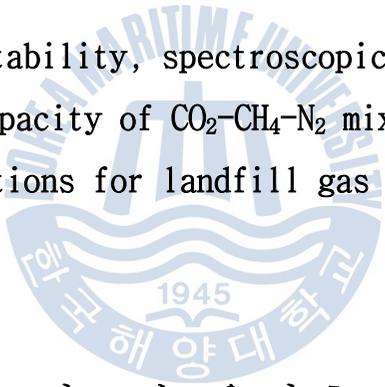


공학석사 학위논문

이산화탄소-메탄-질소 혼합가스 하이드레이트의 상평형,
분광학적 분석 및 가스저장 성능에 관한 연구

Thermodynamic stability, spectroscopic identification,
and gas storage capacity of $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ mixture gas hydrates:
Implications for landfill gas hydrates

The seal of Korea Maritime University is a circular emblem. It features a central figure of a ship on the sea, with the year '1945' below it. The outer ring of the seal contains the university's name in Korean: '한국해양대학교' (Korea Maritime University).

지도교수 윤지호

2012년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과
이형훈

본 논문을 이형훈의 공학석사
학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일



위 원 유 경 근



위 원 윤 지 호



2011 년 12 월

한국해양대학교 대학원

목 차

제 1 장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 매립지가스	1
1.1.2 가스 하이드레이트	2
1.1.3 가스 교체화 기술	3
1.2 연구내용	11
제 2 장 실험장치 및 방법	13
2.1 상평형 측정	13
2.2 분광학적 분석	19
2.2.1 시료 준비	19
2.2.2 X선 회절분석	19
2.2.3 라만 분광법	21
2.2.4 핵 자기공명 분광법	22
2.3 가스 저장성능 측정	27
2.3.1 가스 크로마토그래피	27
2.3.2 가스 저장성능 측정	28
제 3 장 실험결과	34
3.1 상평형 결과	34
3.1.1 CO ₂ -CH ₄ -N ₂ 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 안정영역	34
3.1.2 미량가스 첨가에 따른 LFG 하이드레이트의 안정영역	35
3.2 분광학적 분석 결과	38
3.2.1 X선 회절분석 결과	38
3.2.2 라만 분광 측정 결과	38
3.2.3 핵자기 공명 분광 측정 결과	40
3.3 가스 저장 성능 측정 결과	50

제 4 장 결론52

참고문헌54



그림 목차

그림 1-1. 시간경과에 따른 일반적인 매립 가스의 발생단계	5
그림 1-2. 전국 매립지의 매립가스 처리 현황	6
그림 1-3. 가스 하이드레이트 동공의 종류	8
그림 1-4. 메탄 하이드레이트 해리에 따른 부피 변화	9
그림 1-5. 거리 및 생산량에 따른 천연가스 수송 방법의 비교	10
그림 1-6. 연구 내용 모식도	12
그림 2-1. 고압 상평형 측정 장치의 모식도	17
그림 2-2. 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 거동 그래프	18
그림 2-3. X선 회절의 원리	24
그림 2-4. 사염화탄소의 진동라만 스펙트럼	25
그림 2-5. 마이크로 라만 분광기의 모식도	26
그림 2-6. CO ₂ -CH ₄ -N ₂ 혼합가스의 가스 크로마토그래피 데이터	30
그림 2-7. 가스크로마토그래피의 모식도	31
그림 2-8. 불밀 반응기 내의 혼합가스 하이드레이트 파우더 및 펠릿 사진	32
그림 2-9. 가스 저장량 분석 실험 순서	33
그림 3-1. CO ₂ -CH ₄ -N ₂ 혼합가스 하이드레이트의 상평형 데이터	36
그림 3-2. 미량 가스를 첨가한 혼합가스 하이드레이트의 상평형	37
그림 3-3. CO ₂ /CH ₄ /N ₂ (40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 X선 회절분석 결과	42
그림 3-4. CO ₂ /CH ₄ /N ₂ 혼합가스 하이드레이트의 라만 스펙트라	43
그림 3-5. CO ₂ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(1200-1500 cm ⁻¹)	44
그림 3-6. CH ₄ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(2860-2960 cm ⁻¹)	45
그림 3-7. N ₂ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(2280-2380 cm ⁻¹)	46
그림 3-8. ¹³ C Solid-State NMR 측정 결과	47
그림 3-9. 5 ¹² 와 5 ¹² 6 ² 동공 각각 포접된 CH ₄ 의 공명에 의한 피크	48
그림 3-10. CO ₂ 분자에 의한 Powder Pattern	49

표 목차

표 1. 가스 하이드레이트의 구조적 특성	7
표 2. 매립지가스 하이드레이트의 가스 저장량	51



Thermodynamic stability, spectroscopic identification, and gas storage capacity of CO₂-CH₄-N₂ mixture gas hydrates: Implications for landfill gas hydrates

Lee Hyeong Hoon

Department of Ocean Energy & Resources Engineering

Graduate School of

Korea Maritime University

Abstract

Landfill gas (LFG), which is primarily composed of CH₄, CO₂, and N₂, is produced from the anaerobic digestion of organic materials. To investigate the feasibility of the storage and transportation of LFG via the formation of hydrate, we observed the phase equilibrium behavior of CO₂-CH₄-N₂ mixture hydrates. When the specific molar ratio of CO₂/CH₄ was 40/55, the equilibrium dissociation pressures were gradually shifted to higher pressures and lower temperatures as the mole fraction of N₂ increased. X-ray diffraction revealed that the CO₂-CH₄-N₂ mixture hydrate prepared from the CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) gas mixture formed a structure I clathrate hydrate. A combination of Raman and solid-state ¹³C NMR measurements provided detailed information regarding the cage occupancy of gas molecules trapped in the hydrate frameworks. The gas storage capacity of LFG hydrates was estimated from the experimental results for the hydrate formations under two-phase equilibrium conditions. We also confirmed that trace amounts of nonmethane organic compounds do not affect the cage occupancy of gas molecules or the thermodynamic stability of LFG hydrates.

제 1 장 서론

1.1 연구배경

1.1.1 매립지가스

매립지가스(Landfill gas; LFG)는 쓰레기 매립장에서 유기성 폐기물이 혐기성 조건하에서 박테리아에 의해 분해될 때 발생하는 혼합가스이다. 일반적으로 LFG는 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)가 각각 40-60%로 구성성분의 약 95%를 차지하며, 그 외에 황화수소(H_2S)나 암모니아(NH_3) 등의 미량의 유해가스가 약 5%정도로 구성되어 있다.

그림 1-1은 시간경과에 따른 일반적인 매립 가스의 발생단계를 나타낸 것이다. 매립장에서의 유기물 분해는 크게 두 가지 형태로 진행되는데 매립초기인 1단계에서는 호기성 상태를 유지하지만 기일이 경과 후 2단계로 넘어감에 따라 혐기성 상태로 변하고 CH_4 가 발생하게 된다. 2005년 교토의정서(Kyoto Protocol)의 발효에 의해 지구 온난화에 대한 세계적인 관심이 더욱 증가하고 있는 시점에서, 6대 온실가스로 정해진 CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6 의 감축을 위한 노력이 이루어지고 있다. 이에 따라 LFG에 다량으로 함유되어 있는 CH_4 와 CO_2 의 환경적인 처리에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있으며 이를 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 국내의 경우 배출된 생활 쓰레기의 90% 정도를 매립에 의존하고 있다. 그림 1-2는 전국 매립지의 매립가스 처리 현황에 대해 나타내고 있으며, 2004년을 기점으로 전국 매립지 234개소 중에서 대규모 매립지인 8개소에서만 LFG를 자원화 하거나 발전을 하고 있다. 이외의 중·소규모 매립지의 경우는 경제성의 이유로 LFG를 소각 및 대기방출하고 있는 실정이다. 만약 이러한 중·소규모 매립지에서 발생하는 LFG의 경제적인 저장 및 수송이 이루어진다면 대기 중으로 방출 온실 가스의 감축에 따른 환경적 측면뿐만 아니라 CH_4 의 에너지 재활용 측면에서도 이점이 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 LFG의 주요 구성 성분 중 CH_4 가 약 50% 함유되어 있다는 점을 주목, 가스 하이드레이트의 가스 고체화 기술을 이용하여 중·소규모 매립지에서 발생하는 LFG의 저장 및 수송을 위한 목적으로 연구를 진행하였다.

1.1.2 가스 하이드레이트

가스 하이드레이트(gas hydrate) 또는 클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 저온·고압의 조건에서 수소결합(hydrogen-bonded)을 이루는 물 분자(host) 내에 CH_4 , CO_2 등과 같은 저분자 가스(guest)가 포획되어 서로 물리적인 결합을 이루고 있는 수화물의 일종이다. 천연가스의 파이프 수송 도중 물과 가스 분자들에 의한 가스 하이드레이트의 형성으로 수송 파이프가 막히는 것을 발견한 이후 지난 60년간 천연가스 하이드레이트에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다(Berecz *et al.*, 1983; Sloan, 1998). 이후 영구 동토 지역 및 해저 퇴적층에 다량의 CH_4 가 가스 하이드레이트 상태로 부존되어 있는 것이 발견되어 이에 대한 관심 및 연구가 더욱 증가하였다(Kvenvolden, 1999). 최근에는 환경적인 측면에서 가스하이드레이트의 원리를 이용한 응용기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 이산화탄소의 심해저장(Lee *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2006; Saito *et al.*, 2000), 혼합 가스로부터의 SF_6 , H_2S , HFC 등의 분리에 관한 연구가 활발히 진행되어왔다(Cha *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2009; Seo *et al.*, 2004; Yamamoto *et al.*, 2003).

가스 하이드레이트의 결정 구조는 동공(cavity)에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른 구조를 형성하며, 현재까지 알려진 구조로는 크게 세 가지로 McMullan and Jeffery가 발견한 structure I (sI), Mak and Jeffery가 발견한 structure II (sII), Ripmeester 등의 연구에 의해 밝혀진 structure H (sH)가 있다(Mark *et al.*, 1965; McMullan *et al.*, 1965; Ripmeester *et al.*, 1987).

표 1은 가스 하이드레이트의 결정학적 특성과 기하학적 구조에 대해 나타내고 있다. 현재까지 알려진 동공의 유형은 그림 1-3과 같이 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$, $5^{12}6^8$ 이 있다(Jeffrey, 1984). 이러한 동공들이 형성하고 있는 각도에 따라서도 하이드레이트가 생성 될 수 있는 정도가 다르게 된다. 다섯 가지 동공의 변형된 각을 고려하는 방법으로는 자유로운 물 분자의 각도(H-O-H)인 104.5° 에 대한 다면각의 각도(0-0-0)를 비교함으로써 가능하며, 변형되는 정도는 $5^{12}6^2 < 5^{12}6^4 < 5^{12}6^8 < 4^35^66^3$ 순으로 증가한다. 여기서 5^{12} 동공은 모든 0-0-0 각이 동일하며 가장 구형에 가까운 동공으로서 위의 비교에는 제외하였다. 특히 sH를 형성하는 동공들은 기본적인 변형 각에 비해 거의 2배 가까이

변형되는 것을 알 수 있으며, 이는 sH 가스 하이드레이트가 자연 상에서 형성되는데 상당히 어렵다는 점을 설명할 수 있는 이유 중 하나이다(Sloan, 1998).

가스 하이드레이트 구조 중 sI은 입방체(cubic) 구조로 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})로 구성되었다. 일반적으로 가스분자 직경이 6 Å 미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 sI을 형성하며 예외적으로 가스 분자 직경이 4.2 Å 보다 작은 질소와 같은 매우 작은 분자들은 단일 객체로 sI이 아닌 sII를 형성한다. sII는 다이아몬드 형태의 격자를 가지며 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다. 일반적으로 가스분자의 직경이 6-7 Å인 프로판과 옥탄 등이 객체 분자로서 동공 내에 포접된다. sH의 경우 3개의 작은 크기의 12면체(5^{12}), 2개의 중간 크기인 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 큰 20면체($5^{12}6^8$) 동공의 결합으로 구성되어 있다. 특히, 단일 객체 분자로 안정될 수 있는 sI, sII와는 달리 sH의 동공이 안정하기 위해서는 적어도 2개 이상의 객체 분자가 존재해야 하며(Ripmeester *et al.*, 1987; Udachin *et al.*, 2002) 분자 직경이 7-9 Å인 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산 등의 탄화수소들이 sH 가스 하이드레이트를 형성한다.

1.1.3 가스 교체화 기술

가스 교체화(Gas-To-Solid; GTS) 기술이란 에너지가스를 포함하고 있는 객체 가스를 고상으로 변환하여 단위부피당 가스함유량을 극대화시키는 기술이다. 특히, GTS 기술은 액화가스를 만드는데 필요한 고압 극저온설비의 필요성이 없기 때문에 최근 일본, 영국, 노르웨이, 미국 등 선진국에서 에너지가스의 효율적 저장 및 수송을 위한 연구개발 주제로 급부상하고 있다.

가스 하이드레이트가 저장 및 수송을 위한 물질로 관심을 받게 되는 이유는 두 가지로 나눌 수가 있다. 첫 번째 이유는 많은 부피의 가스를 함유할 수 있는 가스 하이드레이트의 저장능력(capacity)이다. 예를 들어 그림 1-4와 같이 1 cm³의 메탄가스 하이드레이트가 해리되면 상온 상압의 조건에서 170 cm³의 메탄가스와 0.8 cm³의 물로 나뉘게 된다(Sloan, 1998). 또한 가스 하이드레이트는 물리적 결합에 의해 이루어져 있으므로 온도 압력 조건 중 하나만 파괴되어도 물과 가스로 쉽게 분리가 되는 특징이 있다.

저장 및 수송을 위한 가스 하이드레이트의 또 다른 특징으로는 가스 하이드레이트의 자기보존효과(self-preservation effect)가 있다. 이는 가스 하이드레이트가 대기압 하에서 얼음이 녹는 온도보다 조금 낮은 마일드한 온도 조건에서 해리되지 않고 유지될 수 있는 것을 가능하게 하는 것을 말한다(Gudmundsson *et al.*, 1986; Handa *et al.*, 1986). 앞서 언급한 가스 하이드레이트의 가스의 저장능력(capacity)은 액화천연가스(LNG)의 4분의 1정도 이지만 상대적으로 마일드한 보관 온도 조건 및 생성 설비 등의 면에서 장점이 있다. Gudmundsson등은 경제성을 고려한 어느 특정한 거리 구간에서 파이프라인이나 선박을 이용한 천연가스를 수송이 아닌 NGH(natural gas hydrate)의 형태로 수송을 하는 것에 대한 연구 결과를 제시하였다. 그림 1-5는 거리 및 생산량에 따른 수송 방법의 비교 그래프를 나타낸 것이다. 1000 km 미만의 생산량이 큰 경우는 파이프라인을 통한 수송이 가장 적합하며, 1000 km 이상이며 생산량이 큰 경우는 LNG로의 수송 형태가 적합하다고 나타내고 있다. 하지만 중·소규모의 생산 규모 및 특정 거리 이하에서는 NGH를 이용한 수송 또한 경쟁력이 있다는 것을 보여준다. 또한, 일본에서는 선박을 통해 육상으로 수송된 천연가스를 NGH로 제조하여 필요한 수요처에 공급하는 시스템에 대한 제안을 하였으며, 현재까지도 수송 및 저장을 위한 다양한 연구가 활발히 진행 중에 있다(Takahashi *et al.*, 2008).

