

TBAB를 포함하는 혼합 하이드레이트의 상평형 및 ^{13}C NMR 분석

이승민* · 박성민* · 이영준* · 이성원** · 서용원*[†]

*창원대학교 화공시스템공학과
641-773 경남 창원시 의창구 사림동 9

**서울대학교 화학생명공학부
151-742 서울시 관악구 관악로 599
(2010년 12월 23일 접수, 2011년 1월 17일 채택)

Phase Equilibria and ^{13}C NMR Analysis of the Double Semi-Clathrates Containing TBAB

Seungmin Lee*, Sungmin Park*, Youngjun Lee*, Sungwon Lee** and Yongwon Seo*[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 9 Sarim-dong, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongnam 641-773, Korea

**School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received 23 December 2010; accepted 17 January 2011)

요 약

TBAB(tetra-*n*-butyl ammonium bromide)는 상온/상압 조건에서 semi-clathrate를 형성하는 물질로서 최근 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 천연가스 수송 및 저장, 기체분리 공정 등에서 열역학적 촉진제로 주목받고 있다. 본 연구에서는 TBAB의 열역학적 촉진제로서의 특성을 알아보기 위해 CH_4 +TBAB와 CO_2 +TBAB 혼합 하이드레이트계에 대하여 TBAB 농도(5, 32 wt%)에 따른 가스 하이드레이트 3상(하이드레이트(H)-물(L_w)-기상(V)) 평형 조건을 측정하였다. 혼합 하이드레이트의 경우 TBAB의 농도가 5 wt%일 때에 비해 32 wt%일 경우에 열역학적 촉진 효과가 훨씬 크게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이는 순수 TBAB semi-clathrate의 농도별 상압 해리 온도 경향과 유사하였다. 또한, ^{13}C NMR 분석을 통하여 CH_4 + TBAB 혼합 하이드레이트의 동공에 CH_4 기체가 포집되어 있음을 확인하였고 이 동공의 특성이 순수 CH_4 하이드레이트(구조-I)의 작은 동공(5^{12})과 동일함을 확인할 수 있었다.

Abstract – TBAB (tetra-*n*-butyl ammonium bromide) forms a semi-clathrate with water under atmospheric pressure conditions and recently has attracted great attention due to its usage as a thermodynamic promoter in gas storage and separation process using gas hydrate formation. In this study, we measured the three-phase (hydrate (H) - liquid water (L_w)-vapor (V)) equilibria of the ternary CH_4 +TBAB+water and CO_2 +TBAB+water mixtures at the TBAB concentrations of 5 and 32 wt% to investigate promoting characteristics of TBAB. The greater promotion effect of TBAB was observed at 32 wt% than at 5 wt%. This result was in good agreement with that from pure TBAB semi-clathrate phase diagram under atmospheric pressure conditions. Through ^{13}C NMR analysis of the CH_4 +TBAB semi-clathrate, it was found that CH_4 molecules are enclathrated in the cages of the double semi-clathrate and the position of resonance peak from encaged CH_4 molecules in the double semi-clathrate is the same as that from encaged CH_4 molecules in the pure CH_4 hydrate of structure I.

Key words: Semi-Clathrate, Gas Hydrate, TBAB, CH_4 , CO_2

1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 저온, 고압 조건 하에서 주체 분자(host molecule)의 수소 결합에 의해 형성된 3차원 격자구조 내에 저 분자량의 객체 분자(guest molecule)가 포집된 것으로 물리적으로 결합하여 안정화된 고체 상태의 함유 화합물이다. 가스 하이드레이트 형성 시 격자를 형성하는 주체 분자는 주로 물 분자이며, 형성된 3차원 격자 내에 포집되는 객체 분자는 메탄(CH_4), 에탄

(C_2H_6), 프로판(C_3H_8)과 이산화탄소(CO_2), 질소 (N_2) 등 현재까지 약 100 여종 이상의 기체 분자가 가스 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다[1].

