

工學碩士 學位論文

이산화탄소를 포함하는 다중 객체 혼합 하이드레이트의
열역학적 특성과 분광학적 해석에 관한 연구

A Study on Thermodynamics and Spectroscopic
Analysis of Multi-Guest Mixed Hydrates Containing CO₂

指導教授 尹 志 豪

2007年 12月

韓國海洋大學校 大學院

海洋開發工學科

愼 亨 峻

工學碩士 學位論文

이산화탄소를 포함하는 다중 객체 혼합 하이드레이트의
열역학적 특성과 분광학적 해석에 관한 연구

A Study on Thermodynamics and Spectroscopic
Analysis of Multi-Guest Mixed Hydrates Containing CO₂

指導教授 尹 志 豪

2007年 12月

韓國海洋大學校 大學院

海洋開發工學科

愼 亨 峻

本 論文을 愼亨峻의 工學碩士
學位論文으로 認准함.

委員長 張 元 一 印

委 員 辛 誠 烈 印

委 員 尹 志 豪 印

2007年 12月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

1. 서론 -----	1
1.1 연구배경 -----	1
1.2 연구내용 및 범위 -----	6
1.3 가스 하이드레이트의 일반적 성질 -----	7
1.3.1 가스 하이드레이트 구조 -----	7
1.3.2 가스 하이드레이트 특징 -----	15
2. 실험장치 및 실험방법 -----	16
2.1 실험장치 -----	16
2.2 상평형 및 상거동 실험방법 -----	23
2.2.1 상평형 실험방법의 종류 -----	23
2.2.2 상평형 실험방법 -----	23
2.2.3 상거동 실험방법 -----	24
2.3 Raman Spectroscopy -----	26
2.3.1 샘플제작 및 Raman 측정방법 -----	26
3. 실험결과 및 토의 -----	29
3.1 CO ₂ + water 시스템 -----	29
3.2 CO ₂ + 3-methyl-1-butanol + water 시스템 -----	31
3.3 CO ₂ + 1,4-dioxane + water 시스템 -----	33
3.4 CO ₂ + THF + water 시스템 -----	39
4. 결론 -----	44
참고문헌 -----	46
초록 -----	48

그림 및 표 목차

Fig. 1.1 Contributions by greenhouse gases to global warming -----	4
Fig. 1.2 Photographies of gas hydrates -----	5
Fig. 1.3 Hydrate structure showing methane gas trapped in ice lattice -----	9
Fig. 1.4 Cavities in gas hydrates -----	10
Fig. 1.5 Crystalline lattice of gas hydrate, sI -----	12
Fig. 1.6 Crystalline lattice of has hydrate, sII -----	13
Fig. 1.7 Crystalline lattice of gas hydrate sH-----	14
Fig. 2.1 고압 상평형 실험 장치 개요도 -----	19
Fig. 2.2 Mechanical System 개요도 -----	19
Fig. 2.3 Photograph of the apparatus -----	20
Fig. 2.4 Experimental method -----	25
Fig. 2.5 MICRO Raman spectrometer LabRAM HR -----	28
Fig. 2.6 sample vessel -----	28
Fig. 3.1 phase equilibria of CO ₂ + water -----	30
Fig. 3.2 Raman Shift (CO ₂ + water) -----	30
Fig. 3.3 phase equilibria of CO ₂ + 3-methyl-1-butanol + water -----	32
Fig. 3.4 Raman Shift (CO ₂ + 3-methyl-1-butanol + water) -----	32
Fig. 3.5 phase equilibria of CO ₂ + 1,4-dioxane + water (1mol%) -----	35
Fig. 3.6 Raman Shift (CO ₂ + 1,4-dioxane + water (1mol%)) -----	35
Fig. 3.7 phase equilibria of CO ₂ + 1,4-dioxane + water (3mol%) -----	36
Fig. 3.8 Raman Shift (CO ₂ + 1,4-dioxane + water (3mol%)) -----	36
Fig. 3.9 phase equilibria of CO ₂ + 1,4-dioxane + water (5.56mol%) -----	37
Fig. 3.10 phase equilibria of CO ₂ + 1,4-dioxane + water (5.56, 7mol%) -----	37
Fig. 3.11 Raman Shift (CO ₂ + 1,4-dioxane + water (5.56mol%)) -----	38
Fig. 3.12 phase equilibria of CO ₂ + THF + water (1mol%) -----	41
Fig. 3.13 phase equilibria of CO ₂ + THF + water (3mol%) -----	41
Fig. 3.14 Raman Shift (CO ₂ + THF + water (3mol%)) -----	42
Fig. 3.15 phase equilibria of CO ₂ + THF + water (5.56mol%) -----	42
Fig. 3.16 phase equilibria of CO ₂ + THF + water (5.56, 7mol%) -----	43

Fig. 3.17 Raman Shift (CO ₂ + THF + water (5.56mol%)) -----	43
Table 1.1 Structural characteristics of gas hydrate -----	11
Table 1.2 Physical properties of hydrate and ice -----	15

제 1 장. 서 론

1.1 연구배경

현재 우리나라는 산업발전과 생활수준의 향상 등으로 에너지의 사용량이 급격히 증가하고 있는 추세로, 1990년대 후반의 에너지 사용량은 1980년 대비 200% 이상의 증가율을 보여 경제협력개발기구(OECD) 회원국 중 가장 높은 증가세를 보인 에너지 소비국이다. 그러나 우리나라는 에너지의 대부분을 수입에 의존하고 있기 때문에 해외 에너지 수급이 우리경제에 직접적인 영향을 미치고 있다. 특히 최근 국제 원유 공급시장의 불안정성과 원유가의 급등을 고려할 때 이를 대체할 수 있는 에너지의 개발이 시급한 실정이다.

또한 전 세계 에너지 수요의 대부분을 차지하고 있는 화석연료의 경우 이들이 연소할 때 발생하는 이산화탄소가 지구 온난화 현상을 유발시키고 이로 인하여 지구 전역에 걸쳐 발생하는 이상기온 현상의 주원인으로 밝혀졌다(Figure 1.1). 1988년 세계기상기구와 유엔환경계획이 설립한 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)가 2007년에 발표한 4차 보고서에 따르면 금세기 안에 지구 표면 온도가 1.8~4.0℃만큼 상승하여 해수면이 상승하여 연안도시를 포함한 해안지대는 막대한 피해를 입게 되며, 일부지방은 극심한 가뭄 때문에 사막으로 바뀌고, 삼림은 죽어간다고 예측하고 있다. 더욱이 전 세계적으로 차량의 증가와 산업의 발달 등으로 화석연료의 사용이 지속적으로 증가함에 따라 대기 중 이산화탄소의 농도는 계속해서 높아지고 있는 실정이지만, 산림의 황폐화와 농촌의 도시화 등으로 이산화탄소의 자연적 회수는 날이 갈수록 감소하고 있다.

1997년 12월 선진 38개국이 일본 교토에서 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O) 등과 같은 온실가스의 배출량을 2008년부터 5년 동안 90년 대비 평균 5.2% 감축하기로 하였다. 특히 우리나라의 경우 1996년 이산화탄소 배출량이 약 1억만 탄소톤으로 세계 10위권에 진입한 이후 꾸준히 증가하여 2001~2010년까지 약 3.3%, 2011~2020년 동안에는 약 2.3%의 연평균 증가율을 전망하고 있기 때문에 대기 중 이산화탄

소의 농도를 낮추기 위한 대책이 필요하다고 하겠다⁽¹⁾.

따라서 대기 중 이산화탄소의 농도를 낮추기 위해서 현재 연구 중인 대표적인 기술로는 화석연료 연소 시 발생된 이산화탄소를 연소가스로부터 분리·회수하여 재활용 또는 제거하려는 연소 후 회수, IGCC 등과 같이 연료의 부분산화에 의해서 가스화된 압력을 가진 CO₂ 고농도의 합성 가스로부터 이산화탄소를 회수하는 연소 전 회수로 대별된다. 그리고 연료를 산소로 연소시켜, 이산화탄소의 농도가 높은 배기가스를 생성하는 산소연소법이 검토되며 CO₂의 회수기술로는 화학흡수법, 물리흡수법, 막분리법, 흡착법, 심냉분리법 등이 있다.

연소가스로부터 이산화탄소를 분리·회수하여 재활용하려는 연구는 선진국뿐만 아니라 이미 우리나라에서도 진행되고 있다⁽²⁻⁴⁾. 그러나 단순히 재활용하기 위해서 이산화탄소를 분리·회수한다면 대기 중 이산화탄소의 농도를 줄이기에는 불가능하기 때문에 이산화탄소를 대량으로 처리할 수 있는 기술이 필요하다. 따라서 연소가스로부터 분리·회수된 이산화탄소를 액화시켜 해양에 대량으로 투기하는 방법에 대한 연구가 선진국을 중심으로 진행되고 있다⁽⁵⁻⁸⁾. 하지만 이산화탄소의 해양투기는 환경적인 측면과 해수에서의 재방출의 위험이 있으며, IEA 자료에 의하면 지중저장은 \$ 1.3~2.2/t-CO₂로 해양저장 \$ 1.1~5.7/t-CO₂에 비해 경제성이 우수한 것으로 알려져 있다.

또한 에너지의 생산량을 감소시키지 않고 이산화탄소의 배출을 억제할 수 있는 다른 방법은 천연가스의 사용을 확대하는 것이다. 이유는 석탄, 원유, 천연가스 등의 화석연료를 연소시켰을 때 얻을 수 있는 단위 열량(1kcal)당 탄소방출량은 각각 0.09g, 0.086g, 0.056g으로, 연소 시 가장 적은 양의 이산화탄소를 방출하여 지구환경 변화에 적합한 에너지원으로 평가받고 있기 때문이다. 따라서 원유와 석탄 대신 천연가스를 사용할 경우 에너지 효율이 일정하다고 가정하면 탄소 방출량을 각각 38%, 35%를 저감시킬 수 있다⁽⁹⁾.

그러나 BP 2007년 보고서에 따르면 석유와 천연가스의 매장량은 2006년 말 기준 각 1조 2082억 배럴과 181조 5000억 m³이고, 21세기 중반까지 밖에 사용될 수 없다고 보고

하였다⁽¹⁰⁾. 하지만 아직 석유와 천연가스를 대체할 만한 획기적인 신 에너지원의 출현이 미비한 관계로 이들이 차지하고 있는 높은 비중은 당분간 지속될 전망이다. 따라서 석유와 기존의 천연가스를 대체할 수 있는 새로운 에너지원에 대한 관심이 높다고 하겠다.

기존의 천연가스를 대체하며 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트(Methane Hydrate)가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하고 발생하여 그 원인을 조사한 결과 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막고 있다는 것을 밝혀지면서 메탄 하이드레이트가 주목을 받게 되었다⁽¹¹⁾.

메탄 하이드레이트란 저온·고압 하에서 물분자 속에 메탄가스 분자가 포획되어 만들어진 얼음과 비슷한 고체상의 결합체로써 99% 이상이 메탄가스로 이루어진 가스 하이드레이트의 일종이다. Figure 1.2(a)와 같은 자연적으로 형성된 메탄 하이드레이트의 경우 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역 등지에서 분포가 확인되었으며, 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 기존 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기 중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤 임을 고려할 때 2배에 이르는 막대한 양이라고 보고되었다⁽¹²⁾. 따라서 메탄 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 차세대 청정에너지 또는 대체에너지원으로서의 무한한 잠재력을 가지고 있어 새로운 에너지 분야로 크게 주목을 받고 있다.

순수 메탄가스와 물만으로 이루어진 메탄 하이드레이트의 경우 표준상태에서 1m³의 메탄 하이드레이트는 172m³의 메탄가스와 0.8m³의 물로 분해된다⁽¹³⁻¹⁴⁾. 만약 이와 같은 특징을 반대로 이용할 경우 메탄가스를 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 Figure 1.2(b)와 같이 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 하이드레이트로 만들어 고체화 수송을 할 경우 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고되었다⁽¹⁵⁾.

