

## 계면활성제 첨가에 따른 가스하이드레이트 생성 결정과 <sup>13</sup>C NMR 구조 분석 고찰

조 병학<sup>1)</sup>, 이 영철<sup>2)</sup>, 신 명욱<sup>3)</sup>, 이 성한<sup>4)</sup>

### Investigation of Gas Hydrate Crystallization and Structure Analysis by <sup>13</sup>C NMR with Surfactant

Byoungnak Cho, Youngchul Lee, Myunguk Shin, Sunghan Lee

**Key words** : Gas hydrate(가스하이드레이트), Surfactant(계면활성제), NMR structure analysis(NMR 구조 분석)

**Abstract** : 동일한 조건에서 순수한 물과 계면활성제인 DBS(dodecyl bezebe sulfonic acid) 25ppm을 첨가한 물에 대해 천연가스 하이드레이트를 제조시 가스의 함유량은 각각 80배와 160배로 2배의 차이가 발생한다. 이에 대해 본 연구에서는 결정 생성 형태의 관찰 및 <sup>13</sup>C NMR을 사용한 분광학적 구조 분석으로부터 이의 원인을 찾고자 하였다. 순수한 물과 DBS를 미량 함유한 물을 사용하여 whiskery 결정을 생성 시킨 결과, 순수한 물을 사용한 경우보다 섬유 다발 형태가 매우 활발한 형태의 결정 형태로 가스하이드레이트가 생성됨을 알 수 있었다. 또한 400MHz의 NMR을 사용한 분광학적 구조 분석으로부터 천연가스하이드레이트는 구조-I과 구조-II가 혼재된 결정 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한 DBS를 함유한 물에 의해 제조된 천연가스하이드레이트는 arge cage를 많이 생성시키는 역할을 하는 분석 결과를 보였고 이 것이 가스 함유량을 증대시키는 원인 중의 하나임을 알 수 있었다.

#### 1. 서 론

가스 하이드레이트는 메탄 하이드레이트라고도 하며 저온, 고압 하에서 수소 결합을 하는 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice) 내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 자연계에서는 주로 메탄이 주로 포획되어 형성된 결합체이다. 과거에는 가스전에서 가스를 생산시 파이프라인을 막는 요소로만 인식되던 것이 지속적인 탐사에 의해 그 분포가 전 세계의 모든 대륙붕에 분포되어 있으며 그 추정 매장량은 2~5,810조 톤으로 기존 화석연료의 2배 이상으로 막대한 것으로 보고되고 있다. 이들 대부분은 우리나라 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 부존되어 있다.

가스 하이드레이트는 21세기의 신·대체 에너지원으로 각광 받고 있으며 저장·수송 기술 활용으로 첨가제를 사용하여 빠른 시간에 많은 가스 함유를 유도하는 촉진제를 개발한 바 있다.

본 연구에서는 촉진제로 계면활성제를 사용할 경우 동일 조건에서 많은 가스하이드레이트를 함

유하는 바, 초기 생성 결정에 대한 morphology와 분광학적 구조 분석으로부터 그 원인을 고찰하였다.

가스 하이드레이트 성장에 대한 연구는 정성 분석으로 빠른 속도를 수반하는 실험에서 이의 정지 시스템에 대한 현미경 촬영에 의한 결정 morphology 연구와 정량 묘사를 위한 빠른 속도 혼합을 수반하는 다중 결정(multi-crystal)의 성장 점에 대한 연구로 나눌 수 있다.

최근까지 이러한 가스 하이드레이트의 연구 분야는 자원 개발 측면에서만 연구되어지고 있었으나 1990년대부터는 가스 하이드레이트의 생성, 분해에 수반되는 다양한 특징을 활용한 수송, 저장 등을 고려한 기술 개발에도 적극적인 연구가 이루어지고 있다

가스 하이드레이트에 대한 morphology에 대한 연구는 하이드레이트 결정의 핵 생성과 성장속도의 원리, 그리고 해리에 대한 원리를 이해하기 위하여 동적 상태의 거동에 대해 Makogon, Mori 등, Larsen과 Makogon 등에 의해 조사된 바 있다.

한편 가스하이드레이트의 결정구조(crystal

structure)는 수소 결합으로 이루어진 물분자 (hydrogen-bonded water molecular)에 의하여 형성된 다면체(poly-hydra)의 공동(cavity)으로 구성되어 있다. 공동은 Jeffrey에 의해 제안된 명명법을 사용하며 밝혀진 5종류의 기본격자로부터 현재까지 3가지 형태의 결정구조( $S_I$ ,  $S_{II}$ ,  $S_H$ )가 발견되었다.

