

## 구조-H 가스 하이드레이트의 새로운 포접 현상 규명

이 종원<sup>1)</sup>, Hailong Lu, Igor L. Moudrakovski,  
Christopher I. Ratcliffe, John A. Ripmeester<sup>2)</sup>

### New clathration behaviors of structure-H hydrate formers

Jong-won Lee, Hailong Lu, Igor L. Moudrakovski,  
Christopher I. Ratcliffe, John A. Ripmeester

**Key words** : n-pentane(n-펜탄), n-hexane(n-헥산), gas hydrate(가스 하이드레이트), structure-H (구조-H), natural gas(천연가스), X-ray diffraction(X-선 회절분석), NMR spectroscopy(NMR 분광법)

**Abstract** : 분자 크기가 너무 커 가스 하이드레이트를 형성하지 않는다고 알려진 n-펜탄과 n-헥산이 다른 구조-H 형성 화합물과 혼합되어 사용될 경우 구조-H 동공 내에 함께 포접되는 것으로 확인되었다. 구조-H 하이드레이트의 형성 및 미세구조 분석은 고체 NMR 및 X-선 회절 분광법을 이용하여 확인하였다. 이러한 혼합 화합물에서 보이는 구조-H 하이드레이트 형성은 전체적인 구조-H 형성 화합물에서 나타나는 일반적 특징인 것으로 여겨진다.

### 1. 서 론

가스 하이드레이트란 물 분자들이 수소 결합을 통해 이루는 3차원적인 격자 동공 내에 저분자량의 화합물이 포접되며 형성되는 고체 화합물이다. 지구 상에 부존되어 있는 천연가스 중 막대한 양이 가스 하이드레이트 형태로 영구 동토층 또는 심해저에 존재하는 것이 알려지면서, 이를 미래의 새로운 에너지원으로 활용하기 위해 활발한 연구가 진행되어 왔다. 이러한 가스 하이드레이트는 크게 입방형의 구조-I과 구조-II, 그리고 육방형의 구조-H 세 가지 결정구조로 구분할 수 있다. 일반적인 탄화수소 화합물들 중에서 메탄(C1)과 에탄(C2)이 구조-I 또는 구조-II를 형성하고, C3 및 C4의 탄화수소는 메탄 혹은 에탄과 함께 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한, 1987년 Ripmeester 등에 의해 발견된 구조-H 하이드레이트의 경우, 가장 큰 동공 내에 사이클로알칸, 메틸사이클로알칸 및 메틸기-치환 n-알칸 등 C8까지의 탄화수소를 포접할 수 있다고 보고되었다. 이러한 구조-H 하이드레이트는 전체 화합물 구조를 안정시키기 위하여 메탄과 같은 헬프 가스(help gas)가 작은 동공들을 채워줄 필

요가 있다. 하지만 탄소 개수가 5개 이상인 n-알칸의 경우 구조-H 하이드레이트를 형성할 수 없는 것으로 여겨졌으며, 따라서 이러한 화합물은 구조-H의 가장 큰 동공에 포접되지 않는다고 생각되었다. 가스 하이드레이트 형태로 저장된 천연가스의 매장량과 매장 지역은 하이드레이트의 속성에 크게 의존적이기 때문에, 가스 하이드레이트의 구조, 조성 및 안정 특성이 가스 하이드레이트를 새로운 에너지원으로 활용하고 기후 변화 물질로 평가함에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재까지 천연가스 하이드레이트 샘플의 분석 연구 결과에 따르면, 생물 기원의 가스로부터 형성되는 천연 하이드레이트가 일반적으로 구조-I 형태를 갖는 반면, 열적 기원의 가스를 통해서 구조-II 및 구조-H가 형성된다는 사실이 동위원소 분석법을 통해 제시되었다. 따라서 구조-I 및 구조-II가 자연 상태에 존재하고 있음은 이미 확인되었지만, 구조-H 하이드레이트는 실험실에서만 합성되는 것은 아닌가라고 여겨져 왔다. 최근 캐나다 서부 해안의 Cascadia margin에서 회수된 천연가스 하이드레이트 샘플의 조성을 분석한 결과, 다량의 탄화수소가 포함된 것이 확인되었는데 이 중에는 n-펜탄 및 n-헥산도 상당히 들

어 있는 것으로 나타났다. 따라서 이들이 지금까지 구조-H를 형성할 수 없다고 여겨지는 했으나, 다른 구조-H 형성 화합물과 혼합되어 사용될 경우 실제 구조-H 형성에 참여할 수 있다는 가능성이 제시되었다.

