

북극 해저 및 영구동토층 환경이 가스
하이드레이트의 안정영역 및 물리화학적 특성에
미치는 영향 분석

Effects of Artic Environments on Stability Regions and
Physico-chemical Properties of Gas Hydrates



울산과학기술원

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “서북극권 해역 가스하이드레이트 특성 및 고해양환경변화 복원 연구”
과제의 위탁연구 “북극 해저 및 영구동토층 환경이 가스 하이드레이트의 안정영역 및 물
리화학적 특성에 미치는 영향 분석” 과제의 최종보고서(보고서 제목: “위탁_울산과기원_
서용원_최종보고서.hwp”)로 제출합니다.



2016. 1.

총괄연구책임자 : 진영근

위탁연구기관명 : 울산과학기술원 산학협력단

위탁연구책임자 : 서용원

위탁참여연구원 : 이요한

“ : 김소영

“ : 김은애

“ : 임지연

“ : 이동영

“ : 이준섭

“ : 고 결

요 약 문

I. 제 목

북극 해저 및 영구동토층 환경이 가스 하이드레이트의 안정영역 및 물리화학적 특성에 미치는 영향 분석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

가스 하이드레이트 내에 포획되어 있는 메탄가스의 매장량이 10,000 Gt에 이르는 것으로 예측되며, 이는 현재 알려진 화석 에너지 총량의 두 배에 해당하는 양으로 미래의 청정에너지원으로 주목받고 있다. 지구 온난화로 인하여 북극 빙하의 일부가 녹음으로써 새로운 북극 항로가 개척이 되고 있으며, 이와 더불어 북극 지역의 새로운 자원개발에 관심이 높아지고 있다. 특히, 북극 해역에 전체 천연가스 하이드레이트 매장량의 약 20%가 부존되어 있음이 밝혀졌고 이에 대한 탐사와 개발에 대한 연구가 수행되고 있다. 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 한다. 북극 가스 하이드레이트는 영구 동토층 또는 심해저 퇴적층에 존재하기 때문에 이러한 환경이 북극 가스 하이드레이트에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 따라서, 퇴적층의 다공성 매질과 해수의 염 성분이 가스 하이드레이트의 안정영역, 생성/해리속도, 구조 및 열물성에 미치는 영향을 거시적 및 미시적 관점에서 총괄적으로 접근하는 연구가 필요하다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

천연가스 하이드레이트의 탐사 및 개발을 위해서는 북극 해저 조건에서 가스 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역에 대한 정보가 필수적이다. 천연가스 하이드레이트의 주 성분은 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 있다. 천연가스 하이드레이트의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판의 하이드레이트 안정영역은 서로 다른 값을 가지며, 해수의 염 성분과 해저 퇴적층의 다공성 매질 또한 하이드레이트 안정영역에 큰 영향을 미친다. 따라서, 북극 가스 하

이드레이트의 안정영역 데이터 확보하기 위해서 천연가스 하이드레이트의 3상 평형 (hydrate - liquid water - vapor)조건에 대한 데이터가 필요하며, 특히 혼합가스의 조성비, 염의 존재, 다공성 매질 또는 clay의 존재가 이 3상 평형 조건에 미치는 영향에 대한 연구가 반드시 필요하다.

또한, 북극 해역에 부존하는 가스 하이드레이트의 효과적인 개발 및 생산을 위해서는 이 조건에서의 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 속도에 대한 정보가 필요하다. 특히 해수 중의 염 성분, clay, 다공성 매질이 가스 하이드레이트의 생성 및 해리속도에 미치는 영향의 파악은 필수적이다.

북극 가스 하이드레이트의 미세거동 분석을 통한 정확한 구조 파악과 그 구조에서 각 동공별 점유율의 측정은 북극에 매장된 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성과 매장량과 직결된 문제이므로 매우 중요한 요소라 할 수 있다. 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.

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. 기체 조성과 가스 하이드레이트 구조와의 관계 규명은 가스 하이드레이트의 물성과 매장량과 깊은 관련이 있으므로 탐사 및 개발 연구에 있어서 가장 기본적이면서도 중요한 연구 분야이다.

또한, 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 측정하는 연구가 수행되고 있다.

IV. 연구개발결과

북극 가스 하이드레이트의 안정영역 데이터 확보하기 위해서 천연가스 하이드레이트의 3상 평형 (hydrate - liquid water - vapor)조건에 대한 데이터를 특수 제작된 고압반응기를 이용하여 측정하였다. 우선적으로, 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3)에 대한 열역학적 안정영역 측정하여, 혼합가스의 조성비, 염의 존재, 다공성 매질 또는 clay의 존재가 이 3상 평형 조건에 미치는 영향에 대한 연구를 위한 기초데이터를 확보하였다. 순차적으로 염 및 다공성 매질의 영향 연구를 진행하여 얻은 안정영역 데이터를 통해 염의 수소결합 방해에 의한 저해효과와 다공성 매질의 기하학적 제한에 의한 저해효과 확인할 수 있었다.

또한 북극 해역에 부존하는 가스 하이드레이트의 효과적인 개발 및 생산을 위하여 북극 해역 조건에서의 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 속도에 대한 실험을 진행하였다. 이를 통해 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3)에 대한 기체 소모량/생성량 측정을 통한 생성/해리 속도 데이터를 확보 하여, 다공성 매질의 영향 확인하기 위한 기초데이터를 정립하였다. 가스 하이드레이트에 대한 생성/해리속도에 대한 다공성 매질의 영향은 다공성 매질의 접촉면

증가함에 따라 생성/해리속도를 증가시키는 것을 확인하였다.

북극에 매장된 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성과 매장량과 직결된 문제인 북극 가스 하이드레이트의 구조 및 그 구조에서 각 동공별 점유율을 측정하기 위해 XRD, Raman Spectroscopy, NMR 등을 사용하였고, 이 세 가지 분석 방법을 통해 가스 하이드레이트의 구조와 동공 점유율 등에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있었다. C3의 존재가 가스 하이드레이트의 구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 분석을 하였고, 이를 통해 C3로 인한 구조전이가 이루어지는 것을 확인 하였다.

천연가스 하이드레이트 생산기법의 기술적 확립과 물리화학적 물성 파악을 위해 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 상압 및 고압에서 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하였다. 먼저 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 해리열 측정하여 구조와 해리열과의 관계를 규명하기 위한 기초데이터를 확보하였고, 이를 바탕으로 구조와 동공 점유가 해리열에 미치는 영향 확인하였다. 단성분계 하이드레이트 해리엔탈피는 메탄 (CH_4 , C1) 하이드레이트의 경우 53.6 kJ/mol gas로 측정되었으며, 프로판 (C_3H_8 , C3) 하이드레이트의 경우 127.7 kJ/mol gas로 측정되었다. 또한 이성분계 (C1+C3) 하이드레이트의 해리엔탈피의 경우 79.2 kJ/mol gas, 그리고 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트는 78.0 kJ/mol gas로 측정되었다. 이를 통하여 C3의 동공점유로 인하여 sI에서 sII로 구조전이를 하였으며, 해리엔탈피 또한 증가하는 것을 확인하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

이 연구의 결과는 북극권 가스 하이드레이트의 부존 영역 예측, 매장량 추정, 생산에 필요한 열량 계산 등 탐사와 개발을 위하여 필요한 가스 하이드레이트 물성 연구에 매우 중요한 기초 자료로 사용될 수 있으며, 저해제로 작용하는 염과 다공성 매질이 하이드레이트 안정 영역을 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 것으로 기대된다. 또한, 실험 결과는 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 기체 분리공정, 천연가스 수송 및 저장법, 이산화탄소 심해저장 등의 여타 가스 하이드레이트 응용공정에서도 유용한 파라미터로 사용될 것으로 사료된다.

거시적으로는 천연가스 하이드레이트의 물리화학적 물성 측정으로 인하여 향후 생산 기법 결정에 중요한 역할을 하며, 탐사 및 개발/생산 공정의 발전에 기여할 뿐만 아니라 북극 항로개발과 북극 자원개발과 더불어 향후 동해에 부존된 천연가스 하이드레이트 개발 기술과 연계하여 에너지의 안정적 확보와 지속적인 개발을 위한 정부 정책의 결정에 중요한 역할 가능할 것으로 사료된다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

The naturally occurring gas hydrates has attracted significant attention because the amount of natural gas stored in the gas hydrate reservoirs has been reported to be more than 10,000 Gt, and this amount exceeds the energy contained in the total fossil fuel reserves by at least twofold. In particular, it was found that about 20% of natural gas hydrates were reserved in the Arctic ocean, and accordingly, extensive efforts on exploration and R&D have been conducted. In order to explore and exploit the natural gas hydrates in the Arctic ocean, the stability conditions of the gas hydrates are fundamental. Moreover, the analyses for the formation and dissociation kinetics, structures, compositions, and the thermal properties of gas hydrates also should be investigated. Because gas hydrates in the Arctic area occur in the permafrost region and sea-bed sediments, the influence of porous media and salts on the stability conditions, formation and dissociation kinetics, structures, compositions, and the thermal properties should be comprehended in terms of microscopic and macroscopic aspects.

In this study, the three-phase (hydrate - liquid water - vapor) equilibria of the unary system (CH_4 , C1), binary system ($\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$, C1+C3), and ternary system ($\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8$, C1+C2+C3) were determined, and the influence of the porous media, salts and the gas composition on the equilibrium conditions were investigated in order to attain the stability conditions of the natural gas hydrates in the Arctic region. A specially designed high pressure reactor was used to measure the stability conditions for each system. Sequentially, the three-phase equilibria of the gas hydrates were measured in the presence of the porous media and salts. It was found that the stability conditions were inhibited due to the disrupting effect of salts on hydrogen bonding network of water molecules and the geometrical constraints from porous media. Furthermore, the formation and dissociation kinetics of the gas hydrates were investigated using a specially designed apparatus. It was found that the porous media enhanced the interface between gas and water, thereby increasing the formation rates of the gas hydrates. The microscopic analyses, such as powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and NMR demonstrated the structures and the cage-dependant guest distribution in the unary (C1), binary (C1+C3), and ternary system (C1+C2+C3). In the binary and ternary systems, it was found that the structural transition occurred due to the presence of propane (C_3H_8 , C3). The dissociation enthalpies were also measured using a high pressure micro differential scanning

calorimeter to establish the appropriate approach to produce the natural gas hydrates in the Arctic region. It was found to be 53.6 kJ/mol gas for methane hydrate (CH_4 , C1), 127.7 kJ/mol gas for propane hydrate (C_3H_8 , C3). For binary (C1+C3) and ternary (C1+C2+C3) hydrate systems, the dissociation enthalpy was found to be 79.2 kJ/mol gas, and 78.0 kJ/mol gas, respectively. This increase in dissociation enthalpy was attributed to the structural transition sI to sII owing to the presence of propane.

This study will not only provide the fundamental properties of gas hydrates required to explore and exploit the natural gas hydrates, but also reveal the mechanism of inhibition by porous media and salts. The physicochemical properties from this study will perform an important function in production method decision, and contribute to the development of exploration and exploitation processes. Furthermore, the exploitation of natural gas hydrates in East sea can be associated with this study. Moreover, this study is also useful to other technologies such as hydrate-based gas separation, natural gas transportation & storage, and CO_2 sequestration.



