

## 제 1 장 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성 개요

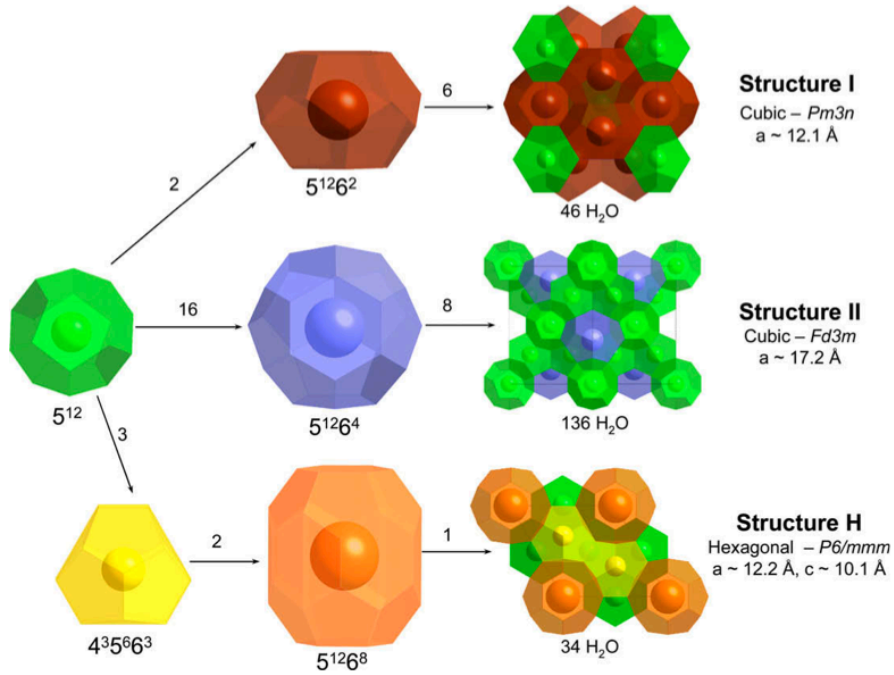
본 연구정보에서는 가스 하이드레이트를 이용한 다양한 응용기술개발에 대한 연구동향, 정보를 제공하고자 한다. 일반적으로 알려진 천연자원으로서의 가스 하이드레이트에 대한 정보에 한정되지 않고 이를 상업적으로 활용하고자 하는 응용기술의 개발 노력이 다수 이루어지고 있음을 알리며 이들의 상업화 가능성, 그리고 기초연구의 현 상황 등에 대한 정보를 제공하므로써 보다 많은 연구자들의 연구적 관심을 유도함과 동시에 일반인, 학생의 흥미유발을 목적으로 한다.

가스 하이드레이트는 적절한 온도 및 압력조건 하에서 물이 만들어내 3차원의 격자 구조에 저분자량 가스 분자가 물리적으로 포집되어 형성되는 결정체이다. 차세대 에너지원으로 주목받고 있는 천연가스 하이드레이트는 역내 부존 에너지원이 매우 부족한 우리나라에서는 큰 관심을 받으며 개발생산연구가 이루어지고 있다. 하지만 천연자원으로서의 측면이 아니라 가스 하이드레이트를 이용한 다양한 응용 공정기술의 활용도 수행되어 지고 있는데 이에 대한 관심도는 상대적으로 주목을 받지 못하고 있다. 주요 이용기술로는 CO<sub>2</sub> 포집, 천연가스 수송 및 저장, 유동안정성 확보기술, 해수 담수화, 가스 분리공정의 강화, 히트펌프를 위한 열유체로의 이용 등이 있다. 하지만 아직까지 본격적인 상업화 공정기술로의 발전은 이루어지고 있지 않지만 가스 하이드레이트의 잠재적 가치를 알아본 많은 연구자들에 의해 이용 기술로의 발전이 이루어지고 있다.

