



공 학 석 사 학 위 논 문

염분 변화에 따른 가스 하이드레이트의



화 학 공 학 과

정 국

공 학 석 사 학 위 논 문

염분 변화에 따른 가스 하이드레이트의 상평형 변화에 관한 연구



부경대학교대학원

화 학 공 학 과

정 국

정국의 공학석사 학위논문을 인준함.



목	차	

List of Table
List of Figureii
Abstract
제 1 장 서론
제 2 장 문헌조사
2.1 Gas hydrate
2.2 Gas hydrate 의 구조···································
2.3 촉진제와 저해제1
2.4 Gas hydrate Thermodynamics
2.4.1 Van der Waals – Platteeuw model······13
2.4.2 Cubic-plus-association Equation of State(CPA EoS)20
2.5 Raman Spectroscopy
제 3 장 실험장치 및 방법
3.1 실험방법2
3.2 분석27
제 4 장 결과 및 고찰
4.1 객체가스에 따른 gas hydrate Lw-H-V 의 평형
4.2 염의 농도에 따른 gas hydrate Lw-H-V 의 평형37
4.3 Gas hydrate 생성 속도42
제 5 장 결론44
참고문헌4

List of Table

Table 1. Properties of gas hydrates	9
Table 2. Regressed Kihara Potential Parameters	18
Table 3. Thermodynamic reference properties for gas hydrates	19
Table 4. Equilibrium points of Lw-H-V; CO ₂ gas hydrate in deionized water	30
Table 5. Equilibrium points of Lw-H-V; R-134a gas hydrate in deionized water	33



List of Figure

Fig. 1 Structures of gas hydrates
Fig. 2 Hydrate guests versus hydrate cavity size ranges
Fig. 3 Equilibrium shift of Lw-H-V with inhibitor and promptor
Fig. 4 Diagram of the Rayleigh and Raman scattering processes
Fig. 5 Schematic diagram of the experimental apparatus
Fig. 6 T-P trace for the determination of equilibrium dissociation point in deionized water + CO ₂
gas system
Fig. 7 Equilibrium points of Lw-H-V; CO ₂ gas hydrate in deionized water
Fig. 9 Equilibrium points of Lw-H-V; R-134a gas hydrate in deionized water
Fig. 8 CO ₂ gas hydrate equilibrium shifts by the concentration of salinity
Fig. 10 R-134a gas hydrate equilibrium shifts by the concentration of salinity
Fig. 11 Time-resolved Raman spectrum; CO ₂ gas hydrate in 3.5% salinity seawater
Fig. 12 Kinetics of gas hydrate by salinity and guest gas
Fig. 13 Equilibrium point of Lw-H-V; refrigerant gas in deionized water

Studies on the Phase Equilibrium of Gas Hydrate with Changes in Salinity

Jeong Guk

Department of Chemical Engineering, The Graduate School Pukyong National University

The main methods of seawater desalination is either the evaporation using large amounts of fossil fuel or reverse osmosis (RO). For both of them, high energy consumption is inevitable. Therefore, a desalination process without the use of the above methods has been proposed using gas hydrate formation.

Abstract AL

Gas hydrates are inclusion compounds where small object gas molecules are encaged by hydrogen-bonded host water frameworks. Object gases are methane, ethane, propane, and SF₆, R-134a, and so forth. They are classified as three different types, having two cubic structures (CS-I and CS-II) and one hexagonal structure (H). For example, the structure CS-I is composed of two polyhedral cavities, 5^{12} (12 pentagonal faces) and $5^{12}6^2$ (12 pentagonal and 2 hexagonal faces). In this work, three-phase (liquid phase – hydrate – gas phase) equilibria of CO₂ and R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane, HFC-134a) gas hydrates in artificial seawater are measured and how the three-phase equilibria are affected by the seawater concentration is discussed

Using artificial sea salt, seawater samples of different concentrations were prepared. The reactor filled with 50 mL of artificial seawater reaches a steady state with CO₂, stirred

enough to be melted. At the steady state, temperature falling is observed at regular intervals and the changes in temperature and pressure of the reaction are recorded in real time on the computer. The same procedure was repeated at each seawater concentration.



제 1 장 서론

전 세계는 지금 인구증가 및 산업화에 의해서 필요한 물의 양은 늘어나지만 이상기후, 환경오염 등의 영향으로 사용할 수 있는 물의 양은 점점 줄어드는 현실이다. UN보고서에 의하면 현재 전 세계의 20%가 심각한 물 부족현상을 겪고 있고 2025년에는 더욱 악화될 것으로 예상하고 있다[1]. 지구의 70%는 물이지만, 이중의 대부분이 먹을 수 없는 해수이며, 이용 가능한 담수의 양은 2.5%에 불과하다. 하지만 이 중의 대부분이 빙하여서, 실질적으로 사용 가능한 지하수, 강물 등의 담수는 전체 물의 양에 불과 0.8% 불과하다. 이 때문에 전 세계적으로 깨끗한 물을 얻기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 특히 중동지방의 심각한 물 부족을 해소하기 위해 두산, 현대와 같은 많은 중공업 회사들이 해수담수화 설비를 설치를 하고 있다. 현재 이용되고 있는 상업용 해수담수화 설비는 대부분 중앙아시아, 특히 걸프만 지역에 집중되어 있다. 생산량은 약 19.36 Mm³/day 이다. 생산량이 두 번째로 많은 곳은 미국이며, 차이점은 중동지방에서는 해수를 이용하여 담수를 생산하지만 미국은 brackish water를 이용한다는 점이다[2].

담수화를 시키는 방법에는 여러 가지가 있다. 그 중에서 상업적으로 운영되는 것은 증발법과 역삼투법이 유일하다. 과거에는 해수담수화의 대표적인 공정으로는 MED(multi effect distillation), MSF(multi stage flash distillation)로 대표되는 thermal process을 주로 사용해 왔지만 최근에는 역삼투(reverse osmosis, RO)를 이용한 공정을 건설 중이다. 2007년 전세계 담수화 시장의 규모는 44.1 Mm³에서 2015년에는 2007년의 생산량의 2배가

넘을 것으로 예측되고 있다[3, 4]. 2007년 하루에 생산되는 해수담수화의 양은 약 44.1 Mm³이며[2], 이 중의 약 61%가 thermal process를 이용한 것이다[2]. 1톤당의 생산비용은 MSF는 1.10 \$/m³, MED는 0.80 \$/m³ 그리고 RO는 0.70 \$/m³ 정도 된다[3, 5]. 현재 RO방식이 단위 부피당 생산가격이 가장 적은 것을 알 수 있다. Thermal process인 MSF와 MED는 담수 생산단가의 약 50%정도가 열에너지 비용으로 들어가며, RO 역시 생산단가의 약 50%정도가 전력비용으로 사용된다[2, 6]. RO 방식은 보통 하나 혹은 두 개의 RO stage를 거쳐서 담수를 만든다. 2개의 stage를 사용할 경우 전단에서는 해수를 brackish water로 만들고, 이 brackish water를 후단에서 깨끗한 담수로 만든다. 이 process로 운영할 경우 전단에서 많은 동력비용이 드는데, 이 부분을 gas hydrate 생성원리를 이용하여 보다 낮은 단가로 담수를 생산 할 수 있을 것으로 판단 된다.