C O N T E N T S

(영 문 목 차)

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Recent Trend of Domestic and International R&D	8
Chapter 3. Results of Present Study	9
Chapter 4. Degree of Achievement	32
Chapter 5. Plans for Future Research	35
Chapter 6. References	36



목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구 배경	1
제 2 절 연구의 내용	3
1. 북극 가스 하이드레이트의 안정영역 데이터 확보	3
2. 북극 조건에서의 가스 하이드레이트 생성 및 해리속도 측정	4
3. 북극 가스 하이드레이트의 미세거동 분석	5
4. 기체 조성 및 열물성 분석	6
제 3 절 연구개발 목표	7
1. 연구개발 최종 목표	7
2. 연차별 연구 목표	7
제 2 장 국내외 기술개발 현황	8
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	9
제 1 절 추진 전략 및 방법	9
1. 추진전략 및 체계	9
2. 목표달성 방법	10
3. 연구수행 방법	12
4. 연구 장비	13
제 2 절 연구개발 추진계획	17
제 3 절 연구의 내용 및 결과	19
1. 천연가스 하이드레이트의 안정영역 및 생성/해리속도 데이터 확보	19
2. 천연가스 하이드레이트 미세거동 분석 및 열 물성 측정	26
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	32
제 1 절 연구개발 목표 및 달성도	32
제 2 절 연구 성과	33
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	35
제 6 장 참고문헌	36

제 1 장 서론

제 1 절 연구 배경

- 가스 하이드레이트 내에 포획되어 있는 메탄가스의 매장량이 10,000 Gt에 이르는 것으로 예측되며, 이는 현재 알려진 화석 에너지 총량의 두 배에 해당하는 양으로 미래의 청정에너지원으로 주목받고 있다. [1, 2]
- 지구 온난화로 인하여 북극 빙하의 일부가 녹음으로써 새로운 북극 항로가 개척이 되고 있으며, 이와 더불어 북극 지역의 새로운 자원개발에 관심이 높아지고 있다.



그림 1. 북극 자원 현황

- 특히, 북극 해역에 전체 천연가스 하이드레이트 매장량의 약 20%가 부존되어 있음이 밝혀졌고 이에 대한 탐사와 개발에 대한 연구가 수행되고 있다. [2, 3]
- 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 한다.
- 북극 가스 하이드레이트는 영구 동토층 또는 심해저 퇴적층에 존재하기 때문에 이러한 환경이 북극 가스 하이드레이트에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.
- 따라서, 퇴적층의 다공성 매질과 해수의 염 성분이 가스 하이드레이트의 안정영역, 생성/해리속도, 구조 및 열물성에 미치는 영향을 거시적 및 미시적 관점에서 총괄적으로 접근하는 연구가 필요하다. [4]

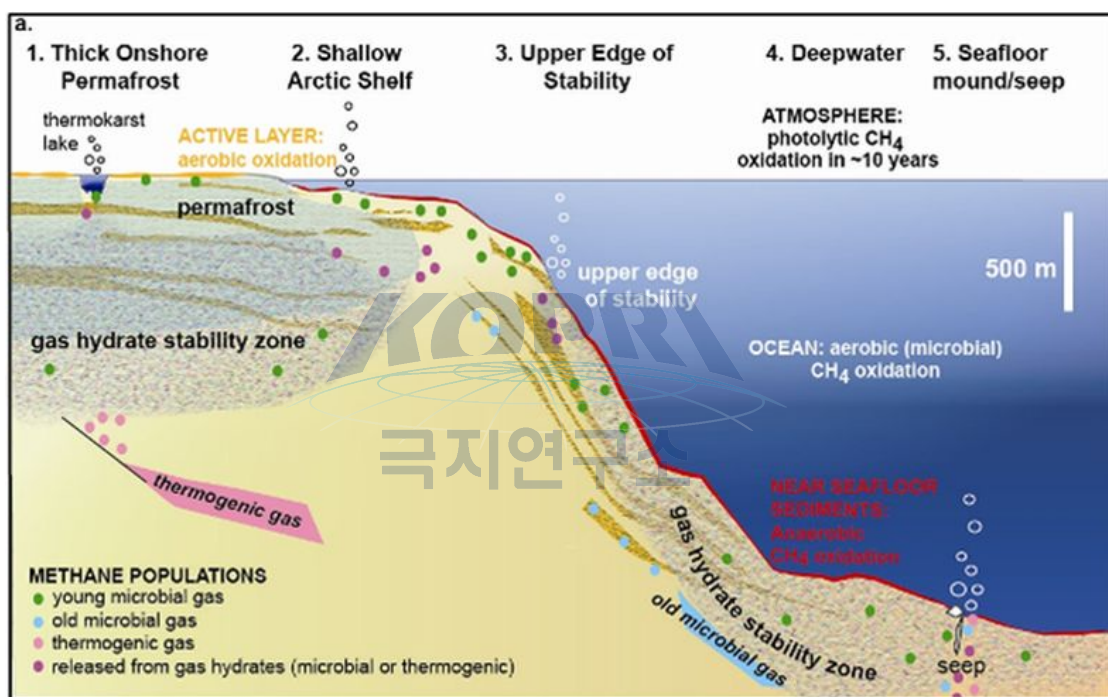


그림 2. 가스 하이드레이트의 존재 영역

제 2 절 연구의 내용

1. 북극 가스 하이드레이트의 안정영역 데이터 확보

- 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 있다.
- 천연가스 하이드레이트의 탐사 및 개발을 위해서는 북극 해저 조건에서 가스 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역에 대한 정보가 필수적이다.
- 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 하이드레이트의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판의 하이드레이트 안정영역은 서로 다른 값을 가지며, 해수의 염 성분과 해저 퇴적층의 다공성 매질 또한 하이드레이트 안정영역에 큰 영향을 미친다.



그림 3 . 메탄, 에탄, 프로판 하이드레이트의 3상 평형 [5, 6, 7]

2. 북극 조건에서의 가스 하이드레이트 생성 및 해리속도 측정

- 북극 해역에 부존하는 가스 하이드레이트의 효과적인 개발 및 생산을 위해서는 이 조건에서의 가스 하이드레이트의 생성 및 해리 속도에 대한 정보가 필요하다.
- 해수 중의 염 성분, clay, 다공성 매질이 가스 하이드레이트의 생성 및 해리속도에 미치는 영향을 파악하여야 한다.



그림 4. 가스 하이드레이트 생성 반응시 기체소모량 변화

3. 북극 가스 하이드레이트의 미세거동 분석

- 가스 하이드레이트는 포집되는 기체의 분자크기에 의해 구조 I, II, H의 서로 다른 결정 구조를 가지게 되며, 각 결정구조는 서로 다른 종류와 개수의 동공으로 구성된다.

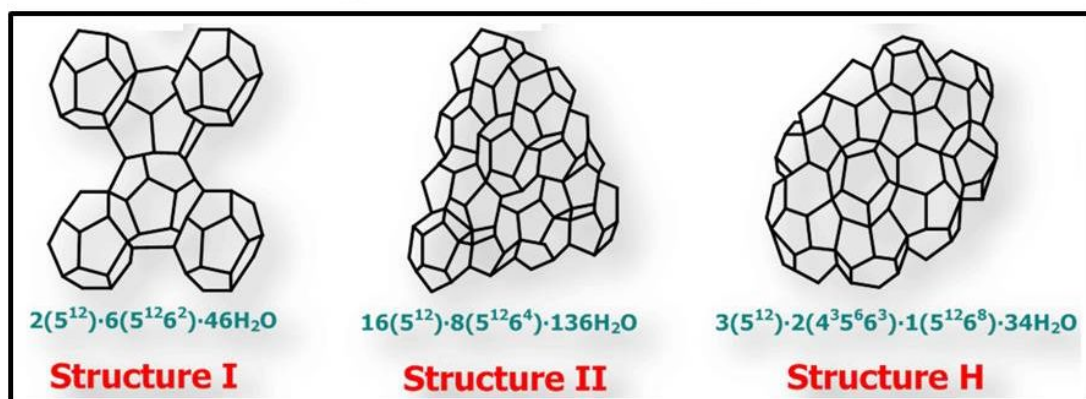


그림 5. 가스 하이드레이트의 구조

- 북극 가스 하이드레이트의 정확한 구조 파악과 그 구조에서 각 동공별 점유율의 측정은 북극에 매장된 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성과 매장량과 직결된 문제이므로 매우 중요한 요소라 할 수 있다.
- 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.
- 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.

4. 기체 조성 및 열물성 분석

- 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.
- 기체 조성과 가스 하이드레이트 구조와의 관계 규명은 가스 하이드레이트의 물성과 매장량과 깊은 관련이 있으므로 탐사 및 개발 연구에 있어서 가장 기본적이면서도 중요한 연구분야이다.
- 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 측정하는 연구가 수행되고 있다. [8, 9]

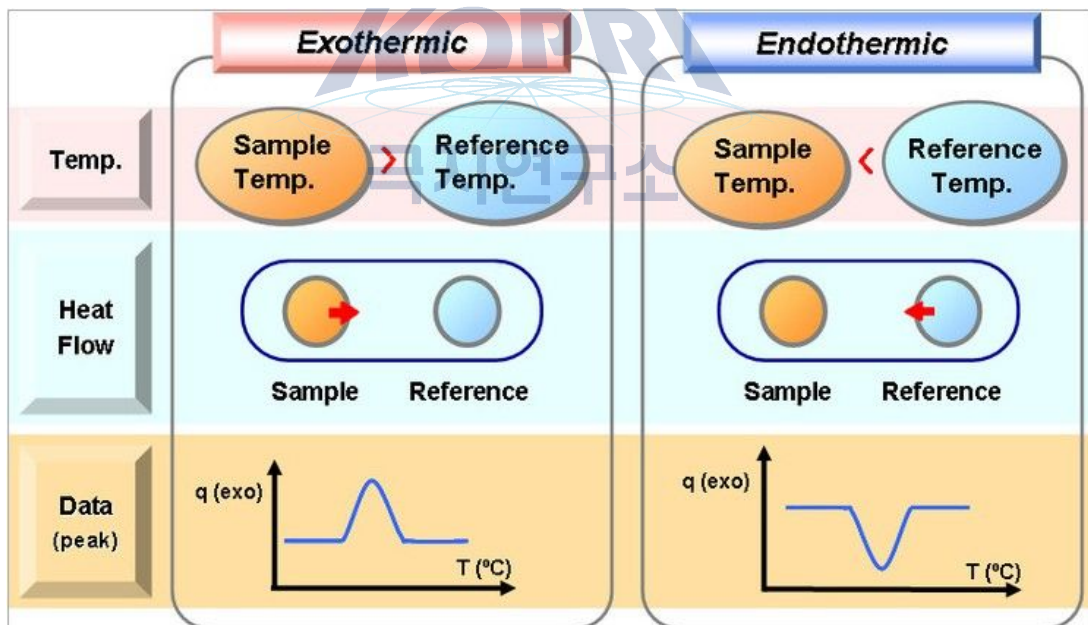


그림 6. heat flux DSC의 원리

제 3절 연구개발 목표

1. 연구개발 최종 목표

■ 북극해저 및 영구동토층 환경이 가스하이드레이트의 안정영역 및 물리화학적 특성에 미치는 영향 분석

- 천연가스 하이드레이트의 안정영역 데이터 확보
- 북극 조건에서의 가스 하이드레이트 형성 및 해리속도 측정
- 미세분광분석을 통한 북극 가스 하이드레이트의 구조 및 동공 점유율 분석
- 가스 하이드레이트 조성 분석 및 열물성 측정

2. 연차별 연구 목표

연차	연구 목표	연구 내용	비고
1차년도 (2014)	염 및 다공성 매질의 존재하에서 단 성분계 (C1)와 이성분계 (C1 + C3) 가스 하이드레이트의 안정영역 및 물리화학적 특성분석	- 메탄 하이드레이트의 안정영역, 생성/해리속도 측정	
		- 메탄 하이드레이트의 구조 및 동공 점유율 분석, 열물성 측정	
		- 메탄 + 프로판 하이드레이트의 안정영역, 생성/해리속도 측정	
		- 메탄 + 프로판 하이드레이트의 구조 및 동공 점유율 분석, 열물성 측정	
2차년도 (2015)	염 및 다공성 매질의 존재하에서 다 성분계 (C1 + C2 + C3) 가스 하이드레이트의 안정영역 및 물리화학적 특성분석	- 메탄 + 에탄 + 프로판 하이드레이트의 안정영역 측정	
		- 메탄 + 에탄 + 프로판 하이드레이트의 구조 규명 및 동공 점유율 분석	
		- 메탄 + 에탄 + 프로판 하이드레이트의 열물성 측정	

