

북극 가스 하이드레이트의 열역학적 및 물리화학적
특성분석

Measurement of thermodynamic stability conditions and
analysis of physico-chemical properties of natural gas
hydrates deposited around the North Pole



울산과학기술원

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “북극해 해저자원환경 탐사 및 해저메탄방출현상 연구” 과제의 위탁연구 “북극 가스 하이드레이트의 열역학적 및 물리화학적 특성분석” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 진 영 근

위탁연구기관명 : 울산과학기술원

위탁연구책임자 : 서 용 원

위탁참여연구원 : 이 요 한

“ : 김 은 애

“ : 이 동 영

“ : 이 준 섭

“ : 고 결

“ : 최 원 중

“ : 목 정 훈

“ : 고 우 진

요 약 문

I. 제 목

- 북극 가스 하이드레이트의 열역학적 및 물리화학적 특성분석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 북극 해역에 전체 천연가스 하이드레이트 매장량의 약 20%가 부존되어 있음이 밝혀졌고 이에 대한 탐사와 개발에 대한 연구가 필요함
- 북극 해역의 가스 하이드레이트의 탐사와 개발을 위해서는 북극 해역 조건에서 가스 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 열역학적 안정영역에 대한 정보가 필수적이며, 또한 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 속도, 구조 및 구성 성분에 대한 분석 그리고, 열물성 등에 대한 연구가 동반되어야 함.
- 퇴적층의 다공성 매질, 해수의 염 성분, clay의 성분, 그리고, 기체 조성이 가스 하이드레이트의 안정영역, 해리 엔탈피, 가스 하이드레이트 구조, 그리고, 동공 점유 특성 등 북극 하이드레이트의 열역학적 및 물리화학적 특성 분석에 대한 연구를 수행하고자 함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 북극 가스 하이드레이트의 안정영역 확보
 - 퇴적층 기공 및 염 성분이 미치는 영향
 - clay 성분이 미치는 영향
- 북극 가스 하이드레이트의 열물성 측정
 - 고압 시차 주사열량계 이용
- 북극 가스 하이드레이트의 구조 규명
 - NMR, Raman, XRD 활용
 - 성분 및 기타 환경요소의 영향
- 북극 가스 하이드레이트의 동공 점유 특성 분석
 - 미세거동 분석 결과 활용
 - 구조별 동공 점유율 분석

IV. 연구개발결과

- 북극 가스 하이드레이트의 안정영역 확보
 - 다공성 매질의 기공과 염 (NaCl)이 가스 하이드레이트 상평형에 미치는 영향을 실험적으로 측정
 - Na-montmorillonite의 존재 하에서 가스 하이드레이트의 상평형 측정 완료
- 북극 가스 하이드레이트의 열물성 측정
 - 고압 시차 주사열량계를 활용하여 실험적으로 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정
 - 단성분계와 다성분계의 해리 엔탈피 측정
- 북극 가스 하이드레이트의 구조 규명
 - NMR, Raman, XRD를 이용한 교차검증
 - 실험실 시료와 현장 시료에 대한 정확한 구조 규명 완료
- 북극 가스 하이드레이트의 동공 점유 특성 분석
 - NMR, Raman, XRD를 이용한 교차검증

- 실험실 시료와 현장 시료에 대한 객체의 정확한 동공 점유율 분석 완료

V. 연구개발결과의 활용계획

- 북극 현장 샘플에 대한 분석과 함께 현장 모사 실험실 샘플의 다양한 물성 측정을 통하여 현장과 실험실 기반의 북극 하이드레이트의 안정영역과 물리화학적 특성에 대한 정보 제공함으로써 향후 북극 해역 자원 탐사 및 개발에 중요한 기여를 할 것으로 예상됨.



S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

- Measurement of thermodynamic stability conditions and analysis of physico-chemical properties of natural gas hydrates deposited around the North Pole

II. Purpose and Necessity of R&D

- necessary to explore natural resources around Artic regions
- necessary to investigate the thermodynamic and physico-chemical properties of natural gas hydrates around Artic regions
- necessary to study the effects of porous media, salts, clay, and gas compositions on the properties of natural gas hydrates

III. Contents and Extent of R&D

- Stability conditions measurement of gas hydrates
- Dissociation enthalpy measurement of gas hydrates
- Structural identification of gas hydrates
- Guest enclathration behavior analysis of gas hydrates

IV. R&D Results

- experimentally measured stability conditions of gas hydrates with multi-components
- experimentally measured dissociation enthalpy of gas hydrates using a high pressure micro-differential scanning calorimeter
- identified the accurate structure of both gas hydrate samples obtained from the lab and Artic using Raman, NMR, and PXRD
- revealed guest enclathration behavior and guest occupancy in both gas hydrate samples obtained from the lab and Artic using Raman, NMR, and PXRD

V. Application Plans of R&D Results

- Securement of fundamental data for exploration and production of gas hydrates around the North Pole
- Enhancement of understanding for inhibition and promotion of gas hydrates

목 차

제 1 장 서론	07
제 1 절 연구개발의 필요성	07
제 2 장 국내외 기술개발 현황	13
제 1 절 국내 기술개발 현황	13
제 2 절 국외 기술개발 현황	13
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	14
제 1 절 연구개발 추진 전략 및 체계	14
제 2 절 연구내용 및 결과	16
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	52
제 1 절 연구개발목표 달성도	52
제 2 절 연구성과	53
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	56
제 1 절 연구결과의 활용방안	56
제 2 절 기대성과 및 파급효과	56
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	57
제 7 장 참고문헌	58

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 연구개발 개요

- 가스 하이드레이트는 낮은 온도와 높은 압력의 조건에서 형성되는 비화학양론적 결정형 구조이다. 가스 하이드레이트의 골격은 물의 수소결합으로 구성되며 그 골격에 작은 가스분자들이 포집 될 수 있다 (Sloan and Koh, 2007).
- 자연 상에서 가스 하이드레이트는 메탄과 같은 천연가스를 포함하고 있으며 가스 하이드레이트 내에 포획되어 있는 메탄가스의 매장량이 10,000 Gt에 이르는 것으로 예측되며, 이는 현재 알려진 화석 에너지 총량의 두 배에 해당하는 양으로 미래의 청정 에너지원으로 주목 받고 있다 (Kvenvolden, 1988).
- 천연가스 하이드레이트는 다양한 지역에 매장되어 있는데, 그 중 일부는 북극 지역에 매장되어 있는 것으로 알려져 있다. 최근 지구 온난화로 인하여 북극 빙하의 일부가 녹음으로써 새로운 북극 항로가 개척이 되고 있으며, 이와 더불어 북극 지역의 새로운 자원개발에 관심이 높아지고 있다 (Max et al., 2013).

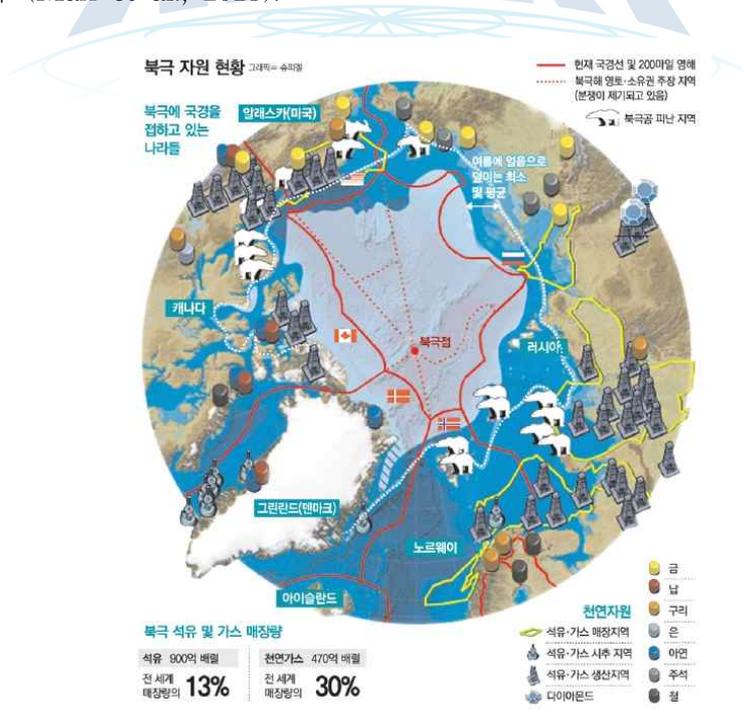


그림1. 북극 자원 현황

- 북극 해역에 전체 천연가스 하이드레이트 매장량의 약 20%가 부존되어 있는 것으로 알려져 있으며, 이에 대한 탐사와 개발에 대한 연구가 수행되고 있다. 또한 지구온난화로 인한 기온상승에 따른 북극 해역의 메탄 방출 현상에 대한 연구도 수행되고 있다 (Yakushev

and Collett, 1992; Collett, 1993).

- 북극 해역의 가스 하이드레이트 탐사 및 개발, 메탄방출현상의 연구를 위해서는 북극 해역 조건에서 천연가스 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 열역학적 안정 영역에 대한 정보가 필수적이며, 또한 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 속도, 구조 및 구성 성분에 대한 분석 그리고, 열물성 등에 대한 연구가 동반되어야 한다.
- 북극 천연가스 하이드레이트는 영구 동토층 또는 심해저 퇴적층에 존재하기 때문에 이러한 외부적 환경이 북극 천연가스 하이드레이트에 미치는 영향에 대한 연구 또한 필요하다.

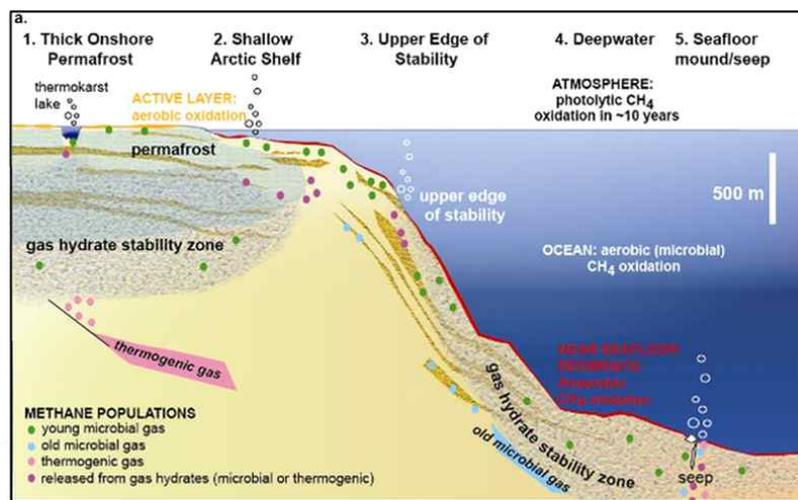


그림2. 가스 하이드레이트의 존재 영역

- 퇴적층의 다공성 매질, 해수의 염 성분, clay의 성분, 그리고, 기체 조성이 가스 하이드레이트의 안정영역, 해리 엔탈피, 가스 하이드레이트 구조, 그리고, 동공 점유 특성 등 북극 하이드레이트의 열역학적 및 물리화학적 특성 분석에 대한 연구를 수행하고자 하였다.



그림 3. 북극 하이드레이트의 특성 분석시 고려 사항



그림 4. 연구 개발의 개요

2. 연구개발대상 기술의 경제적, 산업적 중요성 및 연구개발의 필요성

- 천연가스 하이드레이트의 주성분은 메탄(CH_4 , C1)이고, 나머지는 에탄(C_2H_6 , C2), 프로판(C_3H_8 , C3) 등이며, 미량의 이산화탄소(CO_2), 질소(N_2) 등이 포함되어 있으므로 가스 하이드레이트의 탐사 및 개발을 위해서는 북극 해저 조건에서 가스 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역에 대한 정보가 필수적이다 (Sloan and Koh, 2007).
- 이를 위해서 천연가스 하이드레이트의 3상 평형 (hydrate - liquid water - vapor)조건에 대한 데이터 확보가 중요하며, 특히 혼합가스의 조성비, 염의 존재, 다공성 매질 또는 clay의 존재가 이 3상 평형 조건에 미치는 영향에 대한 연구가 반드시 필요하다.
- 천연가스 하이드레이트 개발 및 생산은 곧 해리를 의미하며, 이와 관련한 열물성 특히 해리 엔탈피는 천연가스 하이드레이트 생산기법의 기술적 확립과 물리화학적 물성 파악에 매우 중요한 요소이다.
- calorimeter를 이용한 직접 측정법을 통하여 다양한 가스 하이드레이트 샘플의 정확한 해리 엔탈피 측정이 가능하며, 최근에는 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 상압 및 고압에서 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정할 수 있다.

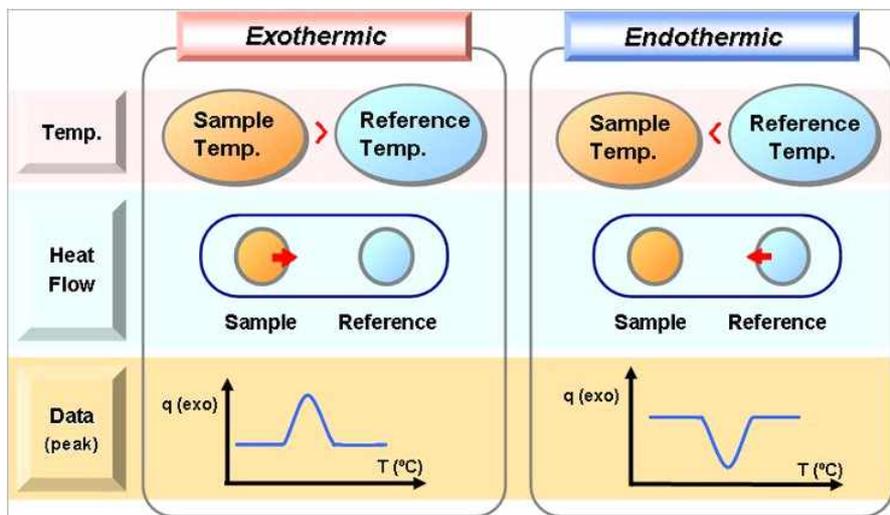


그림 5. heat flux DSC의 원리

- 가스 하이드레이트는 포집되는 기체의 분자크기에 의해 구조 I, II, H의 서로 다른 결정구조를 가지게 되며, 각 결정구조는 서로 다른 종류와 개수의 동공으로 구성된다 (Sloan and Koh, 2007).
- 기체 분자의 크기에 의해 메탄과 에탄은 구조-I, 프로판은 구조-II 하이드레이트를 형성하며, 천연가스 하이드레이트는 메탄, 에탄, 프로판의 혼합기체로 기체조성에 따라서 구조-I과 구조-II가 공존하는 경우, 또는 구조-II만 존재하는 경우가 생길 수 있다 (Morita et al., 2000; Kirchner et al., 2004; Kumar et al., 2008).
- 최근에는 구조-H의 하이드레이트도 자연상에 존재하는 것으로 보고되고 있으므로 하이드레이트의 기원에 따라 다양한 구조가 자연상에 존재할 수 있으므로 정확한 구조 규명은 가스 하이드레이트의 물성과 매장량과 깊은 관련이 있고 탐사 및 개발 연구에 있어서 가장 기본적인면서도 중요한 연구분야이다 (Lu et al., 2007).

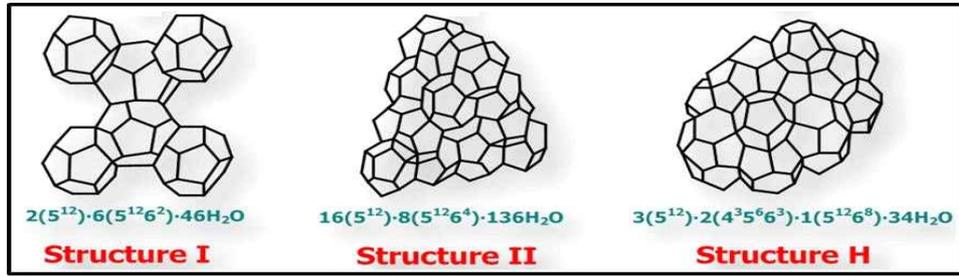


그림 6. 가스 하이드레이트의 구조

- 가스 하이드레이트의 구조 분석 및 동공 점유율 계산을 위해 XRD, Raman Spectroscopy, NMR 등을 사용할 수 있고, 이 세 가지 분석 방법은 각자의 특징과 장단점을 지니고 있어서 세 가지 결과를 종합할 경우 정확한 구조와 동공 점유율 등에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있다 (Lee et al., 2015; Lee et al., 2017).
- XRD는 정확한 구조 규명에 유리하고, NMR은 동공 점유율 계산을 위한 유용한 정보를 제공하며, Raman Spectroscopy는 저온, 고압의 *in-situ* 상태에서 가스 하이드레이트를 분석할 수 있는 특징이 있다 (Lee et al., 2017; Kim et al., 2017).

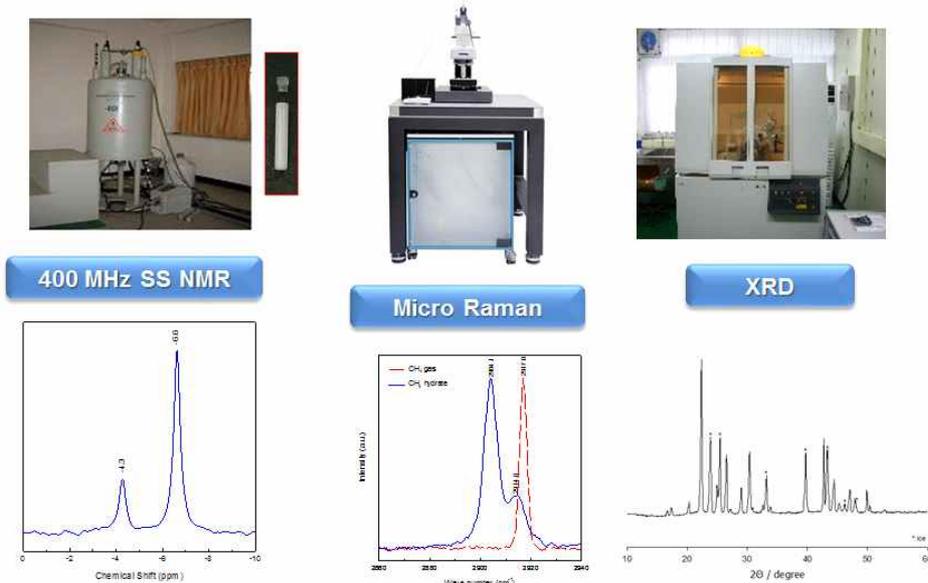


그림 7. 가스 하이드레이트 미세거동 분석 방법

- 효과적인 북극 하이드레이트의 특성 분석을 위해서는 북극 현장 샘플에 대한 분석이 우선이나, 현장 샘플의 채취가 힘들 경우, 지화학 분석 정보를 바탕으로 현장 하이드레이트의 조성 및 퇴적층 성분을 모사한 실험실 샘플에 대한 다양한 물성 측정을 통하여 북극 하이드레이트의 안정영역과 물리화학적 특성에 대한 예측이 가능하다.

