



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

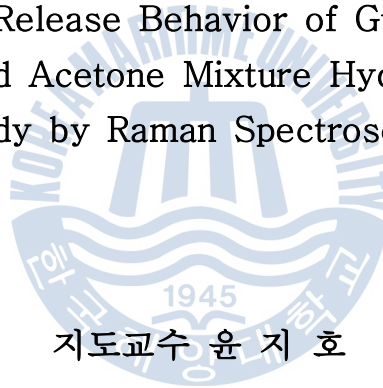
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

라만 분광법을 이용한 메탄, 이산화탄소,
질소, 아세톤 혼합 하이드레이트 내
객체분자 거동에 관한 연구

Occupation and Release Behavior of Guest Molecules in
 CH_4 , CO_2 , N_2 and Acetone Mixture Hydrates: An In Situ
Study by Raman Spectroscopy



지도교수 윤지호

2014년 8월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

서 영 록

본 논문을 서영록의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장

임종세

(인)

위원

윤지호

(인)

위원

유경근

(인)

2014년 8월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	IV
List of Figures	V
Abstract	VII

1. 서 론

1.1 가스하이드레이트 (Gas hydrate)	1
1.2 연구내용	6

2. 실험방법 및 장치

2.1 Hydrate—Liquid—Vapor 상평형 측정	9
2.2 Hydrate—Vapor 상평형 측정	13
2.3 High Resolution Powder X-ray diffraction	15
2.4 Raman spectroscopy	17

3. 실험결과 및 토의

3.1 Hydrate-Liquid water-Vapor 상평형	21
3.2 Hydrate-Vapor 상평형 측정	24
3.3 X-선 회절 결과	27
3.4 Raman spectroscopy	29
3.4.1 Raman spectroscopy 결과	29
3.4.2 In-situ Raman spectroscopy 결과	36

4. 결론	39
참고문헌	41
감사의 글	45



List of Tables

Table 1 Structural characteristics of gas hydrate (Sloan, 1998)	3
Table 2 Experimental condition of Raman spectroscopy	18
Table 3 Experimental Dissociation Pressures of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 +$ Acetone Hydrates for Various Concentrations of Acetone	21
Table 4 Hydrate–Vapor (H–V) Two-Phase Equilibria of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ $+ \text{N}_2 +$ Acetone Hydrates	24



List of Figures

Fig. 1.1 Photograph of Gas Hydrate	1
Fig. 1.2 Comparison of Various Methods for NG (Natural Gas) Transport	5
Fig. 1.3 Schematic of Separation Processes by Hydrate Formation	7
Fig. 1.4 Schematic of Occupation Behavior of Guest Molecules in Structure I and II Hydrates	8
Fig. 2.1 Hydrate Cluster Growth Mechanism Imposed on Pressure – Temperature Trace.	12
Fig. 2.2 Photograph of XRD (RIGAKU D/MAX–2500)	16
Fig. 2.3 Schematic Diagram of Raman Scattering	17
Fig. 2.4 Schematic Diagram of Raman Scattering	18
Fig. 2.5 Photograph of Raman spectroscopy	20
Fig. 3.1 Dissociation conditions of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{acetone}$ hydrates for various concentrations of acetone. Blank solid and dashed lines are the dissociation boundary of pure CO_2 and pure CH_4 hydrates, respectively, calculated using the predictive Soave– Redlich–Kwong model.(Yoon <i>et al.</i> , 2004) Red solid line is the dissociation boundary of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ hydrate, calculated using the predictive Soave–Redlich–Kwong model (Yoon <i>et al.</i> , 2004)	22
Fig. 3.2 X-ray diffraction patterns of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{acetone}$ hydrates for various concentrations of acetone. Asterisks correspond to peaks: (*) Ice I_h ; (*) structure I hydrate; (*) structure II hydrate	27
Fig. 3.3 Raman spectra of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ hydrate and pure acetone	

hydrate	29
Fig. 3.4 Raman spectra of CH ₄ molecules engaged in hydrate framework for various concentrations of acetone	30
Fig. 3.5 Raman spectra of CO ₂ molecules engaged in hydrate framework for various concentrations of acetone	32
Fig. 3.6 Raman spectra of N ₂ molecules engaged in hydrate framework for various concentrations of acetone	34
Fig. 3.7 Temperature-dependent Raman spectra of CH ₄ + CO ₂ + N ₂ + acetone hydrate, representing occupation behavior of guest molecules	36
Fig. 3.8 Normalized relative intensities of Raman peaks for CH ₄ and CO ₂ molecules incorporated into CH ₄ + CO ₂ + N ₂ + acetone hydrate, as a function of temperature	38



Occupation and Release Behavior of Guest Molecules in CH₄, CO₂, N₂ and Acetone Mixture Hydrates: An In Situ Study by Raman Spectroscopy

Seo, Youngrok

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

For practical applications of gas hydration (formation of gas hydrates) in environmental and technological processes, considerable knowledge regarding the thermodynamic stability and structural features of these hydrates, as well as the occupation behavior of specific components of gas mixtures within them, is essential. Herein, the hydrate phase equilibria of a system comprising CH₄/CO₂/N₂ (55/40/5) + aqueous acetone solutions (1, 3, and 5.56 mol%) were determined in the temperature range 273 to 285 K and under pressures of up to 4.5 MPa. Gas compositions in the hydrate phase were also obtained by evaluating the following variables: (1) hydrate-formation temperature and pressure, (2) concentration of acetone, and (3) type of hydrate structure: (a) structure I, (b) structure II. The crystal structures of the gas hydrates formed from the acetone and CH₄ + CO₂ + N₂ mixture gas were also evaluated by both X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In addition, structural identification of the CH₄ + CO₂ + N₂ + acetone hydrates formed by varying the concentration of

acetone (0, 1, 3, and 5.56 mol%) was performed. Further evaluation of the temperature-dependent occupation behavior of CH₄ and CO₂ in structure II hydrate cages in the temperature range 150 to 290 K indicates that CH₄ and CO₂ gradually escaped from the hydrate frameworks with increasing temperature, up to 255 K, at which point the CH₄ + CO₂ + N₂ + acetone hydrate completely decomposed. These results demonstrate that the guest-release behavior from the clathrate hydrate framework is strongly influenced by the system temperature, rather than the size and type of guest molecules trapped in the clathrate cages.

KEY WORDS: Clathrate hydrate; Raman spectroscopy 라만 분광법; Cage occupancy; Guest; Host.



제 1 장 서 론

1.1 가스하이드레이트(Gas hydrate)

가스하이드레이트는 저온·고압 조건에서 수소결합(hydrogen-bonded)을 이루는 물 분자(host molecule)와 상대적으로 저분자량의 객체분자(guest molecule)간의 물리적 결합에 의해 형성된 포접 화합물로서, 일명 “불타는 얼음”으로 불린다.



Fig. 1.1 Photograph of Gas Hydrate

가스하이드레이트 동공의 크기 및 형상에 의해 크게 세 가지 구조 (structure I, II, H)로 분류된다. Structure I 하이드레이트의 unit cell은 46개의 물 분자와 pentagonal dodecahedron 구조의 5^{12} 동공 2개, tetradecahedron 구조의 $5^{12}6^2$ 동공 6개로 이루어진 반면, structure II 하이드레이트는 136개의 물 분자와 pentagonal dodecahedron 구조의 5^{12} 동공 16개와 hexadecahedron 구조의 $5^{12}6^4$ 동공 6개로 이루어진다.(Sloan, 1998) Structure H (sH) 하이드레이트는 1987년 Ripmeester 등에 의해 메틸사이

클로헥산과 네오희산을 NMR 스펙트럼과 X-ray 회절 분석한 결과 밝혀졌다.(Ripmeester, *et al.*, 1987) Structure H 하이드레이트의 unit cell은 34개의 물 분자와 pentagonal dodecahedron 구조의 5^{12} 동공 3개와 2개의 $4^35^66^3$ 그리고 1개의 $5^{12}6^8$ 동공의 구성되어 있다. Structure H 하이드레이트의 동공 안정화를 위해선 2개 이상의 객체 분자들(*large, small*)이 존재해야만 한다. Structure H 하이드레이트의 작은 동공을 차지하는 객체 분자(*help gas*)가 존재한다면, structure H 하이드레이트의 큰 동공이 부탄과 같은 상대적으로 큰 분자량의 탄화수소와 물리적으로 결합할 수 있기 때문이다. 일반적으로, 자연 상태에는 structure I 하이드레이트가 주로 존재하나, Gulf of Mexico에는 structure H 하이드레이트가 존재하는 것으로 알려져있다.

각 구조의 동공들(큰 동공, 작은 동공)에 대한 객체 분자의 친화도(*affinity*)는 객체 분자의 크기와 동공 크기 비에 의존하기 때문에 각 동공에 대한 객체 분자의 점유(*occupancy*)는 선택적이다.(Sloan, 2003) 예를 들면, 메탄, 이산화탄소는 5^{12} , $5^{12}6^2$ 동공을 모두 차지하면서(물론, 각 동공(큰 동공, 작은 동공)에 대한 객체 분자의 친화도 역시 상이하다.) structure I 하이드레이트를 형성하는 반면에, 프로판, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF) 분자들은 structure II 하이드레이트의 $5^{12}6^4$ 동공을 안정화시킨다. Structure H의 경우, 일반적으로, 분자 직경이 7—9 Å인 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄 등의 탄화수소 분자가 물과 결합하면서 형성되는 것으로 알려진다. Table 1은 가스하이드레이트 구조의 결정학/기하학적 특성을 나타낸다.

Table 1 Structural characteristics of gas hydrate (Sloan, 1998)

Hydrate crystal structure	Structure I		Structure II		Structure H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters(nm)	a=1.293		a=1.731		a=1.226, c=1.017		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Cavity Type	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(nm)	0.391	0.433	0.3902	0.4683	0.391	0.406	0.571
Coordination Number ^a	20	24	20	28	20	20	36
Number of Water Molecules in the Unit Cell	46		136		34		
Ideal Gas Composition ^b	6X · 2Y · 46H ₂ O		8X · 16Y · 136H ₂ O		1X · 3Y · 2Z · 34H ₂ O		

a. Number of Oxygen at the periphery of each cavity

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

가스하이드레이트 관한 연구 패러다임은 상당한 변화를 겪어왔다. 연구 초반, 가스하이드레이트는 석유/가스 수송 시 파이프가 막히는 플러깅(plugging) 현상을 야기하기 때문에 형성 억제의 대상으로 여겨져 왔으며, 이에 따라 메탄올 등의 첨가제를 이용한 하이드레이트 형성 억제에 관한 연구가 주로 수행되었다.(Sloan, 1998) 그러나 상당한 양의 메탄가스가 가스하이드레이트 형태로 영구 동토층 및 해저 지층에 매장되어 있는 것이 밝혀지면서 새로운 형태의 에너지 자원으로 각광받기 시작했으며,(Kvenvolden, 1999) 최근에는 객체 분자를 선택적으로 포집할 수 있는 특성을 이용한 가스하이드레이트 형성, 해리, 그리고 혼합가스로부터의 특정성분 분리 등 상업적인 응용 기술개발이 활발히 진행되었다.(Kang & Lee, 2000; Yamamoto *et al.*, 2003; Seo *et al.*, 2001; Englezos & Lee, 2005; Happel *et al.*, 1994) 대표적으로, Kang & Lee는 하이드레이트 형성(hydrate formation)기술을 이용하여 이산화탄소를 flue gas로부터 회수하는 방안을 제안하였으며, Lee *et al.*은 매립지가스(메탄, 이산화탄소, 질소로 구성된 혼합가스) 저장 및 수송 매개체로서 가스하이드레이트의 적용 가능성을 규명하였다.

