

X-ray diffraction을 이용한 가스 하이드레이트 미세구조 분석

*이 종원¹⁾, 설 지웅²⁾, 고 동연²⁾, **이 훈²⁾

Microscopic analysis of gas hydrates using X-ray diffraction method

*Jong-won Lee, Jiwoong Seol, Dong-Yeun Koh, **Huen Lee

Key words : gas hydrate(가스 하이드레이트), methane(메탄), carbon dioxide(이산화탄소), X-ray diffraction(X-선 회절분석), NMR spectroscopy(NMR 분광법)

Abstract : 다양한 조성을 갖는 CH₄+CO₂ 혼합 기체 하이드레이트 샘플의 미세 구조 분석을 위하여 X-ray 회절 방법을 이용하였다. X-ray 회절 분석을 이용할 경우, 하이드레이트로의 전환율과 같은 정성적인 분석뿐만 아니라 각 객체별 cage occupancy와 같은 정량적인 분석까지도 가능한 것으로 나타났다. 또한 이렇게 얻어진 X-ray 회절 분석 결과 및 refinement 결과를 ¹³C 고체 NMR 방법과 교차 비교함으로써 측정 결과의 신뢰도를 높이려 하였다. 얻어진 분석 결과는 이후 가스 하이드레이트를 이용한 다양한 연구 분야에서 저장용량 평가 및 객체 점유율과 같은 미세 구조 정보를 얻는 데에 유용하게 사용될 것으로 전망된다.

1. 서론

가스 하이드레이트란 호스트인 물 분자와 게스트 분자(일반적으로는 저분자량의 기체 분자)가 화학적 결합을 이루며 형성하는 고체 결정형 화합물을 일컫는다. 가스 하이드레이트는 다양한 기체를 포집하여 적은 부피의 고체 내부에 저장할 수 있기 때문에 그 응용 잠재성이 광범위하다는 특징이 있다. 최근 영구 동토 지방이나 심해저에서 천연 상태로 형성된 가스 하이드레이트 층이 발견되면서, 하이드레이트 형태로 부존되어 있는 천연가스를 미래 에너지원으로 활용하기 위한 연구가 점차 증대되고 있다.¹ 또한, 이산화탄소를 가스 하이드레이트 형태로 하여 심해저에 저장하기 위한 연구도 대기 중 이산화탄소의 농도를 감소시켜 궁극적으로는 지구온난화 문제의 해결에 이바지하려는 차원에서 병행 연구되고 있다.² 이산화탄소를 천연가스 하이드레이트 층 내부로 직접 주입시켜 이산화탄소의 심해 저장과 천연가스 활용을 동시에 이룰 수 있는 공정의 개념도 제안되어, 두 개의 공정을 개별적으로 시행하는 것에 비해 증가된 경제성을 통하여 가스 하이드레이트 활용을 더욱 현실적으로 만들기도 하였다.³ 하지만, 이렇게 제안된 기술을 실용화하기 위해서는 무엇보다도 먼저 천연가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소가 혼합가스를 이룰 때에 다양한 조성에서 벌어지는 혼합가스 하이드레이트의 평형 조성과 거동을 파악하는 것이 급선무가 된

다. 본 연구에서는 이러한 혼합가스 하이드레이트에서의 분자 거동을 파악해 보기 위하여, 두 가지 분광학적 분석 연구를 통해 혼합가스의 조성에 따른 CH₄과 CO₂ 분자의 고체 하이드레이트 내 거동에 대해 파악하였다. 이를 위해 사용된 분석 도구는 ¹³C 고체 NMR 분광법과 분말 X-ray 회절 방법이였다.

