

## 염화탄화수소를 포함하는 혼합가스 하이드레이트의 상평형 및 분광학적인 해석

서용원 · 이훈<sup>†</sup> · 강성필\* · 이상기\* · 박광호\*

한국과학기술원 화학공학과

\*LG화학 기술연구원

(2001년 10월 10일 접수, 2001년 10월 30일 채택)

## Phase Equilibria and Spectroscopic Analysis of Mixed Gas Hydrates Containing Chlorinated Hydrocarbons

Yongwon Seo, Huen Lee<sup>†</sup>, Seong-Pil Kang\*, Sanggi Lee\* and Kwang-Ho Park\*

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

\*LG Chemical Ltd., Research Park, Daejeon 305-380, Korea

(Received 10 October 2001; accepted 30 October 2001)

### 요약

본 연구에서는 수용액상의 염화탄화수소를 이산화탄소, 질소, 메탄 등의 보조기체를 사용하여 고체의 가스 하이드레이트를 형성시켜서 회수하는 새로운 분리 방법을 제안하였다. 이 방법의 가능성을 타진하기 위해 보조가스+물+염화탄화수소 계의 4상 평형을 측정하였고 실제 혼합 가스 하이드레이트의 구조와 포집된 분자들의 동공내 점유율을 알아보기 위해 NMR을 이용해 분석하였다. 4상 평형 결과는 van der Waals와 Platteeuw 모델에 기초한 예측 결과와 비교하였다. 보조 기체+물+염화탄화수소 계는 보조 기체+물계 보다 특정 온도에서 하이드레이트 형성 압력을 상당히 낮추는 것으로 나타났는데, 이는 염화탄화수소를 포함하는 혼합 가스 하이드레이트가 순수 하이드레이트에 비해 훨씬 더 안정화되어 있다는 것을 나타낸다. 염화탄화수소가 하이드레이트 형성 참여로 인한 안정화 효과의 순서는 다음과 같았다: 1,2-dichloroethane(CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl) < methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) < 1,1,1-trichloroethane(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) < carbon tetrachloride(CCl<sub>4</sub>). 메탄+물+염화탄화수소 계의 <sup>13</sup>C NMR 결과에 의하면 혼합 가스 하이드레이트는 구조 II를 보이고 큰 분자 물질인 염화탄화수소는 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)에만 포집이 되는 반면, 메탄은 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)에 미량만이 포집되고 작은 동공(5<sup>12</sup>)에 대부분이 포집됨을 알 수 있었다. 본 연구에서는 위의 결과를 토대로 하이드레이트 형성을 통한 수용액상의 염화탄화수소 분리를 위한 새로운 공정의 가능성을 열역학적 및 분광학적인 면에서 제안하였다.

**Abstract** – In this study, The formation of solid hydrates by certain chlorinated hydrocarbons methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), carbon tetrachloride(CCl<sub>4</sub>), 1,2-dichloroethane(CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl) and 1,1,1-trichloroethane(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) and water were attempted experimentally with nontoxic and common help gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> for recovering chlorinated hydrocarbons from the aqueous solutions. To check the thermodynamic feasibility of this process the pressure and temperature ranges of hydrate stability region were carefully determined through measurement of four-phase equilibria(H-L<sub>w</sub>-L<sub>CHC</sub>-V) for help gas+water+chlorinated hydrocarbon systems. The help gas+water+chlorinated hydrocarbon systems greatly reduced the hydrate-forming pressure, which confirmed the mixed gas hydrates with chlorinated hydrocarbons more stabilized than the simple hydrates consisting of help gas and water. The degree of stabilization was found to follow the order of CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl < CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> < CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> < CCl<sub>4</sub>. The structure of the mixed gas hydrates was identified as sII and cage occupancies of each cage were obtained through NMR spectroscopy. From close examination of phase equilibrium measurements, a thermodynamic feasibility of this process was confirmed. In particular, from the spectroscopic results, both the structure and cage occupancies were determined to estimate the amount of the enclathrated help gas and chlorinated hydrocarbon molecules. From the above results we can suggest a proof-of-concept for recovering chlorinated hydrocarbons from the aqueous solutions using hydrate formation in the presence of help gases.

Key words: Gas Hydrate, Chlorinated Hydrocarbon, Help Gas, NMR

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hlee@mail.kaist.ac.kr

## 1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 함유 화합물(inclusion compound)의 일종으로서, 고압과 저온의 조건 하에서 물 분자로 형성되는 동공(cavity) 내에 메탄, 이산화탄소, 질소 등 저 분자량의 기체 분자가 물리적으로 결합하여 생성하는 안정된 결정체를 일컫는다. 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 주체 분자(host molecule)인 물 분자의 고체 상 격자(lattice) 내에 하이드레이트 형성자 또는 객체 분자(guest molecule)인 기체 분자가 포집되는 것으로 현재 100개 이상의 기체 분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. 가스 하이드레이트는 외관상으로는 얼음과 비슷하지만, 결정구조는 확연히 다른 모습을 보인다. 가스 하이드레이트는 객체의 크기와 모양에 따라 크게 구조 I, 구조 II, 구조 H 등의 세가지 형태의 구조를 가진다. 이산화탄소와 메탄은 구조 I을, 질소는 구조 II를 형성하는 것으로 알려져 있다[1].