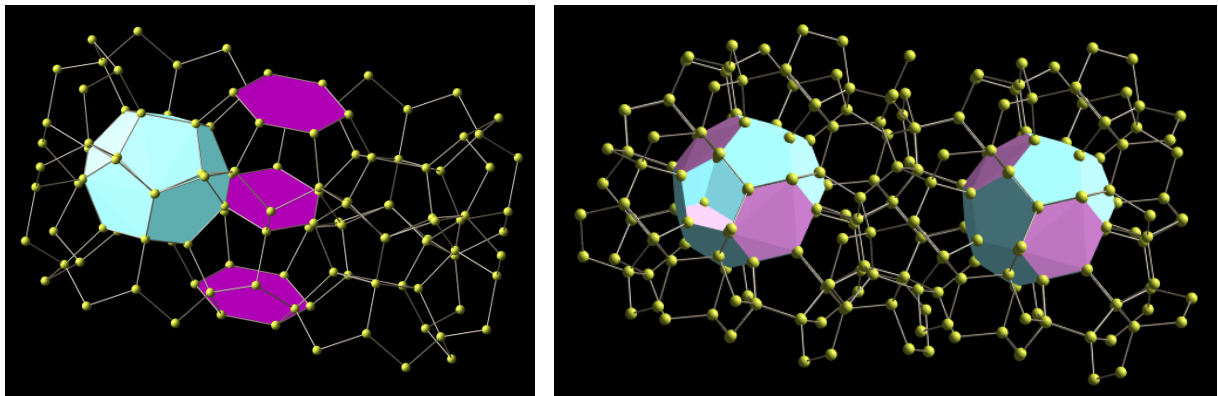
가스 하이드레이트 이용기술에 대한 이해를 위해 우선 가스 하이드레이트란 무엇이며 어떠한 형상인지, 그의 물리화학적 특성은 어떠한지를 살펴보고자 한다.

### 1.1 가스 하이드레이트의 결정 구조

가스 하이드레이트는 저분자량의 기체 분자들이 상대적으로 낮은 온도와 높은 압력 조건에서 생성되는 물 분자들의 3차원 격자구조 내부에 포집되는 결정성 화합물이다. 가스 하이드레이트의 정확한 구조는 포집되는 가스 분자의 종류와 생성 조건에 따라 다음의 그림과 같이 구조-I, 구조-II, 구조-H 세 가지 형태로 구분된다. 물 분자들이 형성하는 기본구조 동공은 5가지로 분류되는데 그 격자면을 구성하는 모양과 갯수에 따라  $5^{12}$  (pentagonal dodecahedron),  $5^{12}6^2$  (tetrakaidecahedron),  $5^{12}6^4$  (hexakaidecahedron),  $5^{12}6^8$  (icosahedron),  $4^35^66^3$  (irregular dodecahedron) 등이 있다. Jeffrey에 의해 제안된 이 표기법은  $5^{12}$ 의 경우 5각형 면이 12개로 구성된 동공을 의미하며  $5^{12}6^4$ 는 5각형 면 12개와 6각형 면 4개로 구성된 동공을 의미한다. 기본구조



가스 하이드레이트의 구조 - Strobel et al., Chemical Physics Letter 478 (2009) 97-109



구조-I (좌측), 구조-II (우측)의 단위구조 (unit cell)

동공을 적절한 갯수로 조합하면 단위구조 (unit cell)가 만들어진다. 단위구조의 조합이 하이드레이트 결정인 것이다. 각 구조별 로 구분한 동공의 크기 및 구조특성값을 다음의 표에 정리하였다.

가스 하이드레이트의 격자구조를 이루는 물을 주체 (host), 이렇게 형성된 동공에 채워지는 가스 혹은 액체화합물을 객체 (guest)라고 명명한다. 생성되는 하이드레이트 구조의 형태는 일반적으로 동공에 포획되는 객체의 크기에 의해 결정되는데 직경이 4.0~5.5 Å 범위의 객체 분자들은 구조-I을 생성하고 6.0~7.0 Å 범위의 객체 분자들이 구조-II, 그리고 구조-H는 8.0~9.0 Å 범위의 객체 분자들이 이보다 작은 CH<sub>4</sub>, Xe, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등의 도움을 받아 (help gas) 생성될 수 있다. 4.0 Å 이하 직경의 작은 가스 분자들인 Ar, Kr, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등은 구조-II를 생성한다. 다음의 그림에 객체의 크기와

이들이 각각 형성하는 가스 하이드레이트 구조에 대한 상관관계를 다음의 그림으로 보기쉽게 표현해 보았다.