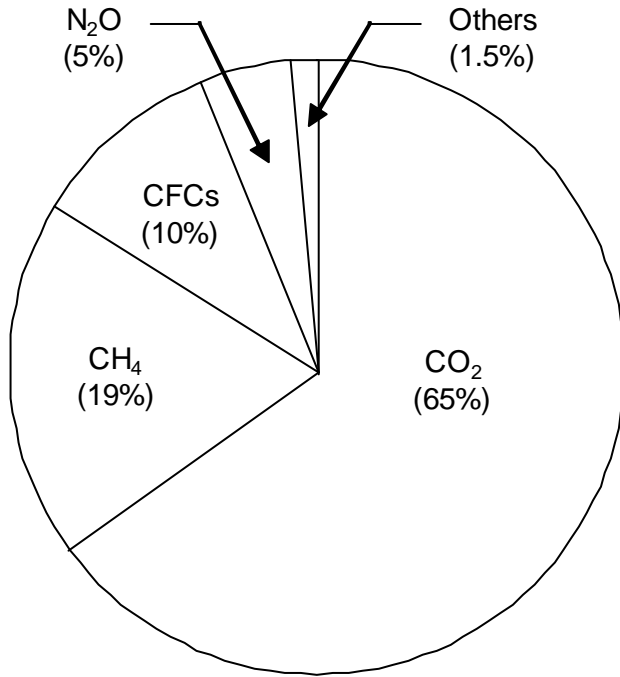


Fig. 1.1 Contributions by greenhouse gases to global warming

출처 : IPCC 평가보고서



(a) Natural



(b) Artificial

Fig. 1.2 Photographies of gas hydrates

1.2 연구내용 및 범위

하이드레이트 단위 부피(1m³)에는 상온상압의 약 172m³의 가스가 포집될 수 있기 때문에 가스 분자의 분리·저장에 관련된 다양한 응용분야가 제시되고 있다. 이산화탄소 배출 저감 기술의 하나로 이러한 하이드레이트화를 이용하여 이산화탄소를 하이드레이트 격자 내에 포집시킴으로써 저장한다. 그러나 하이드레이트는 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스 포집율이 낮다. 그리고 단일 이산화탄소 하이드레이트는 얼음과 마찬가지로 0℃부근에서 쉽게 해리되는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 순수 및 혼합 하이드레이트를 에너지 및 환경 시스템으로써의 응용을 위해 열역학적 및 분광학적인 관점에서 살펴본다. 연구목적은 첫째 단일 이산화탄소 하이드레이트는 sI을 형성하므로 sII에도 이산화탄소가 안정적으로 포집될 수 있는지 확인, 둘째 sII 하이드레이트를 이용하여 sI보다 낮은 압력, 높은 온도에서 안정적으로 생성시킴으로써 경제적인 관점에서 논의, 셋째 sII 하이드레이트의 큰 동공에 포집될 물질의 양(5.56mol%)의 실험적 확인이다. 연구범위는 크게 세 가지로 분류할 수 있으며, 첫째 3-methyl-1-butanol, 1,4-dioxane, THF(tetrahydrofuran)의 유기물을 이용하여 혼합 이산화탄소 하이드레이트를 열역학적 관점에서 다상, 다중 객체 시스템에 대한 상평형을 측정, 둘째 하이드레이트의 생성 및 해리과정을 Mechanical System을 이용하여 물과 가스의 반응율을 높이고 연속적으로 측정함으로써 열역학적 상거동을 측정, 셋째 라만 분광법을 이용한 혼합 하이드레이트의 분광학적 연구 분석이다.

1.3 가스 하이드레이트의 일반적 성질

1.3.1 가스 하이드레이트 구조

가스 하이드레이트(gas hydrate)란 저온·고압의 조건에서 물분자로 이루어진 동공(cavity)내로 메탄, 이산화탄소, 질소, 산소 등과 같은 가스분자가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합에 의해서 형성되는 수화물의 일종으로 외관상 얼음과 비슷하나 결정 구조는 매우 다른 모습을 보인다(Table 1.2)⁽¹⁶⁾.

가스 하이드레이트의 결정 동공은 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 동공구조로 Jeffrey⁽²²⁾가 제안한 명명법에 의해 n^m 으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 동공을 의미하며, 현재 까지 알려진 동공의 유형은 Figure 1.4와 같이 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, 4^3-6^3 이 있다.⁽¹⁶⁾

가스 하이드레이트를 만드는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 다른데, McMullen and Jeffrey⁽¹⁸⁾가 발견한 sI, Mark and Jeffrey⁽¹⁹⁾가 밝혀낸 sII, Ripmeeser et al.⁽²⁰⁾의 연구에 의해서 밝혀진 sH가 있으며, 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 Table 1.1에 나타내었다.

하이드레이트 sI은 McMullen and Jeffrey⁽¹⁸⁾에 의한 에틸렌 옥사이드의 X-ray 회절 분석 연구결과 밝혀졌다. 하이드레이트 sI의 기본 셀은 1,203nm의 차원을 가지며, 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})로 구성되었다. 수소결합의 길이는 0.2766nm에서 0.2844nm에 달하며, 결합각은 105.5° 에서 124.3° 사이로 사면체형 각(tetrahedral angle, 109.5°)에서 평균 3.7° 의 편차를 가지고 변한다.⁽¹⁶⁾ 일반적으로, 가스분자 직경이 0.58nm 미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 sI에 속한다(Figure 1.5).

하이드레이트 sII는 Mark and McMullen⁽¹⁹⁾이 테트라하이드로퓨란과 황화수소를 X-ray 회절분석한 결과 밝혀졌다. 다이아몬드 형태의 격자를 가지는 이 구조는 1,731nm로 측정되었으며, 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다. 수소결합의 길이는 0.2767nm에서 0.812nm까지 변하며, 결합각은 105.73° 에서 119.87° 사

이로 사면체형 각에서 평균 3.0° 의 편차를 가지고 변한다.⁽¹⁶⁾ 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59nm~ 0.69nm인 프로판과 옥탄 등이 속한다(Figure 1.6).

하이드레이트 구조 sH는 Ripmeester at al.⁽²⁰⁾이 메틸사이클로hex산과 네오hex산 등을 NMR 스펙트럼 및 분말회절분석한 결과 밝혀졌다. 이 구조는 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 다른 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동의 결합으로 구성되어 있다. 구조 sH가 안전하기 위해서는 2개 이상의 게스트(guest) 분자가 존재하여야 하며, 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 구조 sH 하이드레이트를 형성한다(Figure 1.7).

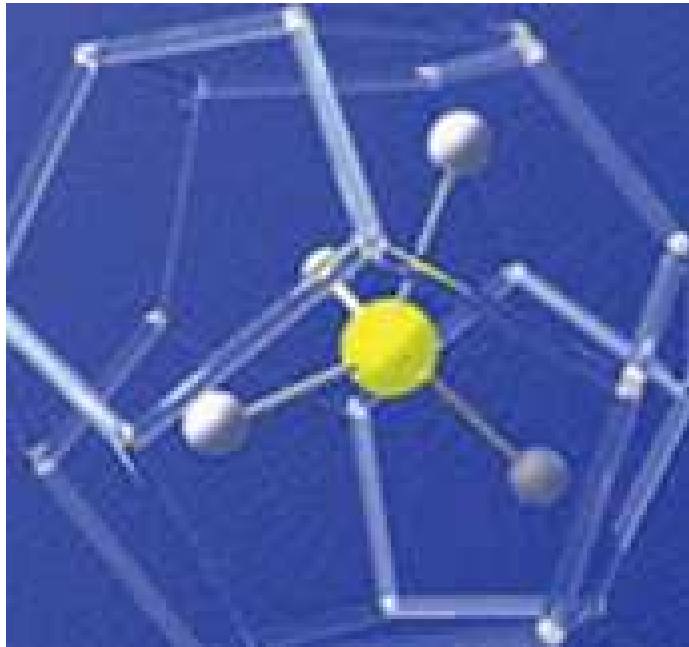
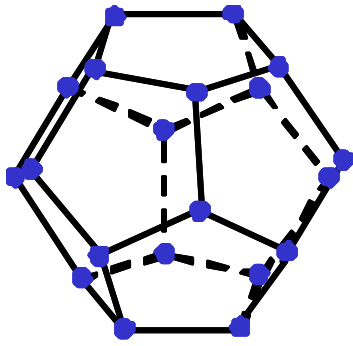
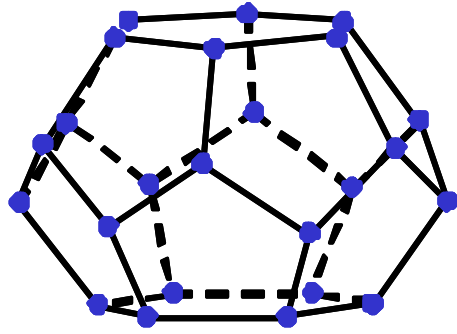


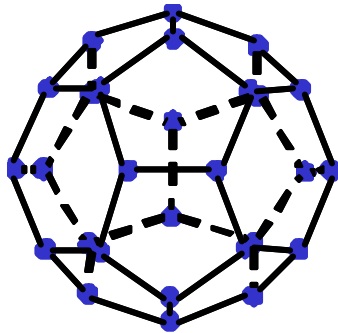
Fig. 1.3 Hydrate structure showing methane gas trapped in ice lattice



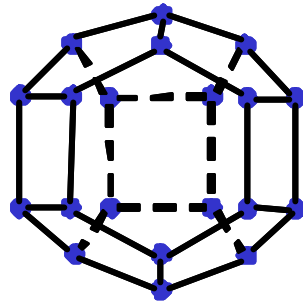
(a) pentagonal dodecahedron(5^{12})



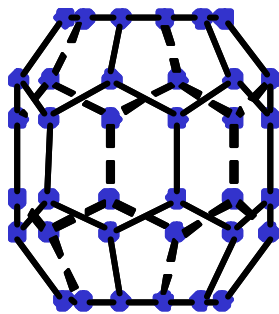
(b) Tetrakaidecahedron($5^{12}6^2$)



(c) Hexakaidecahedron($5^{12}6^4$)



(d) Irregular Dodecahedron($5^{12}6^8$)



(e) Icosahedron($4^35^66^3$)

Fig.1.4 Cavities in gas hydrates

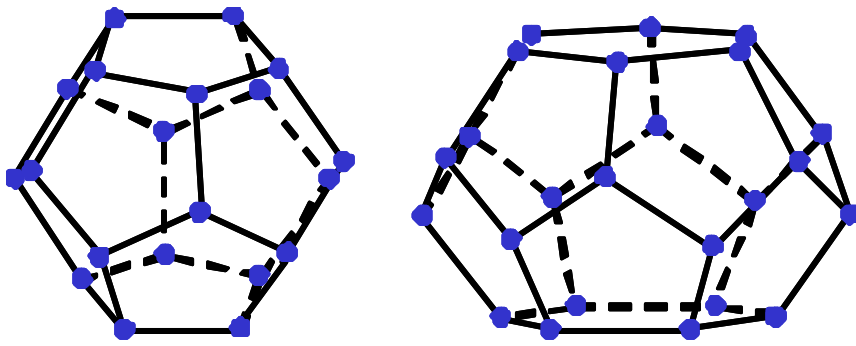
Table 1.1 Structural characteristics of gas hydrate⁽²¹⁾

Hydrate crystal structure	I		II		H		
Crystal type	cubic		cubic		hexagonal		
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 composition ^b	6X·2Y·46H ₂ O		8X·16Y·136H ₂ O		1X·3Y·2Z·34H ₂ O		

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

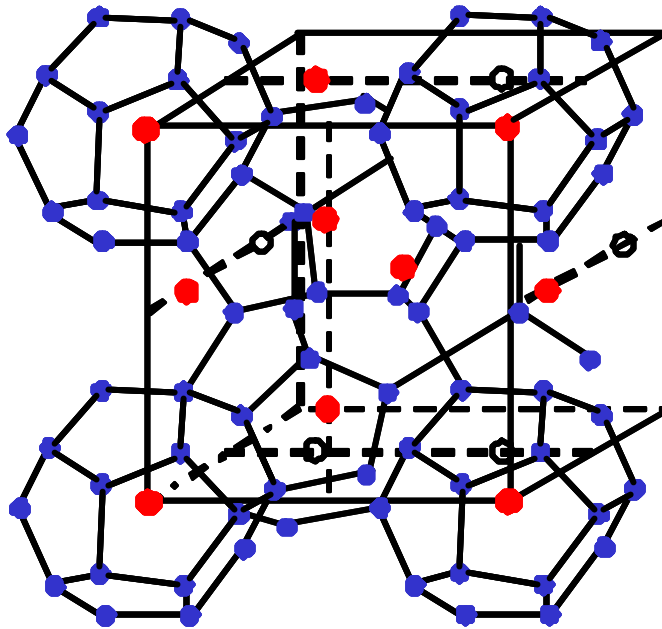
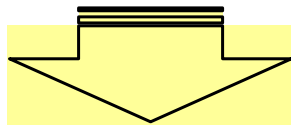
b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively;

Z indicates the 4³5⁶6³ cavity.



