

## 삼성분계 THF + 3-OH THF + CH<sub>4</sub> 클러스레이트 하이드레이트의 상평형 거동 해석 및 분광학적 분석

김희중\* · 안윤호\*\* · 문석윤\* · 홍수진\* · 박영준\*\*\*\*,†

\*광주과학기술원 지구환경공학부  
61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123  
\*\*한국과학기술원 생명화학공학과  
34141 대전광역시 유성구 대학로 291  
\*\*\*광주과학기술원 융합기술학제학부  
61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123

(2017년 1월 11일 접수, 2017년 2월 1일 수정본 접수, 2017년 2월 13일 채택)

## Spectroscopic Identifications and Phase Equilibria of THF + 3-OH THF + CH<sub>4</sub> Clathrate Hydrates

Heejoong Kim\*, Yun-Ho Ahn\*\*, Seokyeon Moon\*, Sujin Hong\* and Youngjune Park\*\*\*\*,†

\*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),  
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju, 61005, Korea

\*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering (BK21+ program), Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),  
291, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34141, Korea

\*\*\*School of Integrated Technology (SIT), Institute of Integrated Technology (IIT), 123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu,  
Gwangju, 61005, Korea

(Received 11 January 2017; Received in revised form 1 February 2017; accepted 13 February 2017)

### 요 약

본 연구에서는 THF + 3-OH THF + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 시스템에서의 클러스레이트 하이드레이트의 형성 과정과 이에 따른 상 거동을 열역학 및 분광학적 방법을 통해 분석하였다. 정적 반응기에서의 온도 변화에 따라 THF와 3-OH THF를 포함하는 유기 분자들의 큰 동공 내 점유에 의해 클러스레이트 하이드레이트가 형성 및 해리되는 현상을 압력 변화를 관찰함으로써 확인하였다. 또한, 이들 유기 분자의 상대 조성에 따라 클러스레이트 하이드레이트가 안정적으로 존재할 수 있는 상평형 영역이 순수 메탄 하이드레이트 대비 보다 낮은 압력 및 높은 온도 조건으로 이동될 수 있음을 확인하였다. 엑스선 회절 분광 분석을 통해 이들 조성에서의 클러스레이트 하이드레이트는 구조-II를 형성 하는 것을 확인하였으며, 라만 분광 분석을 통해 구조-II의 큰 동공과 작은 동공에 각각 메탄이 점유되어 있음을 또한 확인하였다.

**Abstract** – In this study, the inclusion phenomena of tetrahydrofuran + 3-hydroxytetrahydrofuran + CH<sub>4</sub> clathrate hydrates were explored via thermodynamic and spectroscopic approaches. The phase equilibria of the double hydrates - THF + CH<sub>4</sub> and 3-OH THF + CH<sub>4</sub> clathrate hydrates - were determined by pressure-temperature trace during hydrate formation and dissociation, and the result revealed that the equilibrium pressures were shifted to lower pressure region compared to pure CH<sub>4</sub> hydrate. The powder X-ray diffraction patterns revealed that the double hydrates of THF + 3-OH THF formed structure II type clathrate hydrates with CH<sub>4</sub>. The dispersive Raman spectra of the double clathrate hydrates also exhibited that CH<sub>4</sub> can be trapped in both 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> and 5<sup>12</sup> cages whereas THF and 3-OH THF were encaged in 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> cage.

Key words: Clathrate hydrate, Phase equilibria, Large organic guest molecule, Thermodynamic promoter, Thermodynamic inhibitor

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: young@gist.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