## 2. 실험 방법

샘플 제조: 약 5.0 g의 얼음을 빻아 미세한 입자로 만든 뒤, 이를 내부 부피가 약 20.0 cm<sup>3</sup> 정도인 고압셀에 넣고 순수한 2,2-디메틸부탄이나 메틸사이클로hex산, 혹은 2,2-디메틸부탄(또는 메틸사이클로hex산)과 n-펜탄(혹은 n-hex산)의 액체 혼합물을 함께 가한다. 이 때 얼음 분말이 녹는 것을 방지하기 위하여 액체 혼합물을 가하기 전, 냉동고에서 253.15 K의 온도로 미리 냉각을 시켜 사용한다. 얼음과 액체 혼합물로 셀을 채우고 난 뒤, 셀을 271.15 K의 항온을 이루고 있는 항온 수조에 담근다. 그리고 난 뒤, CH<sub>4</sub> 기체를 서서히 주입시켜 30.0 bar가 되도록 한다. 얼음과 CH<sub>4</sub> 기체만 반응하여 구조-I의 순수한 CH<sub>4</sub> 하이드레이트가 형성되지 않도록 주입 압력에 유의한다. 하루가 지나 하이드레이트 형성으로 인하여 압력 강하가 관찰되면, 온도를 274.15 K로 상승시켜 하이드레이트로 물이 변환되는 것을 촉진시키도록 하였다. 하이드레이트로의 전환을 가능한 많이 시키기 위하여 이와 같은 열적 사이클(thermal cycling) 과정을 두 번씩 행하였다.

준비된 하이드레이트 샘플의 구조 확인은 Anton Parr 저온 컨트롤러가 부착된 Rigaku 분말 X-ray 분광기를 이용하여 수행하였다. 이 장비의 최대 용량은 12 kW이며, 냉각 장치를 사용하여 최저 83 K의 온도에서 작동이 가능한 것이다. 1.79021 Å의 파장을 갖는 CoK $\alpha$ 가 조사 선원(radiation source)으로 사용되었으며, step time을 5초로 하고 step size를 0.058로 하여 5.0에서 50.08까지의 범위에서 회절 데이터가 얻어졌다. 회절 실험을 수행하는 동안, 실험 온도는 액체 질소를 이용하여 85 K로 유지시켰다. 하이드레이트 샘플의 미세구조 및 조성 분석을 위하여, 하이드레이트 샘플을 7-mm 직경의 Zirconium 로터 내에 채워 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 측정하였는데, 이렇게 채워진 로터는 Bruker사의 DSX400 고체 NMR 분광기의 가변 온도(VT) 프로브 내에 장착이 되어 실험을 수행하게 된다. 실험에서 얻어진 스펙트럼은 전부 100.6 MHz의 Larmor 주파수, cross-

polarization(CP) 방법을 이용한 magic angle spinning(MAS) 방법으로 2.0 kHz로, 혹은 <sup>1</sup>H 짝풀림(decoupling) 방법을 이용하여 단일-펄스 자유 유도 붕괴를 통해 기록된 것이다. 298 K에서 각각 38.56과 29.50 ppm으로 지정된 화학적 변이를 갖는 아다만탄의 <sup>13</sup>C NMR 공명 피크가 실험전 외부 화학-전이 참조 피크로 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