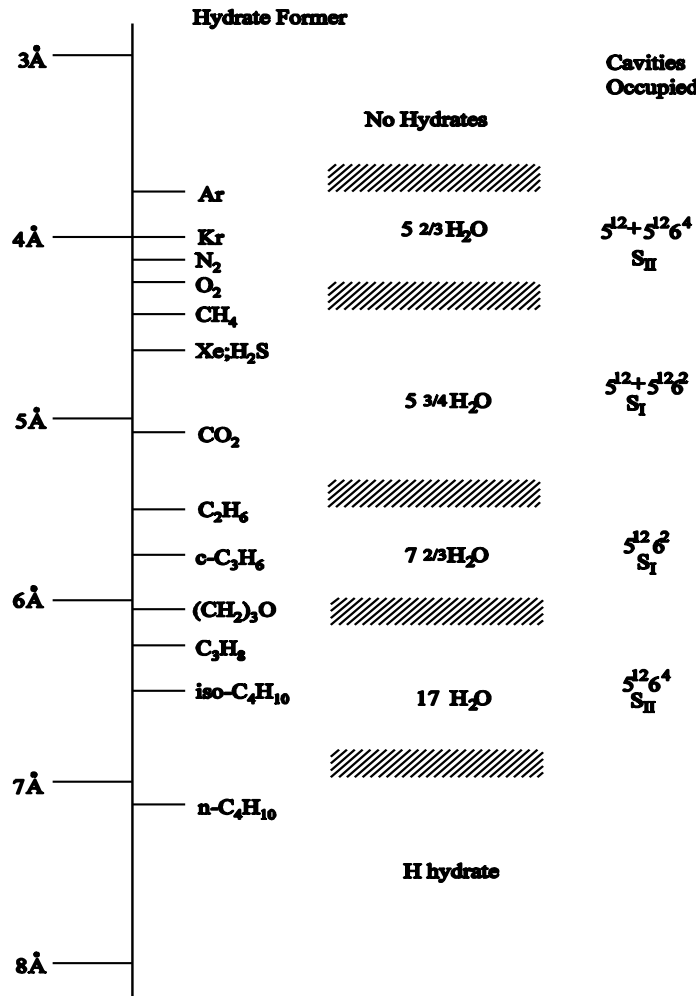
각 구조별 동공의 종류와 크기- Sloan and Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed., 2008

하이드레이트 구조	구조-I (sI)		구조-II (sII)		구조-H (sH)		
crystal system	body-centered cubic		diamond cubic		hexagonal		
cavity of structure	small 5 <sup>12</sup>	large 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	small 5 <sup>12</sup>	large 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	small 5 <sup>12</sup>	medium 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	large 5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
No. of cavities / unit cell (Å)	2	6	16	8	3	2	1
average cavity radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
No. of water molecules/cavity	20	24	20	28	20	20	36
lattice parameter (Å)	12.1		17.2		12.2 / 10.1		

객체 분자와 동공의 크기 비율(R)은 각각 생성된 가스 하이드레이트의 결정 구조를 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. R값이 1보다 큰 경우 객체 분자는 분자결합을 왜곡시켜 크기를 축소시키지 않는 한 동공을 채울 수 없으며 0.76보다 작은 경우에는 동공을 안정하게 존재하도록 할 수도 없다. 구조-I, II와는 달리 H의 경우에는 안정하게 존재하기 위하여는 크기가 다른 2개의 객체 분자가 있어야 한다. Xe, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 같은 보조가스가 있어야 하여 이들이 small, medium 크기의 동공을 채우고 neohexane 같은 크기가 큰 객체 분자들이 large 동공을 채워 전체적으로 구조를 안정화시키는 형태이기 때문이다. 즉, neohexane 같은 객체 단독으로는 구조-H를 생성하는 것은 불가능하다.

