 2 (a)의 결과에서도 두 피크가 나타내는 integrated intensity 비율 $\theta_{M,CH_3}/\theta_{S,CH_4}=1.22$ 였다. 중간 동공에 포획된 메탄의 몰수 보다 작은 동공에 포획된 메탄의 몰수가 많은 것으로 나타났으며, 큰 동공에 포획된 메탄은 없는 것으로 나타났다. 예상대로 Fig. 1의 A 조건에서는 구조-H만이 생성되었다. 그러나 Fig. 1의 B 조건에서는 A 조건과는 다른 양상을 나타낸다. Fig. 2의 (b)에서 보는 바와 같이 B 조건에서 생성된 하이드레이트 시료를 분석한 결과 구조-H의 작은 동공과 중간 동공에 포획된 메탄과 더불어, 구조-I의 순수 메탄 하이드레이트에서 나타나는 5^{12} 의 -4.3ppm과 $5^{12}6^2$ 의 -4.9ppm 피크가 나타났다. 피크의 위치도 구조-I의 메탄과 일치할뿐더러 intensity ratio도 $I_{L,CH_4}/I_{S,CH_4}=3.49$ 로 순수 메탄 하이드레이트에서 얻어지는 결과와 유사하였다. 따라서 B 조건에서 생성된 하이드레이트에는 구조-H의 혼합 하이드레이트와

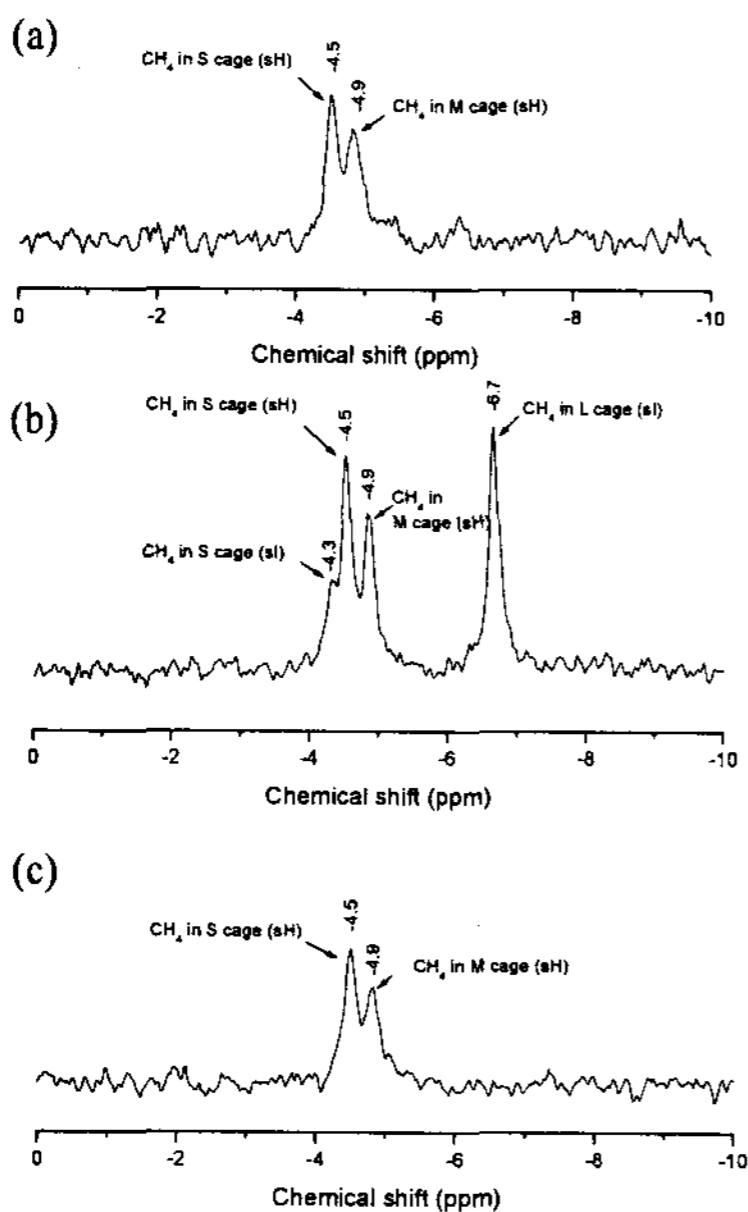


Fig. 2. Stacked plot of ^{13}C NMR spectra for ternary methane, neohexane, and water system. (a) sH at point A (b) coexistence of sl and sH at point B (c) sH at point C.

