



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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

빈 동공 하이드로퀴논 크리스레이트를  
이용한 혼합가스로부터 이산화탄소의  
선택적 분리

Selective Separation of Carbon Dioxide from Gas Mixtures  
using Guest-Free Hydroquinone Clathrate



지도교수 윤지호

2010 년 2 월

한국해양대학교 대학원

해양개발공학과

한 규 원

본 논문을 한규원의 공학석사  
학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일 인

위 원 신 성 렬 인

위 원 윤 지 호 인



2010 년 2 월

한 국 해 양 대 학 교 대 학 원

# 목 차

Abstract

제 1 장. 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.2 연구내용	6
1.3 하이드로퀴논	7
제 2 장. 실험장치 및 방법	9
2.1 반응기	9
2.2 하이드로퀴논의 합성	9
2.3 Gas chromatography	9
2.4 High resolution powder X-ray diffraction	11
2.5 Raman spectroscopy	13
제 3 장. 실험결과 및 토의	15
3.1 하이드로퀴논의 구조적 변화	15
3.1.1 시료합성에 따른 X-ray diffraction 패턴	15
3.1.2 온도 증가에 따른 하이드로퀴논 구조의 변화	17
3.2 이산화탄소 포집 및 선택도	18
3.2.1 합성된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화	18
3.2.2 온도에 따른 이산화탄소의 포집과 해리 양상	19
3.2.3 메탄이 포집된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	24
3.2.4 수소가 포집된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼	26
3.2.5 혼합가스로부터 이산화탄소의 분리	28

제 4 장. 결 론 ..... 30

참고문헌 ..... 32



## 그림목차

Figure 1-1	Volume charge during NGH phase transition	2
Figure 1-2	Structure of Hydrate clathrates	3
Figure 1-3	Comparison between gas hydrate and organic clathrate	5
Figure 1-4	Hydrogen bonding structure of the (a) $\alpha$ -hydroquinone and (b) $\beta$ -hydroquinone	8
Figure 2-1	Data analysis software program : Autochro-2000 1.0 Ver.	10
Figure 2-2	Experimental apparatus of the PAL 8C2 High resolution X-ray diffraction	11
Figure 2-3	PLS 8C2 HRPD BL multiple scintillation detector system measurement panel	12
Figure 2-4	Schematic illustration of experimental apparatus for Raman spectroscopy	13
Figure 3-1	Synchrotron XRD pattern of the $\alpha$ -HQ	15
Figure 3-2	Synchrotron XRD pattern of the empty (a) $\beta$ -HQ and (b) $\beta$ -HQ	16
Figure 3-3	Temperature-dependent synchrotron XRD profiles	17
Figure 3-4	Raman spectra of HQ ; (a) $\alpha$ -HQ, (b) CO <sub>2</sub> load-HQ, (c) empty $\beta$ -HQ	18

Figure 3-5	CO <sub>2</sub> uptake kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 298 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity .....	20
Figure 3-6	CO <sub>2</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 298 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity .....	21
Figure 3-7	CO <sub>2</sub> uptake kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity .....	22
Figure 3-8	CO <sub>2</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity .....	23
Figure 3-9	Raman spectra of HQ ; (a) empty $\beta$ -HQ, (b) empty $\beta$ -HQ + pure CH <sub>4</sub> gas, (c) CH <sub>4</sub> load-HQ, (d) pure CH <sub>4</sub> gas .....	24
Figure 3-10	CH <sub>4</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity .....	25
Figure 3-11	Raman spectra of HQ ; (a) pure H <sub>2</sub> gas, (b) H <sub>2</sub> load -HQ, (c) empty $\beta$ -HQ .....	26
Figure 3-12	Relative raman peak area at 4122 cm <sup>-1</sup> for the encaged H <sub>2</sub> molecules as a function of pressures and temperatures .....	27
Figure 3-13	Percentage diagram for gas mixtures load-HQ .....	29

# 표 목차

Table 1	Properties of hydroquinone	.....	7
Table 2	Composition of gas mixtures load-HQ	.....	28
Table 3	Mass of occupied gas mixtures	.....	29





# Selective Separation of Carbon Dioxide from Gas Mixtures using Guest-Free Hydroquinone Clathrate

Han Kyu Won

Department of Ocean Development Engineering  
*Graduate School of*  
*Korea Maritime University*

## Abstracts

In this work we study on a selective and reversible storage of carbon dioxide from gas mixtures using a guest-free hydroquinone(HQ) clathrate. Initially,  $\alpha$ -HQ was mixed with CO<sub>2</sub> at high pressure conditions, which was then treated by a structural aging process to convert the  $\alpha$ -form to an open clathrate and to squeeze out CO<sub>2</sub> guests from the host frameworks. From the temperature-dependent XRD measurements, we found that the CO<sub>2</sub>-loaded HQ clathrate gradually transforms into a guest-free structure in the range of 298 K to 378 K. However, the guest-free HQ clathrate transforms to a  $\alpha$ -form HQ at higher temperatures than 378 K. To examine the effect of temperature on uptake and release of CO<sub>2</sub> molecules in the guest-free HQ clathrate, we carried out the *in-situ* Raman spectroscopy measurements. We observed that the CO<sub>2</sub> uptake and release kinetics are highly sensitive to the loading temperature. From the Raman spectroscopic measurement coupled with gas chromatographic analyses, we confirmed unusual high selectivity of CO<sub>2</sub> over H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in gas mixtures.

# 빈 동공 하이드로퀸은 크러스레이트를 이용한 혼합가스로부터 이산화탄소의 선택적 분리

한 규 원

해양개발공학과  
한국해양대학교

## 초 록

본 연구는 빈 동공 하이드로퀸을 이용하여 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리 및 저장하고 메탄과 수소와 같은 에너지를 유기 크러스레이트 형태로 수송 및 저장에 적용하기 위한 연구로써 하이드로퀸을 다양한 객체가스와 반응시키면서 열역학적 안정영역을 파악하고 분광학적 방법을 이용한 미세구조 변화를 분석하고자 하였다. 먼저  $\alpha$ -HQ를 고압의 이산화탄소와 반응시켜 이산화탄소가 포집된  $\beta$ -HQ를 합성하였고, 동공 내에 존재하는 이산화탄소를 제거하여 동공을 유지하는 empty  $\beta$ -HQ를 만들었다. 온도를 증가시키면서 XRD 패턴을 측정한 결과 298 K 에서 378 K 사이에서  $\beta$ -HQ 시료는 서서히 empty  $\beta$ -HQ 의 구조로 전환되었으며 378 K 이상의 온도에서  $\alpha$ -HQ 구조로 급격히 전환되었다. 이산화탄소가 하이드로퀸 동공에 포집, 해리되는데 있어서 온도의 영향을 확인하기 위해 실시간 라만분광법을 측정한 결과 이산화탄소의 포집과 해리는 온도에 따라 민감하게 변하는 것을 확인하였다. 라만분광법과 가스 크로마토그래프 분석을 실시한 결과, 하이드로퀸은 이산화탄소와 수소, 메탄, 질소를 포함하는 혼합가스와 반응시켰을 경우 이산화탄소에 대해 높은 선택도를 나타냄을 관찰하였다.

# 제 1 장. 서 론

## 1.1 연구배경

과거 화산활동에 의해 증가된 이산화탄소는 해양에 흡수되거나 광합성에 의해 탄산이온의 형태로 지표면에 저장된다. 따라서 탄소는 이산화탄소의 형태로 대기 중에만 존재하는 것이 아니라 모든 유기물질의 내부와 지표면, 해양 등에 더욱 많은 양이 다양한 형태로 존재한다고 할 수 있다. 탄소는 생태계 내에서 여러 형태로 존재하면서 순환하는데 이러한 순환 속에서 대기 중 이산화탄소의 농도가 해양, 토양, 생물 등의 탄소저장소와 유기적인 관계에 의하여 상호평형을 이루고 있다. 그러나 산업혁명 이후 석유, 석탄 등의 화석연료의 사용이 급증함에 따라 과도한 이산화탄소가 방출되어 이 평형이 깨짐으로써 대기 중 이산화탄소가 급격히 증가하고 있다. 또한 삼림의 벌채 및 가공 과정에서도 삼림에 흡수 저장되었던 이산화탄소가 방출되기도 한다.

