



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

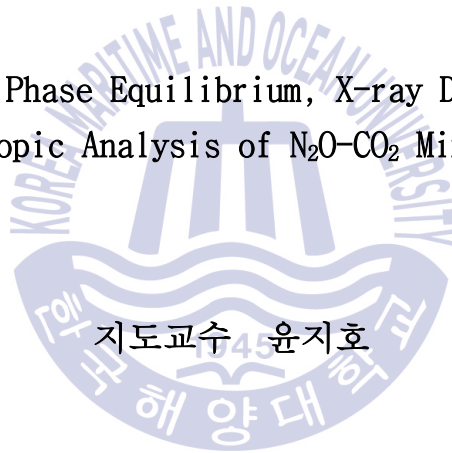
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

아산화질소-이산화탄소 혼합가스  
하이드레이트의 상평형, X-선 회절 및  
라만 분광학적 분석에 관한 연구

A Study on the Phase Equilibrium, X-ray Diffraction, and  
Raman Spectroscopic Analysis of  $N_2O$ - $CO_2$  Mixed Gas Hydrates



지도교수 윤지호

2017년 2월

한국해양대학교 대학원

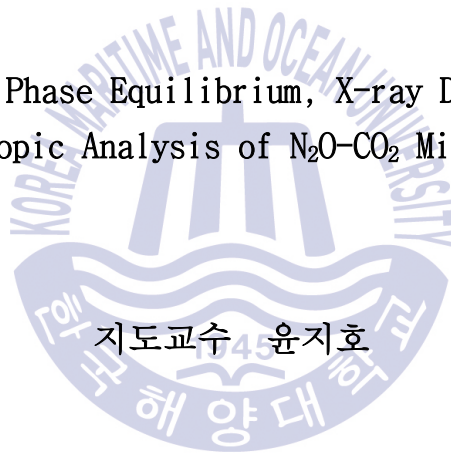
해양에너지자원공학과

최승현

공학석사 학위논문

아산화질소-이산화탄소 혼합가스  
하이드레이트의 상평형, X-선 회절 및  
라만 분광학적 분석에 관한 연구

A Study on the Phase Equilibrium, X-ray Diffraction, and  
Raman Spectroscopic Analysis of  $N_2O$ - $CO_2$  Mixed Gas Hydrates



지도교수 윤지호

2017년 2월

한국해양대학교 대학원

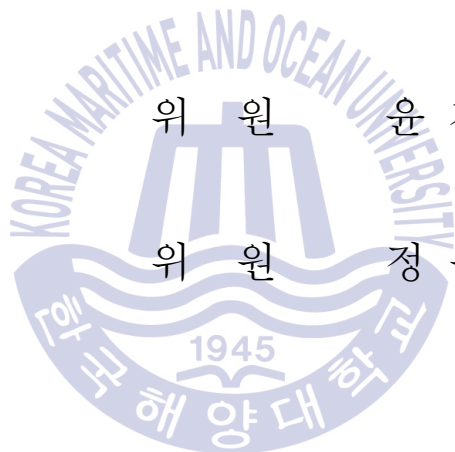
해양에너지자원공학과  
최승현

본 논문을 최승현의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 유 경 근 (인)

위 원 윤 지 호 (인)

위 원 정 우 근 (인)



2017년 2월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
Abstract .....	v

## 1. 서 론

1.1 가스 하이드레이트 .....	1
1.2 연구목적 .....	11

## 2. 실험장비 및 방법

2.1 Hydrate-Liquid water-Vapor (H-L <sub>w</sub> -V) 상평형 측정 .....	12
2.1.1 실험이론 .....	12
2.1.2 실험장비 .....	14
2.1.3 실험방법 .....	16
2.2 Gas Chromatography .....	19
2.2.1 실험이론 .....	19
2.2.2 실험장비 .....	19
2.2.3 실험방법 .....	20
2.3 X-ray Diffraction .....	22
2.3.1 실험이론 .....	22
2.3.2 실험장비 .....	24
2.4 Raman Spectroscopy .....	25
2.4.1 실험이론 .....	25

2.4.2 실험장비 .....	27
<b>3. 실험결과 및 토의</b>	
3.1 Hydrate-Liquid water-Vapor (H-L <sub>w</sub> -V) 상평형 결과 .....	30
3.2 Gas Chromatography 결과 .....	33
3.3 X-ray Diffraction 결과 .....	34
3.4 Raman Spectroscopy 분석 .....	36
<b>4. 결론</b> .....	43
<b>참고문헌</b> .....	45



## List of Tables

<b>Table 1</b> Structural Characteristics of Gas Hydrate .....	2
<b>Table 2</b> Experimental Condition of Raman spectroscopy .....	27
<b>Table 3</b> CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O H-L <sub>w</sub> -V equilibrium point .....	30
<b>Table 4</b> Mole fraction of N <sub>2</sub> O in Vapor & Hydrate phase .....	33
<b>Table 5</b> Wavenumber(cm <sup>-1</sup> ) of gas phase, liquid phase, solid phase and hydrate phase of N <sub>2</sub> O .....	37



## List of Figures

Fig. 1.1 Gas Hydrate cavities .....	6
Fig. 1.2 Gas Hydrate structures I .....	7
Fig. 1.3 Gas Hydrate structures II .....	7
Fig. 1.4 Gas Hydrate structures H .....	8
Fig. 1.5 메탄 하이드레이트의 가스 저장 성능 .....	10
Fig. 2.1 고압 하이드레이트 반응 장치 모식도 .....	13
Fig. 2.2 Hydrate cluster growth mechanism .....	18
Fig. 2.3 Gas Chromatography 장치 모식도 .....	21
Fig. 2.4 Principle of X-ray diffraction .....	23
Fig. 2.5 Photograph of XRD (RIGAKU D/MAX—2500) .....	23
Fig. 2.6 Species of Raman Scattering .....	26
Fig. 2.7 Schematic diagram of Raman Scattering .....	26
Fig. 2.8 Photograph of Raman spectroscopy .....	29
Fig. 3.1 Equilibrium point of CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O mixed Gas Hydrate .....	31
Fig. 3.2 X-Ray Diffraction patterns of CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub> O mixed gas hydrate, CMPR s I position .....	35
Fig. 3.3 Raman Spectra of CO <sub>2</sub> solid, liquid, gas .....	38
Fig. 3.4 CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O 혼합 가스 하이드레이트 라만 스펙트라 중 CO <sub>2</sub> 의 $\nu_1$ , $2\nu_2$ 에 의해 발생한 피크와 N <sub>2</sub> O 피크 .....	39
Fig. 3.5 CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O 혼합 가스 하이드레이트 라만 스펙트라 중 N <sub>2</sub> O의 Fermi effect에 의해 발생한 피크 .....	40



# A Study on the Phase Equilibrium, X-ray Diffraction, and Raman Spectroscopic Analysis of N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Mixed Gas Hydrates

Seunghyun Choi

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

## Abstract

A gas hydrate is an inclusion compound formed by the interactions between water and relatively low molecular weight gases under appropriate conditions, i.e., low temperatures and high pressures. On the basis of differences in the sizes and shapes of the cavities of gas hydrates, they have been classified into three common families: structures I, II, and H. Each structure gives rise to different lattice dimensions for optimal guest occupancy. On the basis of the size ratio of the guest relative to the cavity, occupancy of the hydrate cage by guest molecules may be selective. In this study, the selective enclathration and occupancy of gas hydrates were evaluated from the mixed CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O gas used. The hydrate-liquid water-vapor (H-L<sub>w</sub>-V) equilibrium line of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were determined using a high-pressure equilibrium cell equipped with a magnetic driver and stirrer. Furthermore, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were analyzed using Raman spectroscopic respectively. By using Raman spectroscopic, X-Ray Diffraction and Gas Chromatography, we reveal the

mixed CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O gas hydrate formed a structure I clathrate hydrate. And we define the selective enclathration and occupancy of mixed CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O gas hydrates. This research is expected to provide basic knowledge pertaining to gas composition in the hydrate phase under different conditions.

**KEY WORDS:** Gas hydrate 가스 하이드레이트; Raman spectroscopy 라만 분광법; X-ray diffraction X-선 회절분석; Host; Guest



# 제 1 장 서 론

## 1.1. 가스 하이드레이트(Gas hydrate)

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 메탄과 에탄, 이산화탄소와 같은 상대적 저분자 가스(guest)와 저온, 고압의 조건에서 수소결합을 이루는 물 분자(host)가 물리적 결합에 의해 형성된 포접 화합물이다(Seo, 2015). 파이프를 통한 천연가스의 수송 도중 물과 가스 분자들에 의한 가스 하이드레이트의 형성으로 수송 파이프가 막히는 것을 발견한 이후 지난 60년간 천연가스 하이드레이트에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다(Berez et al., 1983; Sloan, 1998). 이후 영구 동토 지역 및 해저 퇴적층에 다량의  $\text{CH}_4$ 가 가스 하이드레이트 상태로 부존되어 있는 것이 발견되어 이에 대한 관심 및 연구가 더욱 증가하였다(Kvenvolden, 1999).

가스 하이드레이트의 결정 동공은 Jeffrey(1984)가 제안한 명명법에 의해  $n^m$ 와 같이 표기되며 동공의 유형으로는  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^8$ ,  $4^35^66^3$ 이 있으며, 예를 들어  $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 이루어진 14면체의 공동을 의미한다(Jeffrey, 1984). 현재까지 알려진 공동의 유형은 Fig. 1.1과 같다. 가스 하이드레이트를 만드는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 McMullan and Jeffrey(1965)가 발견한 structure I (s I), Mak and McMullan(1965)가 발견한 structure II (s II), 그리고 Ripmeester(1987) 등의 연구진에 의해서 밝혀진 structure H (s H)와 같이 크게 3가지로 구분되며, 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 Table 1에 나타내었다.

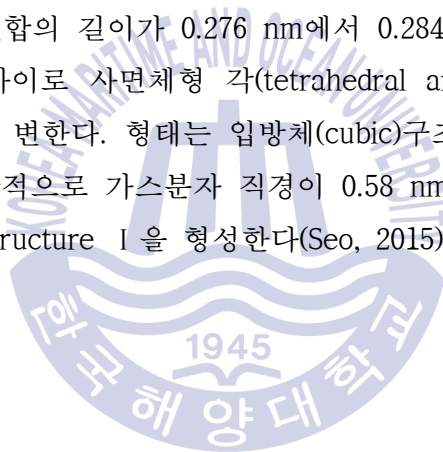
**Table 1** Structural characteristics of gas hydrate (Sloan, 1998)

Hydrate crystal structure	Structure I		Structure II		Structure H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters(nm)	a=1.293		a=1.731		a=1.226, c=1.017		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Cavity Type	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	4 <sup>35</sup> 6 <sup>63</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
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 <sup>a</sup>	20	24	20	28	20	20	36
Number of Water Molecules in the Unit Cell	46		136		34		
Ideal Gas Composition <sup>b</sup>	6X · 2Y · 46H <sub>2</sub> O		8X · 16Y · 136H <sub>2</sub> O		1X · 3Y · 2Z · 34H <sub>2</sub> O		

a. Number of Oxygen at the periphery of each cavity

b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively; Z indicates 4<sup>35</sup>6<sup>63</sup> the cavity.

하이드레이트 structure I 은 McMullan and Jeffrey(1965)에 의해 에틸렌 옥사이드의 X-ray diffraction 분석 결과 밝혀졌다(McMullan & Jeffrey, 1965). 하이드레이트 structure I의 기본 구조는 Fig. 1.2와 같이 1,203nm의 차원을 가지며, Pentagonal Dodecahedron 구조의  $5^{12}$ 동공 2개, Tetrakaidecahedron 구조의  $5^{12}6^2$  동공 6개로 구성되어 있다. 작은 동공인 12면체는 대표적인 하이드레이트의 구조인 structure I, structure II, structure H에 공통적으로 포함되어 있는 유클리드 식에 의해 증명되는 가장 큰 오각다면체이며 각각 O-O-O 결합각( $109.5^\circ$ )을 가지고 있다. 큰 동공인 14면체는 하나의 육각형 면에 각각의 오각형 면이 붙어있는 두 개의 컵으로 형성되어 있으며 structure I, structure II를 이루는 동공 중에 가장 비구면의 형태를 지니고 있다. 이러한 동공으로 이루어진 structure I 은 수소 결합의 길이가 0.276 nm에서 0.284 nm에 달하며, 결합각은  $105.5^\circ$  에서  $124.3^\circ$  사이로 사면체형 각(tetrahedral angle,  $109.5^\circ$ )에서 평균  $3.7^\circ$ 의 편차를 가지고 변한다. 형태는 입방체(cubic)구조이며, 단위격자의 크기는 1.293 nm이다. 일반적으로 가스분자 직경이 0.58 nm 미만인 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 structure I 을 형성한다(Seo, 2015).