구조-I의 순수 메탄 하이드레이트가 공존한다. B 조건에서 생성된 하이드레이트를 압력을 그대로 유지하면서 C 조건까지 온도를 상승시켜주고 시료를 채취한 후 NMR 분석을 실시한 결과가 Fig. 2 (c)이다. B에서 나타났던 구조-I은 모두 해리되

고, 구조-H만 남아있는 것으로 사료된다. 이 결과에서 알 수 있듯이 구조-I과 구조-H가 동시에 생성될 수 있는 조건에서는 구조-H를 생성시킬 수 있는 neohexane이 과량으로 존재한다고 하더라도 구조-I의 순수 메탄 하이드레이트가 구조-H의 메탄+neohexane 혼합 하이드레이트와 공존할 수 있는 것으로 나타났다.

다른 구조-H 형성자에 대해서도 같은 결과가 나타나는지를 알아보기 위해 세 종류의 다른 구조-H 하이드레이트 형성 물질을 이용하여, B 조건에서 추가로 하이드레이트를 생성시켜 보았다. isopentane과 methycyclopentane (MCP), methycyclohexane (MCH)이 형성자로 사용되었으며, 시료를 ^{13}C NMR을 이용해 분석한 결과를 다음의 Fig. 3에 나타내었다.

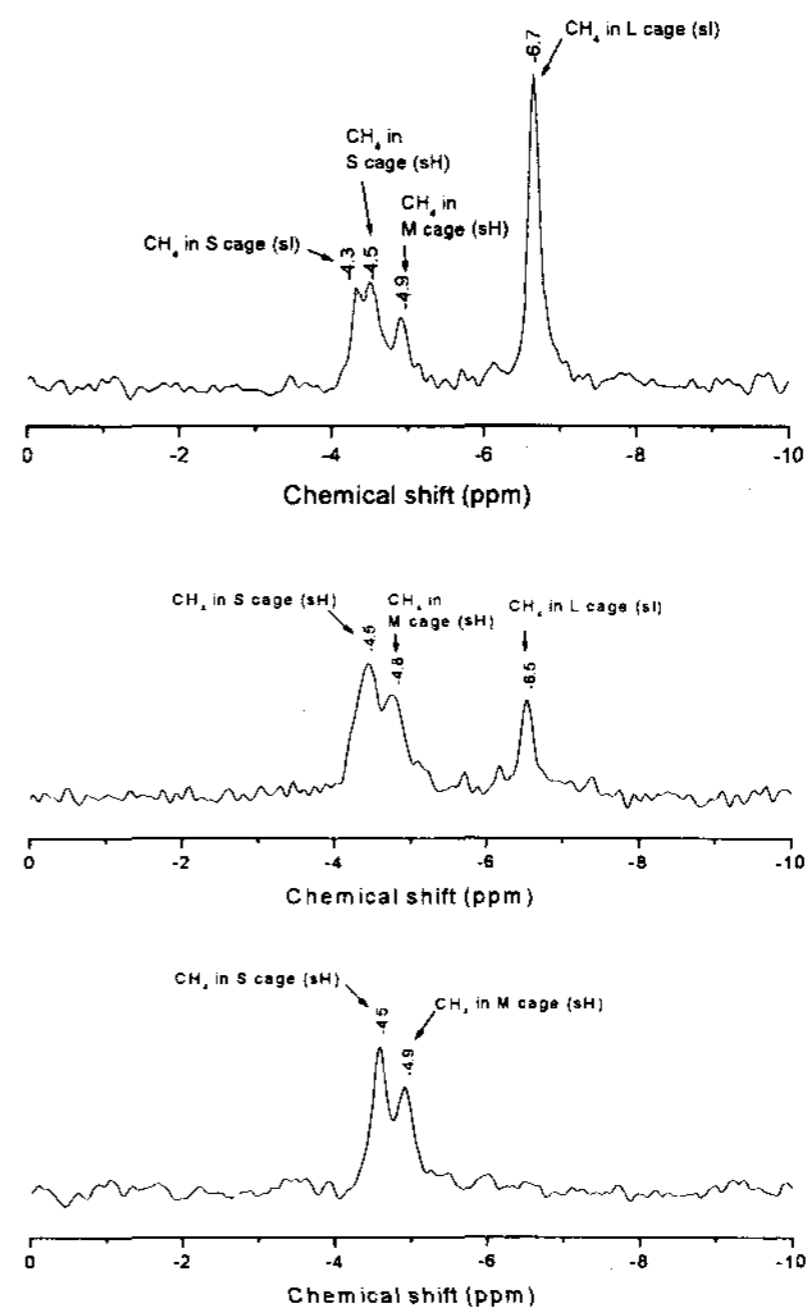


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of (a) methane, isopentane, and water system. (b) methane, MCP, and water system. (c) methane, MCH, and water system

Fig. 3 (a)는 isopentane과 메탄의 혼합 하이드레이트이며, NMR spectra에서 볼 수 있듯이 구조-I의 순수 메탄 하이드레이트와 구조-H의 혼합 하이드레이트가 공존하고 있다. Fig. 3 (b)는 MCP가 메

탄과 혼합 하이드레이트를 생성될 때이며, isopentane 일 때와 마찬가지로 구조-H와 구조-I 하이드레이트가 공존하고 있다. 그러나 구조-I에 포획된 메탄의 양은 MCP일 때 감소한 것으로 나타났으며, MCH가 메탄과 혼합 하이드레이트를 생성할 때에는 구조-I 없이 구조-H만 생성된 것으로 나타났다.