클래스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate) 또는 가스 하이드레이트(gas hydrate)라 불리는 고체 수화물은 비화학양론적(non-stoichiometry) 포접 화합물(inclusion compound)로서, 일반적으로 저온 및 고압의 조건에서 물 분자가 수소 결합을 통해 이루는 3차원의 나노 공간 속에 기체 분자 또는 저 분자량의 액체 분자(guest molecule)가 포획되어 있는 형태를 이룬다. 이 때 가스 하이드레이트의 격자를 이루고 있는 물 분자와 포획되어 있는 객체 분자 사이에는 오로지 반데르발스 힘에 의한 상호 작용이 존재하게 된다. 객체 분자로써는 메탄(methane), 에탄(ethane), 이산화탄소(carbon dioxide), 질소(nitrogen), 수소(hydrogen) 등 다양한 기체가 가스 하이드레이트를 형성할 수 있다. 이들 가스 하이드레이트의 결정 구조는 크게 세 가지 결정 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 대표적으로 입방정계(cubic)인 구조-I(structure I), 구조-II(structure II), 그리고 육방정계(hexagonal)인 구조-H(structure H)가 있으며 이들 구조는 각기 다른 종류의 다면체 동공(polyhedral cage)을 가진다. 예를 들면, 구조-II의 경우, 136개의 물 분자가 형성하는 단위 격자(unit cell) 내에 16개의 작은 동공( $5^{12}$ , pentagonal dodecahedron)과 8개의 큰 동공( $5^{12}6^4$ , hexakaidecahedron)으로 이루어져있다[1,2].

가스 하이드레이트가 가지는 흥미로운 특징 중 하나는 가스 저장 능력이다. 메탄 하이드레이트의 경우, 1 입방 미터의 메탄 하이드레이트는 최대 180 입방 미터의 메탄 가스를 저장할 수 있는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 다양한 산업 분야에 있어 가스 하이드레이트를 이용한 가스 수송 및 저장 등 활용 방안이 모색되고 있다[3]. 특히, 현재 천연 가스 수송에 주로 사용되고 있는 액화 천연 가스(liquefied natural gas, LNG)의 경우 액화를 위하여 113 K 이하의 온도를 유지시켜야 하며, 이때 상당한 에너지 소모가 수반된다는 문제점이 있다. 하지만 가스 하이드레이트의 형태로 천연 가스를 저장할 경우, 보다 높은 온도 조건에서 메탄 등의 천연 가스를 저장할 수 있으며, 자기 보존(self-preservation) 효과를 통해 이러한 메탄 저장 온도 조건이 상대적으로 높은 온도인 253~263 K에서도 저장할 수 있음이 보고되고 있다[4]. 자기 보존 효과라 함은 가스 하이드레이트 표면 일부가 먼저 해리되어 얇은 얼음 층을 형성하게 되고, 이를 통해 내부에 존재하는 가스 하이드레이트의 추가적인 해리를 방지하는 효과를 말한다.

가스 하이드레이트를 이용하여 메탄을 포함한 다양한 가스의 저장 및 운반에 실용화하기 위해서는 가스 하이드레이트가 형성되는 온도를 가급적 높이면서 저장 압력을 낮추는 것이 필요하다. 이를 해결하기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔는데, 대표적인 열역학적 형성 촉진제(thermodynamic promoter)인 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 첨가하여 하이드레이트의 형성 압력을 상당히 낮출 수 있음이 보고되었다[1]. 본래 THF는 그 자체로 가스 하이드레이트를 형성할 수 있는 자가 형성제(self-former)이지만, 메탄과 함께 반응시킬 경우 약 278 K의 온도 및 0.33 MPa의 압력 조건에서 메탄을 저장할 수 있다[5]. 이는 순수 메탄 하이드레이트가 형성하는 같은 온도에서의 압력(4.244 MPa)을 상당히 낮추어 메탄 가스를 저장할 수 있음을 의미한다.

THF와 같이 가스 하이드레이트의 형성을 촉진시키는 유기 분자가 존재하는 한편, 가스 하이드레이트의 형성을 억제하는 형성 억제제(inhibitor) 역시 존재한다. 석유나 천연 가스를 이송할 때 일반

적으로 고압의 파이프 라인을 이용하게 되는데, 경우에 따라서 포함될 수 있는 수분이 가스 하이드레이트가 형성될 수 있는 조건 하에 놓이게 될 경우 물질의 이송을 방해 할 뿐 아니라 이송 배관의 파손 등 심각한 문제를 야기할 수 있다. 따라서, 가스 하이드레이트의 형성을 억제하는 다양한 종류의 유기물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[6].