Gas hydrate가 생성되면서 용액 중에 물은 gas hydrate 형성에 사용되고, 이에 따라 용액 중의 염의 농도는 계속 증가하게 된다. 또한, 원활한 gas hydrate의 생성을 위해서는 평형조건일 때 보다 과냉각 혹은 보다 높은 압력을 걸어주는 것이 일반적이다. 따라서 염의 농도에 따른 gas hydrate의 평형조건 측정이 필요하다.

이와 관련된 선행연구로는 Sloan이 책으로 정리를 했으며[7], 이 중, 객체가스를 CO₂를 이용하고 증류수에서 실험한 것은 Deaton과 Frost[8], Vlahakis 외 3명[9], Larson과 Sager[10] 등이 있다. Deaton과 Frost는 천연가스 수송관이 막히는 원인이 천연가스로 이루어진 gas hydrate가 그 원인이라고 보고하였다. Vlahakis 외 3명은 CO₂ gas hydrate의 결정성장속도 및 그 특성 등을 보고하였다. Larson과 Sager의 연구는 CO₂ gas hydrate의 물-

이산화탄소 계의 위상(phase)에 관한 연구를 진행하였다. 그리고 냉매를 이용하여 gas hydrate 생성실험은 Liang 외 3명[11], Shuntaro 외 3명[12], Shunsuke 외 3명[13] 등이 있으며 이 또한 증류수에서 실험한 data 이다. Liang 외 3명의 연구는 증류수에서 R-134a, R-141b, R-152a의 gas hydrate 평형 data를 수집하였다. 그리고 Imai 외 3명의 연구는 증류수에서 R-32, R-32 + cyclopentane gas hydrate, R-32 + tetra-n-butylammonium bromide(TBAB)의 gas hydrate 평형 data를 수집하였다. Hashimoto 외 3명의 연구는 증류수에서 R-134a, R-125a, R-143a의 gas hydrate 평형 data 및 해리엔탈피를 보고하였다. Hideo Tajima 등은[14, 15] 연속식 반응기를 이용하여 R-134 gas hydrate 생성론을 보고하였다.

선행연구를 조사를 해본 바, 해수담수화 기술 개발에 응용을 하기 위해서 증류수가 아닌 해수에서 실험을 해야 될 필요성이 있으며, gas hydrate 생성으로 인한 해수 중의 염의 변화가 있을 것으로 예상이 된다.

본 연구는 gas hydrate를 이용한 해수담수화 기술 개발을 위한 기초연구로써, CO2와 R-134a를 객체가스로 이용하고, 염의 농도를 달리하여 각각의 조건에서 gas hydrate 평형 조건을 알아보았다. 그리고 실험조건에 따른 평형위치의 이동 또한 같이 조사해보았다. 그리고 Raman Spectroscopy를 이용하여 실시간으로 gas hydrate 생성 data를 수집하였다.

제 2 장 문헌조사

2.1 Gas hydrate

크러스트레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 "barrier"를 의미하는 그리스어 "khlatron"에서 유래한 말로 주체(host) 분자들이 수소결합을 통해 형성하는 3차원의 격자구조에 객체(guest) 분자들이 화학적 결합 없이 물리적으로 포획되어 있는 결정성 화합물이다. 이 때, 주체분자들이 물분자이며, 객체분자들이 저 분자량의 가스(CH₄, CO₂ 등)인 경우가 gas hydrate로 분류된다.

Gas hydrate의 발견은 1810년 Humphry Davy 경이 물과 chlorine을 반응시켜 얼음과 유사한 형태의 화합물을 발견하고 이 때의 온도가 상온이라는 것을 발표하게 된다. 그리고 Michael Faraday는 1823년 10개의 물 분자에 대하여 1개의 chlorine 분자가 반응하여 gas hydrate를 생성한다는 최초의 hydrate 관련 논문을 쓰게 된다[16], 이후 많은 후속연구가 진행이 된다. 주된 연구분야는 상평형과 생성/해리조건, 결정구조, 다결정의 공존현상, 동공 내의 경쟁적 조성 변화 등이 있다.

학자들이 본격적으로 gas hydrate에 관심을 가지게 된 것은 알래스카의 천연가스 수송관이 막히는 사고가 발생을 하고, 이 원인이 hydrate의 생성이라는 것이 밝혀짐으로써 시작되었다[17]. 천연가스의 주성분인 메탄(CH4), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈)등이 물 분자와 반응하여 얼음과 유사한 gas hydrate를 형성하게 되고 이로 인해 천연가스 수송관이 막힌다고 설명하였다. 이 때문에 gas hydrate의 생성 및 해리조건에 관한 연구가 진행되고, gas hydrate 생성을 막기 위한 저해제(inhibitor)의 필요성이

대두되었다. 이는 지금까지도 연구되고 있는 핵심 사안중의 하나로 유전을 개발하는 기업들의 최우선 해결과제로 아직까지 남아있다

영구동토지역 퇴적층에 존재하는 천연가스 hydrate는 1967년 구 소련에서 최초로 보고되었다[18]. 그리고 1969년부터는 Messoyakha에서 천연가스 hydrate의 해리로부터 천연가스를 생산하기 시작하였다[19]. 심해저에서의 발견은 1979년 멕시코 남쪽에서 발견되었다[20]. 국내 gas hydrate는 1995년부터 관련 기초연구가 시작되었으며, 2000 ~ 2004년 까지 동해 전 해역에 대해 본격적인 기초탐사가 수행된다. 그리고 1500 m 이상의 수심지역에서 gas hydrate 부존 가능성을 확인했다[21].



2.2 Gas hydrate의 구조

Gas hydrate의 구조는 구조I(structure I, S-I), 구조II(structure II, S-II) 그리고 구조H(structure H, S-H)의 총 3개의 구조가 있는 것으로 밝혀졌다[22]. Gas hydrate는 물 분자와 객체가스간의 화학적 결합이 아닌 물리적인 결합(수소결합)을 이루고 있는 구조이다. 따라서 이 때 형성되는 구조는 얼음(ice)의 형태와 유사하나, 생성될 때 참여하는 객체가스의 종류에 따라서 그 구조가 서로 달라지게 된다. 이 때 형성되는 gas hydrate의 형태는 마치 축구공과 유사하게 생긴 것이 특징이다. Gas hydrate 구조의 명령법은 Jeffrey에 의해 제안이 되었다[23]. 예를 들어 가장 기본적인 형태인 5각형 12개로 이루어진 gas hydrate의 구조는 5¹² 형태로 표기한다. 이와 같은 방법으로 5각형 12개, 6각형 2개인 구조는 5¹²6²의 꼴로 표기한다.