Mak and McMullan(1965)에 의해 테트라하이드로퓨란(THF)과 황화수소를 X-ray diffraction 분석한 결과 밝혀진 하이드레이트 structure II의 기본 구조는 Fig. 1.3과 같이 다이아몬드 형태의 격자를 갖는 1.731nm의 차원을 가지며, Pentagonal Dodecahedron 구조의  $5^{12}$ 동공 16개, Hexakaidecahedron 구조의  $5^{12}6^4$  동공 8개로 구성되어 있다(Mak & McMullan, 1965). Structure II에서의 작은 동공인 12면체의 경우 structure I에서의 작은 동공과 같은 형태이지만 Table 1에서 확인할 수 있듯이 structure II를 구성하면서 동공의 반경이나 물 분자와의 Variation Radius가 structure I에서의 12면체와 차이가 있는 것을 알 수 있다. 이는 structure II의 작은 동공인 12면체가 structure II의 큰 동공과 결합하며 뒤틀림이 생기기 때문이다. Structure II에서의 큰 동공인 16면체는 각각의 육각형의 면이 오각형의 면으로 싸여있는 모양으로 대표적인 하이드레이트를 이루는 다섯 가지의 동공 중에서 가장 구형을 띠고 있다. 이러한 동공들로 이루어진 structure II는 수소결합의 길이가 0.2767 nm에서 0.812 nm까지 변하며, 결합각은  $105.73^\circ$  에서  $109.87^\circ$  사이로 사면체형 각에서 평균  $3.0^\circ$ 의 편차를 가지고 변한다. Structure II 또한 structure I과 마찬가지로 입방체 구조이며, 단위격자의 크기는 1.731 nm이다. 가스분자의 직경이 0.59 ~ 0.69 nm인 프로판과 이소부탄(iso-butane), 옥탄 등이 structure II를 이루는 가스에 속한다.

일반적으로 노말 부탄(n-butane)보다 분자 직경이 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 형성시키지 못한다고 알려져 왔으나 Ripmeester(1987) 등의 연구진이 메틸시클로hex산과 네오hex산 등을 핵자기 공명 분광법과 X-ray Diffraction 분석 결과 structure *H*를 이루는 것으로 밝혀졌다(Ripmeester et al., 1987). Structure *H*는 Fig. 1.4와 같이 Pentagonal Dodecahedron 구조의  $5^{12}$ 동공 3개, Icosahedron 구조의  $4^35^66^3$  2개 및 Irregular Dodecahedron 구조의  $5^{12}6^8$  1개인 동공의 결합으로 구성되어 있다. Structure *H*는 structure I, structure II와는 다르게 작은 동공과 큰 동공 이외에도 중간 동공을 가지고 있어 세 개의 동공으로 이루어진 육방정계 구조를 이루며, 구조가 안정적이기 위해서는 2종류 이상의 가스분자(guest)가 존재하여야 한다. Structure *H*의 작은 동공은 structure II와는 달리 structure I에서의 작은 동공과 같은 반경을 가지는 것으로 알려져 있으며 structure *H*만 가지고 있는 중간 동공인 12면체( $4^35^66^3$ )는 Ripmeester 등에 의해 제논을 통한 핵자기 공명 분광 분석을 통하여 동공의 크기가 확인되었다(Ripmeester et al., 1987). 하이드레이트를 구성하는 다섯 가지 동공 중 가장 큰 동공인 20면체는 다른 동공들 보다 반경이 0.1 nm 이상 크며, 물의 van der Waals 지름으로 추정된 결과 반경이 0.571 nm인 것으로 알려져 있다. Structure *H*를 형성하는 물질로는 메틸시클로hex산, 메틸시클로펜탄, 네오hex산 등이 있다.

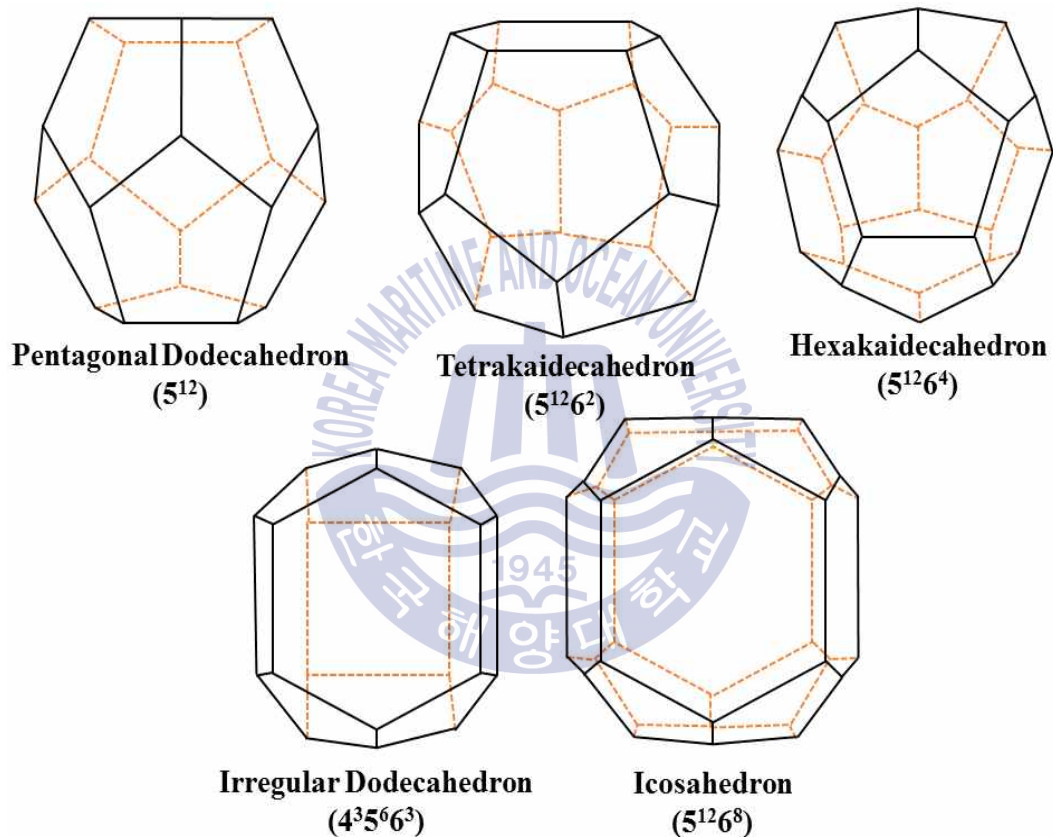


Fig. 1.1 Gas Hydrate cavities



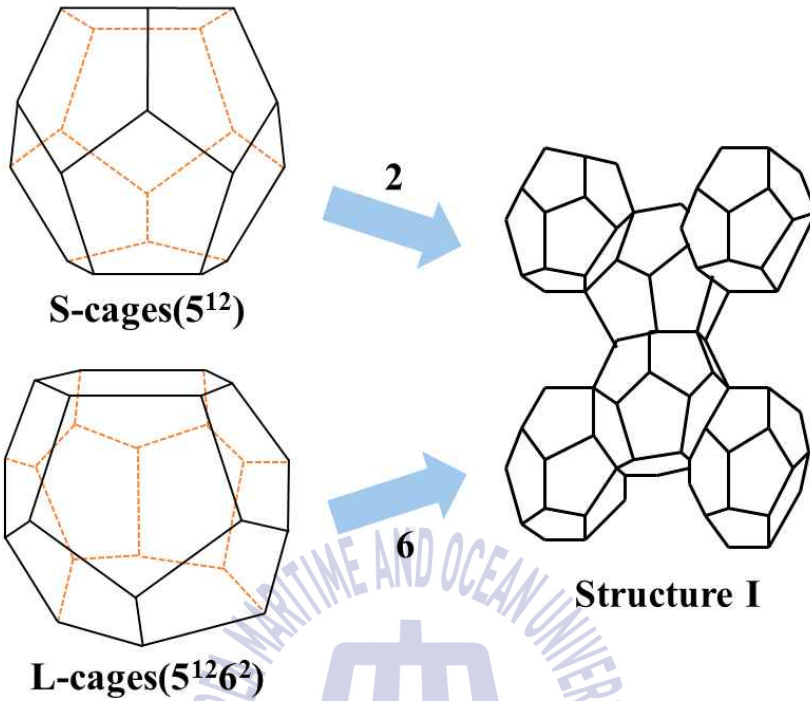


Fig. 1.2 Gas Hydrate structure I

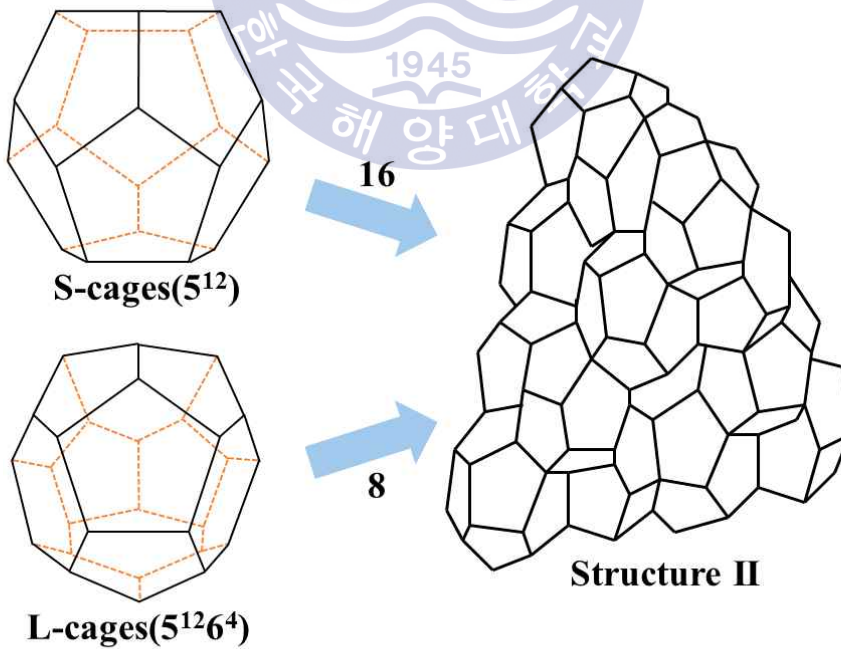


Fig. 1.3 Gas Hydrate structure II

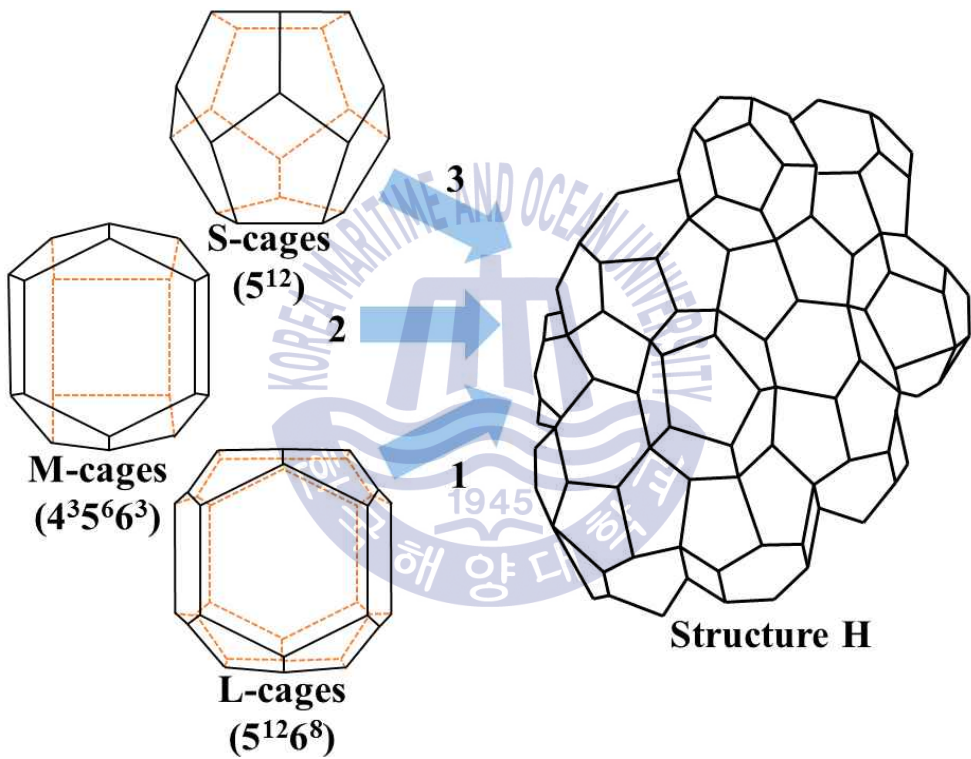
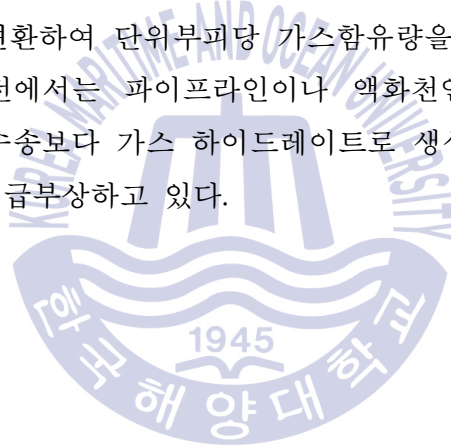


Fig. 1.4 Gas Hydrate structure H

가스 하이드레이트는 많은 부피의 가스를 함유할 수 있다. 이론적으로 Fig. 1.3과 같이 1cm<sup>3</sup>의 메탄 가스 하이드레이트가 해리되면 상온·상압의 조건에서 170cm<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8cm<sup>3</sup>의 물로 나뉘게 된다. 또한 가스 하이드레이트는 물리적 결합에 의해 이루어져 있으므로 온도·압력 조건 중 하나만 파괴되어도 물과 가스로 쉽게 분리가 되는 특징이 있다.