일반적으로는 하이드록실기(hydroxyl group)를 갖는 분자는 물 분자와의 수소 결합 등의 상호작용을 이룰 수 있으며, 물 분자간 수소 결합을 통해 결정 구조를 형성하는 가스 하이드레이트의 형성을 억제할 수 있는 열역학적 형성 억제제로 쓰일 수 있다는 연구 보고가 있다[7]. 최근에는 THF와 비슷한 구조를 가지나 하나의 수소원자가 하이드록실기로 치환된 3-하이드록시테트라하이드로퓨란(3-hydroxytetrahydrofuran, 3-OH THF)의 가스 하이드레이트의 형성에 미치는 영향이 보고된 바 있으며, THF와 비슷한 5각형의 링 구조를 갖지만, THF와는 반대로 가스 하이드레이트의 억제제 역할을 한다고 밝혀졌다[8].

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 열역학적 형성 촉진제인 THF와 형성 억제제인 3-OH THF가 혼합된 수용액에서의 메탄 하이드레이트 형성 시 열역학적 상평형에 각각의 분자가 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 수행하였다. THF와 3-OH THF의 상대 농도에 따라 형성되는 두 종류의 메탄을 포함한 가스 하이드레이트의 결정 구조 및 메탄 점유 현상을 엑스선 회절 분석 및 라만 분광 분석법을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료 및 가스 하이드레이트 샘플 준비

순도 99.999%의 메탄 가스(SINIL Gas Inc.)를 사용하였다. THF ( $C_4H_8O$ , Sigma Aldrich Co.) 및 3-OH THF ( $C_4H_8O_2$ , AK Scientific, Inc.)는 각각 99.9%, 99%의 순도를 가진 것으로 사용하였다. THF는 72.11 g/mol의 유기물질로서 녹는점과 끓는점은 각각 164.8 K 및 339 K이고 물에 잘 녹는다. 3-OH THF는 82.11 g/mol을 갖는 유기물질로 녹는점과 끓는점은 각각 319.26 K 및 454.15 K이고, 용해도는  $1e+006$  mg/L이다. 혼합 가스 하이드레이트 형성을 위해 THF 및 3-OH THF가 각각 0.5 mol% 및 5.06 mol%가 포함된 수용액을 250 K의 냉동고에서 고체화 시킨 후 액체 질소 환경에서 분쇄하여 약 150  $\mu m$  이하의 입도를 가진 분말형태로 만들었다. 고압 반응기를 액체 질소를 이용하여 냉각시킨 후, 고체 분말을 넣은 뒤, 볼트로 체결 하고 메탄 가스를 9 MPa로 가압하였다. 이 때, 고압 반응기의 온도를 조절하기 위하여 항온조(RW-2025G, Jeio Tech Co., Ltd.)를 이용하였으며, 온도는 253 K로 고정하고 5일간 충분히 반응시켰다. 샘플 회수를 위해 고압 반응기를 먼저 액체 질소 환경에서 냉각하였으며, 회수된 THF + 3-OH THF +  $CH_4$  +  $H_2O$  가스 하이드레이트 샘플은 엑스선 회절 분광기 및 라만 분광기를 이용하여 분석하였다.

### 2-2. 가스 하이드레이트의 상평형 측정

THF + 3-OH THF +  $CH_4$  +  $H_2O$  가스 하이드레이트의  $H-L_{w+THF+3-OH THF}$ -V 상평형을 측정하였다. 측정에 사용된 반응기 및 주변 장치는 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. THF 및 3-OH THF가 각각 0.5 mol% 및 5.06 mol%가 포함된 수용액 20 ml를 내부 부피가 50  $cm^3$  인

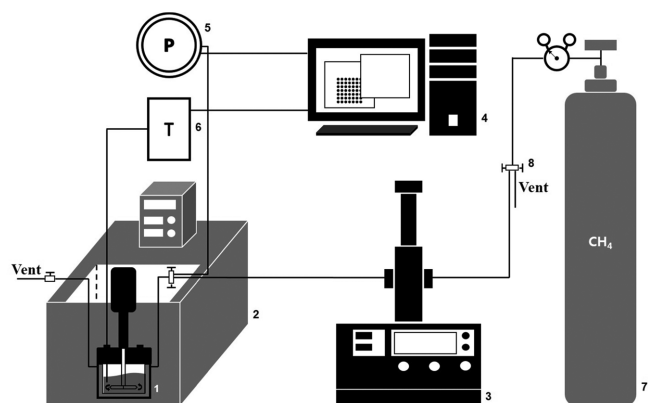


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup for phase equilibrium measurement.

