

Composition and structure analysis of natural gas hydrates

박 영준¹⁾, 김 도연, 박 제성, 이 흔

Key words : natural gas hydrate(천연 가스 하이드레이트), methane(메탄), Raman spectrometer(라만 분광기), NMR spectrometer(핵자기공명장치)

Abstract : 본 연구에서는 미 인근 해저에서 ODP로 확인된 부존 하이드레이트 샘플을 다양한 분광학 및 실험적 분석 방법을 통해 시료의 물성 및 특성을 파악하여 부존된 하이드레이트 자원의 성분 파악을 목적으로 하고 있다. 일반적으로 가스 하이드레이트 연구에 있어서 X-ray diffractometer, NMR stectrometer, Raman spectrometer 등 분광학적 분석기기를 이용하여 가스 하이드레이트의 구조 및 성분을 규명한다. 본 연구에서는 실험실에서 인위적으로 만들어진 메탄 하이드레이트와 심해저 천연가스 하이드레이트 층에서 채취된 샘플의 비교 분석을 통하여 심해에 매장되어 있는 천연가스 하이드레이트의 구조 및 성분을 규명하였다. XRD 결과로부터 천연가스 하이드레이트는 sI의 구조를 가지며 NMR 및 Raman 결과에 의하면 하이드레이트 내에 포집되어 있는 가스의 주 성분은 메탄인 것으로 밝혀졌다. 또한 천연가스 하이드레이트를 이용한 이산화탄소의 치환 실험을 통하여 심해저 천연가스 하이드레이트 층의 이산화탄소 저장 매체로의 활용 가능성을 조사하였다.

Nomenclature

sI : structure I

sII : structure II

sH : structure H

1. 서 론

가스 하이드레이트는 특정한 온도와 압력 조건 하에서 물 분자와 저 분자량의 가스 분자가 결합하여 형성된다. 비교적 높은 압력과 낮은 온도 조건 하에서 물 분자들은 수소 결합을 통해 동공을 형성하게 되고 이 형성된 동공 안에 저 분자량의 가스 분자가 포집되어 구조를 형성하게 된다. 가스 하이드레이트는 크게 세 가지 구조를 가진다. sI, sII, 그리고 sH 구조를 형성하는데 이는 가스 하이드레이트가 형성되는 조건, 또는 동공 안에 포집되는 가스 분자의 종류에 따라 각각의 형태를 가지게 된다.^{1),2)}

한편, 심해저에는 메탄을 주 성분으로 하는 천연가스가 동공 안에 포집되어 있는 천연가스 하

이드레이트가 다량 매장되어 있는 것으로 보고되고 있다.^{3),4)} 이는 지구상에 현존하는 화석 연료의 2 배 이상으로 보고되고 있으며, 이를 이용하여 수소 에너지 시대에 앞서 고갈되어 가는 석유 에너지 자원을 대신할 과도기적 에너지원으로 사용하려고 하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 한국지질자원연구소로부터 제공 받은 ODP(Ocean Drilling Program)의 일환으로 얻어진 천연가스 하이드레이트 샘플(Leg 204, Site 1249)을 분석하고 이를 통하여 샘플의 구조와 조성을 밝히며 궁극적으로 실제 천연가스 하이드레이트로부터 천연 가스를 추출하기 위한 기초적인 정보를 제공하려 한다.

1) 한국과학기술원 생명화학공학과

E-mail : parkyj@kaist.ac.kr

Tel : (042)869-3957 Fax : (042)869-3910

2. 실험 절차

한국지질자원연구소로부터 제공받은 천연가스 하이드레이트는 먼저 전처리 과정을 거쳤다. 천연 가스 하이드레이트 샘플을 분석하기 위하여 이를 $200\text{ }\mu\text{m}$ 의 체를 이용해 sample의 크기를 조절하였다. 이렇게 준비된 천연 가스 하이드레이트 샘플은 X-ray diffraction과 Raman, NMR 분석 장비를 통하여 분석하였다. 분석하는 과정에서 샘플의 변질을 막기 위하여 각각의 분석 장비에는 저온 유지 장치를 사용하였다.

3. 분석 결과

X-ray diffraction (XRD)는 Rigaku 사의 D/max-RB를 이용하였다. 12kW , 123K 의 조건에서 측정되었으며 10.0° 에서 70.0° 까지 0.05° 의 간격으로 측정되었다.