2,2-디메틸부탄과 메틸사이클로hex산은 모두 구조-H 하이드레이트 형성 화합물로 잘 알려진 물질들이며, 이들이 메탄과 반응할 때의 상평형 거동이 다양한 조건 하에서 측정되어 보고되었다. 2,2-디메틸부탄과 메틸사이클로hex산을 개별적으로 CH<sub>4</sub>과 반응시켰을 때, 그리고 2,2-디메틸부탄과 메틸사이클로hex산을 n-펜탄 혹은 n-hex산과 혼합물로 하여 CH<sub>4</sub>과 반응시켰을 때 모두 가스 하이드레이트가 성공적으로 형성되었다. 이렇게 형성된 가스 하이드레이트의 샘플들은 분말 X-ray 회절법(XRD) 측정을 통해 구조를 확인하였다. 얻어진 회절 패턴을 분석한 결과, 샘플들은 모두 구조-H 결정구조(P6/mmm)를 보였으며, 계산된 격자상수는 2,2-디메틸부탄만을 사용한 샘플의 경우 a = 12.2664 및 c = 10.0667 Å 정도로 문헌값과 일치하는 결과를 보여주었다. 특히 분자 크기가 큰 n-펜탄 및 n-hex산이 첨가되어 형성된 샘플들의 경우에도 역시 격자상수에 현저한 차이를 찾아보기 힘들었지만, n-hex산이 첨가된 샘플의 격자상수가 2,2-디메틸부탄만을 이용한 샘플과 거의 동일하였던 반면, n-펜탄이 첨가된 시스템의 경우에는 격자상수가 약간 감소하는 결과를 나타내었다.

형성된 하이드레이트 샘플의 조성 및 구조를 좀더 확인해보기 위하여 cross-polarization / magic angle spinning (CP/MAS) <sup>13</sup>C NMR 분광법을 사용하였다. 얻어진 NMR 스펙트럼을 통해, 2,2-디메틸부탄을 사용하여 형성된 하이드레이트는 전부 구조-H인 것으로 확인되었다 (그림 1). 이는 하이드레이트 상의 5<sup>12</sup> 및 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>3 동공 내에 위치한 CH<sub>4</sub> 분자가  $\delta = 4.50$  ppm에서 특징적으로 나타내는 피크를 통해 확인할 수 있었다. 또한 스펙트럼의 down field 영역에서는 네 개의 뚜렷한 피크(2,2-디메틸부탄 ((C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub> H<sub>2</sub>-C <sub>$\delta$</sub> H<sub>3</sub>)에 대해  $\delta = 8.66$  (C <sub>$\delta$</sub> ), 29.31 (C <sub>$\alpha$</sub> ), 30.28 (C <sub>$\beta$</sub> ) 및 36.90 (C <sub>$\gamma$</sub> ) ppm)가 관찰되었는데, 이는 2,2-디메틸부탄에서 기인한 네 개의 <sup>13</sup>C NMR 공명 피크를 보여주는 것이다.