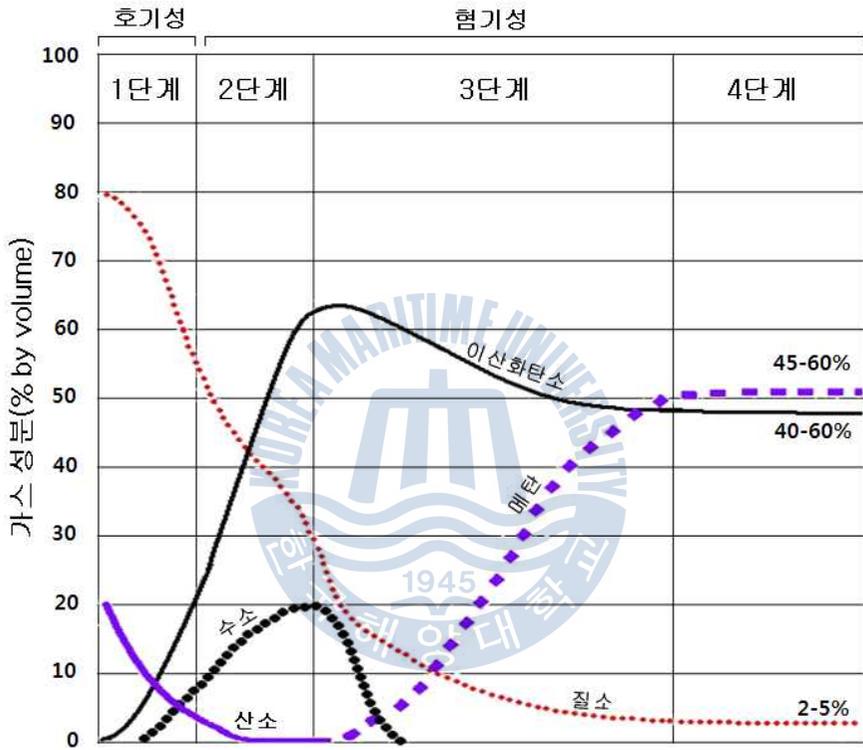


그림 1-1. 시간경과에 따른 일반적인 매립 가스의 발생단계

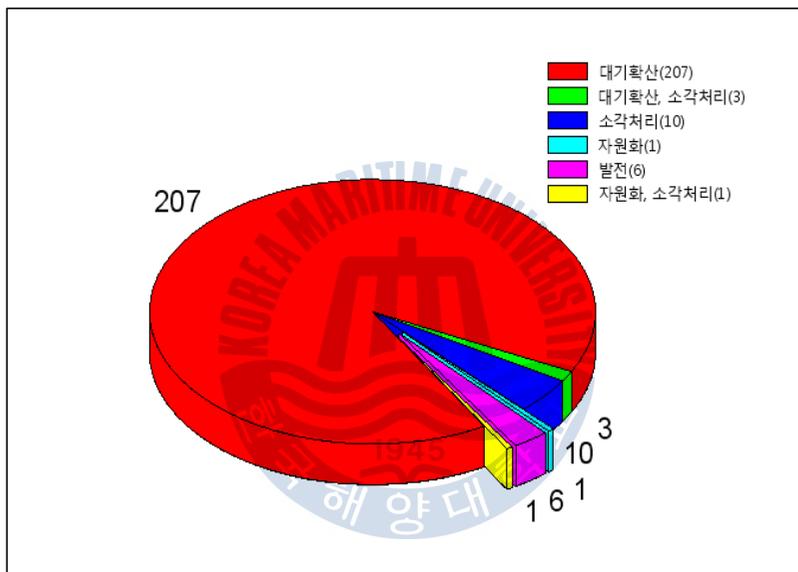


그림 1-2. 전국 매립지의 매립가스 처리 현황 (환경부, 2004)

표 1. 가스 하이드레이트의 구조적 특성 (Sloan, 1998)

Hydrate Crystal Structure	I		II		H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters (Å)	a=12		a=17.3		a=12.26 c=10.17		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Number of cavities	2	6	16	8	3	2	1
Average Cavity Radius (Å) ^a	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^b	4.06 ^b	5.71 ^b
Coordination Number ^c	20	24	20	28	20	20	36
Ideal gas composition ^d	6X · 2Y · 46H ₂ O		8X · 16Y · 136H ₂ O		1X · 3Y · 2Z · 34H ₂ O		

a. Variation in distance of oxygen atoms from center of cage.

b. Estimates of structure H cavities of each cavity.

c. Number of Oxygens at the periphery of each cavity.

d. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively; Z indicates the 4³5⁶6³ cavity.

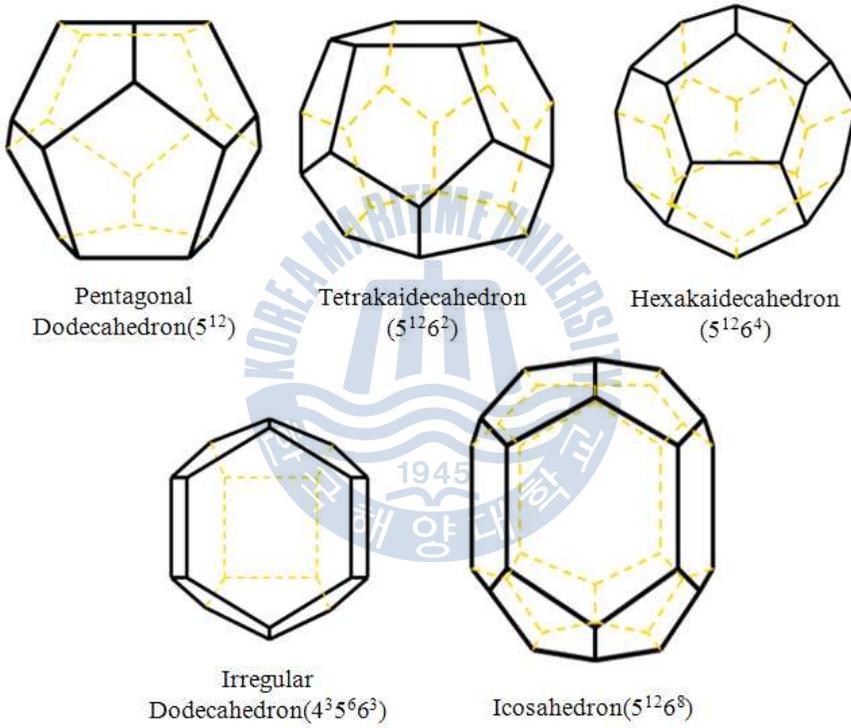


그림 1-3. 가스 하이드레이트 동공의 종류

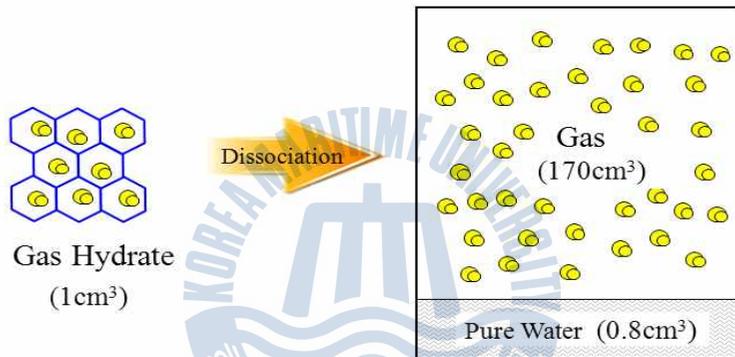


그림 1-4. 메탄 하이드레이트 해리에 따른 부피 변화

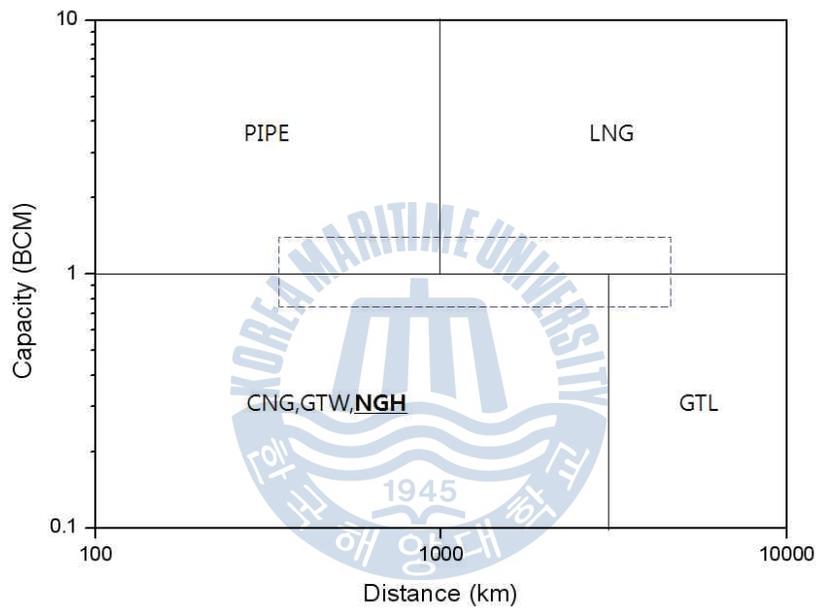


그림 1-5. 거리 및 생산량에 따른 천연가스 수송 방법의 비교
(Gudmundsson *et al.*, 2003)

1.2 연구내용

본 연구에서는 중·소규모 매립지에서 발생하는 LFG의 저장 및 수송을 위한 목적으로 가스 하이드레이트의 가스 고체화 기술을 적용하고자 하였다. LFG의 주요 성분인 CO_2 - CH_4 - N_2 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 안정영역에 대한 해석과 분광학적 분석 및 가스 저장성능의 확인을 진행하였으며, 본 연구내용에 대한 모식도를 그림 1-6에 나타내었다.



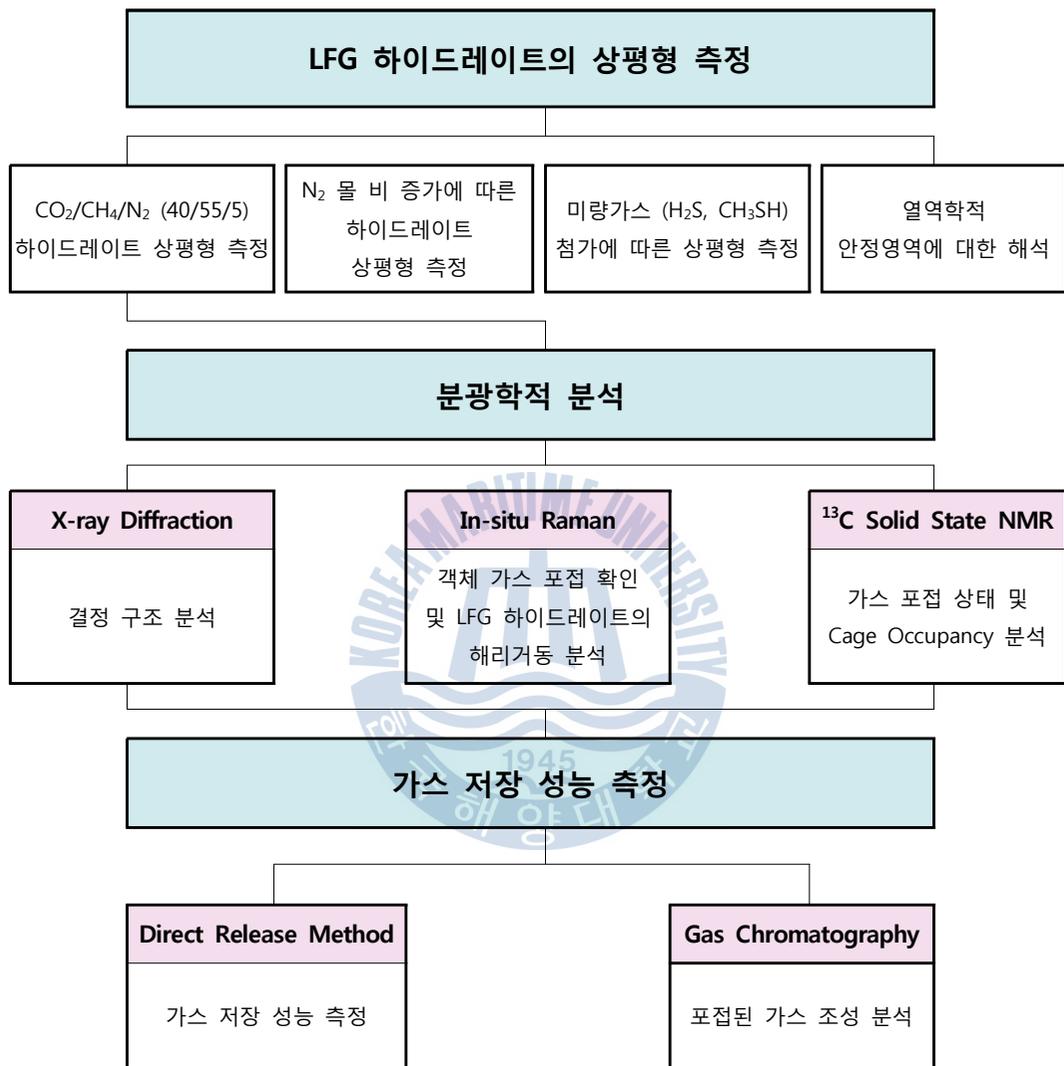


그림 1-6. 연구 내용 모식도

제 2 장 실험장치 및 방법

2.1 상평형 측정

■ 실험이론

가스 하이드레이트 연구에서 상평형 측정은 가장 기본적이면서 또한 중요한 실험 중 하나이다. 상평형 데이터를 통해서 가스 하이드레이트가 열역학적으로 안정한 상태로 존재 할 수 있는 온도, 압력 범위에 대한 정보뿐만 아니라 Clausius - Clapeyron 식을 이용하여 간접적인 방법으로 가스 하이드레이트가 해리될 때 발생하는 해리열(heat of dissociation)에 대한 예측이 가능하다.

가스 하이드레이트는 물리적인 결합을 이루고 있기 때문에 안정할 수 있는 온도 및 압력 조건을 벗어날 경우 다시 주체인 물과 객체인 가스로 분리가 되는 해리가 일어나게 된다.

가스 하이드레이트는 포접되는 객체 분자의 종류에 따라 또는 객체 분자의 수에 따라서도 상평형 조건이 크게 달라진다. 또한, 혼합되어 있는 가스의 조성도 상평형에 큰 영향을 미치는 요인 중 하나이다. 예를 들어 $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ 2성분계 혼합가스 하이드레이트는 혼합가스 중 CH_4 의 기상 조성이 0.722 보다 적을 경우는 s I 을 형성하고 0.722-0.750 사이에서는 s I 과 s II 가 같이 존재하며, 0.750보다 클 경우는 s II 를 형성한다(Subramanian *et al.*, 2000).

