



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

일산화탄소와 프로판 혼합가스
하이드레이트의 상평형 및 분광학적 특성
연구

Phase Equilibrium and Spectroscopic Characterization of CO
and C₃H₈ Binary Clathrate Hydrates

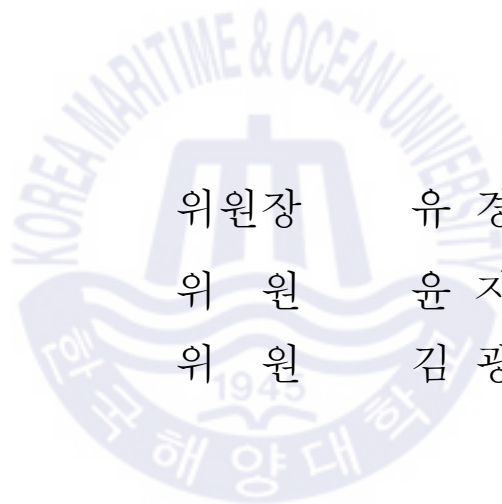
지도교수 윤 지 호

2020년 8월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과
정 재 학

본 논문을 정재학의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 유 경 근 (인)

위 원 윤 지 호 (인)

위 원 김 광 염 (인)

2020년 7월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi

1. 서 론

1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 가스하이드레이트	3
1.3 연구내용	5

2. 가스하이드레이트 합성 및 연구방법

2.1 가스하이드레이트 합성	6
2.2 상평형곡선 측정	7
2.3 Raman spectroscopy	12
2.4 Synchrotron X-ray diffraction	15
2.5 Gas chromatography analysis	17

3. 연구결과

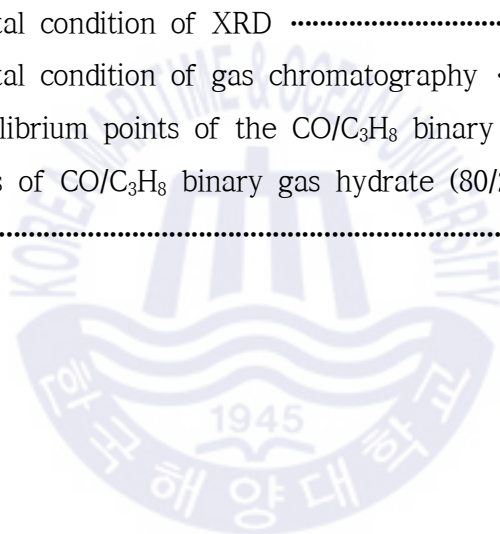
3.1 상평형곡선 측정	20
3.2 Raman spectroscopy	23
3.3 Synchrotron X-ray diffraction	27
3.4 Gas chromatography analysis	29

4. 결 론	34
감사의 글	35
참고문헌	36



List of Tables

Table 1 Research status of CO and hydrocarbon hydrate	2
Table 2 Experimental condition of phase equilibrium curve measurement 11	
Table 3 Experimental condition of Raman spectroscopy	14
Table 4 Experimental condition of XRD	16
Table 5 Experimental condition of gas chromatography	19
Table 6 Phase equilibrium points of the CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate	22
Table 7 Parameters of CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate (80/20, 60/40, 40/60 and 20/80 mol%)	28



List of Figures

Fig. 1 Syngas process (production & application)	3
Fig. 2 Crystal structure of gas hydrate clathrate	4
Fig. 3 Photograph of high-pressure ball mill cell	6
Fig. 4 Phase equilibrium curve of gas hydrate	7
Fig. 5 Process for measuring phase equilibrium curve of gas hydrate	8
Fig. 6 Phase equilibrium points of CO hydrate	9
Fig. 7 Phase equilibrium points of C ₃ H ₈ hydrate	10
Fig. 8 High-pressure phase equilibrium curve measurement equipment ·	11
Fig. 9 Raman spectroscopy peaks in H ₂ O molecules area	13
Fig. 10 Customized Raman spectrometer	14
Fig. 11 Schematic diagram of XRD principle	15
Fig. 12 Gas chromatography (Younglin, ACME 6100)	17
Fig. 13 Gas chromatography peaks of CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate	18
Fig. 14 The phase equilibrium open symbols of the CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate in 274-283 K	21
Fig. 15 The phase equilibrium open symbols of the CO hydrate, the C ₃ H ₈ hydrate (black) and the CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate (red)	21
Fig. 16 The Raman spectrum area of C ₃ H ₈ (blue), CO (red), H ₂ O (green) and N ₂ (purple) molecules.	24
Fig. 17 The Raman spectra at around 2000-4000 cm ⁻¹ show the gas occupation of CO and C ₃ H ₈ molecules, and H ₂ O molecules.	25
Fig. 18 The two peaks (2133.7, 2135.3 cm ⁻¹) in the C-O stretch area change as concentration of the CO/C ₃ H ₈ binary gas hydrate changes. ...	26