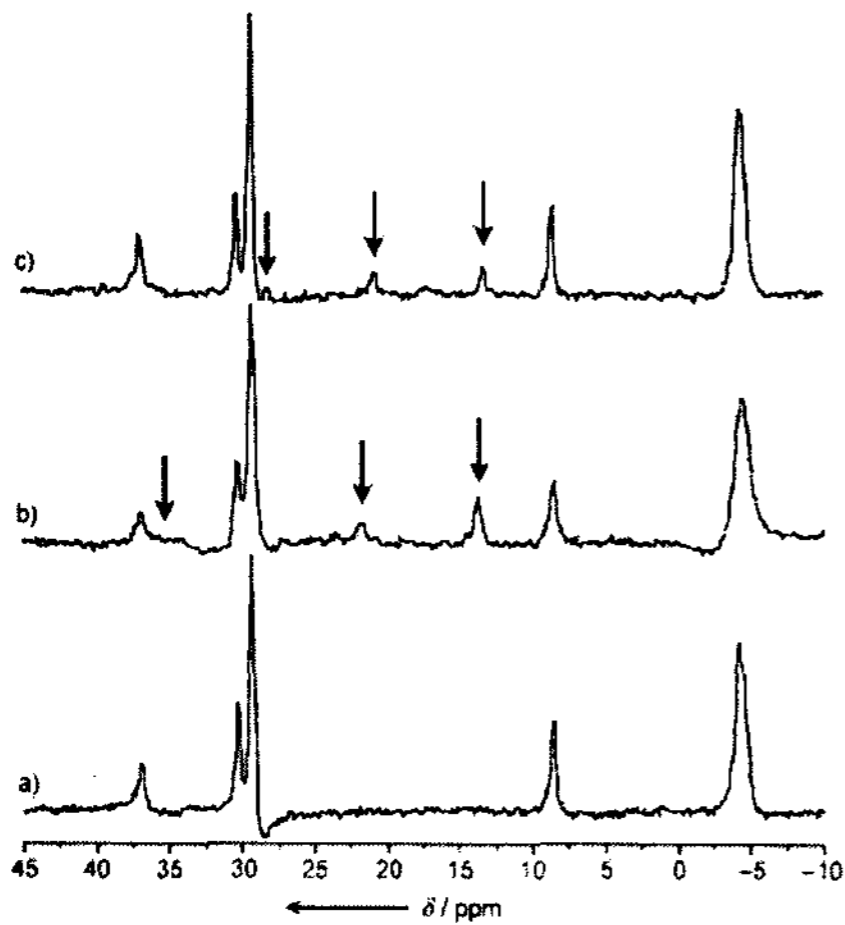


그림 1. 200 K에서의 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 (a) 2,2-디메틸부탄 +  $\text{CH}_4$ , (b) 2,2-디메틸부탄 + n-펜탄 +  $\text{CH}_4$ , (c) 2,2-디메틸부탄 + n-헥산 +  $\text{CH}_4$  하이드레이트. (b)와 (c)의 화살표는 하이드레이트 동공 내에 존재하는 n-펜탄 혹은 n-헥산으로부터 나온 것들이다.

하지만, n-펜탄 및 n-헥산이 시스템에 첨가된 경우, 세 개의 피크가 추가적으로 더 나타났다. n-펜탄 및 n-헥산의 녹는점은 각각 143과 178 K이기 때문에, 만일 이들 탄화수소들이 액체 상태로 존재한다면 CP/MAS NMR 분광법으로 측정할 경우 액상이 검출되지 않기 때문에 스펙트럼에 나타나지 않을 것이다. 따라서 혼합물을 사용한 하이드레이트 샘플들에 대한 NMR 스펙트럼에 추가적으로 생겨난 피크들은 하이드레이트 동공 내에 위치한 n-펜탄 및 n-헥산으로부터 나온 피크라 생각할 수 있다. 이를 확인해 보기 위하여 순수한 n-펜탄과 n-헥산의 NMR 스펙트럼을 200 K에서 측정하였으며 그 결과는 다음과 같다 (그림 2).

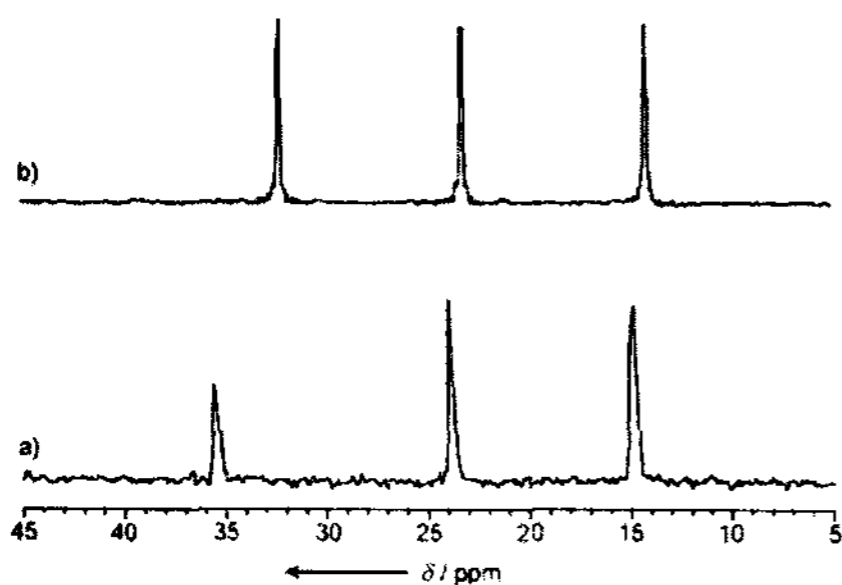


그림 2. 200 K에서 측정한 (a) n-펜탄 및 (b) n-헥산의 HPDEC  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼.