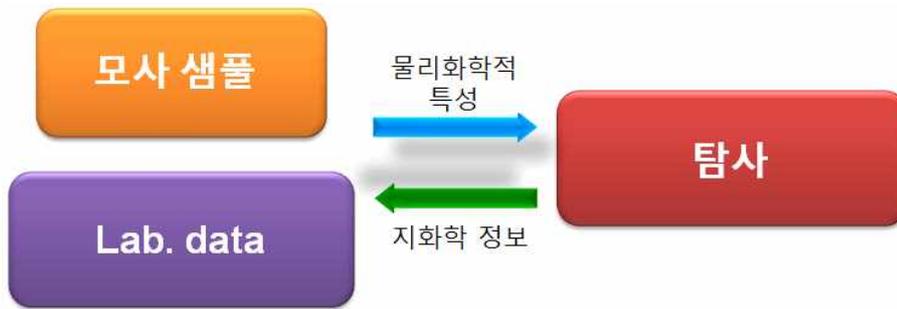


그림 8. 연구의 방향

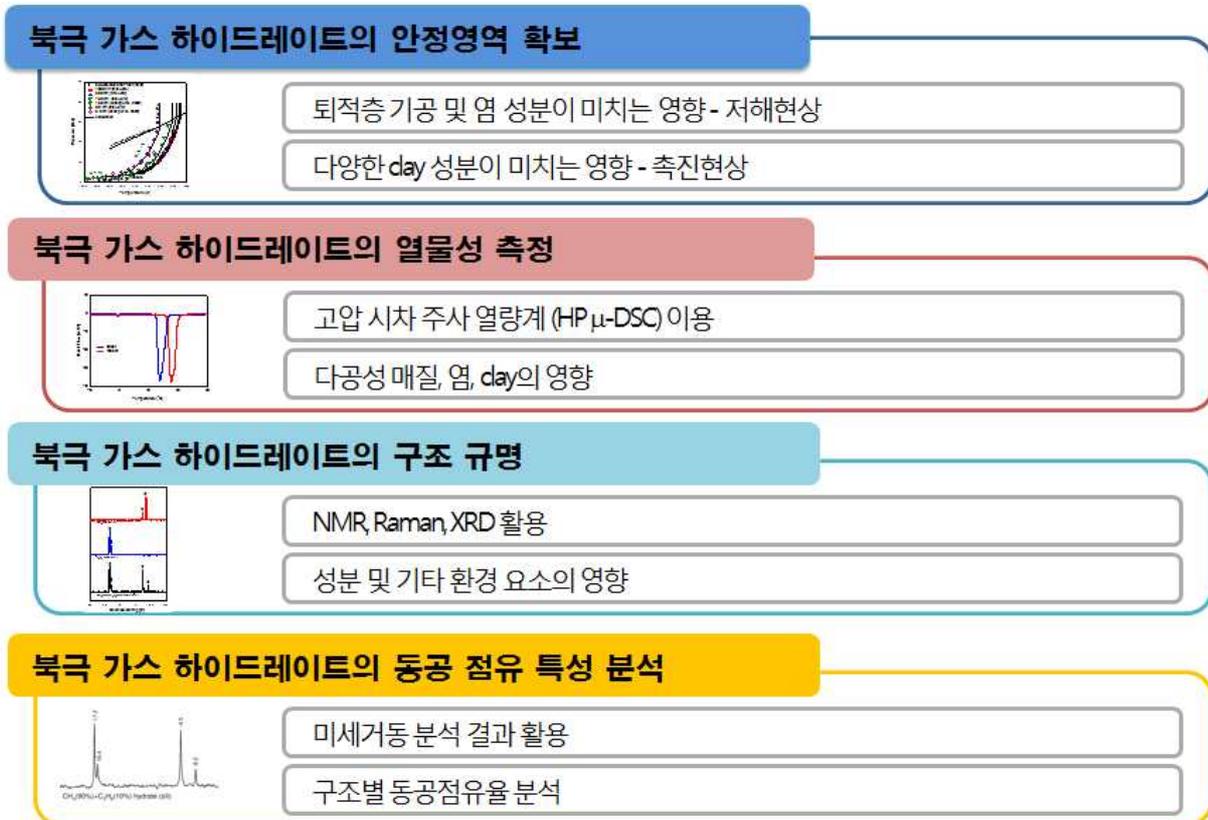


그림 9. 연구의 내용

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

- 탐사와 연계한 북극 가스 하이드레이트에 대한 구조 분석 결과는 일부 보고되고 있으나, 다양한 북극 환경을 고려한 안정영역과 물리화학적 특성 분석에 대한 연구는 진행된 적이 없다 (Collett and Dallimore, 2000).

제 2 절 국외 기술개발 현황

- 다양한 조건에서의 가스 하이드레이트 상평형 데이터 측정에 대한 연구는 진행되었으나 북극 환경을 고려한 연구는 수행되지 않았다 (Adisasmito et al., 1991; Lee and Seo, 2010; Lee et al., 2015; Deaton and Frost, 1946).
- 북극 가스 하이드레이트에 대한 연구는 현재 국내외적으로 미진한 상태이며, 아라온호 탐사와의 연계를 통하여 실험실에서의 기초 하이드레이트 연구가 탐사에 적극적으로 활용되고 실제 북극 하이드레이트 샘플의 분석을 통하여 향후 북극 자원 개발을 위한 매우 유용한 연구결과가 도출될 수 있을 것으로 예상된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구개발 추진 전략 및 체계

1. 연구개발의 추진전략 및 방법

- 북극 가스 하이드레이트의 특성 분석을 위하여 열역학적인 측면에서 안정영역 측정을 위한 3상 평형 데이터 확보와 고압 시차주사열량계를 이용한 해리 엔탈피 측정을 주로 하고 물리화학적 측면에서 NMR, Raman, XRD를 이용한 구조규명과 동공점유 특성 분석을 수행할 예정이다.



그림 10. 연구내용의 구성

- 관련 논문 위주의 문헌조사를 수행하고 특허조사를 통하여 특허동향을 파악하여 관련 기술의 흐름과 전개방향을 파악할 예정이며 학회 참석, 연구기관 방문 등에 의한 국내외 전문가와의 기술 교류를 통하여 최신 동향 및 향후 기술 진행방향을 파악할 예정이다.
- 국내 가스 하이드레이트의 관련 연구 기관인 극지연구소, 한국지질자원연구원, 한국생산기술연구원과 상평형 및 안정영역 관련 기술 교류를 추진하고, 분석과 관련하여 한국기초과학지원연구원과 포항방사광 가속기 연구소와 협력 체계를 구축하며 일본 AIST와 분석결과에 대한 자문을 요청할 예정이다.



그림 11. 연구 추진 전략

2. 추진 체계

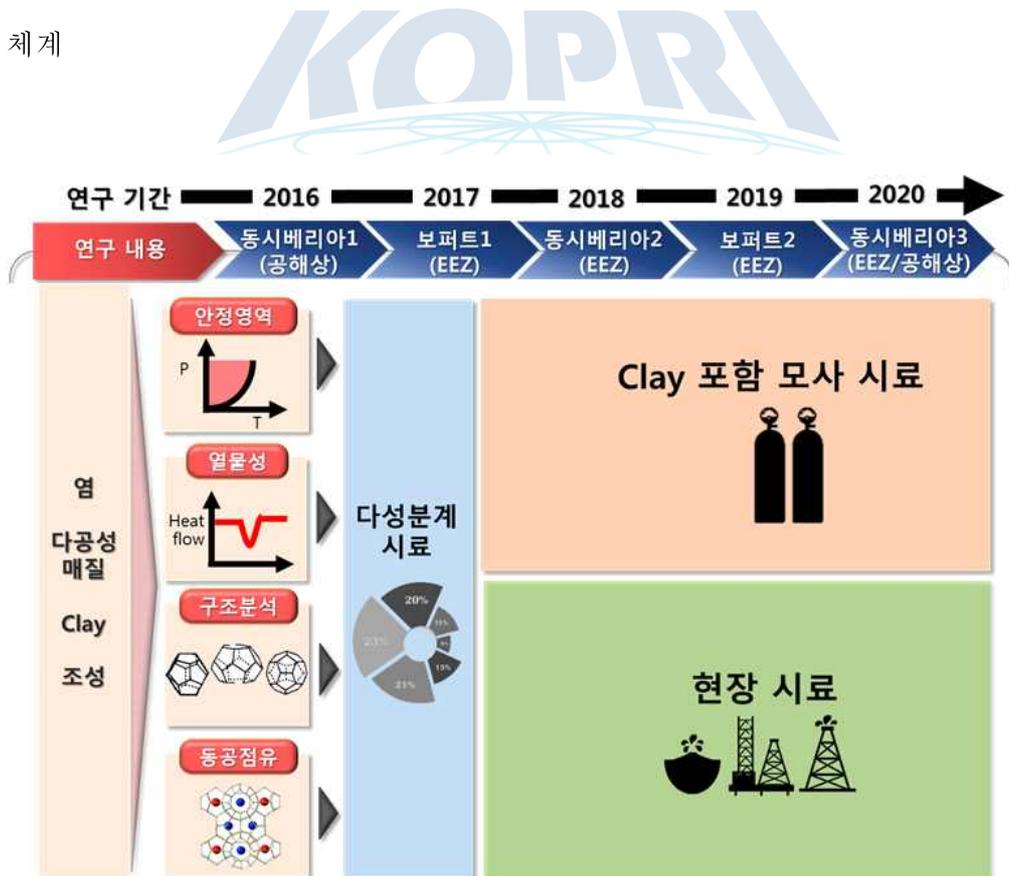


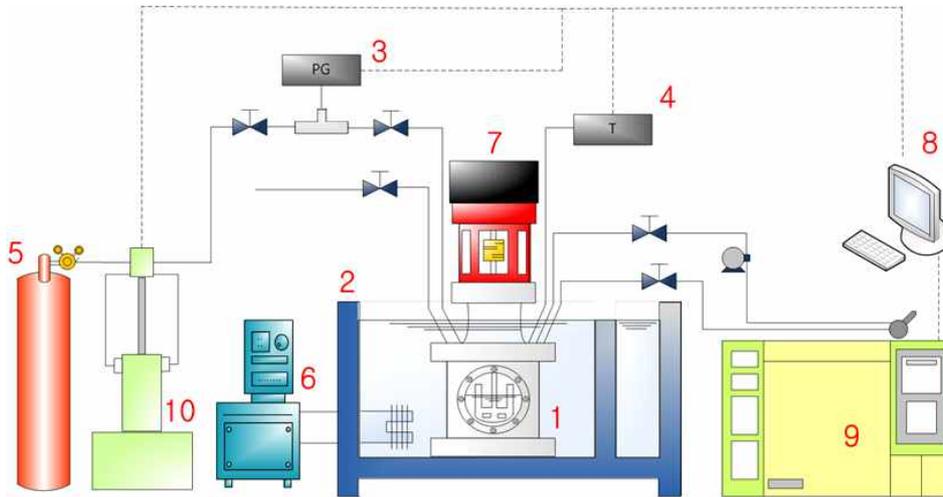
그림 12. 연구추진체계

제 2 절 연구내용 및 결과

1. 연구장비 및 방법

가. 천연가스 하이드레이트의 안정영역 분석 장치

- 다양한 천연가스 성분 (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 등) 포함한 북극 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역에 대한 정보는 북극 천연가스 하이드레이트의 탐사 및 개발, 메탄방출현상에 대한 예측을 위해서 필수적이다. 추가적으로 clay 물질, 구조-H 형성 물질, 해수의 염 성분 등 북극 천연가스 하이드레이트 매장지역에서 다양한 외부 물질들이 존재할 수 있으며, 이러한 물질들로 인하여 기존 천연 가스하이드레이트의 안정영역과는 다른 안정영역을 나타낼 수 있으므로 이러한 첨가제의 존재 시 클러스레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역에 대한 정보 또한 필수적이다.
- 천연가스 성분 (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8)이 포함된 클러스레이트의 정확한 상평형을 측정하기 위하여 그림 13과 같은 고압 반응 시스템을 구축하였으며, 고압의 반응기에 정량의 물을 넣고 남아 있는 공기를 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공으로 한 후 대상 기체를 수차례 흘려준 후에 실험에 필요한 압력까지 가압을 함으로써 상평형 측정 실험을 시작하였다. 가스 하이드레이트의 안정영역 데이터 수집을 위하여 결정 형성 및 해리 반응과정을 실시간으로 모니터링할 수 있는 특수 제작된 고압반응 실험장치를 이용하였다.
- 가스 하이드레이트의 상평형을 측정하기 위해서는 그림 14와 같이 등적 방법 (isochoric method)을 사용하였고, 냉각 시에는 온도를 3 K/h의 속도로 내렸으며, 가열 시에는 온도를 0.1 K/h의 속도로 올려 주었다. 이러한 과정을 통해 가스 하이드레이트의 정확한 상평형 점은 냉각 시 얻는 온도/압력 구배 직선과 가열 시 얻어지는 온도/압력 구배 직선이 만나는 지점에서 결정되며, 다양한 압력 조건에서 실험을 진행하여 얻어진 3상 평형점들을 통해서 상평형 그래프를 얻었다.



- | | |
|---------------------|--------------------------------|
| 1. Equilibrium Cell | 6. Circulator(Cooler & Heater) |
| 2. Water Bath | 7. Magnetic Drive |
| 3. Pressure Gauge | 8. Compute |
| 4. Thermometer | 9. GC (Gas Chromatography) |
| 5. Gas Cylinder | 10. Syringe Pump |

그림 13. 상평형 측정을 위한 고압 반응 시스템 개략도

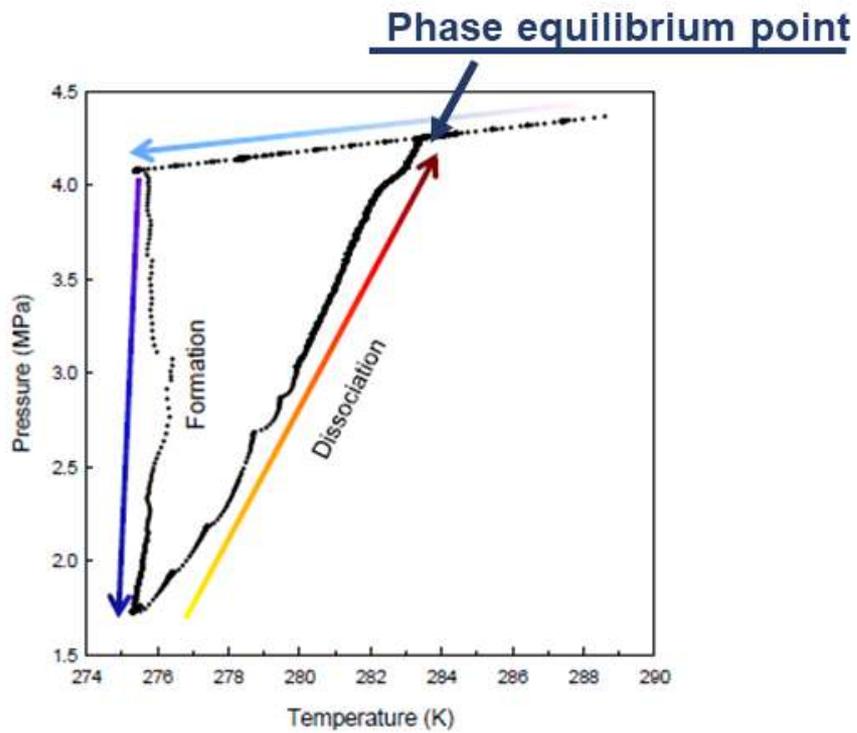


그림 14. 등적 방법을 이용한 가스 하이드레이트 상평형 측정법

나. 천연가스 하이드레이트의 구조 분석 장치 및 방법

(1) PXRD

- 다성분계 시스템은 기체 분자의 종류와 크기에 따라 다양한 가스 하이드레이트 구조를 형성하는 것으로 잘 알려져 있다. 가스 하이드레이트의 구조 분석 및 객체분자의 동공 점유 분석은 해리 엔탈피 측정과 가스 포집량 예상에 필수적인 요소이다.
- CH_4 , CO_2 와 같은 작은 기체들은 구조-I, C_3H_8 과 같은 큰 기체 분자들은 구조-II, 2,2-dimethylbutane (neohexane, NH) 이나 methylcyclopentane (MCP) 과 같은 큰 액상물 질들은 작은 분자들과 함께 구조-H를 형성하는 특성을 가진다.
- 다양한 구조를 형성하는 기체 분자들이나 액상 분자들은 천연가스 매장지역에 함께 존재할 수 있으며, 이러한 함께 존재하는 다양한 객체분자들이 가스 하이드레이트의 구조에 미치는 영향을 정확히 파악하기 위하여 가스 하이드레이트 샘플에 대한 PXRD (powder X-ray diffraction) 분석을 포항가속기연구소에 있는 6D UNIST 전용 빔라인을 이용하여 수행하였다. 또한 실제 탐사를 통해 얻은 북극 천연가스 하이드레이트의 구조분석 또한 PXRD (powder X-ray diffraction) 분석을 통하여 확인하였다.
- 측정된 PXRD 패턴은 FullProf 프로그램을 사용하여 구조 분석을 진행하였으며, Le bail method을 이용하는 profile matching을 통해 가스 하이드레이트의 정확한 구조를 규명하고 각 구조의 lattice parameter를 계산하였다. 또한, Rietveld refinement를 통하여 각 구조에서의 객체 분자의 점유율을 얻을 수 있었다.



그림 15. 6D UNIST-PAL PXRD 빔라인

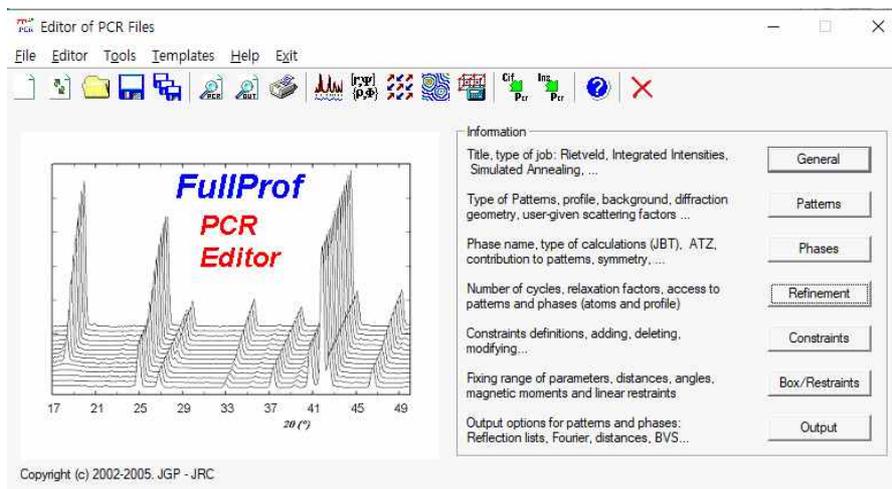


그림 16. Fullprof 프로그램

(2) NMR

- 한국기초과학지원연구원의 400MHz 고체 NMR (nuclear magnetic resonance) 분광기를 이용하여 천연가스 하이드레이트의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻었으며 천연가스 하이드레이트의 구조와 동공 점유에 따라 변화되는 NMR 피크의 위치와 크기를 통해 동공 점유 특성을 분석할 수 있었다.
- ^{13}C NMR의 경우 adamantane을 기준 물질로 하여 calibration을 실시하였다.



