

고리형 아민이 포함된 메탄 하이드레이트의 튜닝과 가스 저장 연구

박기훈 · 김동현 · 차민준[†]

강원대학교 신산업개발 T-EMS 융합학과 에너지자원공학전공
24341 강원도 춘천시 1 강원대학길
(2023년 3월 13일 접수, 2023년 4월 1일 수정본 접수, 2023년 4월 9일 채택)

Tuning Behavior of (Cyclic Amines + Methane) Clathrate Hydrates and Their Application to Gas Storage

Ki Hun Park, Dong Hyun Kim and Minjun Cha[†]

Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University, Chuncheon-si, 24341, Korea
(Received 13 March 2023; Received in revised form 1 April 2023; Accepted 9 April 2023)

요 약

이 연구에서는 메탄 가스(CH_4)와 함께 사이클로프로필아민(cyclopropylamine, CPrA)과 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine, CPeA)을 이용한 하이드레이트의 튜닝효과, 가스 저장량, 그리고 하이드레이트의 열팽창 거동에 대해 논의하였다. 메탄 가스의 저장량을 극대화시킬 수 있도록 하이드레이트 튜닝 효과를 하이드레이트에 투입된 객체 분자의 농도를 달리 함에 따라 알아보았다. (CPrA+ CH_4) 하이드레이트의 경우, 0.5 mol% 정도의 농도에서 최대 튜닝 효과가 발생하였으며, (CPeA+ CH_4) 하이드레이트는 기존 연구와 유사한 1.0 mol% 정도의 농도에서 최대 튜닝 효과가 발생하였다. (CPrA + CH_4), (CPeA + CH_4) 하이드레이트 모두 구조 II 하이드레이트를 형성한다고 알려진(테트라하이드로퓨란 + CH_4), (사이클로펜탄 + CH_4) 하이드레이트보다 더 많은 가스를 저장하는 것으로 밝혀졌다. 100, 150, 200, 250 K의 조건에서(CPrA + CH_4), (CPeA + CH_4) 하이드레이트의 분말 X-선 회절 분석을 통해 각 온도별 격자 크기를 알아내고 그 차이를 분석하여 열팽창 거동을 분석하였다. 이에 따라, 객체 분자의 크기 차이로 인해(CPeA + CH_4) 하이드레이트의 격자 상수가 더 큰 것으로 확인되었다.

Abstract – In this study, the tuning phenomena, gas storage capacity, and thermal expansion behaviors of binary (cyclopentylamine + CH_4) and (cyclopropylamine + CH_4) clathrate hydrates were investigated for the potential applications of clathrate hydrates to gas storage. To understand the tuning behaviors of binary (cyclopentylamine + CH_4) and (cyclopropylamine + CH_4) clathrate hydrates, ^{13}C solid-state NMR spectroscopy was used, and the results confirmed that maximum tuning factors for the binary (cyclopentylamine + CH_4) and (cyclopropylamine + CH_4) clathrate hydrates were achieved at 0.5 mol% and 1.0 mol% of guest concentration, respectively. The gas storage capacity of binary (cyclopentylamine + CH_4) and (cyclopropylamine + CH_4) clathrate hydrates were also checked, and the results showed the CH_4 capacity of our hydrate systems was superior to that of binary (tetrahydrofuran + CH_4) and (cyclopentane + CH_4) clathrate hydrates. The synchrotron diffraction patterns of these hydrates collected at 100, 150, 200, and 250 K confirmed the formation of a cubic $Fd-3m$ hydrate. In addition, the lattice constant of clathrate hydrates with cyclopentylamine and methane were larger than that with cyclopropylamine and methane due to the effects of molecular size and shape.

Key words: Gas hydrate, Cyclic amines, Tuning behavior, Thermal expansivity, Gas storage

1. 서 론

클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 얼음과 유사한 형태를 보이는 결정성 화합물(crystalline compound)로 물(H_2O) 간

의 수소 결합(hydrogen interaction)으로 이루어진 주체(host) 구조 내에 가스 혹은 유기물 등의 객체(guest) 분자가 포집 되어 형성된 구조체를 일컫는다[1,2]. 물 간의 수소 결합을 통하여 만들어진 주체 구조는 동공(cage)이라고 불리는 기본 단위체들의 규칙적인 결합으로 이루어지게 되는데, 이러한 하이드레이트는 크게 대표적인 세 가지의 결정구조로 분류할 수 있으며 각각 구조 I(structure I), 구조 II(structure II), 구조 H(structure H)로 나눌 수 있다[1,2]. 각 구조의 기본 단위를 이루는 동공은 각각 모양과 크기에 따라 다

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: minjun.cha@kangwon.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.

양하게 구성되어 있으며, 12개의 5각형(pentagonal face)으로 구성된 12면체의 5¹², 12개의 5각형과 2개의 6각형(hexagonal face)으로 만들어진 5¹²6² 등으로 표기할 수 있다. 이에 따라, 각 동공에 포집될 수 있는 객체 분자의 종류도 달라지게 되며, 주로 메탄(methane, CH₄), 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)가 포집되어 형성된 구조 I, 프로판(propane, C₃H₈), *iso*-부탄(*iso*-butane, C₄H₁₀) 등이 포집되어 만들어진 구조 II, 메탄과 같은 가스의 도움으로 네오헥산(neohexane), 사이클로헵탄(cycloheptane) 등이 포집된 구조 H 하이드레이트가 그 예라 할 수 있다[1,2].

이러한 구조체 내에는 동공의 특성에 따라 많은 양의 가스 분자를 선택적으로 저장할 있다는 점에서 하이드레이트는 에너지와 환경 분야에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있는 물질로 여겨지고 있다[1-3]. 특히, 우리나라는 대부분의 에너지를 해외에서 얻게 되며 천연가스는 그 중 해외 수입 의존성이 굉장히 높은 미래 에너지원으로, 대부분 액화천연가스(liquefied natural gas, LNG)의 형태로 수입해오고 있는 상태이다. 하지만, 액화천연가스는 수송 과정에서 91 K의 극저온 보관 온도라는 단점을 나타내고 있으며, 최근의 연구 결과에서는 이 단점을 극복하기 위한 기술 개발의 일환으로 하이드레이트 응용 연구가 시도 중이다[4-10].