가스하이드레이트는 상당한 양의 가스(천연가스, 수소 등)를 저장할 수 있으며, 이론적으로, 상온·상압 상태 조건에서 1 m^3 메탄 하이드레이트는 약 170 m^3 의 메탄가스를 해리시킨다. (Gudmundsson, 1996; Lee, *et al.*, 2005) 또한, 가스하이드레이트는 자기보존 효과(self-preservation) 특성을 가지므로 해리 온도(dissociation temperature) 이상의, 물의 어는점 이하의 온도 조건에서 상태를 유지할 수 있는 것으로 알려진다.(Sun, 2011) 이에 따라, 가스하이드레이트를 천연 가스의 수송 및 저장 매개체로 활용하기 위한 관련 연구 및 경제성 평가가 수행되고 있는 상황이다. 실례로, 특정한 거리 및 천연가스 수송량 조건하에서는 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 천연 가스 수송이 파이프라인이나 액화천연가스 방식으로 수송하는 방식보다 높은 경제성을 가지는 것을 확인되었다.(Gudmundson & Borrehaug, 1996; Kanda, 2006) Fig. 1.2는 거리 및 생산량에 따른 수

송 방법에 대한 비교 결과를 제시한다.

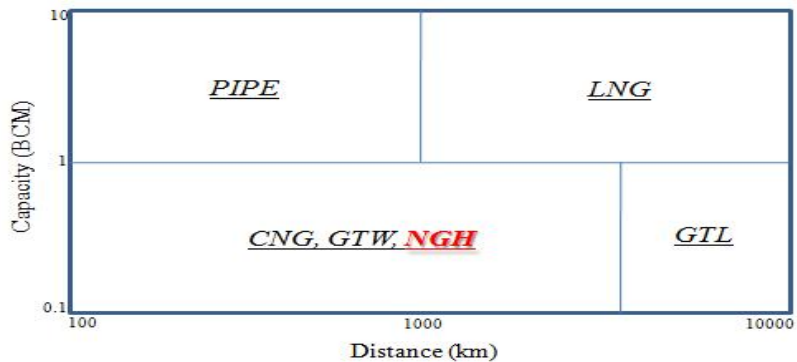


Fig. 1.2 Comparison of Various Methods for NG(Natural Gas) Transport

표에 나타나듯이, 1000 km 미만, 대규모 생산량 조건하에서는 파이프라인을 통한 천연가스 수송 방식이 가장 경제성이 높은 반면, 1000 km 이상, 대규모 생산량 조건하에서는 LNG(Liquified Natural Gas)방식으로 천연가스를 수송하는 방식이 가장 높은 경제성을 가진다. 그러나 1000 km 미만, 중·소규모 생산량 조건하에서는 NGH(Natural Gas Hydrate) 기술을 통한 천연가스 수송 역시 경쟁력을 가짐을 보여준다.

1.2 연구내용

1-1에서 언급된 바와 같이 산업 공정에서 응용되는 가스하이드레이트 형성 기술은 크게 두 가지로 분류된다. 첫 번째는 객체 분자를 천연가스에 한해서 논하면, 단위 부피당 상당한 양의 천연가스를 포집하는 특성을 이용한 천연가스 저장 및 수송 매개체로서의 적용이며, 두 번째는 가스하이드레이트 동공에 대한 객체 분자들의 친화도가 모두 상이한 점을 이용한 혼합가스로부터 특정 성분의 선택적 분리 공정에의 적용이다. 본 연구에서는 위 응용기술들 중 혼합가스로부터 특정 성분을 선택적으로 분리하는 공정에 가스하이드레이트 형성 기술을 적용하고자 한다. 이에 따라, 산업 공정에서 주요하게 발생하는 메탄+이산화탄소+질소로 이루어진 시스템을 대상으로 하였으며, 실제로 세 성분의 가스 분자들이 혼합된 매립지 가스(Landfill Gas)의 조성인 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)를 초기 조성값으로 설정해주었다. 추가적으로, 가스하이드레이트 구조 변화(structure I→II)를 유도하기 위해 아세톤(structure II former)을 첨가하였다. 즉, 현재까지 관련 연구가 전무한 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 시스템을 대상으로 가스하이드레이트 내 객체분자 거동 연구를 진행하였다.(Murphy and Roberts, 1995) 이해를 돕기 위해, 가스하이드레이트 형성 기술을 이용한 특정 성분의 선택적 분리 프로세스는 Fig. 1.3에 도시되었다.

Fig. 1.3과 같이 메탄/이산화탄소/질소가스로 이루어진 초기 혼합가스는 물 분자와의 물리적 결합을 통해 가스하이드레이트를 형성하며, 이 결과 고농도의 메탄가스(이 경우, 목적가스로 메탄가스를 설정함)가 선택적으로 분리된다. 그러나, 이와 같이 특정 성분을 가스하이드레이트 형성기술을 이용하여 혼합가스로부터 분리하기 위해서는 특정 성분이 혼합가스 내 타 성분들보다 가스하이드레이트 동공에 대한 친화도가 높은 조건(온도, 압력) 또는 구조(structure I 또는 II)조건하에서 가스하이드레이트가 형성되어야 한다. 즉, 가스하이드레이트 형성 기술을 특정 성분의 선택적 분리 공

정에 적용하기 위해서는 다양한 조건들에서의 각 객체 분자들의 가스하이드레이트 내에서의 거동(친화도)에 관한 연구가 반드시 선행되어야만 한다.

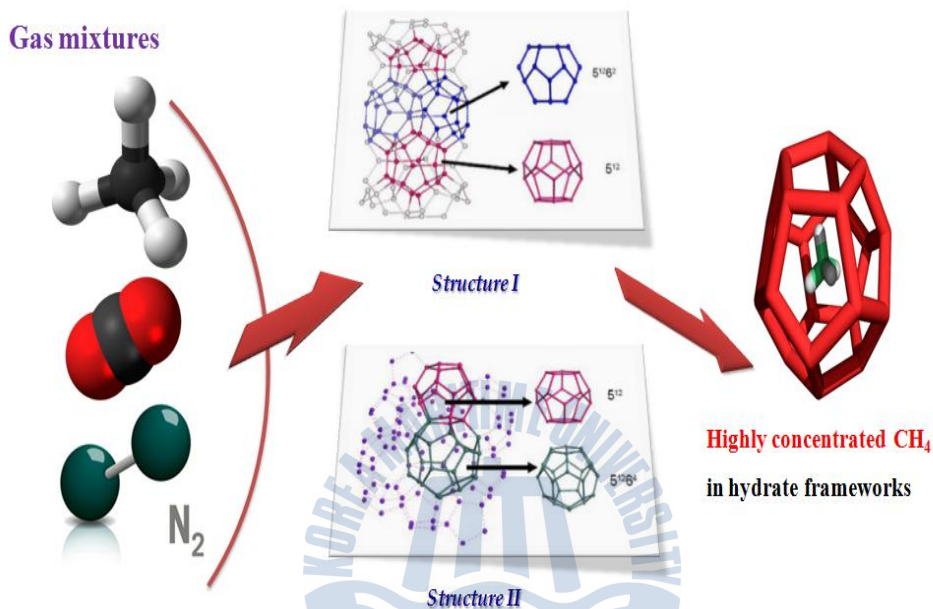


Fig. 1.3 Schematic of Separation Processes by Hydrate Formation

이에 따라, 본 연구에서는 앞에서 언급한 내용을 기반으로 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 시스템을 대상으로 가스하이드레이트의 열역학적 안정성 및 온도/압력/구조(structure I, II)를 변수로 각 객체 분자들의 가스하이드레이트 내에서의 occupation/release 거동에 관한 분석을 수행하였다. 가스하이드레이트의 안정성 파악을 위해 메탄+이산화탄소+질소+아세톤 혼합 하이드레이트의 hydrate—liquid—vapor (H—L_w—V) 상평형은 273~285 K, 4.5 MPa 이하의 조건에서 수행되었다. 가스하이드레이트 내 객체 분자들의 거동 및 형성된 가스하이드레이트의 구조는 Raman spectroscopy와 X-ray diffraction (XRD) 분석을 실시하여 규명하였다. 단, 가스하이드레이트 구조에 관한 분석은 다양한 아세톤 농도 조건(0, 1, 3, 5.56 mol %)하에서 수행되었다. 5.56 mol%는 형성된 structure II 아세톤

하이드레이트의 큰 동공에 대한 아세톤 분자의 완전한 점유를 위한 화학 양론비이다. 추가적으로, 메탄+이산화탄소+질소+아세톤 하이드레이트 내 포집된 객체들의 온도-변환 의존 release 거동은 온도조절 장치인 THMS600 모델을 이용한 in-situ Raman 분광법을 통해 150—290 K 및 대기압 (1 atm) 조건에서 관측되었다. Fig. 1.4는 본 연구결과 규명된 객체 분자들의 거동을 나타낸다.

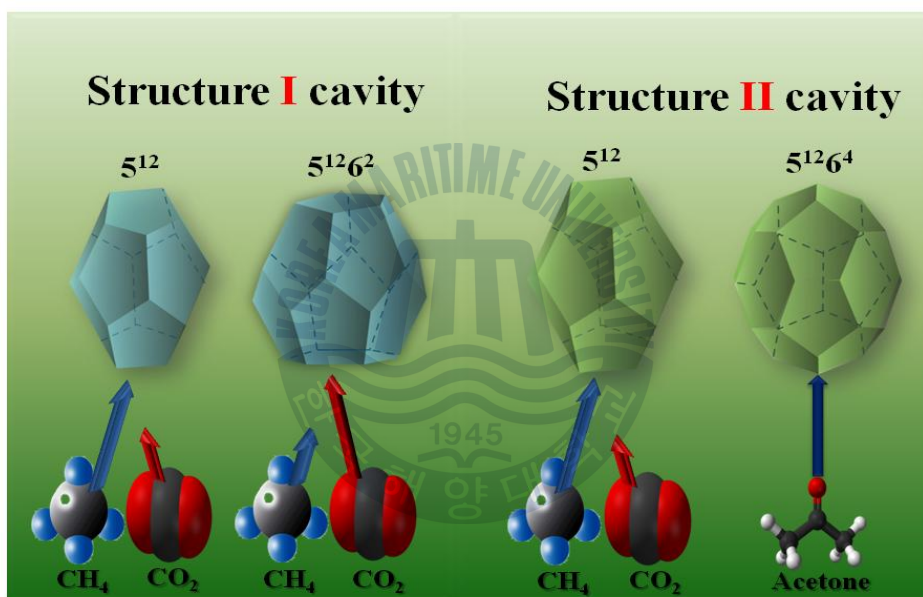


Fig. 1.4 Schematic of occupation Behavior of Guest Molecules in Structure I and II Hydrates

2 장 실험방법 및 장치

2.1 Hydrate—Liquid—Vapor 상평형 측정

○ 실험이론 및 장치

H—L_w—V 상평형 측정은 가스하이드레이트의 열역학적 안정성의 척도 및 해리열(dissociation heat)에 관한 정보를 제공하기 때문에 가장 기본적인 면에서도, 반드시 선행되어야 하는 연구이다. 가스하이드레이트는 객체 분자와 물 분자간의 물리적 결합을 통해 형성되는 화합물로서 특정 조건의 압력, 온도(상평형 조건)를 기준으로 형성 및 해리가 발생한다. 이에 따라, 상평형 조건은 가스하이드레이트 형성 기술의 산업 공정(특정 성분의 선택적 분리 공정 등) 응용 시 공정의 압력, 온도 조건의 기준점을 제시해주는 역할은 물론, 압력 및 온도를 가스하이드레이트 형성을 위한 추진력(driving force)으로 적용할 경우 기준점이 된다. 가스하이드레이트의 상평형은 특정 조건에서 최적의 동공 점유율을 위한 객체분자의 경쟁에 의해 결정되므로, 객체분자의 종류 및 조성에 따라 결정된다. 일반적으로, 프로판, 육불화황(SF₆) 하이드레이트 (structure II)의 상평형 조건이 메탄, 이산화탄소 하이드레이트(structure I) 보다 완만한 조건(보다 낮은 압력, 높은 온도)을 가지는 것은 이러한 현상에 기인한 것이다.