그림 17. 400MHz NMR 분광기

(3) Raman 분광기

- UCRF (UNIST Central Research Facilities)의 Confocal Raman 분광기를 이용하여 천연가스 하이드레이트의 라만 스펙트럼을 얻었으며, 이를 통해 천연가스 하이드레이트에 포집된 기체의 종류 및 하이드레이트 구조를 규명할 수 있으며, 동공 점유에 따라 변화되는 Raman 피크의 위치와 크기를 통해 동공 점유 특성을 분석할 수 있었다.
- *in-situ* Raman 스펙트럼 분석을 통하여 천연가스 하이드레이트가 성장해 가는 과정을 시간에 따라 측정하였으며, 시간에 따라 각 기체의 동공별 포집되는 과정을 실시간으로 분석할 수 있었다.



그림 18. Confocal Raman spectrometer

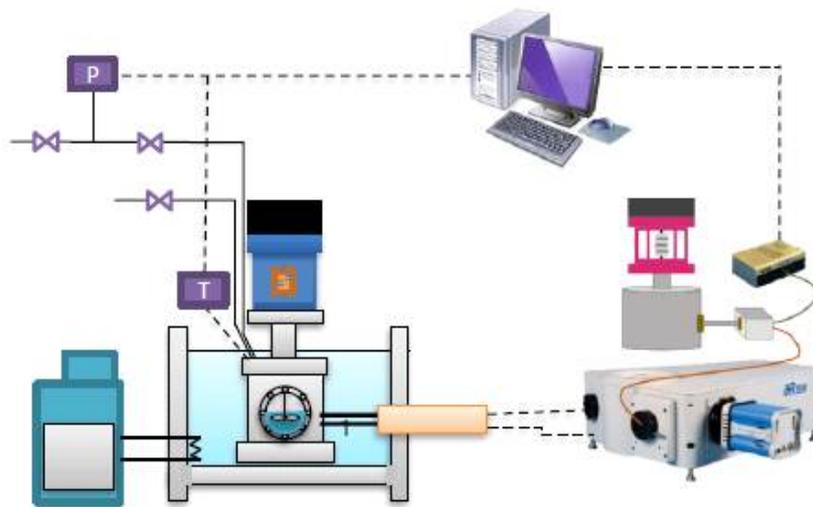


그림 19. 고압반응기와 *insitu* Raman spectrometer

(4) 고압 시차주사열량계 (DSC)

- 가스 하이드레이트의 구조, 포집되는 기체 및 동공점유 비율에 따라 가스 하이드레이트의 해리엔탈피가 달라지며 이러한 천연가스 하이드레이트의 열물성 측정을 위하여 고압 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하였다.
- 다양한 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피를 고압 시차주사열량계를 이용하여 측정하였으며, 염의 농도에 따른 해리엔탈피의 변화도 측정하였다.

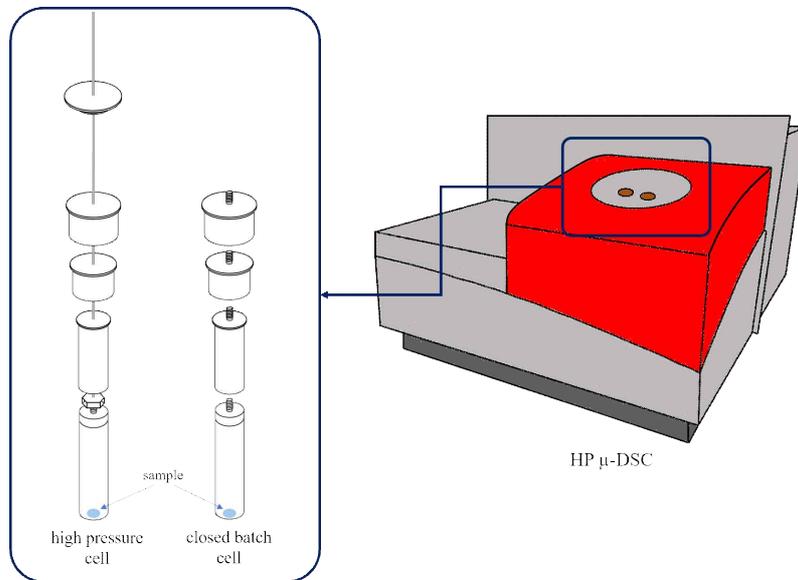


그림 20. 고압 시차주사열량계



2. 천연가스 하이드레이트의 안정영역 파악

가. 단성분계 및 이성분계의 안정영역 측정과 염의 영향 측정

- CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 기체는 천연가스 하이드레이트를 형성하고 있는 대표적인 기체이며, 천연가스 하이드레이트의 개발 및 탐사를 위해서는 천연가스들을 포함하고 있는 하이드레이트의 정확한 상평형, 즉 안정 영역에 대한 정보가 필수적이다. 또한 천연가스 매장지역은 일반적으로 해저면에 위치하는 경우가 많기 때문에 안정 영역에 미치는 염의 영향에 대한 정보 또한 필수적이다.
- 그림 21, 22에서 보는 바와 같이 단성분계 (CH_4 , C1) 및 이성분계 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$, C1+C3)에서의 하이드레이트 형성 시 염 (NaCl , 3.0 wt%)이 존재할 경우 가스 하이드레이트의 형성을 위하여 상대적으로 더 높은 압력과 낮은 온도가 요구되었다 (Adisasmito et al., 1991; Lee and Seo, 2010).
- 이는 염의 존재로 인하여 물의 수소결합이 저해되어 기공의 기하학적인 제한과 유사하게 물의 활동도를 감소시키는 것에 기인하며, 그 결과 가스 하이드레이트의 3상 평형을 저해영역으로 이동시켰다 (Qi et al., 2012).

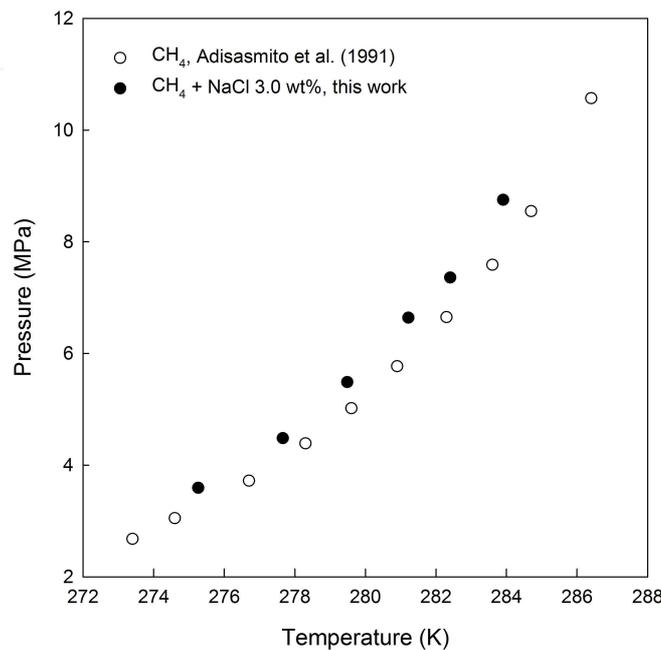


그림 21. 염 (NaCl 3.0 wt%)의 존재가 C1 하이드레이트의 상평형에 미치는 영향

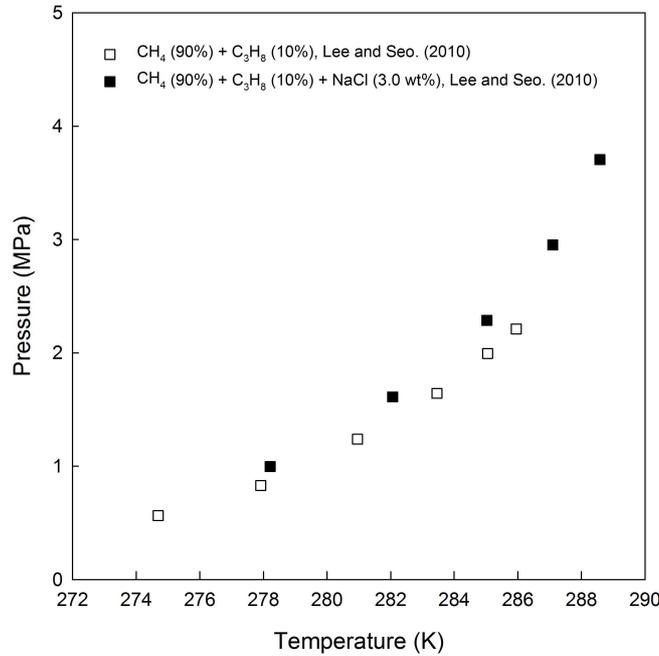


그림 22. 염 (NaCl 3.0 wt%)의 존재가 C1 (10%) + C3 (90%) 하이드레이트의 상평형에 미치는 영향

나. 단성분계 및 이성분계의 안정영역에 대한 LMGS (Large molecules guest substance)의 영향 측정

- liquid hydrocarbon의 존재가 가스 하이드레이트의 안정영역에 미치는 영향을 알아보기 위하여 단성분계 (C1)과 이성분계(C1 + C2, C1 + C3)에 NH를 추가하여 각 시스템에서의 안정영역 변화를 알아보았다 (Adisasmito et al., 1991; Lee and Seo, 2010; Lee et al. 2015).
- 그림 23에 나타난 바와 같이 C1 하이드레이트의 경우 NH가 존재할 경우 하이드레이트가 더 낮은 압력과 더 높은 온도에서도 안정할 수 있다는 것을 알 수 있었다.
- 그림 24에서 보는 바와 같이 이성분계 (C1 + C3)에서의 하이드레이트 형성 시 liquid hydrocarbon의 종류 중 하나인 NH가 존재할 경우 하이드레이트 형성을 위하여 상대적으로 더 높은 압력과 낮은 온도가 요구되었다.
- 이는 이전 문헌 (Seo et al., 2011)의 결과와 일치하지만 하이드레이트의 상평형 이 높은 압력과 낮은 온도 영역으로 이동한 것을 설명하기 위해서는 첨가물이 저해제 역할을 하였다는 것을 증명하여야 한다. 어떤 물질의 저해제로서의 역할에 있어서 가장 중요한 요소는 그 물질이 물과 수소결합을 할 수 있는가이다. 그러나, 본 연구에서 사용된 LMGS들 (NH, MCP)은 물과 수소결합을 할 수 있는 작용기를 가지고 있지 않다.

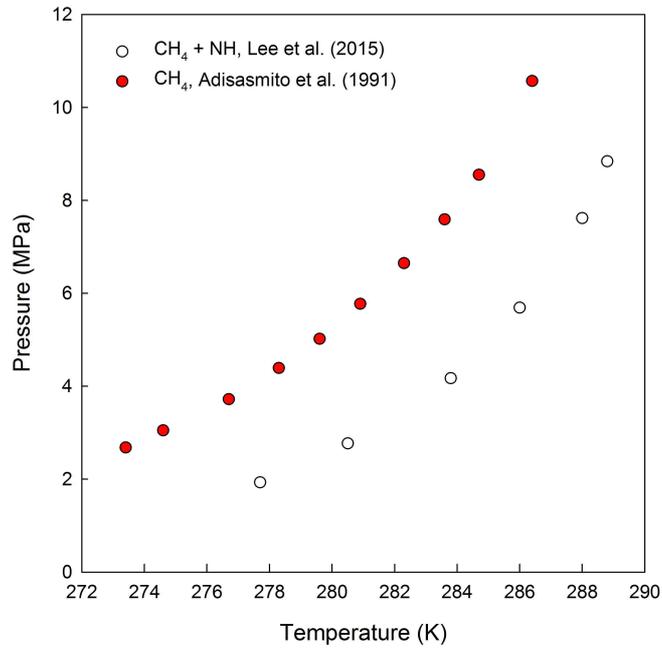


그림 23. LMGS (NH, 3.4 mol%)의 존재가 C1 하이드레이트의 상평형에 미치는 영향

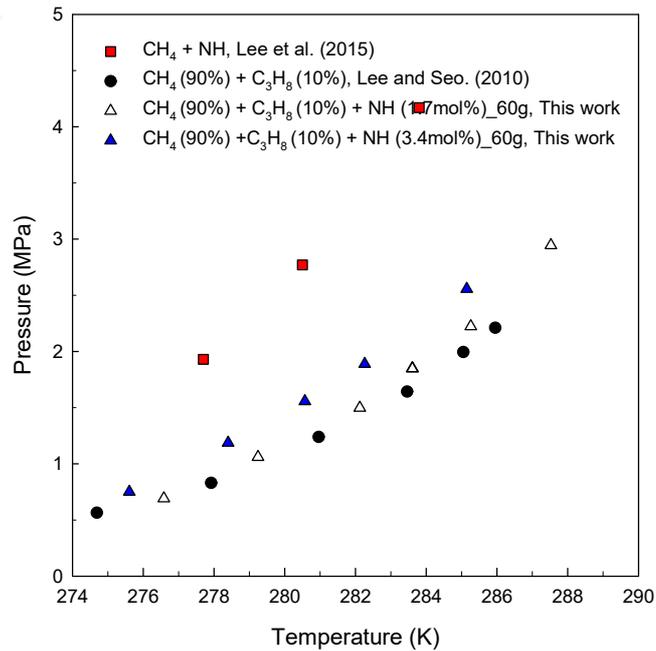


그림 24. NH (1.7 mol%, 3.4 mol%)의 존재가 C1 (90%) + C3 (10%) 하이드레이트 상평형에 주는 영향

- 그림 25에서 보는 바와 같이 단일 성분계 (C3)에서의 하이드레이트 형성 시에 NH가 존재

하더라도 하이드레이트의 안정영역의 이동이 전형 없음을 알 수 있다. 이는 LMGS들의 존재가 구조-II 하이드레이트의 상평형에 영향을 주지 않음을 보여 주며, LMGS의 존재 시 C1 + C3 하이드레이트 상평형의 이동은 다른 원인에 의해서 발생함을 알 수 있었다 (Robinson and Metha, 1971; Deaton and Frost, 1946).

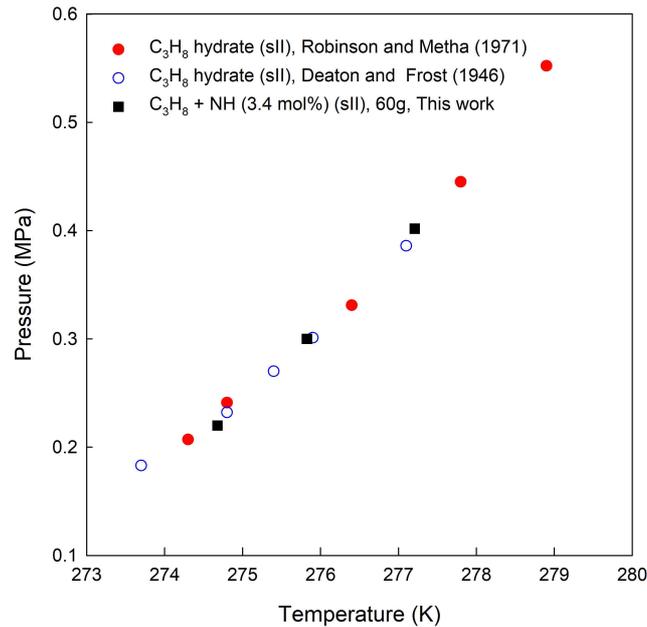


그림 25. NH (3.4 mol%)의 존재가 C3 하이드레이트 상평형에 주는 영향

- LMGS의 존재 시 C1 + C3 하이드레이트의 상평형 이동의 원인을 규명하기 위해서 solution의 양에 따른 기상의 C1/C3 비율을 측정하였다.
- 그림 26에서 보는 바와 같이 NH (3.4 mol%) solution 와 MCP (3.4 mol%) solution 두 경우 모두 solution 양에 따라 기상 조성이 변화함을 볼 수 있으며, C3 가 C1에 비해 LMGS solution에 더 잘 녹는다는 것을 알 수 있었다.
- 결과적으로 반응기 내부 공간 부피인 250 mL 기준 20g solution을 사용하였을 때 Feed 조성과 유사한 조성을 유지하여 하이드레이트를 생성할 수 있음을 확인하였다.

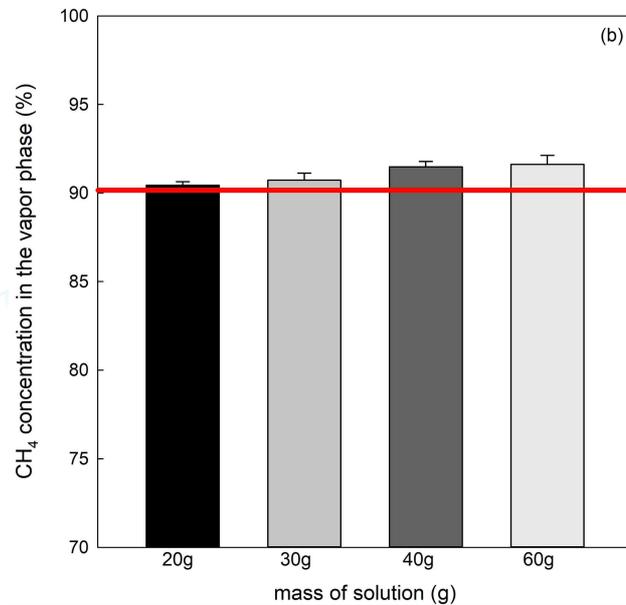
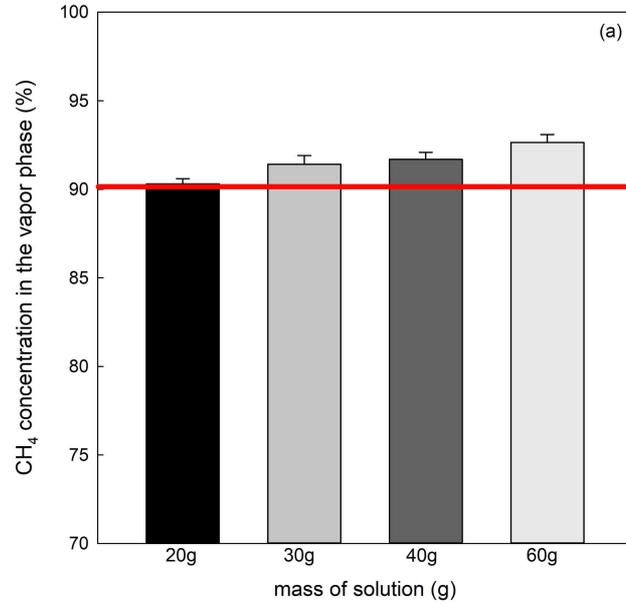


그림 26. (a) NH (2.9 mol%) solution 양에 따른 C1 가스 조성의 변화 (b) MCP (2.9 mol%) solution 양에 따른 C1 가스 조성의 변화

- 그림 27, 28 에서 보는 바와 같이 solution 20g에서의 하이드레이트 형성 시 NH와 MCP가 존재하더라도 C1 + C3 하이드레이트 생성을 위한 온도와 압력의 변화가 나타나지 않음을 보였다. 이를 통해, NH와 MCP와 같은 LMGS의 존재는 C1 + C3의 하이드레이트 상평형에 아무런 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다 (Makino et al. 2004; Lee and Seo, 2010; Lee et al., 2015).