## 2. 이론

가스 하이드레이트의 morphology는 매우 다양하다. 가스 하이드레이트의 생성 형태는 가스 하이드레이트를 형성하는 가스 분자의 모양, 생성 중간체, 물과 가스 하이드레이트 형성자의 접촉면의 상태, 결정 성장 표면으로 전달되는 분자의 조건, 결정 형태, 압력 온도, 평형 조건의 온도에서 어느 정도 낮은가 하는 정도, 가스 하이드레이트 결정이 생성되는 곳에서의 물리적 field 등에 의해 결정된다.

massive crystal은 초기 형성되는 결정 표면에서 물과 가스 분자의 흡착으로 성장한다. 이 결정은 기상과 액상 양쪽 모두에서 성장할 수 있으나 기상에서 더 쉽게 성장한다. 다공성(porosity) 정도는 성장 조건에 따라 80~90%이상으로 파악되었다.

whiskery crystal은 섬유 다발의 형태와 유사하게 성장하며 이들의 모세관으로부터 가해진 모세관 압력이 가장 높은 위치에서 시작되고, 가스 와 물 양쪽 영역 부분에서 생성된다. 이 결정은 가장 강하고 높은 밀도를 갖으며 온도를 올릴 때 다른 결정들이 모두 해리된 이후에 해리된다.

gel-like crystal은 물 속에 가스가 약간 초과 용해되어 있고 압력 또는 온도가 감소하는 조건을 만족할 때 물 부분의 영역에서 생성된다. 이 결정은 매우 soft하고 다공성은 거의 95~98%로 파악되었다.

## 3. 실험 조건 및 과정

Table 1 Natural gas composition

Gas	Composition (%)
Methane	92.933
Ethane	6.173
Propane	0.614
i-Butane	0.128
n-Butane	0.150
Pentane	0.002

가스 하이드레이트의 생성 관찰 실험 조건은 274.65 ~ 276.65K, 6 MPa를 기준으로 가스 하이드

드레이트 생성을 유도하였다. 공급되는 가스는 한국가스공사에 수입, 공급되는 액화천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)로서 이의 대략 조성은 Table 1과 같다. 물은 순수한 물과 음이온계 계면활성제로 Dodecyl Benzene Sulfonic acid(DBS) 25ppm의 물을 사용하여 결정 관찰 및 구조 분석 시료 제작을 실시하였다.

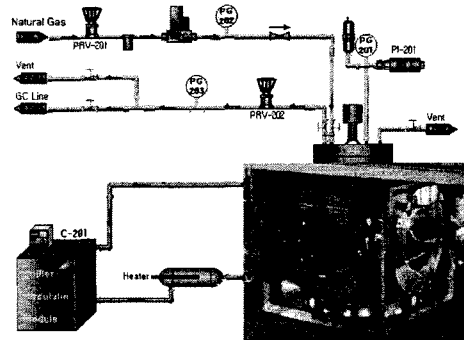


Fig. 1 Schematic diagram of gas hydrate system

본 실험에서 가스 하이드레이트 평형 실험을 하기 위한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 가스 하이드레이트 실험 장치로 공급하는 가스는 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM(Mass Flow Meter)를 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기 위하여 공급가스라인의 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스 하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 1000ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 view cell을 설치하여 고압 반응시에도 반응기 내부를 관찰할 수 있도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서(Pressure transducer)와 온도 센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기를 일정 온도를 유지하기 위하여 항온장치를 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매를 항온장치로 보내어 일정한 온도를 유지되도록 PID tuning을 하였다. 여

기서 사용된 모든 장치는 컴퓨터를 통하여 제어 되도록 fully automated gas hydrate system을 구축하였다.

동일한 온도, 압력 조건에서 순수한 물과 DBS를 약간 가미한 물을 사용하여 180분 가량의 동일한 시간에 제조된 천연가스 하이드레이트의 가스 함유량은 각각 80배와 160배 가량으로 2배 정도의 차이가 있다. 본 연구는 이와 같은 함유량 차이를 분광학적 구조 측면에서 조사하였다.

NMR 분석에 사용한 샘플의 제조 조건은 온도 276.65 K, 압력 6.0 MPa이다.

천연가스 하이드레이트의 분석에 사용한 장비는 400MHz 핵자기 공명 분광기(Solid state FT-NMR Spectrometer, Model DsX 400MHz)로 Bruker Analytische GmbH에서 제작한 것이다. 분석 조건은 대기압 하에서 243K로 실시하였다. 분석 방법은 CP/MAS를 사용하였다.