Fig. 19 XRD patterns of CO/C₃H₈ binary gas hydrate (80/20, 60/40, 40/60 and 20/80 mol%, black, red, blue and green lines, respectively). Vertical ticks below the XRD patterns represent the theoretical XRD spectra of sII (red), sI (blue) hydrate and ice (green). 27

Fig. 20 The concentration of CO and C₃H₈ molecules in the CO/C₃H₈ binary gas hydrate. 30

Fig. 21 The selectivity of CO and C₃H₈ molecules in the CO/C₃H₈ binary gas hydrate. 31

Fig. 22 Separation process of CO/C₃H₈ gas mixture 32

Fig. 23 C₃H₈ molecules separation from CO/C₃H₈ gas mixture via gas hydrate 33



일산화탄소와 프로판 혼합가스 하이드레이트의 상평형 및 분광학적 특성 연구

정 재 학

한국해양대학교 대학원
해양에너지자원공학과

초 록

무색, 무미(味)이며 유독가스인 일산화탄소(CO)는 프로판(C₃H₈) 및 천연가스의 불완전 연소에 의해 생성될 수 있다. 화학공정의 관점에서 볼 때, 일산화탄소는 합성가스의 주요 성분으로, 가솔린, 암모니아 및 메탄올과 같은 다양한 화학물질을 생산하는 데 중요한 중간산물이다. 본 연구에서는 클라스레이트 화학 및 공학 분야에서 아직까지 연구되지 않은 일산화탄소와 프로판 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 거동과 분광학적 특성에 대해 조사하였다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트는 각각 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mol%의 일산화탄소/프로판 혼합가스로 형성시켰다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 3상 평형 경계는 광범위한 온도 및 압력 (200-300 K, 20-30 MPa)에서 고압 반응셀을 사용하여 측정되었다. 순수한 일산화탄소 하이드레이트는 형성 조건에 따라 안정한 structure II (sII) 또는 준안정한 structure I (sI)를 형성하는 반면, 순수한 프로판 하이드레이트는 sII만을 형성하는 것으로 알려져 있다. Synchrotron X-ray diffraction (XRD)를 사용하여 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 결정 구조를 확인하였다. XRD 결과는 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트가 모든 비율의 가스에 대해 sII

결정구조를 형성하는 것을 보여주었다. Raman spectroscopy를 이용하여 sII 하이드레이트 동공 내에 일산화탄소와 프로판 객체 분자의 포접 여부를 확인하였다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 포접된 가스 비율 측정 결과는 프로판 분자가 일산화탄소 분자보다 sII 하이드레이트의 동공을 우선적으로 점유한다는 것을 나타내었다. 이 결과들은 하이드레이트 기반 가스 분리 공정에서 일산화탄소와 프로판의 선택적 분리에 좋은 정보를 제공한다.