하이드레이트가 에너지와 환경 분야에서의 응용 가능성이 높은 것으로 여겨지고 있지만, 이를 위해서 극복하고 밝혀내야 되는 여러가지 요소가 있다. 특히, 하이드레이트가 형성되기 위한 낮은 온도, 높은 압력의 열역학적 조건은 대표적인 도전 과제라 할 수 있다[1-3]. 유기 분자(organic molecule)를 하이드레이트 형성 촉진제(hydrate promoter)로 도입하여, 하이드레이트의 형성 열역학 조건을 변화시키는 것이 하나의 방법으로 이전의 연구 결과들에서 굉장히 많은 하이드레이트 형성 촉진제가 발표되었다[4-10]. 하지만 하이드레이트 형성 촉진제 사용을 통한 하이드레이트 형성은 가스 저장량의 감소를 일으키게 되는 경우가 존재하는 만큼, 이를 극복하기 위한 튜닝(tuning) 현상에 대한 연구도 시도된 바 있다[11-22].

이 연구에서는 앞서 언급된 하이드레이트 기반 가스 저장 및 수송 응용을 위한 기반 연구의 일환으로, 고리형 아민이 포함된 메탄 하이드레이트의 튜닝 현상과 가스 저장 현상에 대해 논의하였다. 기존에 발표된 구조 II 하이드레이트 형성제인 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민을 하이드레이트 형성제로 사용하였으며, 메탄 가스와의 형성 반응을 통하여 구조 II 하이드레이트를 제조하였다. 튜닝 현상을 이해하기 위하여 고체 핵 자기 공명 분광법(solid-state nuclear magnetic resonance, NMR)을 이용하여 하이드레이트 샘플을 분석하였으며, 하이드레이트 샘플의 가스 저장량을 직접 해리 측정법(direct release measurement, DR)을 통하여 확인하였다. 마지막으로 가스 저장 및 운송 과정에서의 온도 변화에 따른 기초 하이드레이트 특성 변화를 확인하기 위하여, 분말 X-선 회절 분석법(powder X-ray diffraction, PXRD)을 통해 하이드레이트의 열팽창 거동을 관찰하였다.

2. 실험

하이드레이트 형성 촉진제로 사용한 고리형 아민 분자로는 98.0 mol% 순도의 사이클로프로필아민(cyclopropylamine, CPrA; Sigma-Aldrich)과 98.0 mol% 순도의 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine, CPeA; Tokyo Chemical Industry)을 이용하였으며, 99.95 mol% 순

도의 메탄 가스(CH₄, Korea Nano Gas)와의 반응을 통하여 하이드레이트 샘플을 제조하였다.

튜닝 현상을 이해하기 위하여 하이드레이트 형성 촉진제(사이클로프로필아민, 사이클로펜틸아민)의 농도를 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0, 5.56 mol%로 조절하였으며, 해당 농도의 사이클로프로필아민, 사이클로펜틸아민 수용액을 각각 제조한 후 193 K 온도의 냉동고에서 냉각시켰다. 냉각된 샘플을 액체 질소의 환경에서 100 μ m 이하 크기로 분쇄하였으며, 고압 반응기에 넣어 밀봉 후 메탄 가스를 충전하였다. 고압 반응기 내부의 잔류 공기를 제거하기 위하여, 충전된 메탄가스를 재배출하며 최종적으로 8.0 MPa의 압력으로 메탄 가스를 반응기 내부에 주입하였다. 마지막으로 269 K의 항온 수조에서 일주일간 하이드레이트 샘플을 형성시켜주었으며, 분광분석을 수행하기 전에 반응기를 해체한 후 액체 질소의 환경에서 제조된 하이드레이트 샘플을 다시 100 μ m 이하의 크기로 분쇄하였다.

형성된 하이드레이트 샘플 내부의 객체 분자 농도 변화에 따른 하이드레이트 튜닝 현상을 관찰하기 위해 고체 핵자기 공명 분광법(solid-state nuclear magnetic resonance, NMR)을 이용하였다. 한국 기초과학지원연구원 서부센터에서 Bruker Avance II+ 400 MHz NMR 기기를 활용하였으며, 측정에는 high-power decoupling magic angle spinning (HPDEC-MAS) 기법이 이용되었다. 200 K의 온도에서 측정을 수행하였으며, 테트라메틸실레인(tetramethylsilane, TMS)의 결과를 기준으로 분석을 실시하였다.

온도에 따른 하이드레이트 샘플의 열팽창 거동을 확인하기 위하여 분말 X-선 회절 분석법(powder X-ray diffraction, PXRD)을 활용하였으며, 포항 가속기 연구소(Pohang accelerator laboratory, PAL)의 2D 빔라인(초분자결정학)에서 실험을 수행하였다. 0.9000 Å 파장의 가속기 빔을 활용하였으며, 100, 150, 200, 250 K의 온도에서 측정된 회절 패턴을 Fullprof 프로그램에서 Le-Bail 분석법을 적용하여 결과를 분석하였다[23]. 자세한 분석 과정은 저자의 이전 논문에서 확인 가능하다[24].

3. 결과 및 고찰

이 연구에서 사용한 하이드레이트 형성 촉진제인 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민은 메탄과 함께 하이드레이트를 형성시켰을 때, 구조 II 하이드레이트가 형성됨을 이전의 연구에서 확인하였다[10]. 이전의 연구에서 구조 II 하이드레이트 동공 내 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민의 객체 분자 거동과 형성된 구조 II 하이드레이트의 열역학적 안정성에 대한 보고도 마찬가지로 이루어진 바 있다[10]. 이 논문은 하이드레이트 기반 가스 저장 및 수송 응용을 위한 연속 연구의 일환으로, 앞서 발표된 언급된 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민의 튜닝 현상과 가스 저장 능력, 그리고 가스 저장 및 운송 과정에서의 온도 변화에 따른 기초 하이드레이트 특성 변화를 확인을 위한 열팽창 거동을 관찰하였다.