앞서 언급하였던 것처럼, 이들 화합물들은 측정 온도에서 액상으로 존재하기 때문에, NMR 스펙트럼은 high-power decoupling(HPDEC) 방법을 이용하여 측정한 것이며, CP/MAS 방법을 이용해 측정하였을 경우에는 아무런 피크도 관찰되지 않았다. n-펜탄과 n-헥산의 경우 모두, 피크의 위치에는 다소 차이가 있었지만 세 개의 뚜렷한 피크가 얻어졌다 (n-펜탄( $\text{C}_\alpha\text{H}_3\text{-C}_\beta\text{H}_2\text{-C}_\gamma\text{H}_2\text{-C}_\beta\text{H}_2\text{-C}_\alpha\text{H}_3$ )에 대해  $\delta = 14.89$  ( $\text{C}_\alpha$ ),  $23.95$  ( $\text{C}_\beta$ ),  $35.54$  ppm ( $\text{C}_\gamma$ ), n-헥산( $\text{C}_\alpha\text{H}_3\text{-C}_\beta\text{H}_2\text{-C}_\gamma\text{H}_2\text{-C}_\delta\text{H}_2\text{-C}_\beta\text{H}_2\text{-C}_\alpha\text{H}_3$ )에 대해  $\delta = 14.11$  ( $\text{C}_\alpha$ ),  $23.22$  ( $\text{C}_\beta$ ),  $32.28$  ppm ( $\text{C}_\gamma$ )).

얻어진 CP/MAS NMR 스펙트럼의 피크 면적을 근거로 계산해 본 결과, 구조-II 하이드레이트의 가장 큰 동공( $5^{12}\text{O}^8$ ) 내에 포집된 n-펜탄과 n-헥산의 양은 대략 전체 탄화수소 중 15.7 mol%와 8.3 mol%인 것으로 나타났다. 가장 큰 동공의 충진율이 거의 일정한 값으로 유지된다고 가정한다면, 이 계산 결과는 n-헥산의 경우가 사슬의 길이가 더 길기 때문에 포집되기 더 어렵다는 사실과도 잘 부합하는 것으로 여겨진다. 다섯 개 이상의 탄소 원자 사슬을 갖는 탄화수소는 구조-II의 가장 큰 동공(8.62 Å)을 채우기에 너무 크다고 여겨져 왔으나, 본 실험 결과 한 가지 이상의 gauche interaction을 보이며 다른 구조-II 형성 화합물과 혼합될 경우 포집될 수 있음이 확인되었다.

또한 구조-II 형성 화합물을 2,2-디메틸부탄 대신에 메틸사이클로헥산을 사용하였을 경우에도 유사한 결과가 얻어졌다 (그림 3). 별도로 측정한 X-ray 회절분석 실험 결과, 이렇게 얻어진 구조-II 하이드레이트의 격자상수 역시 문헌값 및 2,2-디메틸부탄 시스템의 경우에 비해 크게 차이가 나지 않았다.

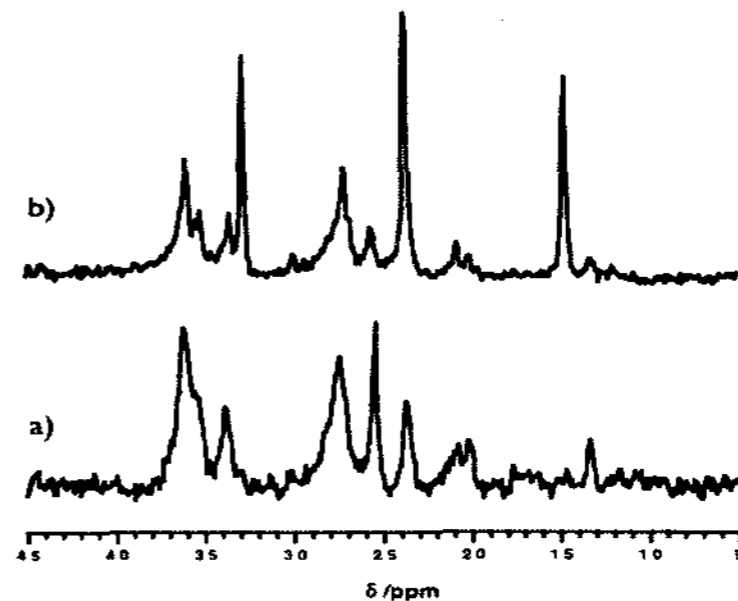


그림 3. 200 K에서 측정한 메틸사이클로헥산 + n-헥산 +  $\text{CH}_4$  하이드레이트의 (a) HPDEC와 (b) CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼

