

새로운 수용성 하이드레이트 형성체 연구

*이 종원¹⁾, Hailong Lu, Igor L. Moudrakovski,
Christopher I. Ratcliffe, **John A. Ripmeester²⁾

New water-soluble hydrate formers

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

Key words : gas hydrate(가스 하이드레이트), water-soluble formers(수용성 형성체), natural gas(천연가스), X-ray diffraction(X-선 회절분석), NMR spectroscopy(NMR 분광법)

Abstract : 다양한 고리형 에스테르 및 고리형 케톤 화합물을 시도하여 새로운 구조-II 및 구조-H 수용성 하이드레이트 형성체를 발견하였다. 이렇게 새로이 발견된 하이드레이트 형성체에 대해서는 상평형 측정 및 분광학적 분석을 수행하여 안정영역과 분자 거동을 파악하였다. 새로이 발견된 하이드레이트 형성체는 물과의 용해성이 우수하여 하이드레이트 형성이 빠른 속도로 이루어져 실제 응용 분야에서 중요하게 사용될 수 있을 것으로 전망된다.

1. 서론

포집 화합물의 한 종류인 가스 하이드레이트는 저분자량의 게스트 분자가 수소 결합을 이룬 물 분자가 이루는 격자 구조 내로 포집되며 형성되는 얼음과 유사한 결정성 화합물이다. 가스 하이드레이트는 구조-I(sI), 구조-II(sII) 및 구조-H(sH)의 세 가지 특징적인 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 형성되는 하이드레이트의 결정 구조에 따라, 형성되는 동공의 형태 및 단위 격자 구조 내에서 이들 동공의 분포 비율이 달라지게 된다. 세 가지 결정 구조가 모두 한 가지 형태의 동공(가장 작은 동공)을 공통적으로 지니고 있으나, 큰 동공의 형태 및 크기 차이가 sI 및 sII를 구분하게 된다. 이러한 크기 및 형태 차이로 인하여, 메탄이나 에탄과 같은 작은 게스트 분자는 sI 하이드레이트를 형성하는 반면, 프로판과 같은 더 큰 게스트 분자가 sII 구조를 형성하게 되는 것이다. sH 하이드레이트의 경우에는, 공통적인 가장 작은 동공 이외에도 중간 및 큰 동

공이 추가적으로 존재하고 있다. sH 하이드레이트의 가장 큰 동공 내에 들어갈 수 있는 게스트 분자의 크기는 작은 동공이나 중간 크기의 동공을 채우기에는 너무 크기 때문에, 'help gas'라고 부르는, 이들 동공들을 채워 전체 결정 구조를 안정하게 해줄 수 있는 두 번째의 게스트 물질이 필요하게 된다.

가스 하이드레이트의 가장 주요한 특징은 단위 부피의 고체 구조 내로 가스를 압축시켜 저장할 수 있다는 점이다. 또한 막대한 양의 천연가스가 이미 가스 하이드레이트 형태로 자연적으로 존재해 있다는 것도 밝혀져, 이를 미래의 새로운 에너지원으로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되

-
- 1) Department of Environmental Engineering, Kongju National University
E-mail : maruhill@kongju.ac.kr
Tel : (041)521-9425 Fax : (041)552-0380
 - 2) The Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada
E-mail : john@ripmeester@nrc.ca
Tel : +1-613-993-2011 Fax : +1-613-998-7833