이산화탄소의 대기 중 농도는 산업혁명 이전인 1750년과 1880년대 사이에 280 ppm이던 것이 1990년에 이르러 350 ppm으로 약 25%증가된 것으로 조사되었다. 이러한 대기 중 이산화탄소의 농도 증가는 지구온난화의 원인이 되며 이는 지구 환경에 심각한 변화를 초래하게 된다. 따라서 1997년 12월 선진 38개국이 일본 교토에서 개최하여 2008~2012년 사이에 온실가스 배출량을 1990년 수준의 5.2%를 감축시켜야 한다는 것에 합의하였다. 우리나라의 경우 당시 개도국으로 분류되어 감축의무가 없었으나, 온실가스 배출량이 약 0.8만 톤으로 세계 10권 내에 들면서 2013년부터는 온실기체 감축 의무를 피하지 못할 것으로 판단된다. 따라서 대기 중 이산화탄소의 농도를 낮추기 위한 대책 마련이 필요하다.(김철희, 2007)

## 클러스레이트 포접화합물

주체(host)가 형성하는 격자 모양의 결정구조 내에 저분자량의 객체(guest)가 물리적 반응을 통하여 형성되는 클러스레이트(clathrate) 포접화합물은 눈과 같은 결정성 고체 화합물로서, Figure 1-1에 나타낸 것처럼, 일반적으로 1 cm<sup>3</sup> 고체 클러스레이트 기준으로 상온·상압의 메탄가스 약 170 cm<sup>3</sup>를 저장 가능한 것으로 알려져 있다.(Sloan, 1998)

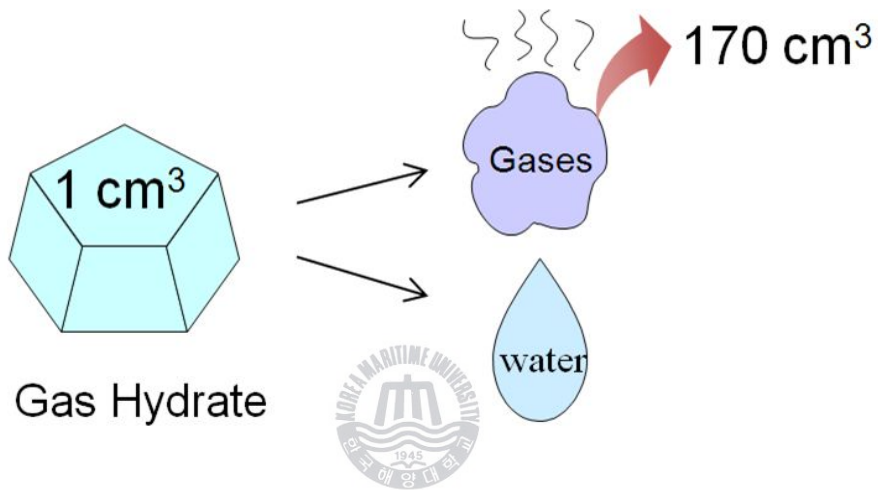


Figure 1-1. Volume change during NGH phase transition.

이러한 포접화합물은 물 분자들이 주체 역할을 하여 저 분자량의 기체와 물리적 반응을 일으키며 고압, 저온의 조건하에서 안정하게 형성되는 가스 하이드레이트(gas hydrate)와 페놀, 하이드로퀴논과 같은 유기물이 주체가 되어 형성되는 유기 클러스레이트(organic clathrate)로 나눌 수 있다.(Atwood et al., 1984) 포접화합물들은 다양한 크기와 형태를 갖는 동공들로 이루어진 구조를 가질 수 있으며 동공의 크기와 구조에 따라 포집되는 객체분자의 종류 및 크기도 결정이 된다.(Ripmeester et al., 1987; Udacchin et al., 1999) Figure 1-2에 포접화합물 중에서 가장 대표적인 가스 하이드레이트를 형성하는 객체분자들과 각각의 객체분자에 의해 형성되는 특징적인 구조를 나타내었다.

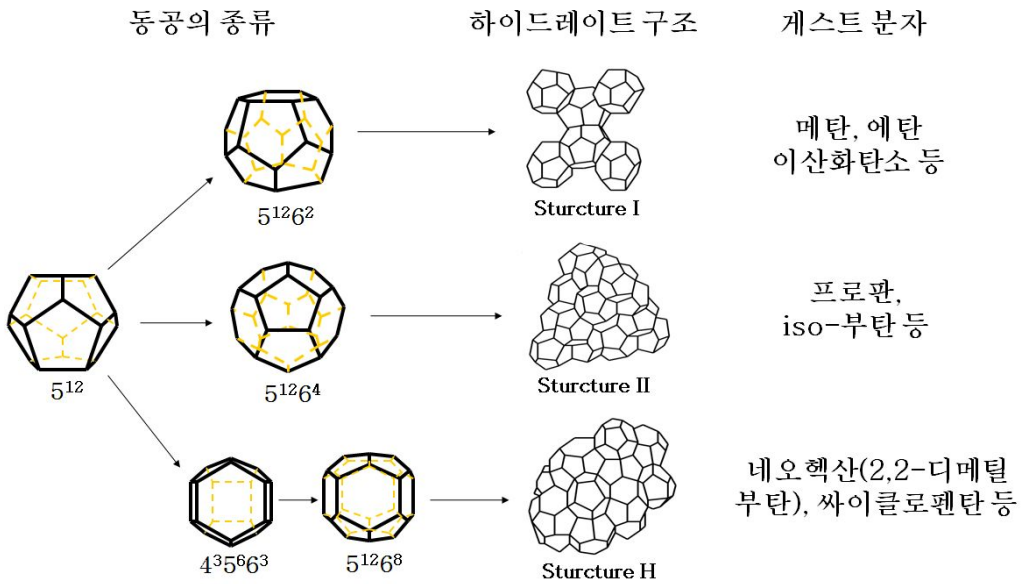


Figure 1-2. Structure of Hydrate clathrates.

처음 가스 하이드레이트의 연구가 시작된 것은 천연가스 수송 파이프 내에서 고압의 천연가스가 물과 반응하여 하이드레이트가 생성됨으로써 파이프를 막는 플러깅(plugging) 현상을 야기하는 해로운 물질로 인식되어 이를 방지하기 위해서였다.(Sloan, 2003) 따라서 가스 하이드레이트 형성을 방지하기 위하여 다양한 게스트에 따른 안정영역 평가와 하이드레이트 생성 억제제(inhibitor)를 개발하는 연구를 통하여 포접화합물에 대한 지식이 축적되었다. 이후 막대한 양의 천연가스가 가스 하이드레이트의 형태로 대양의 심해저 및 대륙의 영구동토층에 부존되어 있는 것이 밝혀지게 되었고, 이를 미래 에너지원으로 활용하기 위한 연구가 수행되기 시작하였다.

현재 지구상에 가스 하이드레이트 형태로 부존되어 있는 천연가스의 양은 모든 화석연료의 양을 더한 것보다 최소 2배 이상이 될 것으로 추산되고 있으며, 지금까지의 연구 결과를 미루어볼 때 가까운 미래에 하이드레이트를 에너지원으로 사용할 수 있을 것으로 전망되고 있다.(Englezos, 1993; Sloan, 2003)

최근 미래 에너지원으로서의 활용을 위해 현재 자연적으로 형성되어 부존되어 있는 막대한 양의 천연가스 하이드레이트를 채굴 및 이용하기 위한 연구가 미국, 일본, 캐나다 등 선진국을 중심으로 진행 중이며, 우리나라에서도 동해의 메탄 하이드레이트에 대한 탐사와 개발이 현재 석유공사의 주도로 추진 중에 있다. 하지만 가스 하이드레이트를 에너지원의 수송 및 저장용 매체로 이용하려는 연구가 시작된 것은 비교적 최근의 일로서, Gudmundsson 등에 의해 개념이 제시된 이후로 일본의 미쯔이 중공업 등에서 이러한 에너지원의 수송 및 저장 매체로 활용하려는 연구가 대표적으로 진행되고 있다. (Gudmundsson et al., 1996; Gudmundsson et al., 2000; Nakajima et al., 2002)

이러한 연구와 함께 비교적 많은 양의 객체를 작은 부피의 고체 내로 저장할 수 있는 크리스토라이트의 특성을 이용하여 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 크리스토라이트에 포집하여 저장하고 격리하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.(Brewer et al., 1999) 특히 이산화탄소의 대규모 저장을 위해 경제성을 더욱 증진시키기 위한 목적으로 해저 및 지하에 부존되어 있는 천연가스 하이드레이트에서 천연가스를 뽑아내고 이산화탄소를 천연가스 대신 주입하여 치환하고자하는 연구도 활발히 진행 중이다.(Hirohama et al., 1996; Ohgaki et al., 1996) 더욱이 미래의 에너지자원으로 평가받고 있는 수소를 하이드레이트를 활용하여 저장하기 위한 연구도 최근 들어 진행되고 있다. 크리스토라이트 포집화합물의 형태로 수소가 저장될 수 있음이 Mao 등에 의해 보고된 이후, 그 형성 압력을 낮추어 수소의 저장을 현실적으로 가능하게 만든 연구는 최근에서야 이루어졌다. 수소의 경우 가스 하이드레이트 형태로 존재할 수 있다는 것이 1990년대 후반에 이르러서야 밝혀지게 되었다. 수소분자는 2,000 기압 이상의 매우 높은 압력조건에서 형성되는 것으로 알려져 있으나, 유기물질인 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 첨가제로 넣을 경우 하이드레이트의 형성압력을 100기압 이하의 압력까지 낮출 수 있다는 것이 밝혀졌다.(Mao et al., 2002; Mao et al., 2004) 하지만 에너지원의 저장 및 수송에 활용할 경우, 가스 하이드레이트는 그 구조적 제한

으로 인하여 가스 저장용량에 한계가 있을 수밖에 없다.