튜닝 현상을 이해하기 위하여 NMR을 통해(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄)에 대한 구조 II 하이드레이트의 동공 점유 현상을 관찰하였으며, 하이드레이트 형성 촉진제의 농도를 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0, 5.56 mol%로 조절한 샘플에 대한 분석하였다. Fig. 1에서는 (사이클로프로필아민 + 메탄) 하이드레이트에 대한 ¹³C MAS NMR 스펙트럼을 보여주고 있으며, 스펙트럼은 사이클로프로필아민으로부터 관측된 피크 영역인 Fig. 1a와

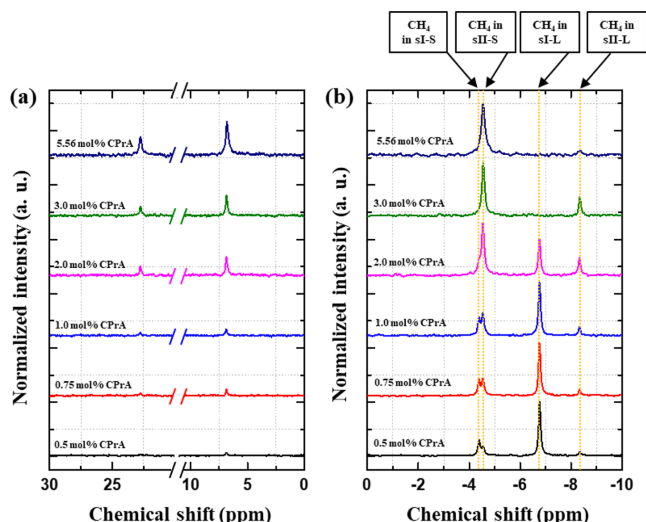


Fig. 1. Tuning behavior of (CPrA + CH₄) hydrate with various concentration in normalized NMR spectra for (a) CPrA and (b) CH₄ region at 200 K.

하이드레이트 내 동공에 포집된 메탄이 관측된 Fig. 1b로 구분 가능하다. Fig. 1에 표현된 ¹³C MAS NMR 스펙트럼은 탄소 신호의 세기를 메탄 피크를 기준으로 정규화하여 나타내었다. 사이클로프로필아민 분자는 3 개의 고리형 탄소 원자 구성을 이루고 있지만, 이 중 2 개의 탄소가 대칭 형태로 구성되어 탄소 위치에서 나오는 피크가 중첩되며, 약 7 ppm에서 관측된 탄소 피크의 세기가 약 23 ppm에서 검출된 탄소 피크의 세기에 비하여 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1a). 이 때, 하이드레이트 동공 내에 포집되는 사이클로프로필아민 분자의 분자 형태(conformation)는 이전의 저자 논문에서 분석하였으며, 이 논문에서의 결과는 일치하는 경향을 나타내고 있다[10]. 정확한 정량 분석을 수행한 것은 아니지만 메탄 피크의 정규화된 스펙트럼을 기준으로 보았을 때, 5.56 mol%의 사이클로프로필아민 농도에서 점차 0.5 mol%로 낮아짐에 따라 동공 내 포집되는 사이클로프로필아민의 양이 감소하는 점도 정성적으로 확인 가능하다(Fig. 1a).

5.56 mol% (사이클로프로필아민 + 메탄) 하이드레이트의 메탄 영역에 관한 ¹³C MAS NMR 스펙트럼(Fig. 1b)에서 확인할 수 있듯이, -4.5 ppm 영역에서 나타난 탄소 신호는 구조 II 하이드레이트의 작은 동공(small cage, 5¹²)에 포집된 메탄을 의미하며 추가로 -8.4 ppm 영역에서 아주 약한 탄소 신호는 구조 II 하이드레이트의 큰 동공(large cage, 5¹²6⁴)에 포집된 일부의 메탄을 보여준다. 이는 메탄 분자에 비하여 훨씬 큰 분자 크기를 갖는 사이클로프로필아민 분자는 구조 II 하이드레이트의 큰 동공을 대부분 차지하고 있음을 의미한다. 사이클로프로필아민이 구조 II 하이드레이트의 큰 동공을 모두 점유하였을 때를 가정한 5.56 mol% 농도에서 3.0 mol%로 감소시킴에 따라, 점차 구조 II 하이드레이트 형성에 따라 큰 동공은 사이클로프로필아민으로 점유되지 못한 동공이 생성되게 되며 이 공간은 메탄 분자가 채우게 되며, 이러한 현상이 튜닝 현상을 의미한다[11-22]. 이에 따라, -8.4 ppm 영역의 메탄 신호 세기가 5.56 mol%의 농도 샘플에 비하여 커진 것을 확인할 수 있다(Fig. 1b). 하지만 2.0 mol% 이하의 사이클로프로필아민 농도로 점차 감소함에 따라, 구조 II 하이드레이트 만이 아닌 순수 메탄으로 형성된 구조 I

하이드레이트의 형성이 관찰되며, -4.3 ppm과 -6.7 ppm 영역에서의 메탄 포집 피크는 구조 I 하이드레이트의 작은 동공(small cage, 5¹²)과 큰 동공(large cage, 5¹²6⁴)를 나타낸다(Fig. 1b). 이 것은 구조 II 하이드레이트를 형성할 사이클로프로필아민 농도의 감소에 따라 여분의 얼음 구조가 순수한 메탄 하이드레이트(구조 I 하이드레이트)를 형성함에 따라 발생한 현상으로, 이 전의 문헌들에서도 보고된 현상과 동일한 경향을 보여주고 있다[10].