Gas hydrate 구조I은 1965년 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)의 연구에 의해 밝혀졌다[24]. 구조II 또한 1965년 XRD의 연구에 의해 밝혀 졌으며[25], 구조H는 1987년 핵 자기 공명 분광법이나 X-선 회절 분말분석(X-ray powder diffraction)에 의해 밝혀졌다[26]. 구조I은 2개의 동공으로 이루어져 있는데, 작은 동공은 2개의 12면체(5¹²)이며, 큰 동공은 6개의 14면체(5¹²6²)로 구성되어 있다. 평균 분자간의 거리는 각각 3.95 Å, 4.33 Å이다. 구조I을 만드는 객체가스로는 methane, ethane, carbon dioxide 등이다. 구조II의 경우 역시 2개의 동공으로 이루어져 있다. 작은 동공은 16개의 12면체(5¹²)와 큰 동공은 8개의 16면체(5¹²6⁴)로 이루어져 있다. 평균 분자간의 거리는 각각 3.91 Å, 4.73 Å이다. 구조II를 만드는 객체가스로는 동공, 큰 동공 3가지의 동공이 이루어진 형태이다. 먼저 작은 동공은 3개의 12면체(5¹²), 중간 동공은 2개의 12면체(4³5⁶6³), 큰 동공은 1개의 20면체(5¹²6⁸)로 이루어져 있다. 분자간의 평균 거리는 각각 3.91 Å, 4.06 Å, 5.71 Å이다. 구조H를 만드는 객체가스로는 methane + neohexane, methane + cycloheptane 등이다[27].

구조의 형태는 동공에 포집 되는 객체분자의 크기에 의해 주로 결정이 된다. 4 ~ 5.5 Å정도 크기의 객체분자는 구조I을 형성하고, 6 ~ 7 Å 정도의 객체분자는 구조II를 형성한다. 8 ~ 9 Å정도 크기의 객체분자는 구조H를 형성한다.

객체분자와 동공의 크기비율(R, molecular diameter/cavity diameter)은 gas hydrate의 결정구조를 결정하는 중요한 요소 중의 하나이다. R의 값이 1보다 큰 경우에는 객체분자는 분자간 결합을 왜곡시키지 않으면 한 동공을 채울 수 없게 된다. 또한, R이 0.76보다 작은 경우에도 동공을 안정하게 존재 할 수 없게 된다.

구조H는 구조I, II와는 달리 안정하게 존재하기 위해서는 크기가 다른 두 개의 객체분자가 있어야 한다. Xe, CH4, N2 같은 보조가스는 small, medium 크기의 동공을 채우고, neo-hexane과 같은 크기가 큰 객체 분자들이 large 크기의 동공을 채워 전체적으로 구조를 안정화 시킨다. 이는 다르게 말하면 neo-hexane은 단독으로는 구조H를 형성하는 것은 불가능 하다는 것이다[28].



Hydrate crystal structures	Ι		П		Н		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	512	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 64	612	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Number of cavities per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Number of water per unit cell	46	3	136		34		

 Table 1. Properties of gas hydrates[27]



Fig. 2 Hydrate guests versus hydrate cavity size ranges[27]

2.3 촉진제와 저해제

앞에서 설명한 것과 같이 천연가스 수송관의 막힘과 같은 분야는 대부분의 석유회사가 가지는 해결과제 중의 하나이다. 수송관 내의 gas hydrate의 생성은 유체의 흐름을 방해하고, 심하면 수송관의 파열되기도 한다. 따라서 대부분의 천연가스 수송에서는 gas hydrate의 생성을 억제를 하는 물질을 넣게 된다.

저해제(inhibitor)는 액상의 물(liquid water, Lw), gas hydrate(H), 기상(vapor, V)의 평형을 gas hydrate가 생성하지 않는 쪽(Area II)으로 이동시키는 물질을 말한다. Fig. 3 에 보듯이 일반적인 gas hydrate의 상평형 그래프이다. 여기서 Lw-H-V의 평형선을 기준으로 위쪽으로는 gas hydrate가 존재를 하지 않는다. 따라서 저해제는 Lw-H-V의 평형선을 위쪽으로 이동시키는 물질이며 대표적으로는 NaCl, methanol(CH₃OH), ethylene glycol(C₂H₄(OH)₂) 등이 있다[22]. 이와는 반대로 Lw-H-V의 평형선을 아래(Area I)로 이동시키는 물질을 촉진제(promotor)라고 한다. 대표적으로는 ethylene oxide((CH₂)₂O), tetrahydrofuran((CH₂)₄O), 1,4-dioxane(C₂H₄O)₂) 등이 있다[22].

CH OL W



Temperature

Fig. 3 Equilibrium shift of Lw-H-V with inhibitor and promptor

2.4 Gas hydrate Thermodynamics

열역학적 모델링을 이용하여 gas hydrate의 거동을 모사, 예측을 할 수 있다. 거동을 예측하지 못하면 각각의 조건에 해당하는 실험을 일일이 진행 해야 되고, 이는 물적, 인적자원의 많은 소비가 일어나게 된다. gas hydrate의 대표적인 열역학 모델에는 Van der Waals-Platteeuw model과 cubicplus-association equation of state(CPA EoS)가 있다.

2.4.1 Van der Waals – Platteeuw model

다양한 상평형 계산에는 각 상에서 성분의 fugacity나 chemical potential이 같아야 한다는 일반적인 열역학적 원리가 전용된다. 식 (2. 1)과 같이 gas hydrate의 가장 기본은 평형을 이루고 있는 3상의 fugacity가 동일하다는 전제에서 시작된다.

$$f_i^H = f_i^L = f_i^V \tag{2.1}$$

그리고 N개로 이루어진 계에 N_h개의 gas hydrate 형성자가 포함되어 있는 경우, 열역학적 평형조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \cdots, N$$
 (2.2)

$$f_i^H = f_i^H \quad i = 1, 2, \cdots, N_h$$
 (2.3)

여기서 기상의 fugacity f_i^V 와 액상의 fugacity f_i^L 는 다음과 같다.

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \tag{2.4}$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \tag{2.5}$$

위의 식에서 y_i 와 ϕ_i^V , x_i 와 ϕ_i^L 는 각각 기상과 액상에서 계의 압력이 P일 때 *i*개의 성분에 대한 물분율과 fugacity 계수를 의미한다. Huron-Vidal 제 2 혼합규칙(MHV2)과 Redich-Kwong-Soave 상태방정식을 사용하여 구한다[29, 30]. 일반적으로 전해질은 gas hydrate 격자 내로 포획되지 않고 액상으로만 존재하므로 gas hydrate 상을 설명하기 위해서는 van der Waale-Platteeuw 모델이 적당하다[31]. 그리고 식 (2. 3)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



로 나타낼 수 있다. 여기서 f_w^H 는 gas hydrate 격자를 이루는 물 분자의 fugacity이며, $\Delta \mu_w^{MT-H} = \mu_w^{MT} - \mu_w^H$ 로 gas hydrate 격자 내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물 분자의 chemical potential, μ_w^{MT} 과 객체분자가 채워져 있는 격자를 이루는 물 분자의 chemical potential, μ_w^H 의 차이를 말한다[32]. 여기서

$$\frac{\Delta \mu_w^{MT-H}}{_{RT}} = \sum_{m=1}^k \nu_m \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{N_h} C_{mi} f_i \right)$$
(2.8)

이 되며, k는 gas hydrate 격자내의 격자종류 수, v_m 는 gas hydrate 격자 내에 존재하는 하나의 물 분자당 동공의 수, f_i 는 기상에 존재하는 객체성분의 fugacity, C_{mj} 는 Langmuir 상수로 gas hydrate 동공 내에서 물과 객체분자 사이의 상용작용을 고려한 것이다. 구형 코어 가정(spherical core assumption)을 가진 Kihara 포턴셜 함수를 사용한다[22].