KEY WORDS: 일산화탄소; 프로판; 가스하이드레이트; 상평형; 분광학적 분석



Phase Equilibrium and Spectroscopic Characterization of CO and C₃H₈ Binary Clathrate Hydrates

Jeong, Jae Hak

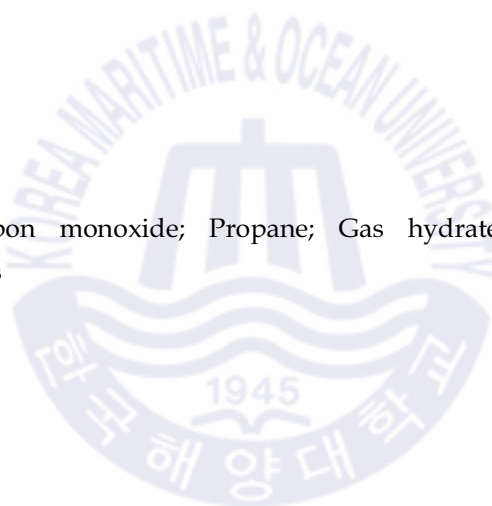
Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Carbon monoxide (CO), which is a colorless, tasteless and poisonous gas, can be produced by the incomplete combustion of propane (C₃H₈) and natural gases. From a point of view of chemical process, CO is a primary component of syngas, which is a crucial intermediate resource in producing a variety of chemicals such as gasoline, ammonia, and methanol. In this study, we investigate thermodynamic behavior and spectroscopic characterization of CO and C₃H₈ binary clathrate hydrates, which has not yet been studied in the clathrate chemistry and engineering fields. The CO/C₃H₈ clathrate hydrates were formed from CO/C₃H₈ gas mixtures of 80/20, 60/40, 40/60, and 20/80 mol%, respectively. Three-phase equilibrium boundaries of CO/C₃H₈ clathrate hydrates were measured using a high-pressure cell in a wide range of temperature and pressure (200-300 K and 20-30 MPa). It is known that pure CO hydrate forms stable structure II (sII) or metastable structure I (sI) depending on the formation condition, whereas pure C₃H₈ hydrate forms only sII. Synchrotron

X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystal structure of CO/C₃H₈ clathrate hydrates. The XRD results reveal that the CO/C₃H₈ clathrate hydrates show the sII crystalline product for all binary gas mixtures. Raman spectroscopic methods confirm the enclathration of both CO and C₃H₈ guests in the cages of sII clathrate hydrates. Direct-release measurements of CO/C₃H₈ clathrate hydrates indicate that C₃H₈ molecules preferentially occupy the cages of sII clathrate hydrate rather than CO molecules. These results provide good information for selectively separating CO and C₃H₈ from CO/C₃H₈ gas mixtures via a hydrate-based gas separation process.

KEY WORDS: Carbon monoxide; Propane; Gas hydrate; Phase equilibrium; Spectroscopic analysis



제 1 장 서 론

1.1 연구배경 및 목적

가스하이드레이트는 1810년 Sir Humphry Davy에 의해 처음 발견이 되었다 (United Nations Environment Programme, 2014). 1900년대 석유 및 천연가스의 생산 파이프라인에서 하이드레이트 결정이 형성되어 파이프라인을 막는 현상이 발생하자 이를 해결하기 위해 본격적으로 하이드레이트 연구가 시작되었다 (Gao, 2008). 가스하이드레이트는 메탄 등의 탄화수소뿐만 아니라 이산화탄소, 아산화질소 등 다양한 가스와 반응하여 형성이 된다 (Wroblewski, 1882a, b, c; Sánchez et al., 2018; Teymouri et al., in press; Yang et al., 2016; Mohammadi et al., 2011). 이에 공업적, 상업적으로 유용한 가스를 하이드레이트로 포집 및 저장하는 연구도 진행되었다. 최근에는 혼합가스로 하이드레이트 형성 시 가스마다 선택도가 다른 것을 이용하여 가스분리의 목적으로도 연구되고 있다. Table 1은 일산화탄소(CO)와 탄화수소 및 관련 혼합가스 하이드레이트들의 연구동향을 보여준다 (Ando et al., 2012; Amtawong et al., 2016; Awoonor-Williams and Rowley, 2017; Buchanan et al., 2005; Cao et al., 2016; Choukroun et al., 2010; Cox et al., 2018; Davidson et al., 1987; Department of Physics, Chemistry and Biology, 2016; Giavarini et al., 2003; Lederhos et al., 1992; Lee et al., 2014, 2018; Mohammadi et al., 2005; Jin, 2016; Skiba et al., 2009; Subramanian et al., 2001; Vu et al., in press). 일산화탄소와 프로판(C₃H₈) 혼합가스 하이드레이트는 아직까지 연구가 되지 않은 분야이며 본 연구는 이에 대한 압력-온도 상평형 거동과 분광학적 특성에 대해 파악하고자 한다. 더 나아가 일산화탄소와 프로판 혼합가스의 가스분리 매개체로서의 가능성을 확인하고 후속공정으로 연계가 가능한 가스하이드레이트 기반 가스 분리공정을 제안하고자 한다.