최근에는 이러한 가스 하이드레이트의 특성을 활용하여 다양한 측면에서 가스 하이드레이트의 형성 원리를 이용한 응용기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다(Kang & Lee, 2000; Yamamoto et al., 2003; Seo et al., 2001; Englezos & Lee, 2005; Happel et al., 1994). 그 중 가장 먼저 연구된 분야는 가스 고체화 기술(Gas To Solid)로 가스 고체화 기술이란 에너지가스를 포함하고 있는 객체 가스를 고상으로 변환하여 단위부피당 가스함유량을 극대화 시키는 기술이며, 중소규모의 가스전에서는 파이프라인이나 액화천연가스(Liquified Natural Gas; LNG)를 이용한 수송보다 가스 하이드레이트로 생성시켜 천연가스를 저장 및 수송하는 기술로서 급부상하고 있다.



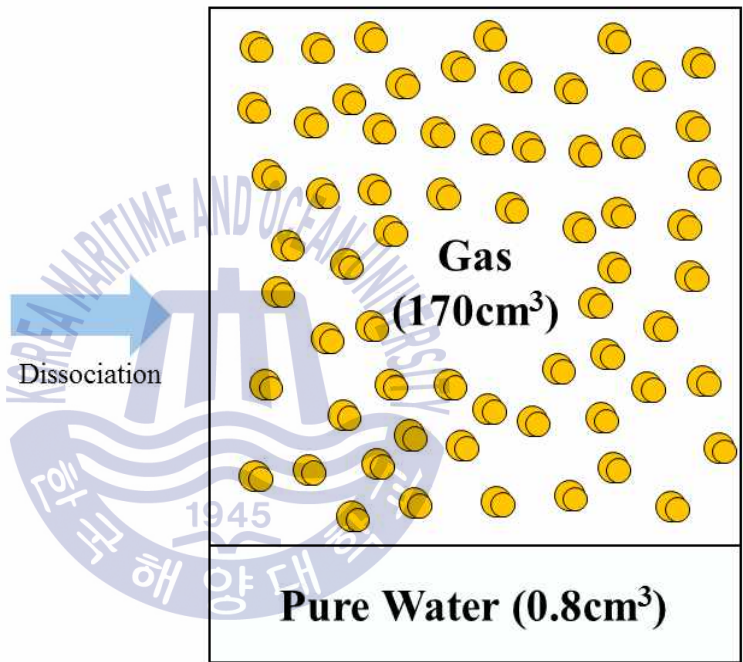
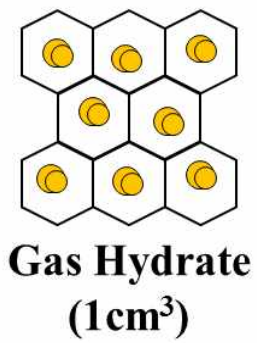


Fig. 1.5 메탄 하이드레이트의 가스 저장 성능

## 1.2 연구목적

본 연구에서는 온실가스의 주범으로 지목되는 이산화탄소와 아산화질소를 이용해 실험하고자 한다. 이산화탄소 하이드레이트를 이용한 실험에서 이산화탄소의 페르미 공명에 의한 중첩 때문에 동공 점유율과 같은 데이터들을 식별하기 어렵다. 따라서 분자량이 비슷하고, 물리화학적 유사성을 보이며 페르미 공명의 영향이 이산화탄소에 비해 상대적으로 적은 아산화질소 하이드레이트를 통해 유추할 수 있는  $N_2O$  analogy 특성을 활용하고자 하였다.

이산화탄소와 비슷한 분자량을 띠고, 물리화학적 유사성을 가지는 아산화질소와 이산화탄소 간의 하이드레이트적 특성 분석을 제시하고자, 가스 하이드레이트 동공에 대한 객체 분자들의 친화도가 다른 점을 이용하여 실험을 진행하고, 혼합 가스의 조성비를 달리하여 그에 따른 결과를 알아보하고자 한다. 순수한 이산화탄소와 아산화질소 가스 하이드레이트의 상평형 및 X-선 회절, 라만 분광법을 통해 확인하여, 두 가스를 혼합하였을 때 혼합 가스가 갖는 하이드레이트의 특성을 확인한다. 혼합 가스의 비율은 5:5 비율을 기본 조성으로 하여 순수 이산화탄소 가스와 순수 아산화질소 가스를 추가적으로 조성비에 맞게 주입해 가스 주입 비율에 따른 차이 또한 알아보하고자 한다.

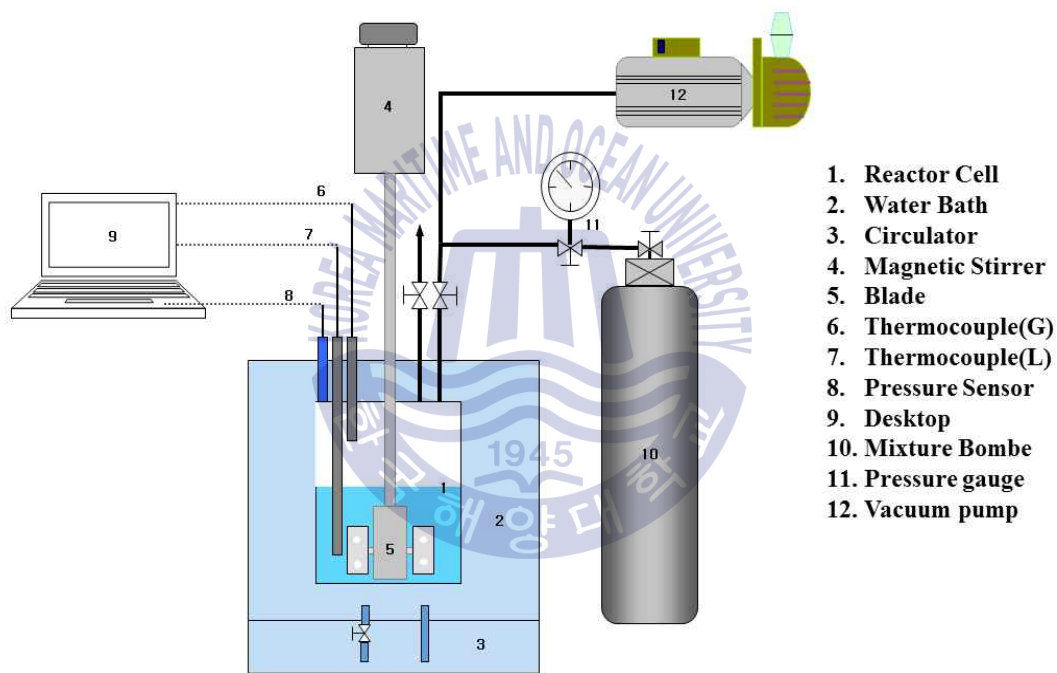
## 제 2 장 실험장비 및 방법

### 2.1 Hydrate-Liquid water-Vapor (H-L<sub>w</sub>-V) 상평형 측정

#### 2.1.1 실험이론

비슷한 분자량을 갖는 이산화탄소와 아산화질소의 특징을 활용해 혼합가스의 조성별 특징을 알고자 하는데 본 연구에 있어서 가장 선행되어야 하는 실험이 상평형 분석이다. Hydrate-Liquid water-Vapor(H-L<sub>w</sub>-V) 상평형 측정으로부터 하이드레이트의 열역학적 안정성의 기준과 Clausius - Clapeyron 식을 이용해 간접적인 방법으로 해리될 때 발생하는 해리열에 관한 정보를 얻을 수 있다(Guo & Qiu, 2002).

가스 하이드레이트는 수소결합을 이루고 있는 물 분자와 객체 분자간의 물리적 결합을 통해 형성되는 포접 화합물로서 상평형 조건인 특정한 압력과 온도 조건에서 형성이 되고, 안정할 수 있는 온도와 압력 조건을 벗어날 경우 물과 가스로 분리 되는 해리가 발생하게 된다(서영록, 2014). 가스 하이드레이트의 상평형 조건은 객체 분자의 종류와 조성에 의해 결정되는데 이는 특정 조건에서 최적의 동공 점유율을 위한 객체분자 간 경쟁에 의한 결과이다. 일반적으로 프로판이나 SF<sub>6</sub> 하이드레이트 (structure II)의 상평형 조건이 메탄이나 이산화탄소 하이드레이트(structure I)보다 마일드한 조건(상대적으로 낮은 압력과 높은 온도)을 갖는 것은 이러한 현상 때문이다.



1. Reactor Cell
2. Water Bath
3. Circulator
4. Magnetic Stirrer
5. Blade
6. Thermocouple(G)
7. Thermocouple(L)
8. Pressure Sensor
9. Desktop
10. Mixture Bombe
11. Pressure gauge
12. Vacuum pump

Fig. 2.1 고압 하이드레이트 반응 장치 모식도

## 2.1.2 실험장비

본 연구에서는 순수한 이산화탄소와 아산화질소, 이산화탄소/아산화질소를 동일 비율로 혼합한 혼합 가스를 이용해 273-285 K, 4.0 MPa 이하의 조건에서 상평형 점을 결정하였다.

Fig. 2.1에서는 가스 하이드레이트의 상평형 측정을 위한 고압 하이드레이트 생성 장치의 모식도를 나타내고 있다. 본 장비는 순수 이산화탄소와 아산화질소, 이산화탄소-아산화질소 혼합가스의 상평형(H-L<sub>w</sub>-V) 측정을 위해 마그네틱 드라이버(magnetic driver)가 장착된 고압 상평형 장비가 사용되었다. 마그네틱 드라이버를 사용하는 본 장비는 셀 내부의 블레이드와 연결된 마그네틱 드라이버를 이용하여 하이드레이트를 생성 시키고 해리시키는 방법에 비해 기계적인 힘으로 블레이드를 회전시켜 주기 때문에 하이드레이트의 반응성이 더 크고, 측정시간을 감소시키는 장점이 있다. 마그네틱 바의 경우에는 하이드레이트가 생성되는 과정에서 하이드레이트의 밀도가 증가하는 경우 더 이상 회전을 못하고 정지되어 버리지만, 마그네틱 드라이버를 이용하여 회전시키는 경우는 지속적으로 물과 가스 즉, 액상과 기상이 반응할 수 있는 접촉 면적을 증가시켜 주기 때문에 더 많은 양의 하이드레이트가 생성될 수 있다. 또한 마그네틱 드라이버는 가스 하이드레이트 형성 과정에 있어서 물 분자와 객체 분자 간의 반응을 위한 접촉 면적 증가를 유도시켜 반응속도 증가를 이끌어낸다.