제 2 장 국내외 기술개발 현황

- 우리나라는 2007년 시추를 통해 처음으로 동해안 울릉분지에 천연가스 하이드레이트 부존이 확인되었으며, 그동안 탐사 결과를 통해 그 매장량이 6억 톤에 이르는 것으로 추정되고 있다.
- 심해저 퇴적층에 부존되어있는 천연가스 하이드레이트의 상업적인 개발을 위해 가스 하이드레이트의 열역학적 3상 (하이드레이트 (H) - 물 (L_w) - 기상 (V)) 평형 측정 및 분광학적인 특성 분석, 가스하이드레이트의 형성 및 해리 kinetics 등의 많은 연구가 진행되고 있다 [10].
- 국내 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성 분석 전문가로는 KAIST 이훈 교수, 한국에너지기술연구원의 강성필 박사, 한국생산기술연구원의 이주동 박사 등이 있으며, 이들 전문가와는 현재 다른 과제를 통하여 공동연구를 하고 있거나 기술 교류 중에 있고 향후 지속적인 네트워크를 통하여 기술정보를 공유하고 기술 자문을 구할 예정이다.
- 국외의 경우, 러시아의 Mesoyaka 가스전에서 가스 하이드레이트와 인접한 자유가스층에 시추공을 삽입하고 가스층의 압력을 감소시키는 감압법을 이용하여 생산을 하고 있다.
- Mallik 지역은 알래스카와 인접한 캐나다의 영구동토층으로 1970년대에 이루어진 탐사에서 이미 방대한 양의 가스 하이드레이트가 확인 되었으며, 2002년 캐나다에서 이루어진 Mallik project에서는 열수 주입법을 통해 가스 하이드레이트로부터 천연가스 생산에 성공하였다.
- 또한, 이 지역의 가스하이드레이트는 두께가 200미터 이상이며, 포화도 역시 매우 높아서 자원으로서의 가치가 상당히 높은 것으로 확인되었다.
- 해저에 존재하는 가스 하이드레이트의 개발은 2013년에 일본 Nankai trough에서 시험생산이 되었다 [11].
- 국외 전문가로는 미국 Colorado School of Mines의 E. D. Sloan 교수, 캐나다 University of British Columbia의 P. Englezos 교수, 캐나다 NRC의 J.A. Ripmeester 박사, 일본 Hokkaido Univ.의 T. Uchida 교수, 일본 AIST의 S. Takeya 박사 등이 있으며 관련 학회에서 기술 정보를 교류하고 있으며 향후 기술자문 및 공동 연구를 추진할 예정이다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 추진 전략 및 방법

1. 추진전략 및 체계

- 북극 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성 분석을 위하여 거시적인 관점과 미시적 관점에서 실험적인 접근을 하려고 한다.
미시적인 관점에서 다성분계 가스 하이드레이트의 정확한 구조 및 동공 점유율을 NMR, XRD 분석을 통하여 규명하고 DSC를 이용한 엔탈피를 측정한다.
- 거시적 관점에서의 접근은 염과 다공성 매질의 존재하에서 가스 하이드레이트 안정영역 측정과 생성/해리속도를 측정하여 북극 해저의 조건이 가스 하이드레이트의 열역학적 특성과 기체 포집 특성에 미치는 영향을 연구한다.
- 미시적인 관점에서의 접근은 북극 가스 하이드레이트의 정확한 구조 및 동공 점유율을 NMR, Raman, XRD 분석을 통하여 규명하고 열물성으로서 중요한 해리 엔탈피를 DSC를 이용하여 측정하고자 한다.
- 현장시료에 대한 물리화학적 분석을 최우선의 목표로 잡았으나 현장시료의 확보가 이루어지지 않을 경우에는 기존 천연가스 하이드레이트의 평균적인 조성에 기반한 모사 혼합기체를 사용하여 실험실에서 인공적으로 제조한 시료를 사용하여 계획된 미시적 및 거시적 관점의 실험을 수행할 예정이다.

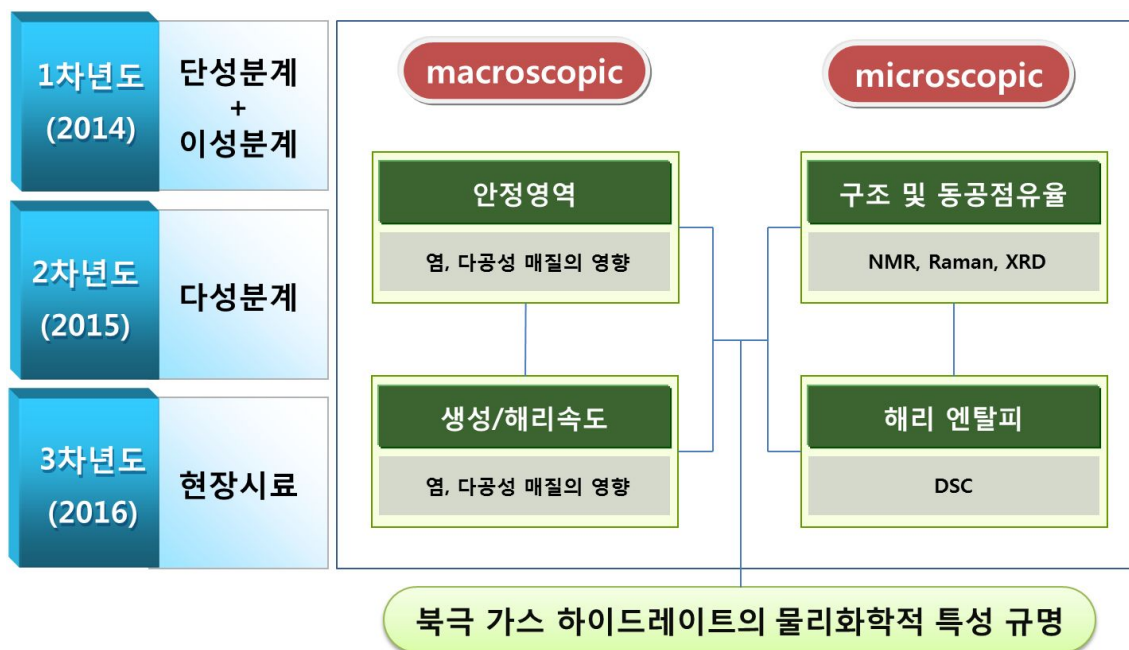


그림 7. 연차별 연구추진체계

- 1차년도 (2014년)에는 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 가스 하이드레이트를 대상으로 하여 안정영역 및 물리화학적 특성분석을 실시할 예정이고, 2차년도 (2015년)에는 천연가스 하이드레이트에 근접한 다성분계 (C1+C2+C3) 가스 하이드레이트를 대상으로 하며, 3차년도 (2016년)에는 현장시료 천연가스 하이드레이트를 대상으로 하여 물리화학적 특성분석을 수행할 계획이다.

2. 목표달성 방법

- 관련 논문 위주의 문헌조사를 수행하고 특허조사를 통하여 특허동향을 파악하여 관련 기술의 흐름과 전개방향을 파악할 예정이다.
- 학회 참석, 연구기관 방문 등에 의한 국내외 전문가와의 기술 교류를 통하여 최신 동향 및 향후 기술 진행방향을 파악할 예정이다.
- 국내 가스 하이드레이트의 물리화학적 특성 분석 전문가로는 KAIST 이훈 교수, 한국에너지기술연구원의 강성필 박사, 한국생산기술연구원의 이주동 박사 등이 있으며, 이들 전문가와는 현재 다른 과제를 통하여 공동연구를 하고 있거나 기술 교류 중에 있고 향후 지속적인 네트워크를 통하여 기술정보를 공유하고 기술 자문을 구할 예정이다.
- 국외 전문가로는 미국 Colorado School of Mines의 E. D. Sloan 교수, 캐나다 University of British Columbia의 P. Englezos 교수, 캐나다 NRC의 J.A. Ripmeester 박사, 일본 Hokkaido Univ.의 T. Uchida 교수, 일본 AIST의 S. Takeya 박사 등이 있으며 관련 학회에서 기술 정보를 교류하고 있으며 향후 기술자문 및 공동 연구를 추진할 예정이다.

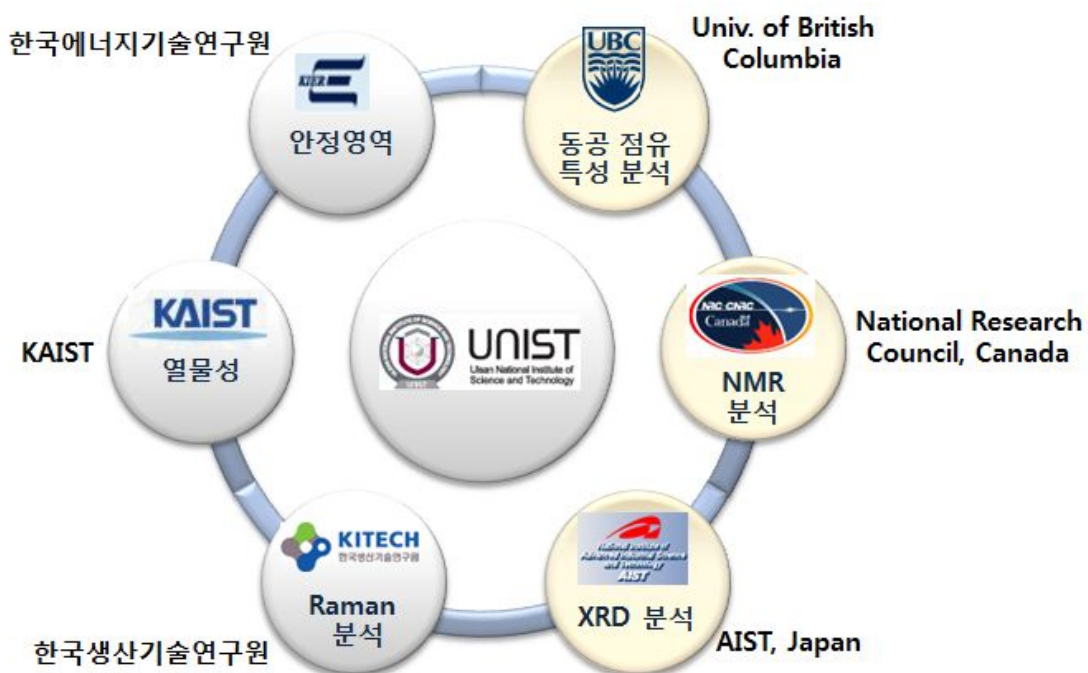


그림 8. 국내외 기관과의 연구 협력 체계

- 위탁과제는 본 과제와의 유기적인 관계를 통하여 현장 시료 확보는 물론 서북극권 해역의 환경조건에 대한 정확한 정보를 파악하여 북극 가스 하이드레이트의 정확한 안정영역과 물리화학적 물성 분석이 가능하도록 할 것이다.
- 위탁과제에서 결과로 제시할 북극 해역의 천연가스 하이드레이트의 안정영역과 물리화학적 물성 측정 결과는 가스 하이드레이트 부존 영역 및 매장량 추정 등에 필요한 중요한 기초 자료로 사용될 수 있으므로 본 과제의 최종목표인 서북극권 해역 가스 하이드레이트 특성 연구의 성공적인 수행에 일조할 것으로 판단된다.