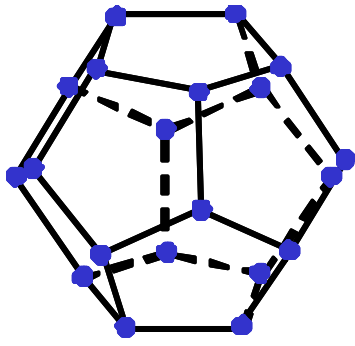
$2(5^{12})$

$6(5^{12}6^2)$

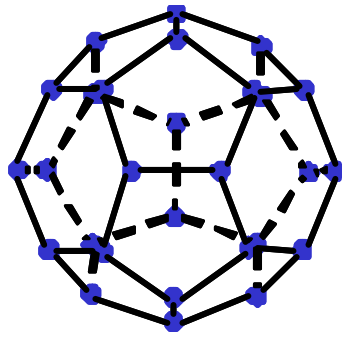


$6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$

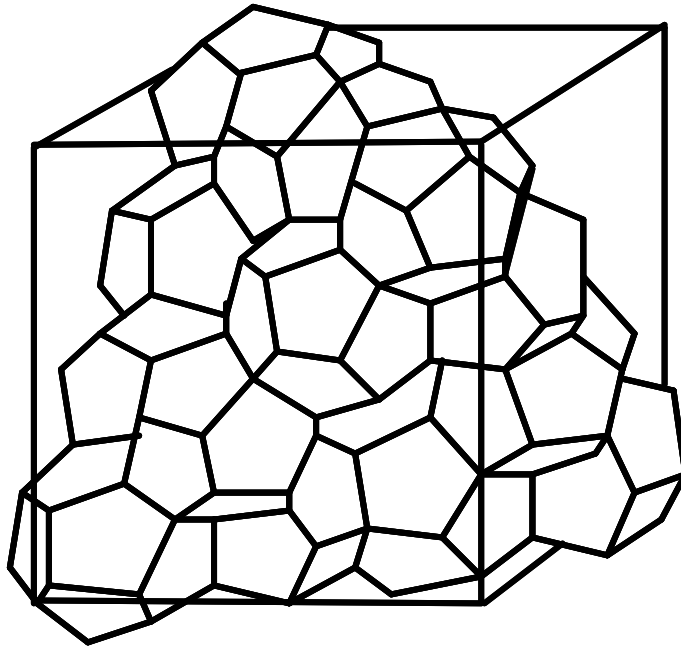
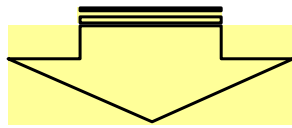
Fig. 1.5 Crystalline lattice of gas hydrate, sI



16(5¹²)

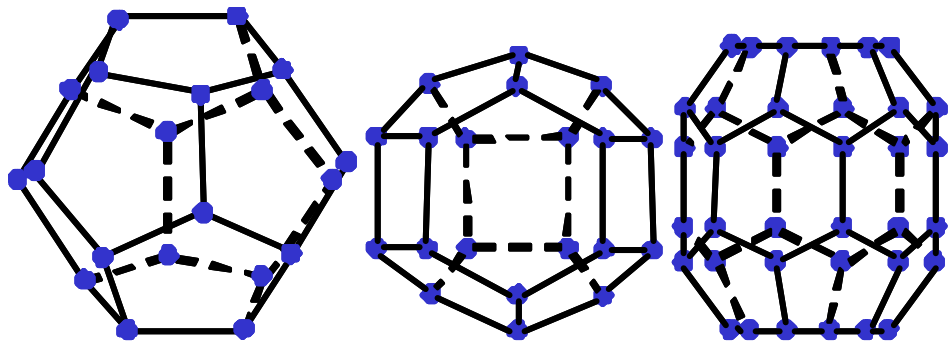


8(5¹²6⁴)



8X·16Y·136H₂O

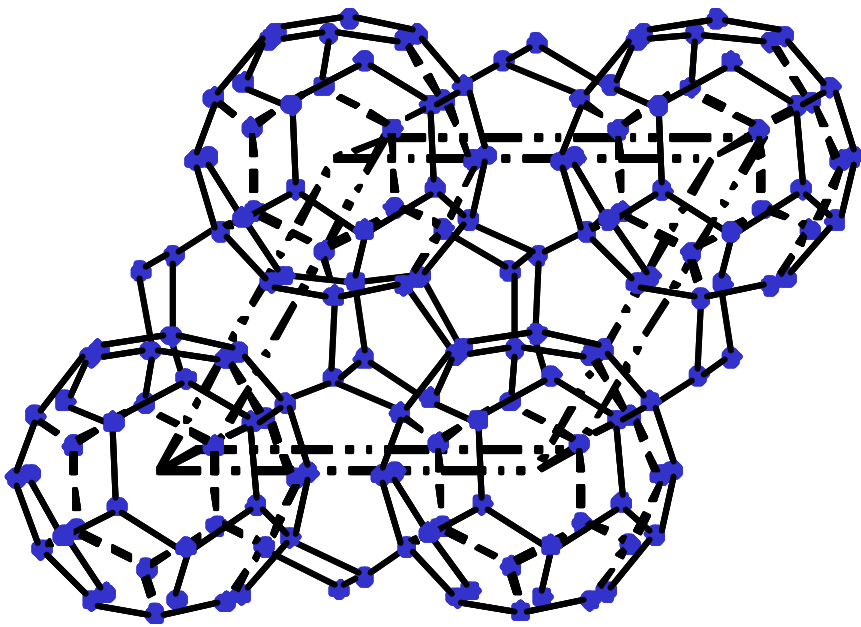
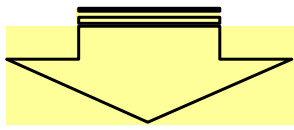
Fig. 1.6 Crystalline lattice of gas hydrate, sII



3(5¹²)

2(4³5⁶6³)

1(5¹²6⁸)



1X·3Y·34H₂O

Fig. 1.7 Crystalline lattice of gas hydrate, sH

1.3.2 가스 하이드레이트 특징

가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 비슷한 고체상의 포유물이나, 결정구조는 매우 다른 모습을 보인다. 반면에 얼음과 같이 온도변화에 매우 민감하여 안정하게 존재할 수 있는 온도, 압력 조건에서 벗어나면 쉽게 분해된다.

Table 1.2 Physical properties of hydrate and ice⁽¹⁶⁾

Property	Ice	Structure I	Structure II
Number of H ₂ O molecules in the unit cell	4	46	136
Lattice parameters at 273K(nm)	a=0.452 c=0.736	1.2	1.73
Dielectric constant at 273K	94	≃58	≃58
H ₂ O molecule reorientation time at 273K(μsec)	21	≃10	≃10
H ₂ O diffusion jump time at 273K(μsec)	2.7	>200	>200
Isothermal Young's modulus at 268K(10 ⁹ Pa)	9.5	≃8.4	≃8.2
Speed long sound at 273K(km/sec)	3.8	3.3	3.6
Poisson's ratio	0.33	≃0.33	≃0.33
Bulk modulus at 272K	8.8	5.6	NA
Shear modulus at 272K	3.9	2.4	NA
Velocity ration(comp/shear) at 273K	1.88	1.95	NA
Bulk density(g/cm ³)	0.917	0.91	0.94
Adiabatic bulk compressibility at 273K(10 ⁻¹¹ Pa)	12	≃14	≃14
Thermal conductivity at 263K(W/m·K)	2.23	0.49±0.02	0.51±0.02

제 2 장. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 연구를 위하여 제작된 일체형 고압 상평형 실험 장치와 Mechanical System의 개요도를 Figure 2.1과 Figure 2.2에 나타내었다.

고압 상평형 실험 장치는 제어부분인 컨트롤러, 항온수조, 반응장치와 온도 및 압력 센서, 가스탱크로 구성되어 있다. 가스탱크에 있는 용질용 실험 가스는 레귤레이터를 통해 반응기에 공급되고 고압용 밸브로 가스 압력을 조절한다. 반응기의 온도제어는 항온수조에 의해 이루어지고 이러한 일련의 과정들은 컨트롤러를 통해 수동 또는 자동으로 이루어지게 구성되어 있다.

고압 상평형 실험 장치에서 액상과 기상을 혼합시켜주는 magnetic bar는 실험적으로 하이드레이트를 형성시킬 때 반응율이 낮아 많은 하이드레이트를 형성시키지 못하므로 상거동 실험에 예로사항이 있어 Mechanical System을 고안하였다. Mechanical System은 magnetic bar대신에 모터의 동력을 이용한 스크류가 1500rpm으로 액상과 기상을 혼합시킴으로써 보다 많은 하이드레이트를 형성할 수 있다. PC와 컨트롤러를 통해 자동으로 운용되며 데이터 또한 자동으로 획득하였다.

▪ 반응기(*reactor*)

300, 500, 700ml의 반응기와 각종 밸브 그리고 튜브 등은 부식을 방지할 수 있도록 스테인레스 재질을 사용하여 200bar정도의 압력을 견딜 수 있도록 제작되었다. 튜브의 경우 반응기에서 고압용 밸브까지는 1/4inch, 고압용 밸브에서 가스탱크까지는 1/8inch 내경으로 구성하였으며 반응기 내부를 관찰하기 위하여 직경 70mm로 가공된 압축 강화 글라스를 사용하였다.

- **항온수조**

ShinKA사의 PCD타입의 컨트롤러를 사용하여 $-30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 0.1°C 단위로 온도조절이 가능하며 패튼모드를 사용하여 시간에 따른 온도를 자동으로 설정가능하다. 항온수조 내에 순환수로는 0°C 이하의 온도에서도 사용가능하여야 하므로 메탄올을 사용하며 $2\sim 10\ell/\text{min}$ 의 유량으로 반응기의 온도를 제어한다.

- **온도 및 압력센서**

온도센서는 JPtL 타입으로 $-199.9\sim 199.9^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 의 오차범위로 측정되며 반응기 내부에 삽입되어 온도를 전기적으로 측정한다. 압력센서는 KELLER사의 PA-21 SR이 사용되었으며 $0\sim 200\text{bar}$ 의 범위에서 $\pm 0.1\text{bar}$ 의 오차범위에서 역시 전기적으로 측정한다.

- **모터 및 스크류**

고압 상평형 실험 장치에서 액상과 기상의 혼합율이 낮은 점을 보완하기 위해 Mechanical System에서는 magnetic bar 대신에 회전체와 모터를 이용하여 액상과 기상을 1500rpm 으로 혼합한다. 모터는 WOJIN사의 speed control motor를 사용하며 회전체는 자체 제작하였다.

- **기타장치**

PC를 이용하여 데이터전송시스템을 구축함으로써 데이터를 자동으로 기록가능하며 전용 데이터 처리 프로그램을 이용하여 데이터 제어전송이 가능하다.

- **용질과 용매**

용질인 이산화탄소 가스는 99%를 사용하였으며, 용매로는 탈 이온화되어 증류된 물,

미국 SIGMA-ALDRICH사의 98.5vol% 3-methyl-1-butanol, 99vol% 1,4-dioxane, 99vol% THF 시약이 사용되었다.

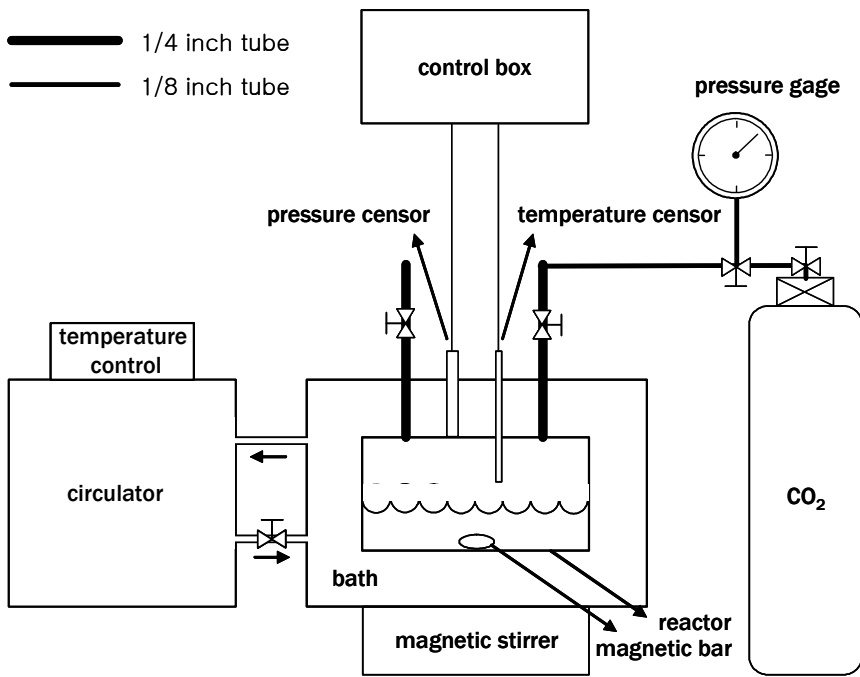


Fig. 2.1 고압 상평형 실험 장치 개요도

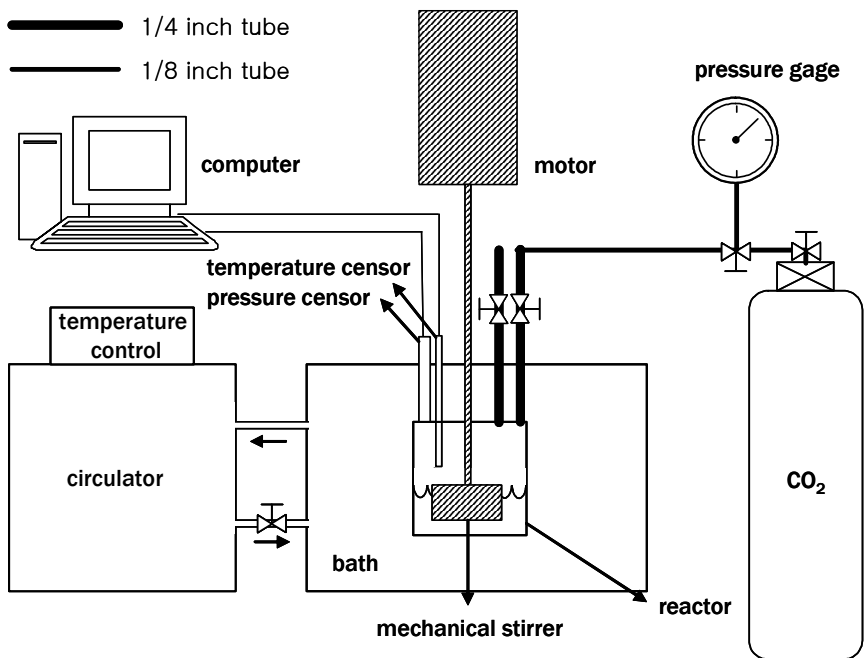


Fig. 2.2 Mechanical System 개요도



Fig. 2.3 (a) 일체형 고압 상평형 실험 장치



Fig. 2.3 (b) reactor(300, 500, 700ml)