1. High-pressure reactor
2. Water circulator
3. Syringe pump
4. Recording system
5. Pressure transducer
6. Thermocouple
7. Methane gas cylinder
8. Vent system

고압 반응기에 넣었다. 반응기를 채결하고 이를 항온조에 넣은 후 CH<sub>4</sub> 가스를 이용하여 원하는 압력까지 가압을 하였다. 이후 온도를 일정하게 낮추 가면서 압력의 변화를 추적하는 방법으로 상평형을 측정하였다. 반응 하는 동안 수용액의 지속적인 교반을 위해 고압 반응기 내부에는 turbine blade 형태의 impellor를 작동하였다. 가스 하이드레이트 형성과 해리 과정에서 교반 속도는 약 200 rpm에서 진행하였다. 항온조의 온도 변화에 따른 반응기 내부의 실제 온도 변화는  $\pm 0.1\%$ 의 정확도를 가진 Pt-100  $\Omega$  센서를 사용하였고, 같은 반응기 온도에서의 실제 압력 변화는  $\pm 0.15\%$ 의 정확도를 가진 압력 전송기를 사용하였다. 온도와 압력이 안정화되면 항온조의 온도를 적정온도에서 1.0 K/hr의 속도로 낮추어 압력 변화를 기록하였다. 가스 하이드레이트가 완전히 형성되면 처음 가압한 압력 조건이 될 때까지 반응기의 온도를 천천히 올려 각 단계에서 계가 평형에 도달할 수 있도록 하였다. 상평형의 온도와 압력 조건은 하이드레이트 형성 부분에서 압력의 급강하가 일어나기 전까지의 기울기와 해리 부분의 기울기가 동일해 지는 부분에서 얻을 수 있었다.

### 2-3. 혼합 하이드레이트의 분광 분석

분광 분석을 위해서 엑스선 회절 분광기(X-ray Diffractometer)와 라만 분광기(Dispersive Raman Spectrometer)를 사용하였다. 엑스선 회절 패턴은 40 kV의 발전 전압과 300 mA의 발전 전류에서 CuK $\alpha$ 를 광원으로 1.5406 Å 파장을 갖는 회절 분석 장비(D/max-IIIIC, Rigaku Co.)를 사용하여 얻었다. 가스 하이드레이트 샘플의 손상을 방지하기 위해 샘플을 분석 기기에 위치시키기 전에 93 K의 작동 온도를 먼저 설정하였다. 그 후 액체 질소에 보관 된 샘플을 80 K로 냉각 시킨 저온 샘플 스테이지로 옮겨 3초간 0.02° 간격의 회절 패턴을 측정하였다. 라만 분석 장비(ARAMIS, Horiba Jobin Yvon Inc.)는 514.54 nm의 파장을 갖는 Ar 이온이 광원으로 사용되었고, 30 mW의 세기를 사용하였다. 산란 된 빛은 분광계의 격자를 사용하여 분산 되었고, 라만 스펙트럼은 전하 결합 소자(charge coupled device, CCD)를 사용하여 검출하였다. 저온 측정을 위해 온도 제어 현미경 스테이지 장치(THMS600G, LINKAM Scientific Instruments Ltd.)를 사용하였다. 모든 라만 스펙트럼은 93 K에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 가스 하이드레이트의 상평형을 측정하기 위한 온도 하강 및 상승에 따른 압력 변화를 측정한 그래프이다. 가스 하이드레이트 형성을 위한 온도 하강 과정에서 3-OH THF (3.0 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 시스템에서는 단 한 번의 압력강하가 확인된 반면 (Fig. 2(a)), THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 시스템에서는 두 번의 압력강하가 확인되었다(Fig. 2(b)). 이 시스템의 경우에는 열역학적 형성 촉진제인 THF가 0.5 mol%, 열역학적 형성 억제제인 3-OH THF가 5.06 mol%로 비율이 약 10배정도 차이 나는 것을 감안한다면, 우선 온도 하강 단계에서 열역학적 형성제인 THF가 일부 물, 메탄과 함께 소량의 구조-II하이드레이트를 먼저 형성하여 압력강하가 일부 나타나고, 더 낮은 온도 영역에서 열역학적 억제제인 3-OH THF가 남아있는 물, 메탄과 함께 추가적으로 가스 하이드레이트를 형성하여 또 한 번의 압력강하가 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 가스 하이드레이트 열역학 안정성에 상반된 작용을 하는 두 가지의 유기 물질이 존재하는 시스템에는 두 가지 종류의 가스 하이드레이트가 불균일하게 형성된다고 유추할 수 있다. 가스 하이드레이트 해리를 위한 온도 상승 구간에서도 두 가지의 하이드레이트가 불균일하게 존재하고 있었음을 확인할 수 있었다. 3-OH THF (3.0 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 시스템에서는 단 하나의 평형