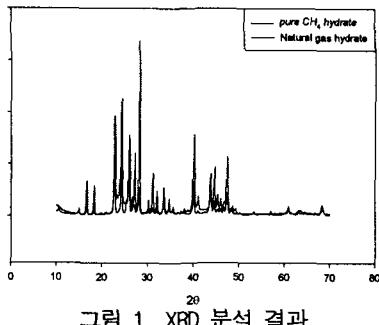


그림 1. XRD 분석 결과

한국지질자원연구소로부터 제공되어진 천연가스 하이드레이트 샘플과 실험실에서 만들어진 순수한 메탄 하이드레이트를 XRD를 통하여 비교하여 보았다. 순수한 메탄 하이드레이트의 경우 cubic 구조인 sI의 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 한편, 천연가스 하이드레이트의 경우에 있어서도 peak 위치가 거의 비슷하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. cell parameter의 경우도 천연가스 하이드레이트 샘플은 11.9487\AA 으로 sI의 가스 하이드레이트가 가지는 12.00\AA 과 거의 비슷한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 따라서 XRD 결과에 따르면 분석되어진 천연가스 하이드레이트 샘플은 sI의 구조를 가지는 것을 알 수 있었다.

천연가스 하이드레이트 샘플의 구성 성분을 확인하기 위하여 Raman과 NMR을 이용하여 분석을 하였다. Raman은 SPEX 1404 Raman spectrometer를 사용하였으며 저온 유지 장치를 사용하여 123K 에서 분석을 실시하였다. 또한 NMR은 Bruker DSX-400 solid-state NMR spectrometer를 사용하였으며 역시 저온 유지 장치를 사용하여 243K 에서 ^{13}C NMR

MAS spectrum을 분석하였다.

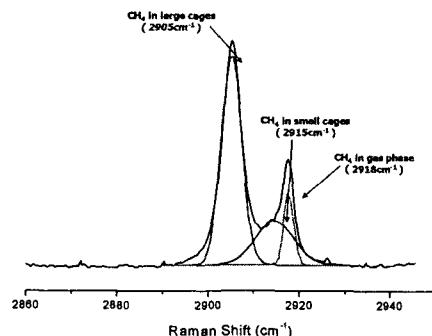


그림 2. Raman 분석 결과

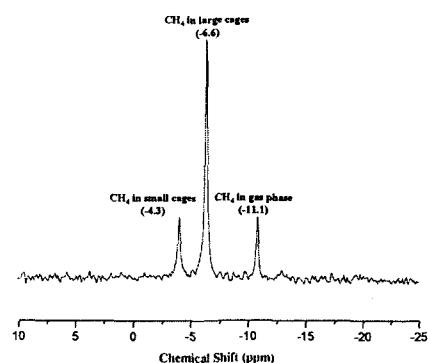


그림 3. NMR 분석 결과

Structure I의 경우 크기가 큰 동공 6개와 작은 크기의 동공 2개로 이루어져 있다. Raman 분석 결과 큰 동공에 들어있는 메탄 peak(2905cm^{-1}) 와 작은 동공에 들어있는 메탄 peak(2915cm^{-1})를 확인 할 수 있었다. 또한 큰 동공의 peak 면적이 작은 동공의 면적보다 3배 정도가 큰 전형적인 sI의 구조를 가지는 것을 또한 확인할 수 있었다.

^{13}C MAS NMR spectrometer를 이용하여 천연가스 하이드레이트를 분석해 보았다. 역시 메탄 peak가 검출되었으며 각각의 동공 크기에 따라 sI의 구조를 가지는 형태로 메탄이 분포되어 있는 것을 또한 확인 할 수 있었다.

4. 결론

XRD, Raman, NMR spectrometer를 이용하여 천연가스 하이드레이트를 분석해본 결과 메탄을 주성분으로 하는 전형적인 sI 구조를 가지는 것으로 확인되었다. 실제 천연가스 하이드레이트는 지역적인 특성에 따라 다양한 조성을 가지는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾ 하지만 대부분의 천연가

스 하이드레이트는 90%이상의 메탄을 주 성분으로 하고 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서 이번 분석 역시 이러한 근거에 부합하는 결과라고 할 수 있다. 천연가스 하이드레이트의 구조와 조성 등의 기본적인 분석을 통하여 앞으로 실제 천연가스 하이드레이트로부터 천연가스를 추출해 낼 수 있는 기술 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

References

- [1] von Stackelberg,M.,Muller,H.R., On the Structure of Gas Hydrates, J.Chem.Phys. 1951a;1319-1320
- [2] Ripmeester,J.A.,Tse,J.S.,Ratcliffe,C.I., Powell,B.M., A New Clathrate Hydrate Structure, Nature, 1987;94:8773-8776
- [3] Makogon,Y.F.,Natural Gas Hydrates:The State of Study in the USSR and Perspectives for Its Use, paper presented at the Third Chemical Congress of North America,Toronto,Canada,June5-10,1988
- [4] Kvenvolden,K.A., Methane Hydrate-A Major Reservoir of Carbon in the Shallow Geosphere, Chem.Geol. 1988;41-51
- [5] von Stackelberg,M.,Muller,H.R., Feste Gas Hydrate . I V . Doppelhydrate , Z.Elektrochem.,1954;58:99
- [6] Charlou,J.L.,et al.,Physical chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin, Chemical Geology, 2004;205;405-425