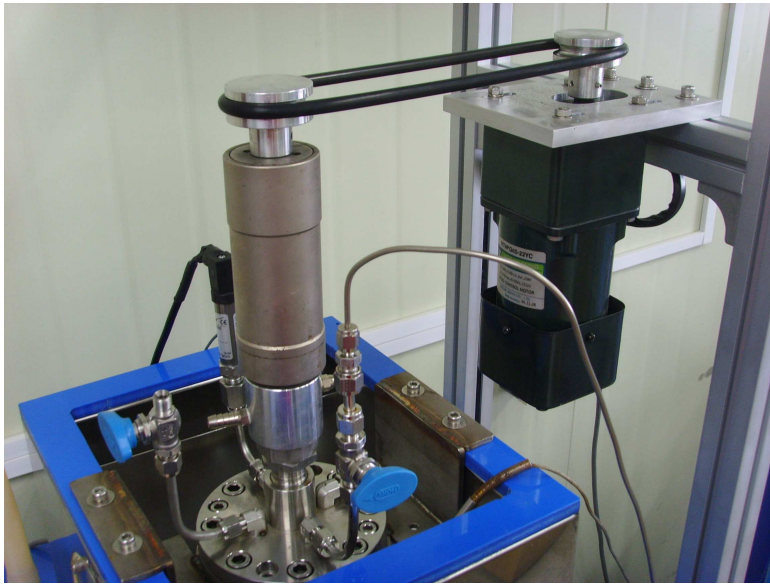


Fig. 2.3 (c) Mechanical System



Fig. 2.3 (d) PC

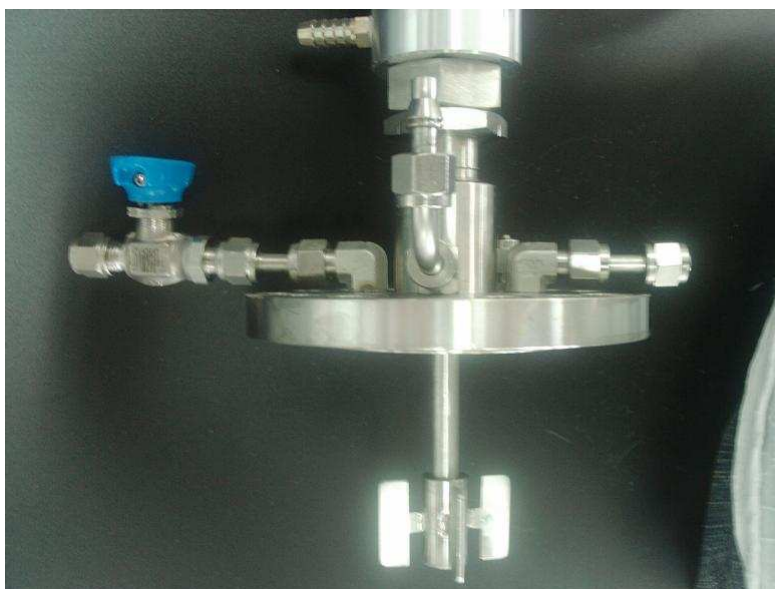


Fig. 2.3 (e) screw



Fig. 2.3 (f) reactor of Mechanical System

Fig. 2.3 Photograph of the apparatus

2.2 상평형 및 상거동 실험방법

2.2.1 상평형 실험방법의 종류

가스 하이드레이트 상평형 실험 시 가스 하이드레이트 형성과 해리의 판단을 대부분 시각적으로 확인하며 제작된 실험장치의 특성을 고려하여 실험을 수행하게 되는데, 대표적인 방법으로는 Figure 2.4 (a)와 같이 등온실험과 등압실험을 들 수 있다.

임의의 온도에서 가스 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력보다 높은 압력으로 가스 하이드레이트를 형성시킨 후(A) 과정 $A \rightarrow B$ 와 같이 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 감소시킴으로써 상평형 조건 $A(P_{exp})$ 와 $B(T_{equ})$ 를 구한다.

일정한 압력에서 가스 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도에서 가스 하이드레이트를 형성시킨 후(A) 과정 $A \rightarrow C$ 와 같이 압력을 일정하게 유지하면서 온도를 상승시킴으로써 상평형 조건 $A(P_{exp})$ 와 $C(T_{equ})$ 를 구한다.

2.2.2 상평형 실험방법

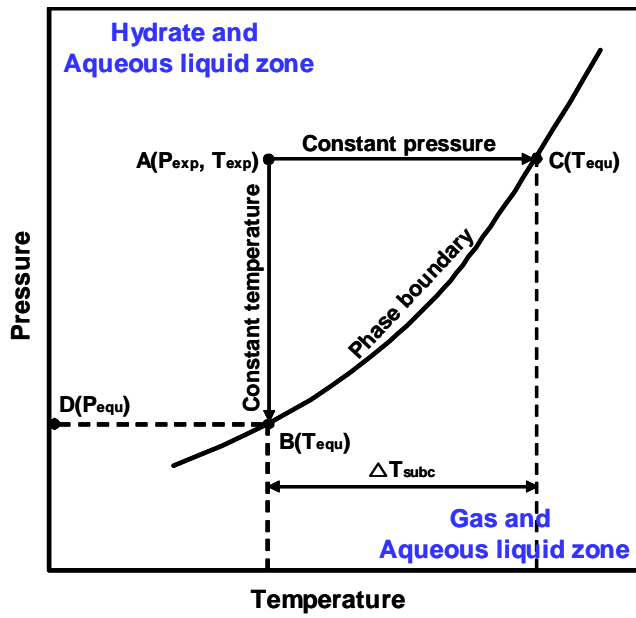
본 실험에서는 실험장치의 특성상 Figure 2.4 (b)와 같이 일정한 압력에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도에서 하이드레이트를 형성시킨 후 온도를 0.1°C 상승시킨 후 압력이 평형이 될 때까지 유지한다. 그리고 다시 온도를 상승시켜 평형압력을 찾는 과정을 반복한다.

고압 상평형 실험 장치의 경우 먼저 반응기를 분해한 후 내부를 깨끗이 세척하여 조립한다. 용매(3-methyl-1-butanol + water, 1,4-dioxane + water, THF + water)를 적정농도로 혼합하여 반응기에 넣고 가스탱크로부터 고압용 밸브를 통해 이산화탄소를 일정 압력까지 주입한다. stirrer와 magnetic bar로 액상과 기상이 잘 혼합되도록 하며 항온수조를 이용하여 반응기 내부의 온도가 하이드레이트가 형성될 수 있는 온도보다 낮은 온도로 장시간 방치하여 하이드레이트가 형성된 후 충분히 성장되도록 한다.

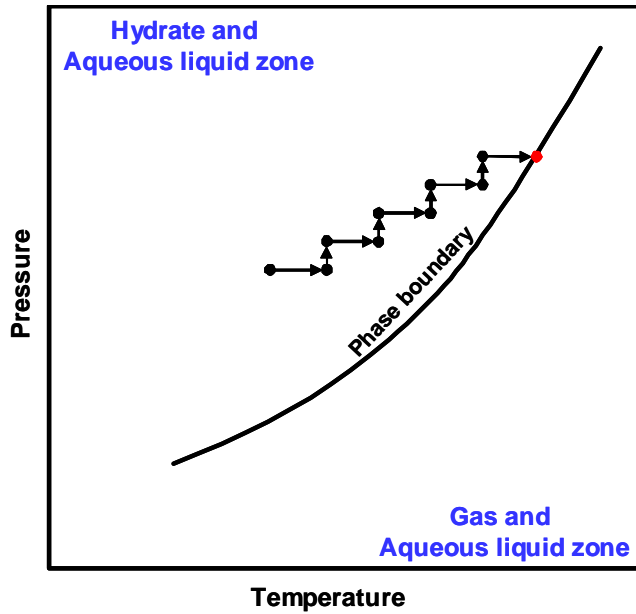
하이드레이트가 안정화된 후 항온수조를 이용하여 반응기의 온도를 상승시키며 압축 강화 글라스를 통해 반응기 내부를 관찰한다. 이 때 반응기의 온도를 0.1℃씩 상승시킨 후 평형압력에 도달하도록 3시간정도 유지한다. 하이드레이트의 해리여부를 시각적으로 관찰하여 해리가 이루어지지 않았을 경우 반복적으로 0.1℃씩 상승시키고, 하이드레이트 알갱이가 하나 존재할 때까지 반복실험하고 평형 온도와 압력을 기록한다.

2.2.3 상거동 실험방법

Mechanical System의 경우 고압 상평형 실험 장치와 마찬가지로 용매와 용질을 반응기에 주입한 후 모터를 이용해 회전체를 1500rpm으로 회전시킴으로써 액상과 기상이 잘 혼합되도록 한다. 항온수조를 이용해 반응기 내부의 온도를 0.1℃씩 하강시키며 2시간 정도 방치하고 하이드레이트가 완전히 성장할 때 까지 반복 실험한다. 하이드레이트가 충분히 안정화되면 반대로 0.1℃씩 상승시키며 3시간 정도 유지하며 하이드레이트가 완전히 해리될 때까지 반복 실험한다. 데이터는 PC에서 데이터 처리 프로그램을 이용하여 자동으로 읽어 들여 기록하고 그래프를 작성한다.



(a) Experimental method



(b) Experimental method of this work

Figure 2.4 Experimental method

2.3 Raman Spectroscopy

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 빛의 일부는 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행되는 현상을 산란(scattering)이라 하고 빛의 파장을 변화시키는 산란을 라만산란(Raman scattering 혹은 Raman effect)이라 하는데, 1928년 Raman 등이 용액에 파란색 빛을 투과하였을 때 초록색 빛깔을 띠는 빛이 산란되어 나오는 것을 관찰함으로써 처음 발견하였다. 이후 라만산란을 측정하는 분광계(spectrometer)의 발달로 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠(band) 혹은 반복적 피크(series of peaks)로 표시되는 스펙트럼(spectrum)을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동 구조를 연구하거나 물질의 정성, 정량 분석에 이용되었고 최근에는 생체조직의 세포 내 혹은 세포 외의 생화학적, 형태학적 정보 분석을 위한 연구에도 적용되고 있다.

라만분광법을 이용하여 이산화탄소의 C-O vibration mode가 나타나는 1250-1400 cm^{-1} Raman Shift 영역을 주의 깊게 관찰함으로써 하이드레이트 동공 내 이산화탄소 포집을 확인한다. 특히 하이드레이트 구조가 변하면 이산화탄소의 peak가 shift되는 특징이 있으므로 구조분석에도 유용하다.

2.3.1 샘플제작 및 Raman 측정 방법

본 연구에서는 국립경상대학교 공동실험실습관이 보유하고 있는 HR Micro Raman spectrometer를 이용하였다(Figure 2.5). MICRO Raman spectrometer LabRAM HR 은 800mm 의 초점거리를 가지는 czerny-turner type의 spectrometer를 채용하고 있어 최고의 분해능(0.3cm^{-1})을 확보하며, Lens 대신에 mirror 방식을 채용하여 UV 영역에서 Near IR 영역까지 광학적인 수차에 대한 보정 없이 측정이 가능한 시스템이다. 514nm 및 633nm 레이저를 사용할 수 있으며 multi channel air cooled CCD detector(-70°C)를 이용하여 샘플측정이 용이하다.