본 실험에서는 LFG의 주요 구성성분 및 조성인 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스 이외에도 N_2 의 몰 비 증가에 따른 영향을 알아보기 위해 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(40/55)$ 혼합가스의 몰 비를 고정한 상태에서 N_2 의 조성을 달리하여 상평형을 측정하였다.

저장 및 수송을 위한 연구에서 가스 하이드레이트가 반응기 내부에서 완전한 고상이 되어버린다면 유동이 어렵게 되고 이는 연속공정을 저해하게 된다. 따라서 본 연구에서는 가스 하이드레이트, 물, 기체가 평형을 이루는 3상(H-Lw-V) 평형 라인에 대한 상평형 측정이 이루어 졌다.

■ 실험장치 및 상평형 예측 프로그램

그림 2-1은 혼합가스 하이드레이트의 상평형 측정을 위한 고압 상평형 측정

장치의 모식도를 나타내고 있다. 이 시스템은 상평형 측정을 위한 여러 가지 방법 중 마그네틱 드라이버(magnetic driver)를 이용하여 셀 내부에 있는 blade를 회전시키는 방법을 사용하고 있다. 이 방법은 셀 내부에 마그네틱 바(magnetic bar)를 넣어 가스 하이드레이트를 생성 시키고 해리시키는 방법에 비해 기계적인 힘으로 blade를 회전시켜 주기 때문에 하이드레이트 생성 시 더 많은 양의 하이드레이트를 생성시키며, 측정시간을 감소시키는 장점이 있다. 그 이유는 마그네틱 바를 이용한 생성 과정에서는 하이드레이트의 밀도가 증가하는 경우 더 이상 회전을 못하고 정지되어 버리지만, 마그네틱 드라이버를 이용하여 blade를 회전시키는 경우 지속적으로 물과 가스 즉, 액상과 기상이 반응할 수 있는 접촉 면적을 증가시켜 하이드레이트가 지속적으로 생성 될 수 있는 환경을 만들어 주기 때문이다.

이 시스템은 크게 온도 및 압력을 조절 할 수 있는 컨트롤러, 고압 반응 셀 외부에서 온도조절을 위해 유체를 지속적으로 순환시켜 주는 항온수조, 하이드레이트의 생성 및 해리가 일어나는 고압 반응 셀, 온도 및 압력 센서, 가스분배 등으로 구성되어 있다. 고압 반응 셀은 내부 부피가 약 300 cm³이며 스테인레스 재질로 제조되었으며 최대 압력은 30 MPa까지 견딜 수 있도록 설계되었다. 셀의 전면과 후면에 위치하고 있는 강화유리를 통해 액상과 하이드레이트 상의 변화를 직접 관찰할 수 있다. 최대 오차가 각각 0.1 K, 0.01 MPa인 디지털 온도 측정 센서와 압력 측정 센서를 이용하여 셀 내부의 온도 및 압력 변화를 측정하였다.

측정한 상평형 값과의 비교 데이터는 가스 하이드레이트의 열역학적 예측을 위해 고안된 CSMHYD(The colorado school of mines hydrate prediction program)를 사용하여 예측한 것이다(Sloan, 1998). 이는 가스 하이드레이트의 열역학적 특성 예측을 위해 특화된 프로그램으로서 van der Waals 방정식 및 열역학적 개념을 이용하여 하이드레이트 동공 내의 가스 조성과 동공에 크기에 따라 포집된 cage occupancy를 분석해 낼 수 있으며, 현재까지도 가스 하이드레이트의 상평형 또는 cage occupancy 계산에 널리 이용되고 있다.

■ 실험방법

가스하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형을 측정하기 위해서는 Gibbs phase

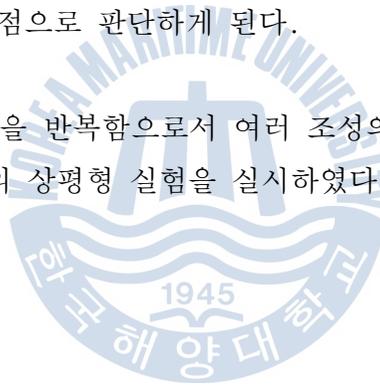
rule에 의해 평형의 3대 조건인 온도, 압력, 화학적 포텐셜(조성) 중 2가지 조건을 고정시켜야 한다. 본 연구에서는 압력과 조성을 고정한 상태에서 평형 온도를 측정하는 방법인 등압 상평형 측정 실험을 실시하였다.

실험은 그림 2-2의 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 거동 그래프에 나타난 순서로 진행하였다.

- a 지점 : 준비 단계로 먼저 100 ml의 증류수가 담겨있는 고압 반응 셀을 항온 수조에 담근 후 가스 하이드레이트가 생성 되지 않는 예상 온도에서 셀 내부의 온도를 안정시킨다. 그 후 셀 내부에 잔류하고 있는 잔류 가스를 제거하기 위해 실험 하고자 하는 조성의 가스로 1 MPa의 압력으로 3회 이상 퍼지를 실시한 다음 원하는 실험 압력으로 가압 한다. 가스가 증류수에 완전히 포화되어 측정되는 온도 및 압력이 안정한 상태가 되면 실험을 시작한다.
- b 지점 : 셀 내부의 온도를 서서히 감소시키면 가스 하이드레이트의 결정이 생성되면서 급격한 압력 감소가 나타나게 된다. 또한, 발열반응이 나타나는 것도 가스 하이드레이트가 형성되는 것을 알 수 있는 근거 중 하나이다. 이 경우 더 이상 온도를 감소시키지 않고 압력이 안정한 상태가 될 때까지 기다린다.
- c 지점 : 압력의 변화가 없이 일정하고 셀 내부의 액상이 더 이상 남아있지 않으면 가스 하이드레이트의 생성이 완료되었다고 판단한다.
- d 지점 : 온도를 서서히 증가시키면서 가스 하이드레이트의 해리 실험을 시작한다. 이 때, 온도의 증가에 따라 가스 하이드레이트가 부분적으로 해리되면 셀 내부의 압력이 증가하게 된다. 정확한 실험을 위해 증가된 압력이 충분히 안정 된 후 다시 온도를 0.1 K 씩 증가 시켜 나가는 과정을 거친다.

e 지점 : 가스 하이드레이트의 해리 완료점을 확인 할 수 있는 단계이다. 가스 하이드레이트의 해리가 완료된 것을 판단 할 수 있는 방법으로는 크게 두 가지가 있으며 그 첫 번째는 온도 증가에 따른 압력의 변화가 거의 없는 것을 관찰하는 것이다. 즉, 가스 하이드레이트의 해리에 의한 압력 증가는 큰 반면 가스 하이드레이트가 완전히 해리된 후에는 셀 내부 온도 증가에 따른 압력의 변화는 매우 미미하다. 이는 압력-온도(p-T) 그래프를 통해 기울기의 변화로 더욱 확실히 판단할 수 있다. 또 다른 방법은 실험자가 직접 눈으로 관찰하는 방법이다. 본 연구에서 사용된 고압 반응 셀은 전면과 후면의 강화유리를 통해 내부를 관찰할 수 있도록 고안되어 있다. 3상(H-Lw-V) 평형이 되면 매우 소량의 가스 하이드레이트 알갱이가 관찰되며, 이때는 가스 하이드레이트 이외에도 증류수와 기체가 공존하고 있다. 이때의 온도 및 압력을 상평형 점으로 판단하게 된다.

위와 같은 일련의 과정을 반복함으로써 여러 조성의 혼합가스를 사용하여 측정하고자 하는 압력구간의 상평형 실험을 실시하였다.



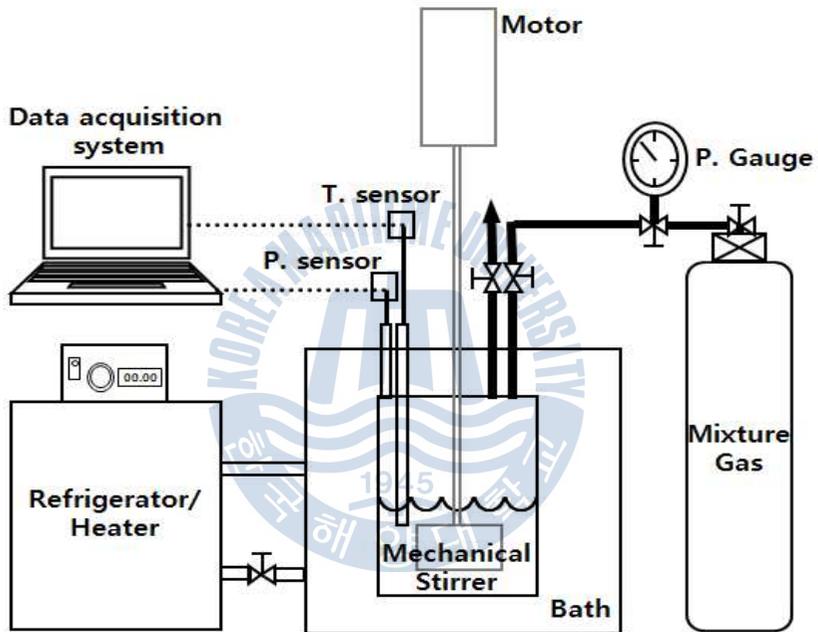


그림 2-1. 고압 상평형 측정 장치의 모식도

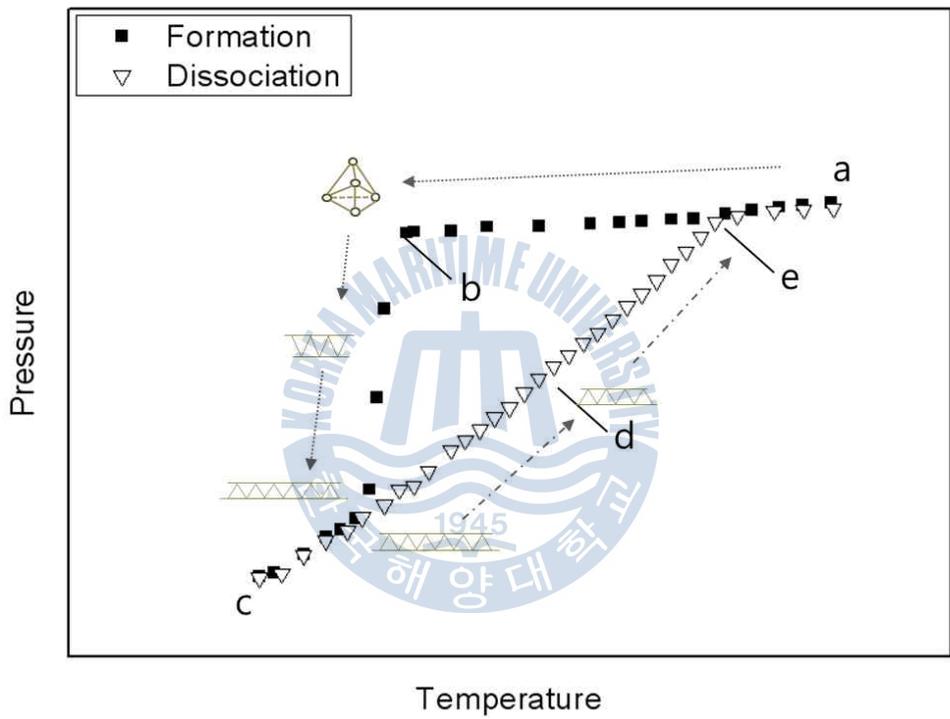


그림 2-2. 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 거동 그래프

2.2 분광학적 분석

2.2.1 시료 준비

가스 하이드레이트는 얼음과 마찬가지로 상온에서 쉽게 해리되는 특징을 가지고 있다. 따라서 분광학적 분석을 위한 시료를 준비하는 과정에서 세심한 주의를 요한다. 분광학적 분석에 사용된 시료는 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트로 275 K의 온도 및 5 MPa의 압력 조건에서 제조하였다. 순수 CH₄ 가스 하이드레이트가 열역학적으로 안정할 수 있는 온도는 약 -80 °C이나 이 온도범위에서는 CO₂가 고상으로 변하여 시료분석에 문제가 생기기 때문에 혼합가스 하이드레이트가 안정할 수 있는 온도 범위를 -30 °C로 정하고 이 온도 범위에서 셀을 안정시킨 후 내부 가스의 배기가 이루어졌다. 배기 후 셀을 개방하고 재빨리 -196 °C의 액체질소가 담겨져 있는 박스로 시료를 이동하여 지속적으로 저온 환경을 유지시켜 주었다. 셀에서 채취한 시료는 분광학적 분석에 이용하기 위해 막자사발을 이용하여 직경이 250 μm 이하가 되도록 분쇄하였다.

2.2.2 X선 회절분석

■ 실험이론

X선(X-ray)은 0.1~100 Å사이의 파장을 가지는 전자기파를 말하며 X선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)은 이러한 X선과 규칙적인 전자 밀도 즉, 결정(crystal)과의 상호작용을 분석하는 것을 말한다. 회절 되어 나오는 패턴을 해석하는 방법의 기본적인 개념으로는 Bragg's Law가 있으며 이는 그림 2-3의 X선 회절의 원리를 통해 설명할 수 있다. 초기에 파장이 λ인 X선이 θ의 입사각으로 결정면에 입사되면 일부는 반사되고, 일부는 제 2결정면의 원자 층으로 입사하게 된다. 이들 중 일부는 산란되고 일부는 다른 제 3결정면의 원자 층으로 들어가서 산란하게 된다. 이러한 원리를 다음의 식에 나타내었다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(n: 정수, λ: X선의 파장, d: 결정면의 간격, θ: 입사각)

즉, 입사각과 반사각을 알고 있는 상황에서 궁극적으로는 결정면의 간격인 d 를 구하는 것이 목적이다. XRD 측정의 가장 큰 장점은 회절 패턴을 분석함으로써 구조적인 정보를 획득할 수 있다는 것이다. 지구상에 존재하는 모든 물질의 대칭성들은 230개의 공간군으로 설명할 수 있는데 이를 space group이라고 한다. XRD 측정 및 refinement 과정을 통해서 알 수 있는 정보들로는 space group 과 격자 상수(unit cell parameter), 상의 변화에 대한 구조적인 정보뿐만 아니라 결정들이 배열되어 있는 경향이나 원자들의 배치 등 다양하다.

■ 실험장치 및 실험방법

제 3세대 방사광가속기 시설을 갖추고 있는 포항가속기연구소(PAL)에는 현재 총 27개의 빔 라인이 각각의 용도 및 특징에 따라 사용되고 있으며, 본 연구의 XRD 측정에는 고해상도의 결정분말의 회절패턴을 얻을 수 있는 8C2 high resolution powder diffraction(HRPD) 빔 라인이 이용되었다. 이 빔 라인의 가장 큰 특징 multi detector system으로 7개의 검출기가 동시에 스캔하기 때문에 시료 측정 시간 단축에 장점이 있다. 또한 온도조절 장치를 갖추고 있어 고온인 300-900 K의 온도 범위뿐만 아니라 저온의 10-300 K에서도 측정이 용이하다. 방사광 가속기의 최대 장점은 synchrotron radiation이기 때문에 방사되어 나오는 에너지의 범위가 4-20 keV로 매우 크며 이로 인해 일반 실험실에서 사용되고 있는 XRD에 비해 월등히 높은 감도(sensitivity)와 지향성(collimation)을 가진다. Synchrotron XRD를 통한 측정 결과를 이용하여 refinement를 실시할 때는 자료에 나타난 피크들의 분리도가 상당히 높기 때문에 보다 정확한 해석이 가능하다는 장점이 있다.