(사이클로펜틸아민 + 메탄)에 대한 구조 II 하이드레이트에 대한 ¹³C MAS NMR 스펙트럼도 유사한 경향을 보여주고 있으며, 앞선 결과와 유사하게 사이클로펜틸아민으로부터 관측된 피크 영역은 Fig. 2a와 하이드레이트 내 동공에 포집된 메탄은 Fig. 2b로 분류하였다. 5 개의 고리형 탄소 원자로 구성된 사이클로펜틸아민 분자이지만, 두 쌍의 대칭을 이루는 탄소 형태 배치에 따라 Fig. 2a와 같은 3 개의 탄소 피크가 검출되는 것을 확인할 수 있다. 자세한 탄소 피크 검출 위치와 동공 내 사이클로펜틸아민의 분자 형태는 이 전에 보고된 저자의 논문에서 확인 가능하다[10]. 사이클로펜틸아민 분자의 크기는 사이클로프로필아민보다 더 크기 때문에, 앞선 결과와 유사하게 메탄 분자는 큰 동공에 포집되는 것이 불가능하다. 이에 따라 ¹³C MAS NMR 스펙트럼은 구조 II 하이드레이트 형성과 함께 -4.5 ppm 영역에서 관찰가능한 작은 동공에 포집된 메탄의 형태를 보여주고 있다. 유사하게 -8.4 ppm 영역에서 나타나는 잡음과 같은 형태의 약한 탄소 피크는 구조 II 하이드레이트의 큰 동공에 포집된 일부의 메탄을 보여준다(Fig. 2b). 사이클로펜틸아민의 농도가 앞선 과정과 동일하게 낮아짐에 따라, 점차 구조 II 하이드레이트의 큰 동공에 포집된 메탄 피크의 세기가 커지는 튜닝 현상을 관찰할 수 있으며, 사이클로프로필아민의 경우와 동일하게 순수한 메탄 하이드레이트의 형성도 관찰되었다.

하이드레이트 형성체의 농도 조절을 통한 튜닝 현상을 분석한 결과 큰 동공에 포집되는 메탄의 양이 극대화되는 지점을 확인할 수 있었으며, 이 결과는 임계 객체 농도(critical guest concentration, CGC)로 표현 가능하다[11]. 임계 객체 농도의 정확한 분석을 위해 튜닝 현상에 영향을 주는 인자를 tuning factor로 정의하였으며, 그 정의는 다음과 같다.

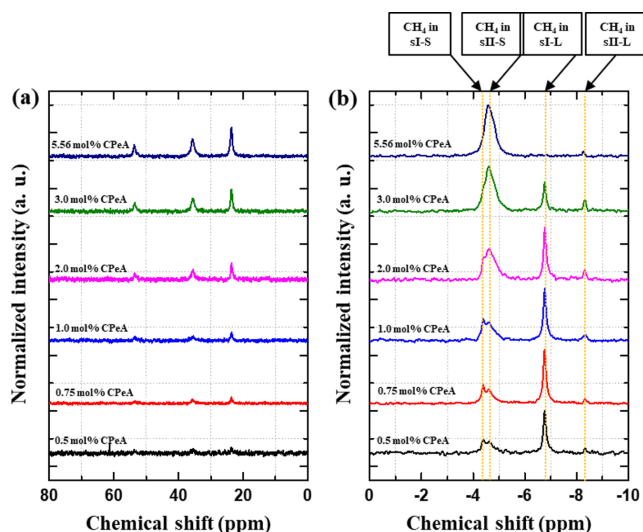


Fig. 2. Tuning behavior of (CPeA + CH₄) hydrate with various concentration in normalized NMR spectra for (a) CPeA and (b) CH₄ region.

$$\text{Tuning Factor: } \frac{\theta_{L,CH_4}^{sII}}{\theta_{S,CH_4}^{sII}} = \frac{2A_{L,CH_4}^{sII}}{A_{S,CH_4}^{sII}}$$

여기서 θ_{L,CH_4}^{sII} , θ_{S,CH_4}^{sII} 은 각각 구조 II 하이드레이트의 큰 동공과 작은 동공에 포집된 메탄의 동공 점유율(cage occupancy)을 의미하며, $2A_{L,CH_4}^{sII}$, A_{S,CH_4}^{sII} 는 ^{13}C MAS NMR 스펙트럼에서 도출된 구조 II 하이드레이트의 큰 동공과 작은 동공에 포집된 메탄의 적분 면적 비율을 뜻한다.

Fig. 3a와 Fig. 3b에는 앞선 ^{13}C MAS NMR 스펙트럼에서 분석된 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민의 농도 변화에 따른 tuning factor를 도식화한 그림이며, 각각 사이클로프로필아민의 경우 0.5 mol%, 사이클로펜틸아민의 경우 1.0 mol%의 농도에서 임계 객체 농도가 나타나는 것으로 분석되었다. 앞선 다양한 문헌에서 튜닝 현상이 분석되었으며, 임계 객체 농도는 문헌들과 유사한 결과를 나타냄을 확인하였다[12-13]. 특히, 사이클로펜틸아민의 경우 0.9 mol%의 농도에서 임계 객체 농도가 확인되었다는 기존에 알려진 연구결과와 유사한 결과를 보인다[12]. Tuning factor의 경우, 사이클로프로필아민이 사이클로펜틸아민 시스템보다 높게 나