하이드레이트는 얼음과 마찬가지로 상온에서 쉽게 해리되므로 샘플을 제작하기 위해

서는 저온이나 고압의 분위기가 필요하다. 본 연구에서는 액체질소를 이용하여 샘플을 제작하였다. 반응기 내에 하이드레이트를 생성시키고 충분히 안정화시킨 다음 액체질소 분위기에서 반응기 내부의 온도를 충분히 낮춘 다음 가스를 배기하고 시료를 채취하여 파우더로 만든다.

하이드레이트 샘플의 Raman 측정 시에도 역시 저온이나 고압의 분위기가 필요하다. 본 연구에서는 샘플측정용 용기를 자체 제작하여 Raman 측정에 사용하였다(Figure 2.6). 용기는 보온용 재료를 이용하여 제작되었으며 내부에는 액체질소로 채워지고 액체질소 바로 위에 슬라이드 글라스를 장착하고 하이드레이트 파우더 시료를 올려 측정한다.



Figure 2.5 MICRO Raman spectrometer LabRAM HR



Figure 2.6 sample vessel

제 3 장. 실험결과 및 토의

3.1 $CO_2 + water$ 시스템

본 연구의 수행을 위하여 설계, 제작된 고압 상평형 실험 장치와 Mechanical System의 건전성을 테스트하기 위해 단일 이산화탄소 하이드레이트의 상평형과 상거동을 271~283K, 1.0~4.6MPa의 범위에서 측정하였다. Figure 3.1에서 기존문헌 데이터¹⁶와 비교하여 본 결과 잘 일치함을 보여 본 연구에서 설계, 제작된 실험장치의 건전성과 재현성을 확인 할 수 있었다.

하이드레이트 샘플을 Raman 측정한 결과 $1300cm^{-1}$ 영역에서 두 개의 peak($1278cm^{-1}$, $1380cm^{-1}$)가 관찰됨으로써 하이드레이트 동공 내에 이산화탄소의 포집을 확인하였다 (Figure 3.2).

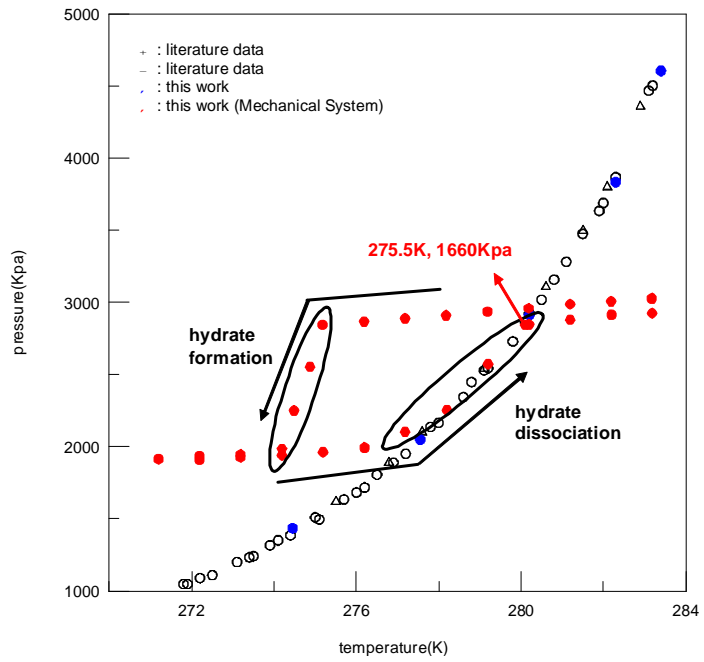


Fig. 3.1 phase equilibria of CO₂ + water

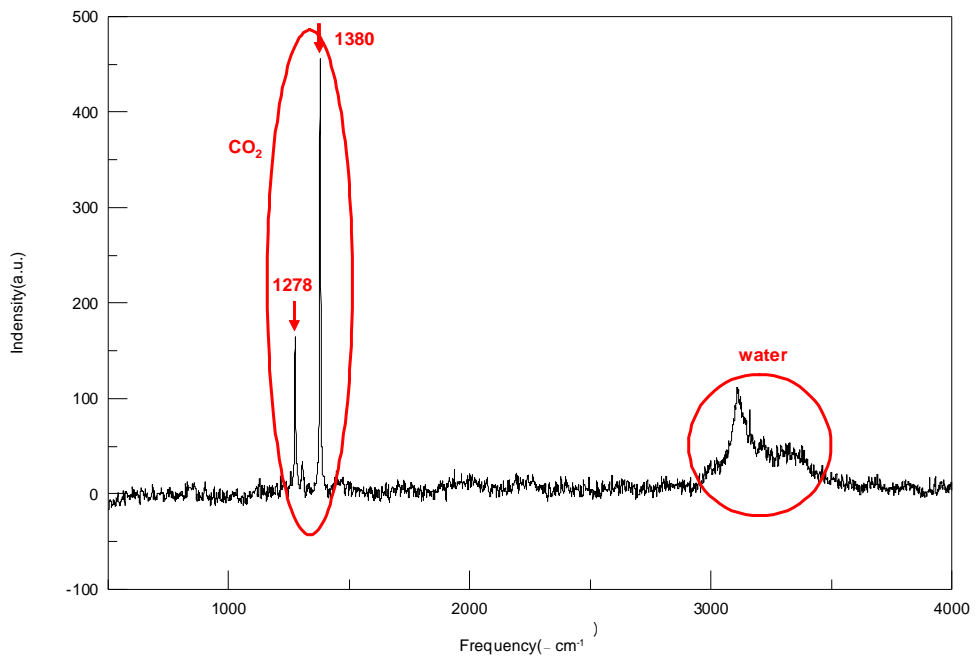


Fig. 3.2 Raman Shift (CO₂ + water)

3.2 CO₂ + 3-methyl-1-butanol + water 시스템

CH₄ + 3-methyl-1-butanol + water 시스템의 상평형 실험에 관한 내용이 보고되었다. 273~282K의 온도범위에서 4상(H-I-L_w-L_{HC})의 상평형이 측정되었으며, CH₄ + water 시스템의 상평형 데이터와 비교하였을 때 279K보다 낮은 온도에서는 해리압력이 0.4MPa 낮게 측정되었다. 이는 3-methyl-1-butanol이 sII의 큰 동공에 포집됨으로써 하이드레이트가 형성된 것으로 X-ray 회절장치와 Raman 분광법에 의해 확인되었다⁽²³⁾.

CO₂ + water 시스템은 sI 하이드레이트를 형성하며 위의 내용과 같이 3-methyl-1-butanol을 첨가시킴으로써 저온에서 sII 하이드레이트가 형성될 것으로 예상하였다. CO₂ + 3-methyl-1-butanol + water 시스템의 4상(H-I-L_w-L_{HC})의 해리온도와 압력을 고압 상평형 실험 장치를 이용해 272~283K, 0.1~4.3MPa의 범위에서 측정하였다.

일반적으로 sI에서 sII나 sH로의 하이드레이트 구조변화가 일어난다면 상평형 데이터는 동일 압력에서 해리온도가 높아지는 즉, 오른쪽으로 shift해야 한다. 하지만 고압 상평형 실험 장치를 이용해 측정한 상평형 데이터는 예상과는 달리 저온에서 기존의 데이터(CO₂ + water 시스템)의 데이터와 동일한 선상에 위치함으로써 meta-stable의 데이터 또는 sI 하이드레이트가 생성되었다고 예측할 수 있다(Figure 3.3). 이를 확인하기 위해 Mechanical System을 이용하여 특정한 하나의 상평형 데이터에 대하여 연속적으로 평형온도와 평형압력을 측정함으로써 상거동을 알아보았다(Figure 3.3). 상평형 데이터는 고압 상평형 실험 장치로 획득한 데이터와 같은 선상에 위치함으로써 meta-stable이 아닌 sI 하이드레이트가 생성되었다고 할 수 있겠다.

하이드레이트 샘플을 Raman 측정한 결과 두 개의 이산화탄소 peak를 단일 이산화탄소의 Raman Shift와 비교해보면 peak는 shift없이 동일한 위치임을 확인할 수 있다(Figure 3.4). 즉, sI 하이드레이트가 생성되었음을 확인하였다.

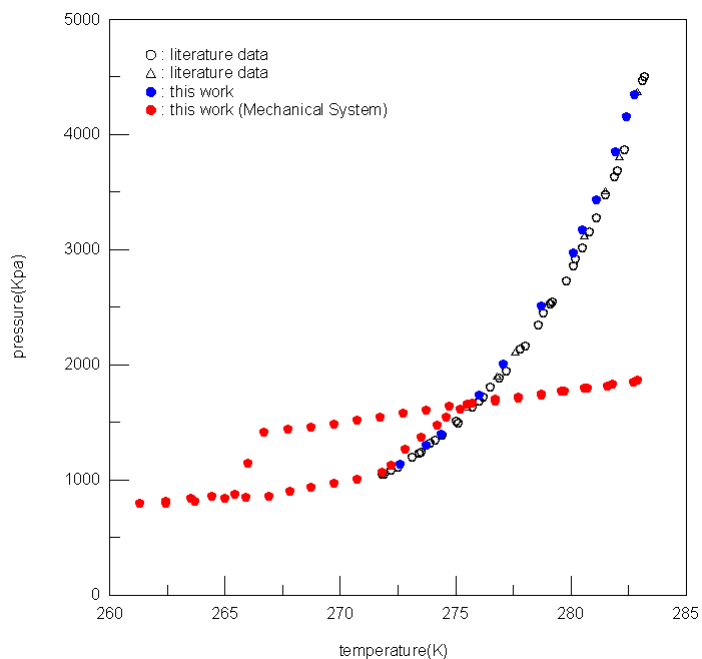


Fig. 3.3 phase equilibria of CO₂ + 3-methyl-1-butanol + water

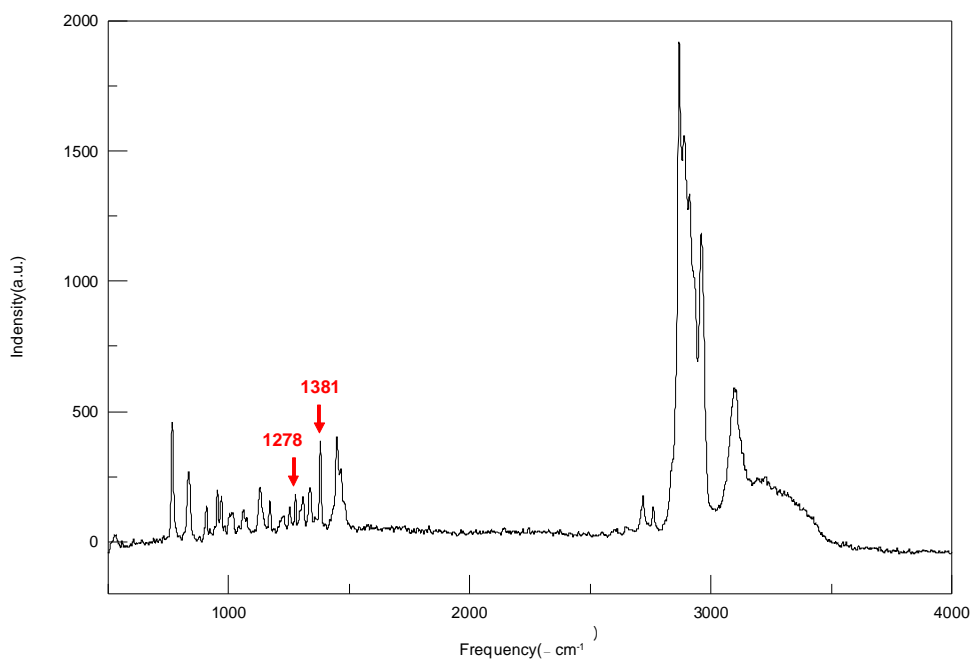


Fig. 3.4 Raman Shift (CO₂ + 3-methyl-1-butanol + water)

3.3 CO₂ + 1,4-dioxane + water 시스템

1,4-dioxane은 sII 하이드레이트를 형성하는 것으로 밝혀졌다. 1,4-dioxane은 자체적으로 저온에서 물과 반응하여 sII의 큰 동공에 포집됨으로써 하이드레이트 형성에 기여한다. sII의 큰 동공을 모두 차지할 1,4-dioxane의 몰농도는 sII의 큰 동공의 수와 sII를 형성하는 물분자수로부터 5.56mol%로 계산되며 이는 각각 1, 3mol%의 하이드레이트 샘플과 같이 X-ray 회절, NMR 그리고 Raman 분광법으로 비교·확인되었다⁽²⁴⁾.

본 연구에서는 1,4-dioxane을 1, 3, 5.56, 7mol%로 CO₂ + 1,4-dioxane + water 시스템의 상평형을 270~282K, 0.1~4.0MPa의 범위에서 측정하였다.