앞서 언급한 두 가지 포접화합물 중에서 물이 호스트인 하이드레이트의 경우 물의 빙점인 0°C 근처의 온도에서 해리 현상이 나타나지만, 유기 크러스레이트의 경우 해당 유기물의 빙점이 높을 때에는 비교적 높은 온도에서도 안정화될 수 있다는 열역학적 특성을 갖고 있다.(Figure 1-3) 또한 유기 크러스레이트의 경우 하이드레이트에 비하여 호스트 격자를 형성하는 분자 크기에 따라 저장용량을 조절할 수 있다는 이점도 이용할 수 있다. 따라서 혼합가스로부터 이산화탄소를 분리 및 저장하고 나아가 메탄이나 수소와 같은 에너지원의 수송 및 저장에 적용할 경우, 유기 크러스레이트 화합물을 이용하게 되면 가스 하이드레이트에 비해 처리 및 취급이 용이하여 실제 공정에 활용하는데 이점을 지니며, 따라서 저장용량 또한 증진시키는 것이 가능하다고 생각할 수 있다.

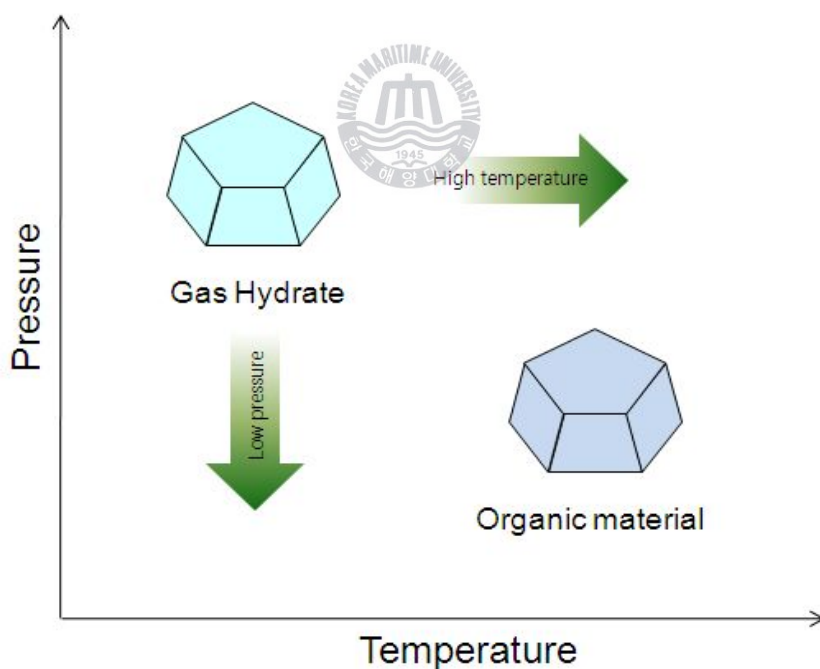


Figure 1-3. Comparison between gas hydrate and organic clathrate.

## 1.2 연구내용

본 연구는 혼합가스로부터 온실가스인 이산화탄소를 분리 및 저장하고 메탄과 수소와 같은 에너지원을 유기 크러스레이트 형태로 수송 및 저장에 적용하기 위한 기초 연구로써 대표적인 유기물질의 하나인 하이드로퀴논을 이용하여 다양한 객체가스와 반응시키면서 열역학적 안정영역을 파악하고 분광학적 방법을 이용한 미세구조 변화를 분석하고자 하였다.

순수한 하이드로퀴논 시료를 이산화탄소와 반응시킴으로써 이산화탄소가 포집된  $\beta$ -하이드로퀴논을 합성하고, 동공 내에 포집된 이산화탄소를 제거하여 빈 동공을 가지는  $\beta$ -하이드로퀴논을 만들었다. 순수한 하이드로퀴논에 이산화탄소가 포집되면서 구조가 변화하는 것을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였고,  $\beta$  구조를 유지하는 하이드로퀴논 시료를 다양한 객체 분자와 반응시키면서 각각의 객체 분자에 따른 안정영역을 규명하기 위해 Raman 분석을 실시하였다. 또한 하이드로퀴논 시료와 객체 분자들 사이의 선택도(selectivity)를 파악하기 위해서 질소, 수소, 메탄, 이산화탄소의 혼합가스와 하이드로퀴논을 온도를 달리하여 반응시킨 후 동공에 포집된 가스의 조성을 GC를 이용하여 분석하였다.



### 1.3 하이드로퀴논

하이드로퀴논은 퀴논에 수소가 붙은 조성을 뜻하는 물질로 Quinole이라고도 하며 구조상으로는 p-디하이드록시벤젠(p-dihydroxybenzene) 또는 1,4-벤젠디올(1,4-benzenediol)이라고도 명명된다. 하이드로퀴논은 화학식이  $C_6H_4(OH)_2$ 인 무색의 침상결정으로 뜨거운 물이나 에탄올·에테르 등에는 잘 녹지만, 찬물에는 거의 녹지 않는 특징이 있으며, 주로 사진 현상제나 산화방지제, 염료합성원료, 의약품의 원료 등으로 사용되고 있다. Table 1에 하이드로퀴논의 주요 특성을 나타내었다. 하이드로퀴논은 1945년 영국의 파웰이 메탄올에서 결정화시킨 퀴놀( $CH_3OH \cdot 3C_6H_4(OH)_2$ )에서 하이드로퀴논의 OH에 의한 수소결합으로 연결된 3차원 격자구조 내에 메탄올 분자가 갇혀 있다는 것을 발견한 뒤 포접화합물로서의 가능성이 제기되었다.

Table 1. Properties of hydroquinone.

Properties	
Molecular Formula	$C_6H_4(OH)_2$
Molar Mass	110.1 g/mol
Appearance	white solid
Density	1.3 g/cm <sup>3</sup> , solid
Melting Point	172 °C
Boiling Point	287 °C
Solubility in Water	5.9 g/100 ml (15 °C)

Figure 1-4의 (a)는 순수한 α-하이드로퀴논의 구조를 나타낸 것으로 상온, 상압에서 매우 안정하고 수소결합으로 이루어진 double helices와 구면의 cage로 구성되어 있으며 여기에 높은 압력을 유지하면 헬륨(He)이나 네온(Ne)과 같은 작은 객체 분자들을 가둘 수 있다.(Mock et al., 1961) 이에 반해 수

소결합과 관계된  $\beta$ -하이드로퀴논의 결정구조는 주체물질과 이산화탄소, 메탄, 메탄올, 수소 등과 같은 객체 분자 사이의 인력에 의해 구성되었으며,  $\beta$ -하이드로퀴논의 framework에 객체 분자를 가둔 뒤에는 상온에서 안정한  $\beta$  구조를 유지할 수 있다.(Palin et al., 1945; Van der Walls et al., 1959) Figure 1-4의 (b)에  $\beta$ -하이드로퀴논의 구조를 나타내었다. 산소원자가 육각형의 형태로 이어진 cage에 객체분자들이 포집되어  $\beta$ -하이드로퀴논 포집화합물을 형성하게 된다.

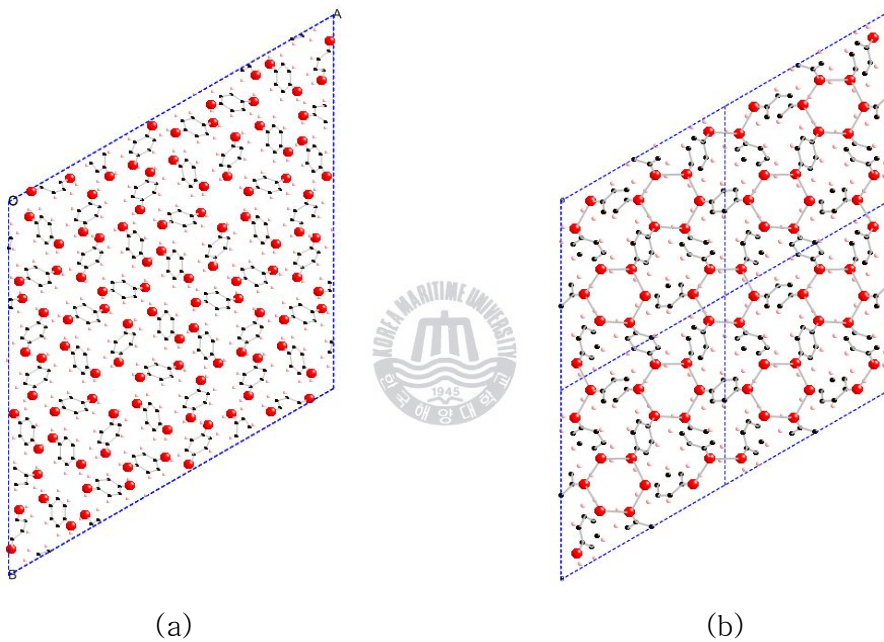


Figure 1-4. Hydrogen bonding structure of the (a)  $\alpha$ -hydroquinone and (b)  $\beta$ -hydroquinone.