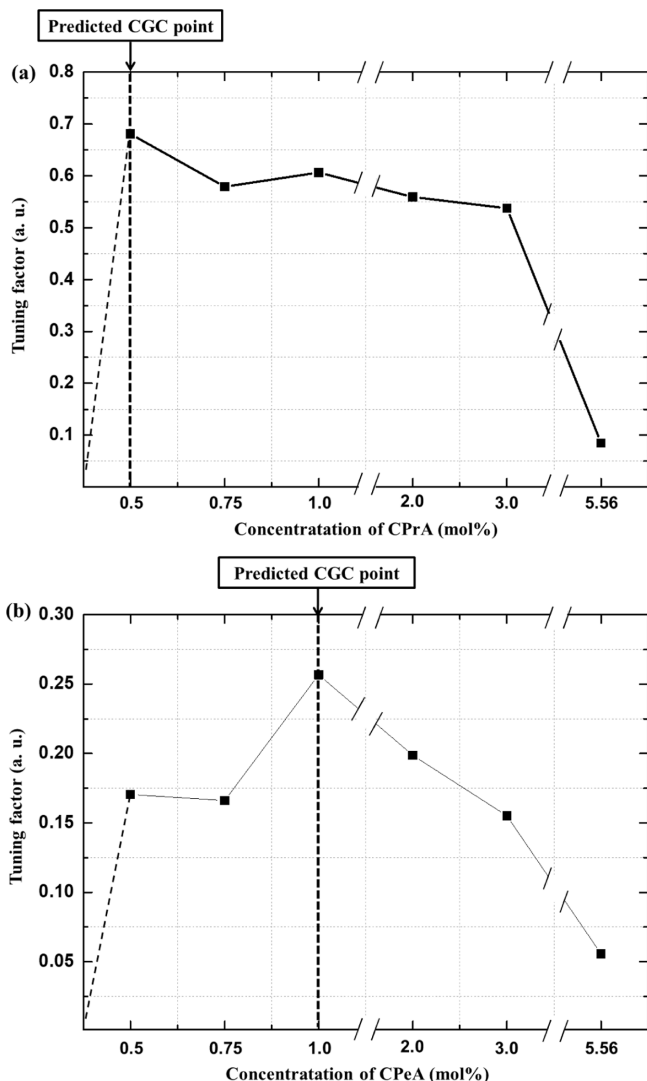


Fig. 3. Changes of tuning factor of the binary (a) (CPrA + CH_4) and (b) (CPeA + CH_4) hydrate for various concentration.

타난 것을 확인할 수 있으며, 최대 tuning factor 값은 0.5 mol%의 사이클로프로필아민에서 0.68로 확인되었다. 하이드레이트 튜닝 현상이 극대화되는 임계 객체 농도는 이전의 논문에서 0.1에서 1.0 mol% 정도로 발표된 바 있다[13]. 이에 영향을 주는 요소로는 하이드레이트 형성체의 특성(객체 분자의 형태, 크기, 상대 에너지, 작용기 유무 등등)이나 상평형 등 다양한 요소가 있을 것으로 판단되며, 추후 심도 깊은 연구를 통하여 요인을 확인할 필요가 있다.

형성된 하이드레이트에 저장된 메탄 가스의 양을 분석하기 위해 5.56 mol%의 객체 분자를 투입한(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 하이드레이트를 녹여 직접 해리 측정법(direct release measurement, DR)을 통하여 가스 저장량을 시험하였다. 추가로 형성 조건에 따른 가스 저장량 변화를 확인하기 위하여 8.0 MPa의 동일 압력 조건에서 온도 조건을 각각 269 K, 285 K으로 설정하여(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 하이드레이트를 형성시키고 직접 해리 측정법을 통하여 비교하였다. 이렇게 분석한 결과에 신뢰성 확인을 위하여 분말 X-선 회절 분석을 통해 얻어낸 메탄의 동공 점유율, 그리고 이전의 연구에서 알려진 NMR 분석으로부터의 동공 점유율과 비교하였다[25].

(사이클로프로필아민 + 메탄) 하이드레이트의 경우, 저장된 가스의 양은 대부분의 분석법과 형성 조건에 관계없이 이론상 수치인 $117.3 \text{ mmol-CH}_4/\text{mol-H}_2\text{O}$ 와 유사한 값을 보였다(Fig. 4) (사이클로펜틸아민 + 메탄). 하이드레이트의 경우, 분말 X-선 회절과 NMR 분석을 통한 가스 저장량이 이론 값과 유사하게 나타났지만 직접 해리 측정법에서 조금 더 많은 가스 양이 저장된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 이는 직접 해리 측정 실험 과정에서 발생한 오차로 판단된다. 하지만, 직접 해리 측정법의 결과는 X-선 회절 분석 결과와 NMR 분석으로부터의 비교를 통해 신뢰할 만한 데이터라는 것을 확인할 수 있다(Fig. 4). 이 연구에서 분석한 두 하이드레이트 모두, 메탄 저장에 아주 유리한 열역학적 안정성을 보이는 것으로 보고되고 있는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)이나 사이클로펜탄(cyclopentane, CP) 과 비교하여도 우수한 메탄 가스 저장 능력을 보이는 것으로 확인되어, 하이드레이트 기반 가스 저장 및 수송 응용을 위한 적절한 하이드레이트 형성체 후보군으로 고리형 아민 분자를 고려해도 될 것으로 여겨진다[25-26]. NMR 실험을 통하여 관찰한 튜닝 현상을 직접 해리 측정법에 적용할 경우, 튜닝 현상을 통하여 큰 동공의 메탄 점유가 늘어날수록 sII 구조를 기준으로 물 분

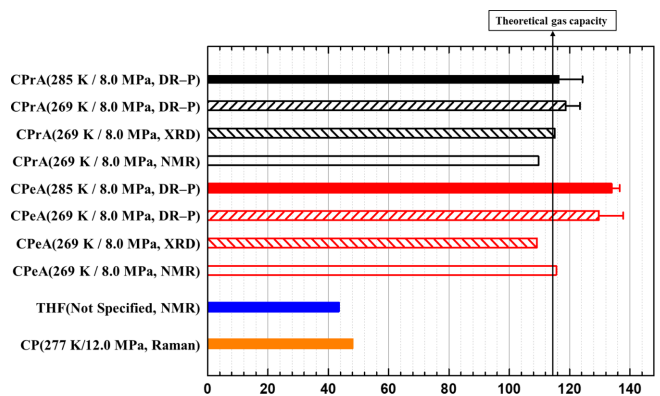


Fig. 4. CH_4 storage capacity of the binary (CPrA + CH_4) and (CPeA + CH_4) hydrate and other CH_4 hydrate from different conditions [25,26].

사당 메탄 가스의 저장량은 늘어날 것으로 예상된다. 하지만, NMR 결과에서 확인할 수 있듯이 동시에 sI 구조도 형성되는 경우도 있는 만큼, 구조 II 하이드레이트에서의 물 분자당 메탄 가스 저장량의 유의미한 튜닝 효과를 정확하게 판단하기는 힘든 만큼, 이에 대한 분석은 추후 연구에서 진행할 예정이다.