본 연구의 XRD측정에는 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트 시료를 사용하였으며 파장(λ)은 1.5496 Å으로 측정을 실시하였다. 회절 패턴은 8-149° 의 범위에 대해 측정되었으며 step length은 0.05° 로 설정하였다. Phase identification을 위해서는 CMPR 프로그램(Toby, 2005)을 이용하였으며, 격자 상수(unit cell parameter) 등 세부적인 정보들은 EXPGUI 패키지(Toby, 2005)를 사용하여 획득하였다.

2.2.3 라만 분광법

■ 실험이론

라만 분광법(Raman spectroscopy)의 원리는 단일 진동수를 가지는 레이저광을 물질에 조사하여 입사방향과 다른 방향으로 산란되어 나오는 미약한 광을 측정하는 것이다. 그림 2-4는 사염화탄소의 진동라만 스펙트럼을 나타낸 것으로 입사광과 같은 진동수를 가지는 산란을 레이리 산란(Rayleigh scattering)이라고 하며 그림에서는 ν_0 피크의 형태로 나타난다. 레이리 산란(Rayleigh scattering)을 기준으로 왼쪽의 상대적으로 피크가 큰 스톡스 산란(Stokes scattering)과 오른쪽의 안티스톡스 산란(anti-Stokes scattering)으로 나뉜다. 라만 산란은 여기광원의 광자와 물질의 충돌에 의해 시 상태에서 중 상태로 변하는 에너지준위 차에 의해 나타나는 것이므로 특수한 경우를 제외하고는 스톡스 산란과 안티스톡스 산란에서 얻을 수 있는 정보는 같아 상대적으로 강한 피크를 가지는 스톡스 라만을 이용하여 분석한다. 라만 분광법의 가장 큰 장점은 여기광원으로 사용하는 레이저의 종류에 상관없이 라만시프트(Raman shift)값은 같다는 것이다. 여기서 라만시프트란 산란된 빛이 레이리 산란을 기준으로 얼마만큼 이동 되었는지를 나타내 주는 것이다. 즉 각각의 분자진동 특성에 의해 나타나는 라만 시프트 값이 레이저에 상관없이 같으므로 다른 레이저를 사용한 기존의 데이터베이스를 사용할 수 있다는 것을 의미한다. 이외에도 비파괴 검사, IR 분광법에서 검출하기 힘든 대칭형 밴드 측정에 용이한 장점 등 여러 가지 장점 들이 있다.

■ 실험장치 및 실험방법

그림 2-5에 나타난 마이크로 라만 분광기(micro-Raman spectroscopy) 시스템은 가스 하이드레이트 및 유기물질의 라만 분광 측정을 위한 목적으로 주문제작 한 것으로 여기광원으로는 532.1 nm 파장을 가지는 Nd:YAG Laser를 이용하였다. 레이저는 초기 150 mW의 출력을 가지고 있으며 레이저 경로(laser path)를 따라 시료에 도달하게 되면 약 10 mW의 세기로 감소된 후 시료의 분자들을 여기 시키게 된다. 이 때 레이저의 빛을 집적시키기 위해 사용되는 렌즈로는 Mitsutoyo사의 긴 초점거리(working distance)를 가지는 20배율 렌즈가 사용되

었다. 또한 분광기(spectrometer)에는 세 종류의 gratings (300, 1200, 1800 groove/mm)가 내장되어 있다. 300 grating의 경우는 넓은 라만 스펙트라 범위 (spectra range)를 한 번에 측정할 수 있으나 분해능이 낮은 반면, 1800 grating은 좁은 스펙트라 범위를 높은 분해능을 가지고 측정할 수 있다. 또한 -196-600 °C까지 온도 조절이 가능한 온도 조절 스테이지인 THMS600 모델을 이용하여 저온에서 측정이 필요한 가스 하이드레이트 측정 또는 유기물의 상변화를 관찰하기 위한 변온실험도 가능하다. 검출기는 Multi-channel air-cooled CCD detector(-75 °C)를 사용하므로 시료의 측정 시간 단축에 용이하다.

본 연구에서는 혼합가스 하이드레이트 시료 측정을 위해 Nd:YAG 레이저를 사용하였으며 1800 groove/mm의 grating을 사용하여 높은 분해능(0.1 cm^{-1})을 가지는 라만 피크들을 획득하였다. 또한 THMS600 온도 조절 스테이지를 이용하여 액체질소(LN₂) 온도에서 측정을 하였으며 노출시간(exposure time)은 1s로 측정하였다. 누적 횟수(Accumulation time)는 5회로 설정하였고 이에 따라 S/N ratio가 증가되어 보다 정확한 데이터를 획득하였다.

2.2.4 핵 자기공명 분광법

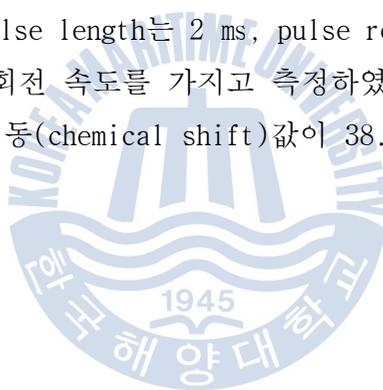
■ 실험이론

핵 자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance; NMR)은 Raman, IR, UV 분광학과 같은 또 다른 하나의 흡광 분석의 일종이다. NMR은 자기장 조건 속에 있는 시료에 라디오파(radio frequency: ~106 Hz)를 조사하여 시료가 이 라디오파를 흡수하는 현상을 이용한다. 여기서 자기장의 세기가 크면 클수록 피크의 분리도는 더 좋아지게 된다.

본 연구에서 사용된 시료는 가스 하이드레이트로서 고체 상태이다. 일반적으로는 액체 NMR 방법이 많이 사용되고 있는데 이는 결정을 이루는 고체보다 무질서도가 높은 액체에 의해 보다 정확한 해석을 할 수 있기 때문이다. 고체 NMR이 가지는 이러한 무질서도에 대한 한계는 magic angle spinning(MAS)을 사용하여 어느 정도 극복이 가능하게 되었다. MAS의 각도인 54.74° 로 자기장 방향으로 회전을 하게 되면 스핀의 방향 의존성(anisotropy)이 제거되고 등방성(isotropy)에 관한 피크만을 획득할 수 있다.

■ 실험장치 및 실험방법

실험은 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 Bruker DSX400 NMR spectrometer를 이용하여 100.6 MHz의 라머주파수(Larmor frequency)를 이용하여 실시되었다. 가스 하이드레이트 동공 내에 CO₂ 및 CH₄ 분자들의 포집형태를 확인하기 위해 ¹³C cross-polarization(CP) NMR 측정과 ¹³C high-power decoupling/magic angle spinning(HPDEC/MAS) NMR 측정을 실시하였다. CO₂의 경우 탄소의 원자번호가 짝수이기 때문에 NMR측정 시 피크의 검출이 어려운 한계점이 있어 본 측정에 사용된 혼합가스 하이드레이트 시료에는 ¹³CO₂가 미량 첨가되었다. 제조된 시료는 액체질소 분위기에서 4.0 mm 직경의 zirconia rotor에 담겨진 후 측정 동안 시료의 해리를 방지하기 위해 240 K의 온도에서 측정이 이루어졌다. 세부적인 실험 조건으로 ¹³C CP NMR은 pulse length for proton이 4.2 μs, pulse repetition delay는 3 s, contact time은 2 ms로 측정되었다. 그리고 ¹³C HPDEC/MAS NMR 측정은 pulse length는 2 ms, pulse repetition delay는 10 s로 설정하였으며 2.4 kHz의 회전 속도를 가지고 측정하였다. 기준 물질로는 300 K에서 공명에 의한 화학이동(chemical shift)값이 38.3 ppm인 adamantane이 사용되었다.



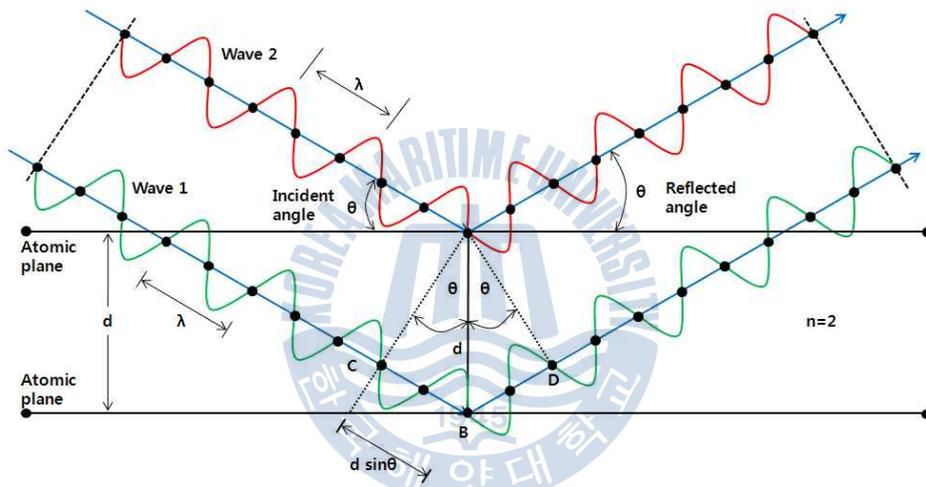


그림 2-3. X선 회절의 원리

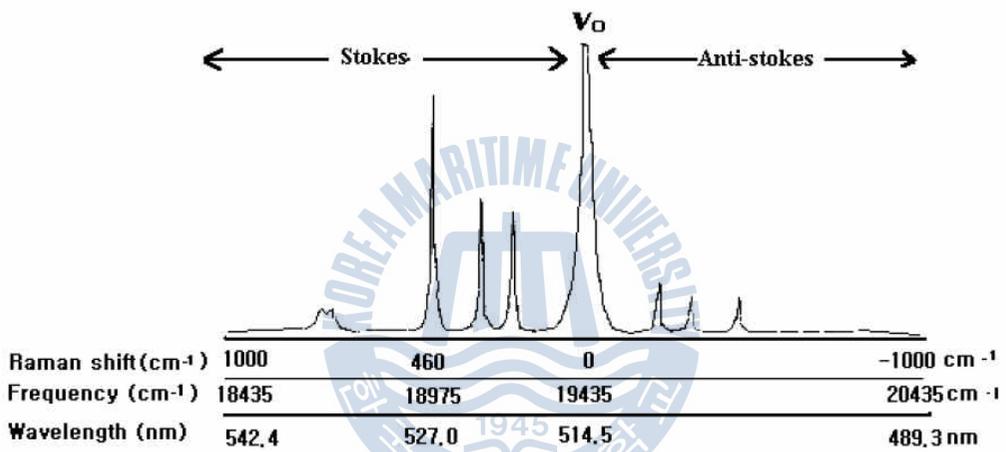


그림 2-4. 사염화탄소의 진동라만 스펙트럼

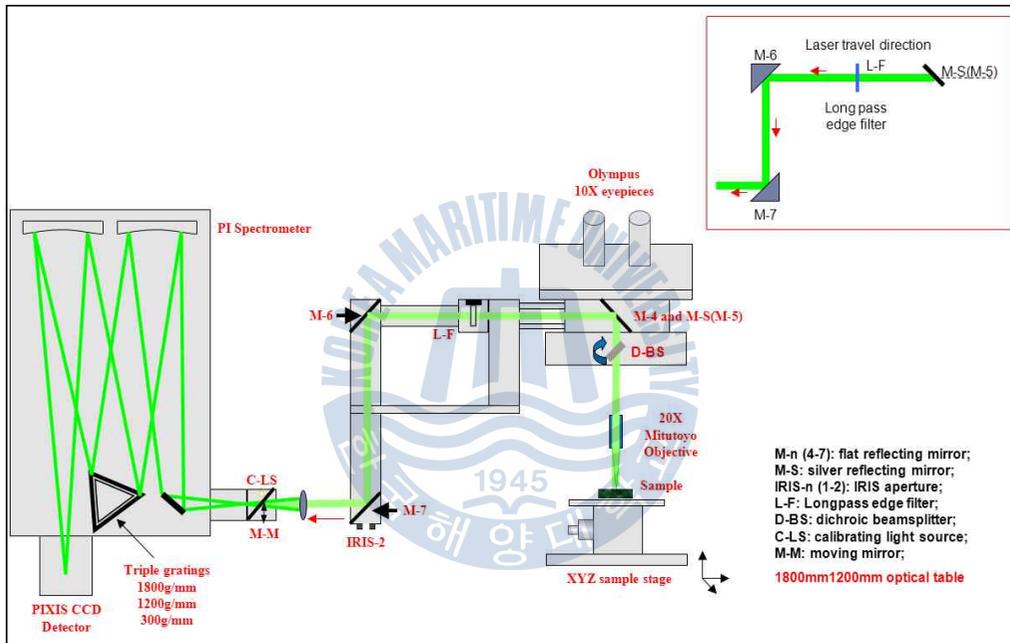


그림 2-5. 마이크로 라만 분광기의 모식도

2.3 가스 저장성능 측정

2.3.1 가스 크로마토그래피

■ 실험이론

가스 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC)분석은 화학물질 분석법의 하나로 측정하고자 하는 물질을 기화시켜 수소나 헬륨 등의 운반기체에 의한 시료의 이동속도 차이를 분석하는 방법이다. 이 방법은 기체 또는 기화하기 쉬운 액체나 고체 등 유기화합물 분석에 유용하다. 그림2-6은 본 연구에 사용된 CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스의 GC 데이터를 그래프로 나타낸 것으로 첫 번째 피크는 N₂, 두 번째 피크는 CH₄, 세 번째 피크는 CO₂를 각각 나타낸다. 주입구, 검출기, 오븐온도 등의 주변 조건을 동일하게 설정하여 측정하면 각 물질이 검출되는 머무름 시간(retention time)이 동일하게 나타나므로 머무름 시간을 이미 알고 있는 스탠다드 물질과의 비교를 통해 각 피크가 어떤 성분 및 조성비로 구성되어 있는지를 확인할 수 있다. GC의 장점으로 빠른 측정 시간과 높은 분리능을 이용한 다 성분 분석 가능, 높은 정량 재현성 및 적은 시료 주입량 등이 있다.

■ 실험장치 및 실험방법

혼합가스 분석에는 영린 기기의 ACME6100 시리즈를 이용하였다. 그림 2-7은 보유하고 있는 GC의 모식도를 나타낸 것이다. GC는 크게 운반기체, 주입구, 분리관(컬럼), 검출기, 기록기 등으로 구분된다. 실제 측정 시 원하지 않는 미량의 N₂가 포함되어 있기 때문에 그에 의한 영향을 줄이기 위해 주입구에 발코밸브(valco valve)를 설치하였다.