## 제 2 장. 실험장치 및 방법

### 2.1 반응기

하이드로퀴논을 객체가스와 고압으로 반응시키기 위해 고압반응기를 제작하였다. 반응기의 내부 용량은 53ml 이며, 가스를 주입하기 위한 밸브 하나만 장착하였다. 또한 밸브와 튜브 그리고 반응기 본체들은 부식을 방지하기 위해 스테인리스 재질을 사용하여 약 20MPa의 압력까지 견딜 수 있도록 제작하였다.

### 2.2 하이드로퀴논의 합성

실험에 사용된 하이드로퀴논( $\alpha$ -HQ)은 SIGMA-ALDRICH 로부터 구매하였으며(순도 99.5%) 더 이상의 정화과정을 거치지 않고 사용하였다. 하이드로퀴논을 막자사발에 넣고 갈아서 체를 이용하여 100 $\mu$ m 이하의 입자크기를 가지는  $\alpha$ -하이드로퀴논을 얻은 다음, 고압반응기 내에  $\alpha$ -하이드로퀴논을 넣고 진공펌프를 반응기에 연결하여 24시간 동안 반응기내 잔류 가스를 제거해 진공상태를 만들었다. 그 후 반응기 내에 이산화탄소 가스를 4 MPa의 압력으로 주입하고, 순환장치를 이용하여 온도를 353 K에서 1시간동안 유지 후 283 K에서 1시간동안 유지시키는 과정을 30회 이상 반복하여 이산화탄소가 포집된 하이드로퀴논 시료를 합성하였다. 또한 이렇게 합성된 하이드로퀴논을 대기압상태에서 353 K 온도로 20시간 동안 유지시킴으로써 이산화탄소를 제거하여 빈 동공을 가지는 하이드로퀴논을 얻었다.

### 2.3 Gas chromatography

Gas chromatography 분석은 영린기기의 ACME 6100 모델을 사용하였다. 시료의 분석에 사용된 컬럼은 PORAPAK-Q packed column이며, 검출기는 TCD를 사용하였고, 운반기체는 시료에 따라 각각 99.9% 순도의 질소와 헬륨을 번갈아가면서 사용하였다. 또한 검출된 가스 분석을 위해 Autochro-2000

1.0 Ver. 프로그램을 사용하였다.(Figure 2-1)

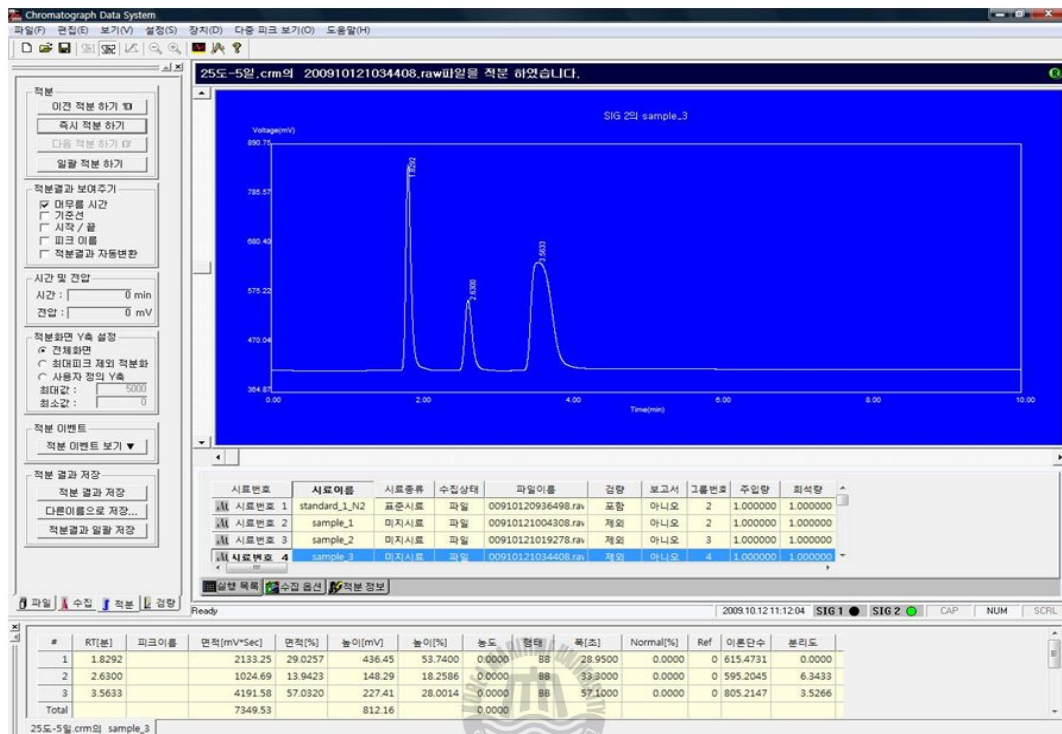


Figure 2-1. Data analysis software program : Autochro-2000 1.0 Ver.

온도 변화와 반응시간에 따른 가스의 포집률을 확인하기 위해 질소, 수소, 메탄, 이산화탄소가 각각 20%, 20%, 30%, 30%의 조성으로 이루어진 혼합가스를 이용하여 empty  $\beta$ -HQ 시료와 반응시켜 그 결과를 CG로 분석하였다.

Empty  $\beta$ -HQ 시료를 바이얼에 넣고 질량을 측정하고 고압반응기 내에 넣고 진공펌프를 연결하여 잔류가스를 제거하였다. 그 후 혼합가스를 고압반응기에 8 MPa 압력으로 가압한 뒤 24시간 동안 유지한 후 가스를 해방하였다. 반응이 끝난 후 시료가 든 바이얼을 꺼내어 질량을 측정하고 다시 반응기에 넣고 다음 진공펌프로 잔류가스를 제거한 다음 반응기의 온도를 393 K으로 유지시켜 하이드로퀴논이 해리될 때까지 약 12시간동안 유지하였다. 이 때 반응기 내에 해리된 가스의 조성을 분석하였으며, 공기 중에 포함된 질소가 검출되는 것

을 방지하게 위해 valco valve를 사용하여 반응기에 직접 연결하여 분석을 실시하였다.

## 2.4 High resolution Powder X-ray diffraction

이번 연구에서는 포항가속기연구소의 8C2 B/L high resolution powder X-ray diffraction으로 하이드로퀴논의 구조를 분석하였다.(Figure 2-2) 8C2 고분해능 분말회절 빔라인은 고분해능 분말회절 패턴을 이용한 정밀 결정구조 해석, 결정구조 또는 전자상태 무질서도를 가진 재료연구에 활용될 수 있는 공명산란 연구, 표면 격자 변형을 및 잔류응력 관찰 등에 이용되고 있다. 광원으로는 Bending Magnet 타입을 사용하며, 최대 에너지는 2.8keV이다. 검출기는 #1에서부터 #7 까지 총 7개가 장착되어 있으며 각각의 검출기는 21도의 범위를 측정한다. 본 연구에서는 #2~#7 까지 6개의 검출기를 사용하였다.



Figure 2-2. Experimental apparatus of the PAL 8C2 High resolution X-ray diffraction.

X-ray diffraction 분석은 하이드로퀴논의 구조적인 변화를 관찰하기 위하여 실시하였다. X-ray diffraction의 calibrated wavelength는 1.54950 이며 step은 0.01도 fixed time은 1초로 하여 하이드로퀴논 시료를 측정하였다. 상온에서 분말 상태의 하이드로퀴논 시료를 홀더에 고정시킨 후 측정을 실시하였



으며 6개의 detector에서 측정된 raw 데이터는 Figure 2-3에 나타난 PLS 8C2 HRPD BL multiple scintillation detector system measurement panel 프로그램을 이용하여 분석하였다.  $\alpha$ -HQ, CO<sub>2</sub>  $\beta$ -HQ, empty  $\beta$ -HQ의 세 가지 시료를 동일한 조건으로 측정하였다. 또한 이산화탄소가 포집된  $\beta$ -HQ를 298 K에서 398 K까지 5 K씩 온도를 증가시키면서 XRD 패턴의 변화를 관찰하였다.