마지막으로 가스 저장 및 운송 과정에서의 온도 변화에 따른 기초 하이드레이트 특성 변화를 확인하기 위하여, 분말 X-선 회절 분석법(powder X-ray diffraction, PXRD)을 통해 하이드레이트의 열 팽창 거동을 관찰하였다. 5.56 mol%의 농도로 제조된(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트를 100 K, 150 K, 200 K, 250 K의 온도로 변온시켜주었으며, 이 과정에서 측정된 분말 X-선 회절 패턴을 분석하였다. Fig. 5a와 Fig. 5b는 온도에 따른(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 회절 패턴을 보여주고 있다(사이클로프로필아민 + 메탄). 하이드레이트의 경우, 200 K 온도 구간까지 회절 패턴에 큰 변화가 없으며 250 K의 온도에서 구조 II 하이드레이트의 신호가 점차 사라지고 구조 I 하이드레이트와 육방정계 얼음 구조가 주도적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다(사이클로펜틸아민 + 메탄). 하이드레이트의 경우는 250 K의 온도

까지 큰 변화없이 구조가 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 상대적인 하이드레이트 구조의 안정성 차이는 이 전의 논문에서 보고된 두 하이드레이트의 열역학적 안정성 차이에서 기인한 것으로 여겨지며, 가스 저장 및 운송 과정에서의 적절한 온도 및 압력 보관 조건 설정이 필요할 것으로 판단된다[10].

Fig. 6에서는 제조된(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 격자 상수와 정규화된 격자 상수 결과를 보여주고 있다(사이클로프로필아민 + 메탄). 하이드레이트의 격자 상수는 100 K에서 17.1058 Å, 150 K에서 17.1274 Å, 200 K에서 17.1668 Å로 점차 증가하는 모습을 보였다(사이클로펜틸아민 + 메탄). 하이드레이트는 격자 상수는 100 K에서 17.1935 Å, 150 K에서 17.2295 Å, 200 K에서 17.2714 Å, 250 K에서 17.3236 Å로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다. 동일한 온도를 기준으로(사이클로프로필아민 + 메탄) 하이드레이트의 격자 상수는 (사이클로펜틸아민 + 메탄) 하이드레이트의 격자 상수에 비하여 작은 것으로 분석되었으며, 이것은 객체 분자의 크기나 분자의 모양에 따라 영향을 받은 것으로 여겨진다. 여기서 두 분자 모두 고리형 아민의 형태를 이루고 있지만, 사이클로프로필아민과 사이클로펜틸아민의 분자 크기 차이에

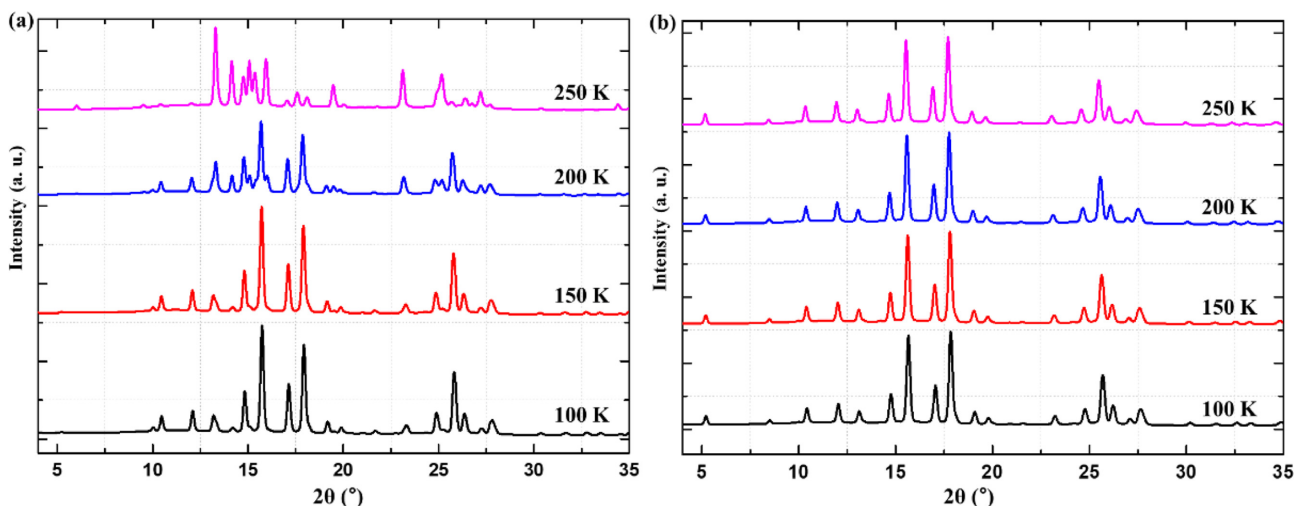


Fig. 5. PXRD patterns of the (a) (CPrA + CH₄) and (b) (CPeA + CH₄) hydrate for various temperature.

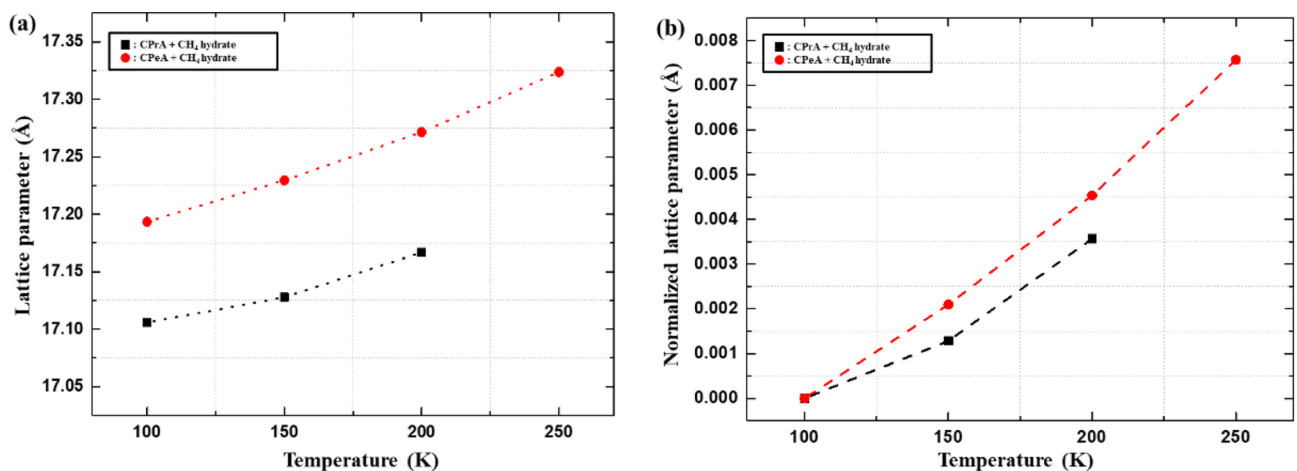


Fig. 6. (a) Lattice parameter and (b) normalized lattice parameter of the binary (CPrA + CH₄) (■) and (CPeA + CH₄) (●) hydrate for various temperature.