실험조건은 각 기체들의 피크들을 완벽히 분리하기 위한 조건을 찾기 위해 여러 조건에서 사전 실험이 진행되었으며 본 실험에서는 주입구 및 검출기 온도를 150 °C, 오븐 온도는 100 °C로 설정하여 10 min 동안 측정이 이루어졌다. 운반기체는 He을 사용하였고, 컬럼은 충전컬럼인 PORAPAK Q, 시료 검출기로는 thermal conductivity detector(TCD)를 사용하였다.

실험은 먼저 운반기체(He)가 일정하게 GC 내부로 이동하고 있는 상태에서 발코밸브를 통해 필요한 시료 양이 시료 주입구로 주입된다. 주입된 시료는 컬럼을 통해 분리되고 시료 검출기에서 분리되어 나오는 기체들을 측정하게 된다.

정량적인 분석을 위한 스탠다드 가스로는 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스를 이용하였고, 측정하고자 하는 시료에 의해 획득된 피크들의 적분 값을 비교하여 최종적으로 정량적인 데이터를 획득하였다.

2.3.2 가스 저장성능 측정

혼합가스 하이드레이트의 가스저장 성능을 확인하기 위해 direct release method를 적용하였다. Direct release method를 이용하여 혼합가스 하이드레이트의 가스 저장량 및 포집 비율 분석을 위해서는 가장 중요한 것이 가스 하이드레이트 시료의 균일성이다. 가스의 양이 균일하게 들어있는 시료를 제조하기 위해 본 연구에서는 볼밀(ball mill)장치를 이용하여 저온·고압 환경에서 가스 하이드레이트 시료를 제조하였다.

실험은 먼저 액체 질소 분위기에서 얼린 증류수를 막자사발을 이용하여 250 μm 이하의 파우더로 분쇄한 후 볼밀 반응기에 넣고 온도를 안정시킨다. 가스 주입 시 얼음 파우더가 녹지 않도록 하기 위해 -10 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스를 주입하고 안정시킨 후 -3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가스 하이드레이트를 형성시킨다. 그 후 온도를 2 $^{\circ}\text{C}$ 로 올려 미 반응된 얼음을 녹인 후 다시 -3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하이드레이트를 형성 시킨다. 각 단계마다의 시간은 12시간이며 압력을 체크하여 감소한 압력만큼 혼합가스를 일정하게 재 주입하였다. 더 이상 압력 감소가 없을 때 하이드레이트가 완전히 형성되었다고 판단하고 다음 실험을 진행하였다. 그림 2-8의 왼쪽은 볼밀 반응기 내부에서 제조된 하이드레이트 시료이며 오른쪽은 혼합가스 하이드레이트 펠릿(pellet)이 플라스틱 바이알에 담겨져 있는 사진이다.

그림 2-9에서는 가스 저장량 및 혼합가스 하이드레이트 내의 가스 분석 실험의 간단한 순서를 나타내고 있다.

- a 단계** : 혼합가스 하이드레이트의 생성을 완료한 후 액체질소 분위기에서 잔류하고 있는 기상의 가스를 채취하여 GC분석을 실시한다. 이후 반응기를 개방하고 제조된 하이드레이트 파우더를 재차 분쇄한 후 가스

하이드레이트를 펠릿으로 만든다. 펠릿으로 제조한 이유는 가스 하이드레이트의 해리 속도가 늦어지기 때문에 반응기의 뚜껑을 닫는 과정 또는 닫은 후 진공펌프를 이용하여 잔류 가스를 제거하는 과정에서 가스 하이드레이트 내의 가스가 빠져나가지 않게 하기 위함이다.

- b 단계 : 펠릿의 질량을 측정된 후 반응기 속으로 재빨리 이동시키고 밀폐한 후 진공펌프를 이용하여 잔류가스를 제거한다. 그 후 항온수조를 이용하여 25 ℃에서 12시간 동안 가스 하이드레이트를 해리시킨다.
- c 단계 : 가스 하이드레이트가 완전히 해리된 후 가스의 조성을 GC를 이용하여 분석하고, 반응기 개방 후 잔류되어 있는 물의 질량을 측정한다.



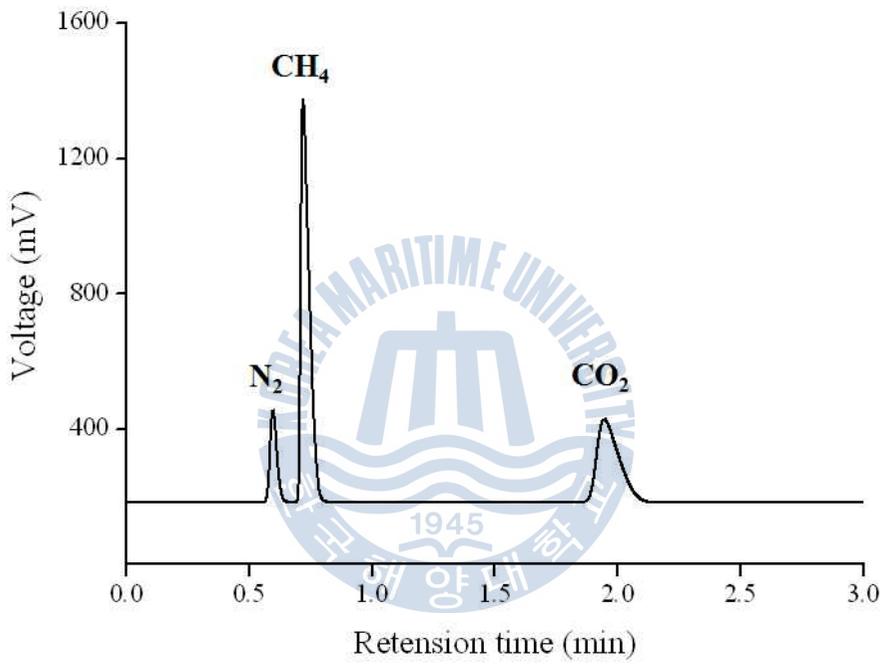


그림 2-6. CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스의 가스 크로마토그래피 데이터

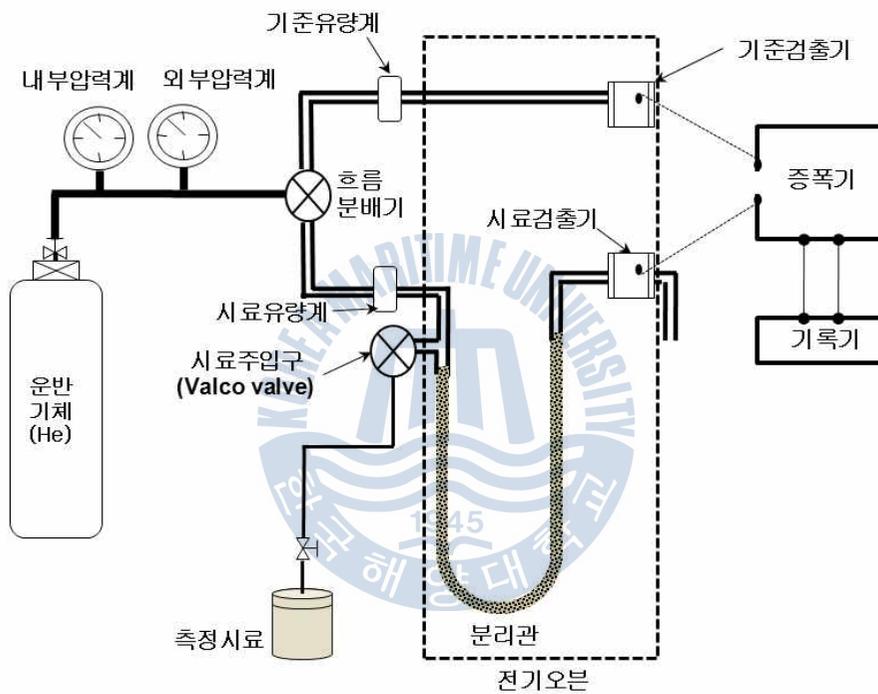


그림 2-7. 가스크로마토그래피의 모식도



그림 2-8. 불밀 반응기 내의 혼합가스 하이드레이트 파우더 및 펠릿 사진

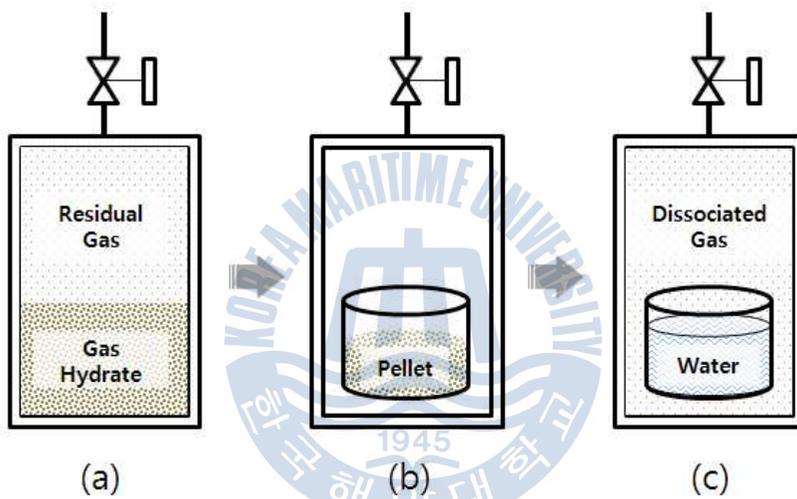


그림 2-9. 가스 저장량 분석 실험 순서

제 3 장 실험결과

3.1 상평형 결과

3.1.1 CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 안정영역

LFG에서 발생하는 혼합가스의 일반적인 조성은 40-50 mol%의 CO₂, 50-60 mol%의 CH₄, 5 mol%의 N₂ 그리고 나머지 미량의 가스들로 이루어져 있다. 하지만 LFG 포집 정에는 LFG의 조성 중 N₂의 mol%가 다소 높고 불규칙적으로 측정이 되는데, 이는 공기 중의 유입이나 LFG 부지의 환경적인 요인 그리고 LFG의 이송 또는 처리 과정에서 발생하는 것으로 사료된다.

이에 따라 일반적인 LFG 조성을 이용한 상평형 측정실험 이외에도 N₂에 의한 LFG 하이드레이트의 열역학적 안정영역에 대한 영향을 알아보하고자 CO₂/CH₄ (40/55) 혼합가스의 몰 비를 고정한 상태에서 N₂의 비를 증가시켜 상평형 측정을 실시하였다. 그림 3-1은 온도 273-282 K, 압력 6 MPa 이하의 범위에서 CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스 하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형 측정을 실시한 온도-압력 그래프이다. CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 경우, CO₂/CH₄ (40/60) 2성분계 혼합가스 하이드레이트와 비교하여 상평형 라인의 약간의 변화는 있으나 큰 차이는 없는 것이 확인되었다. 또한, CO₂/CH₄(40/55) 혼합가스의 몰 비가 고정된 상태에서 N₂의 비가 증가할수록 상평형 라인은 점차적으로 높은 압력(또는 낮은 온도) 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스 하이드레이트 중 N₂가 5-20 mol%일 때의 혼합가스 하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형라인은 순수한 CO₂와 CH₄ 하이드레이트의 상평형 라인 사이에 존재하는 것을 알 수 있다. 하지만 N₂가 30 mol%일 때는 순수한 CH₄ 하이드레이트의 상평형 라인과 교차하는 지점이 생기는 것을 확인하였다. 즉, 온도 277 K과 압력 약 3.8 MPa 이상에서는 순수한 CH₄ 하이드레이트보다 상대적으로 안정하지 못한 상태가 된다는 것을 의미한다. 이러한 결과들을 바탕으로 혼합가스 하이드레이트의 경우 CO₂, CH₄ 그리고 N₂가 가스 하이드레이트 동공 내에서 더 많이 포집되기 위하여 서로 경쟁한다는 것을 말해주며 이들에 따라 결정 구조 및 하이드레이트 동공 내 객체 분자들의 cage occupancy에도 영향을

미치게 됨을 알 수 있다. 모든 실험결과는 그림 3-1에 보여 지는 바와 같이 CSMHYD 프로그램 예측 값(실선)과 비교하여 상당히 근접한 결과를 얻었다.

3.1.2 미량가스 첨가에 따른 LFG 하이드레이트의 안정영역

■ 미량가스를 첨가한 혼합가스 하이드레이트

앞서 언급한 바와 같이 LFG는 주로 CH_4 , CO_2 , N_2 그리고 미량의 가스들로 구성되어 있다. 이번 연구에서는 LFG에 포함되어 있는 미량 가스 중 유해가스인 황화수소(H_2S)와 강력한 악취를 풍기는 것으로 알려진 메테인싸이올(CH_3SH)에 의한 상평형 라인 변화에 대해 확인하고자 실험을 진행하였다. 실험은 CO_2/CH_4 (50/50) 혼합가스에 미량 가스들을 각각 500 ppm 씩 첨가하여 진행되었다. 그림 3-2는 미량 가스들을 첨가한 혼합가스 하이드레이트의 상평형 측정 결과로서 온도범위 274-280 K, 압력 약 4 MPa의 범위 내에서 측정된 3상(H-Lw-V) 평형 라인을 나타내고 있다. 그림에서 확인 할 수 있듯이 미량 가스들의 첨가에 의한 확연한 상평형 라인의 변화는 관찰되지 않았다. 또한 CSMHYD 프로그램의 예측 결과 500 ppm의 H_2S 첨가에 따라 매우 작은 압력감소($\Delta P \approx 0.01$ MPa)가 예측되었지만 본 실험결과 거의 변화가 없거나 오히려 276.4 K 지점과 같이 약간의 압력 증가를 보인 구간도 확인되었다. 결과적으로 LFG에 미량으로 포함되어 있는 H_2S 와 CH_3SH 는 LFG 하이드레이트의 열역학적 안정영역에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