가스 하이드레이트는 높은 기체 저장 용량으로 인해 천연가스의 수송과 저장의 매체로 주목받고 있으며 주성분이 메탄인 심해저에 부존된 천연가스 하이드레이트는 미래의 청정 에너지원으로 각광받고 있다[2]. 최근에는 이산화탄소 하이드레이트를 형성시켜 심해저에 영구 저장하는 방법이 심도있게 연구되고 있다[3]. 그리고, 배기가스로부터 이산화탄소만을 선택적으로 회수하기 위한 분리 기술에도 가스 하이드레이트의 개념이 사용될 수 있음이 제안되었다[4].

염화탄화수소(chlorinated hydrocarbon)는 도장공정이나 세정공정 등 다양한 산업 공정에서 사용되고 있으며, 지하수 오염의 대부분을 차지하고 있다. 일반적으로 수용액상에서 염화탄화수소를 제거하기 위해서 열산화법(thermal oxidation), 막분리법(membrane separation), 생물투과법(biofiltration) 등이 사용되고 있다[5]. 본 연구에서는 특정 염화탄화수소를 이산화탄소, 질소, 메탄 등의 보조 기체를 사용하여 고체의 하이드레이트를 형성시킴으로써 수용액으로부터 분리해 내는 새로운 방법을 제안하였다. 이 공정의 열역학적인 가능성을 타진해 보기 위해서 보조 기체+물+염화탄화수소 계의 4상 평형[하이드레이트 상(H)-물상(L<sub>w</sub>)-염화탄화수소 상(L<sub>CHC</sub>)-기상(V)]을 측정하여 열역학적 안정 영역을 파악하였다. 그리고, NMR을 사용하여 형성된 혼합 가스 하이드레이트의 구조 및 각 동공별 보조 기체와 염화탄화수소의 점유율(cage occupancy)을 알아보았다. 위의 두 정보는 수용액으로부터 염화탄화수소를 분리하기 위한 공정의 개념을 확립하는데 중요한 역할을 한다.

## 2. 열역학적 모델링

하이드레이트 상평형에 대한 통계 열역학모델은 van der Waals와 Platteeuw [6]에 의해 개발되었다. 이 모델은 하이드레이트상 물분자의 화학 포텐셜(chemical potential)을 가상적인 빈 하이드레이트 격자의 화학 포텐셜과 연관짓고 있다. 하이드레이트 동공에서의 객체 분자의 점유율은 Langmuir's isotherm에 의해 표현되는 고전적인 흡착이론에 의해 주어지고, 동공이 구형으로 대칭성이 있다고 가정하였다. 구형 코어 가정(spherical core assumption)을 가진 Kihara 포텐셜이 객체와 주체인 물의 상호작용을 계산하기 위해 사용되었다. Kihara 매개 변수중 a는 Tee 등[7]에 의해 제안된 식에 의해 계산되고, ε과 σ는 식 (1)과 (2)를 이용하여 실험 데이터로부터 최적화되었다.

$$\Delta\mu_w^H (= \mu_w^{MT} - \mu_w^H) = -RT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta v_w}{RT^2} dT - \ln \gamma_w x_w \quad (2)$$

여기에서  $v_i$ 는 단위 물 분자당 i 동공의 수,  $\theta_{ki}$ 는 k 분자의 i 동공에

Table 1. Optimized Kihara potential parameters for help gas+water+chlorinated hydrocarbon systems

	a(Å)	σ(Å)	ε/k(K)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.8059	3.3034	221.28
CCl <sub>4</sub>	0.9132	3.3242	224.70
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	0.9933	2.6134	339.69
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.9672	3.3434	226.04

의 점유율을 나타내고, Δh<sub>w</sub>와 Δv<sub>w</sub>는 각각 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자 사이의 몰엔탈피, 몰부피의 차이를 의미한다. 식 (2)의 마지막 항은 적절한 상태 방정식에 의해 계산되는 물의 활동도(activity)에 의해 대체될 수 있다. 기상 및 액상에서의 퓨게시티(fugacity)는 modified Huron-Vidal second-order(MHV2) mixing rule과 함께 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식(RKS-EOS)을 사용하여 계산되었다. UNIFAC group contribution 모델이 MHV2 mixing rule의 과잉 깁스 에너지(excess Gibbs energy) 모델로 사용되었으며, 모든 UNIFAC 매개변수들은 다른 문헌에서 인용되었다[8]. 실험결과로부터 최적화된 염화탄화수소의 Kihara 매개변수는 Table 1에 주어져 있다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