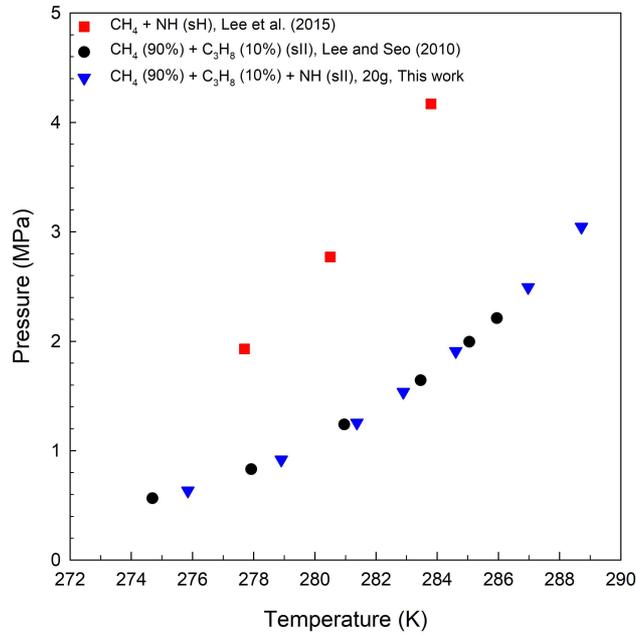


그림 27. NH (2.9 mol%)의 존재가 C1 + C3 하이드레이트 상평형에 주는 영향

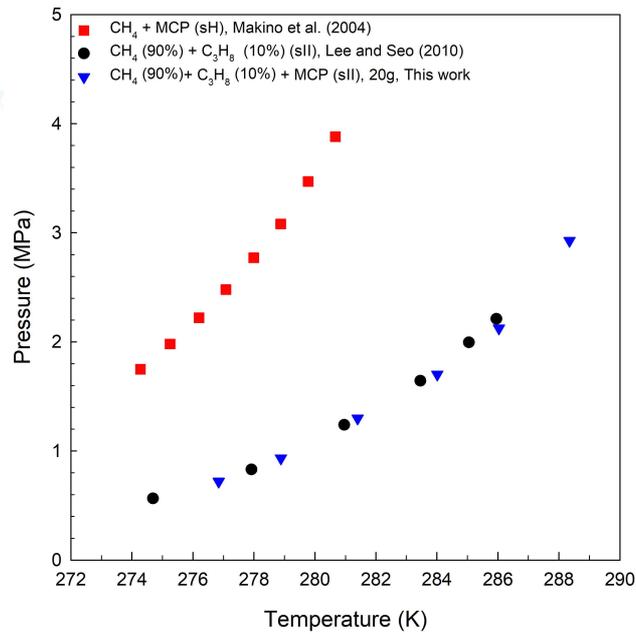


그림 28. MCP (2.9 mol%)의 존재가 C1 + C3 하이드레이트 상평형에 주는 영향

- 그림 29에서 보는 바와 같이 20g solution을 사용할 경우, 하이드레이트 형성 시 MCP가 존재하더라도 C1 + C2 하이드레이트의 상평형에 아무런 영향을 미치지 않음을 볼 수 있었다 (Deaton and Frost, 1948; Makino et al., 2004).

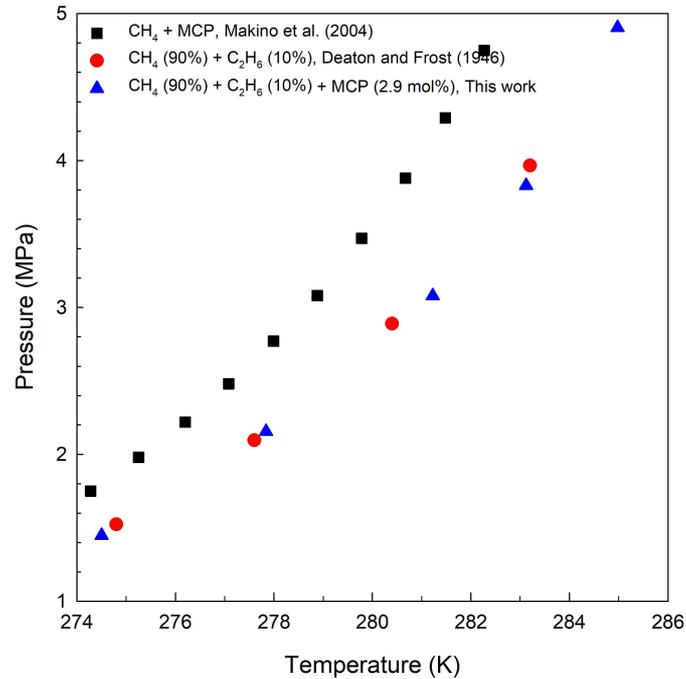


그림 29. MCP (2.9 mol%)의 존재가 C1 + C2 하이드레이트 상평형에 주는 영향

- 그림 30 에서 볼 수 있듯이 C1 + NH 하이드레이트의 상평형과 C1 + C2 하이드레이트의 상평형을 비교하였을 때 C1 + NH 하이드레이트가 최종적으로 해리되기 때문에 C1 + C2 + NH의 최종 상평형은 C1 + NH에 의해 결정될 것으로 예측할 수 있지만 결과적으로 C1 + C2의 상평형과 매우 유사한 결과를 보였다. 두 상평형 선이 매우 가깝게 위치하기 때문에 C1 + C2 + NH의 최종 해리 지점에서의 하이드레이트가 C1 + C2 인지 C1 + NH 인지에 대해서는 상평형 결과만으로는 정확히 알 수가 없으며 정확한 규명을 위하여 추가적인 실험이 필요하다 (Deaton and Frost, 1946; Meha and Sloan, 1993; Lee et al., 2015).

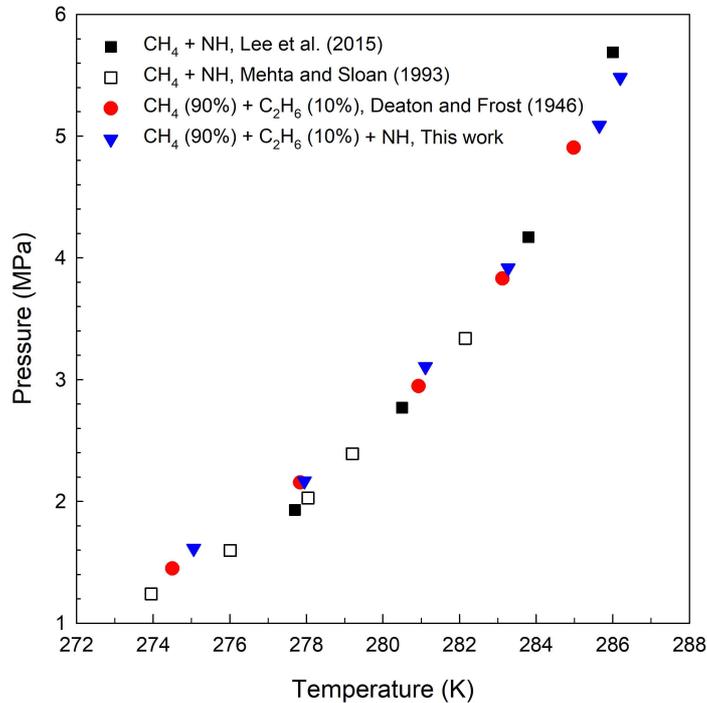


그림 30. NH (2.9 mol%)의 존재가 C1 + C2 하이드레이트 상평형에 주는 영향

다. LMGS를 포함한 이성분계의 P-T trace 측정

- C1 + C2 + LMGS (NH, MCP) + water 시스템과 C1 + C3 + LMGS (NH, MCP) + water 시스템 모두 C1 + LMGS 하이드레이트, 이성분계 하이드레이트 (C1 + C2, C1 + C3)를 형성할 수 있어서 두 하이드레이트가 공존할 수 있다. 이를 정확히 알아보려고 하이드레이트 형성과 해리과정의 P-T trace를 측정하였으며, 그 결과를 그림 31에 나타내었다.
- 그림31에서 보는 바와 같이, C1 + C3 + NH 하이드레이트와 C1 + C3 + MCP 하이드레이트 모두 두 번의 해리가 일어나는 것을 볼 수 있으며, 먼저 해리되기 시작하는 라인은 C1 + NH의 안정영역 선과 C1 + MCP 안정영역선과 일치하였으며, 최종 해리되는 점은 C1 + C3 하이드레이트의 안정영역선과 일치하는 것을 확인하였다.
- 이는 C1 + C3 + LMGS + water 시스템이 두 종류의 C1 + C3, C1 + LMGS 하이드레이트를 형성하였으며, 이들이 공존하는 형태로 존재하였음을 간접적으로 의미한다. 그러나, 상평형과 P-T trace를 통한 간접적인 구조예측만으로 충분한 실험적 근거가 되지 않으므로 NMR이나 XRD와 직접적인 구조 분석 실험이 필요하다.

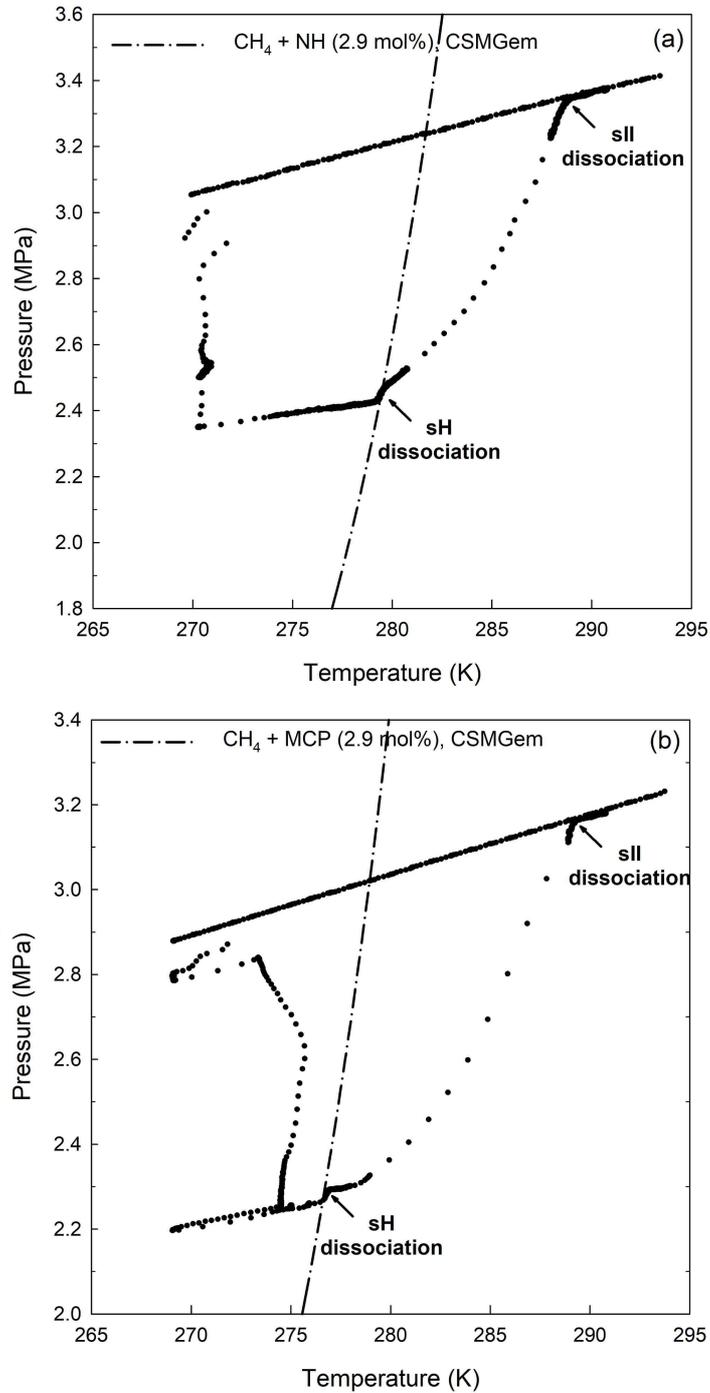


그림 31. (a) C1 + C3 + NH 하이드레이트의 P-T trace (b) C1 + C3 + MCP 하이드레이트의 P-T trace

- 그림 32 (a)에서 보는 바와 같이 C1 + C2 + MCP 하이드레이트의 경우, C1 + C3 + LMGS 하이드레이트와 마찬가지로 두 번의 해리가 일어나는 것을 볼 수 있으며, 먼저 해리되기 시작하는 라인은 C1 + MCP의 안정영역선과 일치하고 최종해리는 C1 + C2 하이드레이트의 안정영역선과 일치하는 것을 확인하였다 (Sloan and Koh, 2007).
- 그에 비해 그림 32 (b)의 C1 + C2 + NH 하이드레이트의 경우, 이전 결과들과는 다르게 뚜

렸한 두 번의 해리를 볼 수 없었다. 이는 $C1 + C2$ 하이드레이트의 상평형선과 $C1 + NH$ 하이드레이트의 상평형 선이 매우 근접한 영역에 위치해서 일어나는 것이라고 판단된다 (Sloan and Koh, 2007).

- 그럼에도 불구하고, 약간의 기울기의 변화를 통해 두 가지의 구조가 따로 해리되는 것을 확인하였다. 만약 $C1 + C2$ 하이드레이트가 먼저 해리하게 되면 기상에는 $C1$ 과 $C2$ 모두 존재하게 되며, $C1 + NH$ 하이드레이트에게 있어서 $C2$ 기체는 inert한 존재가 되기 때문에 실제 $C1 + NH$ 하이드레이트의 상평형보다 $C2$ 의 분압만큼 높게 형성이 되며 이는 $C1 + C2 + NH$ 하이드레이트 안정영역의 결과와 맞지 않다.
- 반면에 $C1 + NH$ 가 먼저 해리하게 될 경우, 기체 상에서 $C1 + C2$ 하이드레이트에게 있어서 inert한 기체는 존재하지 않게 되며 최종 상평형 점이 $C1 + C2$ 하이드레이트로부터 나오게 된다. 그러므로, $C1 + NH$ 가 먼저 해리하고 최종적으로 $C1 + C2$ 가 해리하는 것을 알 수 있다.



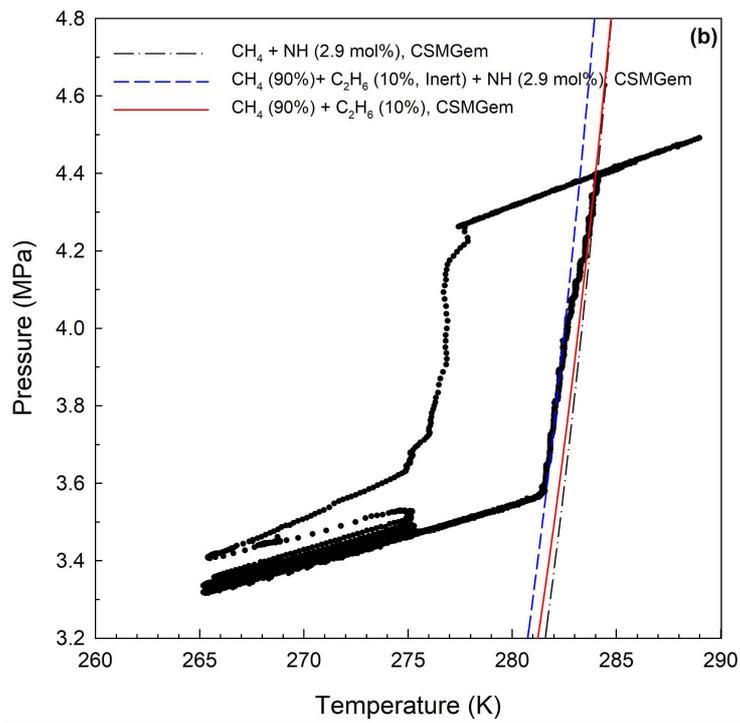
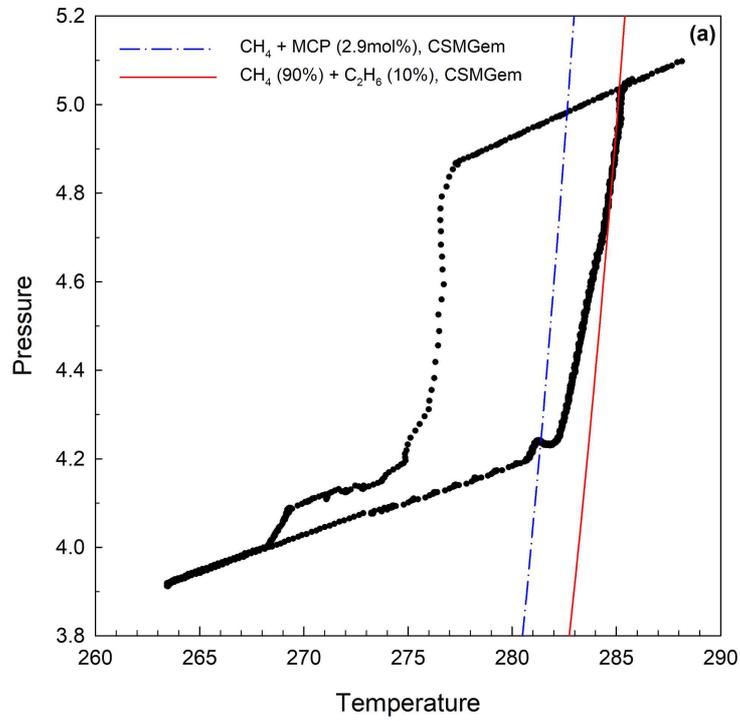


그림 32. (a) C1 + C2 + MCP 하이드레이트의 P-T trace (b) C1 + C3 + NH 하이드레이트의 P-T trace

라. 단성분계의 안정영역에 대한 clay (Na-montmorillonite)가 미치는 영향

- 천연가스 하이드레이트가 매장되어있는 지역은 주로 sand나 clay로 이루어진 지층이 많으며, 그 중 일부는 Na-montmorillonite (Na-MMT)를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다 (Clennell et al. 1999).
- Na-MMT에 물이 주입될 경우, interlayer 공간 안에 물이 들어갈 수 있게 되며 이 경우 interlayer의 swelling이 일어나게 되어 원래 interlayer가 갖고 있는 길이보다 팽창하게 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 interlayer 공간 안에 있는 물은 가스 하이드레이트에 참여하는 것으로 알려져 있다 (Seo et al., 2009).
- 이 연구에서는 Na-MMT 존재가 단성분계 (C1) 하이드레이트의 안정영역에 미치는 영향을 살펴 보고자 다양한 농도의 MMT에서 C1 하이드레이트의 안정영역을 측정하였다.
- 그림 33에서 보는 바와 같이 CH₄ + MMT 하이드레이트의 상평형은 MMT의 농도와 관계 없이 CH₄ 하이드레이트의 안정영역과 일치하였으며, 이는 MMT가 C1 하이드레이트의 안정영역에 아무 영향을 주지 않음을 의미한다.
- 그러나, 이 실험의 경우 bulk 상태의 물이 존재하고 bulk 상태의 C1 하이드레이트의 비율이 더 크므로 정확한 interlayer 상에 존재하는 하이드레이트의 안정영역에 대한 영향을 파악하기는 어려웠다.