본 연구에서는 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 시스템을 대상으로 상평형 점을 273—285 K, 4.5 MPa 이하의 조건에서 결정하였다. 추가적으로, structure I과 II 하이드레이트 동공 내에서의 객체 분자 거동을 비교하기 위해 아세톤의 농도를 1, 3, 5.56 mol%(0 mol% 시스템은 예측 프로그램(predictive Soave—Redlich—Kwong model을 사용함)로 설정하

였다. 아세톤 5.56 mol%를 첨가할 경우, structure II 하이드레이트의 큰 동공을 아세톤이 완전히 차지하기 때문에 가스하이드레이트 구조 전이 (structure I→II)가 완전하게 발생한다.

메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 시스템의 상평형(H—L_w—V) 측정을 위해서 마그네틱 드라이버(magnetic driver)가 장착된 고압 상평형 장비가 사용되었다. 마그네틱 드라이버는 가스하이드레이트의 형성 과정에서, 객체 분자와 물 분자의 반응속도 증대를 위하여 사용되었다. 가스하이드레이트 형성 시, 마그네틱 드라이버를 이용한 교반을 수행할 경우, 객체 분자(guest molecule)와 물 분자간의 반응을 위한 접촉 면적의 증가로 인해 반응속도가 증대되기 때문이다.

고압 상평형 장비는 300 cm³ 내부 부피를 가졌으며, 시각적인 관찰을 위해 셀의 전면과 후면에 투명한 강화유리(glass viewing windows)가 장착되었다. 이 외, 상평형 조건 추적을 위해 온도 및 압력을 조절할 수 있으며, 최대 오차 0.1 K, 0.01 MPa인 디지털 온도측정 센서와 압력 측정 센서를 이용하여 상평형 조건을 측정할 수 있도록 설계되었다. 최대 허용 압력은 30 MPa이다. 순도 >99.9%의 아세톤이 사용되었다.

○ 실험방법

Gibbs phase rule에 의해 H—L_w—V 상평형 측정은 온도, 압력, 그리고 조성 중 고정된 두 가지 조건을 요구한다. 이에 따라, 본 연구에서는 일정 조성, 등압 조건에서 평형 온도를 추적하는 등압 상평형 측정을 아래 단계별로 수행하였다.

(A) : 60 cm³의 아세톤 수용액(1, 3, 5.56 mol%)을 담고 있는 고압 반응 셀의 안정화 단계로서, 항온 수조를 이용하여 가스하이드레이트의 예상 상평형 온도보다 높은 구간에서 고압 반응 셀 내부의 온도를 안정화시킨

다. 잔류 가스 제거를 위해 혼합 가스 (메탄/이산화탄소/질소(40/55/5))를 이용하여 퍼지(purge)를 3회 실시한 후, 실험 압력으로 가압한다. 고압 반응 셀 내부의 안정화가 확인된 후 상평형 측정 실험을 실시한다. 퍼지는 셀 내부를 이미 차지하고 있을 공기를 제거하기 위해 시행된다.

(B) : 일단, 반응 셀의 상태가 안정화되면 시스템의 온도를 예상 가스하이드레이트 형성(hydrate-formation) 온도보다 약 5 K 감소시켜 가스하이드레이트 결정형성(nucleation)을 유도한다. 압력감소 및 발열반응은 결정형성의 근거로서, 가스하이드레이트 형성 온도에서 압력 안정화 상태까지 시스템을 유지시킨다. 압력의 안정화 및 액상(liquid water)의 존재 유무에 근거하여, 가스하이드레이트 형성의 진행 정도를 판단한다.

(C) : 가스하이드레이트 형성 완료 후 시스템이 안정화 상태에 도달했다면, 반응 셀의 온도를 디지털 온도 컨트롤러를 이용하여 0.1 K/시간 단위로 상승 시킨다. 가스하이드레이트의 해리 거동시 나타나는 압력 증가는 특정 온도 조건 (목적하는 상평형 조건 이하의 온도)에서의 변화된 시스템에 대한 상평형 압력이다.

(D) : 가스하이드레이트의 상평형 조건(온도, 압력)이 결정되는 단계로서, 본 연구에서는 상평형 조건을 시각적으로 관찰하는 방법에 의해 결정하였다. 사용된 고압 상평형 장비는 내부 관찰을 위해 전면과 후면에 강화유리가 장착되었다. 강화유리를 통해 시각적으로 확인한 결과, 극미량의 가스하이드레이트 알갱이가 존재하며, 시스템의 온도와 압력이 8시간 이상 안정화 되는 조건을 상평형 조건이라 결정하였다.

위의 과정을 요구되는 압력 및 아세톤 조성(1, 3, 5.56 mol%)을 고려하여 반복한다. Fig. 2.1은 상평형 측정 시 나타내는 가스하이드레이트의 형

성 및 해리 거동을 도시한다.

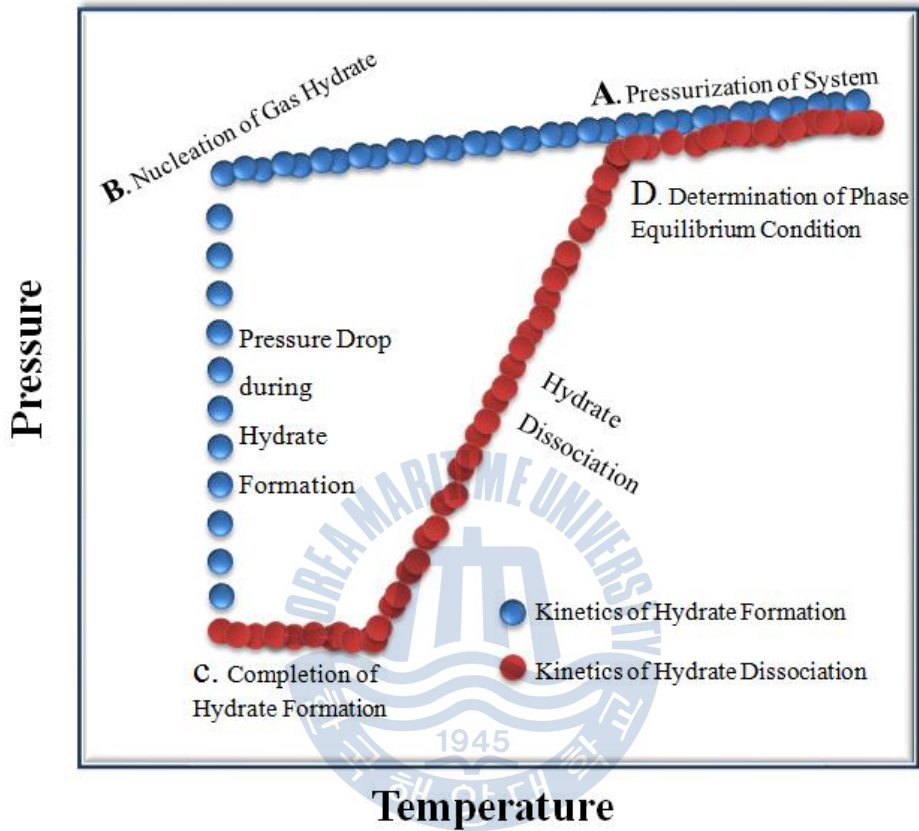


Fig. 2.1 Hydrate Cluster Growth Mechanism Imposed on Pressure – Temperature Trace

2.2 Hydrate—Vapor 상평형 측정

메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 시스템의 hydrate—vapor (H—V) 상평형 측정은 다음 단계들에 의해 결정된다.

(a) : 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)와 아세톤 수용액(0, 1, 3, 5.56 mol%)을 목적하는 조건(온도, 압력) 즉, 등온, 등압 조건하에서 반응시켜 가스하이드레이트 형성(hydrate formation)을 유도한다.

(b) : 가스하이드레이트 형성이 진행되면, 솔레노이드 밸브와 미터링(metering) 밸브를 이용하여 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)를 공급하여 셀 내부의 압력과 기상의 조성비를 일정하게 유지시킨다.

(c) : 일단, 가스하이드레이트 형성이 시작되면 약 2일간의 반응 시간을 거친 후 반응 셀 내부 조건을 안정화 시킨다. 조건 안정화란, 더 이상의 상변화 반응이 나타나지 않는 시점으로 이 시점의 온도, 압력 조건을 H—V 상평형 조건이라 결정한다.

(d) : 반응 종료 후, 반응 셀은 액체질소 환경의 stainless—steel container에 이동된다. 형성된 가스하이드레이트의 가스 조성비는 이후 완전한 해리 과정을 거쳐 분석된다. 가스하이드레이트 해리는 항온수조(JEIO TECH, HTRC-10)를 이용하여 353 K에서 약 5시간 수행된다.

(e) : 형성된 가스하이드레이트 내 포집된 가스 조성비는 가스크로마토그래피(Younglin, ACME 6100)를 통해 분석된다. 가스크로마토그래피 측정 조건은 각 기체들(메탄, 이산화탄소, 질소)의 피크 완벽 분리를 위한

최적의 조건 선정을 위한 장비 calibration을 사전에 실시한 후 결정하였으며, 주입구 및 검출기 온도와 오븐 온도를 각각 423 K, 373 K로 설정하였다. 검출 시간은 10분으로 결정하였다. 운반기체(carrier gas)는 본 연구에서 질소 분자가 분석 성분이기 때문에 헬륨가스(He)를 사용하였고, 컬럼은 충전컬럼인 PORAPAK Q, 검출기는 Thermal Conductivity Detector (TCD) 형식을 사용하였다. 가스크로마토그래피 측정 결과 분석은 standard gas mixture(메탄/이산화탄소/질소(40/55/5))에 관한 측정을 선행한 후, 각 객체 분자들(메탄, 이산화탄소, 질소)의 본 조건에서 단위 몰당 차지하는 면적을 정량적으로 결정한 후 수행되었다. 추가적으로, 가스크로마토그래피의 결과를 기반으로 가스하이드레이트 해리 시 발생 압력을 측정한다면, 가스하이드레이트 동공 내 포집된 각 객체 분자들의 선택적 분리 정도는 물론 포집된 정도에 대한 정량적인 분석 역시 가능케 된다.



2.3 High Resolution Powder X-ray diffraction

○ 실험원리

X선은 0.1—100 Å 사이의 파장을 가지며, XRD는 X선과 결정체의 규칙적인 전자 밀도와의 상호작용을 기반으로 분석한다. 회절 패턴 X선의 파장, 입사각, 그리고 격자면의 상호 관계에 의해 분석된다.

회절현상이 발생하는 경우에 입사 X선의 파장 λ , 입사각 θ , 그리고 격자면 d 사이에는 다음 (1)과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \cdot \sin = n\lambda \quad (1)$$

이러한 관계식을 Bragg 식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 θ 가 정해지면 격자면 간격 d 가 계산된다. 일반적으로 X선 회절법에 관해서는 입사 X선과 격자면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ 가 사용되고 있다. 파장이 λ 인 X선이 θ 입사각으로 결정면에 조사되면, 일부는 반사, 일부는 제 2 결정면의 원자 층으로 입사된다. 이 중, 일부는 산란을, 다른 제 3 결정면의 원자층으로 입사하여 산란된다. Bragg 식은 이러한 원리를 나타낸 것이다. 즉, 측정될 수 있는 입사각과 반사각을 통해 결정면의 간격인 d 를 결정하는 것이 XRD의 궁극적인 목적이다. 격자면 간격 d 는 2θ - d 대조표를 통해 구해질 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ 로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이 나타난다. 그러므로, 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 다른 복수의 회절 피크로부터 특정한 패턴을 얻을 수 있다.