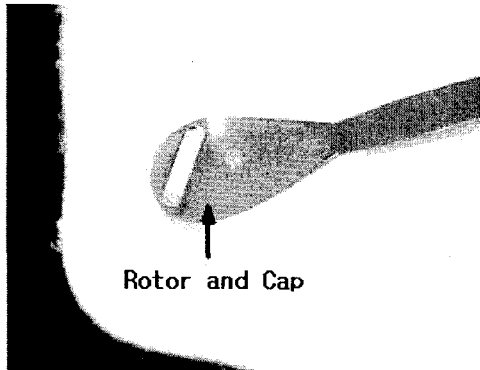


Fig. 2 NMR Sample Cell (rotor and cap) and gas hydrate sample

Fig. 2는 NMR 분석 시료로 사용되는 sample cell인 rotor와 cap으로 제조된 천연가스 하이드레이트를 NMR 장비의 시료로 사용하기 위하여 액체질소 및 막자와 막자사발을 사용하여 분말로 가공후 sample cell에 넣었다.

### 3. 실험 결과 고찰

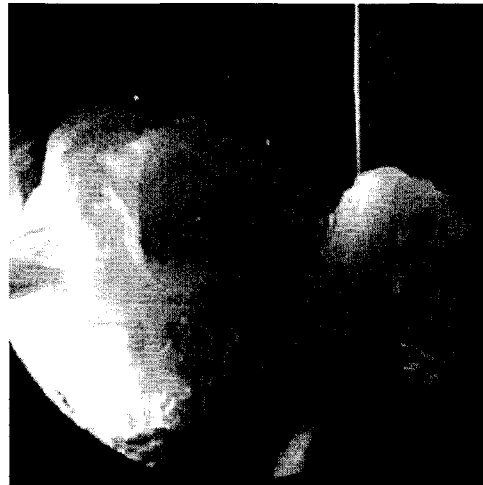
#### 3.1 가스하이드레이트 결정

Fig. 3는 순수한 물과 DBS 25 ppm을 넣은 물에 대해 whisky 결정을 생성시키고 이를 7~10 시간 정도 계속 생성시켰을 때의 하이드레이트 결정을 나타내고 있다.

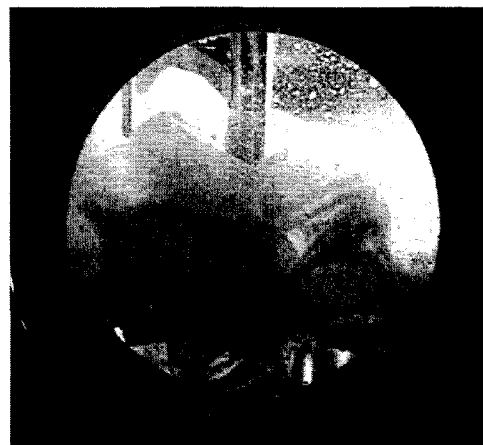
순수한 물을 넣은 경우 whisky 결정의 특징인 섬유 다발의 형태의 결정 형태를 보이고 있다. 성장시 가스과 물 영역 양쪽에서 생성이 진행되었고 결정 성장의 원동력은 섬유질 형태의 틈을

따라 미세관 압력으로 결정 성장이 이루어진 것으로 보고되고 있다.

DBS를 넣은 경우의 whisky 결정의 경우 whisky 결정이 더욱 활발하게 이루어져 있다. 순수한 물을 사용한 경우 짧고 굵은 다발의 형태로 끝 부분이 둥글게 말려서 결정이 형성된 모습을 보인 반면, DBS의 경우 상대적으로 길고 작은 다발이 여럿 성장하는 모습을 보였다. 결정이 성장하는 높이도 순수한 물의 경우 굵은 다발로 자체 무게가 많기에 그 높이가 낮고 둥글게 말린 형태에 반해 작은 다발로 가볍기에 순수한 물의 경우 보다 높은 위치까지 발달하여 성장한 모습을 보였다. 끝 부분은 대부분 다발 형태 그대로 다른 whisky 결정의 다발과 인접 형태를 보였다.