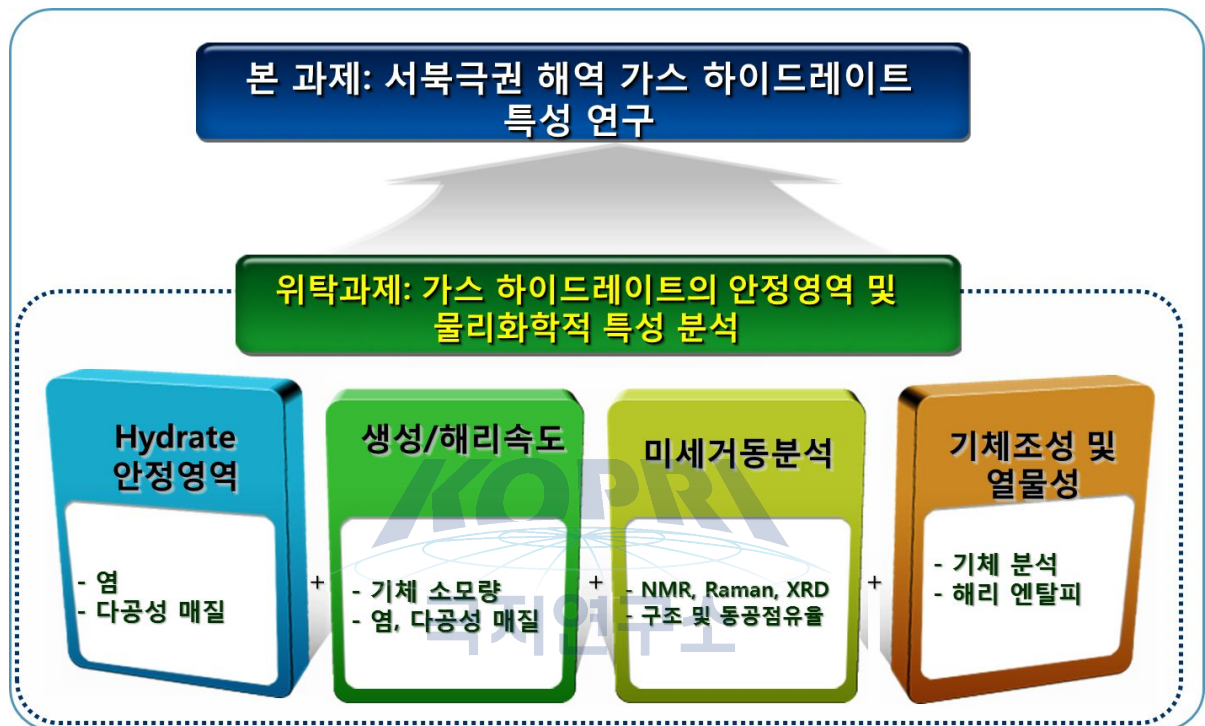


그림 9. 연구내용의 요약 및 본 과제와의 관계

3. 연구수행 방법

성과목표	세부목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
안정영역 및 속도 데이터 확보	안정영역확보	1. 실험 열역학적 접근	고압 반응기에서의 가스 하이드레이트 상평형 측정
			염과 다공성 매질의 저해 효과 측정
	생성/해리 속도실험	2. 반응 속도론적 접근	정온 및 정압 상태를 유지한 고압 반응기에서의 기체 소모량을 정량적으로 측정
			기체의 시간에 따른 누적소모량을 정량화함
미세거동 및 열물성 측정	미세거동분석	3. 기기 분석적 접근	저온에서 고체 NMR 분석을 통하여 구조 및 동공 점유율 측정
			저온에서 PXRD 분석을 통하여 정확한 결정 구조 확인
	열물성 측정	4. 실험 열역학과 기기분석적 접근	고압 μ -DSC 활용하여 해리열 측정
			사이클 반복을 통한 100% 전환율 달성

4. 연구 장비

가. 안정영역 확보

- 안정영역 데이터 확보를 위하여 결정 형성 및 해리 반응과정을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 특수 제작된 고압 반응 실험장치가 필요하다.

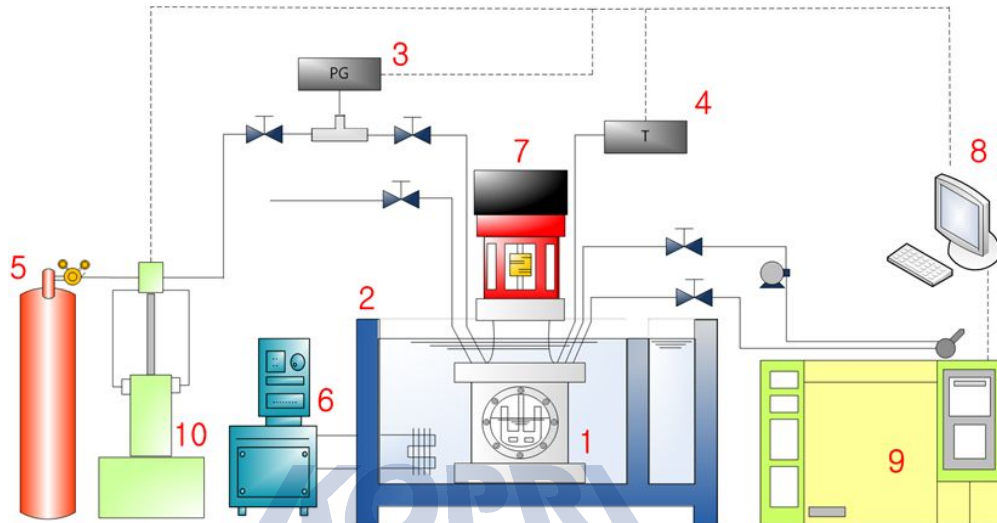


그림 10. 가스 하이드레이트의 안정영역 측정을 위한 실험장치 개략도

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

나. 생성/해리속도실험

- 해수 중의 염 성분, clay, 다공성 매질이 가스 하이드레이트의 생성 및 해리속도에 미치는 영향을 파악하기 위해 기상에서 소모되는 기체의 누적량을 측정하였다.

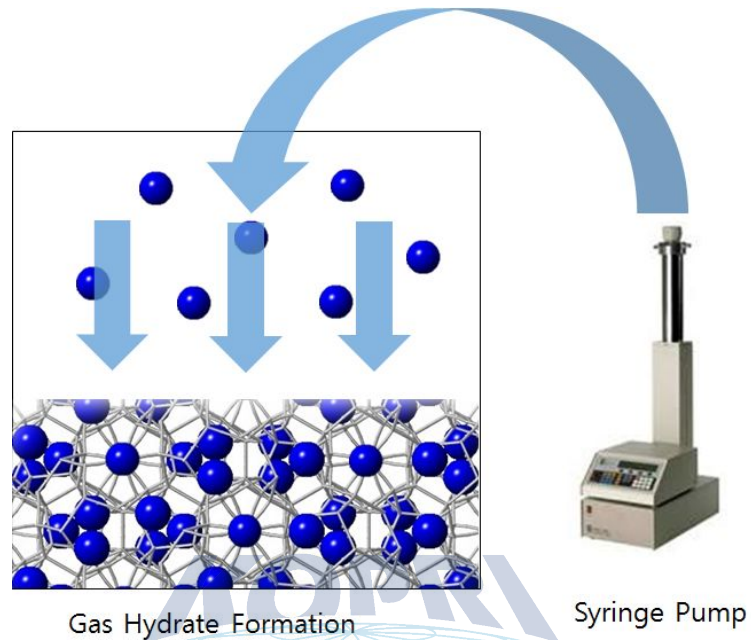


그림 11. 가스 하이드레이트 형성 및 해리속도 측정을 위한 실험 장치

다. 미세거동분석

- 가스 하이드레이트의 정확한 구조 및 동공점유 특성을 분석하기 위해 PXRD, Raman Spectroscopy, NMR 등의 장비가 필수적이다.



그림 12. 가스 하이드레이트 구조 및 동공 점유 특성 분석을 위한 장비

라. 열물성 측정

- 가스 하이드레이트의 해리열은 객체의 종류 및 구조에 따른 고유한 물성으로서 대부분 열역학적 계산에 의해서 제시되고 있으나, 고압 미세 시차주사 열량계 (High Pressure Micro Differential Scanning Calorimeter, HP μ -DSC)를 이용하여 실험적으로 측정이 가능하며 직접 실험을 통하여 측정된 해리열 값은 학술적 가치가 매우 높은 자료이다.

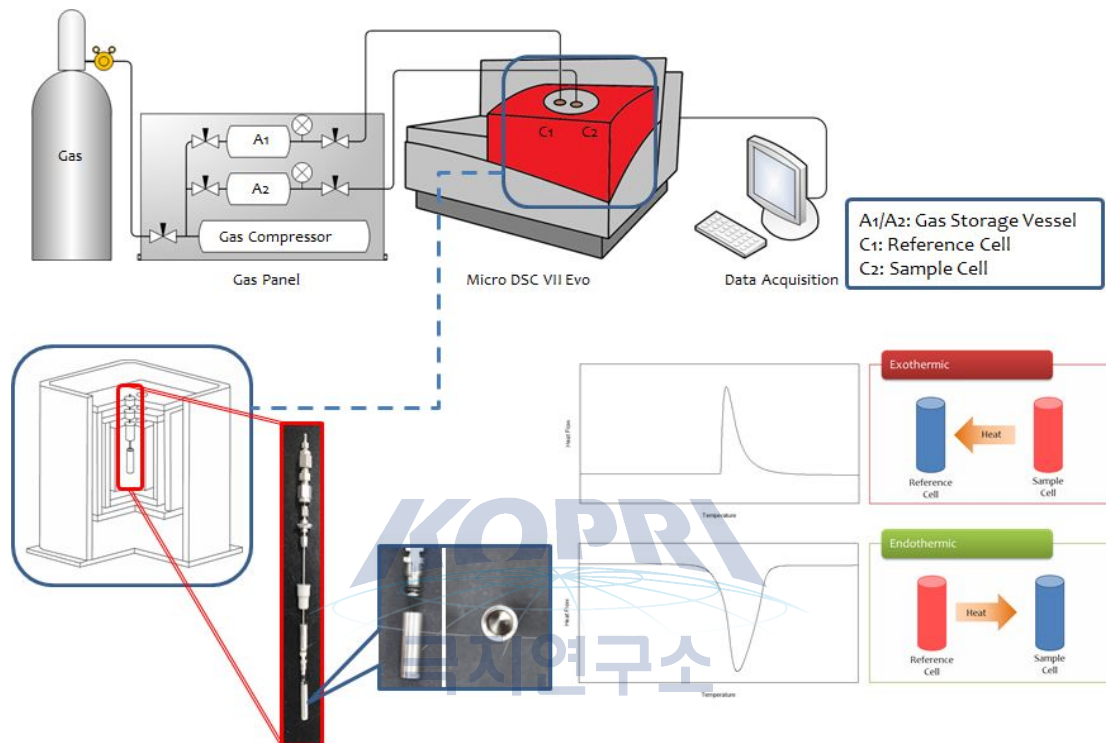


그림 13. 고압 마이크로 DSC 개략도 및 구동원리

제 2 절 연구개발 추진계획

○ 1차년도 (2014) 연구개발 추진 계획

(단위: 천원)

수행 내용	수행월												소요 연구비
	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월	
연구 착수 및 문헌조사													3,000
안정영역 실험													6,000
생성/해리속도 실험													5,000
구조 및 동공점유율 규명 실험													6,000
해리 엔탈피 측정 실험													5,000
실험 정리 및 보고서 작성													5,000
합 계													30,000

○ 2차년도 (2015) 연구개발 추진 계획

(단위: 천원)

수행 내용	수행월												소요 연구비
	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월	
연구 착수 및 문헌조사													3,000
안정영역 실험													15,000
구조 및 동공점유율 규명 실험													15,000
해리 엔탈피 측정 실험													7,000
실험 정리 및 보고서 작성													5,000
합 계													45,000

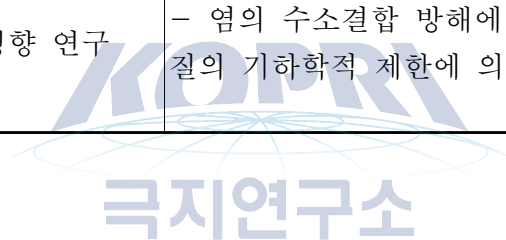
- 계획서상에 제시한 연구개발 추진계획 진도에 맞게 각 수행내용별로 연구진행을 완료하였다.