○ 실험장치 및 방법

본 연구에서는 Fig. 2.2의 KAIST Research Analysis Center (KARA)에서 보유하고 있는 Rigaku사의 MAX-2500을 이용하여 메탄/이산화탄소/

질소(40/55/5)+아세톤 혼합 하이드레이트의 구조를 분석하였다.



Fig. 2.2 Photograph of XRD (RIGAKU D/MAX-2500)

사용된 X-ray diffraction의 wavelength는 1.54960 \AA , step size는 0.02° 로서, $5-45^\circ$ 범위에서 분석이 수행되었다. 모든 XRD 분석은 형성된 가스 하이드레이트의 해리를 방지하고자 90 K에서 수행하였다.



2.4 Raman spectroscopy

○ 실험원리

라만 분광법(Raman spectroscopy)은 일정 진동수를 가지는 레이저광을 물질에 조사 후, 분자의 진동수만큼의 차이를 갖는 산란광을 측정하여 객체 분자들의 거동을 분석한다. 일반적으로, Fig. 2.3에 나타난 바와 같이 결정물에 에너지를 가진 레이저광을 조사하면 세 가지 산란 과정을 거친다. 본래의 에너지 준위를 유지하면서, 탄성 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering), 에너지 준위가 변화하는 산란과정을 라만 산란(Raman scattering)이라 한다. 라만산란은 스톡스 산란과(Stokes scattering) 과 안티스톡스 산란(Anti-stokes scattering)으로 나뉜다. 입사된 광원보다 에너지를 잃어 긴 파장의 빛이 산란되는 과정을 스톡스 산란(Stokes scattering), 에너지를 얻고 짧은 파장의 빛이 산란되는 것을 안티스톡스 산란(Anti-stokes scattering)이라 한다. 일반적인 경우, 스톡스 산란과 안티스톡스 중에 강한 피크를 가지는 스톡스 산란을 이용한 분석을 실시한다.

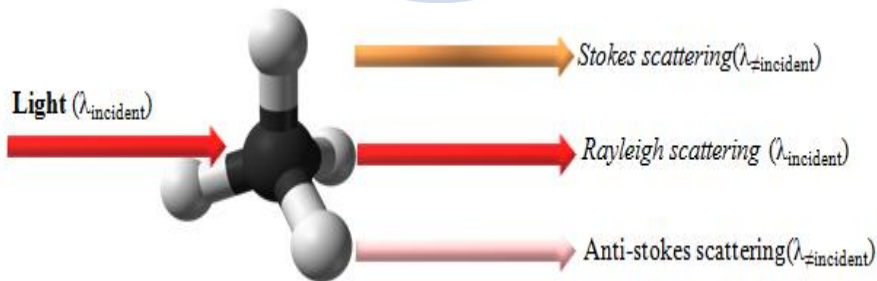


Fig. 2.3 Schematic Diagram of Raman Scattering

라만은 광원으로 사용되는 레이저의 종류에 상관없이 동일한 라만시프트(Raman shift) 값을 가지는 것이 특징이다. 라만시프트란, (안티)스톡스

산란의 에너지 준위가 레일리 산란을 기준으로 이동한 정도를 나타내는 척도로서, 분자 고유의 진동 에너지를 나타낸다. 즉, 관련된 타 연구와 다른 광원을 사용할지라도, 동일한 데이터베이스를 구축할 수 있는 장점을 가진다. Fig. 2.4는 라만산란과 에너지 준위를 나타낸다.

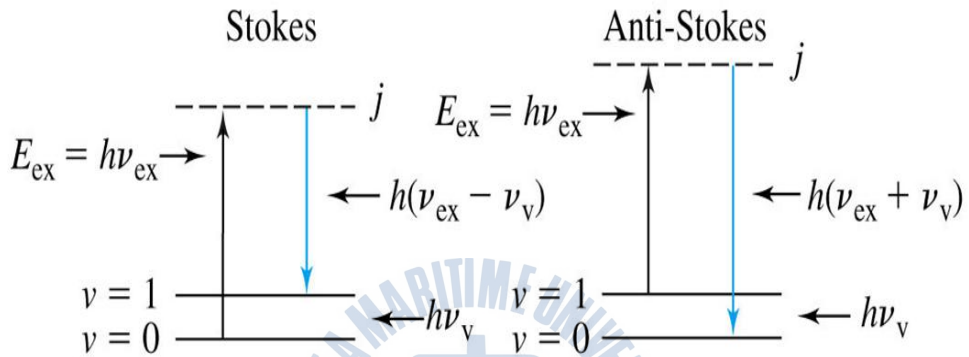


Fig. 2.4 Schematic Diagram of Raman Scattering

○ 실험장치 및 방법

본 연구에서는 주문제작한 Customized Raman spectrometer를 사용하였으며, 재원은 아래 표에 나타내었다.

Table 2 Experimental condition of Raman spectroscopy

Experimental Condition	
Temperature	150—290 K
Laser	Nd-YAG (532nm)
Laser power	150mW
Spectra range	1000—4000cm ⁻¹
Grating	1800 grooves/nm
Microscope	x20

Customized Raman spectrometer는 532.1 nm의 파장과 150 mW의 출력을 가지는 Nd-YAG Laser를 사용하며, Table 2에서 측정 조건을 나타내었다. 레이저는 1800 grooves/nm의 grating을 사용하여 높은 분해능을 가지는 1000-3500 cm^{-1} 사이의 라만 피크를 획득하였다. 또한 S/N ratio의 증가를 위해 Exposure time은 1초, Accumulation time은 10회로 설정하여 77 K부터 873 K까지 조절이 가능한 온도 조절 스테이지인 THMS600 모델을 이용하여 150 K에서 290 K까지 온도를 5 K씩 상승시킨 후 10분간 안정시키는 방식으로 실험을 진행하였다. THMS600를 포함한 Customized Raman spectrometer는 Fig. 2.5에 나타나있다.



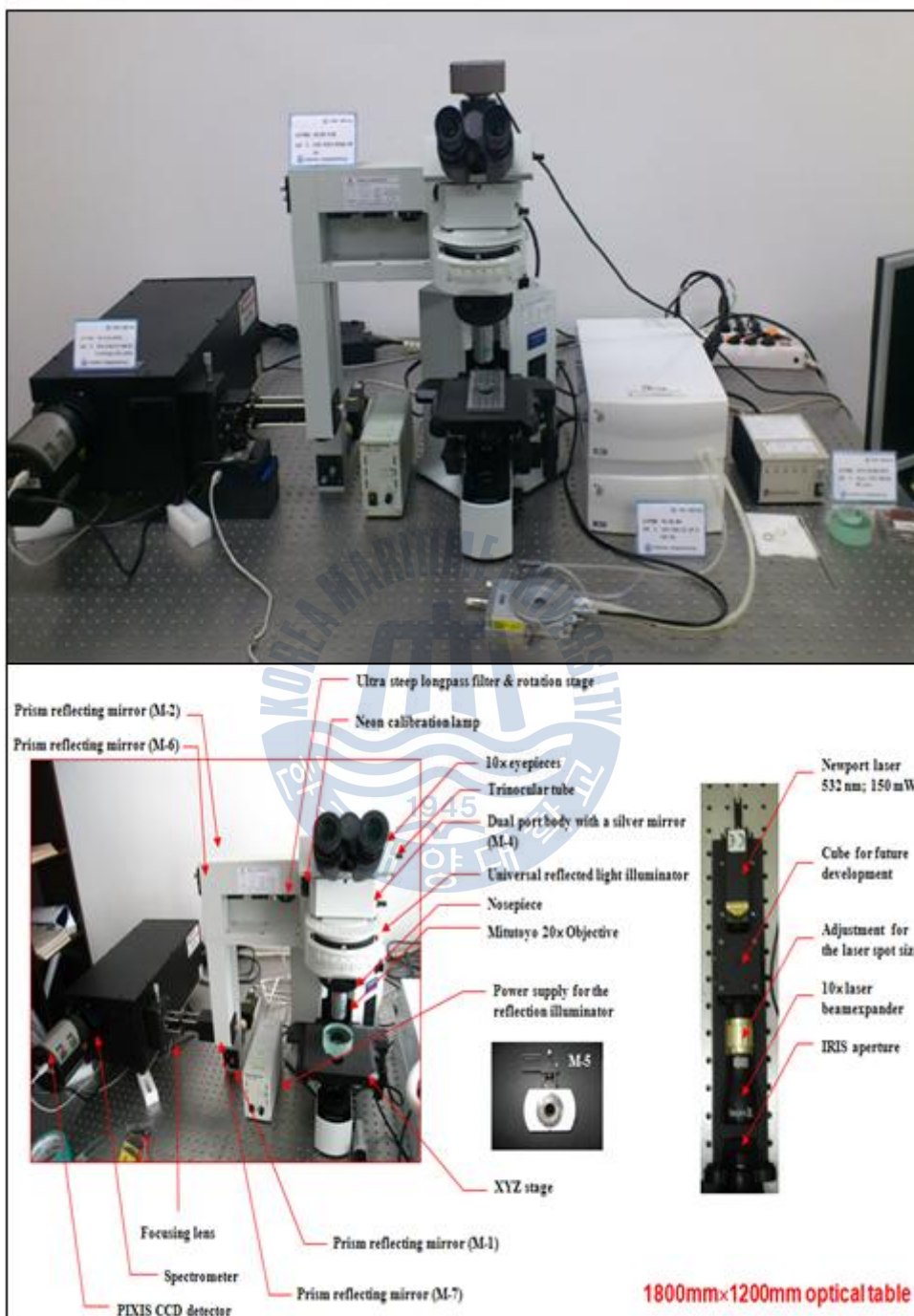


Fig. 2.5 Photograph of Raman spectroscopy

3 장 실험결과 및 토의

3.1 Hydrate-Liquid water-Vapor 상평형

메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 혼합 하이드레이트의 H-L_w-V 상평형 조건은 273~285 K, <4.5 MPa 조건하에서 결정되었다.