Table 1 Research status of CO and hydrocarbon hydrate

Guest molecule	Research status
CH ₄	Buchanan et al. (2005) Choukroun et al. (2010) Cox et al. (2018) Lederhos et al. (1992) Department of Physics, Chemistry and Biology (2016)
C ₂ H ₆	Cao et al. (2016) Vu et al. (in press)
C ₃ H ₈	Amtawong et al. (2016) Giavarini et al. (2003) Jin (2016)
C ₃ H ₈ +H ₂	Skiba et al. (2009)
CH ₄ +C ₂ H ₆	Lee et al. (2014) Subramanian et al. (2001)
CH ₄ +C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	Ando et al. (2012)
CO	Awoonor-Williams and Rowley (2017) Davidson et al. (1987) Mohammadi et al. (2005)
CO+H ₂	Lee et al. (2018)

일산화탄소는 탄소화합물 합성, 복합가스화발전(IGCC)의 연료 등 활용도가 다양한 합성가스(Syngas)의 주요 성분으로 사용이 가능하며 프로판은 atmospheric non-thermal plasma, gliding arc plasma, 메테인 개질을 이용하여 합성가스 생산이 가능하고 수소비율이 높은 가스를 생산할 수 있다 (Fig. 1)

(Chun, 2006; Chun et al., 2006; Dennis et al., 2007; Gary, 2017; Gentillon & Toledo, 2013, Guo et al., 2010; Lee et al., 2009; Ting & Ouni et al., 2009). 본 연구를 통해 효율적이고 경제적인 가스하이드레이트 기반 가스 분리공정설계가 확립된다면 에너지분야, 유기화학분야 등에서 유용한 데이터로 활용될 것으로 기대된다.

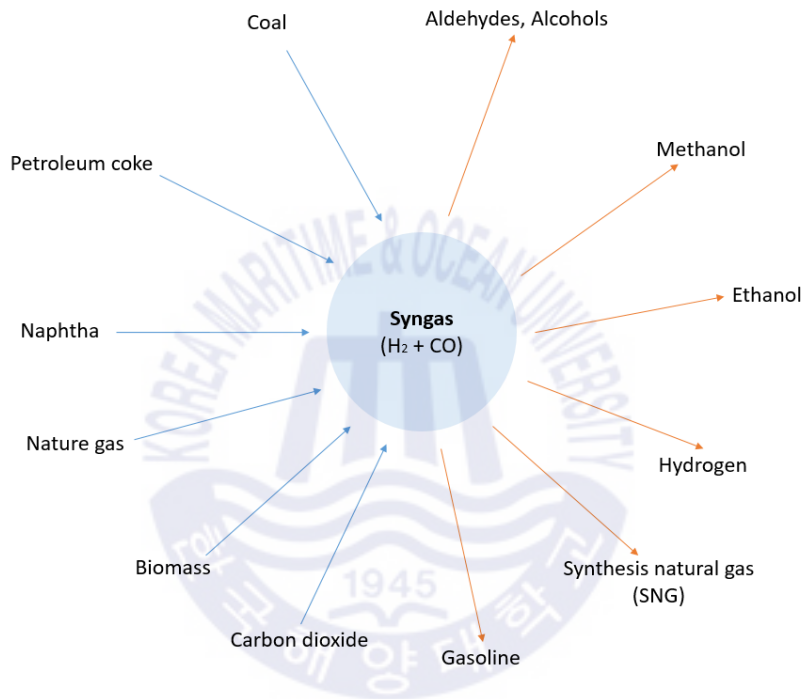



Fig. 1 Syngas process (production & application)