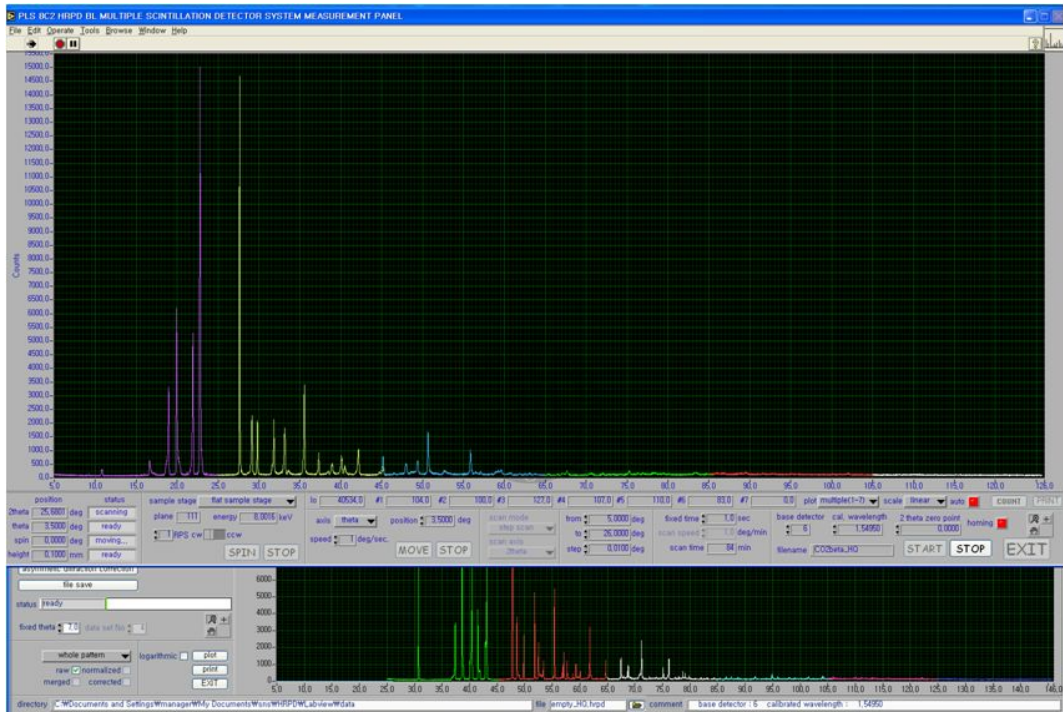


Figure 2-3. PLS 8C2 HRPD BL multiple scintillation detector system measurement panel.

## 2.5 Raman spectroscopy

본 연구에서는 일본 츠크바 AIST 연구소의 메탄 하이드레이트 실험실에서 보유하고 있는 Raman macroprobe spectrometer(Jobin Yvon Ramanor T6400)를 사용하여 시료를 분석하였다. Figure 2-4에 간단한 모식도를 나타내었다. 파장이 514.5 nm인 Ar<sup>+</sup> 이온 레이저를 200 mW의 파워로 사용하였으며, 3중 모노크로미터와 CCD detector를 이용하여 샘플을 측정하였다. 샘플 홀더는 -20℃~80℃까지 온도조절이 가능하며, 고압반응기로 제작되어 약 20MPa까지 실험이 가능하다. 따라서 온도 및 압력에 따라 샘플의 변화를 관찰하였다.

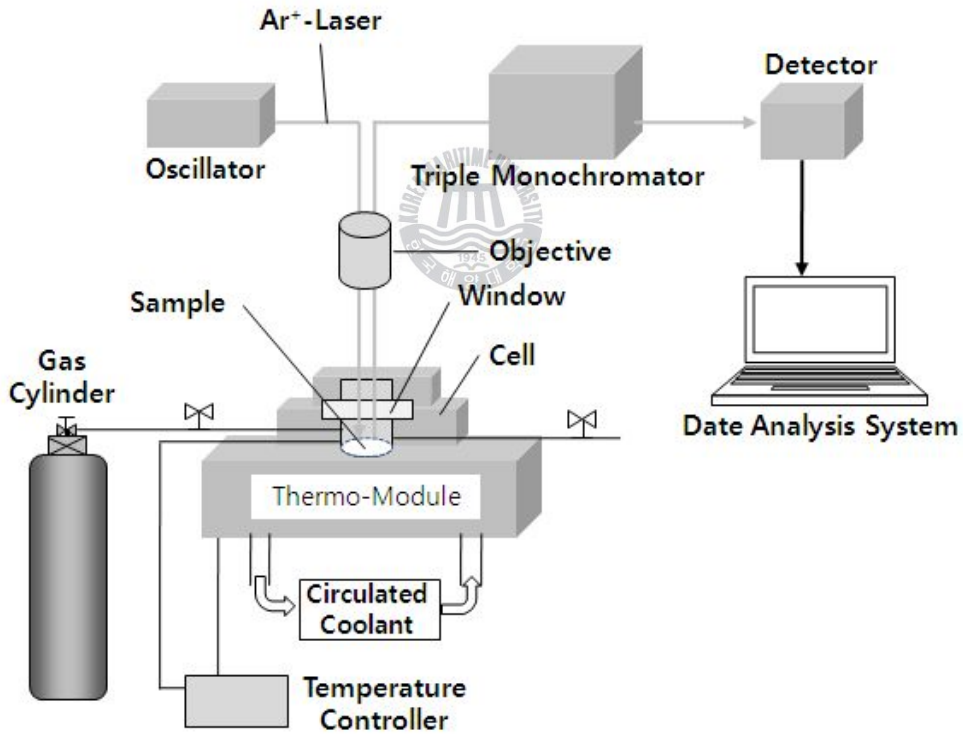


Figure 2-4. Schematic illustration of experimental apparatus for Raman spectroscopy.

### 온도에 따른 HQ 내 이산화탄소의 포집과 해리

합성을 통하여 얻은 empty  $\beta$ -HQ를 시료홀더에 넣은 후 298 K에서 4MPa의 이산화탄소를 가압한 뒤 5분 간격으로 1000~1800  $\text{cm}^{-1}$  사이의 라만시프트 변화를 측정하여 이산화탄소가 empty  $\beta$ -HQ의 동공에 포집되는 것을 관찰하였다. 이산화탄소가 empty  $\beta$ -HQ 동공 내에서 안정화 된 후 out 밸브를 열어 가스를 해방시킨 후 empty  $\beta$ -HQ 내에 포집된 이산화탄소가 빠져나가는 것을 5분 간격으로 측정하였다. 또한 343 K의 온도에서 같은 실험을 반복하였다.

### Empty $\beta$ -HQ 내 메탄가스 포집과 해리

앞의 실험과 마찬가지로 empty  $\beta$ -HQ를 시료홀더에 넣은 후 메탄가스를 10 MPa의 압력으로 가압하여 라만 스펙트럼을 측정하였다. 또한 순수 메탄 가스만을 가압한 뒤 측정한 라만 스펙트럼과 비교하여 순수 메탄가스와 포집된 메탄가스의 피크를 구분함으로써 empty  $\beta$ -HQ 내에 메탄가스의 포집을 확인하였다. 또한 343 K의 온도에서 가스를 해방시킨 후 시간에 따라 empty  $\beta$ -HQ 내에 포집된 메탄의 피크변화를 관찰하였다.

### 온도와 압력의 변화에 따른 empty $\beta$ -HQ 내 수소피크 변화

반응기 내의 온도를 263 K으로 고정한 뒤 empty  $\beta$ -HQ를 시료홀더에 넣고 수소를 0 MPa에서 10 MPa까지 2 MPa 단위로 가압하면서 라만피크의 변화를 측정하였다. 마찬가지로 303 K과 343 K에서도 같은 실험을 반복하여 수소가 포집된 라만피크의 변화를 측정하였다.



## 제 3 장. 실험결과 및 토의

### 3.1 하이드로퀴논의 구조적 변화

#### 3.1.1 시료 합성에 따른 X-ray diffraction 패턴

Figure 3-1은 입자크기가 100 $\mu\text{m}$  이하인 순수한 하이드로퀴논 시료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 이미 밝혀진 하이드로퀴논의 crystal data를 material studio 2.1 프로그램에 입력하여 이론적으로 계산된 XRD 패턴과 실험값을 비교하여 하이드로퀴논  $\alpha$  구조임을 확인하였다.



Figure 3-1. Synchrotron XRD pattern of the  $\alpha$ -HQ.

Figure 3-2는 합성된  $\beta$ -HQ과 empty  $\beta$ -HQ의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 이 역시 crystal data를 material studio 2.1 프로그램에 적용하였을 때 실험값과 XRD 패턴을 비교하여 각각의 구조와 일치함을 확인하였다.  $\beta$ -HQ과 empty  $\beta$ -HQ의 XRD 패턴을 비교해보면 같은 피크가 조금씩 다른 위치에 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 하이드로퀴논 동공 내에 이산화탄소의 분자가 포집되어 있을 때와 빠져나갔을 때 하이드로퀴논 구조의 단위 셀의 부피가 변하기 때문이다. XRD 패턴으로부터 empty  $\beta$ -HQ은 객체 가스를 포집할 수 있는 동공을 형성하고 있음을 확인하였다.



Figure 3-2. Synchrotron XRD pattern of the (a) empty  $\beta$ -HQ and (b)  $\beta$ -HQ.