혼합 가스 하이드레이트의 형성과 평형 조건 실험을 위하여 사용된 기기는 크게 하이드레이트를 형성시키고 해리시키는 고압용 반응기와 주변 기기로 구성되어 있다. 고압용 반응기는 316 스테인레스 스틸(stainless steel)로 제작되었고 부피는 50 cm<sup>3</sup>이며, 온도가 조절되는 수조 내에 놓인다. 하이드레이트가 형성되고 해리되는 현상을 관찰할 수 있도록 반응기의 앞과 뒤에 사파이어(sapphire)로 된 관측창을 설치하였다. 기체에 포함된 수분이나 이물질 등의 불순물을 제거하기 위하여 필터를 설치하였고 역류 방지용 밸브도 설치하였다. 하이드레이트의 형성을 촉진시키기 위해서는 물과 가스의 접촉면을 증가시켜 주어야 하며, 소형 자석 회전자(magnetic spin bar)를 사용하여 물과 기체를 혼합하였다. 반응을 원하는 온도로 유지시키기 위해서는 저온, 항온 순환수조를 이용하였다. 반응기 안의 온도는 열전쌍(thermocouple)을 이용하여 측정하였으며, 오차가 0.01 K인 수은 온도계를 이용하여 보정하였다. 압력의 측정을 위하여 40 MPa까지 측정 가능한 Heise 압력계를 이용하였으며, 오차는 50 kPa 이내이다.

NMR용 하이드레이트 시료를 만들기 위한 장치는 위에서 언급한 평형 측정 장치와 유사하지만 반응기의 내부 부피가 140 cm<sup>3</sup>이고 보다 균일한 시료를 얻기 위해 기계 교반기(mechanical stirrer)를 사용하였다. 반응 동안의 기체 부피 감소를 보충하기 위해서 microflow syringe pump (ISCO, Model 260D)의 정압 모드를 사용하여 일정한 압력을 유지하였다. 본 실험에 사용된 평형 장치와 하이드레이트 시료용 장치의 그림과 설명은 다른 논문에서 자세히 제시되어 있다[4, 9].

### 3-2. 실험방법

하이드레이트 상평형 측정 실험은 평형셀 내부로 20 cm<sup>3</sup> 정도의 염화탄화수소를 포함한 수용액을 주입함으로써 시작하였다. 평형셀이 보조 기체의 가압으로 원하는 압력에 도달하게 되면, 예상되는 평형 온도보다 약 5 K 정도 낮은 온도로 유지한다. 온도와 압력이 일정하게 유지되면 외부 교반기에 의해 셀 속의 자석 회전자(magnetic spin bar)의 회전에 의해서 하이드레이트의 핵형성이 유발된다. 하이드레이트가 충분히 형성되고 계의 압력이 정상 상태에 도달하게 되면 셀의 온도를 서서히 증가시키다가 물상이 나타나기 시작하면 시간당 0.1 K의 온도 증가로 셀 내부의 상 변화를 관찰한다. 핵 형성과 해리 과정은 이력현상(hysteresis

phenomenon)을 없애기 위해서 2회 정도 반복한다. 셀 내부의 하이드레이트 결정이 아주 미량만 남아 있는 상태에서 압력 변화없이 8시간 이상 지속되고 그 상태에서 0.1 K 상승시 하이드레이트 결정이 완전히 사라져 버릴 때 사라지기 직전의 온도를 특정 압력에서의 평형 온도로 정하였다.

본 연구에서는 혼합가스 하이드레이트의 구조와 동공 점유율의 확인을 위해서 Bruker 400 MHz 고체 NMR을 사용하였다. 50 cm<sup>3</sup> 정도의 수용액을 초기에 반응기에 주입하고 반응이 끝난 후, 형성된 하이드레이트는 액체 질소를 담은 용기속에서 분말 형태로 만들어졌다. 모든 스펙트럼은 243 K에서 분말 형태의 하이드레이트 시료를 담은 Zr-rotor를 변온 probe에 삽입한 상태에서 측정되었다. <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 약 2.4 kHz의 magic angle spinning(MAS)으로 100.6 MHz의 frequency에서 얻어졌다. 300 K에서 38.3 ppm의 chemical shift를 가지는 Admantane가 외부 chemical shift 기준으로 사용되었다. 측정횟수는 하이드레이트 시료의 상태에 따라 300-600회 정도 측정되었다.