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty exp\left(-\frac{\omega(r)}{kT}\right) r^2 dr$$
(2.9)

여기서 k는 Boltzmann 상수, r은 동공 중심으로부터 거리, ω(r)은 gas hydrate 격자 내부를 구형이라고 가정하고 이 구형, 대칭형 cell의 potential을 의미한다. 연구에 의하면 분자간 상호작용을 표현하는 다양한 potential 가운데 gas hydrate 격자 내부에 포집된 가스 분자와 격자를 구성하는 물 분자의 상호작용 표현에 가장 효과적인 함수로 나타난 Kihara potential을 주로 이용한다. 즉, Kihara potential함수를 여기에 적용하여 다음과 같이 Langmuir 상수를 계산할 수 있다.

$$\omega(r) = 2Z_{\varepsilon} \left[\frac{\sigma^{12}}{R_r^{11}} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_r^5} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right]$$
(2.10)

여기서 δ는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta^{N} = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]$$
(2.11)

N은 4, 5, 10, 11의 값을 가지고[32], Z는 배위 수, R은 동공의 반경이다. 그리고 매개변수 *a*,*ε*,*σ*는 Table 2와 같다.

또한, gas hydrate 격자를 이루는 물 분자의 fugacity f_w^{MT} 는

$$f_w^{MT} = f_w^{L^0} exp\left(\frac{\Delta \mu_w^{MT-L^0}}{RT}\right)$$
(2.12)

이다. 여기서 $f_w^{L^0}$ 는 액상 물 분자의 fugacity, $\Delta \mu_w^{MT-L^0} = f_w^{L^{MT}} - f_w^{L^0}$ 는 gas hydrate 격자 내에 객체분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물 분자의 chemical potential, f_w^{MT} 와 순수액상 물의 chemical potential, $f_w^{L^0}$ 의 차이를 말한다[32]. 식 (2.12)는

$$\frac{\Delta \mu_w^{MT-L^0}}{RT} = \left(\frac{\Delta \mu_w^0}{RT^0}\right) - \int_{T^0}^T \left(\frac{\Delta h_w^{MT-L^0}}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{\Delta v_w^{MT-L^0}}{RT}\right) - \ln a_w$$
(2.13)

로 나타낼 수 있다[33]. 그리고 Parrish and Prausnitz의 발표에 따르면 다음의 식으로 나타낼 수 있다[34].

$$\Delta h_w^{MT-L^0} = \Delta h_w^0 + \int_{T^0}^T \Delta c_p dT$$
(2. 14)

 $\Delta c_p = \Delta c_p^0 + \alpha' (T - T^0) \tag{2.15}$

 $\Delta h_w^{MT-L^0} = h_w^{MT} - h_w^{L^0}$ 는 빈 gas hydrate 격자와 순수 액상 물 분자 사이의 몰 엔탈피 차이를 말한다. 그리고 $\Delta v_w^{MT-L^0} = v_w^{MT} - v_w^{L^0}$ 는 빈 gas hydrate 격자와 순수 액상 물 분자 사이의 몰 부피의 차이를 말한다. Δh_w^0 는 273.15K는 절대압력 0인 상태에서 빈 gas hydrate 격자와 순수한 주체분자의 몰 엔탈피 차이를 말한다. Table 3에 gas hydrate의 구조에 따른 열역학적 물성치를 나타내었다.



Component	aTIO	NA	ε/K
Methane	0.3834	3.14393	155.593
Ethane	0.5651	3.24693	188.181
Propane	0.6502	3.41670	192.855
Carbon dioxide	0.6805	2.97638	175.405
R-134a	0.65	3.612	353.3
	a	19	

Table 2. Regressed Kihara Potential Parameters[22, 33]

	Structure-I	Structure-II		
$\Delta \mu_W^0(\text{Jmol}^{-1})$	1120	931		
$\Delta h_w^0(\text{Jmol}^{-1})$	1714	1400		
Δv_w^0 (cm ³ mol ⁻¹)	2.9959	3.39644		
$\Delta c_P^0(\mathrm{Jmol}^{-1}\mathrm{K}^{-1})$	-34.583	-36.8607		
b(Jmol ⁻¹ K ²)	$\begin{array}{ccc} T > T_0 & 0.189 \\ T < T_0 & 0.0121 \end{array}$	$\begin{array}{c c} T > T_0 & 0.1809 \\ T < T_0 & 0.00377 \end{array}$		

Table 3. Thermodynamic reference properties for gas hydrates[30]

2.4.2 Cubic-plus-association Equation of State(CPA EoS)

Cubic-plus-association equation of state(이하 CPA)는 SRK(Soave-Redlich-Kwong) 큐빅 상태 방정식(cubic equation of state)[30]과 SAFT(statistical association fluid theory)[36]가 적용된 Wertheim 이론[37, 38]의 조합으로 만들어졌다[39, 40]. CPA는 순수한 물질의 특성뿐만 아니라 물, 알코올, 글리콜과 탄화수소의 혼합물의 특성까지도 예측이 가능하다[41, 42]. 또한, CPA EoS는 메탄올과 글리콜과 같은 열역학적 저해제(thermodynamic inhibitors)[43, 44]가 없는 액상 상태의 gas hydrate의 해리 조건을 성공적으로 예측을 한다[45, 46].

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu(\nu + b)} - \frac{RT}{2\nu} \left(1 - \nu \frac{\partial lng}{\partial \nu} \right) \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{A_i} (1 - X_i)$$
(2.16)

여기서 v는 몰랄 볼륨, X_{Ai}는 *i*화학성분의 회합자리 A가 회합하지 않은 분자의 몰분율을 의미한다. X_{Ai}는 중요한 특성이며 이는 다음의 식으로 표현된다.

$$X_{Ai} = \left(1 + \frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^{nc} x_i \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}\right)^{-1}$$
(2.17)

 $\Delta^{A_iB_j}$ 는 화학성분 i의 회합자리 A_i 와 성분j의 회합자리 B_j 간의 회합세기이며 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta^{A_i B_j} = g\left(v_m^{ref}\right) \left[exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j}$$
(2.18)

 $\varepsilon^{A_iB_j}$ 와 $\beta^{A_iB_j}$ 는 성분 i의 회합자리 A_i 와 성분 j의 회합자리 B_j 간의 교차회합 에너지 상수와 회합부피 상수이다. 그리고 $g(v_m^{ref})$ 는 radial distribution 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다[47].

$$g(v_m^{ref}) = \frac{1}{1 - 1.9\eta}$$
(2. 19)
$$\eta = \frac{b}{4v_m}$$
(2. 20)



2.5 Raman Spectroscopy

라만 분광학은 인도의 물리학자 C. V. Raman 경이 시료에 단색광을 쬐어주고 이와 다른 파장의 빛을 산란되는 것을 1928년 최초로 발견하였다[48]. 그리고 이 발견으로 1930년 노벨 물리학상을 수상하게 된다. 라만 분광법은 라만 산란(Raman scattering)을 이용한 것으로서, 최근 레이저(light amplification by the stimulated emission of radiation, LASER)의 발달로 인해 활용도가 늘어났다.