### 3.1.2 온도 증가에 따른 하이드로퀴논 구조의 변화

이산화탄소가 포집된 상태의  $\beta$ -HQ 시료의 구조가 온도변화에 따라 어떤 영향을 받는지 알아보기 위해  $\beta$ -HQ 시료를 298 K에서부터 398 K까지 5 K씩 온도를 증가시키면서 Synchrotron in-situ X-ray 회절분석을 실시하고, Figure 3-3에 그 결과를 나타내었다. 온도가 점차 올라감에 따라 HQ 동공 내에 이산화탄소가 빠져나가면서  $\beta$ -HQ의 구조는 empty  $\beta$ -HQ의 구조로 전환된다. 그러나 378 K 이상의 온도에서는 합성하기 전의  $\alpha$ -HQ의 구조로 전환되는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 이산화탄소가 포집된 하이드로퀴논은 온도의 변화에 따라 구조가 변하며, 포집된 이산화탄소는 온도를 증가시킴으로써 간단히 재가스화가 가능하다는 것을 알 수 있다.

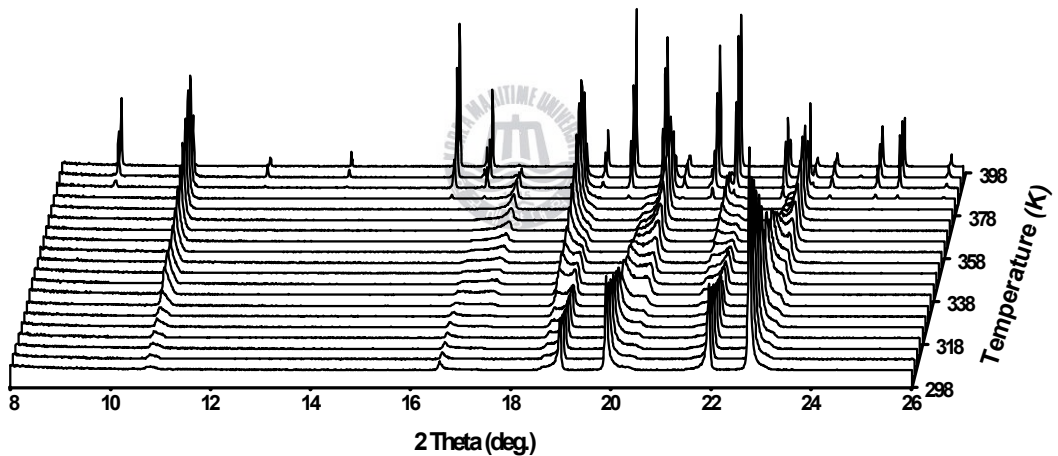


Figure 3-3. Temperature-dependent synchrotron XRD profiles.

## 3.2 이산화탄소 포집 및 선택도

### 3.2.1 합성된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼 변화

하이드로퀴논 시료에 객체가스를 반응시킨 후 각각의 객체가 하이드로퀴논 동공 내에 존재하는지 여부를 파악하기 위해 라만 분광법을 이용하여 분석하였다. Figure 3-4는  $\alpha$ -HQ,  $\beta$ -HQ, empty  $\beta$ -HQ의 Raman Spectroscopy를 나타낸 것이다. 관찰된 피크들 중에서  $1287, 1380 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크들이 하이드로퀴논 내에 포집된 이산화탄소 분자의 특징적인 라만 피크임을 알 수 있다. 또한  $1160, 1600 \text{ cm}^{-1}$  근처에 나타난 피크들을 보면  $\alpha$ -HQ의 피크들은 다른 두 베타 샘플의 피크와는 달리 둘로 나누어져 있음을 알 수 있다. 이 역시 XRD 결과와 마찬가지로  $\alpha$ -HQ 시료와  $\beta$ -HQ 시료의 결정구조가 다름을 나타낸다.



Figure 3-4. Raman spectra of HQ ; (a)  $\alpha$ -HQ, (b)  $\text{CO}_2$  load-HQ, (c) empty  $\beta$ -HQ

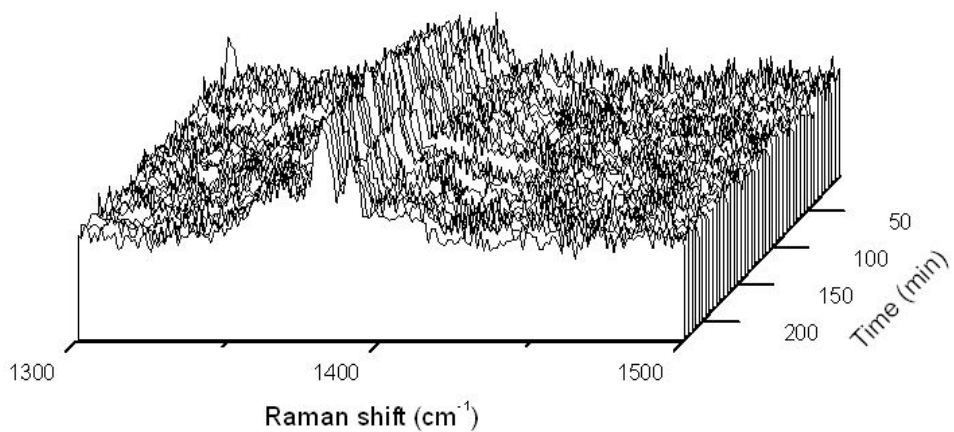
### 3.2.2 온도에 따른 이산화탄소의 포집과 해리 양상

Figure 3-5의 (a)는 298 K에서 이산화탄소를 4 MPa로 가압했을 때 이산화탄소가 하이드로퀴논 동공 내로 포집되는  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 피크를 실시간으로 측정하여 나타낸 것이다. (b)에서 Intensity의 변화를 보면 반응 초기에는 비교적 빠르게 포집되나 약 50분에서부터는 천천히 증가하다가 약 200분이 지나면서 피크가 안정화 되는 것을 알 수 있다.

Figure 3-6의 (a)는 298 K에서 4 MPa로 가압된 이산화탄소가 안정화 된 후 밸브를 열어 해방시킨 후 대기압 상태에서 시간에 따른  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 피크의 변화를 실시간으로 측정하여 나타낸 것이다. (b)에서 Intensity의 변화를 살펴보면 이산화탄소 가스를 해방시킨 직후부터 Intensity가 일정하게 천천히 줄어들지만 800분대까지 상당한 양이 동공 내에 존재함을 확인할 수 있다.

Figure 3-7의 (a)는 343 K에서 이산화탄소를 4 MPa로 가압했을 때 이산화탄소가 하이드로퀴논 동공 내로 포집되는  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 피크를 실시간으로 측정하여 나타낸 것이다. (b)의 그래프에서 Intensity의 변화를 보면 343 K에서는 반응시작과 동시에 급격히 이산화탄소가 하이드로퀴논 동공 내로 포집되며, 30분 이내 안정화되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3-8의 (a)는 343 K에서 4 MPa로 가압된 이산화탄소를 해방시킨 후 대기압 상태에서 시간에 따른  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 피크를 실시간으로 측정하여 나타낸 것이다. 298 K에서는 Intensity의 변화가 거의 없이 완만하게 줄어드는 반면 343 K에서는 급격하게 줄어드는 것을 확인하였다.(b) 또한 피크가 완전히 사라지지 않고 일정부분이 계속 측정되는 것으로 미루어 볼 때 약 400분대 시간까지는 하이드로퀴논 동공 내에 미량의 이산화탄소 분자가 남아있을 것으로 추정된다.

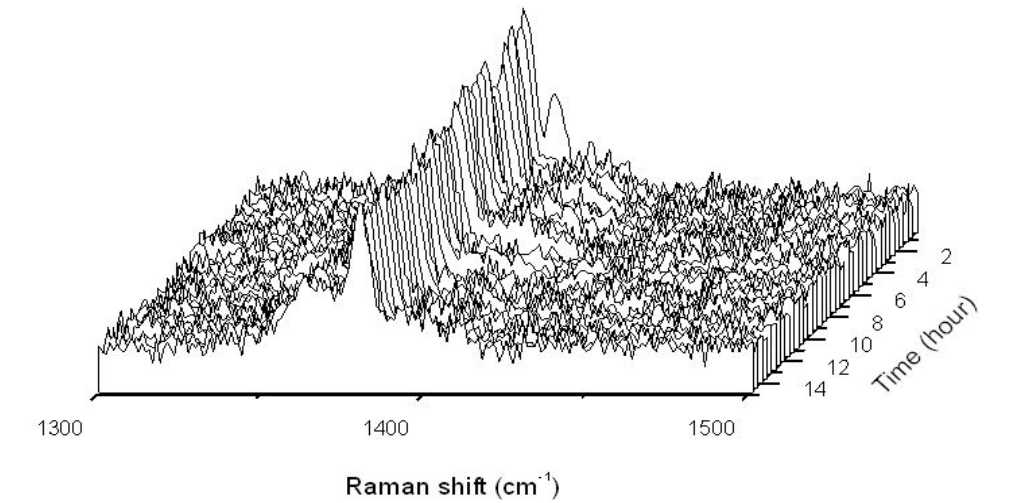


(a)



(b)

Figure 3-5. CO<sub>2</sub> uptake kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 298 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity

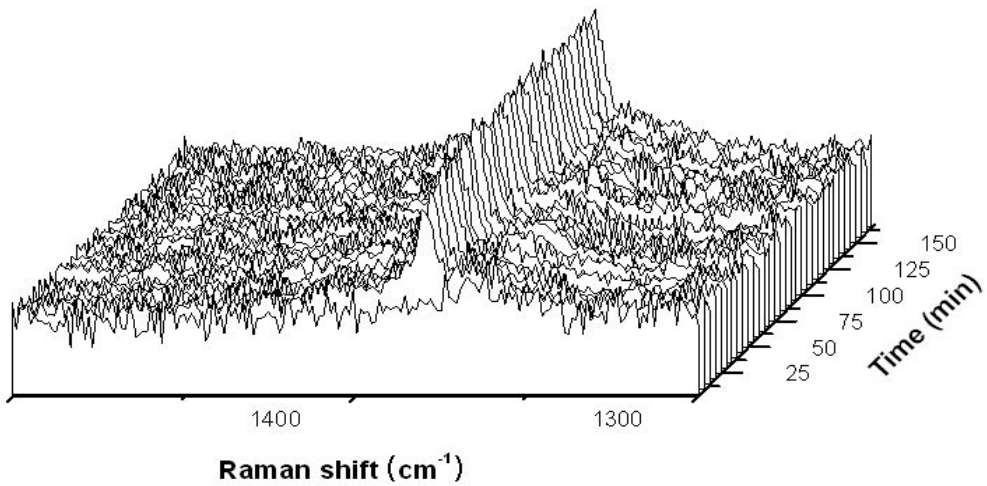


(a)



(b)

Figure 3-6. CO<sub>2</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 298 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity



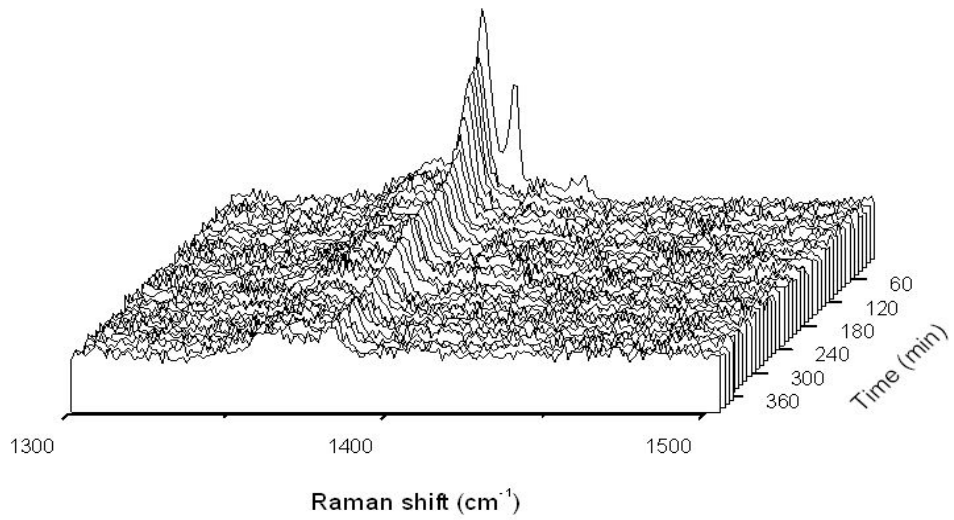
(a)



(b)

Figure 3-7. CO<sub>2</sub> uptake kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity





(a)



(b)

Figure 3-8. CO<sub>2</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity

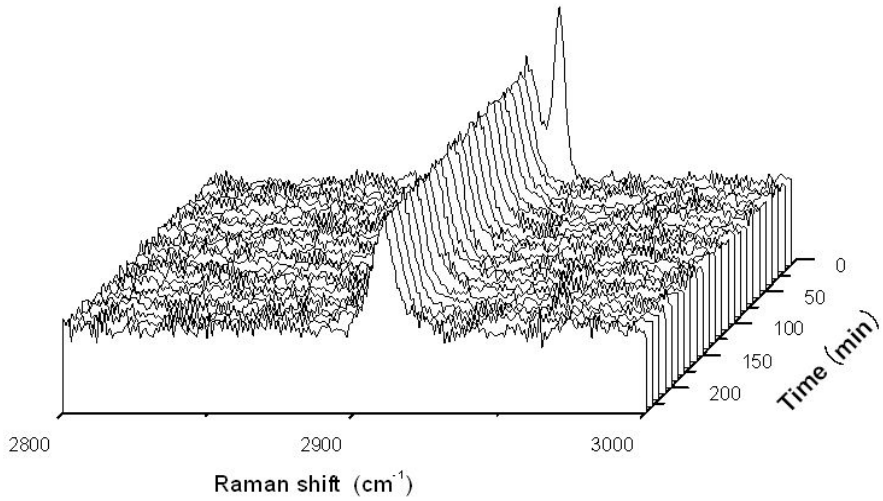
### 3.2.3 메탄이 포집된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

Figure 3-9는 empty  $\beta$ -HQ와 empty  $\beta$ -HQ 동공 내에 메탄 분자가 포집된 것을 나타내는 라만 스펙트럼이다. (a)에서 메탄가스를 10 MPa 압력으로 가압하자 (b)의 2909.6, 2920.5  $\text{cm}^{-1}$  의 두 피크가 나타났으며 압력을 개방하고 난 뒤에는 (c)에서처럼 2920.5  $\text{cm}^{-1}$  피크는 사라졌다. 이를 순수 메탄 가스의 라만스펙트럼 (d)와 비교해보면 2909.6  $\text{cm}^{-1}$  피크가 동공 내에 포집된 메탄 분자의 피크임을 알 수 있다.



Figure 3-9. Raman spectra of HQ ; (a) empty  $\beta$ -HQ, (b) empty  $\beta$ -HQ + pure  $\text{CH}_4$  gas, (c)  $\text{CH}_4$  load-HQ, (d) pure  $\text{CH}_4$  gas

Figure 3-10은 메탄분자가 하이드로퀴논의 동공 내에 포집된 2909.6  $\text{cm}^{-1}$  피크의 변화를 343 K의 온도에서 실시간으로 측정된 결과이다. 가스 해방과 동시에 메탄 가스의 피크인 2920.5  $\text{cm}^{-1}$  피크는 사라지는 것을 볼 수 있다. 이산화탄소의 경우 343 K에서 급격히 빠져나가는 것이 관찰되었으나 메탄의 경우 343 K에서 거의 피크의 변화가 없는 것으로 측정되었다.



(a)



(b)

Figure 3-10. CH<sub>4</sub> release kinetic measured by time-resolved in-situ Raman spectroscopy at 343 K : (a) In-situ Raman data, (b) Intensity

### 3.2.4 수소가 포집된 하이드로퀴논의 라만 스펙트럼

메탄과 마찬가지로 수소 분자가 empty  $\beta$ -HQ 동공 내에 포집되는 것을 라만 스펙트럼을 통해 확인하였다. Figure 3-11의 4133.6, 4151.1, 4162.9, 4169.2  $\text{cm}^{-1}$ 에서 수소 분자의 스펙트럼을 확인하였고 수소가스를 10 MPa로 가압 시 4122.2  $\text{cm}^{-1}$ 에서 HQ 동공 내에 포집된 수소의 스펙트럼을 확인하였다.



Figure 3-11. Raman spectra of HQ ; (a) pure  $\text{H}_2$  gas, (b)  $\text{H}_2$  load-HQ, (c) empty  $\beta$ -HQ

Figure 3-12는 온도와 압력에 따른 하이드로퀴논의 수소 저장 용량을 알아보기 위해 온도와 압력을 달리하여 라만 스펙트럼을 측정한 결과이다. 263.15 K, 303.15 K, 343.15 K에서 각각 0 MPa에서부터 10 MPa까지 2MPa의 압력을 증가시키면서 수소가 포집된  $4122.2\text{ cm}^{-1}$ 의 라만 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 각각의 온도서 압력이 증가에 따라 수소 피크면적은 선형적인 증가를 보였으며, 온도가 낮을수록 피크 면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 수소는 온도가 낮고, 압력이 높을수록 empty  $\beta$ -HQ 동공 내에 많이 포집된다고 할 수 있을 것이다.



Figure 3-12. Relative raman peak area at  $4122\text{ cm}^{-1}$  for the encaged  $\text{H}_2$  molecules as a function of pressures and temperatures.

### 3.2.5 혼합가스로부터 이산화탄소의 분리

지금까지는 단일성분의 객체 가스에 대한 하이드로퀸논의 여러 반응을 살펴 보았으나, 이번 실험에서는 질소, 수소, 메탄, 이산화탄소가 각각 20%, 20%, 30%, 30% 썩의 조성으로 혼합된 가스를 empty  $\beta$ -HQ 시료와 반응시킨 뒤 하이드로퀸논에 포집된 가스의 조성을 GC로 분석하였다.