300cm<sup>3</sup>의 내부 부피를 가진 고압 상평형 장비는 스테인레스 재질로 제조되었으며 크게 상평형 조건 추적을 위한 온도 및 압력을 조절 할 수 있는 컨트롤러, 고압 상평형 장비 외부의 온도조절을 위해 유체를 지속적으로 순환시켜 주는 항온수조, 하이드레이트의 생성 및 해리가 일어나는 고압 상평형 장비, 온도 및 압력 센서 및 실시간으로 데이터를 기록할 수 있는 프로그램과 가스봄베 등으로 구성되어 있다. 센서는 최대 오차 0.1 K, 0.01 MPa를 측정할 수 있는 디지털 온도측정 센서와 압력 측정 센서로 구성되어있다. 고압 상평형 장비는 압력 측정 센서의 최대 허용 압력은 30 MPa이다. 고압 상평형 장비는 측정 데이터를 디지털로 확인 할 수 있을 뿐만 아니라 육안 관찰도 할 수 있도록 장비 전



면과 후면에 강화유리(glass viewing windows)가 장착되어 있다.

측정한 상평형 값과 비교하기 위해 가스 하이드레이트의 열역학적 예측을 위해 고안된 CSMHYD(The colorado school of mines hydrate prediction program)를 사용해 얻은 데이터와 Vlahakis가 1972년 발표한 이산화탄소와 Mohammadi가 2009년 발표한 아산화질소의 상평형 데이터를 참고하였다(이형훈, 2012).



### 2.1.3 실험방법

Gibbs phase rule에 의해 H-L<sub>w</sub>-V 상평형 측정은 온도, 압력, 조성 중 고정된 두 조건이 필요하다. 따라서 이번 연구에서는 일정한 조성과 압력이 같은 등압의 조건에서 평형 온도를 추적하는 등압 상평형 측정을 실시하였다.

(A) : 80cm<sup>3</sup>의 증류수를 담고 있는 고압 반응 셀을 안정화시키는 단계로, 가스 하이드레이트의 예상 상평형 온도보다 높은 온도 구간이 되도록 항온 수조로 온도를 유지 및 안정화 시켜준다. 잔류 가스 제거를 위해 상평형을 얻고자 하는 순수 이산화탄소, 아산화질소, 이산화탄소/아산화질소(5/5)를 이용해 퍼지를 3회 실시하고 실험하고자 하는 압력으로 가압한다. 고압 반응 셀 내부의 안정화를 확인하고, 상평형 측정 실험을 시작한다.

(B) : 고압 반응 셀의 상태가 안정화되면 시스템의 온도를 예상 가스 하이드레이트 형성(hydrate-formation)온도보다 약 5 K 감소시켜 가스 하이드레이트 결정 형성(nucleation)을 유도한다. 이 과정에서 압력감소와 일시적 발열반응에 따른 온도 상승은 결정이 형성됨을 확인할 수 있는 근거이다. 꾸준한 압력 감소가 멈춰서 압력이 안정화 되고, 육안으로 증류수의 존재가 확인 되지 않는 것으로 가스 하이드레이트 형성 진행 정도를 결정한다.

(C) : 가스 하이드레이트 형성이 완료되고 안정화 상태에 도달하면, 온도 컨트롤러를 이용해 0.1 K/h 로 상승 시킨다.

(D) : 가스 하이드레이트의 상평형 조건이 결정되는 단계로, 육안으로 강화유리를 통한 셀 내부를 관찰하였을 때 온도 상승에 따라 가스 하이드레이트의 액화가 진행됨을 확인할 수 있었고, 상평형 조건에 근접해서는 가스 하이드레이트 결정의 크기 및 개수가 확연히 줄어들어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 컴

퓨터로 누적되는 데이터의 기울기 변화를 통해서 육안으로 확인한 상평형 점의 정확성을 파악할 수 있었다.

최초 주입한 4.0 MPa 부터 0.5 MPa 씩 압력을 감소시켜 1.5 MPa까지 총 여섯 번의 하이드레이트 형성 및 해리를 통한 상평형 점을 구한다.



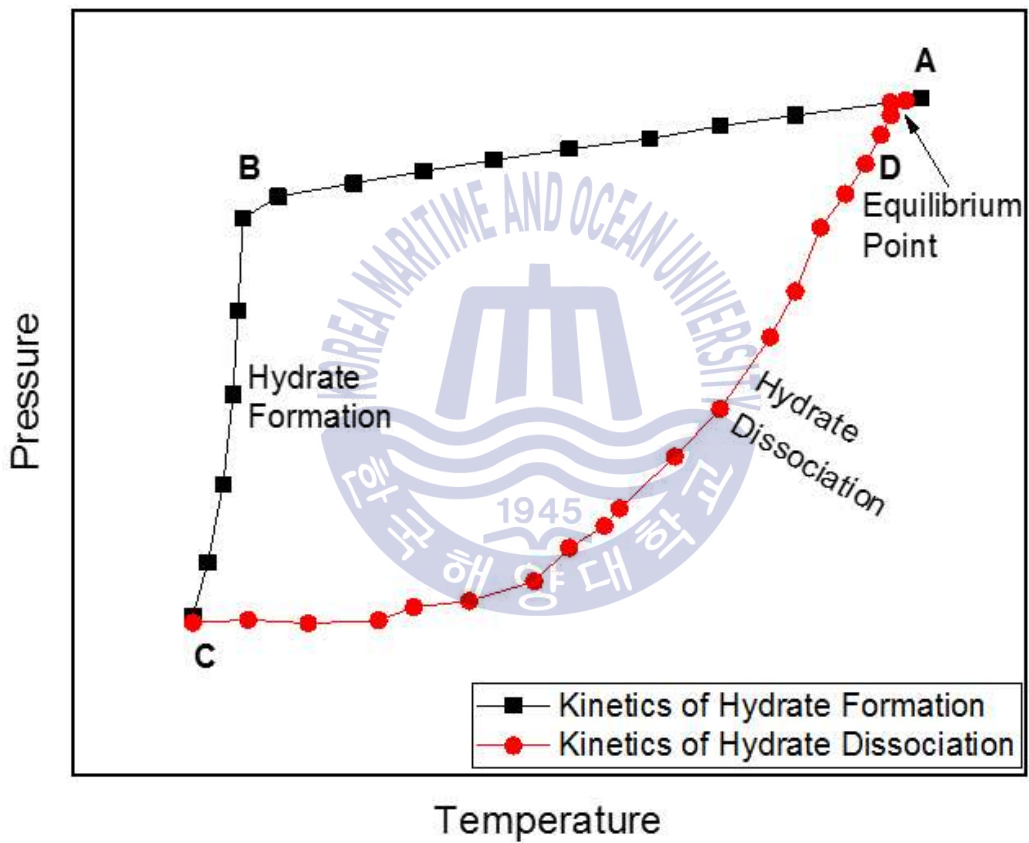


Fig. 2.2 Hydrate cluster growth mechanism

## 2.2 Gas Chromatography

### 2.2.1 실험이론

가스 크로마토그래피(GC) 분석은 화학물질 분석법의 하나로 측정하고자 하는 가스를 헬륨이나 수소 등의 운반기체를 통하여 가스의 이동 속도 차를 이용해 가스를 분석하는 기법이다. 주입구와 검출기, 오븐 온도 등의 조건을 동일하게 설정해 표준 가스와 샘플 가스를 측정하면 각 물질이 검출되는 머무름 시간(Retention Time)이 동일하게 나오므로 측정된 샘플 가스의 성분과 조성비를 확인 할 수 있다. 빠른 측정 시간과 높은 분리능을 이용해 다성분 분석이 가능하다는 장점이 있다.

### 2.2.2 실험장비

본 실험에서는 실험실에서 보유하고 있는 영린 기기의 ACME 6100시리즈를 사용하였다. 실험 측정 시 아산화질소에 의한 장비의 영향을 줄이기 위해 발코 밸브를 열고 실험을 진행하였다. 이산화탄소와 아산화질소의 피크 완벽 분리를 위한 최적의 조건 선정을 위해 장비 calibration을 사전에 실시한 후 진행하였다. 여러 샘플들을 동일한 조건에서 측정하기 위해서 측정 조건은 주입구와 검출기, 오븐의 온도를 각각 423 K, 323 K로 설정하였고, 검출 시간은 10분으로 설정하였다. 운반기체(carrier gas)는 헬륨가스(He)를 사용하였고, 컬럼은 충전컬럼인 PORAPAK-Q packed column을 사용하였으며, 검출기는 Thermal Conductivity Detector (TCD) 형식을 사용하였다.

### 2.2.3 실험방법

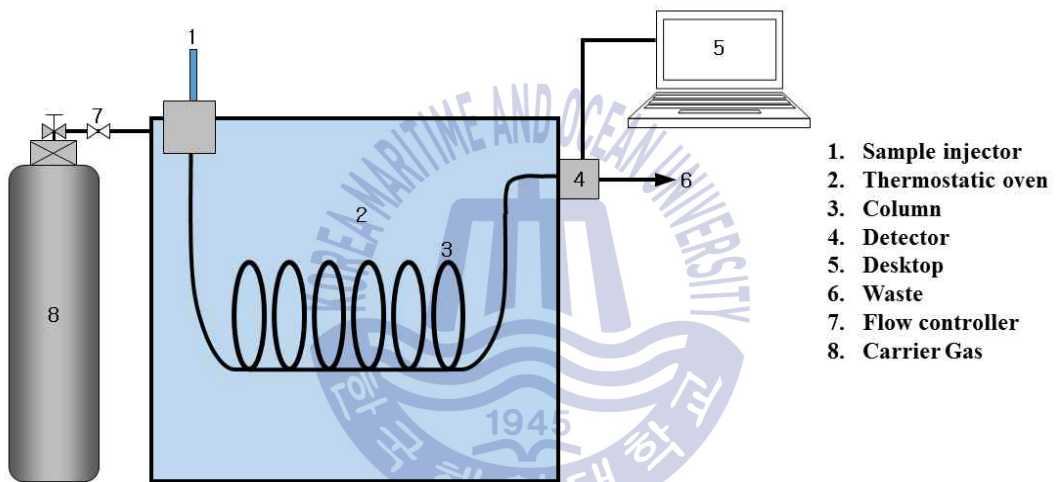
(A) : 이산화탄소/아산화질소(50/50)와 증류수를 액체질소 분위기에서 얼린 뒤 100 $\mu$ m 입자 크기로 갈아서 얻은 얼음 결정을 저온의 고압 상태로 유지시켜 가스 하이드레이트 형성(hydrate formation)을 유도한다.

(B) : 가스 하이드레이트 형성이 진행되면, 니들(needle) 밸브를 이용하여 이산화탄소/아산화질소(50/50)를 공급하여 셀 내부의 압력과 기상의 조성비를 일정하게 유지시킨다.

(C) : 일단, 가스 하이드레이트 형성이 시작되면 약 3일간의 반응 시간을 거치며 반응 셀 내부 압력이 감소하지 않는 것을 확인 한다. 내부 압력의 감소가 일어나지 않음으로써, 더 이상의 상변화 반응이 나타나지 않는 시점으로 이 시점의 온도, 압력 조건을 H-V 상평형 조건이라 결정한다.

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

(E) : 형성된 가스 하이드레이트 내 포집된 가스 조성비를 가스 크로마토그래피 통해 분석한다. 우선 표준 혼합가스(이산화탄소/아산화질소(50/50))를 먼저 측정 한 뒤, 각 객체 분자들(이산화탄소, 아산화질소)의 본 조건에서 단위 몰 당 차지하는 면적을 정량적으로 결정하는 것으로 분석을 수행하였다. 추가적으로, 가스 크로마토그래피의 결과를 기반으로 가스 하이드레이트 해리 시 발생 압력을 측정한다면, 가스 하이드레이트 동공 내 포집된 각 객체 분자들의 선택적 분리 정도는 물론 포집된 정도에 대한 정량적인 분석 역시 가능케 된다.



1. Sample injector
2. Thermostatic oven
3. Column
4. Detector
5. Desktop
6. Waste
7. Flow controller
8. Carrier Gas

Fig. 2.3 Gas Chromatography 장치 모식도

## 2.3 X-ray diffraction

### 2.3.1 실험이론

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

회절현상이 발생하는 경우에 그 현상은 Fig. 2.4와 같이 나타낼 수 있으며, 입사 X선의 파장  $\lambda$ , 입사각  $\theta$ , 그리고 격자면 d사이에는 다음 (1)과 같은 관계가 성립된다.