### 4. 결과 및 토의

#### 4-1. 상평형

본 연구에서는 6 종류의 염화탄화수소를 3 종류의 보조기체를 사용해서 혼합가스 하이드레이트 형성 여부를 시험해 보았고 그 결과는 Table 2에 나타내었다. Trichloroethylene(CHCl=CCl<sub>2</sub>)와 tetrachloroethylene(CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>)은 모든 경우에 혼합가스 하이드레이트 형성에 참여하지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), carbon tetrachloride(CCl<sub>4</sub>), 1,2-dichloroethane(CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl), 1,1,1-trichloroethane(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)을 사용하였다. 여러 종류의 염화탄화수소의 혼합 가스 하이드레이트 형성 여부와 안정 영역을 파악하기 위해서 이산화탄소+물+염화탄화수소, 질소+물+염화탄화수소, 메탄+물+염화탄화수소 계에 대해서 4상 평형(H-L<sub>w</sub>-L<sub>CHC</sub>-V)을 측정하였다. 실험에 사용된 염화탄화수소의 농도는 3 mol%이고 전체 실험결과는 Fig. 1-3에 열역학적 모델을 통해 예측한 결과(solid line)와 함께 제시되었으며, 실험을 통해 얻은 값과 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 특히하게도 CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl는 이산화탄소를 보조 기체로 사용한 경우에는 혼합가스 하이드레이트 형성에 참여하지 않는 것으로 밝혀졌다. 지금까지 여러 문헌에서는 물의 활동도를 계산하기 위해서 헨리 상수(Henry constant)를 이용하였다. 그러나, 본 연구에서 사용된 모델은 기상의 퓨게시티와 물의 활동도를 계산하는데 상태방정식을 사용해 줌으로써 좀더 향상된 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 1-3을 통해서 볼 때 주어진 압력에서 염화탄화수소가 참여해서 형성된 혼합 가스 하이드레이트의 안정 영역은 순수 하이드레이트보다 상당히 높은 온도로 확장된 것을 볼 수 있다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 제외한 다른 염화탄화수소는 자체적으로 하이드레이트를 형성할 수 없고 보조 기체의 존재 하에서만 혼합가스 하이드레이트를 형성한다고 알려져 있다[10]. 일반적으로 염화탄화수소는 분자의 크기가 구조 I의 큰 동공

Table 2. Hydrate formation of chlorinated hydrocarbons

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
*CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	O	O	O
CCl <sub>4</sub>	O	O	O
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	X	O	O
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	O	O	O
CHCl=CCl <sub>2</sub>	X	X	X
CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	X	X	X

\*: hydrate formation without help gas  
 O: hydrate formation with help gas  
 X: no hydrate formation with help gas

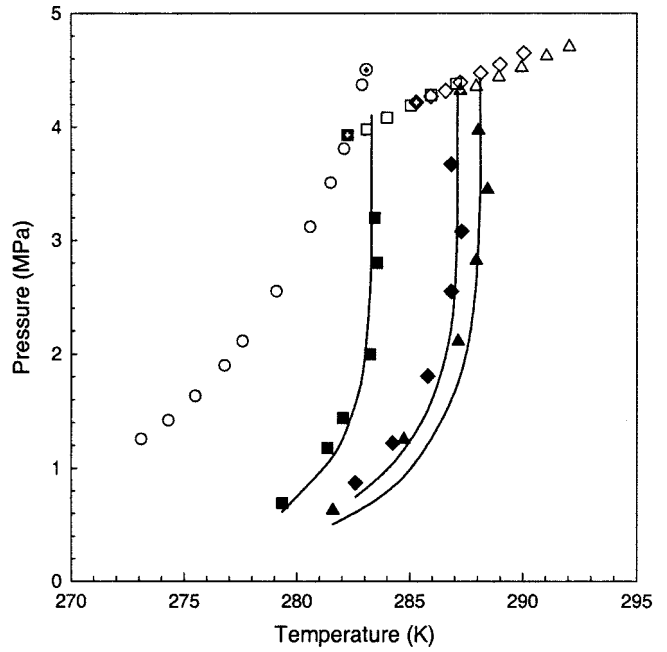


Fig. 1. Hydrate phase equilibria for the CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+chlorinated hydrocarbon systems. ○, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, HL<sub>w</sub>V; ⊙, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, HL<sub>w</sub>L<sub>CO2</sub>V, quadruple point; ■, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; ▣, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V, quintuple point; □, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, L<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V; ▲, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CCl<sub>4</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; △, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CCl<sub>4</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V, quintuple point; ▴, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CCl<sub>4</sub>, L<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V; ◆, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; ◇, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V, quintuple point; ◇, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, L<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>L<sub>CO2</sub>V; —, prediction.

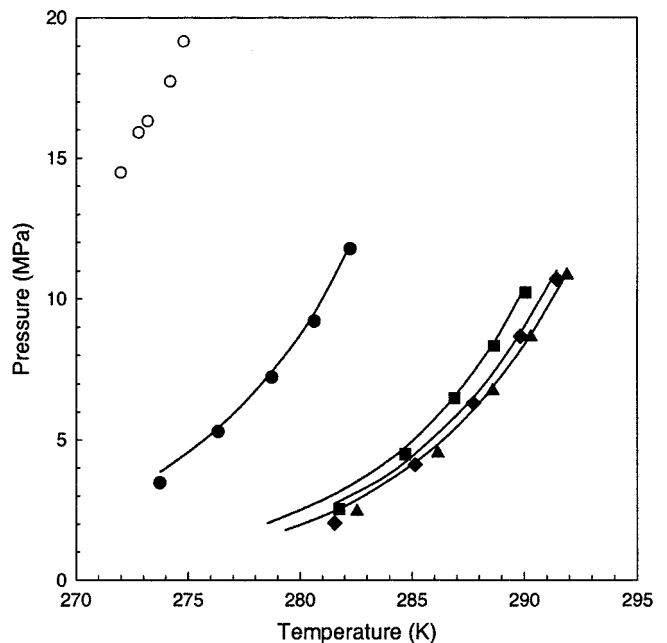


Fig. 2. Hydrate phase equilibria for the N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+chlorinated hydrocarbon systems. ○, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, HL<sub>w</sub>V; ●, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; ■, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; ▲, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CCl<sub>4</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; ◆, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, HL<sub>w</sub>L<sub>CHC</sub>V; —, prediction.