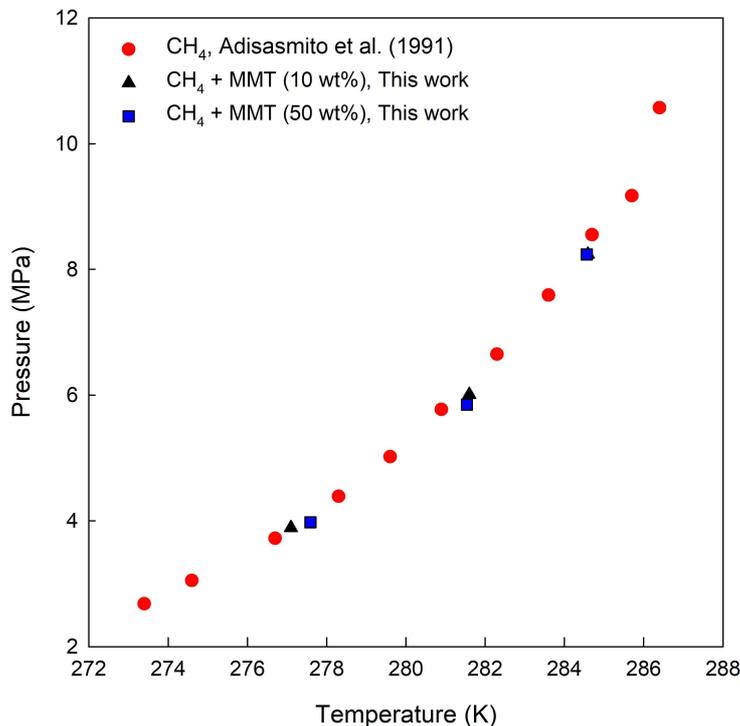


그림 33. MMT의 존재가 C1 하이드레이트 상평형에 주는 영향

3. 천연가스 하이드레이트의 구조 규명

가. LMGS를 포함한 이성분계 하이드레이트의 구조 규명

- LMGS의 존재가 가스 하이드레이트 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 대표적인 LMGS인 NH와 MCP를 첨가제로 사용하여 형성한 하이드레이트 샘플에 대하여 PXRD와 ^{13}C NMR 분석을 수행하였다.
- 표 1과 그림 34에서 Le bail 방법을 사용하여 Profiling matching을 진행하여 결과들을 얻었으며, 그림 34에서 빨간 점들은 original data를 의미하고 검정색 선은 Profiling을 통해 얻은 결과를 의미한다.
- C1 + C2, C1 + C3 하이드레이트의 경우 sII 하이드레이트를 형성하는 것으로 잘 알려져 있으나, 표 1과 그림 34에서의 결과와 같이 NH나 MCP의 hydrocarbon이 첨가될 경우 sII와 sH가 공존하는 하이드레이트를 형성하는 것으로 확인되었으며, 이는 sII와 sH의 안정 영역이 서로 가까운 곳에 위치하기 때문에 나타나는 현상이다.
- 또한, 객체 분자 (C2, C3)의 크기가 커질수록 sII 하이드레이트의 unit cell parameter의 크기가 커지는 것을 볼 수 있었는데, 이는 더 큰 분자의 동공 점유로 인하여 cell의 크기가 커졌음을 알 수 있다.

표 1. 다양한 조성에서 형성된 가스 하이드레이트의 결정구조 특성

system	structure	unit cell parameter (Å)	R_{wp} (%)
C1 + C3 + NH	sII & sH	sII: a = b = c = 17.15 sH: a = b = 12.18 c = 10.01	5.7
C1 + C3 + MCP	sII & sH	sII: a = b = c = 17.16 sH: a = b = 12.15 c = 10.04	6.3
C1 + C2 + MCP	sII & sH	sII: a = b = c = 17.12 sH: a = b = 12.14 c = 10.04	9.2
C1 + C2 + NH	sII & sH	sII: a = b = c = 17.13 sH: a = b = 12.19 c = 10.02	5.9

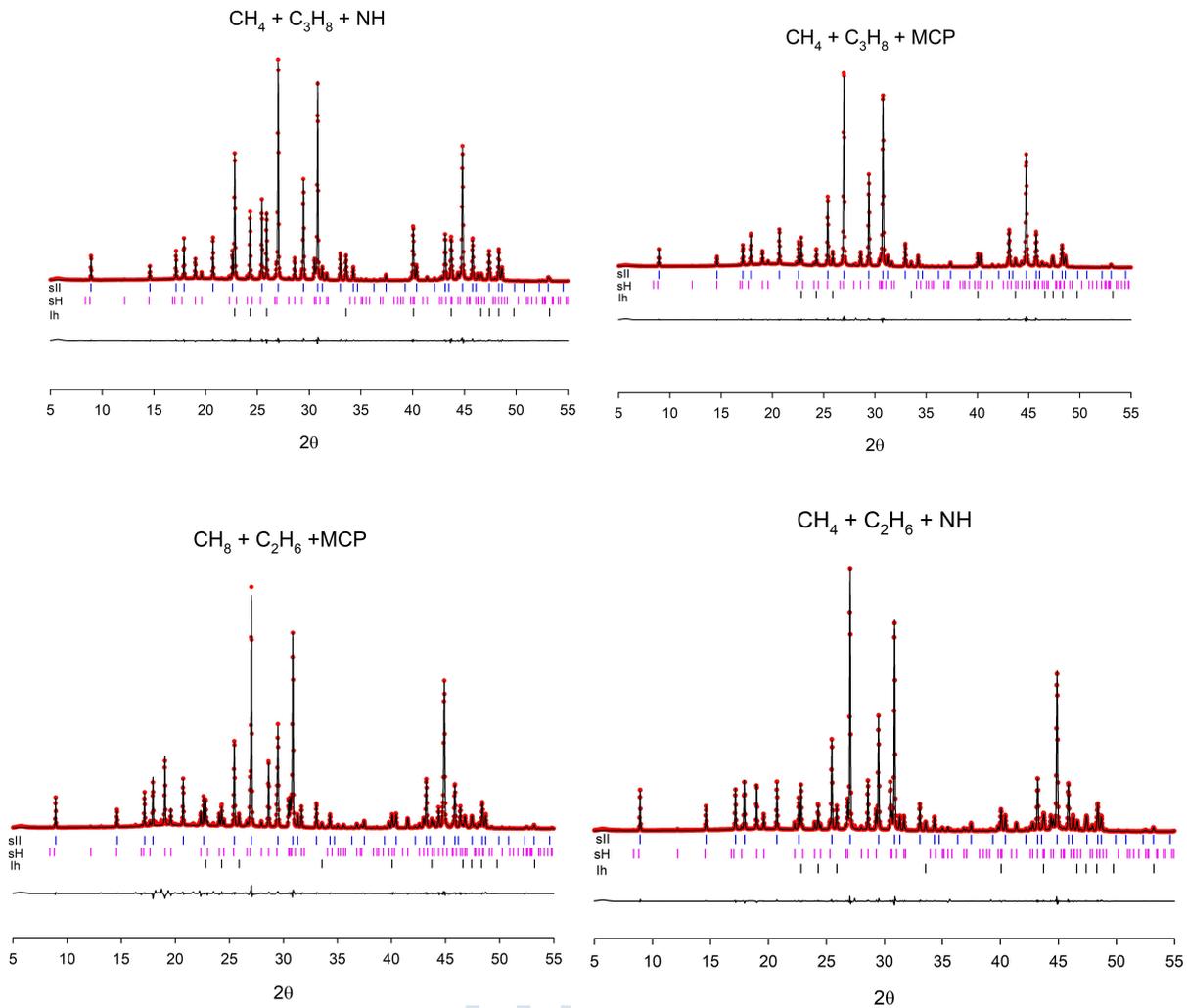


그림 34. Liquid hydrocarbon이 첨가된 다양한 조성에서 형성된 가스 하이드레이트의 XRD 패턴

나. Na-MMT를 포함하는 단성분계 하이드레이트의 PXRD 분석

(1) 자기보존 효과를 가지고 있는 단성분계 하이드레이트 + Na-MMT의 해리거동 분석

- 273.15 K 이하의 온도에서 가스 하이드레이트의 상평형 영역을 벗어났음에도 불구하고 가스 하이드레이트가 해리하지 않고 보존되는 현상을 가스 하이드레이트의 자기보존효과라고 한다 (Handa, 1986).
- 자기보존 효과는 해리된 가스 하이드레이트로부터 생성된 얼음과 기존의 얼음이 하이드레이트 주변에 층을 만들어 가스 하이드레이트를 보존한다고 알려져 있으며, 얼음의 양에 영향을 받을 수 있다.
- 얼음의 양에 따른 C1 하이드레이트의 해리거동에 대한 영향을 보기 위하여, C1 하이드레이트와 얼음의 비를 다르게 하여 온도변화에 따른 PXRD 패턴을 측정하였다.

- Fullprof 프로그램의 Rietveld method를 이용하여 정량분석을 하였으며, 그 결과 그림 35의 PXRD 패턴에서 133 K 기준으로 얼음의 양이 전체 샘플의 10.23%를 차지하는 것을 확인하였다.

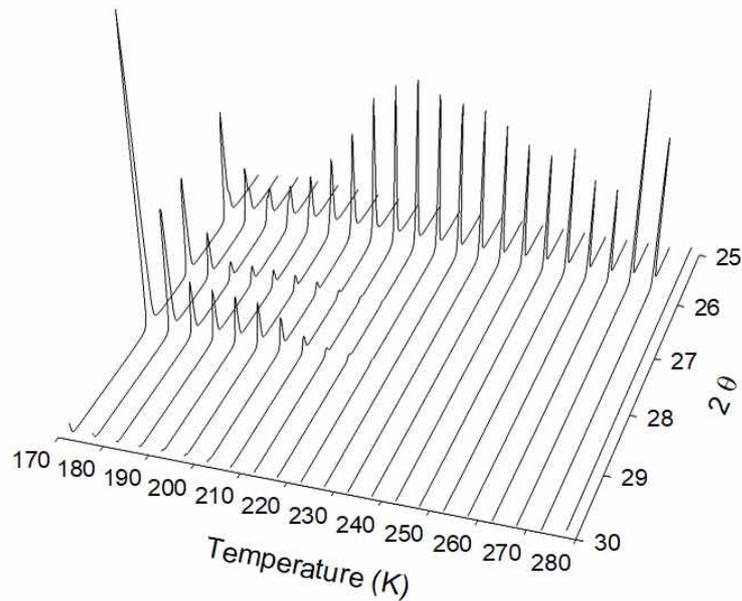


그림 35. PXRD를 이용한 C1 하이드레이트의 해리 거동 (Ih = 10.23%)

- 그림 36의 경우, 133 K 기준으로 얼음의 양이 전체 샘플의 77.92%를 차지하였다. 그림 35, 36에서 $2\theta = 27, 28^\circ$ 에서의 피크는 sI C1 하이드레이트에서 나오는 피크이며, $2\theta = 25.5^\circ$ 의 피크는 Ih에서 나오는 피크이다.
- 얼음의 양이 적을 경우 (그림 35), C1 하이드레이트가 223 K의 온도까지 유지되었으며, 얼음의 양이 많을 경우 (그림 36), C1 하이드레이트가 더 높은 온도 (238 K)까지 유지되는 것을 볼 수 있었다. 얼음의 양이 상대적으로 높은 비율을 가질 경우, C1 하이드레이트의 최종 해리온도가 증가하였으며, 이는 얼음의 양이 자기보존효과에 영향을 준다는 것을 의미한다.

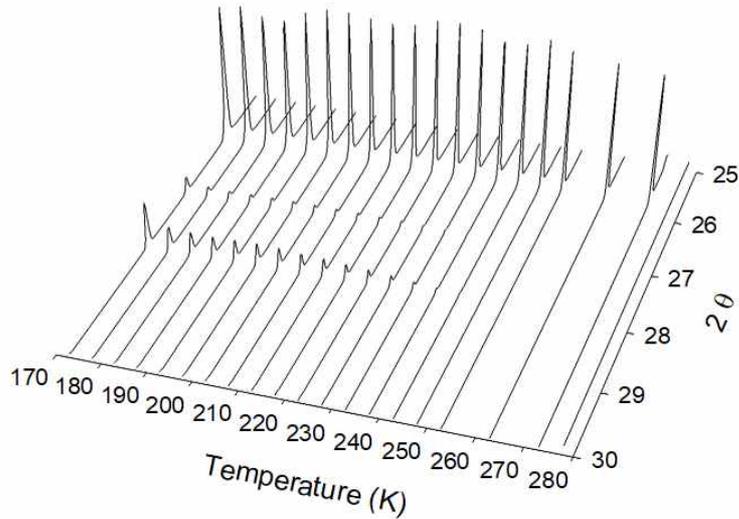


그림 36. PXRD를 이용한 C1 하이드레이트의 해리거동 ($I_h = 77.92\%$)

- Clay의 종류 중 하나인 Na-montmorillonite (Na-MMT) 존재 시, 그림 37의 PXRD 패턴과 같이 C1 하이드레이트의 최종 해리온도가 268 K까지 상승하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Na-MMT가 얼음과 함께 자기보존효과를 증대시켜 CH_4 하이드레이트의 해리를 늦추는 역할을 하기 때문으로 사료된다.
- 그러나, 그림 35, 36에서의 결과와 같이 얼음의 양이 CH_4 하이드레이트의 해리에 영향을 줄 수 있으므로, C1 + Na-MMT (50 wt%) 하이드레이트의 정량분석을 통해 얼음의 비율을 계산하였으며, 그 결과 133 K 기준 33.70%의 얼음이 존재하는 것을 확인하였다.
- 그림 36, 37을 비교하였을 때, 그림 37의 C1 하이드레이트의 얼음의 양이 그림 36의 C1 하이드레이트의 얼음의 양보다 적음에도 불구하고 최종 해리되는 온도는 Na-MMT가 존재했을 때가 (그림 37) 더 높으므로, 얼음의 양과 관계없이, Na-MMT 존재 시 C1 하이드레이트의 최종 해리 온도에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

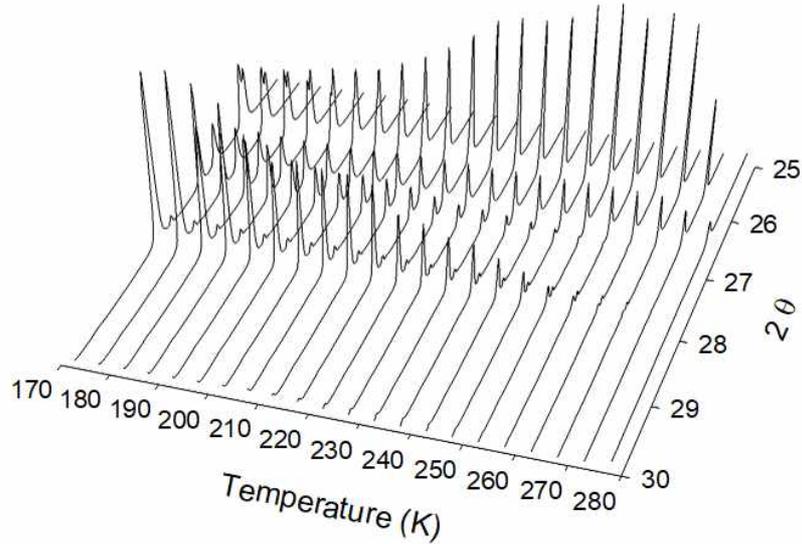


그림 37. PXR드를 이용한 C1 + Na-MMT (50 wt%) 하이드레이트의 해리거동 ($I_h = 33.70\%$)

(2) 자기보존 효과가 없는 단성분계 하이드레이트 + Na-MMT의 해리거동 분석

- Na-MMT의 존재가 자기보존효과가 없는 CHF_3 하이드레이트의 해리거동에 영향을 미치는지를 파악하기 위해 온도별 PXR드 패턴을 측정하였으며, 그림 38, 39에서 $2\theta = 27, 28^\circ$ 의 피크는 sI CHF_3 하이드레이트에서 나오는 피크이며, $2\theta = 25.5^\circ$ 의 피크는 얼음의 I_h 에서 나오는 피크이다.
- 그림 38에서 CHF_3 하이드레이트가 218 K의 온도에서 최종적으로 해리하는 것을 볼 수 있으며, 그림 39에서 Na-MMT (50wt%) 존재 시 223 K의 온도에서 해리하는 것을 볼 수 있다.
- 그림 38, 39을 통해 C1 하이드레이트의 해리거동과 달리 CHF_3 하이드레이트는 Na-MMT의 존재 유무와 관계없이 일정한 온도에서 해리하였으며, 이는 거시적 관점에서 보았을 때, Na-MMT에 의한 해리 지연 현상은 자기보존효과를 가지는 가스 하이드레이트에서만 관찰되는 것을 알 수 있다.