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

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



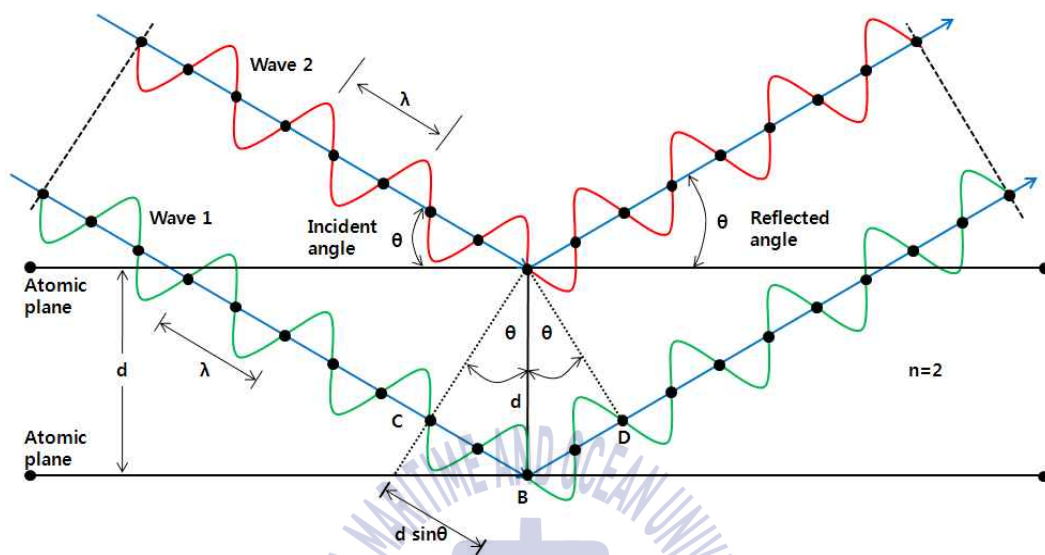


Fig. 2.4 Principle of X-ray diffraction



Fig. 2.5 Photograph of XRD (RIGAKU D/MAX-2500)

### 2.3.2 실험장비

본 연구에서는 Fig 2.5에 나온 것과 같이 KAIST Research Analysis Center (KARA)에서 보유하고 있는 Rigaku사의 MAX-2500을 이용하여 이산화탄소와 아산화질소 비율이 5:5인 표준 혼합가스 2 MPa를 이용해 만든 이산화탄소/아산화질소 하이드레이트와 표준 혼합가스인 이산화탄소/아산화질소의 압력을 1 MPa 주입한 후 순수 이산화탄소와 아산화질소를 각각 2 MPa씩 추가로 주입한 세 가지 하이드레이트 샘플의 구조를 분석하였다.

사용된 X-ray diffraction의 wavelength는  $1.54960 \text{ \AA}$ , step size는  $0.02^\circ$  로서,  $5-45^\circ$  범위에서 분석이 수행되었다. 모든 X-선 회절 분석은 형성된 가스 하이드레이트의 해리를 방지하고자 액체질소를 이용한 93 K에서 수행하였다. 또한 장비 내의 수증기로부터 간섭을 줄이고자 진공펌프를 이용해서 진공상태를 유지한 채 X-선 회절 분석을 실시하였다. Phase identification을 위해서 CMPR 프로그램(Toby, 2005)을 이용하였고, unit cell parameter 등 세부적 정보를 얻기 위해 EXPGUI 패키지(Toby, 2001)를 사용하였다. 이를 토대로 GSAS 프로그램을 이용하여 하이드레이트 구조를 확인하였다.

## 2.4 Raman spectroscopy

### 2.4.1 실험이론

빛은 어떤 매질을 통과할 때 일부가 산란되어 진행 방향으로부터 이탈하여 다른 방향으로 진행을 하게 되는데, 이때 산란된 빛은 원래의 에너지를 갖는 경우도 있지만 많거나 적은 에너지를 가지는 경우도 있다.

라만 분광법(Raman spectroscopy)은 이러한 빛의 성질을 이용해 일정 진동수를 가지는 레이저광을 물질에 조사 후, 분자의 진동수만큼의 차이를 갖는 산란광을 측정하여 객체 분자들의 거동을 분석한다. Fig. 2.6에 나타난 바와 같이 결정물에 에너지를 가진 레이저광을 조사하면 세 가지 산란 과정을 거친다. 본래의 에너지 준위를 유지하면서, 탄성 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering), 에너지 준위가 변화하는 산란과정을 라만 산란(Raman scattering)이라 한다. 라만산란은 스톡스 산란과(Stokes scattering) 과 안티 스톡스 산란(Anti-stokes scattering)으로 나뉜다. 입사된 광원보다 에너지를 잃어 긴 파장의 빛이 산란되는 과정을 스톡스 산란(Stokes scattering), 에너지를 얻고 짧은 파장의 빛이 산란되는 것을 안티 스톡스 산란(Anti-stokes scattering)이라 한다. 일반적인 경우, 스톡스 산란과 안티 스톡스 중에 강한 피크를 가지는 스톡스 산란을 이용한 분석을 실시한다.

분자가 자외선이나 가시광선을 받으면 분자는 여기 상태(Excited state)로 들뜬 상태가 되게 되고, 여기 상태의 분자는 Fig. 2.7에서 볼 수 있듯이 기전을 거쳐 다시 바닥 상태(Ground state)로 내려오게 된다(박정우, 2014).

라만은 광원으로 사용되는 레이저의 종류에 상관없이 동일한 라만시프트(Raman shift) 값을 가지는 것이 특징이다. 라만시프트란, (안티)스톡스 산란의 에너지 준위가 레일리 산란을 기준으로 이동한 정도를 나타내는 척도로서, 분자 고유의 진동 에너지를 나타낸다. 즉, 관련된 타 연구와 다른 광원을 사용하더라도, 동일한 데이터베이스를 구축할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

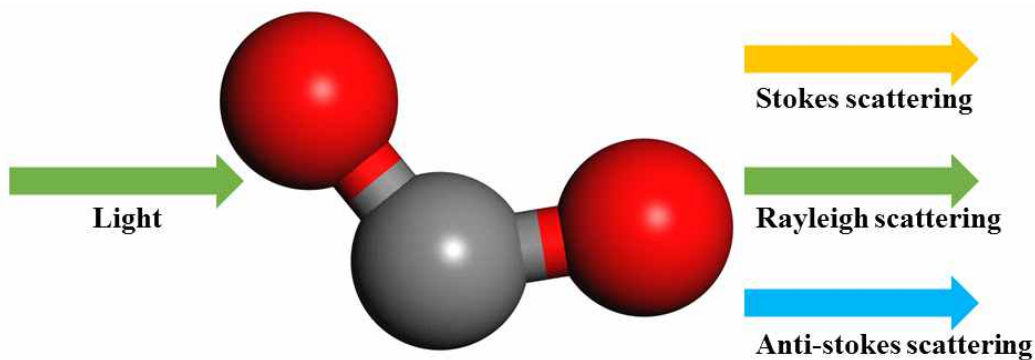


Fig. 2.6 Species of Raman Scattering

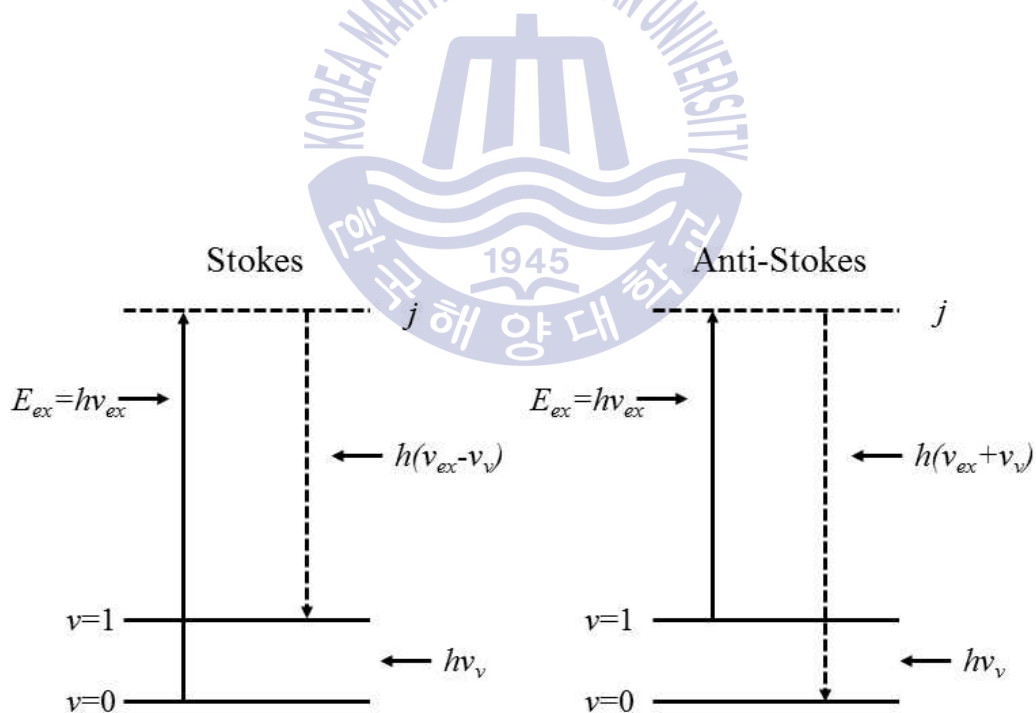


Fig. 2.7 Schematic diagram of Raman Scattering

## 2.4.2 실험장비

본 연구에서는 Fig. 2.8의 주문제작한 Customized Raman spectrometer를 사용하였다. 재원은 아래 표와 같다.

**Table 2** Experimental condition of Raman spectroscopy

Experimental Condition	
Temperature	123 K
Laser	Nd-YAG (532nm)
Laser power	150mW
Spectra range	1,000—4,500cm <sup>-1</sup>
Grating	1,800 grooves/nm
Microscope	x20

Customized Raman spectrometer는 532.1 nm의 파장과 150 mW의 출력을 가지는 Nd-YAG Laser를 사용하며, Table 2에서 측정 조건을 나타내었다. 레이저는 최초 150mW의 출력에서 레이저 경로(Laser path)를 따라 시료에 도달하게 되면 10mW의 세기로 감소된 후 시료 분자들을 여기시키게 된다. 레이저의 빛을 집적시키기 위해서 Mitsutoyo사의 긴 초점거리를 갖는 20배율 렌즈를 사용하였다. 분광기(spectrometer)에는 300, 1,200, 1,800 grooves/nm의 세 종류의 gratings가 내장되어 있다. 300 grating은 분해능이 낮지만 넓은 라만 스펙트럼 범위를 측정할 수 있다. 반면 1,800 grating은 분해능이 높지만 좁은 라만 스펙트럼 범위만 측정이 가능하다. 검출기는 Multi-channel air-cooled CCD detector(-75℃)를 사용하여서 시료 측정 시간을 단축할 수 있었다.

본 연구에서는 필요로 하는 라만 스펙트럼의 범위는 1,000-4,500 cm<sup>-1</sup> 이기 때문에 1,800 grooves/nm의 grating을 사용하여도 충분하였고, 높은 분해능(0.1cm<sup>-1</sup>)으로 1,000-4,500 cm<sup>-1</sup> 범위 안의 라만 피크를 획득하였다. 또한 S/N ratio의 증가를 위해 Exposure time은 1초, Accumulation time은 10회로 설정하

였으나, Intensity가 약한 경우 Exposure time을 10초로 하고, Accumulation time은 10회로 설정하여서 측정을 시도하였다. 온도 설정의 경우, 77 K부터 873 K까지 조절이 가능한 온도 조절 스테이지인 THMS600 모델을 이용하여 액체질소를 통해 온도를 낮추어 주었는데, 온도 설정 프로그램인 Lincsys32를 이용해 실시간으로 온도를 설정할 수 있으며 본 실험에서는 하이드레이트가 용해되지 않도록 123 K에서 실험을 진행하였다. THMS600를 포함한 Customized Raman spectrometer는 Fig. 2.8에 나타나있다.