이 결과를 통해 구조-H 형성자가 메탄과 혼합 하이드레이트를 생성할 때에는 생성 조건에 따라서, 그리고 형성자의 종류에 따라서 구조-I과 공존할 수 있다는 것을 확인하였다. 이러한 구조의 공존은 미시적인 관점에서 하이드레이트의 생성 특성을 연구하는 데에도 중요한 단서가 될 수 있지만, 심해 퇴적층에 부존된 가스 하이드레이트의 구조 종류에 따라서 포획된 메탄 및 기타 가스 분자들의 매장량을 계산하는데 있어서 중요한 정보로 사용될 수 있다. 대부분의 심해 퇴적층은 구조-I, 구조-II, 구조-H가 모두 생성될 수 있는 조건이기 때문에 시추를 통한 시료의 획득과 분석 과정에서 객체 분자의 종류 및 조성을 확인하여 구조를 예측하는 것이 중요하고, 나아가서는 시료를 저온에서 보관해 직접 구조를 분석할 수 있도록 하는 것이 필요할 것으로 보인다. 만약 NMR이나 Raman과 같이 복잡한 분석기기를 사용하지 않고, 비저항 등의 하이드레이트 물성을 통해 구조를 예측할 수 있다면 정확한 매장량의 계산에 좀 더 도움이 될 것으로 사료된다.

4. 결론

NMR을 이용해 구조-H 형성자가 포함된 혼합 하이드레이트를 분석하였다. 분석결과 구조-H와 구조-I이 공존할 수 있는 조건에서는 두개의 구조가 함께 나타나는 것으로 확인되었으며, 이러한 특징은 대부분의 구조-H 하이드레이트 형성자에서 확인되었다. 정확한 매장량을 계산하기 위해서는 하이드레이트의 구조와 객체 분자의 조성 분석이 필수적이므로, 본 연구 결과는 차후 하이드레이트의 특성 분석을 통한 매장량 계산에 활용될 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 주관하고 에너지관리공단 지원한 에너지·자원 기술개발 사업의 수행결과입니다.

References

- [1] Seo, Y.T.; Moukdrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A.; Lee, J. W.; H. Lee, 2005, "Efficient Recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, 2316-2319.
- [2] Lu, H.; Seo, Y.T.; Lee, J.; Moudrakovski, I.; Ripmeester, J. A.; Chapman, N.R.; Coffin, R. B.; Gardner, G.; Pohlman, J., 2007, "Complex gas hydrate from the Cascadia margin", *Nature*, Vol. 445, 303-306.