이미 문헌을 통해 알려진 것처럼, CO₂와 CH₄ 분자는 모두 가스 하이드레이트를 형성할 때 구조 I(sI)을 형성하는 것으로 알려져 있다.⁴ 또한 이러한 구조는 CO₂와 CH₄의 혼합가스가 사용되었을 때에도 기체 조성의 변화에 상관없이 유지되는 것으로 보고되었다.⁵ 구조 I 하이드레이트의 경우, 3차원 격자 구조를 형성하는 물 분자 46개의 네트워크 연결을 통해 2개의 12면체(5¹²) 동공과 6개의 14면체(5¹²6²) 동공을 이루게 된다. 따라서 만일 한 가지 종류의 게스트 분자가 가스 하이드레이트 형성에 관여한다고 할 경우, 구조 I의 이상적인 양론식은 2M_s 6M_t 46H₂O가 되어 hydration number가 5.75가 된다. 하지만 가스 하이드레이트는 비양론적인 화합물이기 때문에 실제 만들어지는 hydration number는 형성 조건

1) Department of Environmental Engineering, Kongju National University

2) Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

에 따라 6에서 8 사이의 값을 일반적으로 갖게 된다. NMR을 이용한 CH₄ 분자의 분광학적 분석과 더불어,⁶ 단결정 X-ray 회절 및 중성자 회절 분석 방법 등을 통하여 CO₂ 분자의 거동을 파악하려는 시도도 많이 있어 왔다.⁷ 고체 NMR 분석 방법의 경우, cage occupancy를 계산하기 위하여 van der Waals-Platteeuw의 통계 열역학적 모델식과 연계를 해야 하는 반면,⁸ X-ray 회절 분석 및 중성자 회절 분석 방법의 경우에는 실제 cage occupancy 값을 refinement 결과에서 바로 얻을 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 확립된 ¹³C 고체 NMR 분석법과 더불어 NMR 분석으로 파악이 어려웠던 CO₂ 분석을 위해 X-ray 회절 분광법을 이용하였다. 이와 같이 다양한 분석 방법을 통하여 확립된 기체 거동 분석은, 다양한 혼합가스 하이드레이트 뿐만 아니라 여러 하이드레이트 응용 분야에서 유용한 도구로 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

2. 실험 방법

하이드레이트 샘플 제조에는 99.99 mol%의 메탄 가스와 99.0 %의 이산화탄소 가스, 그리고 HPLC 등급의 H₂O를 사용하였다. 이들 가스 및 시료들은 추가적인 정제나 처리 없이 그대로 사용되었다.

분석에 사용할 하이드레이트 샘플 제조를 위해서는 20.0 g의 물을 내부 부피 약 150 cm³인 고압 반응기 내에 넣고, 여기에 다양한 조성을 갖는 CH₄ + CO₂ 혼합 기체를 원하는 압력까지 가압하였다. 그런 다음, 반응기를 외부 항온 조절기를 이용해 271 K까지 냉각시켜 하이드레이트 형성이 이루어지도록 하였다. 하이드레이트 형성이 완료되어 압력 강하가 더 이상 생기지 않게 되면, 하이드레이트로의 전환율을 높이기 위하여 274 K까지 온도를 높였다 다시 271 K로 냉각하는 thermal shocking 방법을 사용하였다. 이런 thermal shocking 과정을 통해서도 추가적인 압력 강하가 더 이상 생기지 않게 되어 하이드레이트 형성이 완료된 것으로 확인되면, 반응기 내부의 기체를 서서히 방출시켜 압력을 낮춘 다음, 액체 질소로 냉각을 하여 하이드레이트가 해리되지 않도록 하며 고압 반응기로부터 분광학적 분석을 위한 시료를 채취하였다.

준비된 하이드레이트 샘플의 구조 확인에는 포항 가속기 연구소의 고분해능 분말 X-ray 회절 빔라인(8C2)이 사용되었다. 샘플 분석을 위해서는 1.5490 Å의 파장을 갖는 X-ray를 8.0042 keV의 에너지로 조사시켜 8 ~ 129 °의 2θ 범위에 대해 회절 데이터를 측정하였다. 측정이 이루어지는 동안 샘플 holder는 진공 상태에서 액체 질소를 이용하여 80 K로 유지되어 샘플의 해리가 이루어지 않도록 하였다. 또한 하이드레이트 샘플의 미세구조 및 조성 분석을 위하여, 하이드레이트 샘플을 4-mm 직경의 zirconium 로터 내에 채워 ¹³C NMR 스펙트럼을 측정하였는데, 이렇게 채워진 로터는 Bruker사의 DSX400 고체 NMR 분광기의 가변 온도(VT) 프로브 내에 장착이 되어 실험을 수행하였다. 실험에서 얻어진 스펙트럼은 전부 100.6 MHz의 Larmor 주파수, cross-polarization(CP) 방법을 이용한 magic angle