가스 하이드레이트는 외관상으로는 얼음과 비슷한 저온 고체의 물질이나, 결정 구조나 물리적인 특성은 매우 다르다. 얼음인 경우 육방체의 결정구조인 반면, 가스 하이드레이트는 입방체의 결정 구조를 가지게 된다. 이러한 입방체 구조는 포집되는 객체 분자의 크기와 모양에 따라 일반적으로 구조-I(sI), 구조-II(sII), 구조-H(sH) 등 3가지 구조를 가지게 되며, 대표적으로 CH_4 , C_2H_6 및 CO_2 등은 구조-I을, C_3H_8 , N_2 등은 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있다[1].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yseo@changwon.ac.kr

가스 하이드레이트의 가장 큰 특징은 1 부피 속에 약 170 부피의 기체를 저장할 수 있기 때문에 이러한 특성을 이용하여 천연가스 수송 및 저장, 수소 저장 등 기체 저장과 관련된 연구가 활발히 진행 중이다[2,3]. 또한, 우리나라 울릉분지 등 심해저 퇴적층에 존재하는 천연가스 하이드레이트는 미래의 청정에너지원으로 각광받고 있으며 이를 개발하기 위해 전해질의 영향 및 퇴적층의 물리적 특성 등에 대한 연구 결과가 보고되고 있다[4,5]. 최근에는 지구 온난화의 심각성이 이슈화되면서 온실가스의 효과적인 처리에 많은 관심이 집중되고 있으며 발전소, 제철소 등에서 배출되는 배가스로부터 CO₂를 분리/회수하는 기술, 반도체 공정 및 변압기에서 배출되는 SF₆를 선택적으로 분리/회수하는 기술 등에도 가스 하이드레이트 형성법이 응용되고 있다[6,7]. 이러한 다양한 가스 하이드레이트 응용 분야에도 불구하고 이 기술의 가장 취약점은 높은 압력이 요구된다는 점이다. 따라서 최근에 가스 하이드레이트의 형성 조건을 완화시켜주는 열역학적 촉진제에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 TBAB(tetra-*n*-butyl ammonium bromide)가 열역학적 촉진제로서 가스 하이드레이트 형성에 미치는 영향을 살펴보았다.

TBAB는 물에 잘 녹는 수용성 물질로서 독성이 없어 환경적으로 무해한 것으로 알려져 있으며, 상온/상압의 조건에서 물과 함께 가스 하이드레이트와 유사한 semi-clathrate를 형성한다. TBAB의 Br⁻ 이온은 물과 함께 주체 격자 형성에 참여하고 TBA⁺ 이온은 객체로서 몇 개의 큰 동공에 걸쳐서 격자 내에 포집되기 때문에 가스 하이드레이트와는 구별된다. 작은 동공은 비어있는 상태로 존재하며 이 작은 동공에 기체가 포집되는 것으로 알려져 있다[8,9].

본 연구에서는 5, 32 wt% 농도의 TBAB 수용액에 대하여 상압 하에서 순수 TBAB semi-clathrate의 농도에 따른 해리 온도를 측정하였으며, 천연가스 주성분인 CH₄과 대표적인 온실 가스인 CO₂에 대하여 TBAB의 농도(5, 32 wt%)가 혼합 하이드레이트(기체+TBAB)의 3상(하이드레이트(H)-물(L_w)-기상(V)) 평형에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, ¹³C NMR 분석을 통해 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트의 구조 및 객체 점유 특성을 파악하였다.

2. 실험

TBAB는 순도가 99%인 것으로 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였으며, CH₄은 99.95%, CO₂는 99.99%의 순도를 가진 것으로 유니온 특수가스(Korea)에서 구입하여 실험에 사용하였다. 혼합 하이드레이트 3상 평형을 측정할 수 있는 장치는 가스 하이드레이트의 형성 및 해리과정에서의 압력과 온도 변화를 정확하고 연속적으로 측정할 수 있도록 제작되었으며, Fig. 1에 개략도를 나타내었다. 가스 하이드레이트 형성 및 해리 반응이 일어나는 고압 반응기는 내부 부피가 170 cm³이며 316 stainless steel로 제작되었다. 고압 반응기 내부에 TBAB 수용액 60 cm³를 넣고 해당 기체로 가압한다. 항온 순환조(circulator)를 이용하여 298.6 K 조건에서 반응기 내 온도와 압력의 변화가 거의 없이 일정하게 될 때까지 안정화시킨 다음, 가스 하이드레이트 형성반응이 일어날 때까지 온도를 단계적으로 천천히 내려준다. 이때 반응기 내부에서 기체와 TBAB 수용액의 접촉면적을 증가시키기 위해 액상을 강력하게 교반해 주었다. 가스 하이드레이트의 형성 및 해리과정은 반응기 앞뒷면에 설치된 투시창을 통해 육안으로 확인할 수 있으며 또한, 반응기 내부의 압력과 온도변화를 실시간으로 컴퓨터에 기록함으로써 Fig. 2와 같이 가스 하