2,2-디메틸부탄의 경우와 마찬가지로 메틸사이클로hex산의 경우에도 혼합물로 사용하였을 경우, n-헥산이 구조-II 하이드레이트의 가장 큰 동공 내로 포집될 수 있음이 NMR로 확인되었다. 따라서 이러한 구조-II 형성 화합물이 보이는 혼합 하이드레이트 특성은 특정한 형성 화합물에서만 보이는 한정된 현상이 아니라, 구조-II 형성 화합물 전반에 걸쳐서 일반적으로 관찰할 수 있는 현상이라고 생각된다. 다만 현재 이러한 거대 크기가 탄화수소 포집은 열역학적 및 동력학적으로 규명된 것이 아니기 때문에, 이러한 현상을 명확히 설명하기 위해서는 좀더 다양한 구조-II 형성 화합물을 사용하여 열역학적 안정영역 확인 및 동력학적 거동 분석 등 추가적인 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

이전까지 구조-II를 형성할 수 없다고 알려진 n-펜탄 및 n-헥산이 실제 하이드레이트 동공 내에 포집될 가능성을 확인해 보기 위하여 기존 구조-II 하이드레이트 형성 화합물과 액체 혼합물을 만들어 하이드레이트 형성 실험을 수행하였다. 형성된 샘플은 고체상 NMR 및 X-ray 회절분석 실험을 수행하여 형성 구조 및 미세 결정구조 분석 등을 수행하였다. 실험 결과 분자 크기가 구조-II 하이드레이트의 가장 큰 동공 내에 들어가기에는 너무 큰 것으로 알려졌던 n-펜탄 및 n-헥산도 다른 구조-II 형성 화합물과 혼합물 형태로 사용될 경우 실제 하이드레이트 동공 내에 포집되는 것이 확인되었다. 이러한 포집 거동은 n-펜탄의 경우가 더욱 용이한 것으로 밝혀졌는데 이는 n-펜탄의 사슬 길이가 상대적으로 적다는 것에 기인한 것으로 보인다. 또한 2,2-디메틸부탄뿐 아니라 이러한 형성 거동이 메틸사이클로hex산에서도 동일하게 관찰되었다. 따라서 이러한 새로운 구조-II 포집 거동이 특정한 형성 화합물에서만 나타나는 것이 아니라, 구조-II 형성 화합물 전반에 걸쳐서 일반적으로 관찰할 수 있는 현상이라고 짐작된다.

#### References

- [1] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gas*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
- [2] K. A. Kvenvolden, 1988, "Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere", *Chem. Geol.* 71, pp 41-51 ; K. A. Kvenvolden, 1995, "A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate", *Org. Geochem.* 23, pp 997-1008 ; D. Grauls, 2001, "Gas hydrate: Importance and applications in petroleum exploration", *Mar. Pet. Geol.* 18, pp 519-523.
- [3] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, 1987, "A new clathrate hydrate structure", *Nature* 325, pp 135-136 ; K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, 1997, "Structure H hydrate: A single crystal diffraction study of 2,2-dimethylpentane.5(Xe,H<sub>2</sub>S).34H<sub>2</sub>O", *Supramol. Chem.* 8, pp 173-176.
- [4] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, 1990, "Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: New guests for structure II and structure H", *J. Phys. Chem.* 94, pp 8773-8776.
- [5] J. M. Brooks, M. C. Kennicutt, R. R. Fay, T. J. McDonald, R. Sassen, 1984, "Organic gas hydrates in the Gulf of Mexico", *Science* 225, pp 409-411.
- [6] R. Sassen, I. R. MacDonald, 1994, "Evidence of structure H gas hydrate, Gulf of Mexico continental slope", *Org. Geochem.* 2, pp 1029-1032 ; D. W. Davidson, S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, W. F. Lawson, 1986, "Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico", *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, pp 619-623.
- [7] A. P. Mehta, E. D. Sloan, 1993, "Structure H hydrate phase equilibria of methane + liquid hydrocarbon mixtures", *J. Chem. Eng. Data* 38, pp 580-582.
- [8] A. P. Mehta, Ph.D. thesis, "A thermodynamic investigation of structure H clathrate hydrate", Colorado School of Mines (USA), 1996.
- [9] A. P. Mehta, J. A. Ripmeester, "Structural characterization of hydrate formation in Black Oil and condensate systems", *Proc. 4th Int. Conf. Gas Hydrates*, Yokohama, Japan, 2002, pp 580-585.