▪ CO₂ + 1,4-dioxane + water (1mol%)

1,4-dioxane이 첨가됨으로써 sII 하이드레이트가 형성되고 상평형 데이터는 기존 데이터보다 오른쪽으로 shift할 것으로 예상하였다. 하지만 오히려 상평형 데이터가 왼쪽으로 shift하였으며 이는 sI 하이드레이트, 열역학적으로 불안정한 sII 하이드레이트 또는 meta-stable의 데이터로 예상한다(Figure 3.5). Mechanical System으로 추가실험한 결과 고압 상평형 실험 장치와 같은 선상에서 상평형 데이터를 획득하여 meta-stable은 아닌 것으로 확인하였다(Figure 3.5).

Raman 측정 결과 1275cm⁻¹, 1380cm⁻¹의 두 개의 이산화탄소 peak를 확인할 수 있으며 sI을 형성하는 단일 이산화탄소 하이드레이트의 Raman Shift와 비교하면 1278cm⁻¹에서 1275cm⁻¹로 peak가 shift하였음을 확인하였다(Figure 3.6).

▪ CO₂ + 1,4-dioxane + water (3mol%)

상평형 측정 결과 280K 이하에서는 기존의 상평형 데이터에 비교해보면 데이터가 오른쪽으로 shift함으로써 sII 하이드레이트가 형성됨을 예상한다(Figure 3.7). 이를 확인하기 위해 Mechanical System으로 상거동을 측정하였으며 앞의 실험과는 다른 양상

을 관찰할 수 있다(Figure 3.7). 하이드레이트 해리 시 2번의 압력상승을 확인할 수 있으며 첫 번째 압력상승과정에서의 상평형은 sI의 데이터와 같으며 두 번째 압력상승의 상평형은 고압 상평형 실험 장치의 데이터와 같음을 확인하였다.

Raman Shift는 1mol%와 마찬가지로 이산화탄소 peak가 1278cm^{-1} 에서 1275cm^{-1} 로 shift했음을 확인하였다.(Figure 3.8).

▪ *CO₂ + 1,4-dioxane + water (5.56, 7mol%)*

상평형 측정 결과 단일 이산화탄소 하이드레이트의 상평형 데이터와 비교하면 281K 이하에서 오른쪽으로 shift하였고 3mol%와 비교해보면 좀 더 오른쪽으로 shift하였다(Figure 3.9). Mechanical System으로 상거동을 측정한 결과 하이드레이트 생성과 해리 시 한 번씩의 압력변화를 확인하였다(Figure 3.9). 이는 모든 하이드레이트가 sII로 생성되었음을 예상한다. 계산상으로 구한 sII의 큰 동공에 포집될 적정 몰농도를 확인하기 위하여 7mol%로 추가실험 한 결과 상평형 데이터가 같은 선상에 존재한다(Figure 3.10).

Raman Shift 역시 1, 3mol% 경우와 마찬가지로 1278cm^{-1} 에서 1275cm^{-1} 로 shift함을 확인하였다.(Figure 3.11).

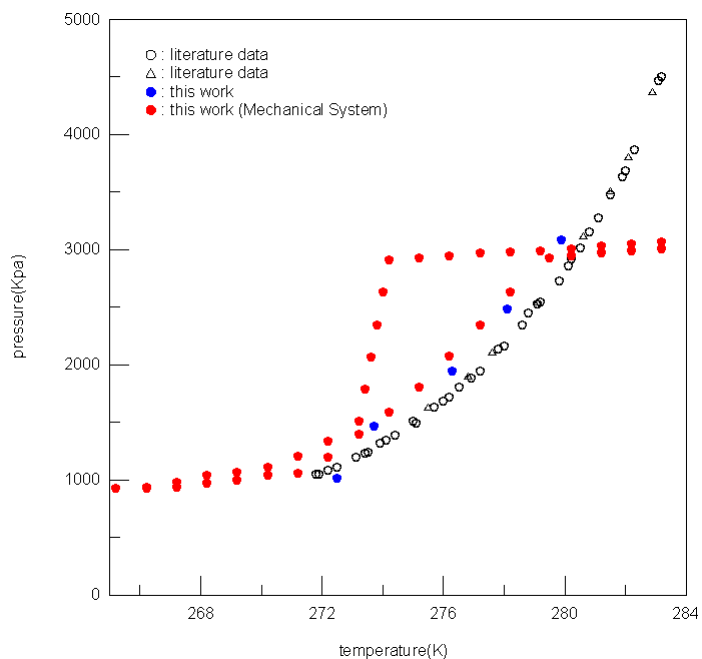


Fig. 3.5 phase equilibria of CO₂ + 1,4-dioxane + water (1mol%)

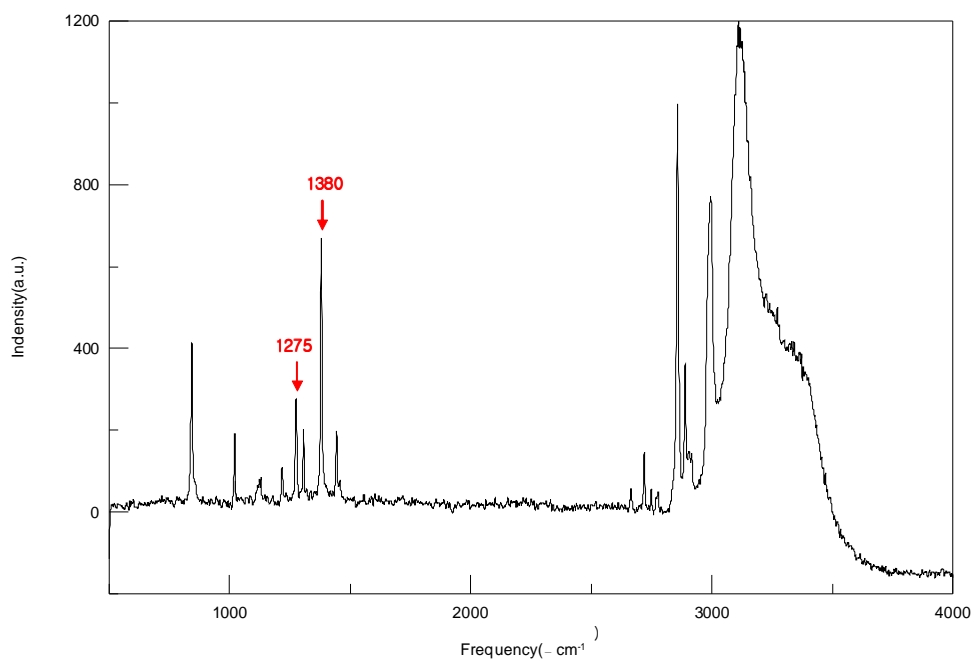


Fig. 3.6 Raman Shift (CO₂ + 1,4-dioxane + water (1mol%))

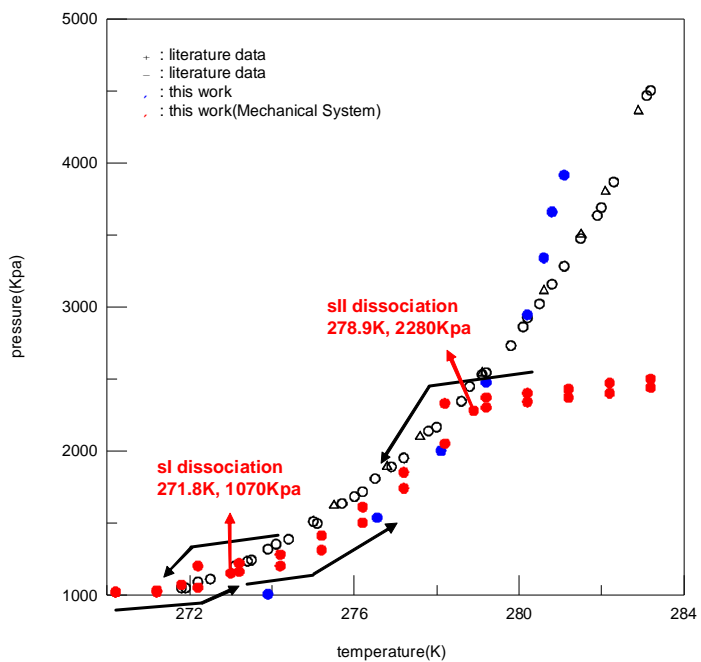


Fig. 3.7 phase equilibria of CO₂ + 1,4-dioxane + water (3mol%)

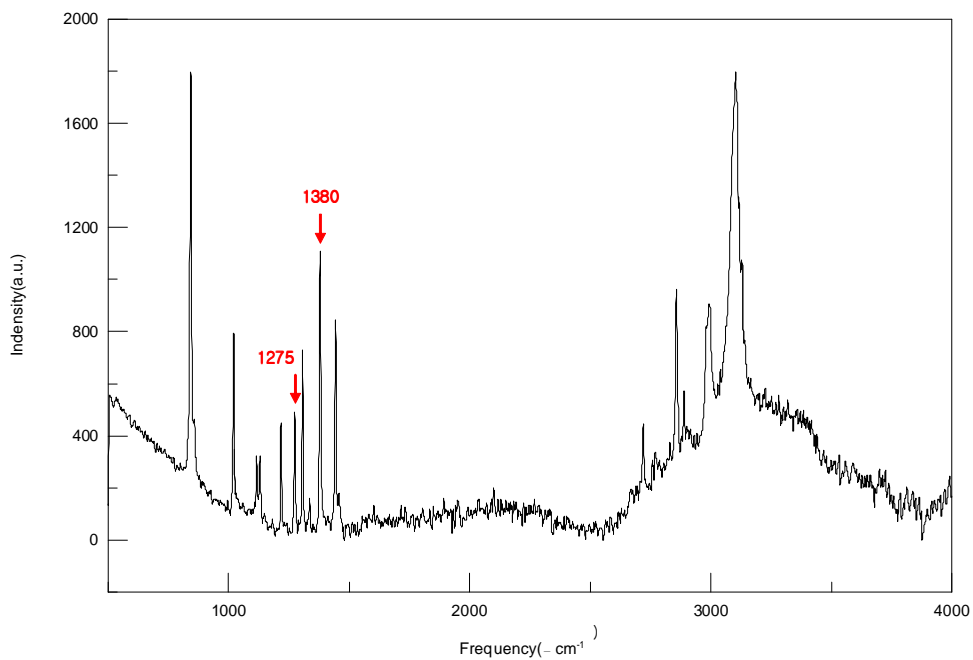


Fig. 3.8 Raman Shift (CO₂ + 1,4-dioxane + water (3mol%))

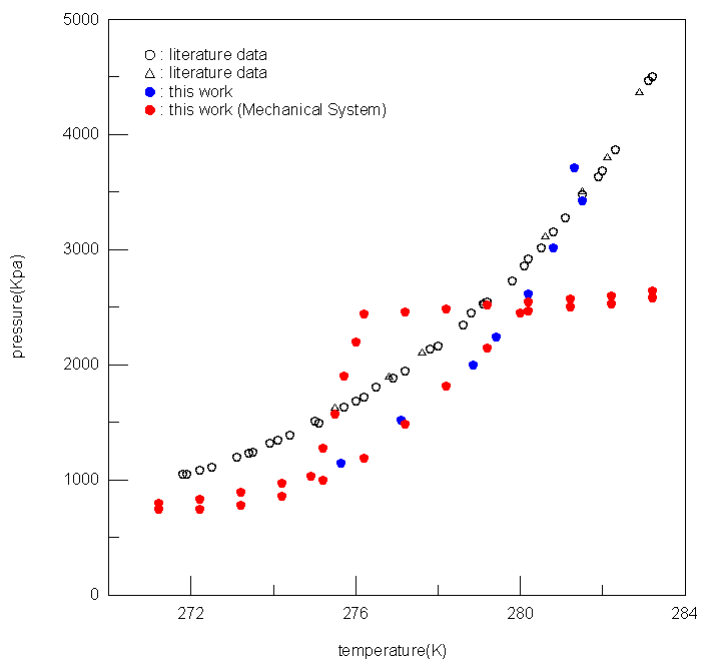


Fig. 3.9 phase equilibria of CO₂ + 1,4-dioxane + water (5.56mol%)

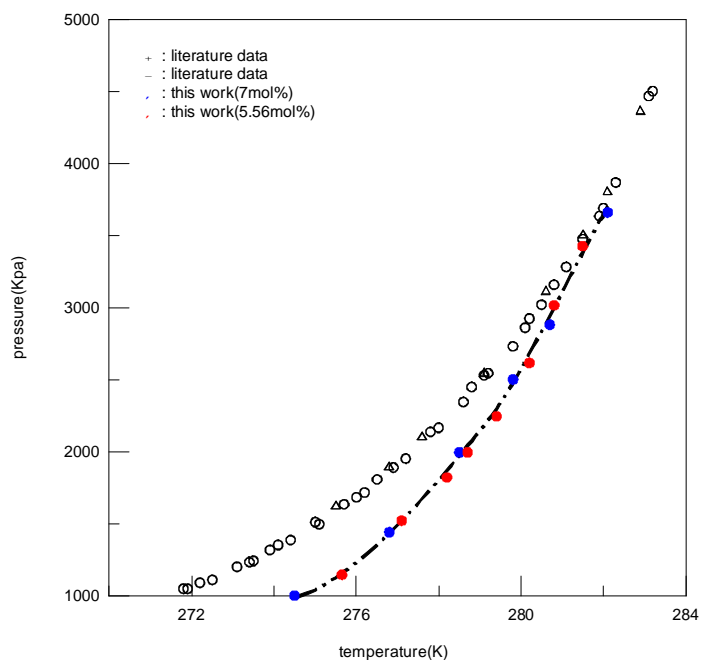


Fig. 3.10 phase equilibria of CO₂ + 1,4-dioxane + water (5.56, 7mol%)