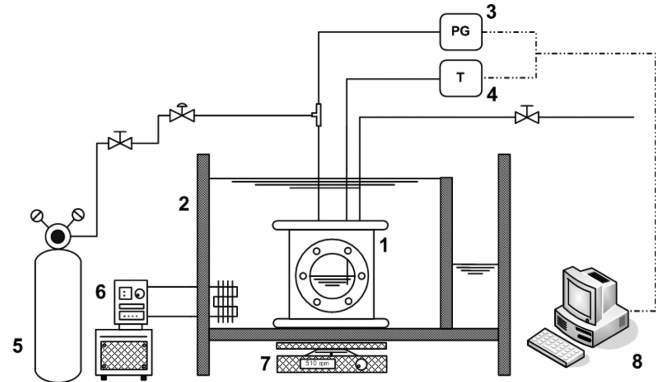


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.

- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| 1. equilibrium cell | 5. gas cylinder |
| 2. water bath | 6. circulator (cooler & heater) |
| 3. pressure gauge | 7. stirrer |
| 4. thermometer | 8. computer |

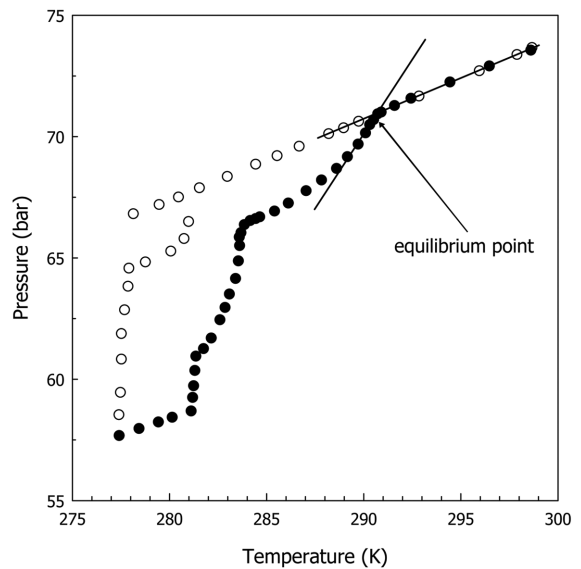


Fig. 2. P-T trace for determination of equilibrium dissociation point in methane+TBAB+water system.

드레이트의 형성 및 해리과정의 온도와 압력 변화를 정확히 측정할 수 있다.

Fig. 2에서 반응기 내부의 온도가 277.9 K 부근에서 압력이 급격하게 강하하는 것을 볼 수 있는데 이는 TBAB 혼합 하이드레이트가 형성되면서 격자 내에 기체가 포집되기 때문이며 형성 반응이 충분히 일어날 수 있도록 시간을 준다. TBAB 혼합 하이드레이트 형성이 완료되면 고압 반응기의 온도를 시간당 0.2 K씩 온도를 단계적으로 상승시켜 해리반응이 일어나도록 하였다. 고압 반응기 내부의 온도 상승으로 인해 TBAB 혼합 하이드레이트 격자 내에 포집되어 있던 기체가 다시 기상으로 해리되어 나오기 때문에 압력이 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 약 290.7 K에서 TBAB 혼합 하이드레이트의 결정이 모두 사라져서 하이드레이트 해리 곡선이 기체 수축 곡선과 맞닿게 되는데, 이 점을 TBAB 혼합 하이드레이트의 3상(H-L_w-V) 평형점으로 정의하였다.