어 오고 있다. 이러한 에너지원으로의 연구와 더불어, 가스 하이드레이트를 인공적으로 합성함으로써 에너지원을 수송/저장하는 데에 활용하기 위한 연구도 함께 진행이 되고 있다. 가스 하이드레이트를 에너지 수송 및 저장 기술로 활용하는 경우, 매체 내에 저장할 수 있는 에너지 저장 용량 및 매체 형성에 필요한 에너지 소모량은 기술의 타당성을 결정하는 핵심적인 요소가 된다. sH 하이드레이트를 에너지 저장에 활용하려는 첫 번째 연구를 수행하면서, Khokhar 등은 형성되는 하이드레이트 구조에 따른 메탄의 저장 가능한 계치를 제시하였다. 이 연구에서는 메탄이 작은 동공, 혹은 작은 동공과 중간 동공만을 채우는 혼합 하이드레이트의 경우, sH 구조가 가장 많은 저장 가능용량을 지니며 낮은 형성 압력이 필요하기 때문에 가장 유리한 것으로 보고되었다. sH 하이드레이트가 처음 발견된 이래로, 많은 연구자들을 통하여 다양한 sH 형성체에 대한 상평형 데이터가 수집되고 축적될 수 있었다. 최근에는 Ohmura 등이 메틸-치환 고리형 에테르 및 고리형 케톤 화합물을 사용하여 sH 하이드레이트 샘플에 대한 상평형 측정 및 X-선 회절 분석 연구를 수행하였는데, 이들 화합물을 기존의 형성체에 비해 물에 대한 용해도가 훨씬 우수한 것으로 보고되었다. 현재까지 많은 연구자들에 의해 가스 하이드레이트에 대한 연구 성과가 얻어져 왔지만, 근본적인 관점에서 하이드레이트 형성 및 실험 결과를 설명하기 위해서는 여전히 노력이 많이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 새로운 sII 및 sH 하이드레이트 형성체에 대해 상평형 데이터와 분광학적 분석 연구를 수행하였다. 이들 고리형 에스테르 및 고리형 케톤 화합물들은 물에 대한 용해도가 매우 우수하여 하이드레이트 형성시 우수한 동적 특성을 보여줄 것으로 예상된다. 또한 측정된 상평형 결과는, 수용성 하이드레이트 형성체를 첨가함으로써 순수 메탄 하이드레이트의 평형선에 비하여 promotion 효과(주어진 압력 또는 온도에서 각각 더 높은 온도 또는 더 낮은 압력에서 형성됨)를 보여주었다. 단, 2-methyltetrahydrofuran의 경우 순수 메탄과 거의 겹쳐지는 상평형 결과가 얻어졌다. 또한 형성된 하이드레이트 샘플은 X-선 회절분석 및 고체상 NMR 방법을 통하여 하이드레이트 구조를 확인하고 분자 거동을 측정하였다.

2. 실험 방법

샘플 제조: 하이드레이트 샘플 제조에는 99.9 mol%의 메탄 가스와 HPLC 등급의 H₂O를 사용하였다. 2-methyltetrahydrofuran, cyclohexanone, γ -butyrolactone, β -butyrolactone은 Sigma-Aldrich Co.를 통해 공급된 99+ mol%의 순도를 갖는 시약들이었다. 이들 시료들은 추가적인 정제나 처리 없이 그대로 사용되었다.

하이드레이트 샘플 제조 및 상평형 측정을 위해서는 20.0 g의 물과 4.0 g의 형성체 시료를 내부 부피 약 150 cm³인 고압 반응기 내에 넣고, 이를 원하는 압력까지 CH₄ 기체를 이용 가압하였다. 그런 다음, 반응기를 외부 항온 조절기를 이용해 271 K까지 냉각시켜 하이드레이트 형성이 이루어지도록 하였다. 하이드레이트 형성으로 인한 압력 강하가 더 이상 생기지 않게 되면, 항온 조절기 온도를 0.2 K/h로 천천히 올려가면서 해리를 시작하였다. 형성-해리 과정은 최소한 두 번씩 시행하여 히스테리시스 효과가 최소화될 수 있도록 하였으며, 상평형 측정 실험 과정 동안 반응기 내부의 온도 및 압력은 데이터 수집 시스템을 이용하여 5 초 간격으로 이루어지도록 하였다. 하이드레이트 샘플 또한 위와 유사한 과정으로 준비되었는데, 하이드레이트 형성이 시작되고 압력 강하가 더 이상 생기지 않을 때까지 반응을 진행시킨 다음, 액체 질소로 냉각을 하여 하이드레이트가 해리되지 않도록 하며 고압 반응기의 압력을 빼고, 분광학적 분석을 위한 시료를 채취하였다.

준비된 하이드레이트 샘플의 구조 확인은 Anton Parr 저온 콘트롤러가 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 α 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 ¹³C NMR 스펙트럼을 측정하였는데, 이렇게 채워진 로터는 Bruker 사의 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 ^1H 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 ^{13}C NMR 공명 피크가 실험 전 외부 화학-전이 참조 피크로 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

2-methyltetrahydrofuran, cyclohexanone, γ -butyrolactone + CH_4 하이드레이트 시스템에 대한 상평형 결과를 그림 1에 나타냈다. 순수 메탄 하이드레이트의 상평형에 대한 문헌값 및 실험 데이터도 비교를 위해 함께 제시하였다. 실험 결과 순수 메탄의 상평형 결과는 문헌값과 거의 일치하여 장치에 대한 건전성을 확인할 수 있었다. 2-methyltetrahydrofuran + CH_4 시스템의 상평형 결과는 순수 메탄 하이드레이트의 그것과 거의 일치하는 것으로 얻어졌지만, cyclohexanone이나 γ -butyrolactone을 첨가한 경우 순수 메탄의 평형선은 promotion 영역으로 이동하는 것을 알 수 있었다.