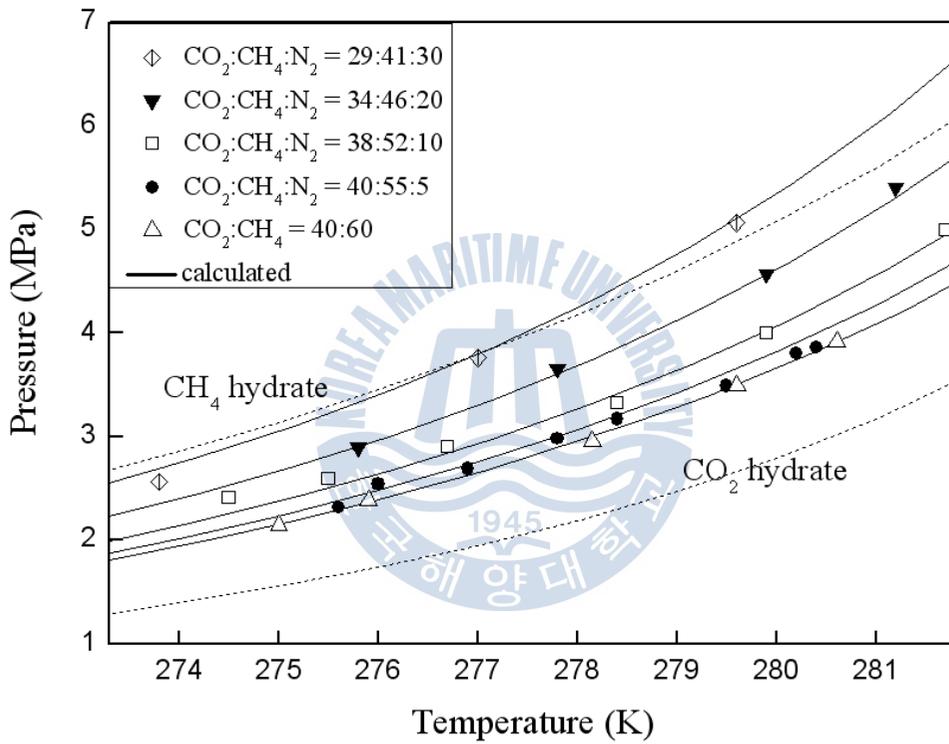


그림 3-1. CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스 하이드레이트의 상평형 데이터

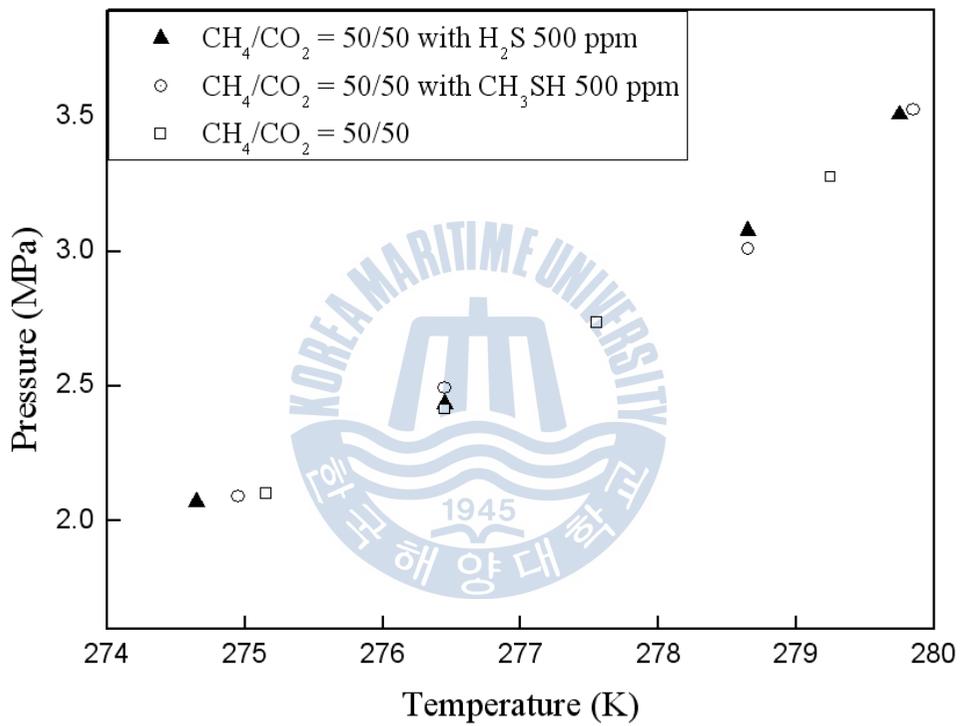


그림 3-2. 미량 가스를 첨가한 혼합가스 하이드레이트의 상평형

3.2 분광학적 분석 결과

3.2.1 X선 회절분석 결과

LFG 하이드레이트의 구조적인 정보를 알아보기 위해 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 XRD 분석을 실시하였다. 그림 3-3에 나타나 있는 XRD 패턴을 분석한 결과 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트는 space group 이 *Pm3n*인 cubic 구조를 가지며, 격자 상수(unit cell parameter) α 는 11.856 Å로 s I 을 형성하는 것으로 확인되었다. 그림에서 별표로 표시되어 있는 hexagonal 구조인 ice(Ih)를 나타내는 몇몇의 피크들을 제외하고는 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트에 의해 나타나는 모든 Bragg 피크들이 s I 과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 각 회절 각을 나타내는 밀러 지수(Miller indices)들은 순수한 CO₂ 하이드레이트(Ripmeester *et al.*, 1987)와 2성분계 CO₂-N₂ 하이드레이트(Seo *et al.*, 2004; Yoon *et al.*, 2006)의 값들과 매우 유사한 것을 확인하였다.

3.2.2 라만 분광 측정 결과

그림 3-4는 LFG 하이드레이트의 구조적인 정보 및 동공 내 존재하는 가스들에 대한 정보를 획득하기 위해 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 라만 분석을 실시한 그림이다. 가로축은 레이리 산란에 대한 이동 정도를 표현한 라만 시프트 값을 나타내고, 세로축은 신호강도(intensity)의 상대적인 단위인 arbitrary unit(a.u.)으로 표현하였다. 하이드레이트 동공 내에 포접되어 있는 분자들은 라만 스펙트라 범위 약 1200–1500 cm⁻¹에서 CO₂, 2200–2300 cm⁻¹에서 N₂ 그리고 2900–3000 cm⁻¹ 범위에서 CH₄ 분자가 각각 확인되었다. 또한 3000–3500 cm⁻¹ 사이에서 넓은 영역에 걸쳐 나타나는 Ice(Ih)에 의한 피크는 전체 적으로 유선형으로 나타나는 증류수에 의한 피크에 비해 3120 cm⁻¹ 부근 피크의 강도가 강하게 나타나는 것을 확인하였으며 별표로 표시되어 있는 3050 cm⁻¹ 부근에서 s I 구조 내의 CH₄ 분자에 의한 secondary 피크도 확인할 수 있다.

그림 3-5는 라만 스펙트라 영역 1200–1500 cm⁻¹에서 측정된 C-O vibration에 의한 피크들을 나타내고 있다. CO₂의 피크들이 나누어지는 것은 Fermi

resonance effect에 의한 것으로 CO₂ 분자들의 진동에 의한 C-O symmetric stretching mode(ν_1)와 O-C-O bending mode($2\nu_2$)의 피크로 나뉘어서 나타나게 된다. 측정 결과 기상의 CO₂ 분자에 의한 피크는 1287 cm⁻¹과 1389 cm⁻¹에서 나타나는 반면, 고상의 CO₂ 피크는 그 보다 낮은 라만 시프트 영역인 1278 cm⁻¹과 1285 cm⁻¹에서 각각 나타나는 것을 확인하였다. 본 연구에서 측정하고자 하는 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트 동공 내에 포접된 CO₂분자에 의한 피크는 1278 cm⁻¹과 1381 cm⁻¹에서 각각 나타났고, 이는 기상의 CO₂분자에 의한 진동보다 전체적으로 낮은 라만 시프트 영역으로 이동된 것을 확인하였다. 라만 시프트의 피크 위치를 통해 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트는 s I 동공 내에 포접되어 있다는 것을 확인하였으며 이는 문헌의 값들과도 일치한다(Sum *et al.*, 1997; Uchida *et al.*, 2005). 또한 고상의 CO₂ 피크와 비교하였을 때는 C-O symmetric stretching mode(ν_1)의 피크 위치는 같으나 O-C-O bending mode($2\nu_2$)의 위치가 상대적으로 4 cm⁻¹ 정도 낮은 라만 시프트 영역으로 이동된 것을 확인하였다. 즉, 원자들 사이의 길이가 변하는 신축 진동(stretching vibration)에는 큰 영향을 미치지 않지만 CO₂ 분자가 하이드레이트 동공 속에 포접됨으로서 분자의 굽힘 진동(bending vibration)이 더 제한된다는 것을 나타내고 있다.

그림 3-6은 C-H에 의한 분자 진동 영역을 나타낸다. 먼저 비교를 위해 기상에서의 CH₄ 분자들에 의한 라만 시프트를 확인해 본 결과 2918 cm⁻¹에서 날카로운 하나의 피크가 나타나는 것을 확인하였다. CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 동공 내에 포접된 CH₄ 분자에 의한 진동으로 인해 2905 cm⁻¹에서 큰 하나의 피크와 2915 cm⁻¹의 작은 피크가 확인되었다. 이들 피크는 각각 s I의 큰 동공(5¹²6²)과 작은 동공(5¹²) 내 CH₄ 분자들의 C-H vibration에 의해서 나타난다(Sum *et al.*, 1997; Uchida *et al.*, 2005).

그림 3-7은 N₂의 N-N vibration에 의해 검출되는 피크들을 나타내고 있다. N-N vibration의 경우 s I 과 s II에서 나타나는 라만시프트의 위치 차이가 거의 없으며(Sasaki *et al.*, 2003) CO₂와 같이 큰 동공(5¹²6²)과 작은 동공(5¹²) 속에 포접되어 있는지 여부가 확인되지 않는다. 온도 조절 스테이지에서 저온 라만 측정 시 스테이지 내부의 공기가 액체질소에 의해 매우 차가워지므로 온도

차에 의해 공기 중의 수증기가 스테이지 유리면에 달라붙게 된다. 이를 방지하기 위해 저온의 N_2 기체를 지속적으로 유리면 위에 공급하게 되는데 2330 cm^{-1} 에서 나타나는 라만 피크는 레이저 경로에서 이러한 유리면 위의 N_2 기체에 반사된 것이다. 따라서 이전에 언급한 XRD 결과 및 CO_2 , CH_4 에 의한 라만 분석 결과 s I 을 이루고 있다는 것이 확인되었기 때문에, 2324 cm^{-1} 에서 나타나는 N-N vibration 피크는 s I 속에 포접되어 있는 N_2 분자에 의한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 다른 연구에서 언급한 N_2 의 double occupancy 현상은 나타나지 않았다(Chazallon *et al.*, 2002).

3.2.3 핵자기 공명 분광 측정 결과

그림 3-8은 240 K에서 측정된 ^{13}C CP NMR과 ^{13}C HPDEC/MAS NMR 결과를 보여주고 있다. 가로축은 화학적 이동을 나타내고 있으며 단위는 ppm이고, 세로축은 신호세기(intensity)를 상대적인 단위인 arbitrary unit(a.u.)으로 나타내었다. 그림에서 확인 할 수 있듯 CP NMR의 결과에서 피크가 넓게 퍼진 것을 확인할 수 있는데 이렇듯 CP NMR은 분자들의 powder pattern을 확인하는데 장점이 있고, HPDEC/MAS NMR은 시료의 정량분석에 유용한 장점이 있다.

본 실험에서는 하이드레이트 동공 내의 CH_4 분자의 cage occupancy ratio를 확인하기 위해 ^{13}C HPDEC/MAS NMR 측정을 실시하였고 그 결과를 그림 3-9에 나타내었다. s I의 작은 동공(5^{12}) 내에 포접된 CH_4 의 공명에 의한 피크가 -4.3 ppm 에서 검출되었고, 큰 동공($5^{12}6^2$) 내에 포접된 CH_4 의 공명에 의한 피크는 -6.7 ppm 에서 검출되었다. 이러한 결과 값들은 순수 CH_4 와 2성분계 CO_2 - CH_4 혼합가스 하이드레이트의 ^{13}C MAS NMR 측정에 의한 결과 값과도 일치하였으며, 본 연구의 XRD와 라만측정 결과와도 일치하였다(Lee *et al.*, 2003; Subramanian *et al.*, 2000).

다음으로 s I 내의 CO_2 분자들에 의한 powder pattern을 측정을 위해 spinning을 주지 않은 static 상태에서 ^{13}C CP NMR 측정을 실시하였다. 그림 3-8은 s I의 비대칭(asymmetric) 구조를 가지고 있는 큰 동공($5^{12}6^2$) 내의 CO_2 분자들에 의한 powder pattern을 보여주고 있다(Ripmeester *et al.*, 1998). 그러나 s I 내의 대칭적(symmetric) 구조를 가지고 있는 작은 동공(5^{12}) 속 CO_2

분자에 의한 isotropic 피크(~123 ppm 부근)는 확인되지 않았다. 이러한 점으로 미루어 CO₂-CH₄-N₂ 혼합가스 하이드레이트에서 CO₂ 분자는 sI의 큰 동공(5¹²6²)에 먼저 포접이 되는 경향을 보인다는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 CO₂가 큰 동공(5¹²6²) 내에서 나타나는 powder pattern에 의해 상대적으로 낮은 intensity로 검출되는 작은 동공(5¹²) 속 CO₂ 분자에 의한 isotropic 피크가 가려져 있는 것으로 사료된다(Seo *et al.*, 2003; Seo *et al.*, 2005).

실험 결과를 바탕으로 혼합가스 하이드레이트 큰 동공(5¹²6²)에 CH₄와 CO₂가 포접되기 위해 경쟁할 때 CO₂가 더 우세하게 포접되며, N₂의 경우 작은 동공(5¹²)에 먼저 포접됨을 알 수 있다(Lee *et al.*, 2003; Seo *et al.*, 2004). 이러한 특징들은 객체 분자들의 분자크기나 주체 분자와 객체 분자들 사이의 상호관계에 의한 결과에 의해 나타난다. 따라서 CH₄ 분자가 다른 CO₂ 또는 N₂ 분자와 더 많은 동공을 차지하기 위해 경쟁할 때는 그들을 이루고 있는 혼합가스의 조성에 따라 cage occupancy가 증가하거나 감소할 것이다. 라만과 NMR 분석에서 획득된 피크의 면적 비는 sI 내의 CH₄ 분자 cage occupancy ratio를 확인할 수 있는 방법으로 알려져 있다(Uchida *et al.*, 2005). 순수 CH₄ 하이드레이트의 경우 sI을 형성하며 이때의 큰 동공(5¹²6²)과 작은 동공(5¹²)의 cage occupancy ratio(θ_L/θ_S)는 1.26보다 큰 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2003; Sum *et al.*, 1997). 본 실험에서는 라만과 NMR 피크의 면적 분석을 통해 CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트 내의 큰 동공(5¹²6²)과 작은 동공(5¹²) 속 CH₄ 분자들의 cage occupancy ratio(θ_L/θ_S)는 약 0.78 ± 0.05임을 확인하였다. 이 값은 순수 CH₄ 하이드레이트의 cage occupancy ratio보다 작은 값으로서, 작은 동공(5¹²) 내에 CH₄ 분자가 포접되는 비율이 순수 CH₄ 하이드레이트에 비해 더 크다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 CO₂ 분자들의 큰 동공(5¹²6²)에 대한 강한 친화도(affinity)에 의한 것으로 사료된다.