TBAB 혼합 하이드레이트의 구조 및 객체 점유 특성을 알아보기 위해 한국기초과학지원연구원(KBSI, Daegu)에 있는 400

MHz 고체 NMR(Bruker)을 이용하여 시료를 분석하였다. 분석에 사용된 시료는 Fig. 1에 제시된 장치의 고압 반응기 내부에 50 cm³ 정도의 TBAB 수용액을 넣고 CH₄으로 가압하여 TBAB 혼합 하이드레이트를 형성시켰다. 형성된 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트는 액체 질소가 담겨있는 용기 속에 넣고 분말 형태로 만들었다. ¹³C NMR 스펙트럼은 약 240 K에서 분말 형태의 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트 시료를 담은 Zr-rotor를 번온 probe에 넣은 상태로 측정하였으며, 2-4 kHz의 magic angle spinning(MAS)으로 100.6 MHz의 larmor frequency에서 얻어졌다. 300 K에서 38.3 ppm의 chemical shift를 가지는 adamantane이 외부 chemical shift 기준으로 사용되었다. ¹³C NMR 분석 회수는 시료에 따라 약 1,000~1,300 여회 정도 측정하였으며 ¹³C NMR 분석에 대한 내용은 Lee와 Seo의 논문 [5]에 자세히 기술되어 있다.

3. 결과 및 토론

가스 하이드레이트 형성에서 열역학적 촉진제로 사용되는 TBAB는 상압/상온 조건 하에서 백색 고체 결정형의 TBAB semi-clathrate를 형성한다. 순수 TBAB semi-clathrate는 일반적으로 두 가지 형태의 결정을 가지며(type A와 type B), 이 결정 형태는 농도에 의존하는 것으로 알려져 있다[8]. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 20 wt% TBAB 농도에서 순수 TBAB semi-clathrate의 상압 해리온도는 약 282.3 K로 type A와 type B가 거의 비슷하지만 TBAB의 농도가 20 wt% 미만일 경우 type B, 20 wt% 이상일 경우 type A의 해리 온도가 상대적으로 높게 나타난다. 본 실험에서 사용된 5 wt%, 32 wt% TBAB 농도에서의 상압 해리 온도의 측정 결과를 Fig. 3에 문헌값과 함께 나타내었다. TBAB의 농도가 5 wt%인 경우 해리 온도는 276.3 K, 32 wt%인 경우 해리 온도가 285.4 K로 나타났으며, TBAB의 농도가 증가함에 따라 최종 해리 온도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 측정된 최종 해리 온도는 기존의 문헌 값과 거의 일치하였다.

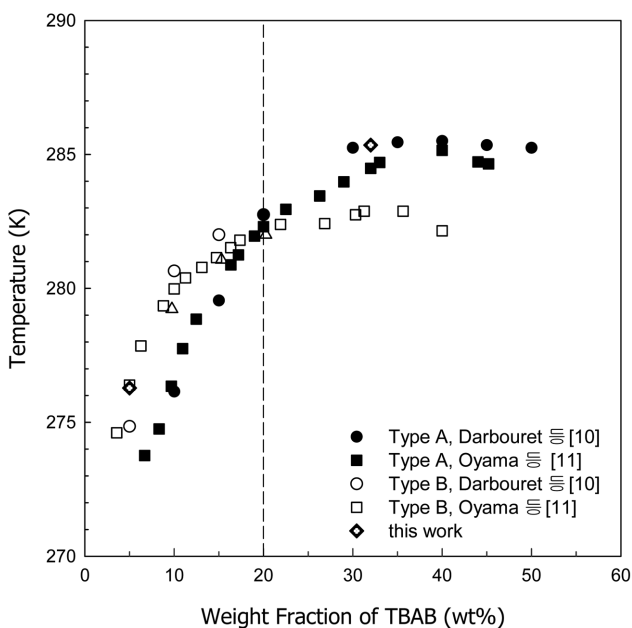


Fig. 3. Phase equilibria for pure TBAB semi-clathrates under atmospheric pressure.