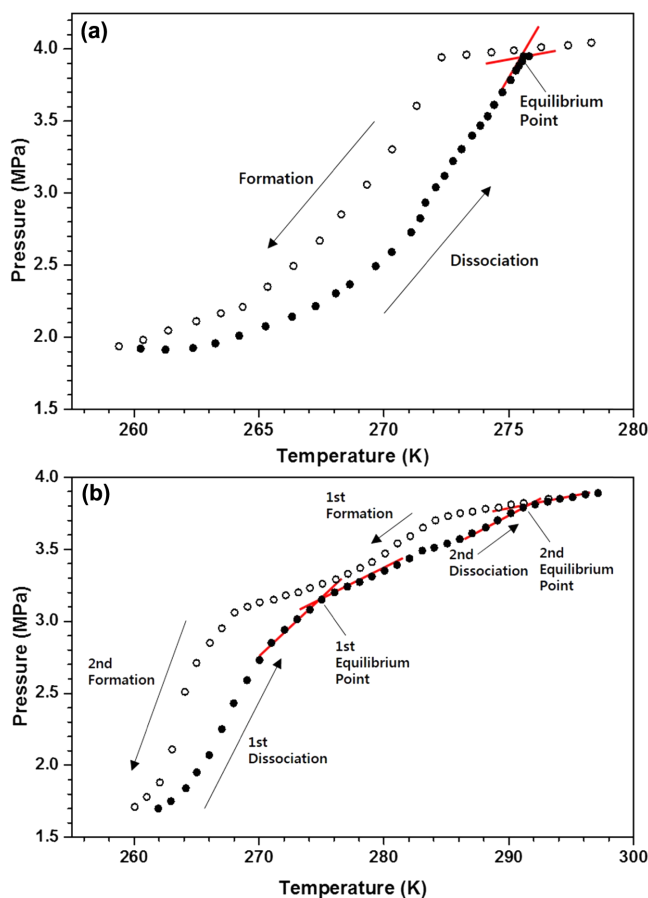


Fig. 2. Pressure-temperature trace of (a) binary 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> system and (b) tertiary 3-OH THF (5.06 mol%) + THF (0.5 mol%) + CH<sub>4</sub> system (Formation process, ○; Dissociation process, ●).

점을 얻을 수 있었던 반면(Fig. 2(a)), THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 시스템에서는 두 개의 평형 점을 확인할 수 있었다(Fig. 2(b)). 해리 과정에서 처음으로 나타난 평형점(1st equilibrium point, 277.9 K, 3.3 MPa)은 3-OH THF와 일부 메탄으로 이루어진 가스 하이드레이트가 해리되어 얻어진 것이고, 두 번째로 나타난 평형 점(2nd equilibrium point, 293.1 K, 3.85 MPa)은 THF와 일부 메탄으로 이루어진 가스 하이드레이트가 해리되어 얻어진 것이다. 메조 세공(mesopore), 매크로 세공(macropore)을 일부 포함하는 금속 유기 구조체(Metal Organic Frameworks)의 일종인 MIL-53에 물을 포화 시킨 후, 메탄 및 이산화탄소를 포함하는 가스 하이드레이트를 형성 후 해리시키면, 메조 세공과 매크로 세공에 갇혀있는 하이드레이트가 먼저 해리되고, 벌크 상태의 하이드레이트가 나중에 해리되면서 Fig. 2(b)와 같은 두 개의 평형 점이 존재한다는 연구결과가 있다[9]. 이러한 결과를 참고하였을 때, 액체 상에 서로 다른 두 유기 분자가 존재할 경우, 각각의 유기분자가 이들 유기분자를 수화시키는 주변의 물 분자와 함께 특정 온도 및 압력 조건을 만족하면 독립적으로 가스 하이드레이트를 만드는 것으로 추론할 수 있겠다.