(5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>)마저도 채울 수 없을 만큼 크기 때문에 염화탄화수소가 하이드레이트 형성에 참여하는 경우에는 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)을 채우고 작

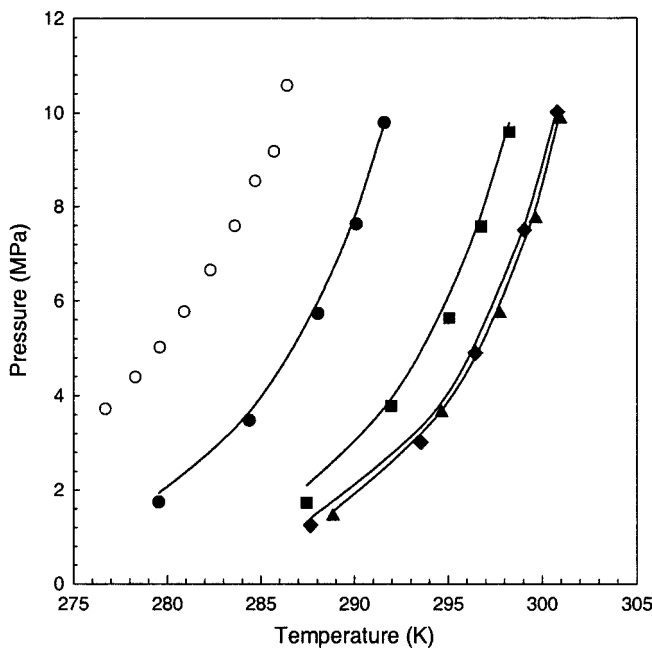


Fig. 3. Hydrate phase equilibria for the  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{chlorinated hydrocarbon}$  systems.  $\circ$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ , HL<sub>W</sub>V;  $\bullet$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , HL<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>V;  $\blacksquare$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , HL<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>V;  $\blacktriangle$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CCl}_4$ , HL<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>V;  $\blacklozenge$ ,  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , HL<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>V;  $\text{---}$ , prediction.

은 동공( $5^{12}$ )은 보조 기체가 채워져서 전체적으로 구조 II 하이드레이트를 안정화시키게 된다. 이산화탄소+물+염화탄화수소 계의 경우에는 4상 평형선의 위쪽 끝점은 5개의 상(H-L<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>-L<sub>CO2</sub>-V)이 공존하는 5상점 (quintuple point)이 된다. 이 점에서는 5개의 서로 다른 4상 평형선이 만나게 된다. 이 5상점의 정확한 위치를 파악하기 위해서 추가적으로 또 하나의 4상 평형선(L<sub>W</sub>L<sub>CHC</sub>-L<sub>CO2</sub>-V)을 측정하였다. 2개의 4상 평형선은 5상점에서 별 차이 없이 만나게 될 것을 확인할 수 있었다. Fig. 1-3을 살펴보면 비록 전체적인 경향은 비슷하지만, 질소가 보조 기체로 사용되었을 경우 특정 온도에서 압력 강하가 가장 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 질소+물+ $\text{CCl}_4$  계의 경우에 혼합가스 하이드레이트의 경우가 순수 질소 하이드레이트에 비해서 279.35 K에서 약 96% 정도의 압력강하를 보였다. 각 보조 기체의 경우에 염화탄화수소의 하이드레이트 형성에의 참여로 인한 안정화 효과는 다음과 같은 순서를 보인다:  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{CCl}_3 < \text{CCl}_4$ . 이산화탄소+물+염화탄화수소 계의 경우에는 평형 해리 온도가 특정한 지점까지는 압력증가에 따라 계속 증가하다가 그 이상의 지점에서는 압력증가에 따라 오히려 감소하는 경향을 보이는데, 이는 일반적으로 고압 상평형에서 나타나는 retrograde condensation과 유사한 특이한 현상이다. 이런 특이한 현상은 4상 평형선의 위쪽에 5상점을 가지지 않는 질소+물+염화탄화수소 계와 메탄+물+염화탄화수소 계에서는 관찰되지 않았다.

이상의 보조 기체+물+염화탄화수소 계의 상평형 결과로부터 염화탄화수소가 보조 기체의 존재 하에서 혼합가스 하이드레이트 형성에 참여함을 간접적 및 정성적으로 확인할 수 있었고 염화탄화수소의 참여로 인한 구조변화의 가능성을 기대할 수 있었다.