제 3 절 연구의 내용 및 결과

1. 성과목표 1: 천연가스 하이드레이트의 안정영역 및 생성/해리속도 데이터 확보

가. 세부목표 1-1: 천연가스 하이드레이트의 안정영역 확보

연구 내용	연구 결과(우수성)
가스 하이드레이트에 대한 상평형 데이터 확보	- 단성분계와 이성분계 (C1+C3)에 대한 열역학적 안정영역 확보 - 다성분계 (C1+C2+C3)에 대한 열역학적 안정영역 확보
염 및 다공성 매질의 영향 연구	- 염의 수소결합 방해에 의한 저해효과와 다공성 매질의 기하학적 제한에 의한 저해효과 확인



- 실리카 젤은 다양한 기공분포를 가지며 직경이 작은 기공내에서 생성된 하이드레이트가 먼저 해리하고 직경이 큰 기공내의 하이드레이트가 나중에 해리하므로 평균 직경에 해당하는 기공에서의 하이드레이트 해리점을 찾는 것이 중요하다.

다공성 매질의 기공 분포를 고려하여 정확한 가스 하이드레이트 3상 평형 (하이드레이트 (H) - 물 (L_W) - 기상 (V))을 측정하는 방법을 고안하였다.

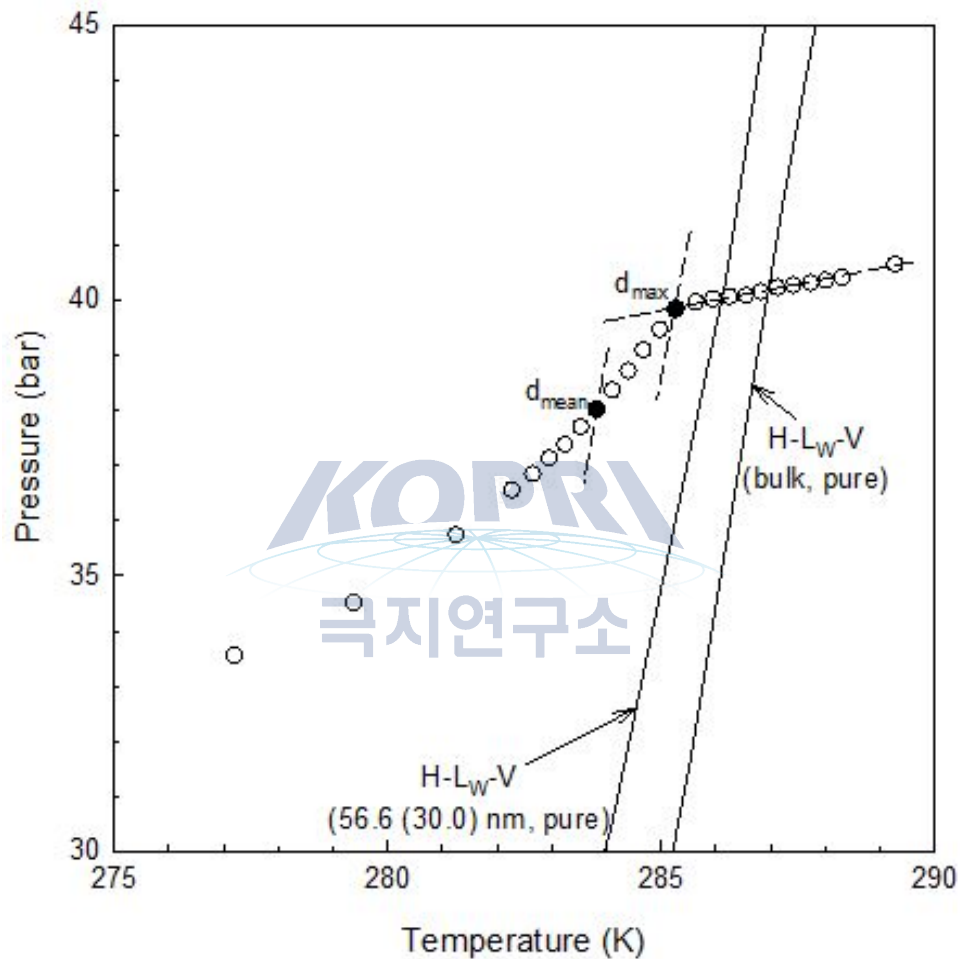


그림 14. 다공성 매질 내에서의 C1+C2+C3 하이드레이트의 상평형 결정 방법

- 다공성 매질 기공의 기하학적 제한으로 인하여 물의 활동도가 감소하게 되고 그로 인하여 가스 하이드레이트의 3상 평형이 저해 영역으로 이동함을 실험적으로 확인하였다.
- van der Waals and Platteeuw 모델에 기반한 통계 열역학 계산을 이용하여 다공성 매질의 영향을 예측하였으며 그림에서 보는 바와 같이 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

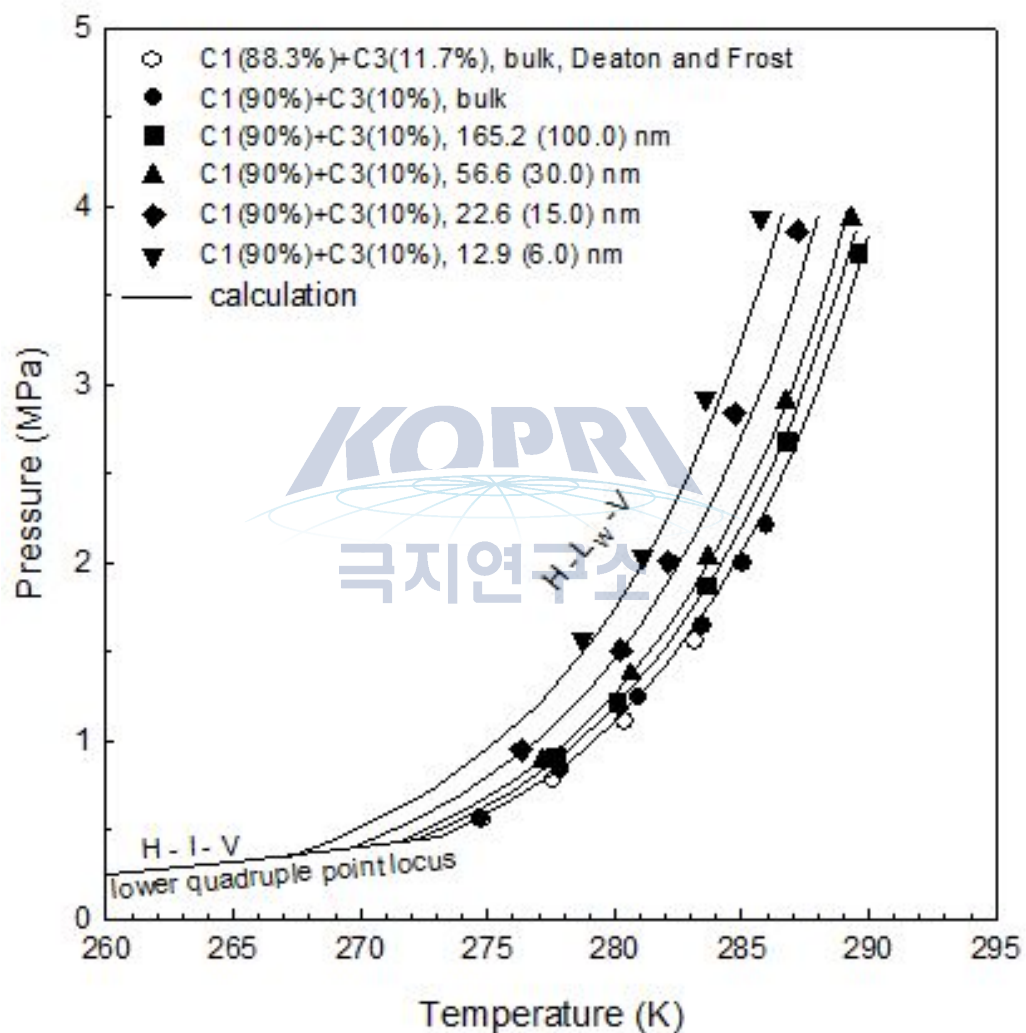


그림 15. C1+C3 하이드레이트의 상평형 (다공성 매질의 영향)

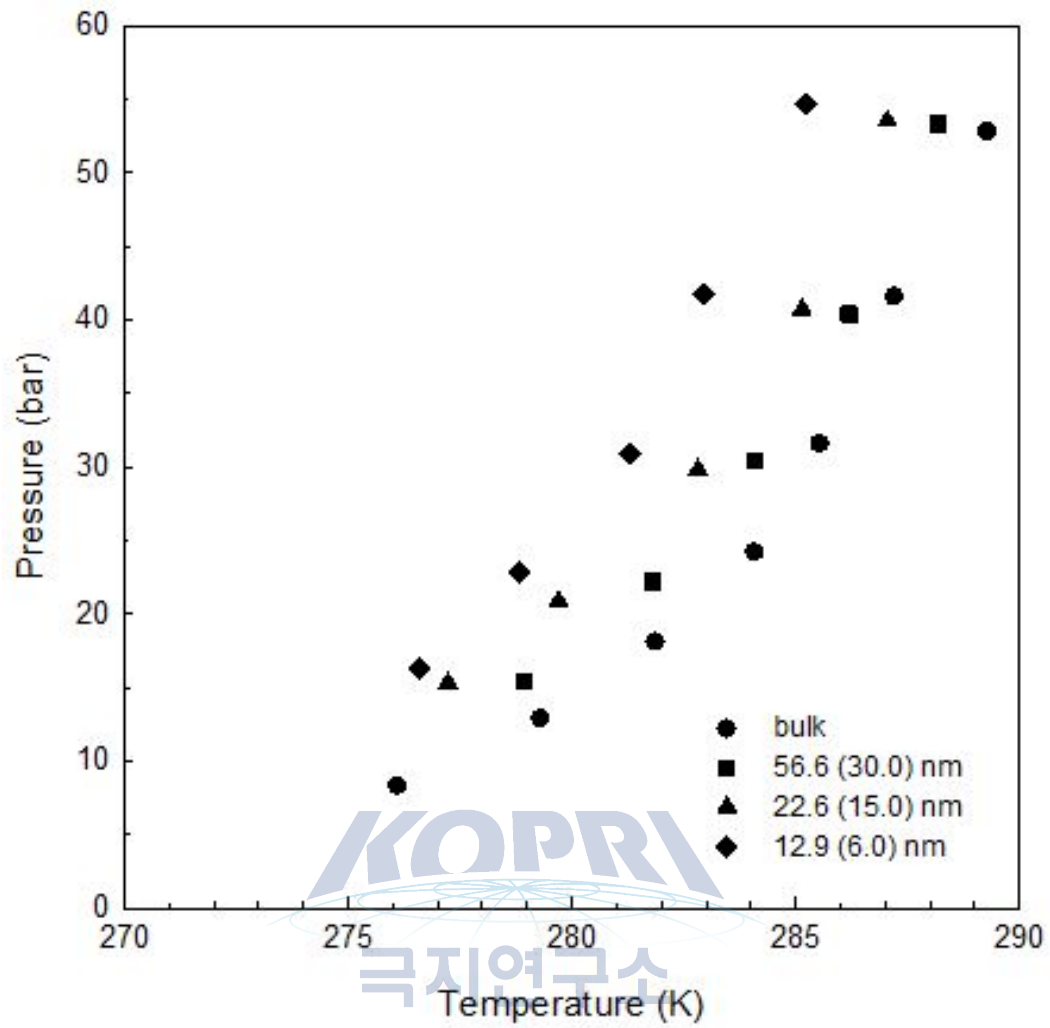


그림 16. 다공성 매질의 기공크기가 C1+C2+C3 하이드레이트 상평형에 미치는 영향

- 염의 존재로 인하여 물의 수소결합을 방해하여 가스 하이드레이트 형성을 위하여 더 높은 압력과 더 낮은 온도가 요구되는 저해 영역으로 이동한다.
- 염의 농도가 증가할수록 이 저해효과는 비례하고 다공성 매질과 염의 저해 효과가 복합적으로 나타남을 확인하였다.