가스 하이드레이트의 구조에 대한 이해, 연구가 필요한 이유는 이들에 대한 정보에 따라서 하이드레이트가 가지고 있는 가스의 종류, 양, 그리고 여기에 결합되어 있는 물의 양이 확인되기 때문이다. 구조에 대한 정보를 통해서 가스 하이드레이트의 특성, 물성 정보를 예측할 수 있고 이는 곧 다양한 응용기술의 활용에 대한 기초정보가 되기 때문이다. 예를 들어, 영구 동토지내나 심해저에 자연적으로 존재하는 가스 하이드레이트를 개발, 생산하여 포집된 메탄 가스를 회수하는 경우 천연가스 하이드레이트를 샘플링하여 이를 분석하고 포집된 가스의 특성, 구조, 조성을 분석해야 생산 가능한 가스 양을 예측할 수 있으며 생산설비 투자에 대한 경제성 평가가 가능해진다.

다양한 조성의 천연가스에 대해 조성, 온도, 압력의 변화에 따라 단일 구조가 아닌 두 개 이상의 구조가 공존할 수 있다는 (double hydrate) 사실이 최근 밝혀지면서 가스 하이드레이트의 구조



객체 분자의 크기와 생성되는 가스 하이드레이트 구조와의 관계 - Sloan and Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed., 2008

를 포함한 물성 정보 획득이 매우 중요해졌다. 특히 객체 분자의 종류에 따라 가스 하이드레이트가 복잡한 구조적 특성을 지닌다는 사실이 밝혀지면서 열역학적 상평형 모델이 이를 수용하여 개선된 새로운 모델의 개발이 점차 늘어나고 있다. 예를 들어, 메탄, 에탄의 혼합가스의 경우 구조-I을 형성하는 객체분자들이지만 이들은 특정 온도, 압력, 그리고 조성 범위에서는 구조-II를 형성하는 것이 밝혀졌다. 또한 메탄 비율이 높은 천연가스의 경우 생산시설 파이프라인의 설계 압력인 150기압 이상에서는 구조-II가 아닌 구조-I을 생성하는 것이 알려졌다. 이처럼 특정 온도, 압력, 그리고 조성범위에서 생각치 못했던 구조의 하이드레이트가 생성되는 것에 대해서는 앞으로도 다양한 구조분석과 그 특성연구가 진행될 것으로 예상된다.

## 1.2 하이드레이트와 얼음의 물성 비교

구조-I 또는 구조-II의 모든 동공이 simple hydrate (단일 객체가 적용된 경우의 하이드레이트) 형태로 채워진 경우 객체 분자 1개당 대응하게 되는 물 분자의 최소 갯수가 계산될 수 있다. (이상