#### 4-2. 분광학적인 해석

염화탄화수소와 보조 기체에 의해 형성된 혼합가스 하이드레이트에 대한 구체적인 분광학적인 해석은 아직 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 NMR을 통해서 메탄+물+염화탄화수소 계에 대해서 혼합 가스 하이드레이트의 구조 II 형성의 확인과 각 동공별 메탄 및 염화탄화수

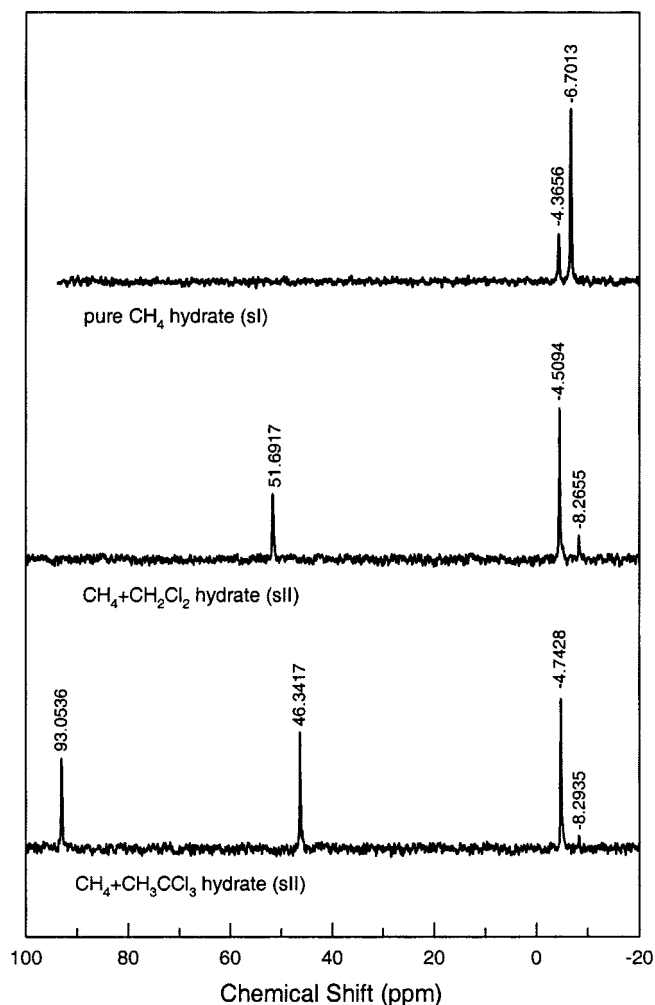


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of pure  $\text{CH}_4$  hydrate (sI), mixed  $\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hydrate (sII), mixed  $\text{CH}_4+\text{CH}_3\text{CCl}_3$  hydrate (sII). abbreviation: sI, structure I; sII, structure II.

소의 점유율을 조사해 보았다. NMR은 가스 하이드레이트의 구조 및 조성, 객체와 주체사이의 동역학, 그리고 최근에는 하이드레이트 형성 과정을 파악할 수 있는 대표적인 분석기기로 알려져 있다. 그 중에서도 하이드레이트에 포집된 메탄의  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift는 하이드레이트의 구조를 판명하는데 중요한 기준이 된다[11]. Fig. 4에서는 측정된 모든  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 스펙트럼을 보여준다. 순수 메탄 하이드레이트는 2개의 피크가 각각  $-6.7013$  ppm과  $-4.3656$  ppm에서 나타났다. 구조 I 하이드레이트의 단위 셀에서 작은 동공( $5^{12}$ )과 큰 동공( $5^{12}6^2$ )의 비가 1:3인 것을 고려한다면  $-4.3656$  ppm에서의 피크를 작은 동공( $5^{12}$ )에 포집된 메탄 분자로,  $-6.7013$  ppm에서의 피크를 큰 동공( $5^{12}6^2$ )에 포집된 메탄 분자로 할 수 있다. 메탄+ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  하이드레이트의 경우에는 작은 동공( $5^{12}$ )에 포집된 메탄 피크( $-4.5094$  ppm)는 순수 메탄 하이드레이트에서와 비슷한 위치에 나타났지만 큰 동공( $5^{12}6^2$ )에 포집된 메탄 피크( $-8.2655$  ppm)는 오른쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 그리고, 작은 동공( $5^{12}$ )에 포집된 메탄의 피크 강도가 큰 동공( $5^{12}6^4$ )에 포집된 메탄의 그것에 비해 상당히 큰 것을 볼 수 있다. 이는  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 가 분자크기로 인해 작은 동공( $5^{12}$ )에 참여하지 못하고 큰 동공( $5^{12}6^4$ )에만 참여하고 작은 동공( $5^{12}$ )은 메탄에 의해서만 채워진 결과라 할 수 있다. 그리고,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  분자는  $51.6917$  ppm에 나타남을 볼 수 있다. 메탄+ $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  하이드레이트의 메탄 분자에 해당하는 피크는 메탄+ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  하이드레이트의 경우

**Table 3.** <sup>13</sup>C NMR chemical shifts(in ppm) of CH<sub>4</sub> in different structures

	sI		sII	
	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> )
CH <sub>4</sub>	-4.3656	-6.7013		
CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	-4.5094	-8.2655
CH <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	-	-	-4.7428	-8.2935