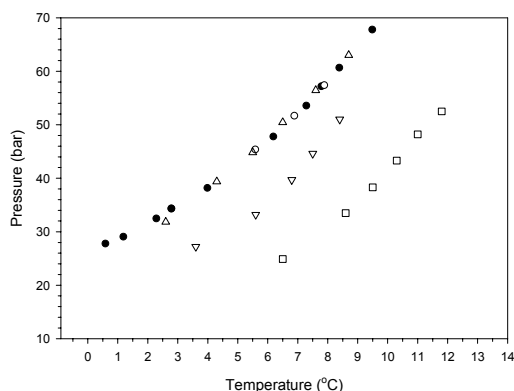


그림 1. 2-methyl-tetrahydrofuran (Δ), γ -butyrolactone (∇), and cyclohexanone (\square) + CH_4 하이드레이트의 상평형 곡선. 문헌(\bullet) 및 실험(\circ)을 통해 얻어진 순수 하이드레이트의 평형 곡선도 함께 포함시켰다.

비록 2-methyltetrahydrofuran + CH_4 시스템의 상평형 결과가 거의 겹치는 것으로 얻어지기는 하였으나, 실제로는 이 둘 간에 작은 차이가 존재하고 있다. 즉, 좌표축을 로그 단위로 바꿀 경우 얻

어지는 직선형 평형선의 기울기에 약간의 차이가 존재하며, 이러한 두 평형 직선은 278 K에서 서로 교차하게 된다. 따라서, 278 K 이상의 특정 온도에서 2-methyltetrahydrofuran + CH_4 시스템의 평형 압력은 순수 메탄 하이드레이트에 비하여 낮게 되고, 278 K 이하의 특정 온도에서 이 시스템의 평형 압력은 순수 메탄 하이드레이트보다 높게 나타난다. 이러한 promotion 또는 inhibition 효과는 평형 온도가 278 K에서 멀어질수록 더욱 크게 나타난다. 순수 메탄 하이드레이트의 평형 곡선에서 가장 멀리 떨어진 것은 cyclohexanone을 첨가했을 때 나타났는데, 이 화합물은 sII 하이드레이트를 형성하는 것으로 확인되었다.

또한 고리형 에스테르 화합물에 속하는 β -butyrolactone도 새로운 수용성 하이드레이트 형성체로 확인되었다 (그림 2). 이 그림에서 보이는 것처럼, γ -butyrolactone가 sH 하이드레이트를 형성하는 것으로 확인되었지만, -4.20과 -8.01 ppm에서 보이는 CH_4 의 특징적인 두 피크를 통해 β -butyrolactone가 sII 하이드레이트를 형성함을 알 수 있었다. 또한 -6.44 ppm에서 보이는 CH_4 의 피크는 처음 반응에 사용하였던 물이 전부 하이드레이트로 바뀌지 않아, 반응하지 않은 물이 CH_4 가스와 반응하여 sI인 순수 CH_4 하이드레이트가 함께 형성되었음을 보여주는 것이다.

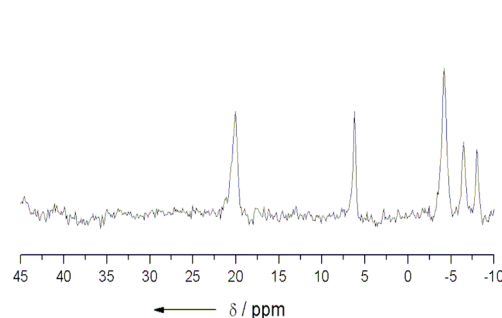


그림 2. β -butyrolactone + CH_4 하이드레이트의 CP/MAS ^{13}C NMR 스펙트럼.