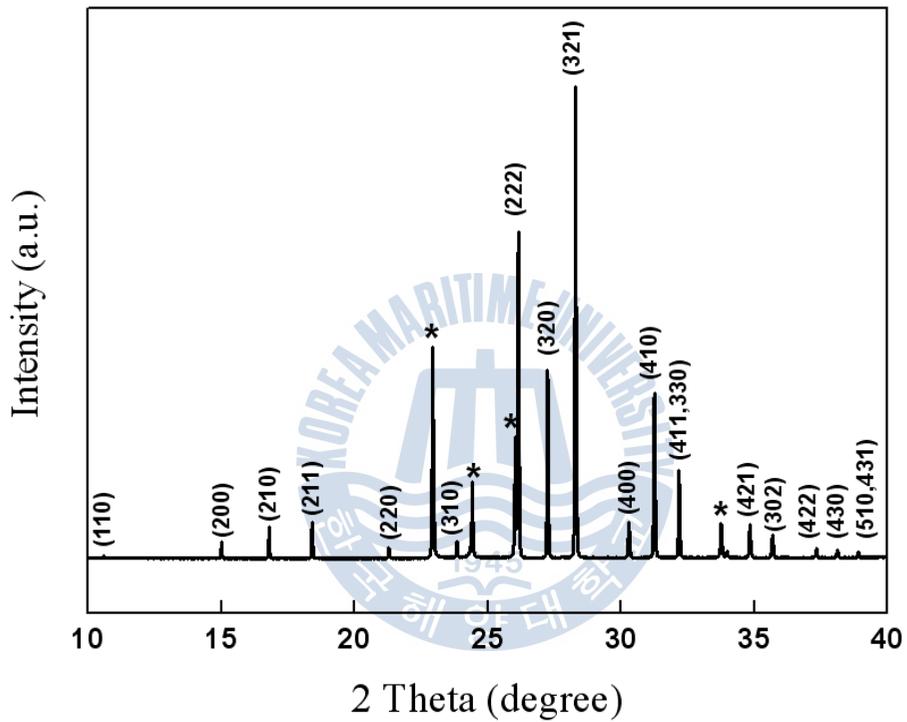


그림 3-3. CO₂/CH₄/N₂(40/55/5) 혼합가스 하이드레이트의 X선 회절분석 결과

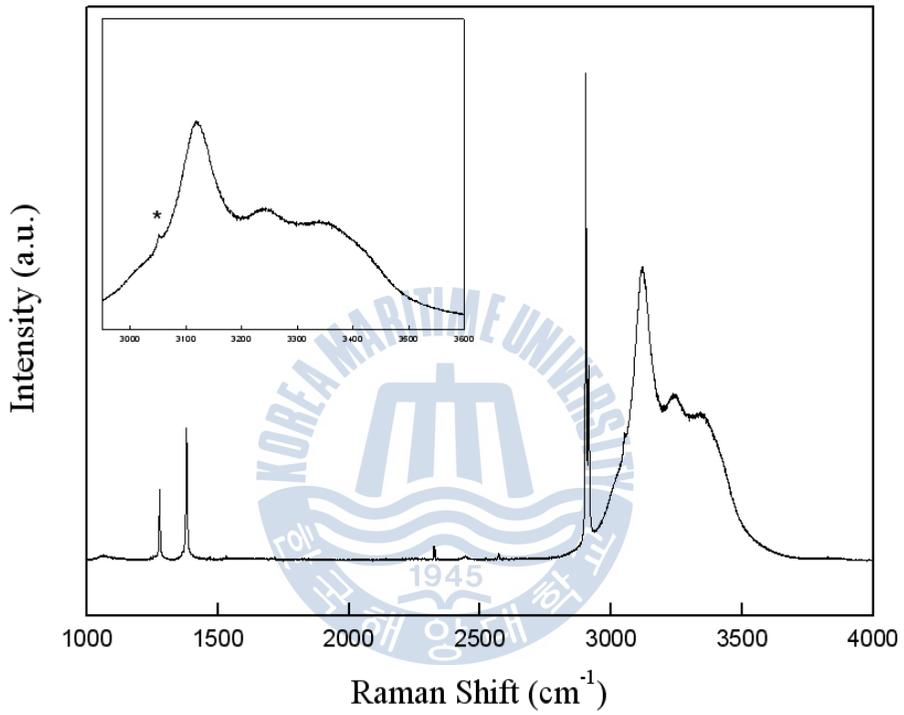


그림 3-4. $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ 혼합가스 하이드레이트의 라만 스펙트라 ($1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$)

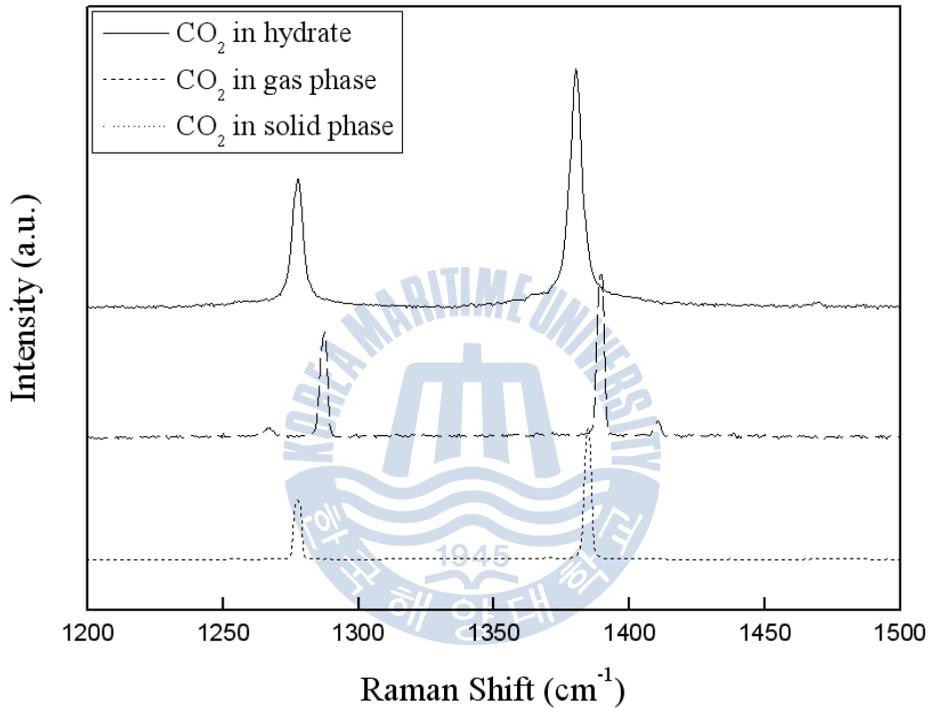


그림 3-5. CO₂ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(1200-1500 cm⁻¹)

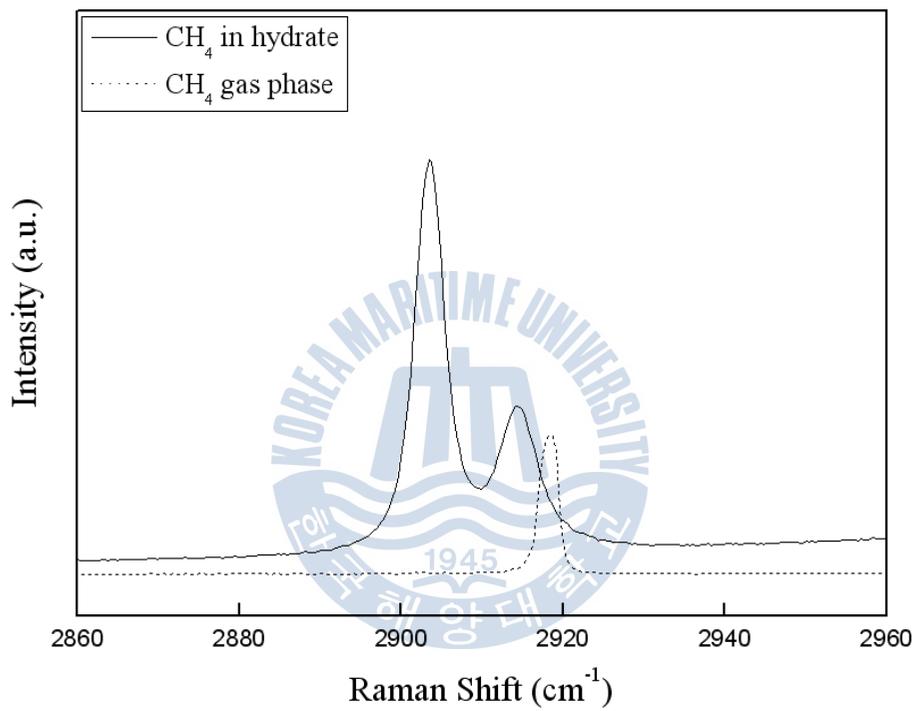


그림 3-6. CH₄ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(2860-2960 cm⁻¹)

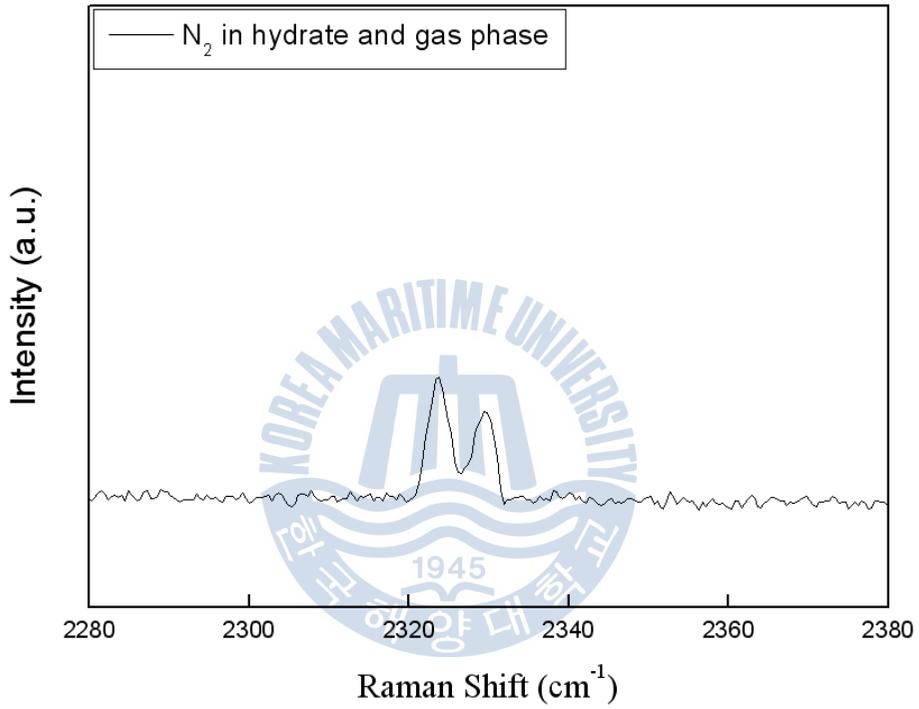


그림 3-7. N₂ 분자 진동에 의한 라만 시프트 영역(2280-2380 cm⁻¹)