염 농도의 증가는 기공의 기하학적 제한과 유사한 역할을 하여 가스 하이드레이트의 안정영역을 고압 및 저온 영역으로 이동시킴을 확인하였다.

실리카 젤의 기공 내에 NaCl 용액을 포화시킨 경우 염과 기공의 저해 효과가 복합적으로 나타남을 확인하였다.

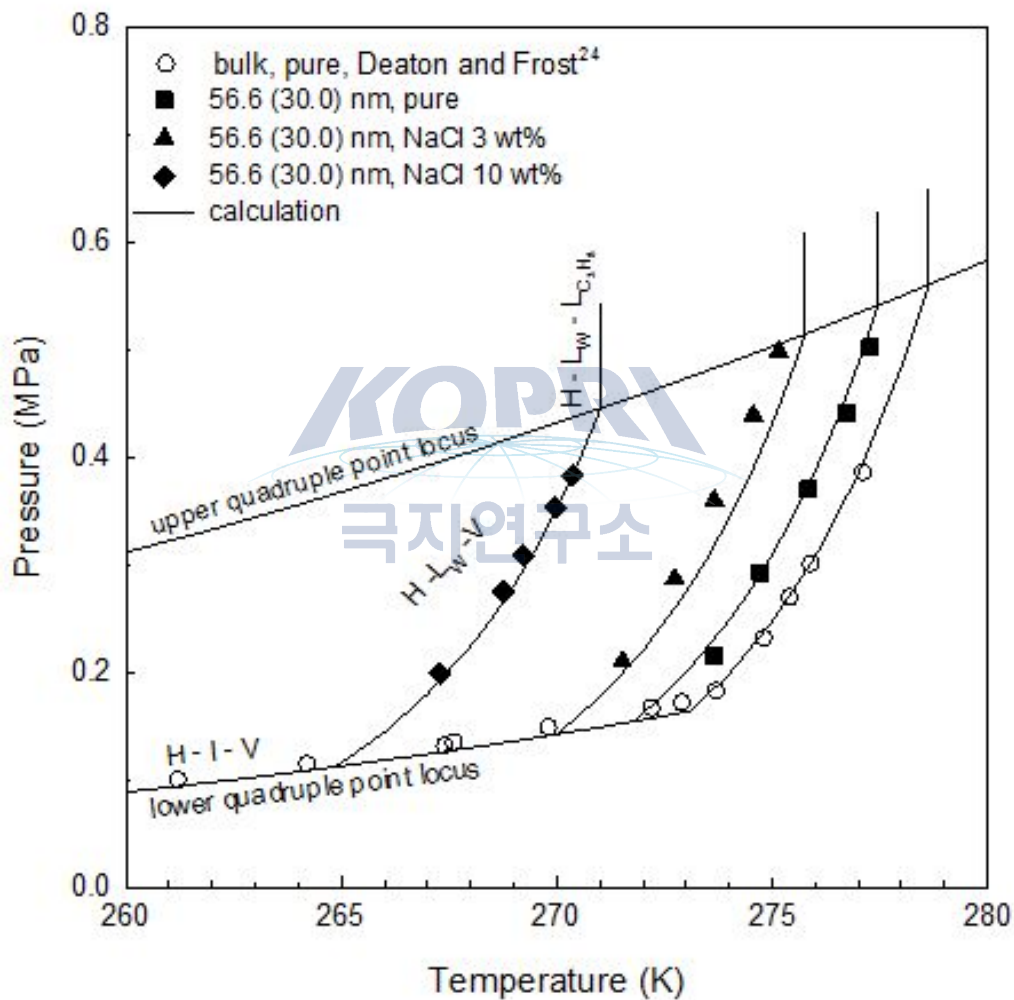


그림 17. C3 하이드레이트의 상평형 (다공성 매질과 염의 영향)

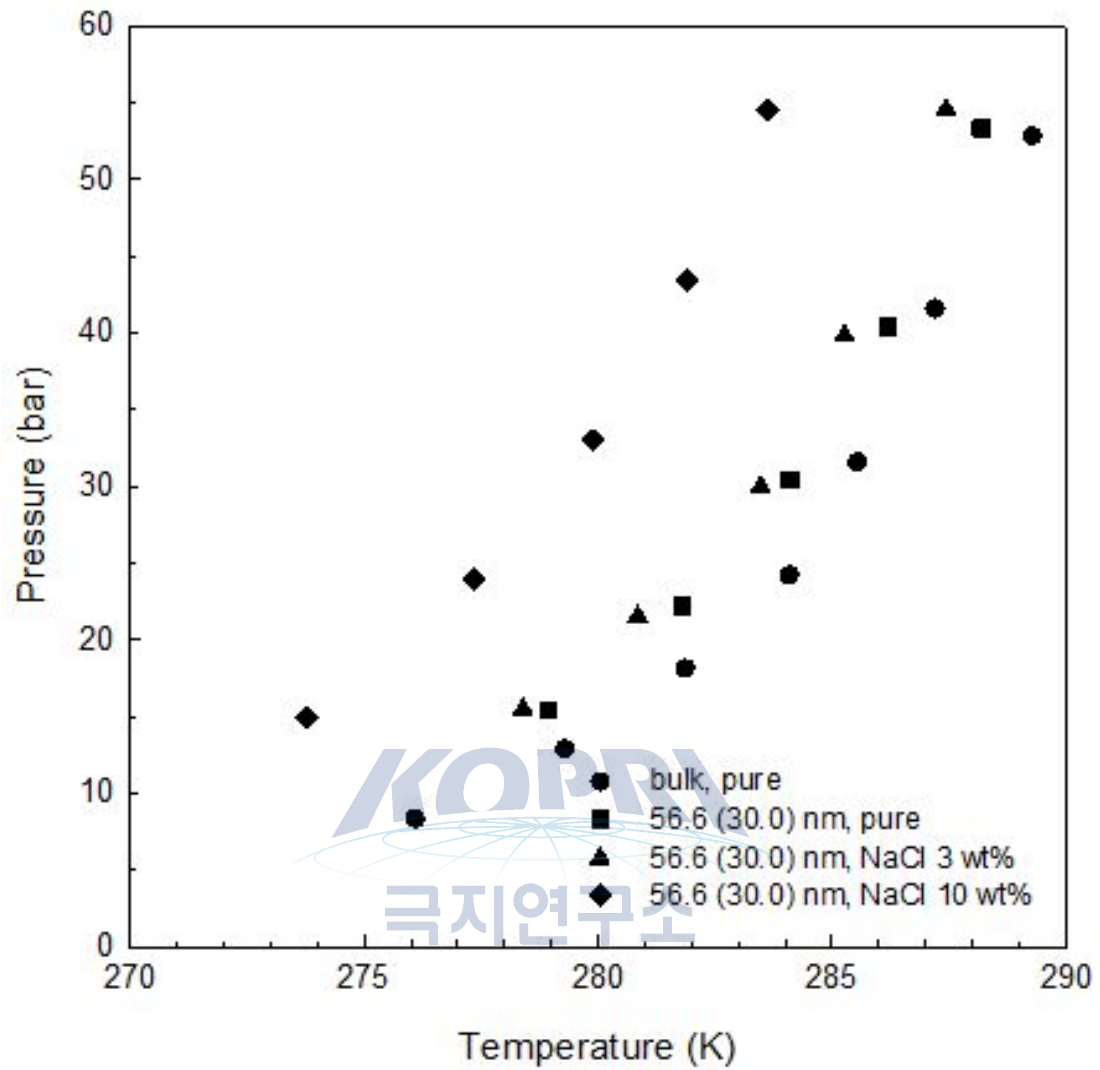


그림 18. 염의 농도가 C1+C2+C3 하이드레이트 상평형에 미치는 영향

나. 세부목표 1-2: 생성/해리속도 실험

연구 내용	연구 결과(우수성)
가스 하이드레이트에 대한 생성/해리속도 실험	이성분계 (C1+C3)에 대한 기체 소모량/생성량 측정을 통한 생성/해리 속도 측정
다공성 매질의 영향 확인	다공성 매질의 접촉면 증가 작용 확인

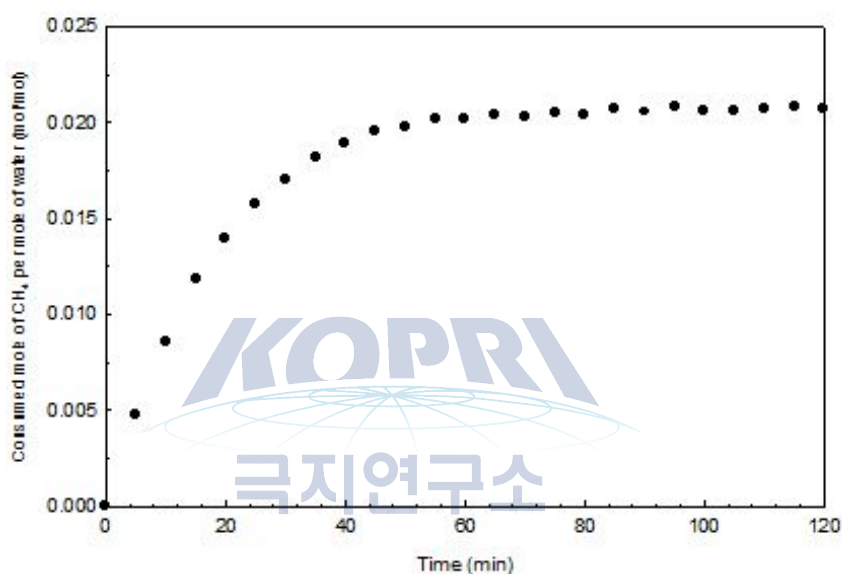


그림 19. C1+C3 하이드레이트의 생성 속도 (기체소모량 측정)

- 다공성 매질, 특히 다공성 실리카 젤 내에 물을 포화시켜 가스 하이드레이트를 생성하는 경우 물과 기체의 접촉면의 극대화로 인하여 물의 가스 하이드레이트로의 전환율이 증가한다.
- 다공성 매질의 기공이 상평형적인 면에서는 가스 하이드레이트의 생성을 어렵게 하지만 기공의 직경이 30.0 nm 이상인 경우에는 상평형에 큰 영향이 없으면서 가스 하이드레이트 생성 속도 및 전환율 증가에 기여한다.
- 기체 소모량 측정실험은 반응에 소모된 누적 기체의 양을 측정하는 실험으로서 가스 하이드레이트 생성 시 소모되는 기체의 양이 가스 하이드레이트 생성 반응의 정도와 비례함에 기초한다.
- 실험은 정온 및 정압상태에서 진행하며 기체 소모량은 가스 하이드레이트 내에 포집된 기체의 양과 일치한다.

2. 성과목표 2: 천연가스 하이드레이트 미세거동 분석 및 열 물성 측정

가. 세부목표 2-1: 미세거동분석

연구 내용	연구 결과(우수성)
가스 하이드레이트에 대한 미세거동 분석	- 이성분계 (C1+C3) 하이드레이트의 ^{13}C NMR와 PXRD를 이용한 구조 규명 분석 - 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 ^{13}C NMR와 PXRD를 이용한 구조 규명 분석
구조 및 동공 점유율 측정	- C3 존재로 인한 구조전이 확인 - sII 구조에서의 객체의 동공 점유율 분석

이성분계 (C1+C3) 하이드레이트에 대한 PXRD 분석을 통하여 구조 II임을 확인하였으며, 17.30 Å의 lattice parameter를 가짐을 알 수 있었다.