라만 분광법의 가장 큰 장점은 사용하기 편리함이다. 먼저 시료중의 용매로 물(water)의 사용이 가능하다. 이는 IR의 경우 물의 O-H결합으로 인해 측정이 안될 수 있는 것이 라만 분광법으로는 측정이 가능하다는 것이다. 그리고 라만 분광법은 빛의 흡수를 측정하는 것이 아니라 파장의 이동을 측정하는 것이기 때문에 시료용기의 선택 또한 간편해진다. 따라서 IR의 경우는 시료 용기로 NaCl, KBr등을 사용하지만 라만 분광법의 경우는 일반적인 유리용기의 사용이 가능하다.

라만 분광법에서 처음파장과 반사되어 나온 파장의 차이를 측정하는 것인데, 이 때 이동한 파장의 크기는 처음 빛의 세기의 10⁻⁶~10⁻⁸ 배 정도로 굉장히 작은 값이다[49]. 그래서 최근 고출력 레이저의 개발로 라만 분광법이 각광 받고 있다.

라만 산란은 크게 세 가지로 구분할 수 있다. Rayleigh scattering, Stokes scattering 그리고 anti-Stokes scattering으로 나눌 수 있다. 어떤 입자에 단파장의 빛을 쪼여주면 입자는 자신이 진동하는 에너지만큼 흡수, 방출 또는 아무런 변화 없이 그대로 통과시켜 서로 다른 세 가지 형태의 빛을 내놓게 된다. 먼저 Rayleigh scattering은 완전탄성산란으로, 입자에 조사한 단파장의 빛(*hv*₀)이 아무런 파장의 변화 없이 처음 값(*hv*₀) 그대로 다시 나오는 것을 말한다. 그리고 입자에 조사한 빛의 대부분이 다시 Rayleigh scattering의 형태로 나온다. 그리고 Rayleigh scattering은 비탄성 산란의 한 종류로써, 처음에 조사한 단파장 빛보다 긴 쪽으로 파장이 약간 이동(shift)하게 된 것을 말한다(*h*(*v*₀ - *v*)). 그리고 anti-Rayleigh scattering 역시 비탄성 산란으로써, 처음에 조사한 단파장의 빛보다 짧은 쪽으로 파장이 약간 이동하게 된 것을 말한다(*h*(*v*₀ + *v*)). 일반적으로 Rayleigh scattering이 anti-Rayleigh scattering보다 intensity가 크다. 하지만 anti-Rayleigh scattering/Rayleigh scattering의 값은 온도가 높아질수록 커진다. 다르게 말하면 anti-Rayleigh scattering의 값이 커지는 것인데, 이는 온도가 높아짐에 따라 처음부터 입자가 들뜬 상태로 있을 확률이 상대적으로 증가를 하기 때문이다.

ot u



제 3 장 실험장치 및 방법

3.1 실험방법

Gas hydrate의 Lw-H-V 상평형을 측정하기 위해 Fig. 5와 같은 gas hydrate 생성장치를 꾸몄다. 반응기 재질은 SUS 316으로 제작하였다. Gas hydrate가 생성되면서 변화하는 온도와 압력은 실시간으로 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 실험에 사용한 객체가스는 CO₂ 99.5%, R-134a(1,1,1,2tetrafluoroethane, HFC-134a) 99.5%를 사용하였다. 염에 의한 상평형을 측정하기 위해 Coralife Marine salt(Coralife, U.S.A.)을 사용하여 인공해수를 제조하였다. salinity 측정은 Pro30(YSI Environmental, U.S.A.)을 이용하여 측정하였다.

Gas hydrate의 상평형 data를 수집하기 위해 gas hydrate를 먼저 생성해야 한다. 일정시간 마다 온도를 내려주면서 해당 지점에서 평형상태에 도달할 때까지 기다린 다음 다시 온도를 내리면서 측정하는 방식으로 gas hydrate가 생성될 때까지의 온도와 압력자료를 수집하였다. 이 과정에서 magnetic driver를 이용하여 교반(400 rpm)하면서 실험을 진행하였다. Gas hydrate의 생성이 끝나면 다시 온도를 천천히 올려주면서 해리를 시킨다. 이 때에는 0.1 ℃ 간격으로 온도를 올리고 평형상태에서의 압력 값을 측정하였다.



Fig. 5 Schematic diagram of the experimental apparatus

3.2 분석

일반적인 gas hydrate의 냉각-해리곡선은 Fig. 6과 같은 모양을 나타낸다. 여기서 Lw-H-V의 3중점은 냉각곡선과 해리곡선이 만나기 직전인 점 a이다. 이런 과정을 반복하여 증류수와 염의 농도가 1.75%, 3.5%, 5.25%인 인공해수의 Lw-H-V의 평형점을 찾고, 객체가스로는 CO₂와 R-134a 두 가지 경우로 나누어 실험을 진행하였다.

반응기 측면에 부착한 Raman spectroscopy[Dimension-P1 Raman, Lambda Solution, U.S.A.]를 이용하여 gas hydrate를 생성하면서 Raman data를 측정, 수집하였다. 사용한 Raman spectroscopy는 파장이 785 nm인 Na₂SO₄레이저를 사용하였으며 측정에 사용한 출력은 150 mW이다.





Fig. 6 T-P trace for the determination of equilibrium dissociation point in deionized water + CO₂ gas system

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 객체가스에 따른 gas hydrate Lw-H-V의 평형

실험에 사용한 객체가스는 CO₂와 냉매의 한 종류인 R-134a를 사용하였다. 기존에 사용되어오던 냉매는 CI, F, C 만으로 만들어진 CFC refrigerant가 있다. 하지만 이는 오존층을 파괴하는 물질이며(프레온 가스) 지구 온난화를 유발시키는 물질이기도 하다. 그리고 H, CI, F, C 로 이루어진 HCFC refrigerant가 있다. HCFC refrigerant에는 수소가 포함되어 있어 공기 중에 쉽게 분해가 일어나지 않아 오존층에 대한 영향이 적은 것이 특징이다. 하지만 염소가 포함되어 있어 완벽한 대체 냉매라고 보기는 어렵다. 이에 반해 HFC refrigerant는 CI을 포함하고 있지 않아 CFC 대체 냉매로 각광받고 있다.

증류수에서 객체가스를 CO₂로 하여 gas hydrate의 Lw-H-V의 평형data는 Table 4와 같다. 이를 Fig. 7에서 보듯이 선행자료와 본 실험 data를 같이 비교해 보았다. 선행자료를 보면, 실험범위는 서로 다르지만 결과값의 분포 및 경향성이 거의 일치하는 모습을 보였다. 그리고 선행자료와 본 실험 data를 비교해보면, data의 경향성은 거의 일치하는 모습을 보였다. 하지만 동일한 온도에서 gas hydrate의 Lw-H-V의 평형이 선행자료보다 평균 2 bar 정도 낮게 나왔음을 알 수 있다.