Table 2와 Figure 3-13은 263 K, 298 K, 333 K의 온도에서 혼합가스를 empty  $\beta$ -HQ 시료에 각각 8 MPa의 압력으로 가압시킨 후 24시간이 경과한 뒤에 포집된 가스를 GC로 분석한 결과이다. 실험결과 모든 온도에서 이산화탄소의 조성은 80% 이상으로 나타나, empty  $\beta$ -HQ 시료에 혼합가스를 주입했을 경우 이산화탄소가 선택적으로 포집됨을 알 수 있다. 또한 수소의 경우 라만 분광법으로 측정된 결과와 같이 온도가 낮을수록 포집된 가스 내 조성이 증가하는 반면 메탄의 경우 온도가 증가할수록 조성이 증가하는 것이 관찰되었다. 질소의 경우 온도에 따른 어떤 상관관계를 찾기는 다소 무리가 있다고 판단된다.



Table 2. Composition of gas mixtures load HQ. (unit : %)

T(K)	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
초기조성	20	20	30	30
263	9.07	7.56	2.15	81.22
298	6.21	3.04	3.66	87.09
333	8.04	1.11	4.96	85.89

또한 각각의 온도에서 empty  $\beta$ -HQ 시료 1g 당 포집된 가스의 질량을 Table 3에 나타내었다. Table 2의 결과로 미루어볼 때 온도에 따라 각각의 객체들은 조성이 달라지지만 전체적인 질량변화를 보면 온도가 높아짐에 따라 포집된 가스의 질량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 empty  $\beta$ -HQ를

이용하여 이산화탄소를 분리하기 위해서는 333 K의 온도가 263 K, 298 K의 온도보다 더 효율적이라 할 수 있다.



Figure 3-13. Percentage diagram for gas mixtures load-HQ.

Table 3. Mass of occupied gas mixtures

T(K)	mass (g)
263	0.0322
298	0.0456
333	0.0526

## 제 4 장. 결 론

본 연구는 이산화탄소와 수소 메탄 등이 포함된 혼합가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 분리하여 유기 크리스토라이트 형태로 수송 및 저장 기술에 대한 연구로써 하이드로퀴논을 다양한 객체 분자와 반응시키면서 열역학적 안정영역을 파악하고 미세구조 변화를 분석하기 위한 실험을 실시하였다.

99.5% 이상의 순도를 가지는 하이드로퀴논에 4 MPa의 압력으로 이산화탄소를 가압하여  $\beta$  구조를 가지는 하이드로퀴논을 합성한 뒤,  $\beta$  구조를 유지하면서 이산화탄소를 제거하여 빈 동공을 가지는 하이드로퀴논 시료를 가지고 실험을 진행하였다. XRD 분석을 실시하여  $\alpha$  구조의 하이드로퀴논이 이산화탄소와 반응하여  $\beta$  구조로 전환되는 것을 관찰하였으며, 온도가 증가함에 따라  $\beta$  구조에서 점차 이산화탄소가 빠져나가면서 빈 동공을 가지는  $\beta$  구조로 변하며, 378 K 이상의 온도에서 다시  $\alpha$  구조로 전환이 시작되고 398 K에서 완전한  $\alpha$  구조가 나타나는 것을 확인하였다.

XRD 결과로부터 빈 동공을 가지는 것으로 확인된  $\beta$  하이드로퀴논을 이용하여 이산화탄소, 메탄, 수소를 포집하는 실험을 실시하였고, 각 객체분자의 포집을 확인하기 위해 라만 분석을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 빈 동공의 하이드로퀴논 구조에 이산화탄소를 4 MPa으로 가압하였을 때, 298 K에서 서서히 포집량이 증가하여 200분이 지난 뒤 안정화되었으며, 압력을 해방하였을 때, 동공 내에 포집된 이산화탄소의 양은 거의 줄어들지 않았다. 반면 343 K에서는 급격히 포집량이 증가하여 30분 이내에 안정화되었고, 압력을 해방했을 때, 동공 내에 포집된 이산화탄소가 비교적 빠르게 빠져나가는 것을 확인하였다. 메탄의 경우 298 K에서 10 MPa로 가압과 동시에 포집이 되었으며, 343 K의 온도에서 압력을 해방하였을 때, 포집량이 거의 줄지 않고 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 수소는 실험을 실시한 263 K, 303 K, 343 K의 온도에서 10 MPa으로 가압 시 모두 5분 이내에 급격히 동공 내에 포집되고 압



력을 해방하였을 때도 급격히 사라지는 것을 확인하였다. 또한 라만분석 결과로부터 온도가 낮아짐에 따라 동공 내에 포집되는 수소 분자의 양이 증가하는 것을 확인하였다.

혼합가스를 263 K, 298 K, 333 K의 온도에서 빈 동공의 하이드로퀴논에 반응시킨 후 포집된 가스의 조성을 GC로 분석한 결과, 모든 온도에서 이산화탄소가 약 80% 이상 차지하는 것으로 나타났다. 또한 질량분석 결과로부터 온도가 증가함에 따라 포집된 가스의 양이 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 이산화탄소의 분리 및 저장은 333 K의 온도 근처에서 가장 효율적으로 적용될 수 있을 것이다.

이상의 결과로부터 이산화탄소를 이용하여 만든 빈 동공의  $\beta$  하이드로퀴논에 이산화탄소와 메탄, 수소의 저장이 가능함을 확인하였고, 각 객체분자의 종류와 온도에 따라 안정영역을 파악하였다. 또한 동공 내에 존재하는 객체분자의 양과 조성은 온도에 따라 달라지는 것을 알 수 있었다. 특히 혼합가스의 경우 이산화탄소가 80% 이상 포집되는 것으로 볼 때, 이산화탄소가 포집되는 조건에 대한 추가적인 연구가 이루어진다면 좀 더 높은 농도로 이산화탄소를 분리할 수 있을 것으로 기대된다. 이번 연구로 얻어진 결과들은 앞으로 메탄, 수소, 이산화탄소를 하이드로퀴논을 이용하여 유기 크리슬레이트 형태로 저장 및 수송에 적용하는데 중요한 데이터로 활용될 수 있으며, 관련 분야에 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

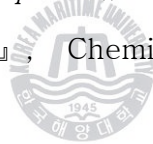
## 참고문헌

김철희, 『지구온난화의 원인과 진행, 그리고 대책』, 국회도서관보 제 44권 제 4호 통권 제335호 (2007)

Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., 《*Inclusion Compounds*》, Academic Press, London (1984).

Brewer, P. G., Friederich, G., Peltzer, E. T., Orr, F. M., 『*Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO<sub>2</sub>*』, Science, 284, 943 (1999).

Englezos, P., 『*The relationship between global warming and methane gas hydrates in the earth*』, Chemical Engineering Science, 48, 3963-3969 (1993).



Gudmundsson, J., Borrehaug, A., 『*Frozen hydrate for transport of natural gas*』, Proc. 2nd International Conference on Gas Hydrates, 2-6 June, Toulouse, France (1996).

Gudmundsson, J., Andersson, V., Levik, O. I., Mork, M., Borrehaug, A., 『*Hydrate technology for capturing stranded gas*』, Ann. NY Acad. Science, 912, 403 (2000).

Hirohama, S., Shimoyama, Y., Wakabayashi, A., Tatsuta, S., Nishida, N.,  
『*Conversion of CH<sub>4</sub>-Hydrate to CO<sub>2</sub>-Hydrate in Liquid CO<sub>2</sub>*』, J. Chem.  
Eng. Jpn., 29, 1014 (1996).

Mao, W. L., Mao, H.-K., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q., Hu,  
J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M., Zhao, Y., 『*Hydrogen clusters  
in clathrate hydrate*』, Science, 297, 2247 (2002).

Mao, W. L., Mao, H.-K., 『*Hydrogen storage in molecular compounds*』,  
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 101, 708 (2004).

Mock J. E., Myers J. E., Trabant E. A., 『*Crystallization of the Rare-Gas  
Clathrates*』, Ind. Eng. Chem. 53, 1007 (1961)

Nakajima, T., Takaoki, T., Ohgaki, K., Ota, S., 『*Use of Hydrate Pellets  
for Transportation of Natural Gas-II-Proposition of Natural Gas  
Transportation in form of Hydrate Pellets*』, Proc. 4th International  
Conference on Gas Hydrates, 19-23 May, Yokohama, Japan (2002).

Ohgaki, K., Takano, K. Sangawa, H., Matsubara, T., Nakano, S.,  
『*Methane Exploitation by Carbon-Dioxide from Gas Hydrates -  
Phase-Equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixed Hydrate System*』, J. Chem. Eng.  
Jpn., 29, 478, (1996).

Palin, D. E., Powell, H. M., 『*Hydrogen bond linking of quinol molecules*』,  
Nature. 156, 334 (1945)

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., Powell, B. M., 『*A new clathrate hydrate structure*』 , Nature, 325, 135 (1987).

Sloan, E. D., 《*Clathrate Hydrates of Natural Gases*》, Marcel Dekker, New York (1998).

Sloan, E. D., 『*Clathrate hydrate growth and inhibition*』 , Nature, 420, 353 (2003).

Udachin, K. A., J. A. Ripmeester, 『*A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration*』 , Nature, 397, 420 (1999).

Van der Walls J. H., Platteeuw J. C., 『*Clathrate Solutions*』 , Adv. Chem. Phys. 2, 1 (1959)