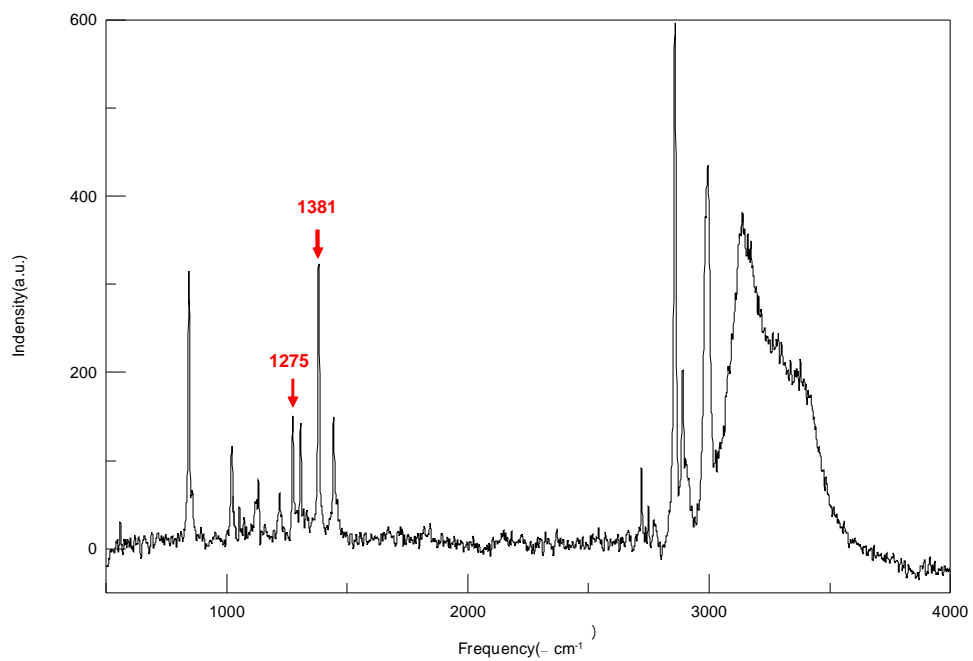


Fig. 3.11 Raman Shift (CO_2 + 1,4-dioxane + water (5.56mol%))

3.4 CO₂ + THF + water 시스템

THF 역시 sII를 형성하며 CH₄ + THF + water 시스템에 대한 연구가 보고되었다. THF는 혼합 액체 시스템에서 생성 촉진제(promoter)로 사용되어 실제 공정에서 압력을 떨어뜨리고 온도를 올려 주어 이에 따른 경제적인 효과를 얻을 수 있다. 3mol%와 5.6mol%의 하이드레이트 샘플로 ¹³C NMR로 비교, 확인되었다⁽²⁵⁾.

1,4-dioxane과 마찬가지로 THF를 1, 3, 5.56, 7mol%로 CO₂ + THF + water 시스템의 상평형을 281~292K, 0.1~4.0MPa의 범위에서 측정하였다.

▪ CO₂ + THF + water (1mol%)

THF hydrate에 관련된 많은 문헌을 통해 CO₂ + THF + water 시스템은 sII 하이드레이트를 형성할 것이라고 예상하였다. 상평형 측정 결과 2MPa에서 단일 이산화탄소 하이드레이트의 해리온도보다 약 7.5°C 높게 측정되었으며 모든 실험온도, 압력범위에서 상평형 데이터가 오른쪽으로 shift함을 확인하였다(Figure 3.12).

▪ CO₂ + THF + water (3mol%)

상평형 실험 결과 2MPa에서 단일 이산화탄소 하이드레이트의 해리온도보다 약 10.8°C 높게 측정됨으로써 1mol%의 데이터보다 더 오른쪽으로 shift함을 확인하였다(Figure 3.13). Mechanical System을 이용해 상거동을 측정한 데이터는 하이드레이트 생성 시 두 번의 압력강하를 확연히 구별할 수 있으며 해리 시 두 번의 상평형 데이터는 각각 문헌의 상평형 데이터, 고압 상평형 실험 장치의 상평형 데이터와 잘 일치함을 확인하였다(Figure 3.13).

Raman 측정 결과 이산화탄소 peak가 단일 이산화탄소 하이드레이트의 Raman Shift와 비교하였을 때 1278cm⁻¹에서 1275cm⁻¹로 shift함을 확인하였다(Figure 3.14).

- *CO₂ + THF + water (5.56, 7mol%)*

5.56mol%로 측정된 상평형 데이터는 2MPa에서 단일 이산화탄소 하이드레이트의 해리온도보다 약 11.6°C 높게 측정되었으며 3mol%와 비교하면 더 오른쪽으로 shift함을 확인하였다(Figure 4.21). Mechanical System으로 상거동을 측정한 결과 하이드레이트 생성과 해리 시 각각 한 번의 압력강하와 압력상승이 관찰되었다(Figure 3.15). 즉, 모든 하이드레이트가 sII로 생성됨을 예상하며 적정 물농도를 확인하기 위하여 7mol%로 추가실험 한 결과 같은 선상에 상평형 데이터가 위치하였다(Figure 3.16).

Raman Shift는 3mol% 경우와 마찬가지로 1278cm⁻¹에서 1275cm⁻¹로 shift함을 확인하였다(Figure 3.17).

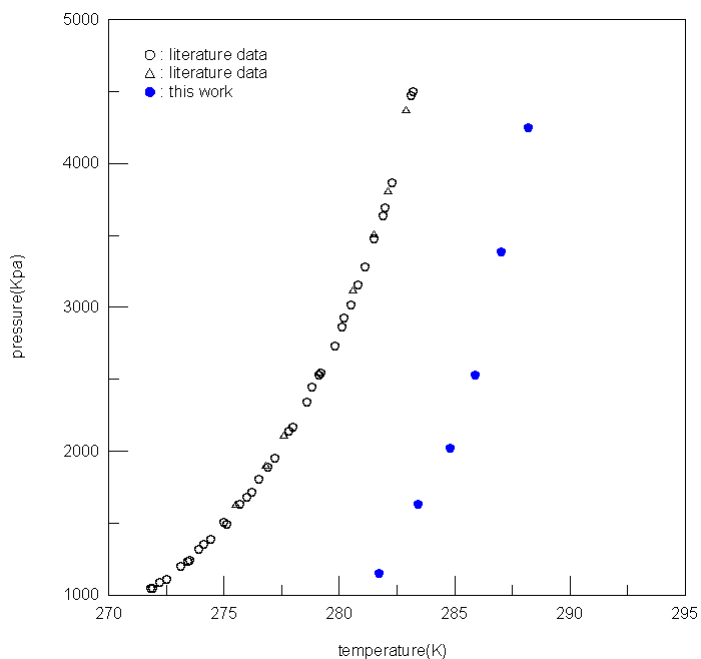


Fig. 3.12 phase equilibria of CO₂ + THF + water (1mol%)

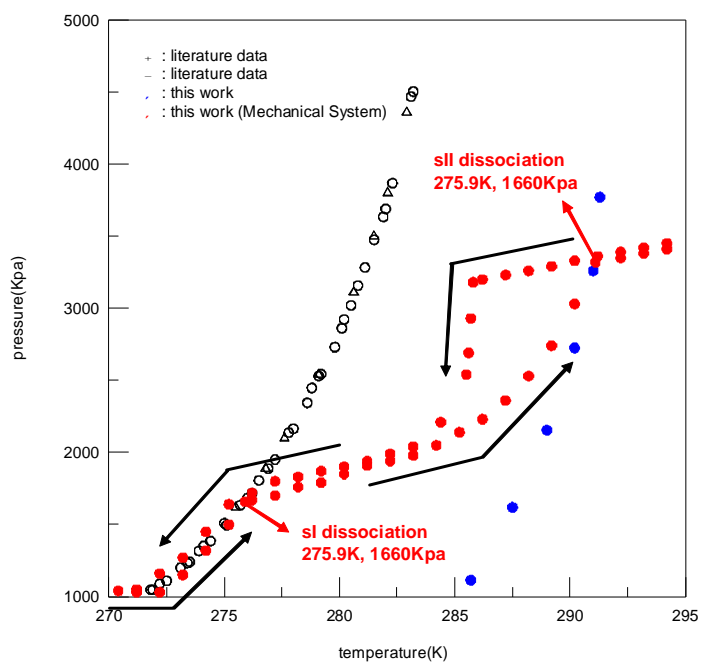


Fig. 3.13 phase equilibria of CO₂ + THF + water (3mol%)

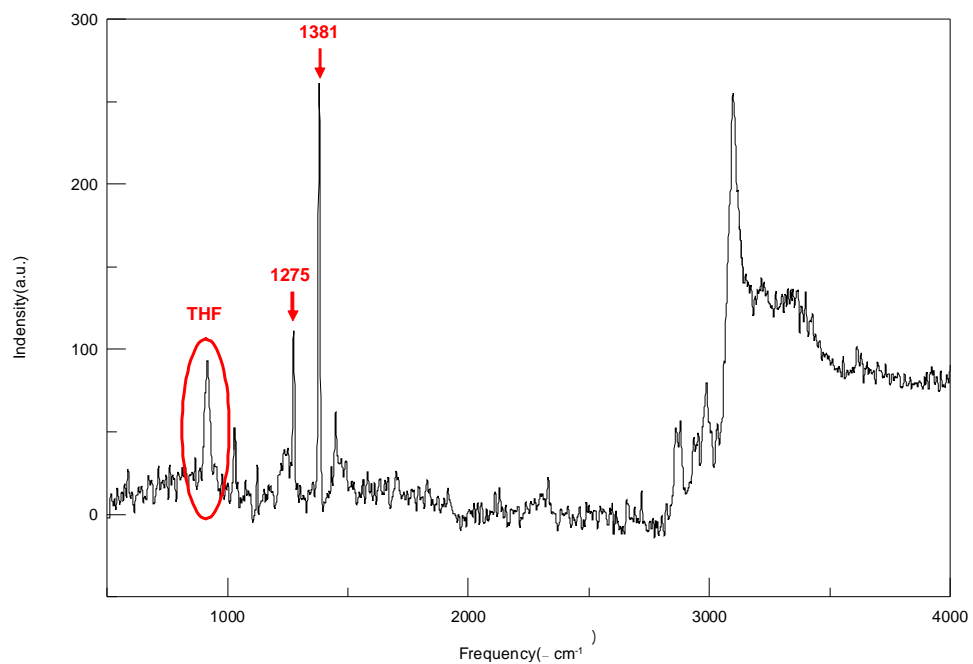


Fig. 3.14 Raman Shift ($\text{CO}_2 + \text{THF} + \text{water (3mol\%)}$)

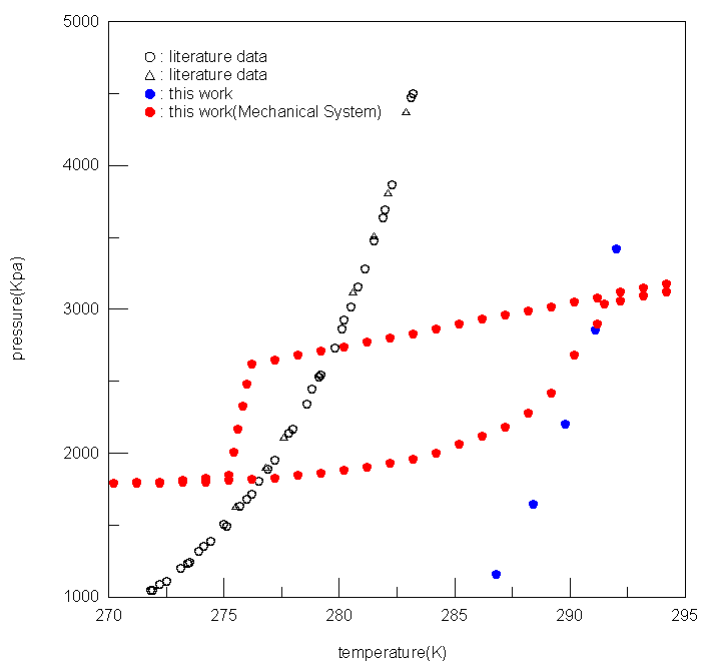


Fig. 3.15 phase equilibria of $\text{CO}_2 + \text{THF} + \text{water (5.56mol\%)}$