1.2 가스하이드레이트


가스하이드레이트는 클라스레이트 화합물의 범주에 속해있으며 객체분자와 주체분자와의 상호작용과 물리적 결합에 의해 저온, 고압에서 형성되는 포접화합물이다. 가스하이드레이트의 결정구조는 structure I (sI), structure II (sII), structure H (sH) 세 가지로 알려져 있다 (Sloan, 1988, 1998, 2003; Ripmeester et al., 1987; Udachin et al., 2002). 각각의 구조는 동공의 수, 동공의 크기들이

모두 다르며, 구조마다 포접할 수 있는 객체분자의 종류도 다르다. Fig. 2는 하이드레이트의 세가지 구조에 대한 결정 정보를 나타낸 그림이다. 일산화탄소 하이드레이트는 sI, sII 구조를 형성하며 일산화탄소 분자는 큰 동공(sI : $5^{12}6^2$, sII : $5^{12}6^4$) 작은 동공(sI : 5^{12} , sII : 5^{12})에 갇힌다 (Petuya et al., 2017; Mohammadi & Richon, 2010). 프로판 하이드레이트는 sII 구조를 형성하며 프로판 분자는 큰 동공($5^{12}6^2$)에만 갇히는 것으로 알려져 있다 (Rawn et al., 2003).

Hydrate Crystal Structure	I		II		H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters (Å)	a=12		a=17.3		a=12.26 c=10.17		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of cavities	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



CO



C₃H₈

Fig. 2 Crystal structure of gas hydrate clathrate

가스하이드레이트는 메탄하이드레이트 자원개발과 맞물려 활발한 연구가 이루어졌다. 부피대비 상당히 높은 가스저장능력을 가지고 있으며 (이산화탄소의 경우 hydration number = 5.75), 무엇보다도 지구에 풍부하게 존재하는 물을 이용할 수 있고 온도, 압력 조절만으로 반응시킬 수 있다는 장점이 있다

(Anderson, 2003). 기 산업에서의 가스저장/운송 방식은 압축 또는 액화 방식을 사용하고 있는데 압축의 경우 높은 압력으로 인해 폭발 또는 누출의 위험성이 있고 액화의 경우 낮은 온도를 유지시키는 항온장비의 유지비용으로 인해 비용면에서 단점이 있다. 가스하이드레이트를 이용하면 압축 또는 액화 방식보다 상대적으로 낮은 압력, 높은 온도에서 가스저장/운송이 가능하므로 비용절감이 되며 안정성이 증대된다. 또한 고체형태이므로 저장/운송 과정에서 취급이 쉬우며 가스하이드레이트에 사용되는 물은 재사용이 가능하므로 순환 공정설계도 가능하다.

1.3 연구내용

본 연구에서는 하이드레이트를 이용하여 4가지 몰비의 일산화탄소/프로판 혼합가스 (80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mol %)의 상평형 거동 및 분광학적 특성 분석을 통해 기초 물성 데이터를 제시한다. 또한 선택적 가스포집능력을 확인하여 합성가스 생산 공정으로의 응용 가능성을 제시한다. 라만 분광법은 하이드레이트 동공내에 일산화탄소와 프로판의 포집유무를 확인하기 위해 실시하였다. 일산화탄소와 프로판의 분자진동 피크를 검출해내어 하이드레이트 내부에 포집 여부를 증명이 가능하다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 결정구조를 분석하기 위해 Synchrotron X-ray diffraction (XRD)를 이용하였다. 1.2에서 기술한바와 같이 일산화탄소와 프로판은 단일 가스로 하이드레이트 형성 시 서로 다른 구조를 형성한다. Synchrotron XRD는 고체결정의 구조분석에 최적화된 분석법으로서, 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 정확한 구조와 격자파라미터 정보를 얻기 위해 분석을 진행하였다. 열역학적 거동분석은 일산화탄소/프로판 하이드레이트 상평형곡선 분석을 통해 이루어졌다. 상평형곡선 데이터를 축적하면 가스하이드레이트 공정 영역을 효율적으로 설정할 수 있는 데이터로 활용할 수 있다. 하이드레이트의 선택적 가스포집능력은 가스크로마토그래피를 이용하여 분석을 진행하였다.