R-134a로 CO₂와 같은 방법으로 실험을 진행하였다. 증류수에서 실험한 data 및 선행자료를 Table 5에 나타내었고 이를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 9에서와 보듯이 선행자료의 경향성과 본 실험 data의 경향성이 비슷하게 나온 것을 볼 수 있다.

Deaton and		Vlahakis		Larson and		This work	
Frost(1946)[50]		et al.(19	972)[51]	Sager(1	955)[52]	T IIIS WOFK	
bar	K	bar	K	bar	K	bar	K
32.13	280.9	29.89	280.4	15.1	275.0	24.2	279.25
35.30	281.5	31.34	280.7	16.34	275.7	28.5	280.55
37.09	281.9	33.27	281.2	16.82	276.0	34.8	282.05
41.3	282.6	34.72	281.4	17.17	276.2	38.8	282.70
43.23	282.9	36.26	281.8	18.06	276.5		
		38.33	282.2	18.89	276.9		
		39.47	282.3	19.51	277.2		
	/	40.82	282.6	21.37	277.8	<u>.</u>	
	1	41.62	282.7	21.65	278.0		
	10	43.11	282.9	23.44	278.6	10	
	12	45.08	283.2	24.48	278.8		
	5			25.3	279.1	(n)	
	5			25.44	279.2		
	10			27.3	279.8	-/	
	1	-	_	28.61	280.1	/	
		X	20-	29.23	280.2		
		1	9	30.20	280.5		
				31.58	280.8		
				32.82	281.1		
				34.75	281.5		
				36.34	281.9		
				36.89	282.0		
				38.68	282.3		
				44.68	283.1		
				45.02	283.2		
				1		1	

Table 4. Equilibrium points of Lw-H-V; CO_2 gas hydrate in deionized water



Fig. 7 Equilibrium points of Lw-H-V; CO₂ gas hydrate in deionized water

하지만 이 실험 역시 선행자료의 결과값과 실험 data간의 약간의 차이가 발생하였다. 같은 온도에서 Lw-H-V의 평형이 선행자료에 비해 약 0.8 ~ 1 bar 정도 낮은 압력에서 존재하였다.

증류수에서 냉매를 이용하여 gas hydrate를 만든 선행 연구 자료와 본 실험과 비교를 해보았다. Fig. 9에 나와 있듯이 상온 부근에서 5 bar 이내의 낮은 압력에서 gas hydrate가 평형을 이루는 것을 확인할 수 있었다[53-55]. HCFC-141b가 가장 낮은 압력에서 gas hydrate가 생성되지만 이는 CFC에 비해서는 그 정도가 약하지만 오존층을 파괴를 하기 때문에 의무 감축 대상중의 하나이다. 때문에 사용에 많은 제약이 따를 것으로 예상된다.

따라서 이를 제외한 나머지 물질을 비교를 해보았을 때, gas hydrate 생성기술을 이용하여 해수담수화용 객체가스는 HFC-134a, HFC-152a가 적당하다고 판단이 된다. 본 논문에서 사용한 R-134a(HFC-134a)와 선행연구에서 실험한 R-152a(HFC-152a)를 비교 해 보았을 때, 동일한 압력조건에서 R-152a의 Lw-H-V의 평형이 R-134a의 평형보다 동일한 압력에서 약 5 ℃이상 높은 것을 확인 할 수 있다. 그리고 Fig. 9에 나와있는 모든 자료는 증류수에서 실험한 결과값들이다. 해수에서의 Lw-H-V의 평형 data는 몇몇 자료를 제외한 거의 찾을 수가 없었다. 특히 Fig. 9에서 나온 HFC-152a의 해수에서의 Lw-H-V의 평형자료는 찾을 수가 없었다.



Table 5. Equilibrium points of Lw-H-V; R-134a gas hydrate in deionized water



Fig. 8 Equilibrium points of Lw-H-V; R-134a gas hydrate in deionized water



Fig. 9 Equilibrium point of Lw-H-V; refrigerant gas in deionized water

따라서 이러한 부분에서는 추가적인 실험이 필요한 것으로 판단이 된다. 또한 R-152a는 R-134a에 비해 용해도가 높아서 해수담수화 공정 후단에 설치할 RO장치에 어떠한 영향을 미칠지는 미지수이다. 이 역시 추가적인 관련 실험이 필요할 것으로 사료된다.



4.2 염의 농도에 따른 gas hydrate Lw-H-V의 평형

객체가스를 CO₂로 한 gas hydrate의 염의 농도에 의한 평형이동의 경우는 먼저 1.75%의 인공해수를 이용하여 증류수에서와 같은 방법으로 실험을 진행하였다. 그리고 일반적인 해수에 해당하는 3.5%, 그리고 5.25% 역시 같은 방법으로 실험을 진행하였다. 실험 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 보듯이 염의 농도가 높아질수록 Lw-H-V의 평형이 그래프의 왼쪽 위로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 염의 농도가 높아질수록 gas hydrate의 생성을 억제하는 저해제로 작용하는 것을 다시 한번 확인 할 수 있었다. Lw-H-V의 평형점은 염의 농도가 증류수 기준으로 1.75% 증가 할 때 마다 온도는 약 2 ℃ 내려가고 압력은 약 1 bar 상승하였다.

또한 Fig. 11와 같이 시간에 따른 Raman intensity의 변화를 나타내었다. 액체 CO₂의 경우는 wavenumbers가 각각 1280 cm⁻¹, 1386 cm⁻¹에서 peak가 존재한다[56]. 1280 cm⁻¹ peak는 CO₂와 H₂O의 bending 진동운동을 나타내며, 1386 cm⁻¹은 CO₂와 H₂O간의 stretching 진동운동을 나타낸다.

그리고 본 실험에서는 1276.5 cm⁻¹, 1381.1 cm⁻¹에서 각각 측정되었다. 이는 각각 액체상태의 CO₂의 peak인 1280 cm⁻¹, 1386 cm⁻¹과 비슷하다. 이는 gas hydrate의 동공에 객체가스인 CO₂가 포집 되어 나타나는 것으로 설명할 수 있다. 그리고 액체 CO₂와 약간의 Raman peak 값의 변화는 gas hydrate의 생성으로 인한 것으로 설명 할 수 있다. Gas hydrate의 생성이 진행될수록 1276.5 cm⁻¹과 1381.1 cm⁻¹의 peak들이 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 gas hydrate로 성장을 하면서 각각의 stretching와 bending 진동운동이 강하게 나타나는 것을 의미한다.