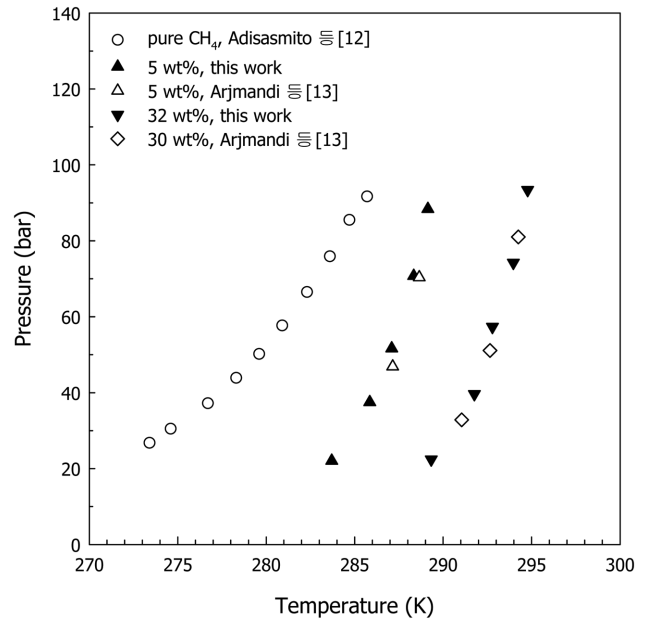


Fig. 4. Hydrate phase equilibria of the ternary CH₄+TBAB+water mixtures.

순수 TBAB semi-clathrate 해리 온도 측정 결과를 바탕으로 TBAB의 열역학적 촉진제로서의 특성을 알아보기 위해서 CH₄+TBAB와 CO₂+TBAB 혼합 하이드레이트의 3상(H-L_w-V) 평형을 측정하였다. TBAB의 농도를 5, 32 wt%로 달리하여 압력 범위 20~95 bar 범위에서 측정한 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트의 3상(H-L_w-V) 평형 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 촉진 정도를 확인하기 위하여 Adisasmito 등[12]이 제시한 순수 CH₄ 하이드레이트의 3상(H-L_w-V) 평형값과 함께 나타내었다. TBAB의 농도가 5 wt%인 경우 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트의 3상 평형 온도는 283.7~289.1 K 범위에서 나타났다. 한편, TBAB의 농도가 32 wt%인 경우 혼합 하이드레이트의 3상 평형 온도는 289.3~294.7 K에서 측정되었다. TBAB의 농도가 5 wt%에서 32 wt%로 증가함에 따라 주어진 압력에서 평형 온도가 높아지는 열역학적 촉진효과가 커짐을 확인할 수 있었으며, 이 결과는 순수 TBAB semi-clathrate의 농도에 따른 상압 해리 온도 경향과 일치하는 것을 알 수 있었다.

CO₂+TBAB 혼합 하이드레이트의 경우 15~50 bar의 압력 범위에서 측정한 3상(H-L_w-V) 평형 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 마찬가지로 TBAB의 열역학적 촉진 정도를 파악하기 위해 Adisasmito 등[12]이 제시한 순수 CO₂ 하이드레이트의 상평형 결과를 같이 나타내었다. TBAB의 농도가 5 wt%의 경우 CO₂+TBAB 혼합 하이드레이트의 평형 온도는 283.9~286.9 K 범위에서 측정되었으며, TBAB의 농도가 32 wt%인 경우 289.1~292.1 K 범위에서 측정되었다. CO₂+TBAB 혼합 하이드레이트에서 TBAB의 열역학적 촉진 경향은 CH₄+TBAB 혼합 하이드레이트에서의 결과와 유사하였다.

TBAB는 물과 함께 semi-clathrate를 형성한다. Shimada 등[8]은 XRD 분석을 통해 순수 semi-clathrate가 tetrakaidecahedron(5¹²6²)과 pentakaidecahedron(5¹²6³)의 큰 동공과 dodecahedron(5¹²)의 작은 동공으로 구성되어 있음을 제시하였다. 이때 TBAB의 Br⁻ 이온은 물과 함께 주체 격자 형성에 참여하고 TBA⁺ 이온은 객체로서 몇 개의 큰 동공에 걸쳐서 포집되어 있다고 알려져 있다[8,9]. 그러나,

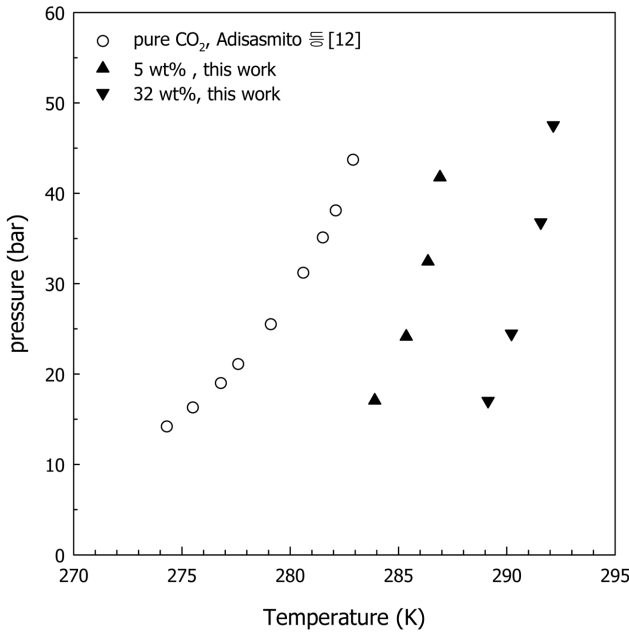


Fig. 5. Hydrate phase equilibria of the ternary CO_2 +TBAB+water mixtures.