Table 3 Experimental Dissociation Pressures of CH₄ + CO₂ + N₂ + acetone Hydrates for Various Concentrations of Acetone

Acetone concentration (mol%)	Temperature (K)	Pressure (MPa)
1	273.2	1.61
	274.8	2.09
	277.6	3.02
	280.0	4.20
3	275.5	1.41
	278.6	2.26
	281.1	3.23
	283.2	4.40
5.56	274.8	1.07
	276.1	1.33
	279.1	1.87
	279.9	2.17
	281.3	2.86
	282.8	3.47
	284.1	4.08

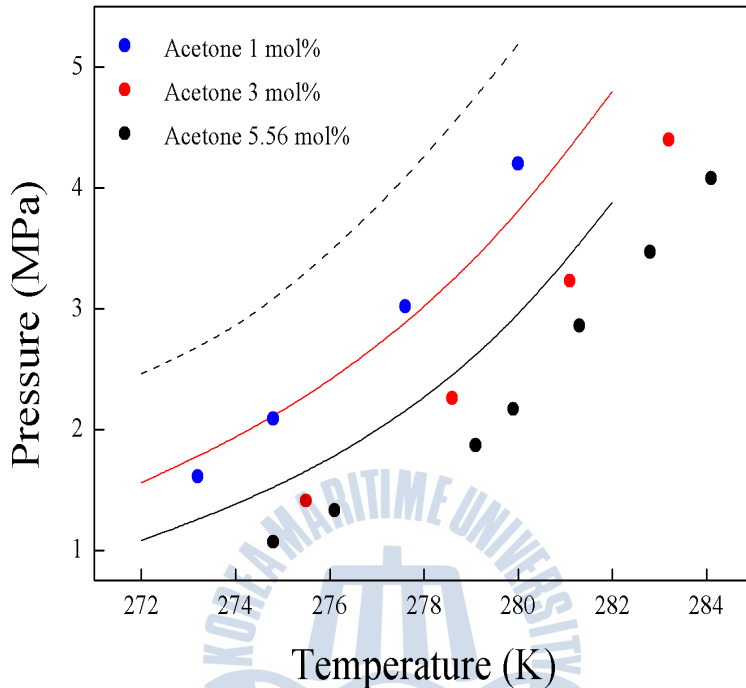


Fig. 3.1 Dissociation conditions of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{acetone}$ hydrates for various concentrations of acetone. Blank solid and dashed lines are the dissociation boundary of pure CO_2 and pure CH_4 hydrates, respectively, calculated using the predictive Soave–Redlich–Kwong model. (Yoon *et al.*, 2004) Red solid line is the dissociation boundary of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ hydrate, calculated using the predictive Soave–Redlich–Kwong model (Yoon *et al.*, 2004)

Fig. 3.1은 predictive Soave–Redlich–Kwong 모델(Yoon *et al.*, 2004)로 예측된 순수 메탄, 이산화탄소 하이드레이트, 그리고 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) 혼합 하이드레이트 상평형 거동을 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 하이드레이트와 비교한다. Fig. 3.1에 의하면, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 하이드레이트의 상평형 조건들은 메탄 하

이드레이트보다 고온, 저압에 위치하지만, 이와 달리, 아세톤 1 mol% 시스템은 이산화탄소 하이드레이트보다 상평형 거동이 저온, 고압의 조건에 위치하는 것이 확인되었다. 이러한 상평형 거동은 각각의 객체 분자들이 최적의 동공 점유율을 위해 가스하이드레이트 동공 내에서 경쟁하는 현상에 기인한 것이다. 본인의 의견을 논하자면, 아세톤 1 mol%의 경우 일정 조건을 기준으로 형성된 아세톤 하이드레이트가 상대적으로 혼합 가스하이드레이트(아세톤이 동공 내 포집되지 않은 상태)보다 불안정한 혹은 안정한 상태이기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. 반면, 아세톤 5.56 mol% 시스템은 완전한 structure II 하이드레이트를 형성하기 때문에 structure I 하이드레이트가 존재하는 실험군의 다른 시스템들의 상평형 점보다 더 완만한(낮은 압력, 높은 온도)조건에서 상평형 점이 위치하는 것을 확인할 수 있다.



3.2 Hydrate-Vapor 상평형 측정

Table 4 Hydrate–Vapor (H–V) Two–Phase Equilibria of CH₄ + CO₂ + N₂ + Acetone Hydrates

Run No.	Acetone composition (mol%)	Condition		Gas composition in vapor phase (mol%)			Gas composition in hydrate phase (mol%)		
		T (K)	(MPa)	CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂
1	5.56	270.2	3.45	55	40	5	57.9	38.6	3.5
2	5.56	274.2	3.90	55	40	5	58.9	36.7	4.4
3	5.56	278.2	4.65	55	40	5	61.9	34.7	3.4
4	0	280.0	5.00	55	40	5	53.0	44.2	2.8
5	1	280.0	5.00	55	40	5	56.0	42.1	1.9
6	3	280.0	5.00	55	40	5	60.0	37.3	2.7
7	5.56	280.0	5.00	55	40	5	63.4	33.8	2.8

온도/압력/구조(structure I, II) 변수에 따른 가스하이드레이트 내 객체 분자들(메탄, 이산화탄소, 질소)의 거동 분석은 각 변수에 상응하는 다양한 H–V 상평형 조건에서 실험적으로 결정되었으며, Table 4는 실험 결과 값을 나타낸다. 본 연구에서는 가스하이드레이트 형성 온도에 따른 객체 분자들의 거동을 분석하고자, 270.2, 274.2, 278.2, 그리고 280.0 (K)를

실험군으로 설정하여 연구를 진행하였다. Table 4에 의해, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+5.56 mol% 아세톤 시스템의 H-V 상평형 조건은 온도에 비례하여 압력이 변화하는 것이 관측되었다. 또한, 아세톤 5.56 mol%를 첨가한 가스하이드레이트 내 메탄 농도는 설정된 모든 조건에서 기상의 농도보다 높은 것으로 확인되었으며, 이는 메탄 분자들이 structure II 하이드레이트(아세톤 5.56 mol% 시 아세톤 분자가 큰 동공을 차지하며 완전한 structure II 하이드레이트 형성)의 작은 동공을 이산화탄소, 질소 분자들보다 쉽게 점유한다는 것을 의미한다. Structure II 하이드레이트의 큰 동공은 아세톤이 차지하고 있기 때문에, 비어있는 작은 동공에 대한 객체 분자들의 경쟁이 유발되기 때문이다. 단, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) 혼합 가스하이드레이트는 structure I 구조를 형성하며, 가스하이드레이트 내 이산화탄소 농도는 기상보다 높은 것으로 확인된다.(Lee *et al.*, 2012) 이는, 아세톤이 함유되지 않은 즉, structure I 하이드레이트 동공에 대한 친화도는 이산화탄소가 메탄, 질소 분자들보다 더 높은 것을 의미한다.

추가적으로, 아세톤 농도에 따른 가스하이드레이트 내 객체 분자의 거동을 분석하고자 다양한 아세톤 농도(0, 1, 3, 5.56 mol%)를 실험군으로 설정하여 연구를 수행하였다. 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+5.56 mol% 아세톤 시스템은 structure II 하이드레이트를 형성하는 반면에, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) 시스템은 structure I 하이드레이트를 형성한다.(Lee *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2010) 아세톤 5.56 mol%은 완전한 structure II 하이드레이트 형성을 위한 화학양론비이기 때문에 1, 3 mol% 아세톤 시스템은 structure I, II 하이드레이트의 공존이 예상되며, 아세톤 농도에 따라 각 구조의 volume ratio는 변화할 것이다.(이는 본 연구의 Raman spectroscopy, XRD 분석으로 증명되었다.) 이를 단순화시키면, 아세톤 1 mol% 보단 3 mol% 시스템에 더 높은 비율의 structure II 하이드레이트가 존재할 것이라 예상된다. 이러한 현상들은 Table 4에서도 잘 나타난다. 아세톤 3 mol% 시스템에서의 가스하이드레이트 내 메탄분자 비율이 아

세톤 1 mol% 시스템의 메탄분자 비율보다 높은 것이 확인되기 때문이다. 즉, 위 결과는 structure II 하이드레이트의 작은 동공에 대한 친화도는 메탄 분자가 이산화탄소 분자보다 더 높음(이는 위의 온도변화에 따른 객체 분자들의 거동 경향과 동일함)을, 동시에 아세톤 3 mol% 시스템 내의 structure II 하이드레이트의 volume ratio가 1 mol% 시스템의 경우보다 더 높은 것을 의미한다. 단, Table 4는 아세톤의 동공 포집을 고려하지 않은 경우를 나타낸다.



3.3 X-선 회절 결과

형성된 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤(0, 1, 3, 5.56 mol%) 하이드레이트의 구조를 분석하고자 XRD 분석(Fig. 3.2)을 수행하였다.

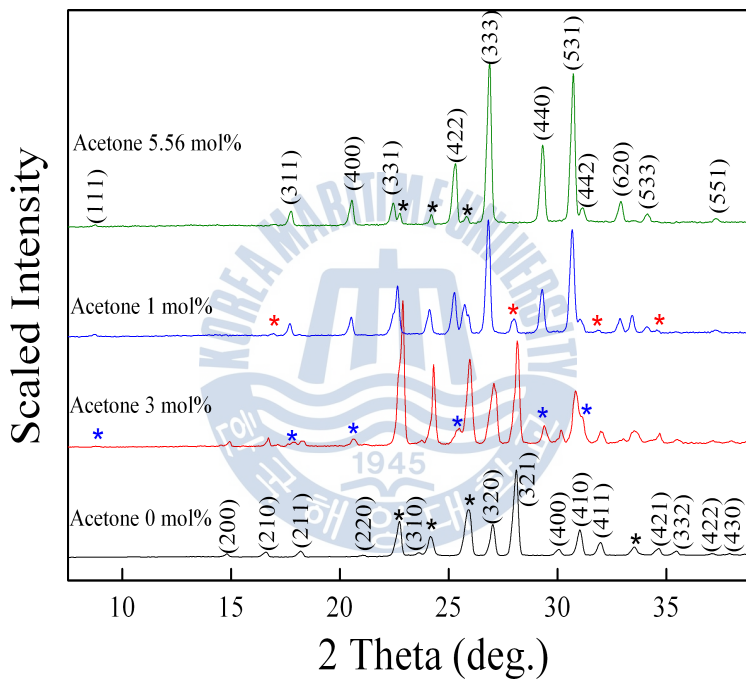
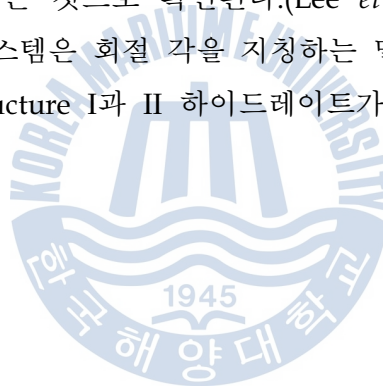


Fig. 3.2 X-ray diffraction patterns of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{acetone}$ hydrates for various concentrations of acetone. Asterisks correspond to peaks: (*) Ice I_h ; (*) structure I hydrate; (*) structure II hydrate

XRD 패턴 분석 결과, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) 혼합 가스하이드레이트는 space group이 $Pm\bar{3}n$ 인 cubic 구조를 가지며, 격자 상수(unit cell parameter) $a = 11.95 \text{ \AA}$ 로 규명되었다. 메탄/이산화탄소/질소

(40/55/5) 혼합 가스하이드레이트의 XRD 피크는 hexagonal 구조인 ice(Ih)를 제외하고, 모두 structure I 하이드레이트에 기인한 것이다. 이와 반대로, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤(5.56 mol%) 하이드레이트의 XRD 피크는 space group이 $Fd3m$ 인 cubic 구조를 가지며, 격자 상수 (unit cell parameter) $a = 17.3 \text{ \AA}$ 로 확인된다. structure I의 경우와 마찬가지로, 몇몇의 hexagonal 구조인 ice (Ih)를 제외하고, XRD 패턴은 structure II 하이드레이트에 기인한 것이다. 본 연구의 XRD 측정 결과 중 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤(5.56 mol%) 시스템은 메탄+이산화탄소+THF (structure II) 시스템과 일치하는 것으로 나타났으며, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) 시스템의 경우, 메탄+이산화탄소 시스템 (structure I)과 일치하는 것으로 확인된다.(Lee *et al.*, 2012) 추가적으로, 아세톤 1, 3 mol% 시스템은 회절 각을 지칭하는 밀러 지수(Miller indice) 들을 분석한 결과 structure I과 II 하이드레이트가 공존하는 것으로 관측되었다.



3.4 Raman spectroscopy

3.4.1 Raman spectroscopy 결과

라만 분광법은 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 하이드레이트 동공에 포집된 객체 분자들의 거동 특성을 분석 및 구조적인 분석(XRD 상호보완)을 위해 수행되었다.