Fig. 3에서는 순수 CH<sub>4</sub> [10], THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> [5], THF (1.07 mol%) + CH<sub>4</sub> [11], 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> [8], 그리고 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> 하이드레이트의 상평형 곡선을 나타내었다. 다른 시스템에 비하여 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트 시스템에서는 독립적인 두 개의 평형 점이 나타나는데, 온도 상승 과정에서 압력-온도 그래프의 기울기가 하이드레이트의 해리 종결로 인해 완만해 지는 지점을 평형 점으로 설정하였고, Fig. 3에 나타내었다. THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트의 첫 번째 상평형 압력 및 온도 조건을 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트의 상평형 곡선과 비교하였을 때, 동일 온도에서 약 2.44 MPa의 형성 촉진 효과가 발생하였음을 확인할 수 있었다. THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트 시스템에서 각각의 가스

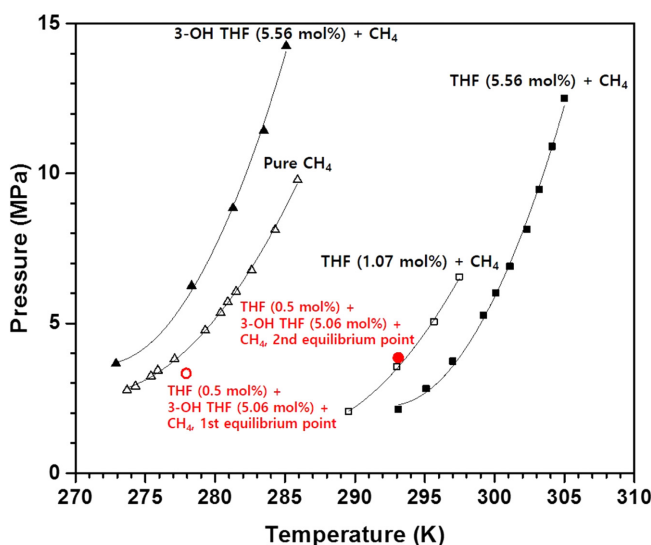


Fig. 3. Phase equilibrium conditions for pure CH<sub>4</sub> [8], THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> [3], THF (1.07 mol%) + CH<sub>4</sub> [9], 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> [6], and THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> hydrate.

하이드레이트가 독립적으로 만들어지지만, 열역학적 형성 촉진제의 역할을 하는 THF가 시스템 내에 일부 포함되어 있음으로 인해서 3-OH THF + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트 보다 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트가 열역학적으로 좀 더 높은 온도 및 낮은 압력 조건에서 안정할 수 있다고 판단할 수 있다. 한편, 삼성분계 가스 하이드레이트의 두 번째 상평형 압력 및 온도 조건을 THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트의 상평형 곡선과 비교하였을 때, 동일 온도에서 약 1.7 MPa의 형성 억제 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 마찬가지로, 삼성분계 시스템 내에 열역학적 형성 억제제의 역할을 하는 3-OH THF가 포함되어 있음으로 인해 THF + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트 보다는 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트가 열역학적으로 좀 더 불안정 하다고 판단할 수 있다. 이는 THF와 3-OH THF가 열역학적 안정성에 미치는 영향의 정도는 다르지만, 두 유기 분자의 농도를 조절함으로 인해 원하는 온도, 압력 조건으로 메탄 하이드레이트 상평형 곡선을 이동시킴으로써 구조-II 가스 하이드레이트에 메탄을 저장하는 응용 가능성을 넓힐 수 있음을 시사한다.

Fig. 4는 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 하이드레이트의 결정 구조 분석을 위해 측정된 엑스선 회절 분석 결과이다. 구조-II를 갖는다고 알려진 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트 및 THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트와 마찬가지로 이 조성에서의 가스 하이드레이트 또한 *Fd-3m*의 입방체(cubic) 구조를 갖는 구조-II 가스 하이드레이트임을 확인할 수 있었다. FullProf를 이용한 르베일(le bail) 피팅 결과[12], THF + CH<sub>4</sub>의 격자 크기(lattice parameter)는  $a=17.095 \text{ \AA}$ 이고, 3-OH THF + CH<sub>4</sub>의 격자 크기는  $a=17.1708 \text{ \AA}$ 로 계산 되었다. 3-OH THF는 THF의 오각 구조의 한 수소 원자를 하이드록실기가 치환된 구조로, 장축이 약  $7.33 \text{ \AA}$ 으로서 THF보다 분자 크기가 크기 때문에 3-OH THF + CH<sub>4</sub> 하이드레이트의 격자 크기가 더 크게 얻어진 것이다. THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트의 경우에는  $a=17.1059 \text{ \AA}$ 의