와 유사하지만 CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>의 피크는 CH<sub>3</sub>(46.3417 ppm)과 CCl<sub>3</sub>(93.0536 ppm)에 해당하는 2개의 피크를 나타내었다. 전체적으로 볼 때 염화탄화수소는 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)만을 차지하며 메탄은 극히 미량만이 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)을 차지하고 대부분은 작은 동공(5<sup>12</sup>)에 채워짐을 알 수 있다. 구조 I과 구조 II의 작은 동공에 해당하는 피크 위치는 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 두 구조 모두 거의 같은 크기와 모양을 가지는 pentagonal dodecahedra(5<sup>12</sup>)를 가지기 때문이다. 그러나, 구조 I의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>)과 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)에 해당하는 피크는 1.5 ppm 정도의 차이를 보이는데, 이는 각 동공이 서로 다른 크기와 모양을 가지기 때문이다. 위의 결과를 토대로 구조 I과 구조 II의 큰 동공에 해당하는 메탄 chemical shift 위치는 하이드레이트의 구조를 관명할 수 있는 기준이 될 수 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 얻어진 <sup>13</sup>C MAS NMR 스펙트라를 Table 3에 정리하였다.

<sup>13</sup>C MAS NMR 스펙트라에서의 적분된 상대적 강도는 구조 I과 구조 II에서의 물 분자의 화학 포텐셜을 나타내는 다음의 통계 열역학과 결합되어 각 동공의 점유율을 계산할 수 있다.

$$\text{구조 I: } \Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{23} [3\ln(1-\theta_{l,CH_4}) + \ln(1-\theta_{s,CH_4})] \quad (3)$$

$$\text{구조 II: } \Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{17} [\ln(1-\theta_{l,CHC}-\theta_{l,CH_4}) + 2\ln(1-\theta_{s,CH_4})] \quad (4)$$

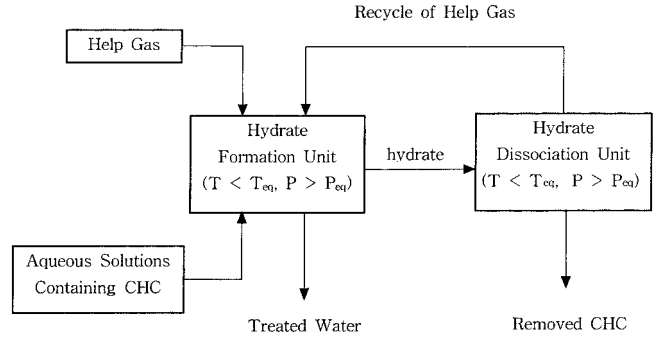
여기에서  $\theta_s$ 와  $\theta_l$ 은 각각 작은 동공과 큰 동공의 점유율을 나타내고,  $\Delta\mu_w^0$ 는 비어있는 하이드레이트 격자와 얼음의 화학 포텐셜 차를 나타낸다.  $\Delta\mu_w^0$  값은 구조 I, II의 경우에 각각 여러 연구자들에 의해 보고되고 확인되었으며, 본 연구에서는 구조 I에 대해서는 1,297 J/mol, 구조 II에 대해서는 883.8 J/mol의 값을 사용하였다[1, 12, 13]. 각 구조의 단위 셀에서의 작은 동공 대 큰 동공의 비를 고려하면 각 피크의 적분된 면적비를 통해서 점유율의 비를 알 수 있다. 얻어진 점유율의 비를 위의 식에 대입하면 각 동공별 점유율의 값을 얻을 수 있는데, 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

**4-3. 공정의 개념**

하이드레이트 형성을 통한 수용액상의 염화탄화수소 회수 공정의 기본 개념도는 Fig. 5와 같다. 본 연구에서 제안된 이 공정은 민감하고 복잡한 기능을 요구하는 특수한 장치가 없기 때문에 조작의 측면에서 매우 간단하다. 우선, 염화탄화수소를 포함하고 있는 수용액을 하이드레이트 형성 반응기로 주입하고 보조 기체를 사용해 가압한다. 온도와 압력 조건이 하이드레이트 형성 조건에 부합되면 염화탄화수소를 포함하는 고체의 혼합가스 하이드레이트가 형성되어 바닥에 침전된다. 침전된 고체의 하이드레이트는 쉽게 액상에서 분리되어 다음의 하이드레이트

**Table 4.** Cage occupancies of CH<sub>4</sub> hydrate and mixed gas hydrates

	$\theta_{s,CH_4}$	$\theta_{l,CH_4}$	$\theta_{l,CHC}$
CH <sub>4</sub>	0.7880	0.9870	-
CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.7576	0.2262	0.7471
CH <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.8025	0.0900	0.8704