(a) pure water

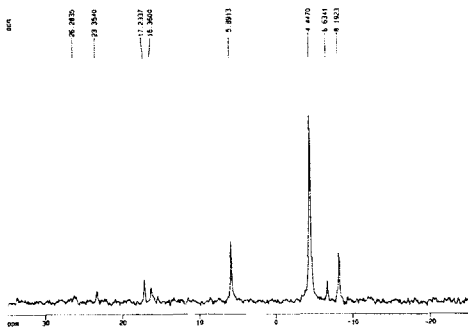


(b) water added DBS 25 ppm

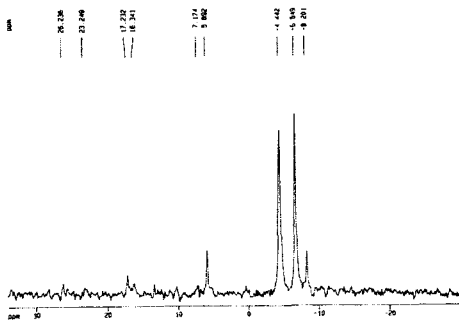
Fig. 3 Fully developed whisky crystal with/without surfactant at 276.65K and 6 MPa

### 3.2 가스하이드레이트 구조 분석

### 4. 결론



(a) Natural gas hydrate made from pure water



(b) Natural gas hydrate made from water added DBS 25 ppm

Fig. 5  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra obtained at 243 K for natural gas hydrate

순수한 물을 사용하여 제조된 천연가스 하이드레이트의  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra는 -8.2 ppm은 메탄이 구조-II의 large cage( $5^{12}6^4$ )에 포획된 것이며 메탄에 대해 small cage인 512에 해당하는 -4 ppm의 peak와 large cage에 해당하는 -6.6 ppm과 -8.2 ppm의 결과가 제시된바 모사 결과에서와 동일하게 구조-I과 구조-II가 공존함을 알 수 있다.

계면활성제인 DBS가 첨가된 물을 사용하여 제조된 천연가스 하이드레이트의  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra는 Fig. 5 (b)에 나타난 바와 같다. 각 sample의 peak 값은 순수한 물의 경우와 거의 동일함을 알 수 있다.

순수한 물로 제조한 천연가스 하이드레이트와 비교시 같은 메탄의 peak에 대해 -6.6 ppm과 -8.2 ppm의 수치가 -4.4 ppm의 peak보다 상대적으로 높으며 이는 large cage가 많은 것으로 파악된다. 에탄의 경우를 보면 순수한 물의 경우 구조-I의 peak가 거의 나타나지 않았으나 DBS를 사용한 경우 약하나마 7.2 ppm의 peak 값이 제시되었다.

구조-I의 경우 2개의 small cage( $5^{12}$ )와 6개의 large cage( $5^{12}6^2$ )로 이루어져 있다. S. Subramanian and E.D. Sloan, Jr(2000)가 제시한 가스 하이드레이트 생성 과정에서의  $^{129}\text{Xe}$  NMR 분석 결과에 따르면 시간 대비 large cage와 small cage의 비에 대한 점을 조사한 내역에서 두 번의 평형 곡선 지점이 존재하며 이는 small cage( $5^{12}$ )는 빠른 생성 속도를 가지며 large cage( $5^{12}6^2$ )는 느린 생성 속도를 의미한다. 그러므로 small cage에 먼저 가스가 충전되어 하이드레이트가 형성되고 다시 large cage에 가스가 충전되어 하이드레이트를 형성되는 것을 말한다.

실험에서 DBS를 첨가하여 하이드레이트를 제조할 때 DBS의 역할은 large cage의 형성을 유리하게 해 보다 많은 가스가 함유되도록 한다. 따라서 순수한 물에 소량의 DBS를 첨가로 large cage에 가스 함유량을 촉진하여 순수한 물의 가스 함유량(약 80배)보다 2배 가량 많은 가스를 함유(약 160배)하게 해 하이드레이트의 저장량을 증가시켰음을 알 수 있었다.

### References

- [1] Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc.
- [2] Markogon, Y.F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma
- [3] Markogon, T.F., Hydrates of Natural Gas, Moscow, Nedra, Izdatel'stvo, p.208, 1974
- [4] Markogon, T.F., 1st Int. Conf. on Natural Gas Hydrate, Annals of N.Y. Academy of Sciences, 715, p. 199, 1994
- [5] Mori, T., Mori, Y.H., Int. J. Refrig., 12, p. 259, 1989
- [6] Moro, Y.H., Isobe, F., Int. Comm. Heat, Mass Transfer, Vol. 18, p. 599, 1991
- [7] Larse, R., Markogon, T., Knitesm C., Sloan, E.D., 1992, Peoc. 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates, p. 164, Monfort, J. P., Ed.
- [8] Lee, Y.C., Cho, B.H. and Baek, Y.S., 2002, A study on the manufacture of methane hydrate for the storage and transportation of gas, J. Korean Ind, Eng. Chem., vol 13, no. 6, p. 517-523
- [9] Lee, Y.C., Cho, B.H., Baek, Y.S. and Mo, Y.G., 2004, Study on synthesis and characteristics of multi-component system natural gas hydrates, Korean Chem. Eng. Res., Vol 42, no. 2, p. 168-174