spinning(MAS) 방법으로 2.0 kHz로, 혹은 ¹H 짝풀림(decoupling) 방법을 이용하여 단일-펄스 자유 유도 붕괴를 통해 200 K에서 기록된 것이다. 298 K에서 각각 38.56과 29.50 ppm으로 지정된 화학적 변이를 갖는 아다만탄의 ¹³C NMR 공명 피크가 실험전 외부 화학-전이 참조 피크로 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

이전의 연구 보고에서는 MAS ¹³C NMR 분광법을 이용하여 다양한 혼합 기체 조성을 갖는 조건에서 CO₂와 CH₄ 분자의 가스 하이드레이트 내 치환 현상이 확인된 바 있었다. 이 연구 결과에서는 CH₄ 분자의 cage occupancy ratio가 혼합 기체 내의 CO₂ 농도가 증가함에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다. 순수 메탄 하이드레이트의 경우 이 비의 값이 1.26에 근접하며 large cage에 비하여 small cage로 메탄 분자가 덜 포집되는 것으로 확인되었지만,^{8,9} 혼합 기체 내에서 CO₂의 조성이 증가함에 따라 계속 감소하여 순수 CO₂에서는 0.5 이하까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 large cage를 채우는 분자가 small cage를 채우는 분자 수의 절반 정도 밖에 미치지 않는 것을 의미한다. 이러한 현상은 기체 분자의 크기라는 관점에서 파악할 수 있다. CO₂ 분자의 분자 직경은 구조 I 하이드레이트의 small cage 크기와 거의 같은 반면, CH₄ 분자는 그보다 분자 직경이 조금 작다. 따라서 CO₂와 CH₄ 분자가 small cage를 채우기 위해 서로 경쟁할 경우, 메탄 분자가 이산화탄소 분자에 비하여 더 용이하게 small cage를 차지할 수 있다. 반면 메탄보다 더 큰 분자 직경을 갖는 이산화탄소 분자의 경우에는 small cage보다 크기가 더 큰 large cage 내로 쉽게 포집될 수 있는 것이다.

앞선 연구에서 확인된 내용을 확장시켜 본 연구에서는 X-ray 회절 분석 방법을 이용하여 다양한 혼합 기체 조성을 갖는 CH₄ + CO₂ 혼합 기체에 대하여 가스 하이드레이트의 형성 및 분자 거동을 분석하였다. 아래의 그림은 순수 CO₂ 하이드레이트에 대하여 얻어진 X-ray 회절 분석 결과를 refinement를 수행한 결과와 비교해 놓은 도표를 보여주고 있다.

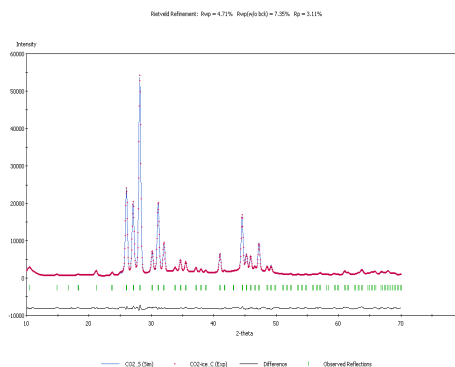


그림 1. 순수 CO₂ 하이드레이트에 대한 refinement 결과. 수직선들은 구조 I 하이드레이트에 대하여 관찰된 피크 위치를 표시하며, 가장 아래의 수평선은 측정값과 계산 결과와의 차이