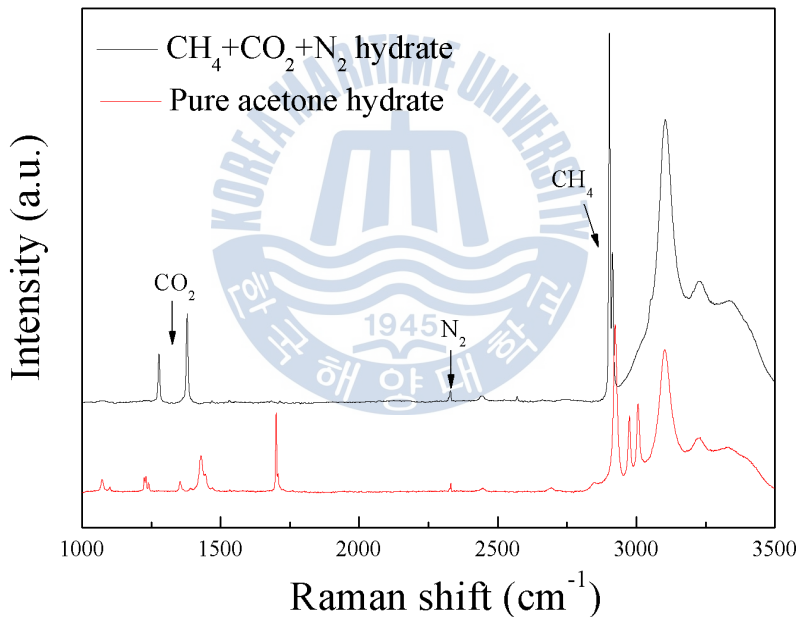


Fig. 3.3 Raman spectra of CH₄ + CO₂ + N₂ hydrate and pure acetone hydrate

Fig. 3.3은 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)와 5.56 mol% 아세톤 수용액에 의해 형성된 가스하이드레이트에 관한 라만 측정 결과이다. 위 화살표들은 structure I 구조(앞에서 언급했듯이, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5) system은 structure I 하이드레이트를 형성한다.) 하이드레이트 내에 포집

된 객체 분자(메탄, 이산화탄소, 질소)들의 라만 피크를 지시한다. Structure I 하이드레이트 내 메탄, 이산화탄소, 질소 분자들의 라만 피크에 관한 구체적인 설명은 다음 장에서 논하도록 한다. 5.56 mol% 아세톤 하이드레이트 경우, structure II 하이드레이트(아세톤 5.56 mol%은 완전한 structure II 하이드레이트 형성을 위한 화학양론비)를 형성하며, 대표적인 라만피크는 2925 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 확인되며, 각각 아세톤의 C-H, C-O 분자 진동(stretching vibration)을 나타낸다.

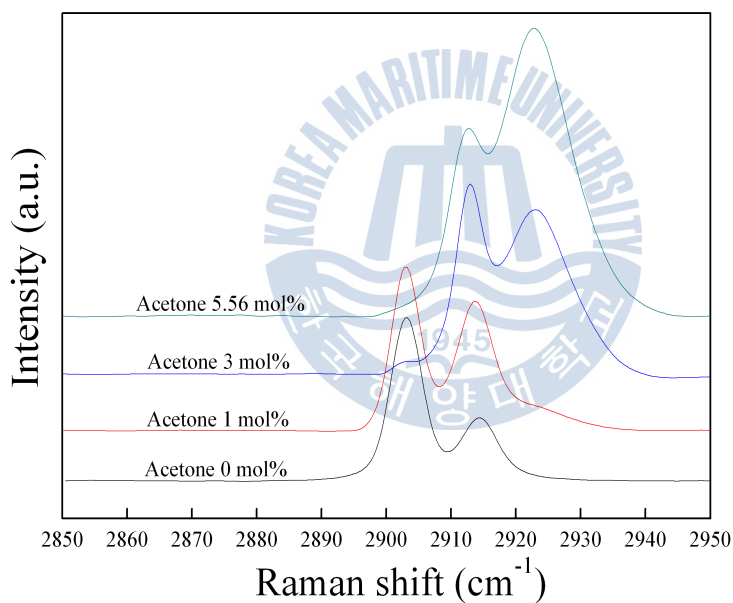


Fig. 3.4 Raman spectra of CH₄ molecules encaged in hydrate framework for various concentrations of acetone

Fig. 3.4는 아세톤 농도(0, 1, 3, 5.56 mol%)에 따른 가스하이드레이트 동공 내 포집된 메탄 분자의 라만 피크들을 나타낸다. 일반적으로, structure I, II 하이드레이트의 작은 동공에 포집된 메탄 분자 라만 피크는 각각

2915 cm^{-1} , 2913 cm^{-1} 로 알려진다.(Sum *et al.*, 1997) 이와는 달리, structure I 하이드레이트의 큰 동공에 포집된 메탄 분자의 라만 피크는 2903 cm^{-1} 에서 나타나기 때문에(Schicks *et al.*, 2008) 라만 분광법을 이용하여 가스하이드레이트 내 객체분자들의 거동은 물론, 형성된 가스하이드레이트의 구조를 분석할 수 있다. 아세톤 0, 5.56 mol% 시스템의 경우, 메탄 분자의 라만 피크가 각각 2915 cm^{-1} , 2913 cm^{-1} 부근에서 확인되므로, 아세톤 5.56 mol%은 structure I에서 II 하이드레이트로 구조를 완전히 전이시킴을 나타낸다. 이는, 아세톤이 structure II 하이드레이트 형성제(former)인 점과, 5.56 mol%가 structure II 형성을 위한 물에 대한 아세톤의 화학양론비임을 증명하는 것이다. 추가적으로, 5.56 mol% 시스템에서 2903 cm^{-1} 부근에 위치하는 메탄 분자의 라만 피크가 사라진 것에 기인하여, 메탄 분자는 structure II 하이드레이트(아세톤 5.56 mol%)의 큰 동공을 차지하지 못함을 관찰하였다. 이는, 아세톤 분자가 가스하이드레이트의 구조 전이(structure I에서 II) 시, 큰 동공을 차지하기 때문이다. 또한, 아세톤 1, 3 mol% 시스템의 메탄 분자 라만 피크는 structure I과 II 하이드레이트 동공에 포집된 메탄 분자 라만 피크의 중간에 위치하는 것이 확인되었으며, 이는 structure I, II 하이드레이트의 공존을 지칭한다. 위 결과는 본 연구의 XRD 결과가 일치하며, structure I, II의 volume ratio는 각 피크의 기준(structure I 또는 II 피크)으로부터 shift된 정도를 근거로 예측가능하다.



Fig. 3.5 Raman spectra of CO₂ molecules engaged in hydrate framework for various concentrations of acetone

Fig. 3.5는 아세톤 농도(0, 1, 3, 5.56 mol%)에 따른 가스하이드레이트 동공 내 포집된 이산화탄소 분자의 라만 피크를 나타낸다. 가스하이드레이트 동공에 포집된 이산화탄소 분자의 대표적인 라만 피크는 1278 cm⁻¹, 1273 cm⁻¹에 위치하며, 각각 structure I 과 II 하이드레이트에 포집된 이산화탄소 분자를 지칭한다. 1275 cm⁻¹(structure I, II 하이드레이트 동공의 이산화탄소 분자의 라만 피크를 대표적으로 나타내기 위해 설정한 값), 1380 cm⁻¹에서 나타난 피크들은 Fermi 공명효과에 기이한 것으로 이산화탄소 분자들의 진동에 의해 C-O symmetric stretching mode와 O-C-O bending mode 피크로 분리되어 나타난다.(Sum *et al.*, 1997; Wright & Wang, 1973) Fig. 3.5에 의해서, 아세톤 0 mol% 시스템은 라만 피크가 1278 cm⁻¹에 위치하므로 structure I 하이드레이트, 아세톤 5.56 mol% 시

시스템은 1273 cm^{-1} 에 위치하므로 structure II 하이드레이트가 형성된 것을 관측할 수 있다. 즉, 가스하이드레이트 내 메탄 분자의 라만 피크 분석과 마찬가지로, 아세톤 5.56 mol%를 포함할 경우 가스하이드레이트의 구조가 structure I에서 II로 완전히 전이된 것을 나타낸다. 그러나, 가스하이드레이트 내 포집된 메탄 분자의 라만 피크 특성과 달리, 가스하이드레이트 내 포집된 이산화탄소 분자 라만 피크의 경우, 피크의 분리(splitting)현상이 발생하지 않기 때문에 이산화탄소를 포집하고 있는 동공에 관한 정보를 얻는 것은 한계를 가진다.(Sum *et al.*, 1997) 그러나, Fleyfel & Delvin(1988)에 의하면 structure I 하이드레이트의 두 종류 동공(작은 동공, 큰 동공)에 이산화탄소 분자가 모두 포집됨이 규명되었다.(Fleyfel & Delvin, 1988) 더 나아가, 본 연구에서는 아세톤의 structure II 하이드레이트에 대한 화학양론비인 5.56 mol% 시스템에 대해, H-V 상평형 조건에서의 객체 분자 거동 연구(3.2장)를 통해 이산화탄소 분자가 structure II 하이드레이트의 작은 동공에 포집됨을 확인하였다. Structure II 하이드레이트의 큰 동공은 아세톤이 모두 차지하면서 구조 전이(structure I→II)를 유도하기 때문이다. 추가적으로, 아세톤 1, 3 mol% 시스템의 경우, 가스하이드레이트 내 이산화탄소의 라만 피크는 메탄 분자의 라만 피크 분석과 동일하게 structure I 및 II 하이드레이트 동공에 포집된 이산화탄소(아세톤 0, 5.56 mol%)의 라만 피크 사이에 위치하므로, structure I, II 하이드레이트가 공존함을 의미한다. 이 역시, 가스하이드레이트 내 메탄 분자 라만 피크 분석과 동일하게, 라만 피크의 이동한 정도 즉, structure I 또는 II 하이드레이트에 포집된 이산화탄소의 라만 피크로부터 벗어난 정도를 통하여 각 구조의 volume ratio 변화를 예측할 수 있다.

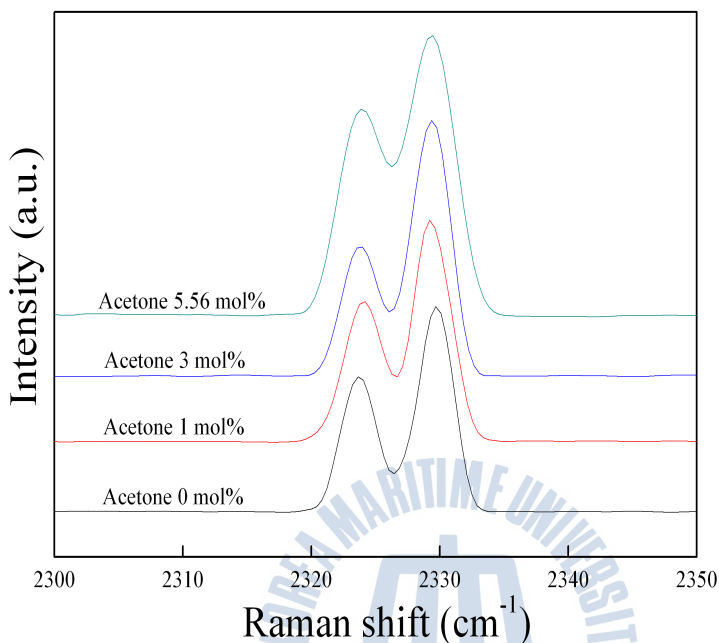


Fig. 3.6 Raman spectra of N₂ molecules encaged in hydrate framework for various concentrations of acetone

질소의 N-N vibration을 지칭하는 라만 피크들은 Fig. 3.6에 나타나있다. N-N vibration의 경우, 메탄, 이산화탄소의 라만 피크 분석과는 상이하게, structure I과 II 하이드레이트에서 나타나는 라만 피크의 위치 차이 및 피크의 분리(splitting) 현상이 관측되지 않기 때문에 질소 분자를 포집한 동공의 종류(큰 동공, 작은 동공) 및 형성된 가스하이드레이트의 구조에 관한 정보를 제공하지 않는다. 그러나, 질소하이드레이트는 structure II 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려졌다.(Kang *et al.*, 2001; Davidson *et al.*, 1986) 2324 cm⁻¹ 위치의 질소 분자 라만 피크는 가스하이드레이트 내에 포집된 상태를 지칭하나, 앞에서 언급된 바와 같이 구조 및 동공에 관한 정보는 제공하지 않는다. 추가적으로, 2330 cm⁻¹ 위치의

질소 분자 라만 피크는 자유 가스(free gas) 상태의 질소 분자를 지칭하며, 온도 조절 스테이지에서 라만 측정 시 스테이지 내부의 액체질소 환경에서 발생하는 온도차에 의한 공기 중의 수증기가 접촉하는 현상을 방지하기 위해 공급된 질소 분자의 라만 피크이다.