이러한 결과를 종합하여 보면, 형성된 하이드레이트 구조를 sII 또는 sH로 결정하는 게스트의 임계 크기가 이 한 쌍의 화합물 크기 중간에 위치한다고 결론지을 수 있다. 마찬가지로, 2-methyltetrahydrofuran + CH_4 하이드레이트와 tetrahydrofuran + CH_4 하이드레이트 시스템에 대해서도 유사한 결론을 끌어낼 수 있다. tetrahydrofuran + CH_4 하이드레이트 시스템이 sII 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있지

만, 메틸기 하나가 더 치환되어 있는 화합물인 2-methyltetrahydrofuran의 경우는 sII 하이드레이트의 큰 동공에 들어가기에는 분자 크기가 너무 크게 된다. 따라서 케스트의 임계 크기는 위에서 언급한 것처럼 두 쌍의 화합물 크기를 비교함으로써 추산할 수 있다. 또한 새로운 하이드레이트 형성체들은 물에 대해 매우 높은 용해도를 보여주어 (거의 완전히 혼합된다고 할 수 있을 정도로), 물에 불용성이 탄화수소 케스트 분자들에 비하여 매우 빠른 하이드레이트 형성 특성을 보여줄 것으로 생각된다. 물에 대한 이러한 높은 용해도는 실제 하이드레이트에 기반한 공정에 운영될 경우 매우 중요한 장점으로 작용할 수 있을 것이라 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는, 고리형 에스테르 및 고리형 케톤 화합물에 속하는 새로운 하이드레이트 형성체를 발견하여 하이드레이트 상평형 곡선과 함께 제시하였다. 또한 형성된 하이드레이트 샘플들에 대해서는 X-선 회절 및 고체상 NMR 분석을 시행하여 새로운 형성체에 의한 하이드레이트 결정 구조를 확인하였다. 실험 결과에 따르면, 2-methyltetrahydrofuran과 γ -butyrolactone은 CH_4 이 help gas로 사용되어 sH를 형성한 반면, cyclohexane 및 β -butyrolactone은 sII를 형성하는 것으로 확인되었다. 새로운 형성체에 따른 하이드레이트 형성 구조 결과는 어떠한 분자 크기를 갖는 형성체로부터 어떠한 구조가 만들어질지 가늠할 수 있는 케스트의 임계 크기 추산을 해볼 수 있게끔 해 주었다. 또한 본 연구에 발견된 수용성 하이드레이트 형성체들은 물에 대한 용해도가 매우 우수하여, 하이드레이트 형성시 빠른 형성 거동을 보여줄 것으로 예상된다. 이러한 특성은 실제 하이드레이트 기반의 공정에 적용될 경우 매우 우수한 공정 특성으로 활용될 수 있을 전망이다.

References

[1] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gas*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, **1998**.
 [2] K. A. Kvenvolden, **1995**, "A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate", *Org. Geochem.* 23, pp 997-1008.
 [3] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, **1987**, "A new clathrate hydrate structure", *Nature* 325, pp 135-136.

[4] A. P. Mehta, E. D. Sloan, **1994**, "Structure H hydrate phase equilibria of paraffins, naphthenes, and olefins with methane", *J. Chem. Eng. Data* 39, pp 887-890.
 [5] A. A. Khokhar, J. S. Gudmundsson, E. D. Sloan, **1998**, "Gas storage in structure H hydrates", *Fluid Phase Equil.* 150-151, pp 383-392.
 [6] R. Ohmura, S. Matsuda, S. Takeya, T. Ebinuma, H. Narita, **2005**, "Phase equilibrium for structure-H hydrates formed with methane and methyl-substituted cyclic ether", *Int. J. Thermophys.* 26, pp 1515-1523.
 [7] M. M. Mooijer-van den Heuvel, C. J. Peters, J. de Swaan Arons, **2000**, "Influence of water-insoluble organic components on the gas hydrate equilibrium conditions of methane", *Fluid Phase Equil.* 172, pp 73-91.
 [8] R. Ohmura, T. Uchida, S. Takeya, J. Nagao, H. Minagawa, T. Ebinuma, H. Narita, **2003**, "Clathrate hydrate formation in (methane + water + methylcyclohexanone) systems: the first phase equilibrium data", *J. Chem. Thermodynamics* 35, pp 2045-2054.
 [9] R. Ohmura, S. Kashiwazaki, S. Shiota, H. Tsuji, Y. H. Mori, **2002**, "Structure-I and structure-H hydrate formation using water spraying", *Energy & Fuels* 16, pp 1141-1147.
 [10] H. Tsuji, R. Ohmura, Y. H. Mori, **2004**, "Forming structure-H hydrates using water spraying in methane gas: effects of chemical species of large-molecule guest substances", *Energy & Fuels* 18, pp 418-424.
 [11] J.-W. Lee, H. Lu, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, **2006**, "n-Pentane and n-hexane as coguests in structure-H hydrates in mixtures of 2,2-dimethylbutane and methane", *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, pp 2456-2459.