서 비롯된 것으로 보이며, 자세한 분자의 형태와 크기는 이전의 논문에서 확인 가능하다[10].

측정된(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 격자 상수와 정규화된 격자 상수 결과를 근거로 온도에 따른 하이드레이트 열팽창 거동을 분석하였으며, 열팽창 계수는 문헌에서 보고된 바와 같이 격자상수의 역수와 격자상수를 온도에 대하여 편미분의 곱으로 표현할 수 있다[27].

$$\text{Thermal Expansion Coefficient } (\alpha) = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_{P,n}$$

열팽창 계수를 온도에 관한 2차 함수로 가정하고, 100 K를 기준 온도로 설정하여 식을 표현하면 다음과 같다[27].

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \exp \left[a_1(T - T_0) + \frac{a_2}{2}(T - T_0)^2 + \frac{a_3}{3}(T - T_0)^3 \right] - 1$$

계산 과정을 통하여 도출된 상수값을 Table 1에 요약해두었으며, Fig. 7은 온도에 대한(사이클로프로필아민 + 메탄), (사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 열팽창 계수 거동 변화를 도식화하였다. 온도 변화에 따라(사이클로프로필아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 열팽창계수의 변화가(사이클로펜틸아민 + 메탄) 구조 II 하이드레이트의 열팽창계수 변화에 비하여 큰 것으로 나타났으나, Hester 등에 의해 보고된 일반적인 구조 II 하이드레이트의 열팽창 계수 거동 변화와 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다[27]. 이 연구의 결과는 하이드레이트 기반 가스 저장 및 수송 응용을 위한 기반 연구의 물성 데이터로서 도움될 것이라 판단되며, 고리형 아민 계열의 하이드레이트 형성제 연구에도 많은 기초지식을 제공 해줄 것으로 기대한다.

Table 1. Thermal coefficient for the (CPrA + CH₄) and (CPeA + CH₄) hydrate and normalized sII hydrate

Coefficient	CPrA + CH ₄	CPeA + CH ₄	Normalized sII hydrate
a ₁	1.25×10 ⁻⁵	4.022×10 ⁻⁵	6.77×10 ⁻⁵
a ₂	5.87×10 ⁻⁷	3.31294×10 ⁻⁸	1.23×10 ⁻⁷
a ₃	-1.88×10 ⁻⁹	1.0109×10 ⁻¹⁰	-1.88×10 ⁻¹⁰

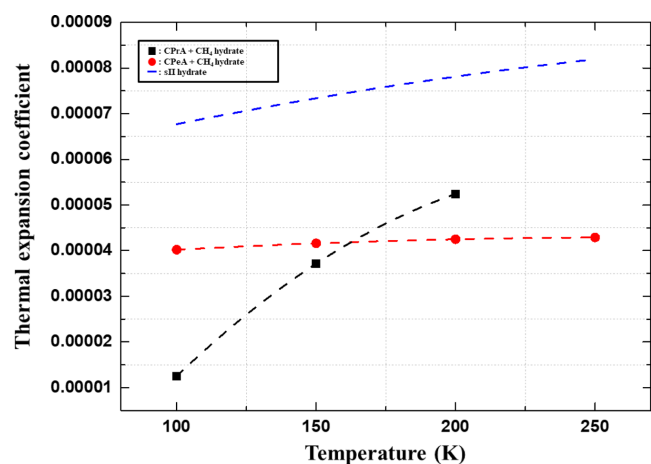


Fig. 7. Thermal expansion coefficient of the (CPrA + CH₄) (■), (CPeA + CH₄) (●) hydrate and sII hydrate (—).

4. 결 론

이 연구에서는 메탄 가스(CH₄)와 함께 사이클로프로필아민(cyclopropylamine, CPrA)과 사이클로펜틸아민(cyclopentylamine, CPeA)을 이용한 하이드레이트의 튜닝 효과, 가스 저장량, 그리고 하이드레이트의 열팽창 거동에 대해 논의하였다. 하이드레이트에 투입된 객체 분자의 농도를 달리 함에 따라 하이드레이트 튜닝 효과를 알아보았으며(CPrA + CH₄) 하이드레이트의 경우, 0.5 mol% 정도의 농도에서 최대 튜닝 효과가 발생하였으며(CPeA + CH₄), 하이드레이트는 기존 연구와 유사한 1.0 mol% 정도의 농도에서 최대 튜닝 효과가 발생하였다(CPrA + CH₄), (CPeA + CH₄). 하이드레이트 모두 구조 II 하이드레이트를 형성한다고 알려진 (테트라하이드로퓨란 + CH₄), (사이클로펜탄 + CH₄) 하이드레이트보다 더 많은 가스량을 저장하는 것으로 밝혀졌다. 마지막으로, 100, 150, 200, 250 K의 조건에서 (CPrA + CH₄), (CPeA + CH₄) 하이드레이트의 분말 X-선 회절 분석을 통해 각 온도별 격자 크기를 알아내고 그 차이를 분석하여 열팽창 거동을 분석하였다. 이에 따라, 아민계 객체 분자의 크기 차이로 인해(CPeA + CH₄) 하이드레이트의 격자 상수가 더 큰 것으로 측정되었다.

감 사

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2021R1F1A1049420)이며, 이에 감사드립니다. 또한, 이 연구는 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구(No. 20224000000080)이며, 이에 감사드립니다.