Fig. 11 Time-resolved Raman spectrum; CO2 gas hydrate in 3.5% salinity seawater

객체가스를 R-134a염의 농도에 의한 R-134a의 Lw-H-V의 평형에 관한 선행 연구 data는 찾을 수 없었다. 그리고 염에 의한 변화를 보기 위해, 1.75%, 3.5%, 5.25%로 농도를 변화시키면서 실험을 진행하였다. Fig. 12 보듯이 염의 농도가 증가함에 따라 Lw-H-V의 평형이 그래프의 왼쪽 위로 이동함을 알 수 있었다. R-134a 역시 염의 농도가 높아지면 gas hydrate의 생성이 어려워 짐을 알 수 있다. R-134a의 경우, Lw-H-V의 평형점은 증류수를 기준으로 염의 농도가 1.75% 증가 할 때마다 온도는 약 0.38 ℃ 내려가고, 압력은 약 0.25 bar 상승하는 것을 알 수 있었다.





Fig. 12 R-134a gas hydrate equilibrium shifts by the concentration of salinity

4.3 Gas hydrate 생성 속도

염의 농도와 객체가스에 따른 gas hydrate 생성 속도를 box plot을 이용하여 비교 해보았다. Box plot이란 자료들의 중심의 위치와 산포를 요약한 그림으로서, 제 1 사분위수, 중앙값, 제 3 사분위수로 상자를 그리고 상자로부터 위, 아래쪽 인접값까지 수염을 그리는 것을 말한다[57].

결과값은 Fig. 13 같은 경향을 나타내었다. 먼저 R-134a의 경우는 염의 농도가 높아질수록 gas hydrate가 늦게 생성되는 것을 알 수 있다. 하지만 CO₂의 경우는 특별한 경향성이 나타나지 않았다. 일반적으로 첨가제에 의한 선행연구는 있지만 염의 농도에 따른 선행연구는 많이 진행되지 않고 있다[58]. 그리고 gas hydrate 생성실험을 진행하면서 평균에서 많이 벗어나는 특이값이 발생하는 경우가 많다. 이러한 원인을 분석하기 위해서는 후속연구가 필요할 것으로 사료된다.

ot u



제 5 장 결론

본 연구에서는 객체가스로 CO₂, R-134a를 이용하여 gas hydrate를 만들었다. 그리고 각각의 객체가스와 염분의 변화에 의한 Lw-H-V의 평형이동을 측정하였다. 또한, Raman spectroscopy를 이용하여 각각의 조건에 해당하는 Raman data를 실시간으로 수집하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 객체가스로 CO2를 사용하여 gas hydrate를 생성 했을 경우, 염의 농도가 1.75% 증가할 때 마다 Lw-H-V 평형에서의 온도는 약 2 ℃ 내려가고 압력은 약 1 bar 정도 상승하였다.
- 객체가스로 R-134a를 사용하여 gas hydrate를 생성 했을 경우, 염의 농도가 1.75% 증가할 때 마다 Lw-H-V 평형에서의 온도는 약 0.38 ℃ 내려가고, 압력은 약 0.25 bar 상승하는 것을 확인 할 수 있었다.
- 3. Gas hydrate의 생성속도는 R-134a의 경우는 염의 농도가 증가할수록 gas hydrate의 생성이 지연되었다. 하지만 CO₂를 이용하여 gas hydrate를 생성하는 경우에는 염의 농도에 따른 gas hydrate의 생성속도와의 연관성은 발견되지 않았다.

참고문헌

- 1. Fingar, C. T., Global trends 2025: A transformed world, DIANE Publishing (2009).
- 2. Escobar, I. C. and Schäfer, A. I., *Sustainable water for the future: Water recycling versus desalination*, Access Online via Elsevier (2009).
- 3. Fiorenza, G., Sharma, V. and Braccio, G., "Techno-economic evaluation of a solar powered water desalination plant", *Energy conversion and management* **44**, 2217 (2003).
- 4. IDA and GWI., *Ida world-wide desalting plants inventory report no. 20 in in ms excel format*, Media Analytics Ltd. (2008).
- 5. Karagiannis, I. C. and Soldatos, P. G., "Water desalination cost literature: Review and assessment", *Desalination* **223**, 448 (2008).
- GWI., Desalination markets 2007. A global industry forecast (cd rom), Media Analytics Ltd. (2008).
- 7. Sloan Jr, E. D. and Koh, C., Clathrate hydrates of natural gases, CRC press (2007).
- 8. Deaton, W. and Frost Jr, E., "Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines", Bureau of Mines, Amarillo, TX (USA). Helium Research Center (1946).
- 9. Vlahakis, J., Chen, H., Suwandi, M. and Barduhn, A., "The growth rate of ice crystals: Properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates, syracuse u", *Research and Development Report* **830** (1972).
- Larson, S. D., "Phase studies of the two component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate", University of Illinois, Urbana (1955).
- 11. Liang, D., Guo, K., Wang, R. and Fan, S., "Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2tetrafluoroethane (hfc-134a), 1, 1-dichloro-1-fluoroethane (hcfc-141b) and 1, 1-

difluoroethane (hfc-152a)", Fluid phase equilibria 187, 61 (2001).

- 11mai, S., Okutani, K., Ohmura, R. and Mori, Y. H., "Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with difluoromethane+ either cyclopentane or tetran-butylammonium bromide", *Journal of Chemical & Engineering Data* 50, 1783 (2005).
- 13. 1Hashimoto, S., Makino, T., Inoue, Y. and Ohgaki, K., "Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: Hfc-134a,-125, and-143a hydrates", ibid. **55**, 4951 (2010).
- 14. Tajima, H., Nagata, T., Abe, Y., Yamasaki, A., Kiyono, F. and Yamagiwa, K., "Hfc-134a hydrate formation kinetics during continuous gas hydrate formation with a kenics static mixer for gas separation", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 2525 (2010).
- Tajima, H., Nagata, T., Yamasaki, A., Kiyono, F. and Masuyama, T., "Formation of hfc-134a hydrate by static mixing", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 56, 75 (2007).
- 16. Faraday, M., "On hydrate of chlorine", Quart.J.Sci.Lit.Arts 15 (1823).
- Hammerschmidt, E., "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", *Industrial & Engineering Chemistry* 26, 851 (1934).
- Makogon, Y. F., Tsarev, V. and Cherskiy, N., "Formation of large natural gas fields in zones of permanently low temperatures", *Doklady Akademii Nauk SSSR* 205, 700 (1972).
- 19. Makogon, I. U. F., Hydrates of hydrocarbons, Pennwell Books (1997).
- 20. Shipley, T. and Didyk, B., "Occurrence of methane hydrates offshore southern mexico", *Initial reports of the deep sea drilling project* **66**, 547 (1982).
- 21. 허대기, "해설: 가스하이드레이트 기술개발 현황", 한국지구시스템공학회지 (구

한국자원공학회지) **42**, 206 (2005).