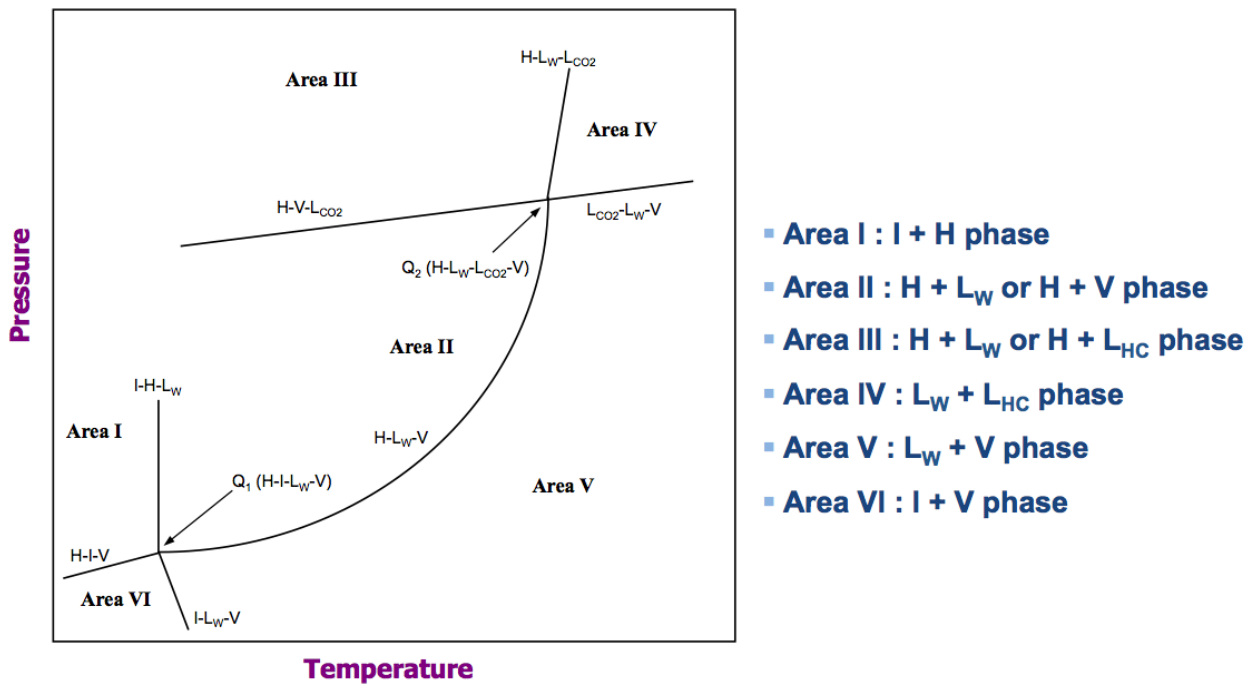
적으로 구조-I에서는 5.75, 구조-II에서는 5.67이다.) 이 값들로부터 알 수 있는 것은 하이드레이트 구조의 85 mol%는 물이라는 뜻이된다. 구조-II의 경우, 두 종류의 객체들이 세 가지 동공 모두를 완벽히 채웠다고 하면 역시 물의 몰 분율은 0.85가 된다. 하이드레이트의 nostoichiometric 특성으로 인하여 물의 몰 분율은 언제나 0.85 이상이 된다.

높은 물의 함량으로 인해 하이드레이트의 물성이 얼음의 것과 얼마나 변화가 생기는가 하는 것을 살펴보고 비교할 수 있다. Davidson은 이러한 비교를 위하여 미시적인 가정을 제시하였는데 하이드레이트의 수소결합은 평균적으로 얼음의 수소결합보다 단지 1% 더 길며 O-O-O 각도는 얼음의 tetrahedral 각도와는 구조-I에 대해서는 3.7°, 구조-II에 대해서는 3.0° 다른 것으로 계산하였다. 다양한 방법으로 측정된 가스 하이드레이트의 물성과 얼음을 비교하여 다음의 표에 나타내었다. 주로 저온 (<50 K)에서의 NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 을 이용한 spectroscopic 특성, 그리고 기계적 강도나 연성 특성 (elastic properties) 같은 기계적 특성, 그리고 열전도도, 열 팽창계수와 같은 열적 특성 (thermal properties)를 많이 측정하였는데 그 이유는 천연가스 하이드레이트의 자원개발로 활용하기 위한 목적이었다.