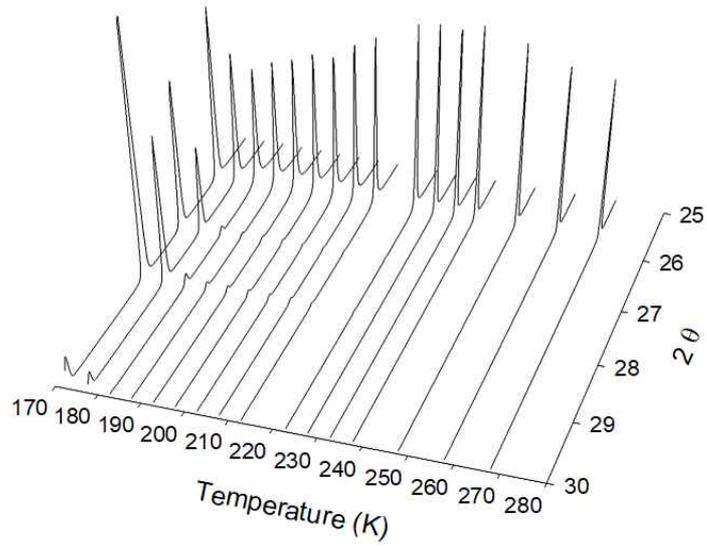


그림 38. PXRD를 이용한 CHF_3 하이드레이트의 해리거동

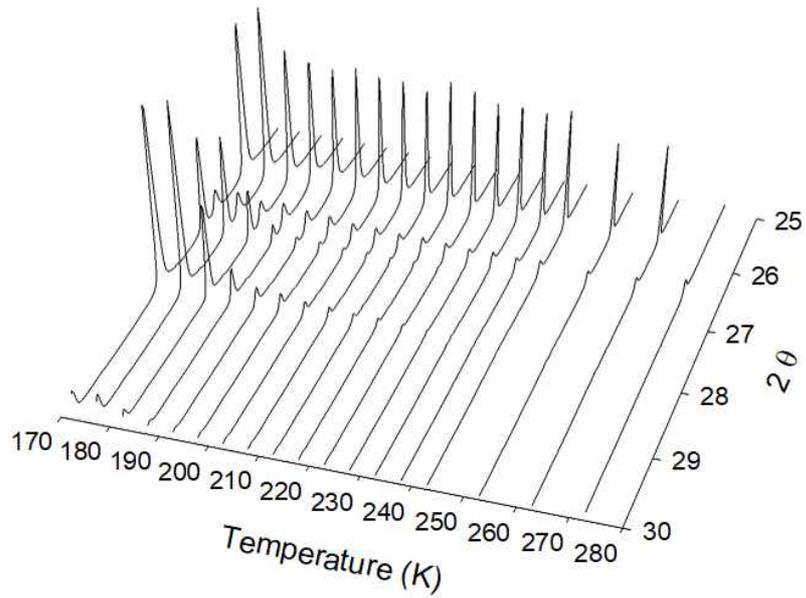


그림 39. PXRD를 이용한 $\text{CHF}_3 + \text{Na-MMT}$ (50wt%) 하이드레이트의 해리거동

3. 천연가스 하이드레이트의 동공점유 규명

가. LMGS를 포함하는 이성분계 하이드레이트의 동공점유 규명

- 그림 40, 41에서 볼 수 있듯이 이성분계 (C1 + C3, C1 + C2)에서 C1 분자에 해당되는 피크는 sII 하이드레이트의 작은 동공에 포집될 경우에 -4.3 ppm, 큰 동공에 포집될 경우 -8.2 ppm의 위치에서 나타났다. 또한, C3 분자에 해당하는 피크는 sII 큰 동공에 포집될 경우 17.5, 16.5 ppm의 위치에서 나타나며 C2 분자에 해당하는 피크는 6.1 ppm의 위치에 나타났다 (Subramanian et al., 2000; Lee and Seo, 2010).
- 그림 40, 41에서 NH, MCP가 존재할 경우, 앞서서와 같이 C1 분자에 해당되는 피크가 sII 하이드레이트의 작은 동공에 해당되는 -4.3 ppm, 큰 동공에 해당되는 -8.2 ppm, sH 하이드레이트의 중간 동공에 해당되는 -4.9 ppm에 나타난 것을 통하여 sII 하이드레이트와 sH 하이드레이트가 공존하고 있는 것을 확인하였다 (Subramanian et al., 2000; Lee and Seo, 2010; Lee et al. 2011).
- 또한, C3의 경우 17.5, 16.5 ppm 위치에 나타내며 C2의 경우 6.1 ppm 위치에 나타나는 것을 통해, liquid hydrocarbon이 첨가되더라도 특정 동공에 점유하는 현상은 그대로 유지됨을 알 수 있었다.
- LMGS의 경우, 별표 표시된 위치의 피크들은 포집된 LMGS를, 별표 표시되지 않은 위치의 피크들은 포집되지 않은 LMGS를 의미하며, 빨간 별표 표시된 위치의 경우, 포집된 LNGS와 그렇지 않은 LMGS의 구분이 되지 않는 피크를 의미한다. (Lee et al., 2011)
- 가스 하이드레이트의 동공 객체 점유율은 포집된 객체분자의 넓이와 통계 열역학 방정식을 사용하여 계산할 수 있다. 구조-II와 구조-H의 공존의 경우, large cage의 LMGS 점유율을 1.00으로 가정하였으며, LMGS 피크의 넓이는 포집된 객체의 피크와 포집되지 않은 객체의 피크의 넓이의 비를 통해 구하였다 (Seo and Lee, 2013).

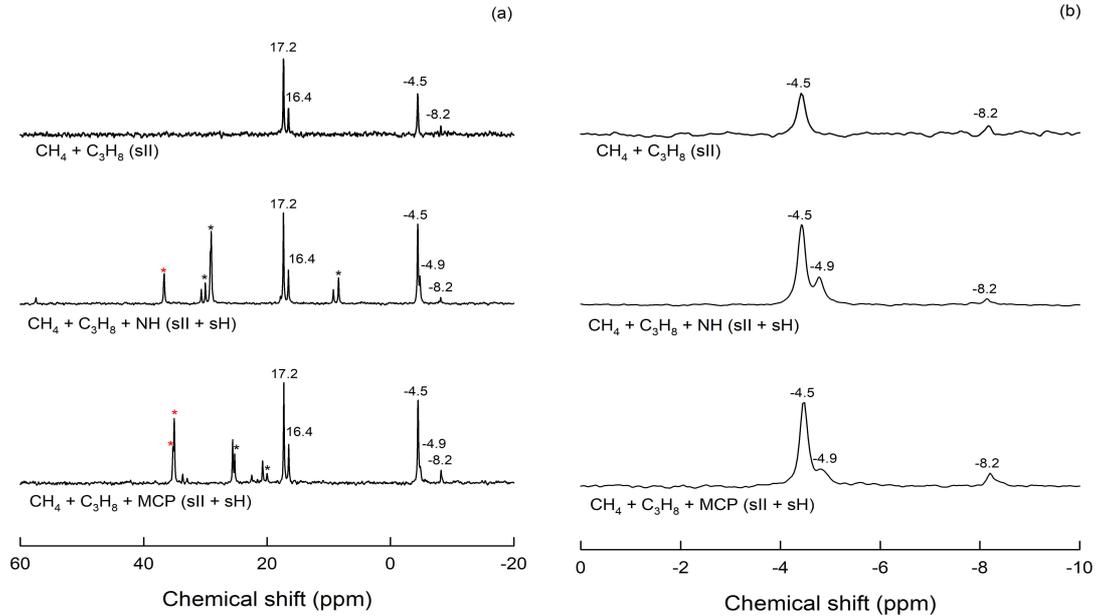


그림 40. NMR을 이용한 LMGs (NH, MCP)의 존재가 C1 + C3 하이드레이트의 구조 및 객체분자의 분포에 미치는 영향

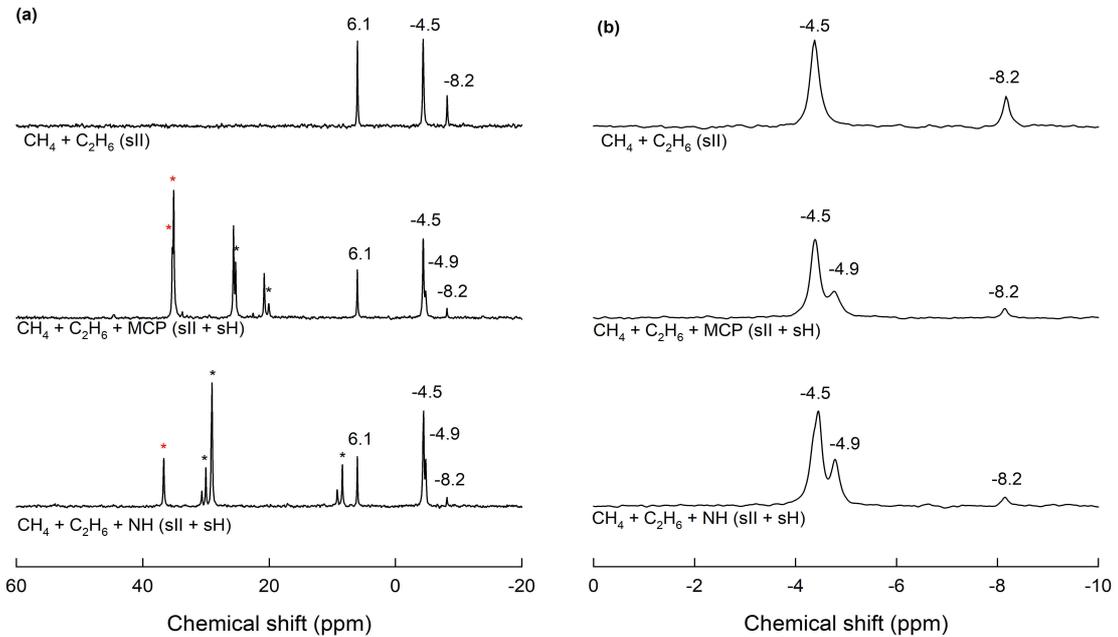


그림 41. NMR을 이용한 LMGs (NH, MCP)의 존재가 C1 + C3 하이드레이트의 구조 및 객체분자의 분포에 미치는 영향

- 표 2, 3에서 보는 바와 같이 sH에 포집된 C1의 동공 점유율은 LMGs의 종류에 관계없이 큰 차이를 보이지 않았으나, sII에 포집된 C1의 동공 점유율은 C1 + C3 하이드레이트와 C1 + C2 하이드레이트에 포집된 C1의 동공 점유율에 비하여 낮았다.
- C1 + C3 + LMGs 하이드레이트와 C1 + C2 + LMGs 하이드레이트 시스템에서 sII와 sH 구조가 공존하면서 동시에 두 구조에서 모두 C1을 포함하고 있기 때문에 sII 구조에서 C1

의 동공점유율이 감소하게 되었다.

표 2. C1 + C3 + LMGS (NH, MCP) 하이드레이트의 동공점유 분석

System	Cage occupancy					
	sII			sH		
	θ_{s,CH_4}	θ_{l,CH_4}	θ_{l,C_3H_6}	θ_{s,CH_4}	θ_{m,CH_4}	$\theta_{l,LMGS}$
C1 + C3	0.62	0.15	0.84	-	-	-
C1 + C3 + NH	0.52	0.15	0.84	0.79	0.81	1.00
C1 + C3 + MCP	0.48	0.21	0.79	0.79	0.80	1.00

표 3. C1 + C3 + LMGS (NH, MCP) 하이드레이트의 동공점유 분석

System	Cage occupancy					
	sII			sH		
	θ_{s,CH_4}	θ_{l,CH_4}	θ_{l,C_2H_6}	θ_{s,CH_4}	θ_{m,CH_4}	$\theta_{l,LMGS}$
C1 + C2	0.84	0.38	0.56	-	-	-
C1 + C2 + MCP	0.82	0.27	0.65	0.79	0.80	1.00
C1 + C2 + NH	0.73	0.29	0.60	0.78	0.82	1.00

나. Na-MMT 존재 시 단성분계 하이드레이트의 동공점유 규명

- 그림 42에서 보는 바와 같이, Na-MMT 존재 시 단성분계 하이드레이트의 동공점유 규명을 위해 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과 10 wt%와 50 wt%의 MMT를 첨가한 경우, 모두 -4.3 ppm, -6.6 ppm의 위치에 CH₄의 피크가 나타나는 것을 확인하였다.
- C1 하이드레이트의 피크에서와 같이 -4.3 ppm에서의 피크는 구조-I의 작은 동공에 포집된 C1을 의미하며, -6.6 ppm에서의 피크는 구조-I의 큰 동공에 포집된 C1을 의미한다.
- MMT 존재가 C1 하이드레이트의 구조와 동공 점유율에 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다.

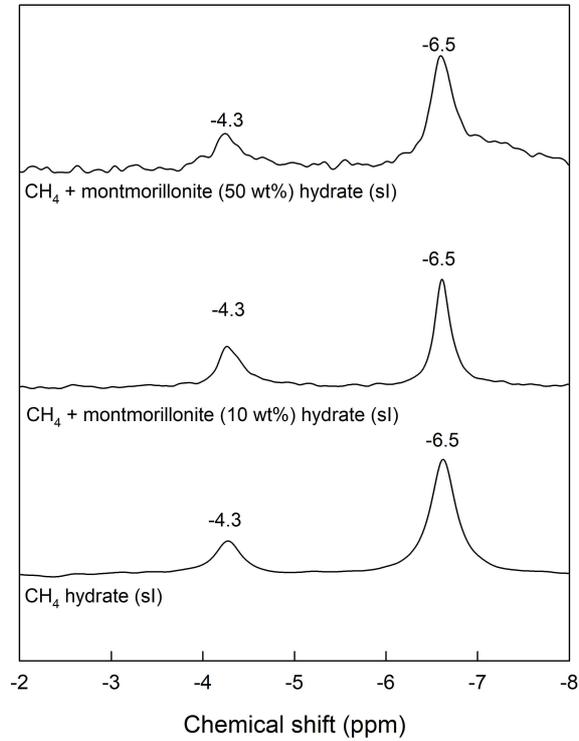


그림 42. NMR을 이용한 Na-MMT의 존재가 C1 + C3 하이드레이트의 구조 및 객체분자의 분포에 미치는 영향

극지연구소

4. 천연가스 하이드레이트의 열물성 측정

- 혼합가스 하이드레이트의 해리열을 측정하기에 앞서 실험에 사용된 정확한 물의 양을 알아야하므로 샘플형성에 관여하는 물의 양을 그림 43(a)와 같이 얼음의 해리열을 이용하여 측정하였다. 또한 하이드레이트의 전환율을 높이기 위하여 그림 43(b)와 같이 셀 내부의 온도를 하이드레이트가 형성되는 온도까지 낮춘 후 얼음은 녹으면서 하이드레이트가 녹지 않는 온도로 상승시키는 과정을 반복하였다.
- 이러한 heating-cooling cycle의 반복을 통하여 얼음의 생성피크가 점차적으로 줄어가는 것을 볼 수 있는데, 이는 상대적으로 생성된 가스 하이드레이트의 양이 점차적으로 늘어나는 것을 나타낸다.
- 대부분의 물이 하이드레이트로 전환된 것을 확인한 후, 하이드레이트 샘플의 온도를 천천히 올려 해리시키면 그림 43(c)와 같은 결과를 얻을 수 있으며 이를 통하여 상평형 온도 및 해리열을 구할 수 있다. 각 조성에 따른 하이드레이트 샘플에 대하여 이러한 일련의 과정을 거친 후에 얻은 해리엔탈피를 그림 44 및 표 4에 나타내었다.
- 해리엔탈피는 가스 하이드레이트의 구조 및 객체분자의 동공 점유율과 밀접한 관련이 있으며, 가스 하이드레이트의 열적 안정성을 간접적으로 나타낸다. C1 하이드레이트의 해리엔탈피는 54.1 ± 0.2 kJ/mol의 값을 나타내었고, C1 + C2 하이드레이트의 경우 64.6 kJ/mol, C1 + C3 하이드레이트의 경우 86.3 ± 0.6 kJ/mol을 나타내었으며, 그림 44에 나타난 바와 같이 상대적으로 큰 분자가 포집되는 경우 해리하기 위하여 더 많은 열을 요구하는 것을 알 수 있었다.

극지연구소

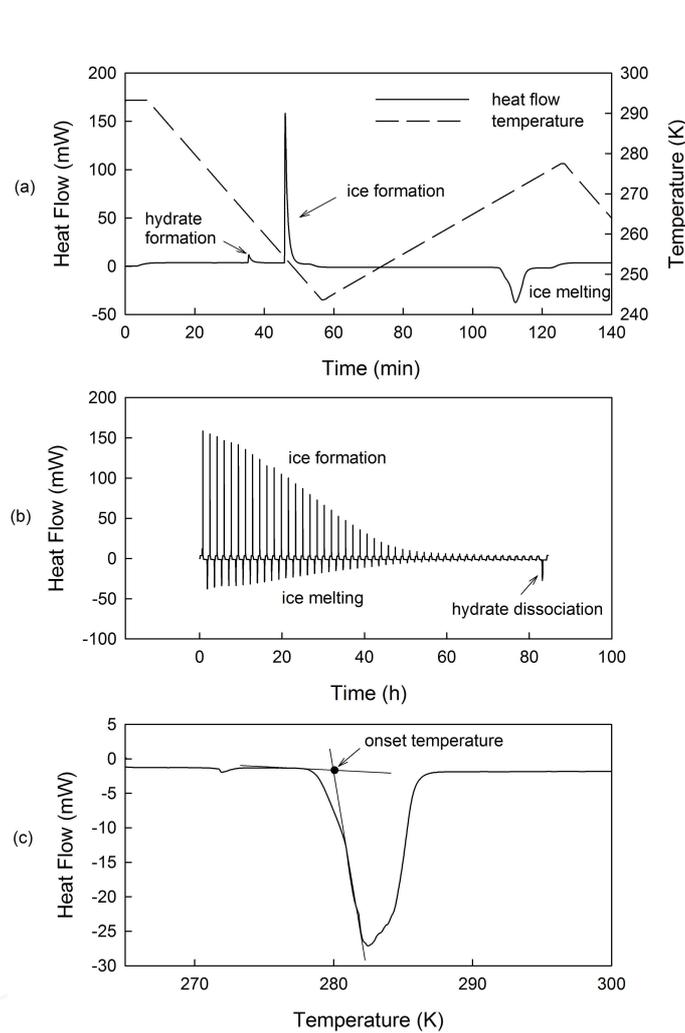


그림 43. (a) 가스 하이드레이트 형성시 heating-cooling cycle, (b) 가스 하이드레이트 해리 열 측정과정, (c) 가스 하이드레이트의 해리 thermogram

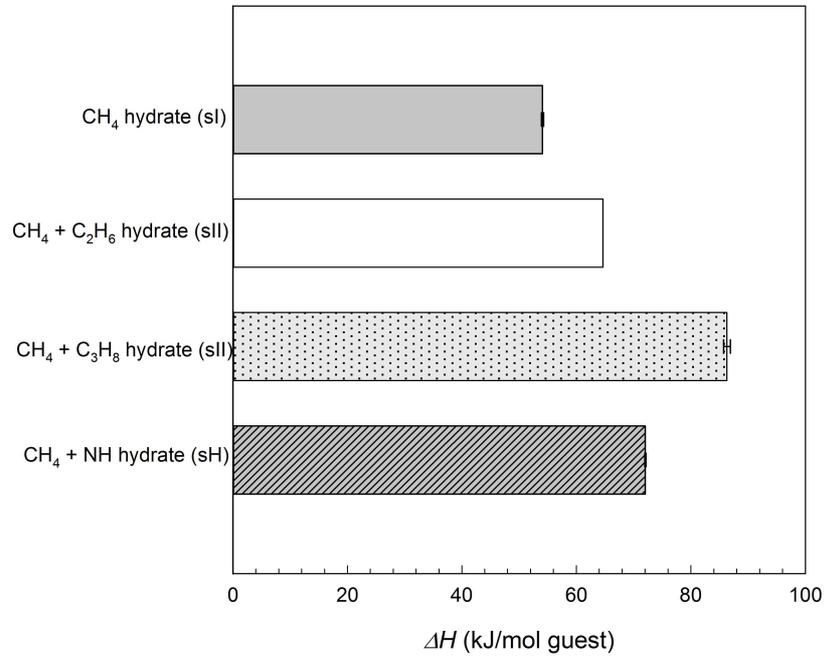


그림 44. 다양한 조성에서 형성된 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피

표 4. 다양한 조성에서 형성된 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피

system	structure	ΔH (kJ/mol guest)
CH ₄	sI	54.1 ± 0.2
CH ₄ + C ₂ H ₆	sII	64.6
CH ₄ + C ₃ H ₈	sII	86.3 ± 0.6
CH ₄ + NH	sH	72.1 ± 0.1

5. 북극 천연가스 하이드레이트의 분석

- 2018년과 2019년에 걸친 두 번의 아라온 크루즈 (ARA09C와 ARA10C)를 통해 Chukchi Plateau의 Araon Mound에서 북극 천연가스 하이드레이트의 탐사를 진행하였으며, Araon Mound 03 (AM03) 과 Araon Mound 06 (AM06)에서 북극 천연가스 하이드레이트의 샘플링에 성공하였다.
- 그림 45과 표5에 각 마운드별 위도와 경도, 깊이, 온도, 염도에 대한 데이터를 제시하였다.