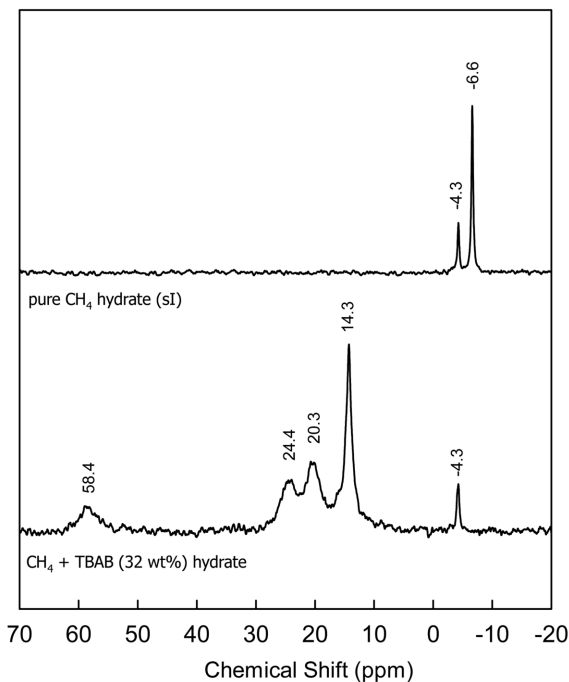


Fig. 6. ^{13}C NMR spectra of pure CH_4 hydrate (sI) and CH_4 +TBAB hydrate.

작은 동공(5^{12})에 기체가 포집되어 있는 혼합 TBAB 하이드레이트에 대한 분광학적인 해석은 아직 제대로 이루어지고 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 CH_4 +TBAB 혼합 하이드레이트 형성시 CH_4 의 포집 여부 및 포집되는 동공의 특성을 ^{13}C NMR 분석을 통하여 알아보고자 하였다. 열역학적 촉진정도가 크게 나타난 32 wt% TBAB 용액에 대하여 CH_4 +TBAB 혼합 하이드레이트를 형성시켜서 ^{13}C NMR 분석을 실시하였다. 비교를 위하여 CH_4 +TBAB(32 wt%) 혼합 하이드레이트의 ^{13}C NMR 스펙트럼과 순수 CH_4 하이드레이트의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 Fig. 6에 함께 나타내었다.

순수 CH_4 하이드레이트의 경우 하이드레이트 속에 포집되어 있는 CH_4 기체에 해당하는 피크가 -4.3 과 -6.6 ppm에 나타났다. 구조-I 가스 하이드레이트의 단위 구조에서 작은 동공(5^{12})과 큰 동공($5^{12}6^2$)의 비가 1:3 임을 감안할 경우, 작은 동공에 포집된 CH_4 은 -4.3 ppm, 큰 동공에 포집된 CH_4 은 -6.6 ppm에 해당하다는 것을 알 수 있다. CH_4 +TBAB(32 wt%) 혼합 하이드레이트의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 경우 5개의 피크가 나타났는데, 58.4, 24.4, 20.3, 14.3 ppm에 나타난 피크는 TBAB의 탄소에 해당하며, -4.3 ppm의 피크는 혼합 하이드레이트에 포집된 CH_4 의 피크임을 알 수 있다. 이 -4.3 ppm의 피크는 순수 CH_4 하이드레이트의 작은 동공(5^{12})에 해당하는 피크와 동일한 위치에서 나타났다. Shimada 등[8]은 순수 TBAB semi-clathrate의 비어있는 작은 동공의 크기 및 모양이 구조-I 가스 하이드레이트의 작은 동공(dodecahedron, 5^{12})과 동일함을 XRD 분석을 통하여 제시하였고 본 연구에서는 CH_4 +TBAB(32 wt%) 혼합 하이드레이트의 ^{13}C NMR 분석을 통하여 CH_4 이 포집되는 TBAB 혼합 하이드레이트의 작은 동공이 구조-I 가스 하이드레이트의 작은 동공(5^{12})과 동일함을 확인하였다.