가스하이드레이트 구조 및 가스하이드레이트 동공 안의 객체분자 거동 분석은 아세톤 농도에 따른 가스하이드레이트 내 객체 분자들의 거동 변화(3.2장)를 완벽히 해석하기 위해 요구된다. 아세톤 농도가 증가함에 따라 structure I와 II의 volume ratio는 변화는 것으로 규명되었으며, 가스하이드레이트 내 메탄, 이산화탄소의 라만 피크가 기준(structure I 또는 II 구조에 포집된 객체 분자의 라만 피크)으로부터 이동한 정도 및 XRD 결과를 분석한 결과, 아세톤 농도가 증가할수록 structure II 하이드레이트의 volume ratio는 증가하는 것으로 확인된다. 또한, 이에 따라서 높은 메탄 포집율, 낮은 이산화탄소 포집율을 유도하며, 위 결과를 통해 아세톤이 structure II 구조의 큰 동공을 차지하면서 구조 전이(structure I→II)를 유도하는 것이 명확해졌다. 이에 따라 structure II 하이드레이트의 작은 동공에 대한 친화도가 높은 메탄 분자가 이산화탄소 분자보다 더 높은 포집율을 가지게 됨이 규명되었다. 위 결과는 가스하이드레이트 내 메탄과 이산화탄소의 객체 거동을 다룬 기존의 연구 결과와 일치한다.(Uchida et al., 2005; Lee et al., 2003) 현재까지 논해진 가스크로마토그래피(가스하이드레이트 동공에 대한 객체 분자들의 친화도 규명), XRD(가스하이드레이트 구조 분석), Raman spectroscopy(가스하이드레이트 내 객체 분자의 거동 분석) 결과를 근거로 한 가스하이드레이트 내 이산화탄소, 메탄 분자들의 거동은 1절에서 언급된 Fig. 1.4에 도시되었다.

3.4.2 In-situ Raman spectroscopy 결과

본 연구에서는, 대기압 조건(ambient pressure)에서 온도에 따른 가스하이드레이트 내 객체 분자 거동을 분석하기 위해, 실시간 라만 분광법을 수행하였다. 질소의 경우, 일정한 경향이 확인되지 않기 때문에 메탄, 이산화탄소 분자들의 가스하이드레이트 내 거동에 관해서만 논하기로 한다.

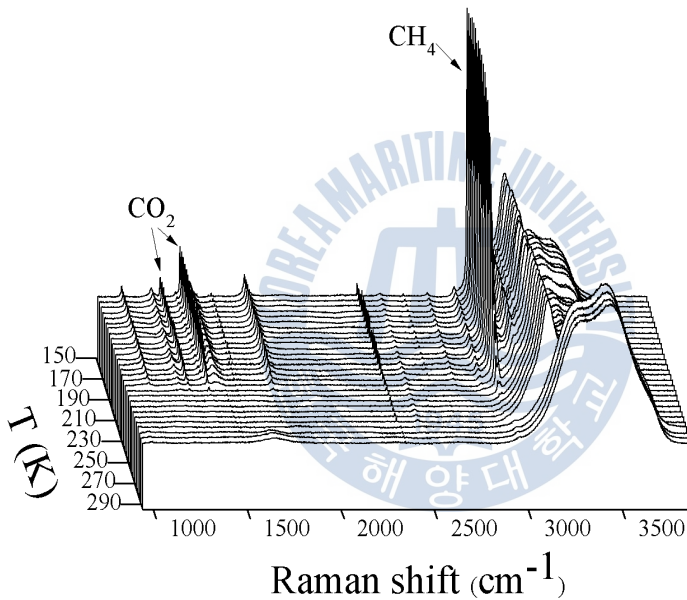


Fig. 3.7 Temperature-dependent Raman spectra of CH₄ + CO₂ + N₂ + acetone hydrate, representing occupation behavior of guest molecules

Fig. 3.7은 실시간 온도변화에 의존한 1000–3500 cm⁻¹ 영역에서 메탄, 이산화탄소 분자들의 거동 및 물 분자들의 상변화를 나타낸 그림이다. 대상 온도범위는 150–290 K이며, 온도 간격은 5 K, 각 단계별 안정화 시간은 10분으로 설정하였다. Fig. 3.7의 메탄, 이산화탄소 분자 라만 피크들은 150 K에서의 물 피크를 기준으로 대상 온도의 물 피크들에 대한 normalize를 수행한 후 나타난 결과이며 일정한 경향을 가지고 객체 분자

들이 가스하이드레이트 동공으로부터 방출됨을 나타낸다. 온도 변화에 따른 물 분자의 라만 피크 변화에 관하여 논하면, 약 3100 cm^{-1} 에서 나타난 물 분자들의 피크는 270 K까지는 가스하이드레이트 혹은 ice 상태로 존재하다가, 275 K부터 액상으로 상변화가 나타나는 것을 확인된다. Ice와 가스하이드레이트 상태의 물 분자 라만 피크는 유사한 형태를 가지므로, 상변이 시점을 정확히 분석하기는 어렵지만, 객체 분자들이 모두 방출하면 가스하이드레이트 상태가 유지 될 수 없는 점에 기인하여, 255 K부터 상전이(H→Ih)가 일어난 것으로 사료된다. 더 명확한 온도 변화에 따른 가스하이드레이트 내 메탄, 이산화탄소 분자 거동 규명을 위해 정규화된 객체 분자들의 라만 피크는 Fig. 3.8에 도시되었다. Fig. 3.8에 의하면, 메탄, 이산화탄소 분자들은 255 K 까지 점진적으로 가스하이드레이트 동공으로부터 방출하며, 255 K에서 가스하이드레이트 동공으로부터 완전히 방출됨이 확인되었다. 이러한 객체 분자들의 방출 거동은 여러 요인에 기인한 것으로 분석된다. Wilson & Davidson에 의하면, 5.56 mol% 아세톤 하이드레이트는 대기압 조건하에서(atmospheric pressure) 약 252 K의 녹는 점(melting point)를 가지며, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+5.56 mol% 아세톤 하이드레이트의 상평형 데이터를 기반으로 한 외삽법(extrapolation) 적용 시 1 atm, 255 K 상평형 조건을 가지는 것으로 나타난다. 위 현상을 근거로 하여, 가스하이드레이트 동공으로부터 객체 분자 방출 거동은 객체 분자의 크기 및 종류보다 시스템의 온도에 주요한 영향을 받는 것으로 규명되며, 시스템의 온도가 가스하이드레이트 구조의 안정성 및 객체-주체 상호작용에 상당한 영향을 미침을 확인하였다.

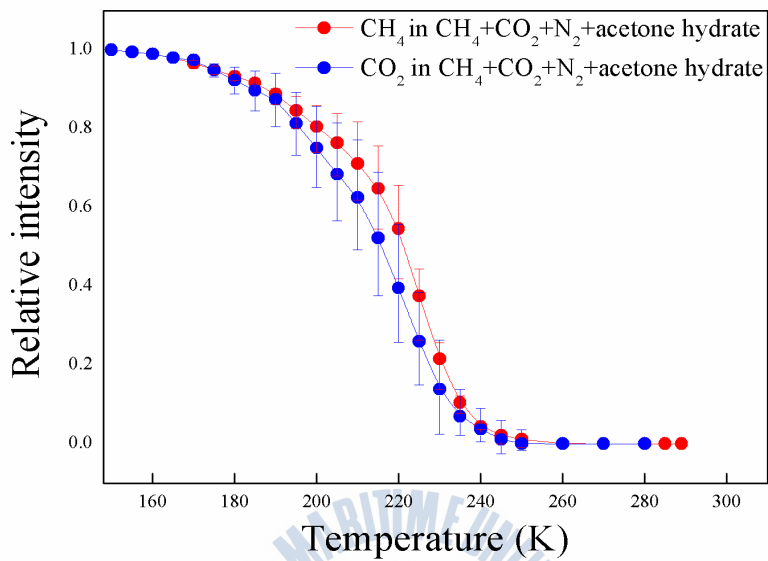


Fig. 3.8 Normalized relative intensities of Raman peaks for CH₄ and CO₂ molecules incorporated into CH₄ + CO₂ + N₂ + acetone hydrate, as a function of temperature

4 장 결론

본 연구에서는, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 (1, 3, and 5.56 mol%) 시스템에 관한 상평형(H-L_w-V) 조건을 결정하였으며, 최적의 가스하이드레이트 동공 포집을 위해(가장 안정적인 상태를 위한) 객체 분자들이 경쟁을 하며, 이에 상응하는 상평형 조건이 발생됨을 확인하였다. 가스하이드레이트 동공에 대한 객체 분자들의 거동(친화도)은 가스하이드레이트 형성 조건(온도, 압력), 아세톤 농도, 그리고 가스하이드레이트 구조(structure I, II)에 따른 함수로 결정되었다. 메탄 분자는 structure II 하이드레이트의 작은 동공에 이산화탄소 분자보다 높은 친화도를 가지는 것이 확인되었으며, 이러한 경향은 형성된 가스하이드레이트 동공 내 높은 메탄 포집율, 낮은 이산화탄소 포집율 결과를 유도한다. 가스하이드레이트의 구조와 포집된 객체 분자들의 거동은 XRD와 Raman spectroscopy를 통해 수행되었으며, 0 mol% 아세톤 시스템은 structure I 하이드레이트를 형성하는 반면, 5.56 mol% 아세톤 시스템은 structure II 하이드레이트를 형성함이 확인 되었다. 추가적으로, structure I 하이드레이트에서는 이산화탄소 포집율이 메탄의 포집율보다 높지만, structure II 하이드레이트의 경우는 반대의 결과가 관찰되었다. 이를 근거로 각 객체 분자의 동공에 대한 친화도를 규명하였다. 아세톤 1, 3 mol% 시스템에서 관측된 가스하이드레이트 내 메탄, 이산화탄소 분자의 라만 피크의 시프트 현상과 XRD 분석 결과는 structure I, II 하이드레이트의 공존을 나타내며, 라만 피크의 시프트 정도 즉, structure I 또는 II 하이드레이트 내 포집된 객체 분자의 라만 피크로부터 이동한 정도에 따라 각 구조에 대한 volume ratio 변화를 유추하였다. 이에 따른, 메탄, 이산화탄소 분자의 포집율은 structure II

구조의 비율이 증가할수록 즉, 아세톤 농도가 증가할수록 상대적으로 메탄 분자가 이산화탄소 분자보다 높은 것으로 확인된다. 이는 structure II 하이드레이트의 큰 동공, 작은 동공에 대한 객체 분자들의 경쟁에 기인한 것이다. 온도 변화에 따른 메탄, 이산화탄소 분자들의 structure II 하이드레이트 동공으로부터 방출 거동은 150–290 K 범위에서 규명되었으며, 메탄, 이산화탄소 분자들이 가스하이드레이트 동공으로부터 255 K(1 atm에서 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+5.56 mol% 아세톤 시스템의 상평형 온도)까지 점진적으로 방출되는 것이 관측되었다. 위 결과는, 가스하이드레이트 동공으로부터 객체 분자들의 방출 거동은 분자의 크기 및 종류보다는 온도에 의한 영향이 더 주요한 것임을 의미하며, 객체-주체 분자 간 상호작용 및 형성된 가스하이드레이트의 열역학적 안정성에 대한 시스템 온도의 강한 영향을 규명하는 것이다.