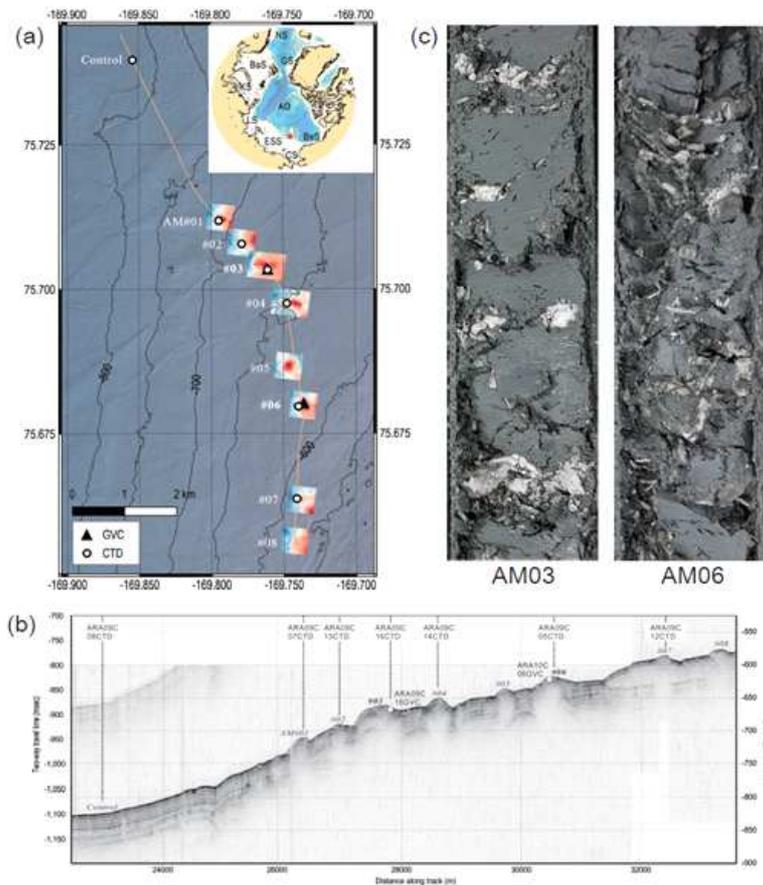


그림 45. (a) 샘플링이 진행된 Araon Mounds 지도 (b) Araon Mound들의 sub-bottom profiling (c) 북극 가스하이드레이트를 포함하고 있는 sediment core 단면도

표 5. Araon Mound들의 코어 샘플링 조건

Mound	Latitude (°)	Longitude (°)	Depth (m)	Temperature (K)	Salinity (wt%)	NGHs
0	169 51.26 W	75 44.38 N	805.7	273.7	3.488	-
1	169 47.68 W	75 42.71 N	694.1	273.8	3.488	-
2	169 46.72 W	75 42.47 N	671.2	273.8	3.488	-
3	169 45.65 W	75 42.20 N	643.0	273.9	3.488	Discovered
4	169 44.85 W	75 41.85 N	631.7	273.6	3.488	-
6	169 44.16 W	75 40.77 N	598.0	274.0	3.488	Discovered
7	169 44.46 W	75 39.82 N	571.4	274.0	3.488	-

- AM03 및 AM06에서 샘플링된 북극 천연가스 하이드레이트의 기체 조성을 알아보기 위하여 천연가스 하이드레이트를 해리시켜 GC를 이용하여 기체 성분을 측정하였다.
- 그림 46에서 보는 바와 같이, AM03과 AM06에서 샘플링된 북극 천연가스 하이드레이트는 모두 99% 이상의 C1으로 구성되어있는 것을 볼 수 있으며, 1% 미만의 소량의 H₂S와 CO₂가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 구조-I의 하이드레이트 형태로 마운드 상에 존재해 있다는 것을 의미한다.
- C1을 제외한 미량의 기체들의 존재는 북극 천연가스 하이드레이트가 C1 100%로 구성된 하이드레이트에 비해 조금 더 높은 온도와 낮은 압력의 안정영역을 가질 수 있다는 것을 나타낸다.

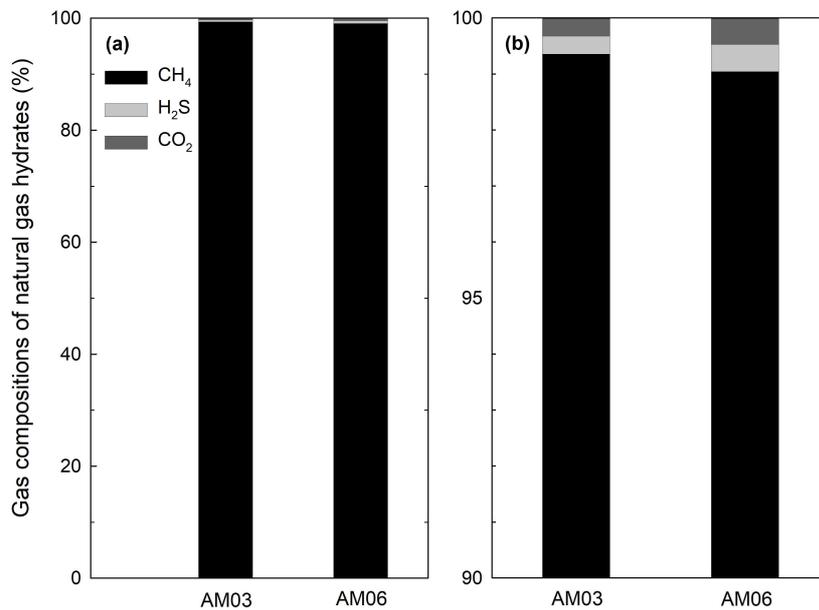


그림 46. GC를 이용한 해리된 북극 천연가스 하이드레이트의 기체 분석

- 북극 천연가스 하이드레이트의 객체 점유 거동과 구조를 확인하기 위하여 ¹³C NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 그림 47에서 제시하였다.
- 그림 47과 같이, AM03과 AM06의 하이드레이트 샘플 모두 -4.3 ppm과 -6.6 ppm의 위치에서 피크가 나타났으며, 이는 C1 하이드레이트에서 나타나는 피크들과 동일한 위치로서 -4.3 ppm에서 나타나는 피크는 구조-I의 작은 동공에 포집된 C1을, -6.6 ppm에서 나타나는 피크는 구조-I의 큰 동공에 포집된 C1을 의미한다.
- 이는 미량의 CO₂와 H₂S가 존재함에도 불구하고, C1 하이드레이트의 구조에는 영향을 주지 않은 것으로 판단된다.
- 피크의 넓이와 통계 열역학 방정식을 이용하여 객체의 동공 점유율을 계산할 수 있으나, 북극 천연가스 하이드레이트는 미량의 CO₂와 H₂S를 포함하고 있어 C1의 정보만 가지고 정확한 객체들의 동공 점유율을 계산할 수 없다. 대신 C1의 피크 넓이 비를 통해 C1의 큰 동공과 작은 동공에서의 점유의 상대 비를 알아낼 수 있다.

- 순수 C1 하이드레이트의 경우 $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1} = 1.09$, AM03 하이드레이트 샘플의 경우 $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1} = 1.06$, AM06 하이드레이트 샘플의 경우 $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1} = 1.03$ 을 가지는 것을 확인하였으며, 이는 CO₂와 H₂S가 매우 적은 양으로 존재하여 실제 C1의 동공 점유 특성에 큰 영향을 주지 않았음을 나타낸다.

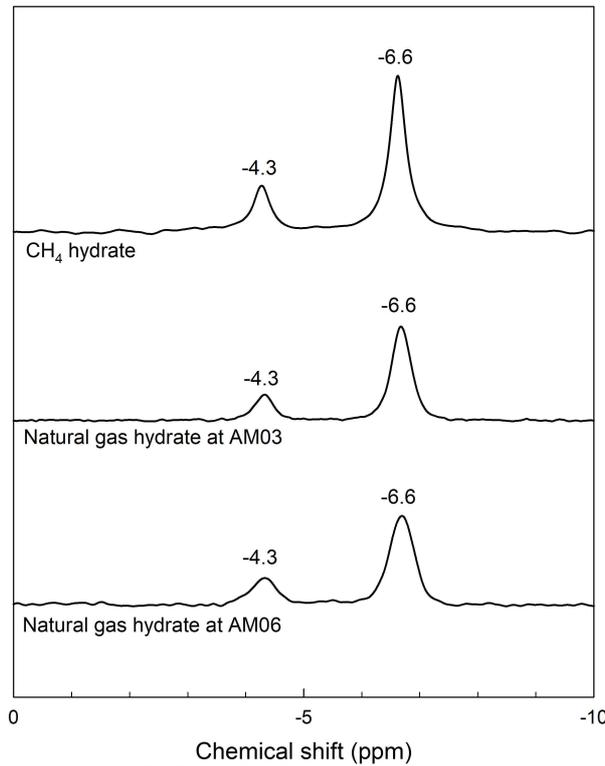


그림 47. ¹³C NMR을 이용한 북극 천연가스 하이드레이트의 구조 및 동공점유 분석

- GC를 통해 북극 천연가스 하이드레이트에 C1이외에도 CO₂와 H₂S가 포함되어 있음을 밝혀냈으나, 실제 천연가스 하이드레이트의 동공 내에 포집되어 있다는 직접적인 실험적 증거는 제시하지 못하였다.
- Raman 분광기를 이용하여 천연가스 하이드레이트 샘플을 분석하였으며, 그림 48에서 보는 바와 같이, 1200-1300 cm⁻¹ 범위에서는 아무런 피크가 나타나지 않았다. 이는 CO₂가 sI 하이드레이트에 포집될 때 1274 cm⁻¹과 1380 cm⁻¹ 위치에서 피크가 나타난다는 것을 고려할 때, 천연가스 하이드레이트에 CO₂가 포집되어 있지 않음을 의미한다 (Uchida et al., 1995). 따라서, GC에서 검출된 CO₂는 물속에 용해되어있는 형태로 존재하고 있다고 판단된다.
- 2520-2640 cm⁻¹의 범위에서 2571, 2594, 2606 cm⁻¹에서 세 종류의 피크들이 관찰되었으며, 이는 각각 물 안에 해리된 HS⁻이온, sI의 큰 동공에 포집된 H₂S, sI의 작은 동공에 포집된 H₂S를 의미한다 (Peltzer et al., 2016). 따라서 H₂S는 CO₂와는 달리 실제 북극 천연가스 하이드레이트의 동공에 포집되어 있으며, 물 속에도 부분적으로 해리되어 있음을 밝혀내었다.
- 2880-2940 cm⁻¹의 범위에서는 2904, 2915 cm⁻¹의 총 두 종류의 피크들이 관찰되었고, 이들

은 각각 sI 큰 동공 안에 포집된 C1과 sI 작은 동공 안에 포집된 C1을 나타낸다.

- Raman 스펙트럼의 면적비를 통하여 C1의 동공별 점유율비, $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1}$ 을 구하였으며, AM03 샘플의 경우 $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1} = 1.03$, AM06 샘플의 경우 $\theta_{l,C1}/\theta_{s,C1} = 1.01$ 이었으며, 이는 NMR의 결과와 일치하였다.
- 이와 같은 결과는 실제 북극 천연가스 하이드레이트 동공 안에 C1과 H₂S만 존재하며, H₂S는 매우 적은 양으로 존재하여 C1의 동공점유 비에 거의 영향을 주지 않은 것으로 판단된다.

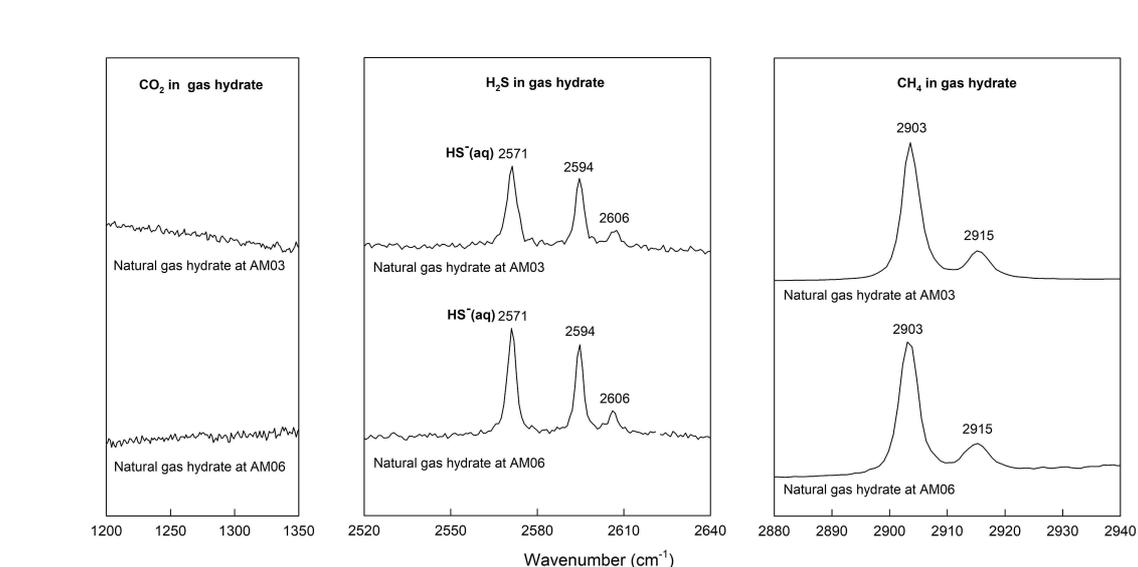


그림 48. Raman 분광기를 이용한 북극 천연가스 하이드레이트의 구조 및 동공점유 분석

- 북극 천연가스 하이드레이트의 직접적인 구조 규명과 객체의 정확한 동공점유율을 제시하기 위해 PXRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 그림 49와 표 6에 제시하였다.
- AM03 하이드레이트의 lattice parameter는 $a=11.8788(2)\text{\AA}$, AM06 하이드레이트는 $a=11.8654(1)\text{\AA}$ 의 값을 가지는 것을 밝혀졌으며, $a=11.8822(7)\text{\AA}$ 의 값을 가지는 C1 하이드레이트와 유사한 것을 알 수 있었다 (Mok et al., 2020). H₂S가 극미량으로 존재하여 북극 천연가스 하이드레이트의 lattice parameter에 큰 영향을 주지 못했음을 의미한다.
- Rietveld refinement를 통해 C1과 H₂S의 동공점유율을 계산하였으며, 그 값들을 표6에 제시하였다. AM03 하이드레이트에서 C1의 경우 작은 동공에 0.8797을, 큰 동공에 0.9364의 값을 가지며, AM06 하이드레이트에서 C1의 경우 작은 동공에 0.8755를, 큰 동공에 0.9211의 값을 가졌다. C1의 큰 동공과 작은 동공에서의 점유율의 비는 NMR과 Raman에서 얻은 값과 일치하는 것을 확인하였다.
- H₂S의 경우, AM03 하이드레이트의 작은 동공에 0.0074, 큰 동공에 0.0076의 점유율을 가지며, AM06 하이드레이트의 작은 동공에 0.0075, 큰 동공에 0.0082의 점유율을 보이는 것을 확인하였으며, GC 측정결과와 매우 적은 비율의 H₂S가 하이드레이트의 내부에 포집되어 있다는 것을 알 수 있었다.