현재까지 몇몇 연구자에 의하여 CO₂ 하이드레이트의 cage occupancy 계산이 수행되었으나, 이러한 값은 형성 조건에 크게 의존하는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 275 K, 50.0 bar의 온도 및 압력 조건에서 하이드레이트를 형성하였는데, 이 경우 cage occupancy가 small과 large cage에 대해 각각 0.90과 0.98로 얻어졌다. 이러한 결과는 기존의 문헌 보고에 비하여 다소 높은 것으로 나타났는데, 이는 형성 압력이 증가하면서 small과 large cage에 대한 포집 정도가 증가하였고, 그 중에서도 small cage에 대한 포집이 두드러지게 증가한 것이 그 요인이라 생각할 수 있다.

순수 CO₂ 하이드레이트에 대한 X-ray 회절 분석 절차를 사용하여 다양한 조성을 갖는 CH₄ + CO₂ 혼합 기체 하이드레이트 샘플을 분석하였으며, 이러한 측정 결과를 refine하여 얻어진 cage occupancy ratio는 다음 그림과 같았다.

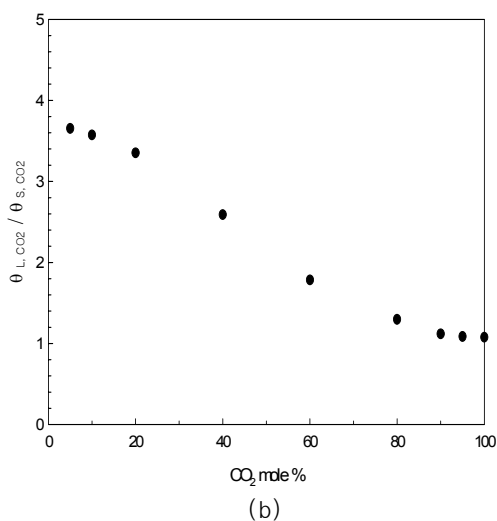
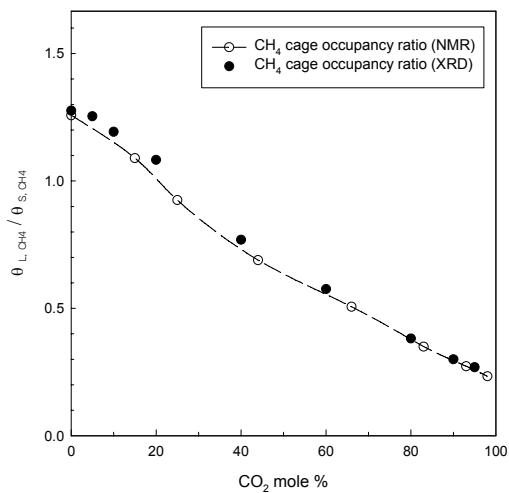


그림 2. (a) 혼합 기체 조성 변화에 따른 CH₄ 분자의 cage occupancy ratio. (b) 혼합 기체 조성 변화에 따른 CO₂ 분자의 cage occupancy ratio.

이렇게 시도된 X-ray 회절 분석 방법의 정확도 확인을 위하여, CH₄ 분자의 cage occupancy ratio는 ¹³C 고체 NMR 방법을 통해 얻어진 결과와 상호 비교를 수행하였다. 그림 2에서 보는 것처럼, 게스트 분자들의 cage occupancy ratio는 두 가지 모두 CO₂의 조성이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통하여 기체 상에 존재하는 CO₂ 분자가 낮은 CO₂ 조성에서는 large cage로 주로 포집되며, CO₂의 조성이 증가함에 따라 small cage로도 포집이 활발해져 최종적으로는 거의 large cage와 동일한 포집 정도를 보인다고 결론지을 수 있다. 또한 X-ray 회절 분석 결과를 통하여 확인된 혼합 기체 하이드레이트들의 unit cell parameter는 기체 조성에 관계없이 11.89 Å으로 일정하게 얻어졌는데, 이는 형성되는 구조 I 하이드레이트가 분자 직경이 큰 CO₂의 small cage 포집에도 cage의 왜곡과 같은 영향을 크게 받지 않는 것이라 결론지을 수 있다.