References

- Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," CRC Press(2007).
- Sloan, E. D., "Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates," *Nature*, **426**(6964), 353-363(2003).
- Sloan, E. D., Koh, C. A. and Sum, A. K., "Natural Gas Hydrates in Flow Assurance," Elsevier(2011).
- Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., "Spectroscopic Identifications of Structure II Hydrate with New Large Alcohol Guest Molecule (Cyclopentanemethanol)," *Chem. Phys. Lett.*, **779**, 138869(2021).
- Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., "Spectroscopic Observations of Host-guest Interactions Occurring in (cyclobutanemethanol + methane) Hydrate and Their Potential Application to Gas Storage," *Chem. Eng. J.*, **421**, 127835(2020).
- Youn, Y., Cha, M. and Lee, H., "Spectroscopic Observation of the Hydroxy Position in Butanol Hydrates and Its Effect on Hydrate Stability," *Chemphyschem*, **16**(13), 2876-2881(2015).
- Seol, J., Park, J. and Shin, W., "Epoxycyclopentane Hydrate for Sustainable Hydrate-based Energy Storage: Notable Improvements in Thermodynamic Condition and Storage Capacity," *Chem. Commun.*, **56**(60), 8368-8371(2020).
- Lee, J., Jin, Y. K. and Seo, Y., "Characterization of Cyclopentane Clathrates with Gaseous Guests for Gas Storage and Separation," *Chem. Eng. J.*, **338**, 572-578(2018).
- Lee, Y.-J., Kawamura, T., Yamamoto, Y. and Yoon, J.-H., "Phase

- Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates," *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3543-3548(2012).
10. Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., "Phase Equilibria and Spectroscopic Identification of Structure II Hydrates with New Hydrate-Forming Agents (Cyclopropylamine and Cyclopentylamine)," *J. Phys. Chem. C*, **126**, 13585-13594(2022).
 11. Kim, D. Y., Park, J., Lee, J. W., Ripmeester, J. A. and Lee, H., "Critical Guest Concentration and Complete Tuning Pattern Appearing in the Binary Clathrate Hydrates," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15360-15361(2006).
 12. Lee, S., Ok, Y., Lee, Y., Seo, D., Moon, S. and Park, Y., "Exploring the Tuning Patterns of Cyclopentyl Amine Hydrate for Potential Application to CH₄ Storage," *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 108402(2022).
 13. Seo, D., Moon, S., Lee, Y., Hong, S., Lee, S. and Park, Y., "Investigation of Tuning Behavior of Trimethylene Oxide Hydrate with Guest Methane Molecule and Its Critical Guest Concentration," *Chem. Eng. J.*, **389**, 123582(2020).
 14. Shin, W., Park, S., Ro, H., Koh, D. Y., Seol, J. and Lee, H., "Phase Equilibrium Measurements and the Tuning Behavior of New sII Clathrate Hydrates," *J. Chem. Thermodyn.*, **44**, 20-25(2012).
 15. Moon, S., Ahn, Y. H., Kim, H., Hong, S., Koh, D. Y. and Park, Y., "Secondary Gaseous Guest-dependent Structures of Binary Neopentyl Alcohol Hydrates and Their Tuning Behavior for Potential Application to CO₂ Capture," *Chem. Eng. J.*, **330**, 890-898(2017).
 16. Park, S., Kang, H., Shin, K., Seo, Y. and Lee, H., "Structural Transformation and Tuning Behavior Induced by the Propylamine Concentration in Hydrogen Clathrate Hydrates," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 1949-1956(2015).
 17. Kim, D. Y., Lee, J. W., Seo, Y. T., Ripmeester, J. A. and Lee, H., "Structural Transition and Tuning of Tert-butylamine Hydrate," *Angew. Chem. Int. Edit.*, **44**, 7749-7752(2005).
 18. Cha, M., Baek, S., Lee, W., Shin, K. and Lee, J. W., "Tuning Behaviors of Methane Inclusion in Isoxazole Clathrate Hydrates," *J. Chem. Eng. Data*, **60**, 278-283(2015).
 19. Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage," *Nature*, **434**, 743-746(2005).
 20. Kim, D. Y., Park, Y. and Lee, H., "Tuning Clathrate Hydrates: Application to Hydrogen Storage," *Catal. Today*, **120**, 257-261(2007).
 21. Susilo, R., Alavi, S., Ripmeester, J. A. and Englezos P., "Tuning Methane Content in Gas Hydrates via Thermodynamic Modeling and Molecular Dynamics Simulation," *Fluid Ph. Equilib.*, **263**, 6-17(2008).
 22. Seo, Y., Lee, J. W., Kumar, R., Moudrakovski, I. L., Lee, H. and Ripmeester, J. A., "Tuning the Composition of Guest Molecules in Clathrate Hydrates: NMR Identification and Its Significance to Gas Storage," *Chem. Asian J.*, **4**, 1266-1274(2009).
 23. Rodriguez-Carvajal, J., "FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns (ILL, unpublished)," *Physica B*, **192**, 55-69(1993).
 24. Park, K. H. and Cha, M., "Thermal Expansion Behavior of Clathrate Hydrates with Ammonium Fluoride," *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **56**(6), 631-638(2019).
 25. Seo, Y.-T. and Lee, H., ¹³C NMR Analysis and Gas Uptake Measurements of Pure and Mixed Gas Hydrates: Development of Natural Gas Transport and Storage Method using Gas Hydrate, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 1085-1091(2003).
 26. Lv, Q. and Li, X., Raman Spectroscopic Studies on Microscopic Mechanism of CP-CH₄ Mixture Hydrate, *Energy Proc.*, **142**, 3264-3269(2017).
 27. Hester, K. C., Huo, Z., Ballard, A. L., Koh, C. A., Miller, K. T. and Sloan, E. D., "Thermal Expansivity for sI and sII Clathrate Hydrates," *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 8830-8835(2007).

Authors

Ki Hun Park: Graduate Student, Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University, Chuncheon-si 24341, Korea; pkh9312@kangwon.ac.kr

Dong Hyun Kim: Graduate Student, Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University, Chuncheon-si 24341, Korea; 201210446@kangwon.ac.kr

Minjun Cha: Associate Professor, Department of Integrated Energy and Infra System, Kangwon National University, Chuncheon-si 24341, Korea; minjun.cha@kangwon.ac.kr