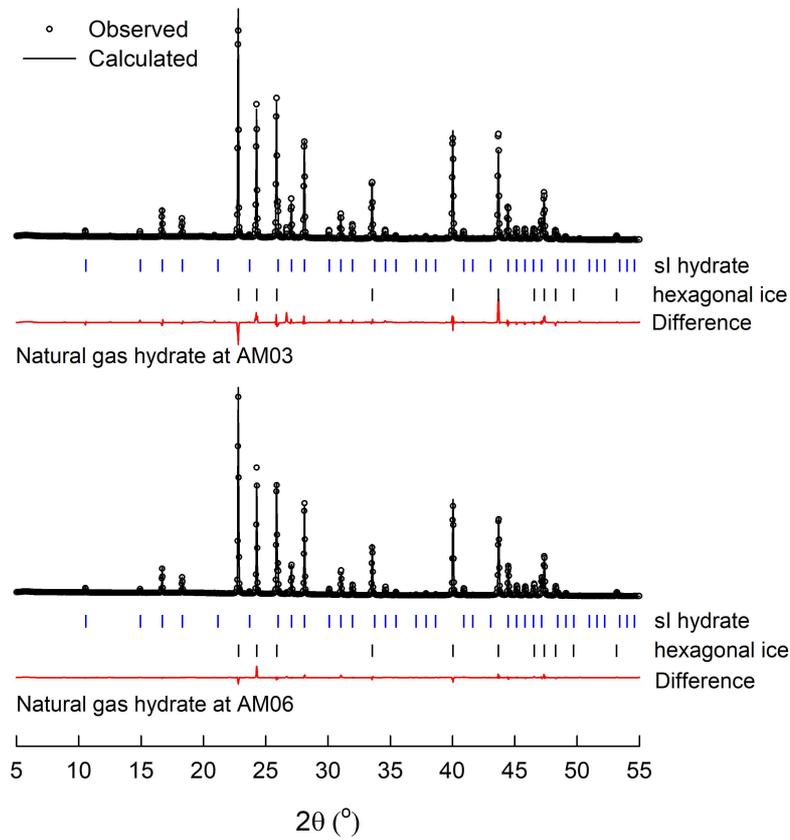


그림 49. PXRD를 이용한 북극 천연가스 하이드레이트의 구조 분석

표 6. Rietveld 분석을 이용한 AM03과 AM06 하이드레이트의 결정학적 정보

Sample	Structure (space group)	Lattice parameter (Å)	Cage occupancy				Weight fraction (%)		R_{wp} (%)
							sI	Ih	
NGHs at AM03	sI ($Pm\bar{3}n$)	11.8788 (2)	0.8797	0.9364	0.0074	0.0076	36.26 (0.38)	63.74 (0.75)	14.4
NGHs at AM06	sI ($Pm\bar{3}n$)	11.8654 (1)	0.8755	0.9211	0.0075	0.0082	34.73 (0.20)	63.77 (0.41)	8.11

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

목 표	달 성 내 용	달성도 (%)
북극 가스 하이드레이트의 안정영역 확보	실험실 모사 하이드레이트 시료에 대한 안정영역 측정 완료	100
	염, 기체 조성, clay, 액상 탄화수소의 영향 분석	
북극 가스 하이드레이트의 열물성 측정	고압 시차주사열량계를 이용한 해리엔탈피의 실험적 측정	100
	단성분계와 다성분계 시스템의 해리엔탈피 측정 완료	
북극 가스 하이드레이트의 구조 규명	실험실 모사 하이드레이트 시료에 대한 구조 규명	100
	북극 현장 하이드레이트 샘플에 대한 구조 분석 완료 NMR, Raman, PXRD 활용한 교차 검증	
가스 하이드레이트의 동공점유 특성 분석	실험실 모사 하이드레이트 시료에 대한 동공 점유 특성 분석 완료	100
	북극 현장 하이드레이트 샘플에 대한 동공 점유 특성 분석 완료	
	NMR, Raman, PXRD 활용한 교차 검증	

극지연구소

제 2 절 연구성과

가. 연구성과 실적(건)

구분	지식재산권				논문게재				학술발표		기술이전		기타
	출원		등록		SCI/E		비SCI		국내	국외	유상	무상	저서 등
	국내	국외	국내	국외	국내	국외	국내	국외					
실적(건)						5			7	4			

나. 연구성과 세부 내역

○ 논문

번호	게재일	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	유형
			주저자	교신저자	공동저자				
1	2016.09.15	Dual inhibition effects of diamines on the formation of methane gas hydrate and their significance for natural gas production and transportation	임지연	서용원	김은애	Energy Conversion and Management	124	국외	SCI
2	2018.04.15	Characterization of cyclopentane clathrates with gaseous guests for gas storage and separation	이준섭	서용원		Chemical Engineering Journal	338	국외	SCI
3	2019.09.01	Experimental and computational investigation of methane hydrate inhibition in the presence of amino acids and ionic liquids	이동영	서용원		Energy	182	국외	SCI
4	2021.01.15	Experimental investigation of the exact role of large-molecular guest substances (LMGSs) in determining phase equilibria and structures of natural gas hydrates	이준섭	서용원	이동영	Energy	215	국외	SCI

5	2021.04.01	Complex phase behaviors and structural coexistence of natural gas hydrates containing large-molecule guest substances	이준섭	서용원	고결, 목정훈	Energy & Fuels	35	국외	SCI
---	------------	---	-----	-----	---------	----------------	----	----	-----

○ 학술발표

번호	발표일	논문명	저자		학술회의명	국내외 구분
			주발표자	공동발표자		
1	2016.11	Enclathration of CO ₂ as a co-guest of structure H hydrates in the CO ₂ + N ₂ + methylcyclopentane (MCP) + water systems	이동영	이요한, 임지연, 서용원	The 5th Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering	국외
2	2016.05	메탄 하이드레이트 생성 과정에서 piperazine과 hydrazine의 열역학적/동적 이중 저해효과	임지연	김은애, 서용원	한국신재생에너지학회 춘계학술대회	국내
3	2017.10	Pseudo-hydrate inhibition behavior in gas hydrate systems containing large molecule guest substances (LMGSs)	이준섭	서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	국내
4	2017.05	Complex phase behavior and structural coexistence of natural gas hydrates containing large molecular guest substances	이준섭	서용원	The 17th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE)	국외
5	2018.10	Accurate phase behavior and structural identification of natural gas hydrates containing large molecule guest substances (LMGSs)	이준섭	서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	국내
6	2018.06	Experimental verification of CH ₄ -CO ₂ replacement in various gas hydrate structures for CH ₄ production and CO ₂ sequestration	최원중	이요한, 서용원	The 13th ISOPE Ocean Mining & Gas Hydrates Symposium	국외
7	2019.05	Na-몬모릴로나이트 존재 시 CH ₄ 하이드레이트의 해리 및 객체 동공점유 거동 관찰	이준섭	서용원	한국신재생에너지학회 춘계 학술대회	국내
8	2019.10	Guest distributions and dissociation behaviors of CH ₄ hydrates in the presence of Na-montmorillonite	이준섭	서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	국내

9	2019.09	Screening and Performance Evaluation of Hydrogen Bond Donors (HBDs) and Acceptors (HBAs) as CH ₄ hydrate inhibitors	고우진	이동영, 김기섭, 서용원	Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2019	국외
10	2020.10	Synergism in thermodynamic promotion of cyclopentane (CP) and tetrahydrofuran (THF) on CH ₄ hydrate	이준섭	서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	국내
11	2020.08	구조-II 하이드레이트에 연소 배가스 주입 시 이산화탄소와 질소의 경쟁적 동공 점유가 치환 거동에 미치는 영향	최원중	목정훈, 서용원	한국신재생에너지학회 학술대회	국내



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절. 연구결과의 활용방안

- 북극 해저의 염이나 다공성 매질의 존재로 인한 가스 하이드레이트 안정영역의 이동, 구조 규명 및 동공 점유율의 변화, 열 물성의 변화 등에 대한 연구는 북극 가스 하이드레이트의 부존 영역 예측, 매장량 추정, 생산에 필요한 열량 계산 등 탐사와 개발을 위하여 필요한 가스 하이드레이트 물성 연구에 매우 중요한 기초 자료로 활용 가능함.
- 저해제로 작용하는 염과 다공성 매질이 하이드레이트 안정영역을 이동하게 하는 메커니즘, 염의 이온이 가스 하이드레이트의 주체 분자인 물의 수소 결합을 방해하는 원리, 다공성 매질의 기하학적 제한이 물의 활동도를 낮추는 원리에 대한 학술적인 규명은 열역학 분야 뿐만 아니라 화학 분야의 학술적 발전에 기여할 수 있음.
- 실험 결과는 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 기체 분리공정, 천연가스 수송 및 저장법, 이산화탄소 심해저장 등의 여타 가스 하이드레이트 응용공정에서도 유용한 파라미터로 활용될 수 있음.
- 연구결과의 학회발표 및 논문 출판을 통하여 참여 연구원의 관련 분야에 대한 지식을 넓히고 국내외 관련 연구자와의 교류를 통하여 연구의 국제화에 기여할 수 있음.

제 2 절. 기대성과 및 파급효과

- 천연가스 하이드레이트의 물리화학적 물성 측정으로 인하여 향후 생산 기법 결정에 중요한 역할을 하며 탐사 및 개발/생산 공정의 발전에 기여함.
- 지속적으로 증가하고 있는 천연가스 수요에 대비하여 천연가스를 안정적으로 공급할 수 있는 미래 청정에너지원 확보에 일조할 것으로 기대됨.
- 북극 항로개발과 북극 자원개발과 더불어 향후 동해에 부존된 천연가스 하이드레이트 개발 기술과 연계하여 에너지의 안정적 확보와 지속적인 개발을 위한 정부 정책의 결정에 중요한 역할을 할 것으로 판단됨.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

American Mineralogist, Volume 94, pages 372–379, 2009

The stability of methane hydrate intercalates of montmorillonite and nontronite: Implications for carbon storage in ocean-floor environments

A.F. KOSTER VAN GROOS* AND STEPHEN GUGGENHEIM

Department of Earth and Environmental Sciences, University of Illinois at Chicago, 845 West Taylor Street, Chicago, Illinois 60607, U.S.A.

ABSTRACT

Sodium-rich montmorillonite, Na-exchanged montmorillonite, and Na-exchanged nontronite form intercalate complexes with methane hydrate, identified by a characteristic $d(001)$ value of ~ 2.2 nm. The upper stability of both Na-rich montmorillonite–methane-hydrate complexes is nearly identical to that of methane hydrate, whereas that of Na-exchanged nontronite–methane-hydrate complex is ~ 1 °C lower. The low-temperature stability of these complexes is controlled by dehydration reactions of the montmorillonite and nontronite. At temperatures of 2 °C, the $d(001)$ value of the montmorillonite complex decreases step-wise with decreasing temperature from ~ 2.2 nm at 2 °C to 1.6 nm at ≤ -5 °C, indicating that H₂O is progressively expelled from the interlayer. All methane is probably expelled at ~ 0 °C. The $d(001)$ value of the nontronite complex did not show a similar step-wise reduction and, consequently, the lower stability of this complex is not well established. We conclude that under conditions of reduced salinity, smectite may sufficiently swell and intercalate with methane hydrate in an intermediate to deep-ocean floor environment. Consequently, these smectite–methane-hydrate complexes in the sub-ocean-floor surface may store substantial quantities of carbon.

American Mineralogist, Volume 99, pages 401–414, 2014

Interaction of methane hydrate complexes with smectites: Experimental results compared to molecular models

**RUBÉN MARTOS-VILLA^{1,*}, STEPHEN GUGGENHEIM², M. PILAR MATA³, C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ⁴ AND
FERNANDO NIETO^{4,5}**

¹Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, Avenue República Saharaui s/n, 11510, Puerto Real, Spain

²Department of Earth and Environmental Sciences, University of Illinois at Chicago, 845 W. Taylor Street, Chicago, Illinois 60607, U.S.A.

³Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas, 23, 28003, Madrid Spain

⁴Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Avenue de las Palmeras, 4, 18100, Armilla, Granada, Spain

⁵Universidad de Granada-CSIC, Avenue Fuentenueva s/n, 18002, Granada, Spain

ABSTRACT

Molecular simulations were performed to determine the structure and behavior of methane hydrate complexes in the interlayer of Na-rich montmorillonite and beidellite smectite. Molecular dynamics (MD) simulations used NPT ensembles in a $4 \times 4 \times 1$ supercell comprised of montmorillonite or beidellite with methane hydrate complexes in the interlayer. The simulations presented here are in agreement with experimental data that show a significantly expanded interlayer (Guggenheim and Koster van Groos 2003; Koster van Groos and Guggenheim 2009). The smectite 2:1 layer forms part of the coordination sphere enclosing methane molecules; the MD results show that water molecules close to the siloxane surface form mixed cages that enclose methane molecules between basal oxygen atoms of the silicate rings and water molecules from the hydrogen bonding network. However, the higher tetrahedral charge did not favor the formation of methane hydrate components in the interlayer. Thus, methane hydrate complexes can be formed in pure montmorillonite more easily than in beidellite.

Clay minerals obtained from marine localities with associated methane seeps and with variable Na, K, Ca, and Mg interlayer compositions were used to examine how swelling capacity affects the crystallization of smectite-methane-hydrate complexes. Results show that the formation of these complexes depends on the swelling capacity in the smectite. In samples with limited swelling properties, methane hydrate is formed in the pore spaces between particles and on the external surface of clays.

- 최근 미국 및 스페인 연구자들이 천연가스 하이드레이트 매장지역에 존재하는 clay들 중 montmorillonite의 interlayer에서 CH₄ 하이드레이트가 형성가능하다는 연구결과를 지속적으로 발표하고 있다. 아직 이러한 결과를 동공객체 점유 및 해리거동의 연구까지 확장하고 있지는 않은 것으로 판단된다.
- 따라서, 이 연구에 대한 지속적인 지원을 통하여 clay를 포함한 여러 환경 요인들이 가스 하이드레이트의 열역학적 및 구조적 특성에 미치는 영향을 명확히 규명함으로써 북극 천연 가스 하이드레이트 탐사 및 개발을 위한 기초 자료 확보에 기여할 수 있다.

제 7 장 참고문헌

- Adisasmito, S., Frank, R.J., and Sloan, E.D. (1991) Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36, 68.
- Clennell, M. B., Hovland, M., Booth, J. S., Henry, P., and Winters, W. J. (1999). Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B10), 22985–23003.
- Collett, T. S. (1993). Natural gas production from Arctic gas hydrates. US geological survey professional paper, 1570, 299–311.
- Collett, T. S., and Dallimore, S. R. (2000). Permafrost-associated gas hydrate. In *Natural Gas Hydrate* (pp. 43–60). Springer, Dordrecht.
- Deaton, W.M. and Frost, E.M., Jr. (1946) Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines, U.S. Bureau of Mines Monograph 8, p. 101.
- Handa, Y. P. (1986). Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 18(9), 891–902.
- Hutz, U. and Englezos, P. (1996) Measurement of structure H hydrate phase equilibrium and effect of electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*. 117, 178–185.
- Kim, S., Kim, K. S., and Seo, Y. (2017). CH₄ enclathration in tetra-iso-amyl ammonium bromide (TiAAB) semiclathrate and its significance for natural gas storage. *Chemical Engineering Journal*, 330, 1160–1165.
- Kirchner, M. T., Boese, R., Billups, W. E., and Norman, L. R. (2004). Gas hydrate single-crystal structure analyses. *Journal of the American Chemical Society*, 126(30), 9407–9412.
- Kumar, R., Linga, P., Moudrakovski, I., Ripmeester, J. A., and Englezos, P. (2008). Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities. *AIChE journal*, 54(8), 2132–2144.
- Kvenvolden, K. A. (1988). Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?. *Chemical geology*, 71(1–3), 41–51.
- Lee, J. W., Lu, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., Ohmura, R., Alavi, S., and Ripmeester, J. A. (2011). ¹³C NMR studies of hydrocarbon guests in synthetic structure H gas hydrates: Experiment and computation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(9), 1650–1657.
- Lee, S. and Seo, Y. (2010) Experimental measurement and thermodynamic modeling of

- the mixed $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ clathrate hydrate equilibria in silica gel pores: effects of pore size and salinity. *Langmuir*, 26 (12), 9742–9748.
- Lee, Y., Kim, Y., and Seo, Y. (2015) Enhanced CH_4 recovery induced via structural transformation in the CH_4/CO_2 replacement that occurs in sH hydrates. *Environmental Science & Technology*, 49, 8899–8906.
- Lee, Y., Choi, W., Shin, K., and Seo, Y. (2017). CH_4 - CO_2 replacement occurring in sII natural gas hydrates for CH_4 recovery and CO_2 sequestration. *Energy conversion and management*, 150, 356–364.
- Lu, H., Seo, Y. T., Lee, J. W., Moudrakovski, I., Ripmeester, J. A., Chapman, N. R., and Pohlman, J. (2007). Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, 445(7125), 303–306.
- Makino, T., Nakamura, T., Sugahara, T., and Ohgaki, K. (2004). Thermodynamic stability of structure-H hydrates of methylcyclopentane and cyclooctane helped by methane. *Fluid phase equilibria*, 218(2), 235–238.
- Max, M. D., Johnson, A. H., and Dillon, W. P. (2013). Natural gas hydrate–arctic ocean deepwater resource potential (pp. 19–23). Dordrecht: Springer.
- Mehta, A. P. and Sloan Jr, E. D. (1993). Structure H hydrate phase equilibria of methane+ liquid hydrocarbon mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(4), 580–582.
- Mok, J., Choi, W., and Seo, Y. (2020). Time-dependent observation of a cage-specific guest exchange in sI hydrates for CH_4 recovery and CO_2 sequestration. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124434.
- Morita, K., Nakano, S., and Ohgaki, K. (2000). Structure and stability of ethane hydrate crystal. *Fluid Phase Equilibria*, 169(2), 167–175.
- Peltzer, E. T., Zhang, X., Walz, P. M., Luna, M., and Brewer, P. G. (2016). In situ Raman measurement of HS^- and H_2S in sediment pore waters and use of the HS^- : H_2S ratio as an indicator of pore water pH. *Marine Chemistry*, 184, 32–42.
- Qi, Y., Wu, W., Liu, Y., Xie, Y., and Chen, X. (2012). The influence of NaCl ions on hydrate structure and thermodynamic equilibrium conditions of gas hydrates. *Fluid phase equilibria*, 325, 6–10.
- Robinson, D. B., and Metha, B. R. (1971). Hydrates in the propanecarbon dioxide–water system. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 10(01).
- Sloan Jr, E. D. and Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases. CRC press.
- Seo, Y., Kang, S. P., Lee, J., Seol, J., and Lee, H. (2011). Hydrate equilibrium data of the $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ gas mixture and simulated natural gas in the presence of 2, 2-Dimethylbutane and methylcyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2316–2321.

- Seo, Y. T. and Lee, H. (2003). ^{13}C NMR analysis and gas uptake measurements of pure and mixed gas hydrates: Development of natural gas transport and storage method using gas hydrate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(6), 1085-1091.
- Seo, Y. J., Seol, J., Yeon, S. H., Koh, D. Y., Cha, M., Kang, S. P., and Lee, H. (2009). Structural, mineralogical, and rheological properties of methane hydrates in smectite clays. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(4), 1284-1291.
- Subramanian, S., Kini, R. A., Dec, S. F., and Sloan Jr, E. D. (2000). Structural transition studies in methane+ ethane hydrates using Raman and NMR. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912(1), 873-886.
- Uchida, T., Takagi, A., Kawabata, J., Mae, S., and Hondoh, T. (1995). Raman spectroscopic analyses of the growth process of CO_2 hydrates. *Energy conversion and management*, 36(6-9), 547-550.
- Yakushev, V. S., and Collett, T. S. (1992). Gas hydrates in Arctic regions: risk to drilling and production. In *The Second International Offshore and Polar Engineering Conference*. International Society of Offshore and Polar Engineers.



KOPRI

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.