본 연구에서 얻어진 결과는 현재 가스 하이드레이트의 조성 및 미세 구조 분석에 있어 가장 강력한 도구라 할 수 있는 ¹³C 고체 NMR 분석 방법과 더불어, 미세 구조를 분석할 수 있는 새로운 방법으로 사용될 수 있음을 확인하였다. 기존의 고체 NMR과 더불어 X-ray 회절 분석 방법을 이용할 경우, 샘플 내에 존재하는 하이드레이트의 전환율과 같은 정성적인 정보 뿐만 아니라, 가스 하이드레이트 내부에 존재하는 게스트들에 대한 정보와 같은 정량적인 정보까지 얻는 것이 가능하여 향후 가스 하이드레이트 연구에서 강력한 분석 방법으로 충분히 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는, ¹³C 고체 NMR 분석 방법과 더불어 X-ray 회절 분석을 통하여 다양한 조성을 갖는 CH₄ + CO₂ 혼합 기체 하이드레이트의 미세 구조 분석 연구를 수행하였다. 여기에서 얻어진 결과와 분석 절차는 향후 NMR과 더불어 활용될 경우, 가스 하이드레이트의 분석 연구에 있어 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 전망된다. 또한 다양한 조성에서 CH₄ 및 CO₂ 분자가 보이는 가스 하이드레이트 내의 포집 거동은 이산화탄소 심해 저장이나 천연가스 하이드레이트의 활용 연구와 같은 분야에 있어 실제적이고도 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] C. Ji, G. Ahmadi, D. H. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 5801; B. Deka, S. K. Barnwal, *Chem. Eng. World*, **1997**, *32*, 75; C. Taylor, R. S. Cherry, K. Millheim, J. Kwan, W. Maurer, *Prepr. Div. Fuel Chem. ACS*, **2002**, *47*, 344; J. A. Majorowicz, P. K. Hannigan, K. G. Osadetz, *Nat. Resources. Res.* **2002**, *11*, 79; M. Max, W.P. Dillon, *Chem. Ind.* **2000**, 16.
- [2] P. G. Brewer, G. Friederich, E. T. Peltzer F. M. Orr, Jr, *Science*, **1999**, *284*, 943; P. G. Brewer, C. Goyet, G. Friederich, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 8308; P. G. Brewer, E. T. Peltzer, G. Friederich, I. Aya, K. Yamane, *Marine Chem.*

- 2000, 72, 83; J. Lee, M-K. Chun, K.-M. Lee, Y-J. Kim, H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, 19, 673.
- [3] R. P. Warzinski, R. M. Enick, D. H. Smith, K. S. Seshadri, *Prepr. Div. Fuel Chem. A.C.S.* **2000**, 45, 786; S. Hirohama, Y. Shimoyama, A. Wakabayashi, S. Tatsuta, N. Nishida, *J. Chem. Eng. Japan.* **1996**, 29, 1014; K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, S. Nakano, *J. Chem. Eng. Japan*, **1996**, 29, 478.
- [4] D. W. Davidson in *Water. A Comprehensive Treatise*, Ed. F. Franks, **1972**, Plenum, New York, N.Y. p 115.
- [5] S. Adisasmito, R. J. Frank, III, E. D. Sloan, Jr, *J. Chem. Eng. Data*, **1991**, 36, 68.
- [6] J. A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **1988**, 97, 337; A. K. Sum, R. C. Burrus and E. D. Sloan, Jr, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7371.
- [7] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe and J. A. Ripmeester, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 4200; T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, S. Mae, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 1527; R. W. Henning, A. J. Schultz, V. Thieu, Y. Halpern, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5066.
- [8] J. H van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, 2, 1.
- [9] C. A. Tulk, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Geol. Survey Can. Bull.* **1999**, 544, 251.