본 연구를 통해 TBAB가 CH_4 및 CO_2 하이드레이트 응용공정에 우수한 열역학적 촉진제로 사용될 수 있음을 확인하였으며, ^{13}C NMR 분석을 통해 CH_4 +TBAB 혼합 하이드레이트의 기체 포집 여부와 동공 특성을 새롭게 제시할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 TBAB의 농도에 따른 열역학적 촉진 정도 및 특성을 알아보기 위해 순수 TBAB semi-clathrate의 상압 해리 온도를 측정하였으며, 또한, CH_4 +TBAB와 CO_2 +TBAB 혼합 하이드레이트의 3상(H-L_w-V) 평형을 측정하였다. TBAB를 첨가한 경우 주어진 압력조건에서 3상 평형 온도가 순수 하이드레이트의 3상 평형 온도보다 높아지는 열역학적 촉진효과가 나타났으며, 촉진의 정도는 32 wt%인 경우 더욱 크게 나타났다. 이 결과는 순수 TBAB semi-clathrate의 상압 해리 온도의 경향과 일치하였다. 또한, CH_4 +TBAB(32 wt%) 혼합 하이드레이트의 ^{13}C NMR 분석을 통해 CH_4 이 포집되어 있는 동공의 크기와 모양이 구조-I 가스 하이드레이트의 작은 동공(5^{12})과 동일함을 규명하였다.

이와 같은 결과는 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 천연가스 수송 및 저장 기술과 발전소의 배가스로부터 CO_2 를 분리/회수하는 기술 등의 가스 하이드레이트 응용 연구에 유용한 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2009~2010년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd Ed.: Boca Raton: CRC Press(2008).
- Seo, Y., Lee, S., Cha, I., Lee, J. D. and Lee, H., "Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling of Ethane and Propane Hydrates in Porous Silica Gels," *J. Phys. Chem. B*, **113**(16), 5487-5492(2009).

3. Lee, H., Lee, J.-w., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliff, C. I. and Ripmeester, J. A. "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage;" *Nature*, **434**(7034), 743-746(2005).
4. Lee, J., "The Development Status and Prospect for the Production Technology of Gas Hydrate;" *J. The Korean Society for Geosystem Eng.*, **46**(3), 387-401(2009).
5. Lee, S. and Seo, Y., "Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of the Mixed $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ Clathrate Hydrate Equilibria in Silica Gel Porous: Effect of Pore Size and Salinity;" *Langmuir*, **26**(12), 9742-9748(2010).
6. Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO_2 from Flue Gas Using Gas Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements;" *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 4397-4400(2000).
7. Cha, I., Lee, S., Lee, J. D., Lee, G. and Seo, Y., "Separation of SF_6 from Gas Mixtures Using Gas Hydrate Formation;" *Environ. Sci. Technol.*, **44**(16), 6117-6122(2010).
8. Shimada, W., Shiro, M., Kondo, H., Takeya, S., Oyama, H., Ebinuma, T. and Narita, H., "Tetra-n-butylammonium Bromide-Water (1/38);" *Acta Cryst.* **C61**, o65-o66(2005).
9. Shimada, W., Ebinuma, T., Oyama, H., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J. and Narita, H., "Separation of Gas Molecule Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystals;" *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**(2A), L129-L131(2003).
10. Darbouret, M. and Herri, J.-M., "Rheological Study of an Hydrate Slurry for Air Conditioning Application;" Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates (ICGH), Norway(2005).
11. Oyama, H. and Kamata, Y., "Phase Diagram, Latent Heat, and Specific Heat of TBAB Semi-clathrate Hydrate Crystals;" *Fluid Phase Equilib.*, **234**(1-2), 131-135(2005).
12. Adisasmito, S., Frank, R. J. and Sloan, E. D., "Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures;" *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 68-71(1991).
13. Arjmandi, M., Chapoy, A. and Tohidi, B., "Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide;" *J. Chem. Eng. Data*, **52**(6), 2153-2158(2007).