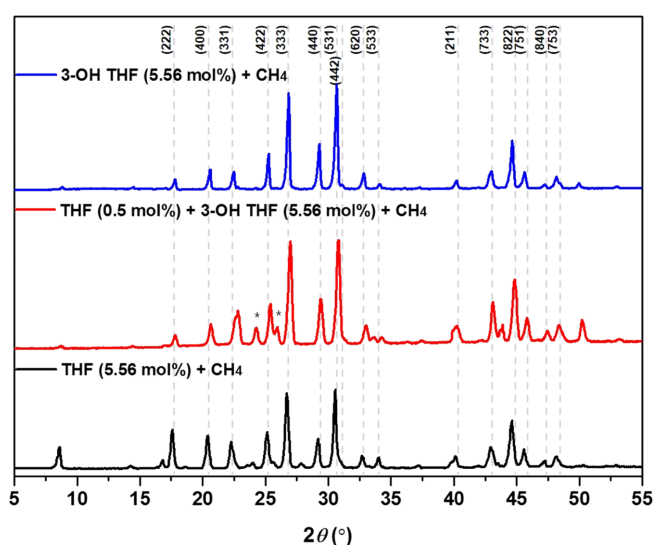


Fig. 4. PXRD patterns of the 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub>, THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub>, and THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> hydrates. The asterisk mark indicates diffraction patterns from hexagonal ice.

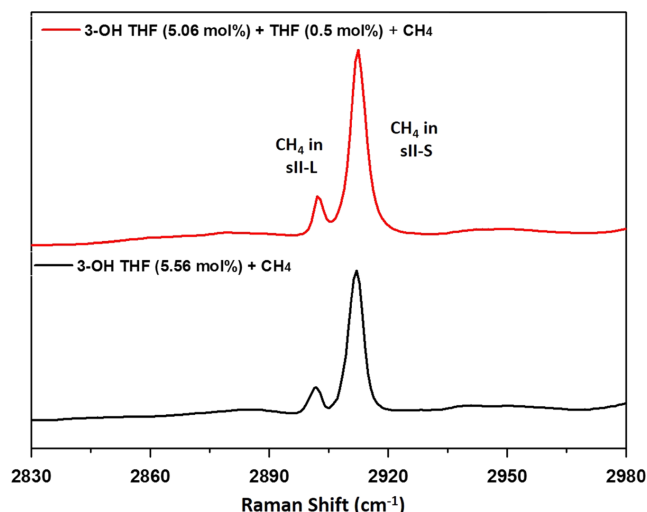


Fig. 5. Raman spectra of the THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub>, and 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> hydrates.

결과를 보여 두 하이드레이트의 격자 상수 사이 값을 갖는 것으로 확인하였다.