본 연구를 통하여, 메탄/이산화탄소/질소(40/55/5)+아세톤 (1, 3, and 5.56 mol%) 시스템에 관한 열역학적 안정성이 규명되었다. 다양한 조건하에서 가스하이드레이트 내 객체 분자거동 분석 결과는 압력, 온도, 그리고 가스하이드레이트 구조에 의한 객체 분자들의 가스하이드레이트 동공에 대한 친화도 관한 데이터 제공은 물론, 더 나아가 혼합 가스로부터 특정 성분 저장/분리를 위한 공정에 적용 될 수 있을 것이라 사료된다. 추가적으로, 온도 변화에 따른 객체 분자들의 방출 거동을 제시함으로써, 본 연구의 결과는 가스하이드레이트를 운송/저장 매개체로 적용 시, 최적의 온도 선정을 위한 유용한 데이터로 적용 될 수 있을 것이다. 본 연구는 여러 변수를 고려한 객체-주체 분자 간 상호작용에 관해 서술하였기 때문에, 화학공학, 물리화학, 환경공학 분야 등 다양한 분야에서 응용될 수 있을 것이라 사료된다.

참고문헌

- Davidson, D. W. et al., 1986. Crystallographic Studies of Clathrate Hydrates. Part I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 141, pp.141-149.
- Du, J. W., Liang, D. Q., Li, D. L., & Li, X. J., 2010. Phase Equilibrium Data of Binary Hydrate in the System Hydrogen + Acetone + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 55, pp.4532-4535.
- Englezos, P., & Lee, J. D., 2005. Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies. *Korean J. Chem. Eng.*, 22, pp.671-681.
- Fleyfel, F., & Delvin, J. P., 1988. FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed, and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide, tetrahydrofuran, and ethylene oxide containing decoupled water-d₂. *J. Phys. Chem.*, 92, pp.631-635.
- Gudmundsson, J. S., 1996. Method for Production of Gas Hydrates for Transportation and Storage. U.S. Patent No. 5,536,893.
- Gudmundson, J. S., & Borrehaug, A., 1996. Frozen hydrate for transport of natural gas. *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, Toulouse, France, June 2 - 6, pp.415-422.
- Happel, J., Hnatow, M. A., & Meyer, H., 1994. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 715, pp.412-424.

- Kanda, H., 2006. Economic Study on Natural Gas Transportation with Natural Gas Hydrate (NGH) Pellets. Presented at the 23rd *World Gas Conference*, Amsterdam, June 5 - 9, 2006.
- Kang, S. P., & Lee, H., 2000. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp.4397-4400.
- Kang, S. P., Lee, H., Lee, C. S., & Sung, W. M., 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilib.*, 185, pp.101-109.
- Kvenvolden, K. A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96, pp.3420-3426.
- Lee, H. et al., 2005. Tuning clathrate hydrate for hydrogen storage. *Nature*, 434, pp.743-746.
- Lee, H. et al., 2003. Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, pp.5048-5051.
- Lee, H. H. et al., 2012. Thermodynamic Stability, Spectroscopic Identification, and Gas Storage Capacity of CO₂-CH₄-N₂ Mixture Gas Hydrates: Implications for Landfill Gas Hydrates. *Environ. Sci. Technol.*, 46, pp.4184-4190.
- Lee, Y. J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., & Yoon, J. H., 2012. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂ + CH₄ Hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, 57, pp.3543-3548.
- Murphy, P. J., & Roberts, S., 1995. Laser Raman spectroscopy of differential partitioning in mixed-gas clathrates in H₂O-CO₂-N₂-CH₄ fluid inclusions: Implications for microthermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, pp.4809-4824.
- Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I. & Powell, B. M., 1987. A new clathrate structure. *Nature*, 325, pp.135-136.

- Schicks, J. M., Lu, H., Ripmeester, J. A., & Ziemann, M., 2008. The Characteristics of gas hydrates formed from H₂S and CH₄ under various conditions. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Vancouver, British Columbia, Canada, July 6-10.
- Seo, Y. T., Kang, S. P., & Lee, H., 2001. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1, 4-dioxane and acetone. *Fluid Phase Equilib.*, 189, pp.99-110.
- Sloan, E. D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; 2nd ed., Revised and Expanded; Marcel-Dekker: New York, U.S.A.,
- Sloan, E. D., 1998. Gas hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy & Fuels*, 12, pp.191-196.
- Sloan, E. D., 2003. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426, pp.353-363.
- Sum, A. K., Burruss, R. C., & Sloan, E. D., 1997. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101, pp.7371-7377.
- Sun, D., Shimono, Y., Takeya, S., & Ohmura, R., 2011. Preservation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate at Temperatures below the Water Freezing Point under Atmospheric Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, pp.13854-13858.
- Uchida, T. et al., 2005. Kinetics and Stability of CH₄ - CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage. *ChemPhysChem*, 6, pp.646-654.
- Wilson, G. J., & Davidson, D. W., 1963. Dielectric evidence for acetone hydrate. *Can. J. Chem.* 41, pp.264-273.
- Wright, R. B., & Wang, C. H., 1973. Density Effect on the Fermi Resonance in Gaseous CO₂ by Raman Scattering. *J. Chem. Phys.*, 58, pp.2893-2895.
- Yamamoto, Y. et al., 2003. Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Mixture by Hydrate Formation. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 36, pp.971-978.

Yoon, J. H., Yamamoto, Y., Komai, T., & Kawamura, T., 2004. PSRK method for gas hydrate equilibria: I. Simple and mixed hydrates. *AIChE J.*, 50, pp.203-214.



감사의 글

지난 5년간의 친환경에너지공학 연구실 생활을 이 논문을 끝으로 마무리 하게 되었습니다. 교수님께 단지 “얼음이 불에 타?”라는 생각만 가지고 “가스 하이드레이트 연구가 너무 하고 싶습니다.”라고 생떼(?)를 부리던 2학년이었던 제가 이제는 형, 누나들만 쓸거라고 생각했던 이 글을 쓰려니, 어색하기도 하고 너무 쓸 말이 많네요.. 학교생활에서 처음으로 생긴 나의 공간/ 가족이었기 때문이었습니다. 그렇기에 지금 제게 우리 “친환경에너지공학 연구실”이라는 공간은 무슨 말이 적합할지 모르겠고, 단순한 말로는 표현할 수 없는 그런 소중한.. 존재이자 잊지 못할 추억과 “고마운 사람”들을 선물해준 절대로 잊지 못할 공간입니다.

우선 우리 윤지호 교수님, 감사합니다. 항상 어린 제게 교수님께서 5년간 제게 주신 말로는 어떻게 표현할 수 없지만, 그 정과 더욱 챙겨주실려하시는 거 느낄 수 있었습니다. 너무 많은 추억이 있지만, 석사 3학기 때까지 교수님께서 기억하실 진 모르겠지만, 정말 칭찬만 들어온 거 같습니다. 아뿔사, 4학기 때 정말 그동안 혼났어야 할 것들이 다 터져버려서 아주 많이 혼나면서 교수님이 무섭기도 하고, 오히려 “이젠 더 혼날 것도 없겠지?”라고 생각하고 교수님 방에 들어간 적 있습니다. 그런데, 들어가면 또 혼날 게 나오고, 또 나오고, 혼날 일이 마그마처럼 뿜어져 나오는데 제 자신이 너무 답답했습니다. 그런데요 교수님, 이렇게 많이 혼났는데도 저는 모르겠습니다. 그냥 교수님이 좋았습니다. “기업가서 혼나지 말라고 그렇게 많이 혼내신다.” 라는 교수님 말씀, 저를 정말 챙겨주시는 것을 제가 느꼈기 때문인 것 같습니다. 비록 최근에 폭풍처럼 혼났지만, 이제는

제가 감사의 글을 쓸 정도로 많이 성장 했습니다. 성공해서 자주 찾아뵙겠습니다.

교수님만큼 저에게 괴롭힘을 많이 받은 형훈이형, 병욱이형, 병수형, 숙현이 누나 모두 감사합니다. 지금도 저 때문에 지금도 힘들어하면서 결국은 다 챙겨주는 친누나 같은 숙현이 누나, 아침 드라마 같이 보면서 출근하면서 이제는 너무 편해진 형훈이형, 아직도 저 때문에 힘들어하는 병수형, “룩아 책상 흔들지마! 피규어 떨어지잖아!”라고 말하는 순수한 병욱이형 정말 감사합니다. 아직도 너무 많은 고마운 분이 계시네요.. 복사실 아저씨, “인천 싸가지”라고 부르면서도, 지갑 잃어버렸을 때 용돈 2만원도 주시고, 저만 가면 힘들다고 오지 말라고 복사카드에 8000원도 채워주시지만 항상 찾아갈 때마다 먹을 것을 엄청 챙겨준 아저씨, 정말 감사합니다.

우리 실험실 사람들, 밤에 일이 없는 릴뉘시대로 뉘시하겠다고 비 맞으면서 뉘시도 하고, 우리 방에 같이 사는 귀신한테 이름도 지어주면서 그 누구보다 나의 석사 생활에 옆에서 힘이 되어준 정우형, 술을 잘 마시지 않는 저랑 정우형 때문에 힘들어했을 창호형, 지금 군대에 갔지만 제 컴퓨터 담당 기사 슬기, 그리고 어떡해서든지 형 한번 이겨보겠다고 기를 쓰지만 결국은 저에게 다 졌던 막내 재성이, 정말 감사합니다. 그리고 석사 4학기 때 제가 의지를 많이 했던, 같이 있기만 해도 즐거운 종걸이형, 나의 유일한 석사 동기이자 말이 정말 잘 통했던 룡상이형, 그리고 엄청 나게도 싸우지만 제가 부산에서 제일 아끼고 좋아하는 내 친구 병헌이, 그리고 항상 힘들때나 기쁠때나 저에게 큰 힘이 되어주고 서로 이길려고 싸우면서도 힘들 땐 제일 먼저 챙겨주는 너무나도 소중한 우리 독수리(오줌, 동양, 소요산(혀), 세노, 계장, 총구, 오썰, 뽕식)들, 모두 감사합니다.

제가 부산생활 하는데 정말 많은 의지도 하고, 항상 조카이자 사촌동생인 저를 하나라도 더 챙겨줄려는 대현이형, 작은아빠, 작은엄마 감사합니

다. 그리고 우리 집안의 귀여운 막내들인 민균이, 민수 모두 감사합니다.

제가 석사생활을 하면서, 만약에 제 옆에 제 여자친구가 없었으면 저는 이렇게까지 못했을 것 같습니다. 제가 힘들 때 항상 제 편이 되어주고, 지레 겁먹고 있으면 “그게 남자냐! 무슨 남자가 그러냐?”라고 혼내면서도 저를 앞으로 이끌어주던(?), 우리 박고운! 정말 사랑하고, 고맙습니다.

그리고 마지막으로, 이 세상에서 제가 제일 존경하고 새벽에 인천을 가도 저 때문에 24시간 마중 나올 준비를 하고, 항상 우리 집의 기둥이자 정신적 버팀목이 되어주는 우리 아빠, 연락도 없고 아이스크림 안 사간다고 늦게 들어온 아들 혼내지만, 아들 부산에 산다고 아침마다 반찬 싸줄려고 새벽 5시 일어나는 우리 마미 연용애 여사, 그리고 동생 용돈은 잘 안 쥐도 제 뒤에서 항상 제 편이 되어서 제가 힘들 때마다 의지하는 우리 형 정말 감사합니다. 그리고 정말 사랑합니다.