C3의 존재로 인하여 구조 I의 C1 하이드레이트가 구조 II로 전이되었음을 확인하였다.

약 1% 이상의 C3가 존재할 경우 혼합 가스하이드레이트는 구조II를 형성함이 보고되고 있으며 실험결과를 이를 뒷받침해 준다.

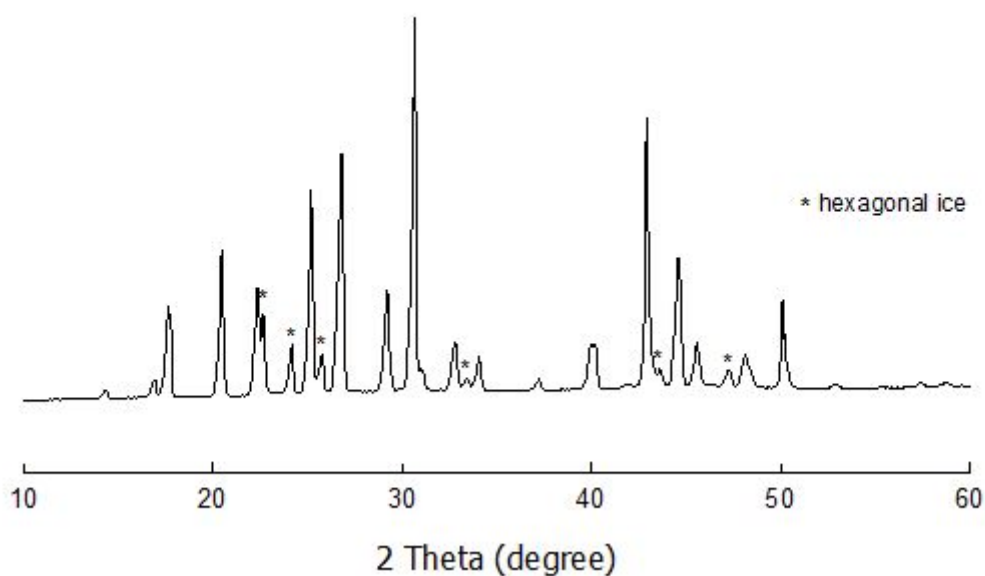


그림 20. C1+C3 하이드레이트의 PXRD 패턴

C1, C2, C3 하이드레이트와 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 구조 및 객체의 동공점유 특성을 알아보기 위하여 ^{13}C NMR을 이용하여 분석하였다.

C1 하이드레이트의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 작은 동공에 포집된 메탄 분자는 -4.3 ppm에 큰 동공에 포집된 메탄 분자는 -6.6 ppm에 나타나며, C2 하이드레이트의 큰 동공에 포집되는 에탄 분자에 해당하는 피크가 7.3 ppm에서 확인되었다.

그러나, C1+C3 및 C1+C2+C3 하이드레이트는 메탄 분자에 해당하는 피크가 -4.5 ppm과 -8.2 ppm에 나타났으며, 에탄 분자에 해당하는 피크는 5.9 ppm에 나타났다. 이는 구조 I을 형성하는 C1 및 C2 하이드레이트가 구조 II로 전이되면서 나타난 결과이다.

또한, 다공성 매질을 포함한 다성분계 하이드레이트에서 C3에 해당하는 피크는 17.2 ppm과 18.4 ppm에 나타나는 것을 통하여 다공성 매질이 구조에 미치는 영향이 없음이 확인하였다.

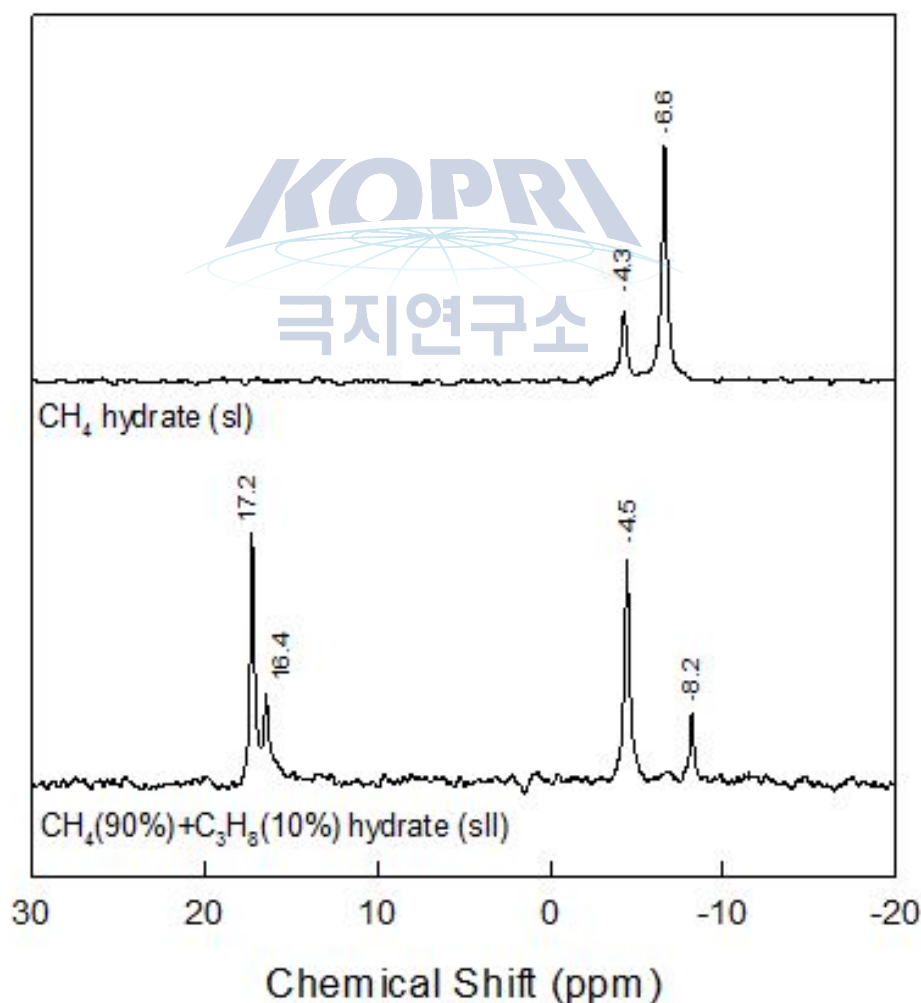


그림 21. C1+C3 하이드레이트의 NMR 분석

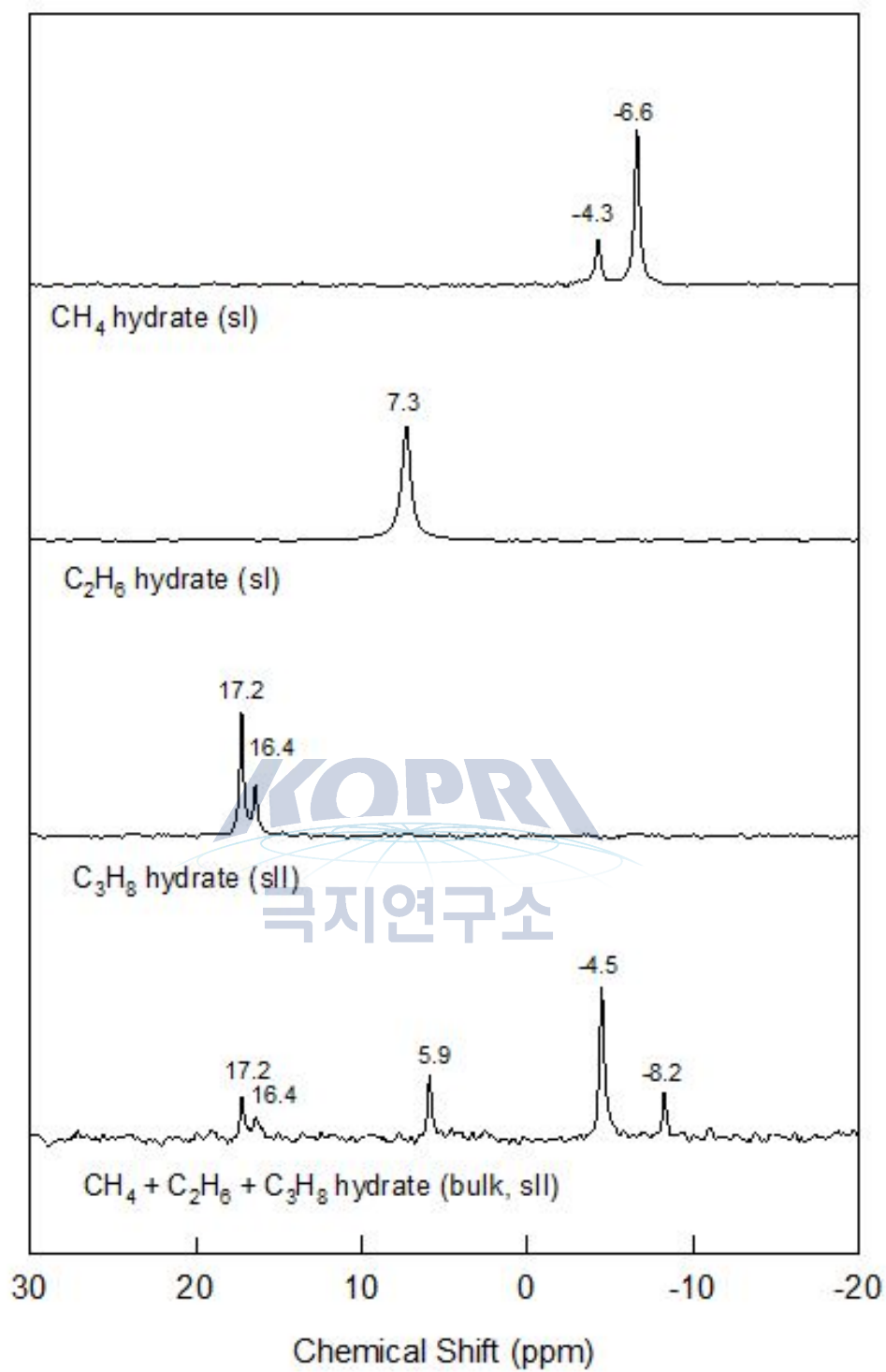


그림 22. ^{13}C NMR 스펙트럼

나. 세부목표 2-2: 열물성 측정

연구 내용	연구 결과(우수성)
가스 하이드레이트에 대한 열물성 측정	- 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 해리열 측정
구조와 해리열과의관계 규명	- 고압시차주사열량계를 이용한 해리엔탈피 측정 및 구조와 동공 점유가 해리열에 미치는 영향 확인