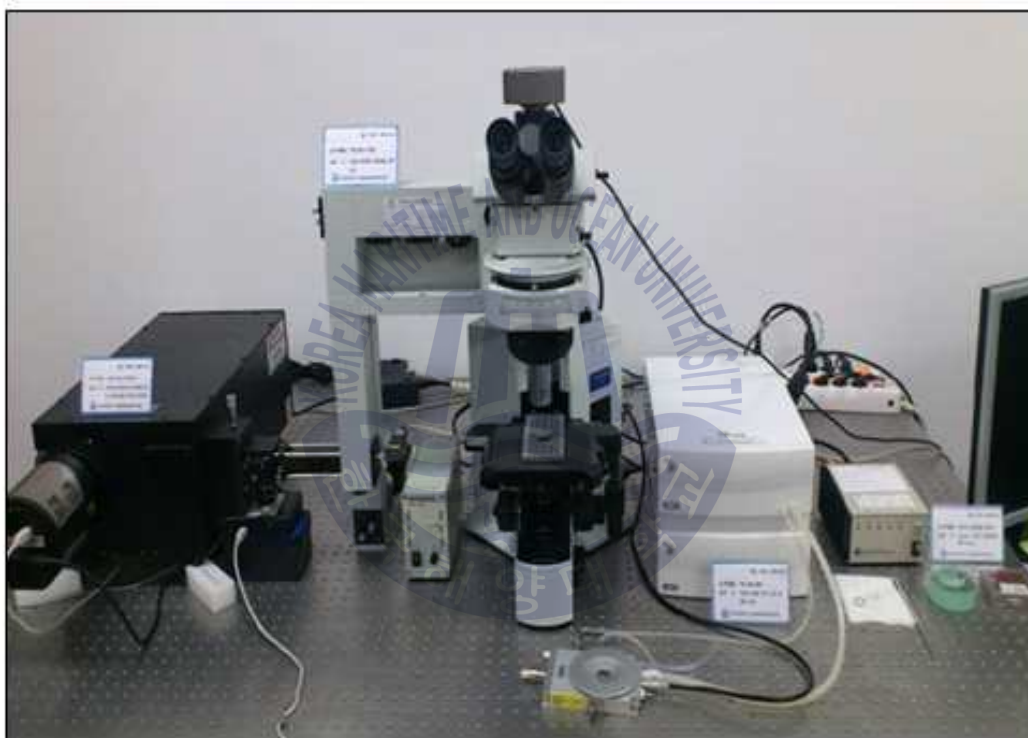


Fig. 2.8 Photograph of Raman spectroscopy

### 제 3 장 실험결과 및 토의

#### 3.1 Hydrate-Liquid water-Vapor (H-L<sub>w</sub>-V) 상평형 결과

순수 이산화탄소, 순수 아산화질소 가스 하이드레이트와 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트의 H-L<sub>w</sub>-V 상평형 조건은 273-285 K, 1.5-4.0 MPa 조건하에서 결정되었다. Table 3은 이산화탄소와 아산화질소 가스 하이드레이트, 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트의 상평형점을 나타낸 것이다. Fig. 3.1은 Table 3을 바탕으로 만든 순수 이산화탄소, 순수 아산화질소 가스 하이드레이트의 상평형, 그리고 이산화탄소/아산화질소 혼합 가스 하이드레이트 상평형을 도식화 하였다.

**Table 3.** CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O H-L<sub>w</sub>-V equilibrium point

CO <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	
Temp. (K)	Press. (bar)	Temp. (K)	Press. (bar)	Temp. (K)	Press. (bar)
273.25	12.35	275.2	12	275.15	13.33
276.95	19.18	276.25	13.2	277.85	18.22
278.35	23.16	277.01	14.5	279.95	23.6
280.35	29.78	277.71	15.8	281.45	28.89
281.25	34.03	278.39	17	282.45	33.24
282.85	42.69	279.18	18.7	283.45	37.04
		279.94	20.4		
		280.73	22.6		
		281.51	24.8		
		282.39	27.9		
		282.79	29.4		
		283.19	31.2		
		283.47	32.4		
		283.67	33.4		
		283.87	34.1		
		284.06	35.4		
		284.37	37.6		
		284.58	39.1		
		284.76	39.9		
		284.97	41.5		



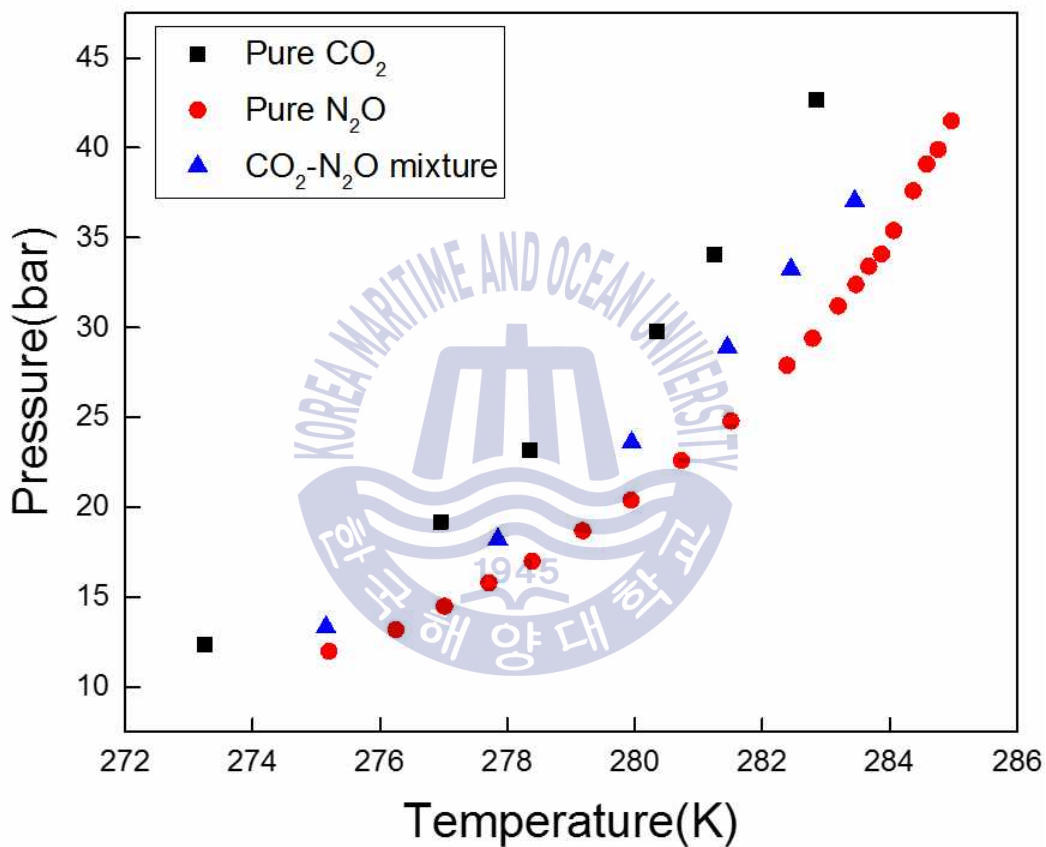


Fig. 3.1 Equilibrium point of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O mixed Gas Hydrate

아산화질소 하이드레이트의 상평형 온도는 동일한 압력의 이산화탄소 상평형 온도 조건에 비해 100 MPa 이하의 압력 조건에선 2-3 K 더 높음을 알 수 있고, 100 MPa 초과하는 압력 조건에서는 온도차가 서서히 발생해서 300 MPa에 이르러서는 4.5 K의 온도 차이가 나타나게 된다(Takeshi, 2009). Table 3의 데이터와 기존 연구(Takeshi, 2009; Mohammadi, 2009) 데이터에서 확인 할 수 있듯이 동일한 압력 선상에서 아산화질소가 이산화탄소에 비해 더 높은 온도에서 상평형이 일어남을 확인할 수 있다. 동일한 압력의 이산화탄소와 아산화질소를 이용해 하이드레이트 형성 실험을 하고자 할 때, 이산화탄소는 아산화질소에 비해 2-3 K 정도 더 낮은 온도에서 상평형점을 형성하게 되므로, 더 많은 에너지를 소비해야 하이드레이트를 형성함을 알 수 있다. 이는 이산화탄소와 아산화질소의 하이드레이트에 대한 동공 점유율이 다름에 따른 결과로, 이에 따라 아산화질소가 이산화탄소에 비해 상대적으로 더 높은 온도와 낮은 압력의 온화한(mild) 조건에서 상평형 점이 형성됨을 확인할 수 있었다. 두 가스 간의 분자량은 동일하다고 확인하였지만 하이드레이트적 특성을 다르다는 것을 유추 할 수 있었다. 이러한 상평형 거동으로 볼 때 동일한 압력이 주어질 경우 이산화탄소/아산화질소 혼합가스에서 이산화탄소의 조성비가 더 많을수록 낮은 온도에서 상평형이 일어나고, 아산화질소의 조성비가 상대적으로 더 많을수록 높은 온도에서 상평형이 일어남을 추측할 수 있다.

### 3.2 Gas Chromatography 결과

동일한 비율(50/50)의 이산화탄소와 아산화질소 혼합 가스를 주입한 하이드레이트의 기상 및 용해가스 결과 아산화질소의 상대적 포집량이 더 많음을 확인할 수 있었다. 10 bar의 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합가스를 주입 한 후 순수 이산화탄소와 아산화질소를 추가적으로 10 bar 주입한 결과인 10+10의 결과를 보았을 때 이산화탄소를 주입한 경우 하이드레이트 내 포집 된 아산화질소의 비율이 16.4%였는데 동일한 조건의 아산화질소를 주입한 경우 하이드레이트 내 포집 된 이산화탄소의 비율이 14.37%로 동일한 조건으로 이산화탄소와 아산화질소를 주입했음에도 둘의 비율이 다르게 측정되었다. 이는 아산화질소의 하이드레이트에 대한 반응이 더 좋아서 아산화질소의 포집률이 더 높기 때문에 동일 조건의 이산화탄소보다 더 높은 비율로 포집 되었다고 유추할 수 있다. 17 bar의 혼합가스 주입 후 순수 이산화탄소와 아산화질소를 추가적으로 3 bar 주입한 결과인 17+3의 결과를 보아도, 상대적으로 아산화질소의 포집 비율이 이산화탄소에 비해 더 높은 것을 확인 할 수 있다.

Table 4. Mole fraction of N<sub>2</sub>O in Vapor & Hydrate phase

		Mole fraction of N <sub>2</sub> O in Vapor phase (%)		Mole fraction of N <sub>2</sub> O in Hydrate phase (%)	
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
		CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	50:50	49.87	50.13
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	10+10	92.86	7.14	83.60	16.40
+CO <sub>2</sub>	17+3	81.82	18.18	74.72	25.29
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	10+10	11.11	88.89	14.37	85.63
+N <sub>2</sub> O	17+3	24.78	75.22	22.57	77.43

### 3.3 X-ray Diffraction 결과

형성된 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트와 순수 이산화탄소와 아산화질소를 각각 추가 주입으로 조성비의 변화를 준 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트의 구조를 분석하고자 KARA에 위치한 장비를 이용해 X-선 회절 분석을 실시하였다.

X-선 회절 분석 결과, Fig. 3.2와 같은 세 가지 결과를 얻을 수 있었다. 아래에서부터 이산화탄소-아산화질소 XRD 패턴에서 \*로 표시한 곳은 hexagonal 구조인 ice를 의미하고, 나머지 피크들은 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트를 의미한다. 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트는 space group이 Pm3n인 cubic 구조를 가지며, 격자 상수(unit cell parameter)  $a = 11.9413 \text{ \AA}$ 로 규명되었다. 순수 이산화탄소와 아산화질소를 추가로 주입한 Mixture gas+CO<sub>2</sub> Hydrate와 Mixture gas+N<sub>2</sub>O Hydrate XRD 패턴은 hydrate 격자 상수가 각각  $a = 11.7927, 11.7710 \text{ \AA}$ 로 규명되었다.

본 연구 결과 얻은 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트와 순수 이산화탄소와 아산화질소를 추가로 주입한 하이드레이트의 XRD 피크는 hexagonal 구조인 ice(Ih)를 제외하고, 세 개의 결과 모두 하이드레이트 구조 I, 즉 sI 단일 구조임을 알 수 있었다.