- 22. Sloan Jr, E. D. and Koh, C., Clathrate hydrates of natural gases, CRC press (2007).
- 23. Jeffrey, G. and McMullan, R., "The clathrate hydrates", *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 8*, 43 (1967).
- 24. McMullan, R. K. and Jeffrey, G., "Polyhedral clathrate hydrates. Ix. Structure of ethylene oxide hydrate", *The Journal of Chemical Physics* **42**, 2725 (1965).
- 25. Mak, T. C. and McMullan, R. K., "Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide", ibid., 2732.
- 26. Ripmeester, J. A., John, S. T., Ratcliffe, C. I. and Powell, B. M., "A new clathrate hydrate structure", *Nature* **325**, 135 (1987).
- 27. Sloan, E. D., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", ibid. **426**, 353 (2003).
- 28. 서유택, 강성필, 이재구 and 이흔, "특별기고: 가스 하이드레이트: 차세대 에너지 자원으로의 가치, 현황, 그리고 전망", NICE (News & Information for Chemical Engineers) 26, 324 (2008).
- 29. Huron, M.-J. and Vidal, J., "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures", *Fluid Phase Equilibria* **3**, 255 (1979).
- Soave, G., "Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state", *Chemical Engineering Science* 27, 1197 (1972).
- 31. Van der Waals, J. and Platteeuw, J., "Clathrate solutions", *Adv. Chem. Phys* **2**, 1 (1959).
- 32. 천원기, "보조가스가 첨가된 메탄 하이드레이트 상평형 조건에 대한 연구", 한 국태양에너지학회 논문집 27, 51 (2007).

- 33. Holder, G., Corbin, G. and Papadopoulos, K., "Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **19**, 282 (1980).
- Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design* and Development **11**, 26 (1972).
- 35. Soave, G., "Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state", *Chemical Engineering Science* **27**, 1197 (1972).
- Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29, 2284 (1990).
- Wertheim, M., "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics", *Journal of Statistical Physics* 35, 19 (1984).
- Wertheim, M., "Fluids with highly directional attractive forces. Ii. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics* 35, 35 (1984).
- 39. Wertheim, M., "Fluids with highly directional attractive forces. Iii. Multiple attraction sites", *Journal of Statistical Physics* **42**, 459 (1986).
- 40. Wertheim, M., "Fluids with highly directional attractive forces. Iv. Equilibrium polymerization", *Journal of Statistical Physics* **42**, 477 (1986).
- Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., Folas, G. K., Derawi, S., von Solms, N. and Stenby, E. H., "Ten years with the cpa (cubic-plus-association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems", *Industrial & engineering chemistry research* 45, 4855 (2006).
- 42. Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L., Folas, G. K., Derawi, S., von Solms, N. and Stenby, E. H., "Ten years with the cpa (cubic-plus-association) equation of state.

Part 2. Cross-associating and multicomponent systems", *Industrial & engineering chemistry research* **45**, 4869 (2006).

- 43. Haghighi, H., Chapoy, A., Burgess, R., Mazloum, S. and Tohidi, B., "Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: Experimental measurements and modelling using the cpa equation of state", *Fluid Phase Equilibria* **278**, 109 (2009).
- Haghighi, H., Chapoy, A., Burgess, R. and Tohidi, B., "Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing", ibid. 276, 24.
- 45. Youssef, Z., Barreau, A., Mougin, P., Jose, J. and Mokbel, I., "Measurements of hydrate dissociation temperature of methane, ethane, and co2 in the absence of any aqueous phase and prediction with the cubic plus association equation of state", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**, 4045 (2009).
- 46. Youssef, Z., Barreau, A., Mougin, P., Jose, J. and Mokbel, I., "Measurements of hydrate dissociation temperature of gas mixtures in the absence of any aqueous phase and prediction with the cubic-plus-association equation of state", *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 2809 (2010).
- Kontogeorgis, G. M., V Yakoumis, I., Meijer, H., Hendriks, E. and Moorwood, T., "Multicomponent phase equilibrium calculations for water–methanol–alkane mixtures", *Fluid phase equilibria* **158**, 201 (1999).
- 48. Raman, C. and Krishnan, K., "A new type of secondary radiation", *Nature* **121**, 501 (1928).
- 49. Smith, E. and Dent, G., *Modern raman spectroscopy: A practical approach*, Wiley. com (2005).
- 50. Deaton, W. and Frost Jr, E., "Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines", Bureau of Mines, Amarillo, TX (USA). Helium Research

Center (1946).

- 51. Vlahakis, J., Chen, H., Suwandi, M. and Barduhn, A., "The growth rate of ice crystals: Properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates, syracuse u", *Research and Development Report* **830** (1972).
- Larson, S. D., "Phase studies of the two component carbon dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate", University of Illinois, Urbana (1955).
- Imai, S., Okutani, K., Ohmura, R. and Mori, Y. H., "Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with difluoromethane+ either cyclopentane or tetra-nbutylammonium bromide", *Journal of Chemical & Engineering Data* 50, 1783 (2005).
- 54. Hashimoto, S., Makino, T., Inoue, Y. and Ohgaki, K., "Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: Hfc-134a,-125, and-143a hydrates", ibid. **55**, 4951 (2010).
- Liang, D., Guo, K., Wang, R. and Fan, S., "Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2tetrafluoroethane (hfc-134a), 1, 1-dichloro-1-fluoroethane (hcfc-141b) and 1, 1difluoroethane (hfc-152a)", *Fluid phase equilibria* 187, 61 (2001).
- 56. Nakano, S., Moritoki, M. and Ohgaki, K., "High-pressure phase equilibrium and raman microprobe spectroscopic studies on the co2 hydrate system", *Journal of Chemical & Engineering Data* **43**, 807 (1998).
- 57. 노맹석, 박동준, 박용범, 윤민, 이성백 and 장대흥, "기초통계학 r을 이용한 통계 분석", (2011).
- 58. 이정환, "가스하이드레이트 제조성능 향상을 위한 영향인자 검토 연구", 대한기 계학회 2007 도 춘계학술대회 강연 및 논문 초록집, 2528~ 2533 쪽 (총 6 쪽) (2007).

감사의 글

이번 석사학위를 받는데 많은 도움을 준 임준혁 교수님께 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 그리고 주심이신 김용하 교수님과 원용선 교수님께 다시 한번 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다.

석사학위를 받기까지 많은 응원을 해주신 아버지, 어머니 그리고 누나에게도 고맙다는 말을 전합니다.

실험실을 학부생부터 지내면서 많은 도움을 준 선배님들 감사합니다. 이성우박사님, 기문선배, 경학선배, 현정선배, 정국선배, 민규선배 정말 감사합니다. 그리고 같이 공부하면서 많은 도움을 준 동기생들, 기웅이, 특히 같이 석사생활 하면서 힘이 되어준 재훈이 정말 고맙다. 학부생때 실험 같이한 봉조, 달띵이 다들 취업하고 잘지내는지 모르겠다. 실험실 동생들, 지현, 성희, 가영이, 민지, 영훈, 아람, 은정, 지혜, 재홍, 진석, 지은이, 엄기, 미니, 성원, 회철, 소라, 다혜 못난 선배 만나서 고생 많이 했다.

그리고 중학교 family인 영진이, 주형이, 재윤이 정말 고맙고, 고등학교 노래방 family 찬현이, 형준이 정말 고맙다.

그리고 실험 외적으로 많은 사회생활 이야기도 해주시고 인턴생활 하면서 회사생활에 관해서 잘 말해주신 정헌석 선배님, 하식선배, 병기선배 다시 한번 감사드립니다.

끝으로 대학교 및 대학원 생활을 할 수 있게 도와주신 임준혁 교수님께 다시 한번 감사하다는 말씀을 드리고, 우리 부모님께도 감사하다는 말씀을 드립니다.