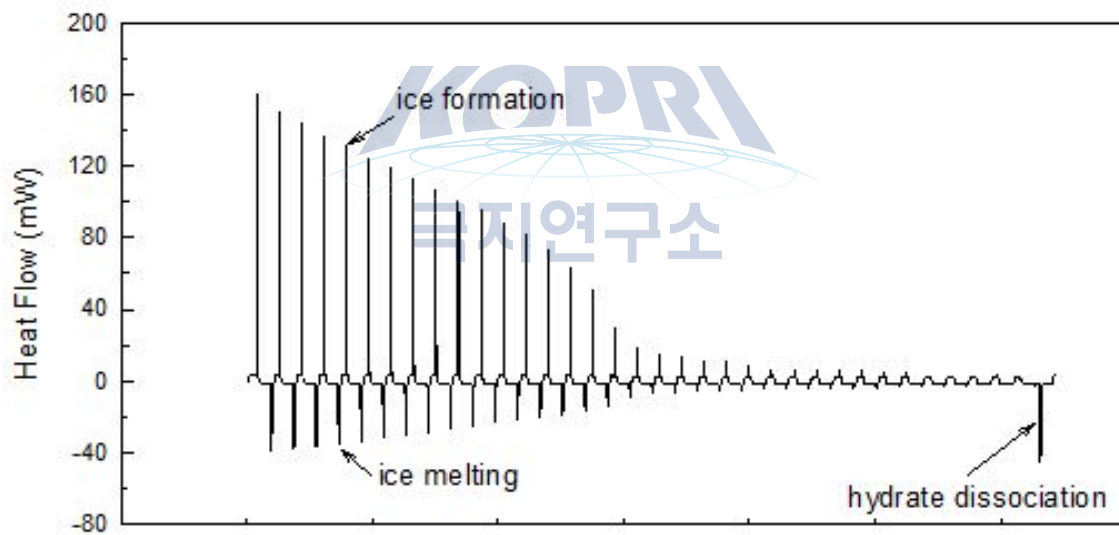


그림 23. 가스 하이드레이트 생성 및 해리열 측정 과정

- 고압 마이크로 시차주사 열량계 (HP- μ DSC)를 이용하여 가스 하이드레이트의 정확한 해리열을 측정할 수 있다.
- μ -HP DSC에는 교반장치가 없으므로 가압과 냉각만으로 주입된 물을 모두 가스 하이드레이트로 전환하는 것은 불가능하다.
- 따라서, 물을 가스 하이드레이트로 최대한 전환시키기 위하여 주어진 압력조건에서 냉각과 가열을 반복하는 사이클을 적용하여 가스 하이드레이트의 생성과 해리를 반복하는 작업을 수행하였다.
- 이런 과정을 통하여 얼음의 생성 피크가 점차적으로 줄어가는 것을 볼 수 있는데 이는 상대적으로 그 만큼 가스 하이드레이트가 생성되었다는 것을 나타낸다.
- 얼음의 생성피크가 관측되지 않는 시점에서 온도를 천천히 올리며 가스 하이드레이트의 해리시킨다. 이 때 발생하는 흡열 피크를 적분함으로써 가스 하이드레이트의 해리열을 측정할 수 있다.

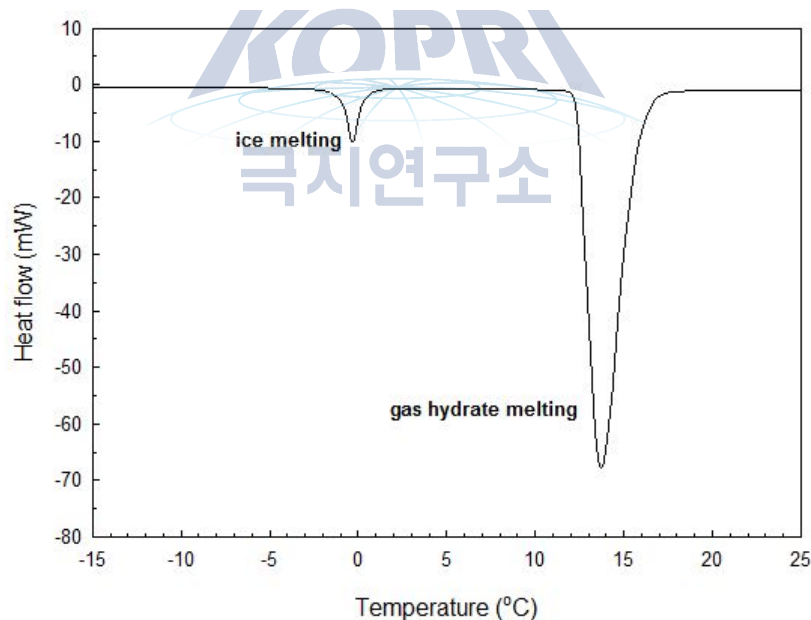


그림 24. C1+C2+C3 하이드레이트의 해리과정의 열흐름

- C1 하이드레이트의 해리 엔탈피는 53.6 kJ/mol의 값을 가지고, C3 하이드레이트는 127.7 kJ/mol을 나타낸다.
- 해리 엔탈피는 가스 하이드레이트의 구조와 동공 점유율과 밀접한 관련이 있으며, 가스 하이드레이트의 안정성을 간접적으로 나타내어 준다.
- C1+C3 하이드레이트의 경우 79.2 kJ/mol, C1+C2+C3 하이드레이트의 경우 78.0 kJ/mol의 해리 엔탈피를 나타내는데, 이는 C3의 존재로 인한 구조 전이에 의한 결과이다.

가스 하이드레이트의 해리 엔탈피는 구조 및 객체의 동공 점유율의 함수이며 C1+C2+C3 하이드레이트의 해리 엔탈피는 C1+C3 하이드레이트와 유사함을 알 수 있다.

표1. 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피

Components	Structure	ΔH (kJ/mol gas)
CH ₄	I	53.6
C ₃ H ₈	II	127.7
CH ₄ + C ₃ H ₈	II	79.2
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	II	78.0

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발 목표 및 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
1. 북극 가스 하이드레이트의 안정영역 및 생성/해리속도 데이터 확보	1-1	안정영역 확보	- 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트에 대한 상평형 데이터 확보 - 염 및 다공성 매질의 영향 연구	100%
	1-2	생성/해리속도 실험	- 이성분계 (C1+C3) 하이드레이트에 대한 생성/해리 속도 실험 완료 - 다공성 매질의 영향 확인	100%
2. 북극 가스 하이드레이트 미세거동 분석 및 열 물성 측정	2-1	미세거동 분석	- 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트에 대한 미세거동 분석 완료 - ^{13}C NMR과 PXRD 활용	100%
	2-2	열물성 측정	- 단성분계 (C1)와 이성분계 (C1+C3) 및 다성분계 (C1+C2+C3) 하이드레이트의 해리엔탈피 측정 및 구조와 동공 점유가 해리열에 미치는 영향 확인 - 고압 μ-DSC 활용	100%

제 2 절 연구 성과

□ 계획 대비 실적

(계획(건수)/대비(건수))

구분		계획					
논문		국외			국내		
		SCI	기타	소계	SCI	기타	소계
		2/2	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0
Proceeding		국외			국내		
		1/1			3/4		
단행본(저서)		0/0					
특허		국외			국내		
	출원	0/0			0/0		
	등록	0/0			0/0		
기술실시계약		0/0					
세미나개최		0/0					
인터넷사이트 개설		0/0					
기타사항		0/0					

– 논문게재

구분	저자	저널명	권, 연도, 페이지	기타
SCI	이영준, 이승민, 진영근, 서용원	Chemical Engineering Journal	258 (2014) 427-432	IF: 4.321 Ranking: 9/135 (상위 6.7%)
SCI	김은애, 진영근, 서용원	Fluid Phase Equilibria	393 (2015) 85-90	IF: 2.200, Ranking: 12/55 (상위 21.8%)

– 학술발표

구분	저자	학회명	날짜	기타
국내	김은애, 김소영, 김연주, 이요한, 진영근, 서용원	한국화학공학회 봄 학술대회	2014.04.24	
국내	이준섭, 이요한, 김소영, 김은애, 서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	2014.10.24	
국내	임지연, 이동영, 이요한, 서용원	한국화학공학회 봄 학술대회	2015.04.23	
국내	김은애, 진영근, 서용원	한국화학공학회 가을 학술대회	2015.10.22	
국외	김은애, 김소영, 이요한, 진영근, 서용원	The 13th International Conference on Carbon Dioxide Utilization	2015.07.07	

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 학술적 기대효과 및 역할

북극권 가스 하이드레이트의 부존 영역 예측, 매장량 추정, 생산에 필요한 열량 계산 등 탐사와 개발을 위하여 필요한 가스 하이드레이트 물성 연구에 매우 중요한 기초 자료로 사용가능하다.

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 것으로 기대된다.

실험 결과는 가스 하이드레이트 형성법을 이용한 기체 분리공정, 천연가스 수송 및 저장법, 이산화탄소 심해저장 등의 여타 가스 하이드레이트 응용공정에서도 유용한 파라미터로 사용될 것이다.

2. 경제적 기대효과 및 역할

천연가스 하이드레이트의 물리화학적 물성 측정으로 인하여 향후 생산 기법 결정에 중요한 역할을 하며 탐사 및 개발/생산 공정의 발전에 기여한다.

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 기대된다.

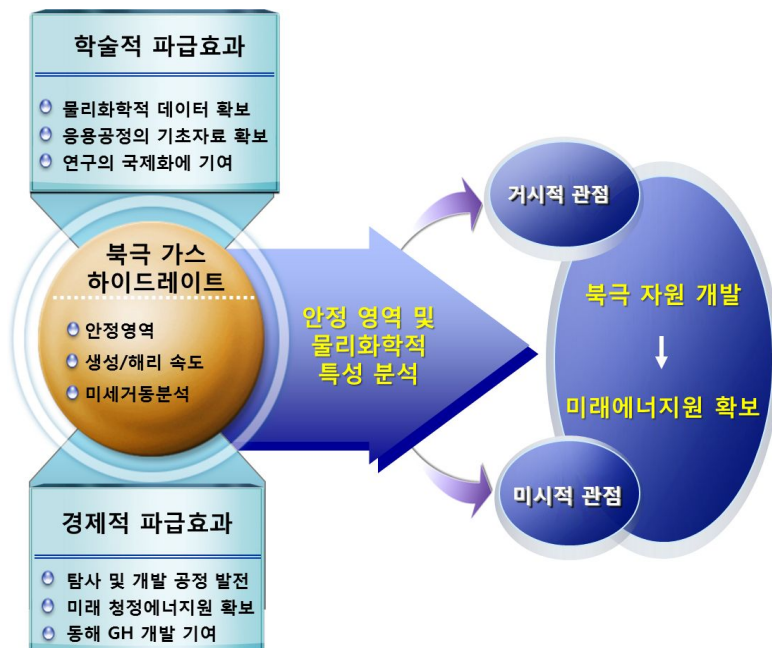


그림 25. 위탁과제의 기대효과

제 6 장 참고문헌

1. Sloan ED, Koh CA. “Clathrate hydrates of natural gases” 3rd Ed.: Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis (2008).
2. Koh CA, Sum AK, Sloan ED. “Gas hydrates: Unlocking the energy from icy cages” *J Appl Phys.* 106, 061101–14, (2009).
3. Giavarini C, Hester K. “Gas hydrates: Immense energy potential and environmental challenges” London: Springer (2011).
4. Sloan ED. “Fundamental principles and applications of natural gas hydrates” *Nature.* 426, 353–63, (2003).
5. Adisasmito S, Frank RJ, Sloan ED. “Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures” *J. Chem. Eng. Data*, 36, 68–71, (1991).
6. Deaton WM, Frost EM. “Gas hydrate composition and equilibrium data. [Direct and calculated measurements are in close agreement; CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ used]” *Oil Gas J.* 45, 12, (1946)
7. Kubota H, Shimizu K, Tanaka Y, Makita T “Thermodynamic properties of R13 (CClF₃), R23 (CHF₃), R152a (C₂H₄F₂), and propane hydrates for desalination of sea water.” *J. Chem. Eng. Jpn*, 17, 423–429, (1984)
8. Gupta A, Lachance J, Sloan Jr ED, Koh CA. “Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry” *Chem Eng Sci.* 63, 5848–53, (2008).
9. Lee S, Lee Y, Lee J, Lee H, Seo Y. “Experimental verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates using a differential scanning

calorimeter” *Environ Sci Technol.* 47, 13184–90, (2013).

10. Kang SP, Lee JW, Ryu HJ. “Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media” *Fluid Phase Equilib.* 274, 68–72, (2008)
11. Koji Y. “2013 methane hydrate offshore production test in the eastern nankai trough; a milestone on the path to real energy resource.” *In: Proceedings of the eighth international conference on gas hydrates*, (2014)





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