Property	Ice	Structure I	Structure II
<b>Structure and dynamics</b>			
Crystallographic unit cell space group	P6 <sub>3</sub> /mmc	Pm3n	Fd3m
No. of H <sub>2</sub> O molecules	4	46	136
Lattice parameters at 273 K (Å)	$a = 4.52, c = 7.36$	12.0	17.3
Dielectric constant at 273 K	94	~58	~58
Far infrared spectrum	Peak at 229.3 cm <sup>-1</sup>	Peak at 229.3 cm <sup>-1</sup> with others	
H <sub>2</sub> O reorientation time at 273 K (μs)	21	~10	~10
H <sub>2</sub> O diffusion jump time (μs)	2.7	>200	>200
<b>Mechanical properties</b>			
Isothermal Young's modulus at 268 K (10 <sup>9</sup> Pa)	9.5	8.4 <sup>est</sup>	8.2 <sup>est</sup>
Poisson's ratio	0.3301 <sup>a</sup>	0.31403 <sup>a</sup>	0.31119 <sup>e</sup>
Bulk modulus (GPa)	8.8; 9.097 <sup>a</sup>	5.6; 8.762 <sup>a</sup>	8.482 <sup>a</sup>
Shear modulus (GPa)	3.9; 3.488 <sup>a</sup>	2.4; 3.574 <sup>a</sup>	3.6663 <sup>a</sup>
Compressional velocity, V <sub>p</sub> (m/s)	3870.1 <sup>a</sup>	3778 <sup>a,b</sup>	3821.8 <sup>a</sup>
Shear velocity, V <sub>s</sub> (m/s)	1949 <sup>a</sup>	1963.6	2001.14 <sup>b</sup>
Velocity ratio (comp/shear)	1.99	1.92	1.91
<b>Thermal properties</b>			
Linear thermal expansion at 200 K (K <sup>-1</sup> )	56 × 10 <sup>-6</sup>	77 × 10 <sup>-6</sup>	52 × 10 <sup>-6</sup>
Thermal conductivity (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) at 263 K	2.23	0.49 ± 0.02;	0.51 ± 0.02
	2.18 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.51 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.50 ± 0.01 <sup>c</sup>
		0.587 <sup>d</sup>	
Adiabatic bulk compression at 273 K (GPa)	12	14 <sup>est</sup>	14 <sup>est</sup>
Heat capacity (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1700 ± 200 <sup>c</sup>	2080	2130 ± 40 <sup>c</sup>
Refractive index (632.8 nm, -3°C)	1.3082 <sup>e</sup>	1.346 <sup>e</sup>	1.350 <sup>e</sup>
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.91 <sup>f</sup>	0.94 also see Example 5.2	1.291 <sup>g</sup>

### 1.3 온도-압력 상평형도 (P-T phase diagram)

가스 하이드레이트는 물과 가스의 결합으로 생성되므로 액상 물 ( $L_w$ ), 가스 기상 ( $V$ ), 하이드레이트 ( $H$ ), 액화된 가스 액체 ( $L_{HC}$ ), 얼음 ( $I$ )의 복잡한 상 (phase)이 함께 존재할 수 있다. 이들의 조합으로 구성되는 상평형도를 살펴보기 위해 가장 단순한 물과 단일가스 2성분의 경우를 살펴본다. 자유도 ( $F$ )는  $2+m-\pi$ 라고 정해지는데  $m$ 은 성분 갯수,  $\pi$ 는 상의 갯수이다. 2성분이므로  $m=2$ 로 정해지고 자유도가 0인 invariant point가 결정되려면 4개의 상이 지정되어야 한다. 즉, 앞서 언급한 5개의 특정 상 중에서 4개를 뽑아 조합할 수 있는 2개의 특정점이 존재 할 수 있다. 이들 4상의 공존점을 quadruple point라고 정의하며 다음의 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 lower ( $Q_1$ ), upper ( $Q_2$ ) 두 개의 지점이 존재한다.