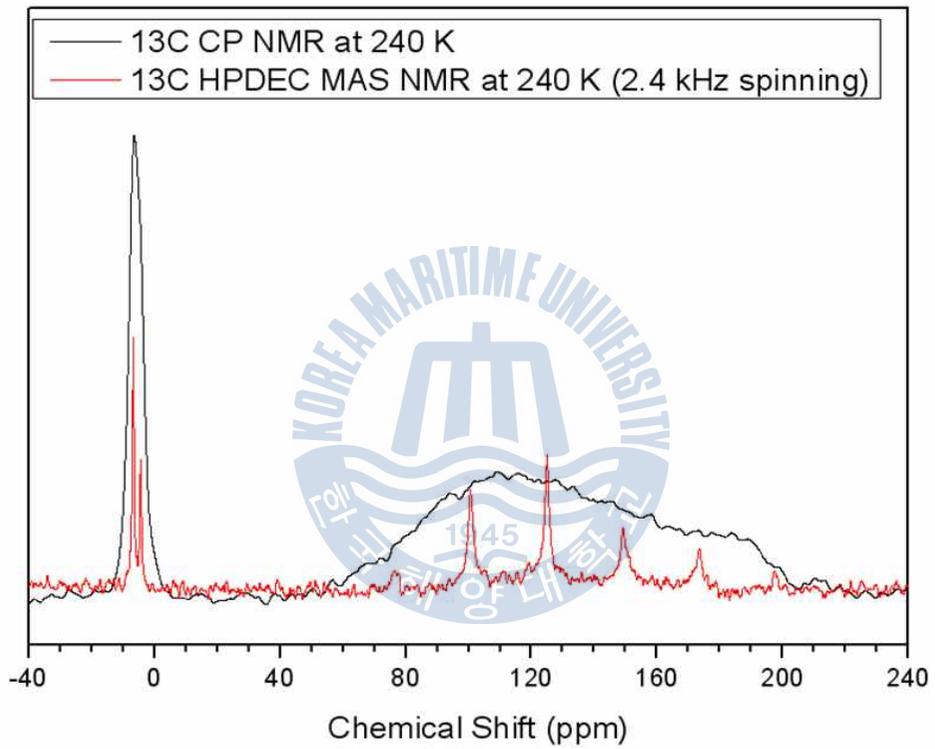


그림 3-8. ^{13}C Solid-State NMR 측정 결과

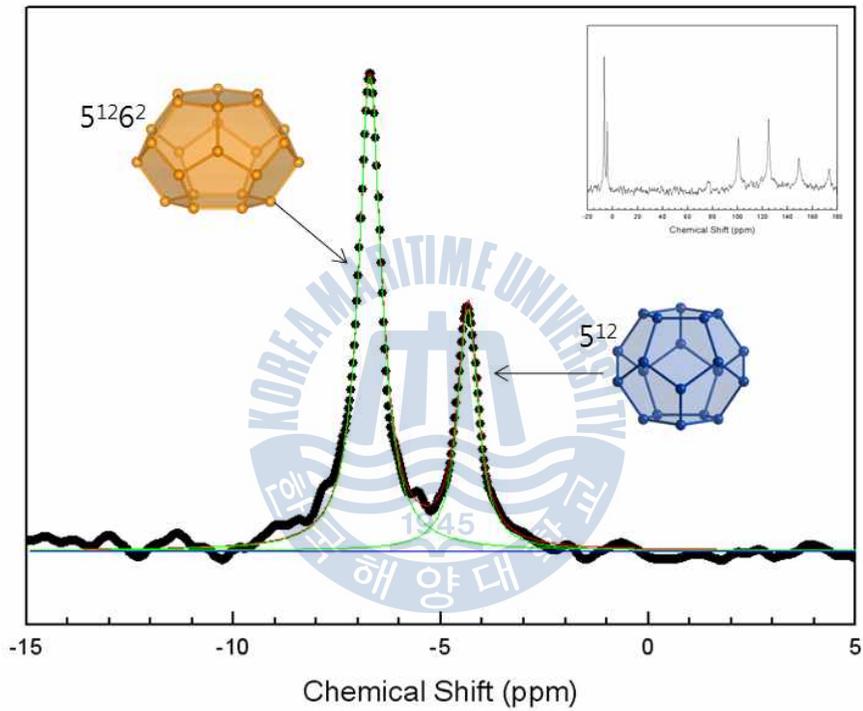


그림 3-9. 5^{12} 와 5^{126^2} 동공 각각 포접된 CH_4 의 공명에 의한 피크

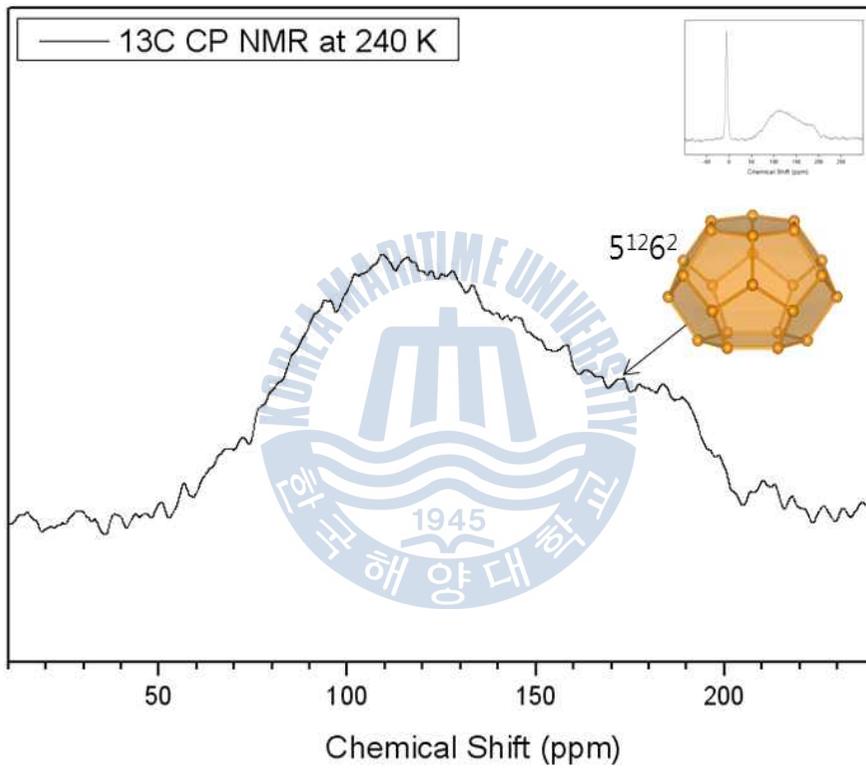


그림 3-10. CO₂ 분자에 의한 Powder Pattern

3.3 가스 저장 성능 측정 결과

LFG 하이드레이트의 가스저장량을 확인하기 위한 실험으로서 본 연구에서는 LFG의 주요 성분 및 일반적인 조성인 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스를 이용하여 LFG 하이드레이트 시료를 제조하였다. 가스 저장 성능 측정은 하이드레이트의 해리 후 그 때의 압력을 측정하는 방법으로 direct release method를 실시하였다. 표2는 혼합가스 하이드레이트를 해리 시킨 후 하이드레이트 동공 내에 존재하고 있던 가스들의 조성을 측정한 결과이다. 먼저 하이드레이트 상의 N_2 가스는 기상의 N_2 가스보다 그 조성비가 낮게 나타났다. 반대로 CO_2 는 하이드레이트 상이 기상 조성보다 더 높게 나타났으며 이는 분광학적 결과에서도 나타나듯 CO_2 분자의 s I 의 큰 동공($5^{12}6^2$)에 대한 강한 친화도(affinity)로 인해 더 많이 포집된 것으로 사료된다. Direct release method의 실험결과 혼합가스 하이드레이트의 가스 저장량은 1g의 가스 하이드레이트가 해리되면 standard ambient temperature and pressure(SATP) 조건에서 약 $126 \pm 10 \text{ cm}^3$ 부피의 가스가 나오는 것이 확인되었으며 이는 순수 CH_4 하이드레이트의 이론적인 가스 저장량 보다는 낮은 결과를 보여주고 있다.

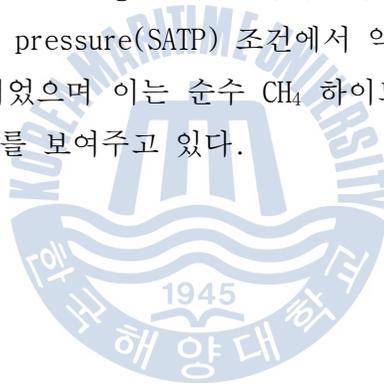


표 2. 매립지가스 하이드레이트의 가스 저장량

Run No.	Condition		Composition of initial gas (%)			Composition of hydrate (%)			Gas amount (cm ³ /g) ^a
	T (K)	P (MPa)	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	
1	268	9	40	55	5	47.5	50.9	1.6	121
2	270	7.7	40	55	5	58	40.1	1.9	136
3	270	5.5	36.2	48	15.8	54.1	38	7.7	128
4	270	6.3	26.7	39	34.3	50	39.7	10.3	118

^a Total gas volume (at SATP) released from 1 g of hydrate.

제 4 장 결론

본 연구는 LFG의 주요 성분인 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 안정영역에 대한 해석과 분광학적 분석, 가스 저장성능의 확인을 목표로 하였다. 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

$\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스로 상평형 측정을 한 결과 혼합가스 하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형 라인은 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(40/60)$ 2성분계 혼합가스 하이드레이트와 비교하여 큰 차이가 없음을 확인하였다. $\text{CO}_2/\text{CH}_4(40/55)$ 혼합가스의 몰 비를 고정한 상태에서 N_2 의 몰 비를 증가시킨 상평형 측정 결과는 N_2 의 몰 비가 증가할수록 상평형 라인이 점차적으로 높은 압력(또는 낮은 온도) 영역으로 이동하는 것을 확인하였다. 이는 질소의 비가 증가할수록 하이드레이트의 안정영역이 더 작아지는 것을 의미한다. 또한 $\text{CO}_2/\text{CH}_4(50/50)$ 혼합가스에 미량의 황화수소(H_2S), 메테인싸이올(CH_3SH)을 각각 500 ppm 씩 첨가하여 상평형 실험을 실시하였으며 그 결과, 미량가스의 첨가에 따른 하이드레이트의 안정영역 변화는 거의 나타나지 않음을 확인하였다.

구조 확인을 위한 synchrotron powder XRD 측정 결과 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스 하이드레이트는 cubic 구조이며, 격자 상수(unit cell parameter) a 는 11.856 Å로서 sI 을 형성하는 것으로 확인되었다.

혼합 가스 하이드레이트 동공 내 가스들의 분자 확인을 위한 라만 분석 결과 모든 분자들이 sI 동공 내에 포접되어 있는 것을 확인하였으며, CO_2 의 분자 진동에 의한 피크는 1278 cm^{-1} 과 1381 cm^{-1} 에서 나뉘어 검출되었다. 큰 동공($5^{12}6^2$) 및 작은 동공(5^{12}) 내의 CH_4 분자에 의한 진동으로 나타나는 피크는 각각 2905 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} 에서 확인되었으며 N_2 피크 또한 2324 cm^{-1} 에서 검출되었다.

혼합가스 하이드레이트의 구조 및 분자들의 거동을 확인하기 위한 NMR 측정 결과 CH_4 의 경우 공명에 의한 피크가 -4.3 ppm 과 -6.7 ppm 에서 검출되었고 이는 각각 sI의 작은 동공(5^{12})과 큰 동공($5^{12}6^2$) 내 CH_4 분자들의 공명에 의한 것임이 확인되었다. 또한 ^{13}C CP NMR 측정 결과로부터 CO_2 분자가 큰 동공

($5^{12}6^2$)의 비대칭적 구조 내에 포접되어 있음을 지시하는 넓은 powder pattern 을 확인하였으나 작은 동공(5^{12}) 내에 포접되어 있는 것을 나타내 주는 isotropic 피크는 확인하지 못하였다. 하지만 이는 큰 동공($5^{12}6^2$)에 CO_2 분자가 우선적으로 포접이 되고 상대적으로 낮은 비율의 CO_2 분자들이 작은 동공(5^{12})에 포접되어 결과적으로 큰 동공($5^{12}6^2$)에 들어있는 CO_2 분자들의 powder pattern에 의한 피크에 가려진 것으로 사료된다.

CH_4 분자들의 cage occupancy ratio를 알아보기 위해 라만 및 NMR에서 검출된 피크의 면적을 분석한 결과 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스 하이드레이트의 큰 동공($5^{12}6^2$)과 작은 동공(5^{12}) 내 CH_4 분자들의 cage occupancy ratio(θ_L/θ_S)는 약 0.78 ± 0.05 로 확인되었으며 이로 인해 작은 동공(5^{12})에 CH_4 분자들이 상대적으로 높은 비율을 차지하며 포접되는 것을 확인하였다.

결과적으로 s I 을 형성하는 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2(40/55/5)$ 혼합가스 하이드레이트 내에서 CO_2 분자는 다른 CH_4 , N_2 분자들과 큰 동공($5^{12}6^2$)을 차지하기 위해 경쟁할 때 우세하며, 반대로 CH_4 와 N_2 는 작은 동공(5^{12})에 높은 비율로 포접되는 것을 확인하였다.

가스 저장량 분석결과 또한 위와 상응하는 결과를 보였으며, 혼합가스 하이드레이트 1g이 SATP에서 해리되면 약 $126 \pm 10 \text{ cm}^3$ 부피의 가스가 나오는 것을 확인되었다.

본 연구에서는 버려지는 중·소규모 LFG의 활용방안에 대한 새로운 관점을 제시하고 있으며, 본 연구의 결과는 LFG 하이드레이트의 생성 및 해리에 대한 열역학적 해석을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 가스 하이드레이트 분야에서 하이드레이트 동공의 주체분자와 객체분자 사이의 상호작용에 대한 자료로도 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- Berecz, E., Balla-Achs, M. 「Gas Hydrates」 Elsevier: Amsterdam (1983)
- Cha, I., Lee, S., Lee, J. D., Lee, G.-W., Seo, Y. 「Separation of SF₆ from Gas Mixtures Using Gas Hydrate Formation」 *Environ. Sci. Technol.* 44, 6117-6122 (2010)
- Chazallon, B., Kuhs, W. F. 「In Situ Structural Properties of N₂-, O₂-, and Air-Clathrates by Neutron Diffraction」 *J. Chem. Phys.* 117, 308-320 (2002)
- Gudmundsson, J. S., Khokhar, A. A., Parlaktuna, M. 「Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate」 *In Sixty-Seventh Annual Technical Conference and Exhibition of SPE*; Washington D.C., 699-707 (1986)
- Gudmundsson, J. S., Graff, O. F. 「Hydrate Non-Pipeline Technology for Transport of Natural Gas」 *In Twenty-Second World Gas Conference*; Tokyo, June 1-5 (2003)
- Handa, Y. P. 「Calorimetric Determination of the Compositions, Enthalpies of Dissociation, and Heat Capacities in the Range of 80-270 K for Clathrate Hydrates of Xenon and Krypton」 *J. Chem. Therm.* 18, 891-903 (1986)
- Jeffrey, G. A., 「Inclusion compounds」 Academic Press: London (1984)
- Kvenvolden, K. A. 「Potential Effects of Gas Hydrate on Human Welfare」 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3420-3426 (1999)
- Lee, E. K., Lee, J. D., Lee, H. J., Lee, B. R., Lee, Y. S., Kim, S. M., Park, H. O., Kim, Y. S., Park, Y.-D., Kim, Y. D. 「Pure SF₆ and SF₆-N₂ Mixture Gas

Hydrates Equilibrium and Kinetic Characteristics, *Environ. Sci. Technol.* 43, 7723–7727 (2009)

Lee, H., Seo, Y., Seo, Y.-T., Moudrakovski, I. L., Ripmeester, J. A. 'Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5048–5051 (2003)

Mak, T. C. W., McMullan, R. K. 'Polyhedral Clathrate Hydrate X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide, *J. Chem. Phys.* 42, 2732–2737 (1965)

McMullan, R. K., Jeffrey, G. A. 'Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate, *J. Chem. Phys.* 42, 2725–2732 (1965)

Park, Y., Kim, D.-Y., Lee, J.-W., Huh, D.-G., Park, K.-P., Lee, J., Lee, H. 'Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 12690–12694 (2006)

Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I. 'The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates As Revealed by ^{129}Xe and ^{13}C NMR Spectroscopy: CO_2 as a Small-Cage Guest, *Energy & Fuels* 12, 197–200 (1998)

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., Powell, B. M. 'A New Clathrate Hydrate Structure, *Nature* 325, 135–136 (1987)

Saito, T., Kajishima, T., Nagaosa, R. 'CO₂ Sequestration at Sea by Gas-Lift System of Shallow Injection and Deep Releasing, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4140–4145 (2000)

- Sasaki, S., Hori, S., Kume, T., Shimizu, H. 「Microscopic Observation and In Situ Raman Scattering Studies on High-Pressure Phase Transformations of a Synthetic Nitrogen Hydrate」 *J. Chem. Phys.* 118, 7892–7897 (2003)
- Seo, Y., Tajima, H., Yamasaki, A., Takeya, S., Ebinuma, T., Kiyono, F. 「A New Method for Separating HFC-134a from Gas Mixtures Using Clathrate Hydrate Formation」 *Environ. Sci. Technol.* 38, 4635–4639 (2004)
- Seo, Y.-T., Lee, H. 「Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates As Revealed by X-ray Diffraction and ^{13}C NMR Spectroscopy」 *J. Phys. Chem. B* 108, 530–534 (2004)
- Seo, Y.-T., Moudrakovski, I. L., Ripmeester, J. A., Lee, J.-W., Lee, H. 「Efficient Recovery of CO_2 from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels」 *Environ. Sci. Technol.* 39, 2315–2319 (2005)
- Sloan Jr, E. D. 「Clathrate Hydrates of Natural Gases」 2nd ed.; Marcel Dekker: New York (1998)
- Subramanian, S., Kini, R. A., Dec, S. F., Sloan Jr, E. D. 「Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures」 *Chem. Eng. Sci.* 55, 1981-1999 (2000)
- Sum, A. K., Burruss, R. C., Sloan Jr, E. D. 「Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy」 *J. Phys. Chem. B* 101, 7371–7377 (1997)
- Takahashi, M., Moriya, H., Katoh, Y., Iwasaki, T. 「Development of Natural Gas Hydrate(NGH) Pellet Production System by Bench Scale Unit for Transportation and Storage of NGH Pellet」 *In Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*; Vancouver, British Columbia, Canada, July 6-10 (2008)

Toby, B. H. 'EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS' *J. Appl. Cryst.* 34, 210-213 (2001)

Toby, B. H. 'CMPR - A Powder Diffraction Toolkit' *J. Appl. Cryst.* 38, 1040-1041 (2005)

Uchida, T., Ikeda, I. Y., Takeya, S., Kamata, Y., Ohmura, R., Nagao, J., Zatsepina, O. Y., Buffett, B. A. 'Kinetics and Stability of CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage' *ChemPhysChem* 6, 646-654 (2005)

Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A. 'Single Crystal Diffraction Studies of Structure I, II and H Hydrates: Structure, Cage Occupancy and Composition' *J. Supramol. Chem.* 2, 405-408 (2002)

Yamamoto, Y., Komai, T., Yoon, J.-H., Kang, S.-P., Okita, S., Kawamura, T. 'Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Mixture by Hydrate Formation' *J. Chem. Eng. Jpn.* 36, 971-978 (2003)

Yoon, J.-H., Kawamura, T., Ohtake, M., Takeya, S., Komai, T., Yamamoto, Y., Emi, H., Kohara, M., Tanaka, S., Takano, O., Uchida, K. 'Highly Selective Encaging of Carbon Dioxide Molecules in the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrate at Low Temperatures' *J. Phys. Chem. B* 110, 17595-17599 (2006)