Fig. 5는 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트와 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 가스 하이드레이트에서의 메탄 분자의 포집을 라만 분광 분석을 통해 확인한 결과이다. 일반적으로 가스 하이드레이트 구조-II의 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공 및 5<sup>12</sup> 동공에 포집된 메탄의 C-H symmetric stretching mode로 부터 유도된 peak는 각각 2904 cm<sup>-1</sup>, 2914 cm<sup>-1</sup>에서 발견되는 것으로 알려져 있다[1]. 두 시스템에서 유기분자의 총량이 구조-II 하이드레이트의 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공을 모두 채울 수 있는 5.56 mol% 만큼 존재함에도 불구하고, 일부 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공을 메탄이 채우고 있음을 확인할 수 있었다. THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> 하이드레이트의 경우 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공에 대한 5<sup>12</sup> 동공의 CH<sub>4</sub> 점유도 비를 각각의 peak 크기로 환산한 결과,  $A^{sII-L}_{CH_4}/A^{sII-S}_{CH_4}=0.15$ 로 확인되었으며, 이는 3-OH THF (5.56 mol%) + CH<sub>4</sub> 하이드레이트의 점유도 비인 0.12보다 큰 것으로 나타났다. 물론, 두 시스템 모두 일부 구조-I의 순수 CH<sub>4</sub> 하이드레이트가 형성될 수 있으며, Fig. 5의 구조-II에 해당하는 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 및 5<sup>12</sup> 동공의 Raman peaks와 일부 겹칠 가능성이 있으나, 두 경우 모두 비슷한 정도의 구조-I이 형성될 수 있을 것으로 가정할 경우, THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> 하이드레이트가 약간 더 높은 점유도 비를 가지는 현상은 각각의 유기분자가 가스 하이드레이트를 형성하며 따라서 우선적으로 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공을 차지하고 남은 공간을 CH<sub>4</sub> 분자가 이들 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공을 차지하는 이른바 ‘tuning’ 현상으로 이해될 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 열역학적 형성 촉진제인 THF와 열역학적 형성 억제제인 3-OH THF를 포함하는 THF (0.5 mol%) + 3-OH THF (5.06 mol%) + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O의 가스 하이드레이트에 대한 형성 거동을

확인하였다. 서로 다른 두 유기분자가 존재하는 시스템에서는 두 유기분자가 각각의 하이드레이트를 형성하는 과정에서 각각의 열역학적 현상에 영향을 주는 것으로 확인할 수 있었으며, 가스 하이드레이트 안정성에 상반된 영향을 미치는 두 유기분자의 농도를 조절함으로써 하이드레이트 내부에 가스가 안정적으로 저장될 수 있는 온도, 압력 조건을 이동시킬 수 있음을 또한 확인하였다.

#### 감 사

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1D1A1A02061741).

#### References

- Sloan, E. D. and Koh, C. A., “Clathrate Hydrates of Natural Gases,” *CRC press.*, 3rd ed. (2008).
- Kim, D. and Lee, H., “Phase Behavior of Gas Hydrates in Nanoporous Materials: Review,” *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(7), 1977-1988(2016).
- Veluswamy, H. P., Prasad, P. S. R. and Linga, P., “Mechanism of Methane Hydrate Formation in the Presence of Hollow Silica,” *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(7), 2050-2062(2016).
- Thomas, S. and Dawe, R. A., “Review of Ways to Transport Natural Gas Energy from Countries Which do Not Need the Gas for Domestic Use,” *Energy*, **28**, 1461-1477(2003).
- Lee, Y. J., Kawamura, T., Yamamoto, Y. and Yoon, J. H., “Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH<sub>4</sub>, THF + CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>, and THF + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> Hydrates,” *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3543-3548(2012).
- Sloan, E. D., “Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates,” *Nature*, **426**, 353-359(2003).
- Sloan, E. D., Koh, C. A., Sum, A., Ballard, A. L., Creek, J., Eaton, M., Lachance, J., McMullen, N., Palermo, T., Shoup, G. and Talley, L., “Natural Gas Hydrates in Flow Assurance,” *Gulf Professional Publishing*: Houston, TX, 87-97(2011).
- Ahn, Y. H., Kang, H., Koh, D. Y., Park, Y. and Lee, H., “Gas Hydrate Inhibition by 3-hydroxytetrahydrofuran: Spectroscopic Identifications and Hydrate Phase Equilibria,” *Fluid Phase Equilib.*, **413**, 65-70(2016).
- Kim, D., Ahn, Y. H. and Lee, H., “Phase Equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Hydrates in Intergranular Meso/Macro Pores of MIL-53 Metal Organic Framework,” *J Chem Eng Data*, **60**, 2178-2185(2015).
- Nixdorf, J. and Oellrich, L. R., “Experimental Determination of Hydrate Equilibrium Conditions for Pure Gases, Binary and Ternary Mixtures and Natural Gases,” *Fluid Phase Equilib.*, **139**, 325-333(1997).
- de Deugd, R. M., Jager, M. D. and Arons, J. D., “Mixed hydrates of Methane and Water-soluble Hydrocarbons Modeling of Empirical Results,” *Aiche J.*, **47**, 693-704(2001).
- Rodriguezcarvajal, J., “Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction,” *Physica B*, **192**, 55-69(1993).