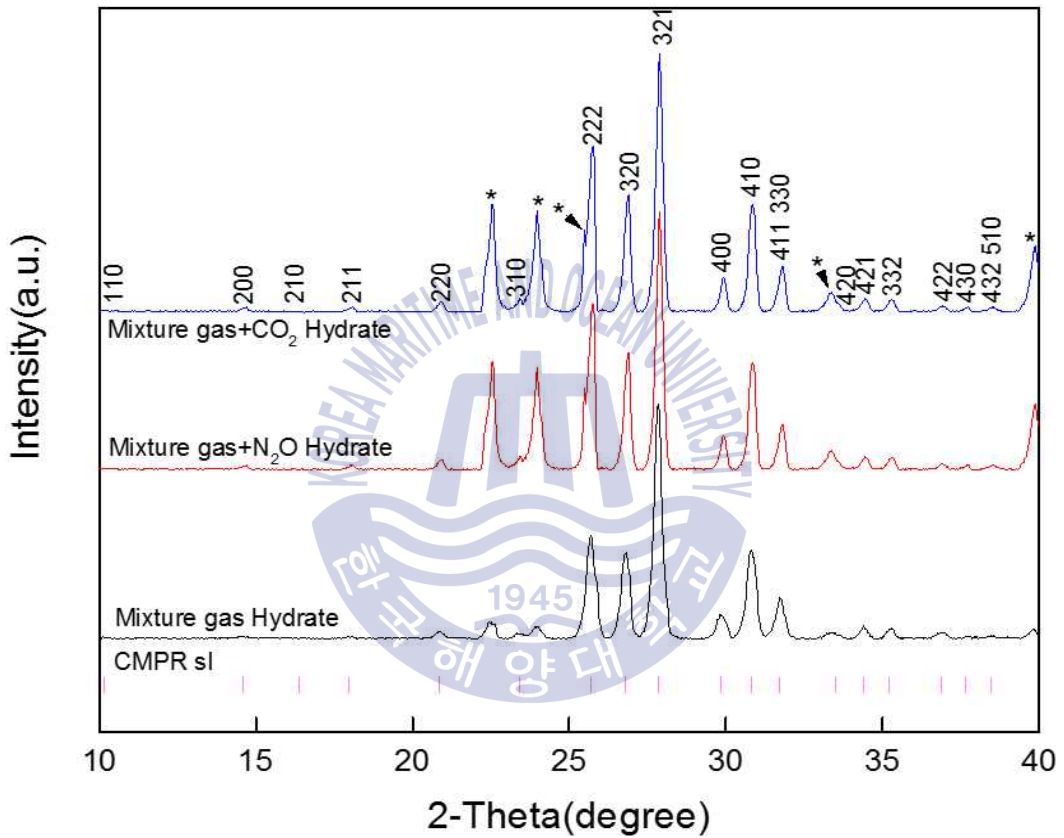


Fig. 3.2 X-Ray Diffraction patterns of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>O mixed gas hydrate, CMPR sI position

### 3.4 Raman spectroscopy 결과

라만 분광법은 이산화탄소/아산화질소 혼합 가스 하이드레이트의 동공에 포집된 기체의 성분 확인 및 구조적인 분석을 보완하기 위해 수행하였다.

가장 첫 번째로 측정한 라만 결과는 Fig. 3.3에서 확인할 수 있듯 기체상태의 이산화탄소와 액체상태의 이산화탄소, 고체상태의 이산화탄소로 이산화탄소의 3상을 측정하였다. 이산화탄소의 구조적인 정보 및 성분에 대한 분석을 하기 위하여 실시하였다. 그림의 가로축은 레일리 산란(Rayleigh scattering)에 대한 이동(shift) 정도를 표현한 라만시프트 값을 나타내고, 세로축은 신호의 강도(intensity)의 상대적인 단위인 arbitrary unit(a.u.)으로 표현하였다(이형훈, 2012). 순수한 이산화탄소의 라만 결과 외에도 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트와 순수 이산화탄소, 아산화질소 가스를 추가적으로 주입한 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트 역시 측정하였다.

먼저 이산화탄소와 아산화질소를 액체질소 분위기에서 고상으로 상변이시켜 Table 5로 나타낸 기존 연구 문헌(Yang et al., 2016; Vlahakis et al., 1972)과 비교해 보았으며, 순수 이산화탄소와 아산화질소를 사용해 형성시킨 가스 하이드레이트의 라만 분석도 실시하였다.

**Table 5.** Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ ) of gas phase, liquid phase, solid phase and hydrate phase of  $\text{N}_2\text{O}$  (Yang,2016)

Assignment	Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )				
	Gas (298K)	Liquid (298K)	Solid (140K)	sI hydrate (140K)	sII hydrate (140K)
$\nu_2$	588.8 <sup>a</sup>		588	585	582
$2\nu_2$ (biphonon $\nu^-$ )	1169	1167	1166	1162	1158
$2\nu_2$ ( $\nu_2(k)+\nu_2(-k)$ )			1177		
$\nu_1$ ( $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ )			1253		
$\nu_1$ ( $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ )			1277		
$\nu_1$ ( $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ )	1285	1284	1291	1282 <sup>b</sup> , 1290 <sup>c</sup>	1288 <sup>d</sup>
$\nu_3$	2223	2222	2237	2218 <sup>b</sup> , 2231 <sup>c</sup>	2228 <sup>d</sup>

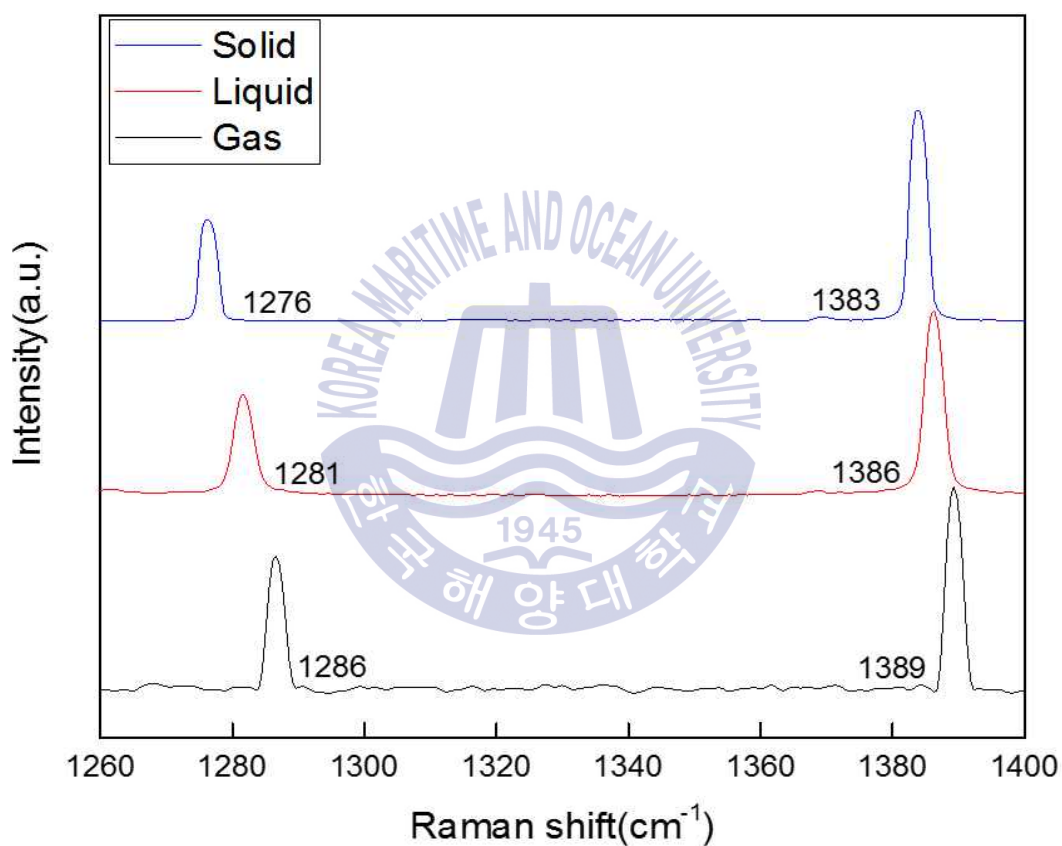


Fig. 3.3 Raman Spectra of CO<sub>2</sub> solid, liquid, gas



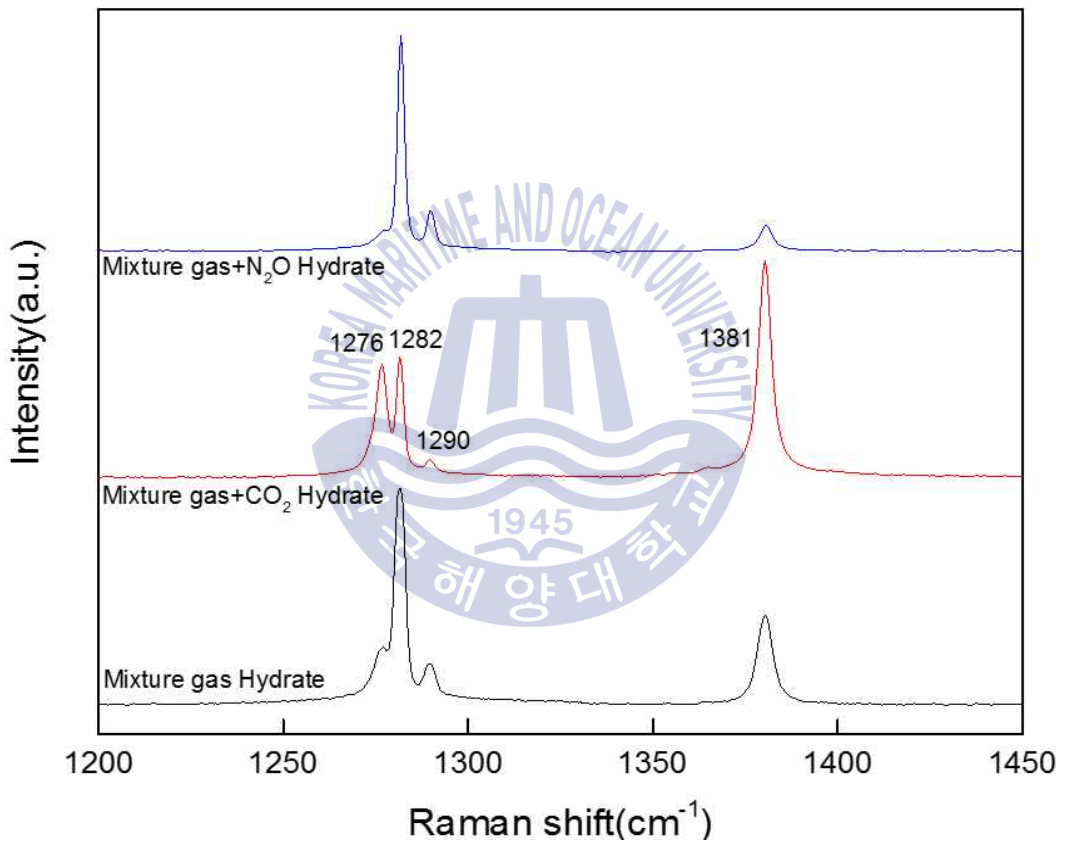


Fig. 3.4 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O 혼합 가스 하이드레이트 라만 스펙트라 중 CO<sub>2</sub>의  $\nu_1$ ,  $2\nu_2$ 에 의해 발생한 피크와 N<sub>2</sub>O 피크

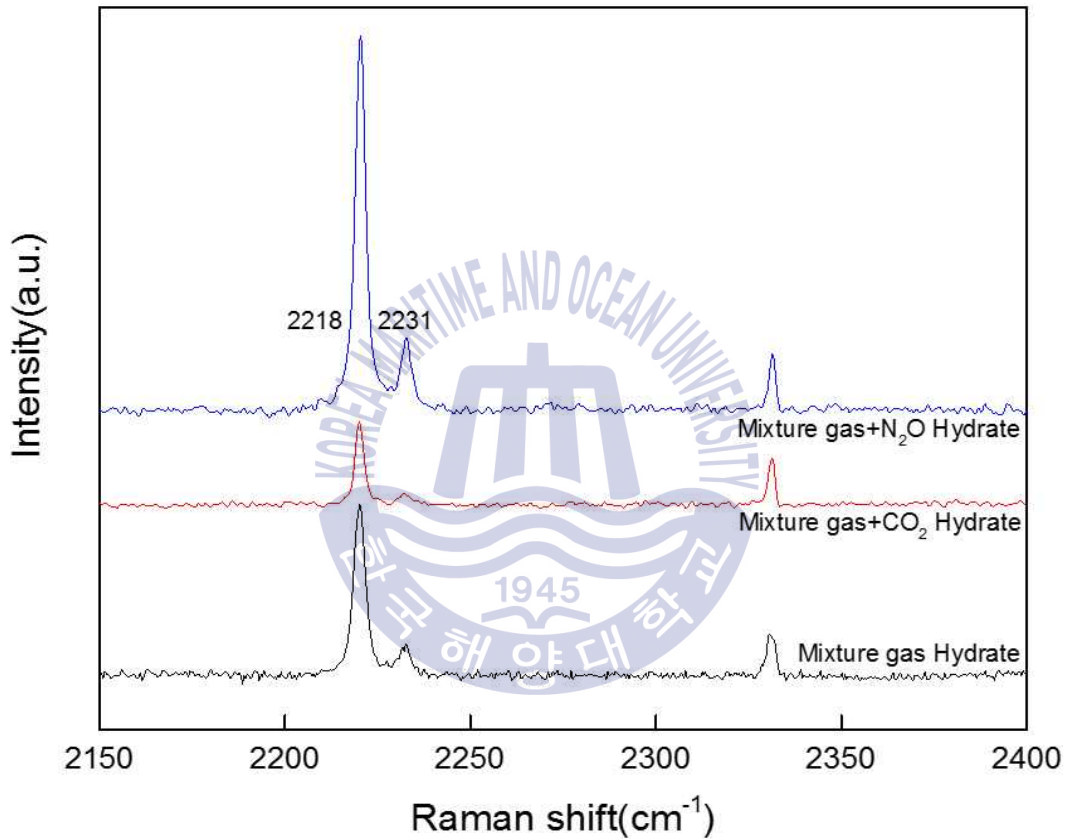


Fig. 3.5 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O 혼합 가스 하이드레이트 라만 스펙트라 중 N<sub>2</sub>O의 Fermi effect에 의해 발생한 피크

이후 형성시킨 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트를 라만분광법으로 측정하고, 앞서 측정한 데이터를 기준으로 3상과 겹치는 곳이 없는지 라만 피크 위치를 확인해 보았다. 비교한 결과 이산화탄소와 아산화질소 라만 피크 위치는 모두 sI 하이드레이트의 위치와 일치해 객체 분자가 sI 하이드레이트 내에만 포집되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3.4의  $1276, 1381\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 이산화탄소를 의미하고, Fig. 3.4와 Fig. 3.5의  $1162, 1282, 1290, 2218, 2231\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 아산화질소를 의미한다.