**Fig. 5.** Schematic diagram of the hydrate-based chlorinated hydrocarbon recovery process.

해리 반응기로 옮겨진 후, 온도와 압력 조건이 평형 조건에서 벗어나게 되면 해리하게 되어, 보조 기체는 다시 회수하여 재사용되고 염화탄화수소는 다시 액상으로 되어 회수된다. 이 과정을 반복하면 수용액상의 염화탄화수소를 대량으로 처리할 수 있게 된다. 본 연구에서 사용된 3 종류의 보조 기체 중에서 질소의 경우는 평형 압력이 다른 기체의 경우보다 높고, 메탄의 경우는 평형 압력은 낮게 나타나지만 기체가 발화성이 있고 비싸기 때문에 실제의 공정 조건을 고려한다면 평형 온도, 압력 조건이 가장 유리하고 독성이 없고 값싼 이산화탄소가 최적의 보조 기체의 후보가 될 수 있다. 이산화탄소가 보조 기체로 사용될 경우, 280-285 K의 온도 범위에서 염화탄화수소를 포함하는 혼합가스 하이드레이트의 평형 해리 압력은 약 1.0 MPa 정도로 낮다. 본 연구에서 제안된 새로운 염화탄화수소 회수 공정은 조업이 단순하고 하이드레이트 해리를 위해 필요한 열은 주위로부터 공급받을 수 있고 연속 조업을 한다면 대량 처리가 가능하므로 기존의 공정과 경쟁할 수 있을 것이다. 그리고, 이 공정은 기본 개념의 변화 없이 수용액상의 다른 유기 오염물의 분리 및 회수에도 적용될 수 있다.

**5. 결 론**

본 연구에서는 수용액상의 염화탄화수소를 이산화탄소, 질소, 메탄 등의 보조 기체를 사용하여 고체의 가스 하이드레이트를 형성시켜서 회수하는 새로운 분리 방법을 제안하였다. 이 방법의 가능성을 알아보기 위해 보조가스+물+염화탄화수소 계의 4상 평형을 다양한 온도와 압력 범위에서 측정하였고 4상 평형 실험 결과는 van der Waals와 Platteeuw 모델에 기초한 예측 결과와 비교하였다. 보조 기체+물+염화탄화수소 계는 보조가스+물 계 보다 특정 온도에서 하이드레이트 형성 압력을 상당히 낮추는 것으로 나타났는데, 이는 염화탄화수소를 포함하는 혼합가스 하이드레이트가 순수 하이드레이트에 비해 훨씬 더 안정화되어 있다는 것을 나타낸다. 염화탄화수소의 안정화 정도는 1,2-dichloroethane(CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl)<methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<1,1,1-trichloroethane(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)<carbon tetrachloride(CCl<sub>4</sub>)의 순서로 나타났다. 실제 혼합가스 하이드레이트의 구조와 포집된 분자들의 각 동공내 점유율을 알아보기 위해 NMR을 이용해 분석하였다. 메탄+물+염화탄화수소 계의 <sup>13</sup>C NMR의 결과에 의하면 혼합가스 하이드레이트는 구조 II를 나타내고 큰 분자 물질인 염화탄화수소는 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)에만 포집이 되는 반면, 메탄은 구조 II의 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)에 미량만이 포집되고 작은 동공(5<sup>12</sup>)에 대부분이 포집됨을 알 수 있었다. 위의 결과를 토대로 수용액상의 염화탄화수소를 가스 하이드레이트 형성을 통해 분리해 내는 새로운 공정의 가능성을 열역학적 및 분광학적인 면에서 살펴보았다. 이 공정은 조작이 간편하고 대량 처리가 가능하다는 점 등에서 기존의 공정과 경쟁이 가능하리라 생각되고, 기본 개념의 변화 없이 수용액상의 다른 유기

염물의 분리 및 회수에도 적용될 수 있는 장점이 있다.

## 감 사

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-041-E00331)에 의해서 연구되었으며 부분적으로는 두뇌 한국 21과제(Brain Korea 21 Project)에 의해 지원되었습니다.

## 사용기호

h	: enthalpy [J/mol]
k	: Boltzman constant [J/K]
R	: universal gas constant [J/mol · K]
v	: molar volume [m <sup>3</sup> /mol]
x	: liquid phase mole fraction

## 그리스 문자

$\gamma$	: activity coefficient
$\mu$	: chemical potential
v	: number of cavities
$\theta$	: cage occupancy
a, $\epsilon$ , $\sigma$	: Kihara potential parameter

## 위첨자

H	: hydrate phase
MT	: empty hydrate
0	: standard state

## 아래첨자

i	: cavity type
k	: component
l	: large cavity
s	: small cavity
0	: standard state
CHC	: chlorinated hydrocarbon

## 참고문헌

- Sloan, E. D.: "Clathrate Hydrates of Natural Gas," 2nd ed., Revised and Expanded: Dekker; New York(1998).
- Kvenvolden, K. A.: *Rev. Geophys.*, **31**, 173(1993).
- Teng, H., Yamasaki, A., Chun, M. K. and Lee, H.: *Energy*, **22**, 1111(1997).
- Kang, S.-P. and Lee, H.: *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 4397(2000).
- Moretti, E. C. and Mukhopadhyay, N.: *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 20(1993).
- van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C.: *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1(1959).
- Tee, L. S., Gotoh, S. and Stewart, W. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 363(1966).
- Sandler, S. I.: "Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations," Marcel Dekker, New York(1994).
- Seo, Y. and Lee, H.: *Environ. Sci. & Technol.*, **35**, 3386(2001).
- Jeffrey, G. A. and McMullan, R. K.: *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 43(1967).
- Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 337(1988).
- Dharmawardhana, P. B., Parrish, W. R. and Sloan, E. D.: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **19**, 410(1980).
- Davidson, D. W., Handa, Y. P. and Ripmeester, J. A.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 6549(1986).