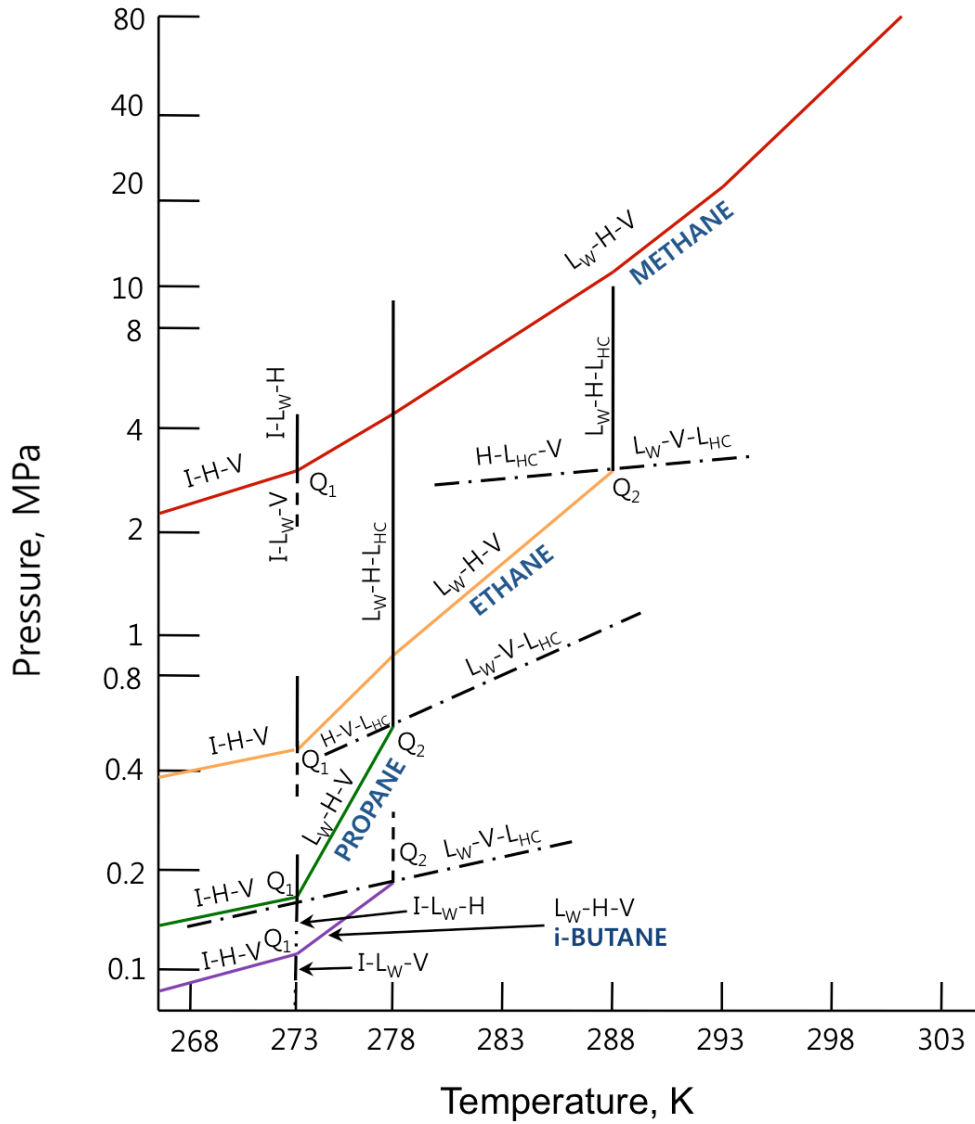


단일액체+물의 가스 하이드레이트 상평형도 개요

4개의 상이 존재하는 점이 존재한다면 이 4상점에서 만나는 4개의 3성분 선이 존재해야 한다. 따라서, 각 4상점의 상 4개에서 3개를 조합하여 4개의 선을 만들 수 있고 각 선에 존재하는 상을 해석해 보면 온도, 압력의 고저에 따라 그림과 같이 배치할 수 있다. 이 3성분 선이 나누는 상평형도의 영역은 그림과 같이 나뉠 수 있다. 각 영역은 면이 되므로 2개의 상이 조합되어야 한다.

이러한 상평형도는 하이드레이트를 구성하는 액체 가스의 특성에 따라 달라지게 되는데 그 형태는 유사하나 4상점의 위치 및 3상선의 온도, 압력은 변화한다. 천연가스를 구성하는 다양한 성분의 상평형도를 다음의 그림에 표시해 보았다. 그림에서 보는 바와 같이 유사한 형태의 3성분 선이 각 액체성분의 차이에 따라 온도, 압력 조건을 달리 해 가면서 나타나고 있다. 이처럼 액체 성분이 결정되면 그 상평형도는 정해지게 되는데 이를 좀 더 복잡한 계로 확대하면 다성분 액체 혼

합물에 대하여 여러 다상 성분이 보다 복잡하게 혼재하는데 이를 열역학적 모델에 근거하여 예측하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 다음의 2회차에서는 이에 대한 기술개발 방법과 동향에 대하여 살펴보고자 한다.



천연가스 구성 성분의 하이드레이트 상평형도