Fig. 3.4는 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트의 라만 피크 결과 중 이산화탄소의  $\nu_1, 2\nu_2$  모드에 의해 발생한 피크와 아산화질소 피크를 나타낸다. 첫 번째로  $1276$ 와  $1381\text{cm}^{-1}$ 로 나뉘어져 나타난 라만 피크는 페르미 공명(Fermi Resonance effect)에 의한 것으로 각각 이산화탄소 분자의 C-O symmetric stretching( $\nu_1$ )과 O-C-O bending( $2\nu_2$ ) 특성에 의해 발생한 피크이다 (Lee, 2012). 두 번째로 앞선 피크에 비해 intensity가 강한  $1282, 1290\text{cm}^{-1}$ 으로 나뉘어져 나타난 라만 피크는 아산화질소가  $5^{12}$ 구조(S-cage)와  $5^{12}6^2$ 구조(L-cage)를 모두 차지한다는 것을 의미한다. 상대적으로 큰 피크( $1281\text{cm}^{-1}$ )는 L-cage에 아산화질소가 포집되었음을 의미하고, 약한 피크( $1290\text{cm}^{-1}$ )는 S-cage에 아산화질소가 포집되었음을 의미한다(Takeshi, 2009).

Fig. 3.5의 라만 피크들은 아산화질소의 페르미 공명에 의해 발생한 피크를 나타낸다.  $2218, 2231\text{cm}^{-1}$  피크 모두 아산화질소의 페르미 공명(Fermi Resonance effect)에 의해 나타난 것으로 N-N stretching vibration( $\nu_3$ )이다 (Takeshi, 2009; Yang, 2016).

Fig. 3.4의 라만 스펙트라 중 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트에 이산화탄소를 추가로 주입한 하이드레이트(빨간선)의 아산화질소 라만 피크를 확인했을 때, intensity가 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트(검은선)의 아산화질소 피크에 비해 더 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 이산화탄소의 주입량이 많아서 이산화탄소의 포집량이 아산화질

소의 포집량에 비해 상대적으로 많음을 확인할 수 있다.

이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트에 아산화질소를 추가로 주입한 하이드레이트(파란선)에 대한 라만 측정 결과에서 아산화질소 라만 피크의 intensity는 많이 커진 한편, 이산화탄소 라만 피크의 intensity는 이산화탄소/아산화질소(50/50) 혼합 가스 하이드레이트(검은선)에 비해 피크가 더 많이 작아진 것을 확인 할 수 있다. 이는 이산화탄소를 추가로 주입한 하이드레이트(빨간선)에서 확인할 수 있는 결과와 반대로 아산화질소의 주입량이 많았기 때문이다.

이산화탄소와 아산화질소 두 피크의 intensity 변화량 차이를 확인하였을 때, 아산화질소 피크의 intensity가 줄어드는 정도가 이산화탄소 피크의 intensity가 줄어드는 정도보다 더 적은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 이산화탄소에 비해 아산화질소의 반응성이 좋고, 그에 따라 포집률 역시 상대적으로 더 좋을 수 있다.



## 제 4 장 결론

본 연구는 이산화탄소와 비슷한 분자량을 보이며, 물리화학적 유사성을 보이는 아산화질소와 이산화탄소 간의 하이드레이트적 특성 분석을 제시하고자 하였고, 연구의 결론은 요약하자면 다음과 같다.

이산화탄소 하이드레이트를 이용한 실험에서 이산화탄소의 분광학적 특이성 때문에 식별하기 어려웠던 동공 점유율 등과 같은 데이터들을 분자량이 유사한 아산화질소 하이드레이트를 통해 유추할 수 있는 N<sub>2</sub>O analogy 특성을 활용하고자 하였다.

가장 먼저 기본이 되는 이산화탄소와 아산화질소의 물리화학적 특성을 알아보기 위해 우선 순수 이산화탄소와 아산화질소, 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트의 상평형을 먼저 측정하였다. 그 결과 아산화질소가 이산화탄소에 비해 100 MPa이하의 조건에서는 아산화질소가 이산화탄소보다 더 마일드한 조건(높은 온도와 낮은 압력)에서 상평형점을 얻을 수 있었다. 이것은 동일한 압력의 이산화탄소와 아산화질소를 이용해서 하이드레이트의 형성 및 해리를 진행시키며 상평형점을 확인하고자 할 때, 아산화질소 하이드레이트가 이산화탄소 하이드레이트에 비해 더 적은 에너지를 투자하여도 상평형점이 형성됨을 확인 할 수 있다는 의미이다.

다음으로 혼합 가스 하이드레이트의 구조 분석을 위해 XRD를 이용하였고, 그 결과 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트와 혼합 가스 하이드레이트에 추가적으로 이산화탄소나 아산화질소를 주입한 세 결과 모두 동일한 피크 위치에서 나타남을 확인 할 수 있었다. 피크 중 Hexagonal인 ice의 피크를 제외한 나머지 다른 피크들은 분석 결과 모두 sI임을 확인하였다. 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 하이드레이트에 이산화탄소나 아산화질소를 추가 주입함으로써 변하는 조성비에도 가스 하이드레이트 구조는 sI 단일 구조만을 형성함을 알 수 있었다.

라만 측정은 하이드레이트에 포집된 성분의 확인 및 하이드레이트 구조에 대

한 분석을 보완하기 위해 측정을 실시하게 되었다. 라만의 측정 결과 라만 피크의 위치들로부터 하이드레이트 내에 포집된 성분들이 이산화탄소와 아산화질소임을 확인할 수 있었고, 피크의 위치가 의미하는 것은 분자 간의 진동차이뿐만 아니라 아산화질소 객체분자가 하이드레이트 sI 중에서 큰 공동과 작은 동공 모두에 포집되었음을 알 수 있었다.

5:5 비율로 균일하게 혼합된 이산화탄소/아산화질소 혼합 가스를 이용해 하이드레이트를 형성시킨 뒤 용해시켜서 얻은 가스 중 이산화탄소와 아산화질소 가스가 얼마나 포집되었는지는 GC를 통해서 확인할 수 있었다. 10 bar의 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스 주입 후 순수 이산화탄소나 아산화질소 가스를 10 bar 더 추가 주입하는 결과와 17 bar의 혼합 가스 주입 후 순수 가스를 3 bar 더 추가 주입하는 결과 모두 두 가스 중 특정 가스의 조성비의 변화와 관계없이 하이드레이트 내 아산화질소의 포집 비율은 이산화탄소의 포집 비율보다 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 아산화질소와 이산화탄소가 동일한 분자량을 가지고 있음에도 불구하고, 포집 비율이 다르다는 것은 하이드레이트적 특성이 다르다는 것을 의미한다.

위 결과들을 종합하여 살펴보았을 때, 이산화탄소와 아산화질소 간의 분자량은 매우 유사하나 상평형 결과에서 동일한 압력조건일 때 두 가스 하이드레이트의 상평형 점이 서로 다른 온도에서 형성됨을 확인하였다. 또한 같은 비율의 이산화탄소-아산화질소 혼합 가스에 추가적으로 주입하는 가스만 달리하여 형성시킨 가스 하이드레이트에서 이산화탄소와 아산화질소 두 가스의 포집률이 서로 상이한 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 두 가스의 하이드레이트적 특성이 다르다는 결론을 얻어낼 수 있다. 이산화탄소를 대신해서 아산화질소를 활용하는 방법은 두 가스의 특성이 다르기 때문에 이산화탄소를 사용할 수 없다는 것을 확인할 수 있었고, 본 연구의 결과는 향후 두 가스 간의 추가적인 관계를 확인하기 위한 연구에 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- 박정우, 2014. 온도-의존 하이드로퀴논 크리스테이트의 구조적 변화 및 객체분자의 거동에 관한 연구. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교
- 서영록, 2014. 라만 분광법을 이용한 메탄, 이산화탄소, 질소, 아세톤 혼합 하이드레이트 내 객체분자 거동에 관한 연구. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교.
- 이형훈, 2012. 이산화탄소-메탄-질소 혼합가스 하이드레이트의 상평형, 분광학적 분석 및 가스저장 성능에 관한 연구. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교
- Amir H. Mohammadi. & Dominique. Richon., 2009. Equilibrium Data of Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Clathrate Hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, 54. 279-281
- Berecz, E. & Balla-Achs, M. 1983. Gas Hydrates, *Elsevier*.
- Englezos, P. & Lee, J.D., 2005. Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies. *Korean J. Chem. Eng.*, 22, pp.671-681.
- Guo, T. M., & Qiu, J. H., 2002. Kinetics of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems. *Chinese J. Chem. Eng.*, 10, pp 316-322
- Happel, J., Hnatow, M. A., & Meyer. H., 1994. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 715, pp.412-424.

- Jeffrey, G. A., 1984. Inclusion compounds, *Academic Press: London*
- Kang, S. P. & Lee, H., 2000. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp.4397-4400.
- Kvenvolden, K. A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96, pp.3420-3426.
- Mak, T. C. W. & McMullan, R. K., 1965. Polyhedral Clathrate Hydrate X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide. *J. Chem. Phys*, 42, pp.2732-2737
- McMullan, R. K. & Jeffrey, G. A., 1965. Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate. *J. Chem. Phys*, 42, pp.2725-2732
- Ripmeester, J. A., et al., 1987. A new clathrate structure. *Nature*, 325, pp.135-136.
- Seo, Y. R. et al., 2015. Equilibrium, Kinetics, and Spectroscopic Studies of SF<sub>6</sub> Hydrate in NaCl Electrolyte Solution. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6045- 6050.
- Seo, Y. T., Kang, S. P., & Lee, H., 2001. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1, 4-dioxane and acetone. *Fluid Phase Equilib.*, 189, pp.99-110.
- Sloan, E. D., 1998. Clathrate Hydrates of Natural Gases; 2nd ed., *Revised and Expanded; Marcel-Dekker: New York, U.S.A.*
- Sloan, E. D., 1998. Gas hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy & Fuels*, 12, pp.191-196.
- Takeshi, S., Akira, K., Keisuke, S. & Kazunari, O., 2009. High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Spectroscopic Studies on the Nitrous Oxide Hydrate System. *J. Chem. Eng. Data*, 54, pp.2301-2303



Toby, B. H., 2001. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.*, 34. 210-213

Toby, B. H., 2005. CMPR - A Powder Diffraction Toolkit. *J. Appl. Cryst.*, 38. 1040-1041

Vlahakis, J.G., Chen, H.-S., Suwandi, M.s. & Bardhum, A.J. 1972. The Growth Rate of Ice Crystals: Properties of Carbon Dioxide Hydrate, a Review of 51 Gas Hydrates. Syracuse University Research and Development Report 830, U.S. Department of the Interior, Washington, DC, November.

Yamamoto, Y. et al., 2003. Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Mixture by Hydrate Formation. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 36, pp.971-978.

Yang, Y. J. et al., 2016. Cage Occupancy and Stability of N<sub>2</sub>O-Encaged Structure I and II Clathrate Hydrates. *Energy Fuels*, 30, 9628-9634