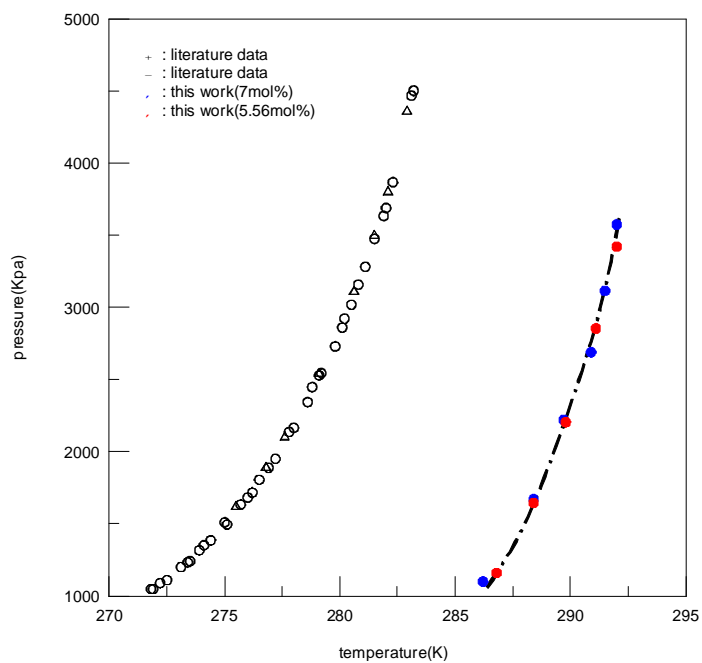


Fig. 3.16 phase equilibria of CO₂ + THF + water (5.56, 7mol%)

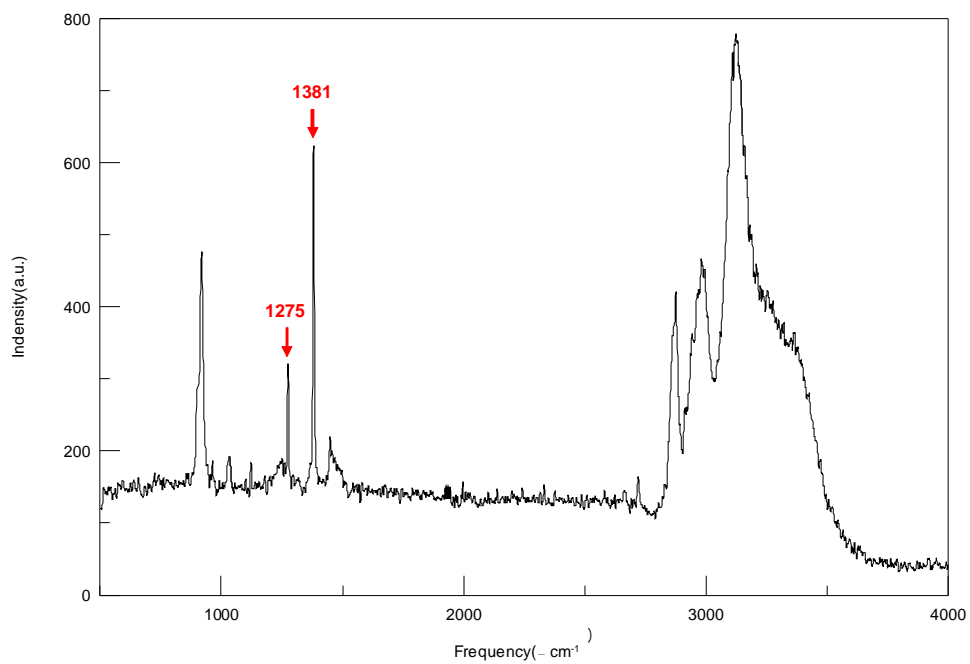


Fig. 3.17 Raman Shift (CO₂ + THF + water (5.56mol%))

제 4 장. 결 론

sI을 형성하는 단일 이산화탄소 하이드레이트를 sII 또는 sH 하이드레이트로 변형시키기 위해 3-methyl-1-butanol, 1,4-dioxane, THF를 사용하였다. 유기물은 1, 3, 5.56, 7mol%로 물과 혼합하여 고압 상평형 실험 장치를 이용하여 4상(H-I-L_w-L_{HC})의 상평형 데이터를 획득하였고 Mechanical System을 이용하여 시간에 따른 연속적인 평형온도, 평형압력의 상거동 데이터를 획득하였다. 또한 Raman Spectroscopy로 하이드레이트 동공 내 가스의 포집여부와 이산화탄소 peak의 shift를 통해 하이드레이트 구조를 확인하였다.

3-methyl-1-butanol의 경우 상평형 데이터, 상거동 데이터, Raman Shift를 통해 일반적인 sI 하이드레이트가 형성되었음을 확인하였다. sII나 sH아닌 sI의 하이드레이트가 형성된 이유는 CH₄와 CO₂의 분자크기, 가스분자와 3-methyl-1-butanol과의 상호작용, 특히 3-methyl-1-butanol은 물과 섞이지 않음에 기인한다.

1,4-dioxane은 1mol%의 경우 상평형과 상거동 데이터로 sI 또는 sII 하이드레이트가 형성된 것으로 예상하였고 Raman 측정결과 이산화탄소 peak가 shift됨으로써 sII 하이드레이트가 형성된 것으로 확인되었다. 이는 1,4-dioxane이 소량 첨가로 인해 열역학적으로 불안정한 상태에서 sII가 형성되면서 sI이 같이 형성된 것이다. 3mol%인 경우 280K이하에서 상평형 데이터가 오른쪽으로 shift하였으며 상거동 데이터에서는 하이드레이트 해리 시 2개의 상평형 데이터가 각각 sI과 sII의 상평형 데이터와 같은 선상에 위치하며 Raman 측정결과 peak가 shift하였다. 즉, sI과 sII 둘 다 생성되었으며 이는 sII를 형성하기 위해 큰 동공에 포집될 1,4-dioxane의 양이 적어 하이드레이트 생성과정 후반부에 sI이 생성됨을 시사한다. 5.56mol%의 상거동 데이터에서는 하이드레이트 해리 시 한 번의 압력상승이 관찰되었으며 Raman을 통해 sII의 하이드레이트가 형성되었음을 확인하였다. 5.56mol%의 상평형 데이터는 3mol%의 데이터보다 오른쪽에 위치하며 7mol%와 같은 선상에 있음으로써 적정 물농도임을 확인하였다.

THF는 1, 3, 5.56, 7mol% 모두 상평형 데이터가 확연히 오른쪽으로 shift됨으로써 s

II가 형성되었음을 예상하였고 3mol%, 5.56mol% 샘플의 Raman 측정을 통해 이산화탄소 peak가 1278cm^{-1} 에서 1275cm^{-1} 로 shift됨을 확인함으로써 sII의 하이드레이트가 형성되었음을 증명하였다. 3, 5.56mol%에서 1,4-dioxane과 동일한 상거동이 관측되었으며 7mol%로 추가실험 한 결과 5.56mol%의 데이터와 같은 선상에 측정됨으로써 5.56mol%가 sII 하이드레이트를 형성하는데 적절한 몰농도임을 재확인하였다.

본 연구에서 측정한 상평형 데이터는 미래 에너지자원으로 각광받는 메탄하이드레이트의 생산 및 활용, 혼합가스계 상평형 예측 또는 이산화탄소 및 수소저장 하이드레이트 개발에 기초정보를 제공할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 에너지관리공단, 2000, “기후변화협약과 에너지변화”, <http://www.kemco.or.kr>
2. Hendriks, C. A. and Blok, K., 1992, "Carbon dioxide recovery using a dual gas turbine IGCC plant", *Energy Conversion and Management*, Vol. 33, No 5-8, pp. 387-396.
3. Farla, J. C. M., Hendriks, C. A., and Blok, K., 1995, "Carbon Dioxide Recovery from Industrial Processes", *Climatic Change*, Vol. 29, pp. 439-461.
4. Yeon, S. H., B. G., Park, Y. I., and Lee, G. H., 2001, "Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process", *Korean Institute of Chemical Engineering*, Vol. 39, No.6, pp.709-714.
5. Shindo, Y., Fujioka Y. and Komiyama, H., 1995, "Dissolution and Dispersion of CO₂ from a Liquid CO₂ Pool in Deep Ocean", *Int. J. of Chemical kinetics*, Vol. 27, 1089-1095.
6. Robert B. Bacastow and Richard, K. D., 1996, "Effectiveness of CO₂ Sequestration in the Post-Industrial Ocean", *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 37, Nos 6-8, pp 1079-1086.
7. Wong, C. S. and Matear, R. J., 1996, "Effects of Circulation and Mixing on the Disposal of CO₂ in the North Pacific", *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 37, Nos 6-8, pp 1007-1012.
8. Holloway, S., 1997, "Safety of the Underground Disposal of Carbon Dioxide", *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 38, Suppl, pp S241-S245.
9. Matsumoto, R., Aoki, Y., and Okuda, Y., 1994, Methane Hydrate, *Nikkei science*.
10. BP, 2007, BP Statical Review of World Energy.
11. Hammerschmidt, E. G., 1934, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission Lines", *Int. Eng. Chem.*, Vol. 26, pp. 851-855
12. Kvenvolden, K. A., 1988, "Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?", *Chem. Geol.*, Vol. 71, pp. 41-51.
13. Okuda, Y., 1996, "Exploration research on gas hydrates in Japan", In proceeding of 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
14. Youslf, M. H., 1994, "The kinetics of hydrate formation", SPE 8479, pp. 169-177.
15. Gudmundsson, J. S., Andersson, V., and Levik, O. I., 1997, "Gas storage and transport using hydrates", *Offshore Mediterranean Conference*.

16. Sloan, E. D., 1998, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, inc., New York.
17. Makogon, Y. F., 1981, *Hydrates of natural gas*, PennWell Books, pp. 1-7.
18. McMullen, R. K. and Jeffery G. A., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate XVI : The structure of ethylene oxide hydrate", *J. Chem. Phys.*, Vol 43, pp. 2725-2732.
19. Mark, T. C. F. and McMullen, R. K., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate X : Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide", *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, pp.2725-2732.
20. Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., and Powell, B. M., 1987., "A new clathrate hydrate structure", *Nature*, Vol. 325, No. 135, pp. 135-136.
21. Dillon, W. P., 1995, "Gas(methane) hydrates - A new frontier", selected issues in the USGS marine and coastal geology program.
22. Jeffrey, G. A., 1984, *Inclusion compound*, Vol. 1, Acad. Press., pp. 135.
23. R. Ohmura, S. Takeya, T. Uchida, I. Y. Ikeda, T. Ebinuma, H. Narita., 2004, "Clathrate hydrate formation on the system methane + 3-methyl-1-butanol + water : equilibrium data and crystallographic structure of hydrates", *Fluid Phase Equilibria* 221. pp. 151-156.
24. Ji-Ho Yoon, Joo Han, Jeasung Park and Huen Lee., 2008, "Spectroscopic Identification. Thermodynamic Stability and Molecular Composition of Hydrogen and 1,4-Dioxane Binary Clathrate Hydrate", *impress*.
25. Yu-Taek Seo, Huen Lee, Igor Moudrakovski, and John A. Ripmeester., 2003, "Phase Behavior and Structural Characterization of Coexisting Pure and Mixed Clathrate Hydrate", *CHEMPHYSICHEM*, No.4, 379-382.

Abstract

Clathrate hydrates are crystalline solid compounds formed by the physically stable interaction between host molecules and relatively small guest molecules under specific conditions, generally low temperature and high pressure. The gas hydrates are divided into three distinct structures I, II and H by formational condition of hydrate, cavity size and shape. In particular, carbon dioxide forms structure I hydrate.

The four-phase hydrate equilibria and the phase behavior of CO_2 + 3-methyl-1-butanol + water, CO_2 + 1,4-dioxane + water and CO_2 + THF + water were investigated using both a high-pressure equilibrium cell and a mechanical stirring system in the temperature range of 270–292K and the pressure range of 0.1–4.0MPa. The dissociation pressures of CO_2 + 3-methyl-1-butanol + water were identical to those of pure CO_2 hydrate, indicating that CO_2 is not acting as a help gas for structure H hydrate formation, thus the formed hydrate is pure CO_2 structure I hydrate. Interestingly, at lower concentrations than 3mol% of 1,4-dioxane, unstable dissociation behavior was observed for binary CO_2 and 1,4-dioxane hydrates. The dissociation pressures of CO_2 + THF + water were lower than those of CO_2 + water at all experimental conditions. This indicates that the CO_2 molecules could be engaged in small cavities of the sII hydrate framework formed with THF.

The Raman spectroscopy of binary hydrate samples was measured to confirm the crystallographic structure and guest occupation in cage of hydrate. The results show that CO_2 was existed in small cavity the sII hydrate framework.