제 2 장 가스하이드레이트 합성 및 연구방법

2.1 가스하이드레이트 합성

본 연구에서는 분광학적 분석 및 가스크로마토그래피 분석에 사용할 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트를 얼음과 가스의 반응을 통해 합성을 진행하였다. 일산화탄소/프로판 혼합가스는 순도 99.99 mol%의 가스를 사용하였고 물은 증류수를 사용하였다. 먼저 얼음을 45 μ m 이하의 입도로 분쇄하여 Fig. 3의 고압 볼밀(ball mill) 반응셀 내부에 일산화탄소/프로판 혼합가스 각 비율에 따라 압력을 주입하여 (80/20 : 1.8 MPa, 60/40 : 1.2 MPa, 40/60 : 1.0 MPa, 20/80 : 0.8 MPa) 200 rpm 으로 회전시키며 24시간 단위로 270 K - 278 K - 270 K 3일간 온도교차 반응시켰다.



Fig. 3 Photograph of high-pressure ball mill cell

2.2 상평형곡선 측정

가스하이드레이트 연구 중 상평형곡선 측정은 객체분자와 주체분자와의 열역학적 거동을 분석하기 위해 필수적이다. 온도와 압력에 따라 변화하는 상(phase)들의 분석을 통해 하이드레이트를 형성시키는 최적의 공정영역을 설정할 수 있다. Fig. 4는 가스하이드레이트의 상평형 곡선의 일반적인 그래프 형태를 나타낸 것이다. 각 문자는 해당 영역에서 존재하는 상을 의미한다(I : ice, H : hydrate, L_w : liquid water, V : vapor). 압력과 온도가 상평형 곡선의 상단영역에 위치하게 되면 하이드레이트 형성이 일어나게 된다. 상평형곡선 측정방법은 Fig. 5에서 개략적으로 나타내었으며 아래에 자세히 기술하였다.

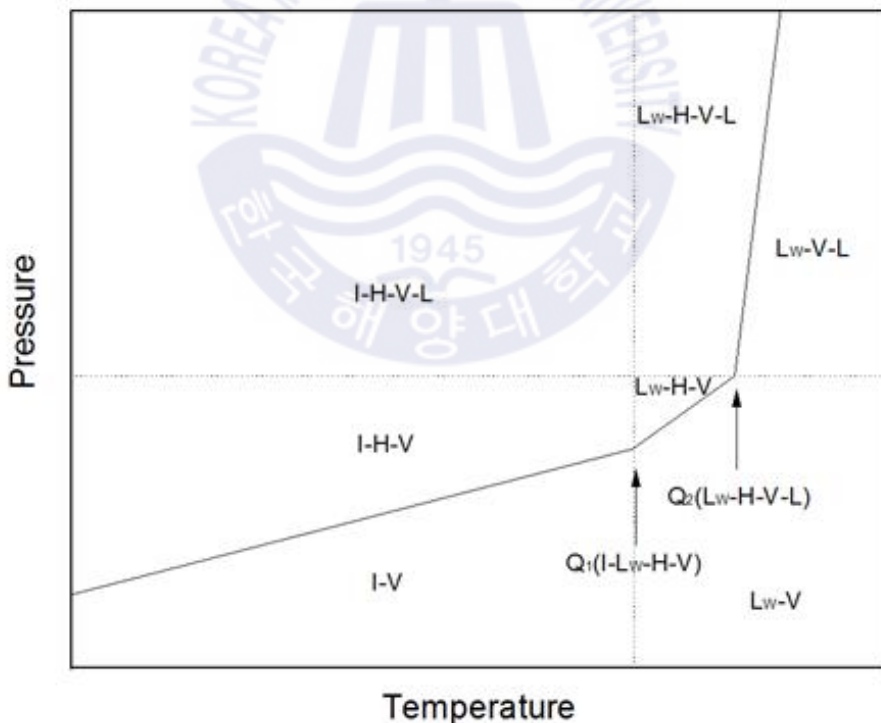


Fig. 4 Phase equilibrium curve of gas hydrate

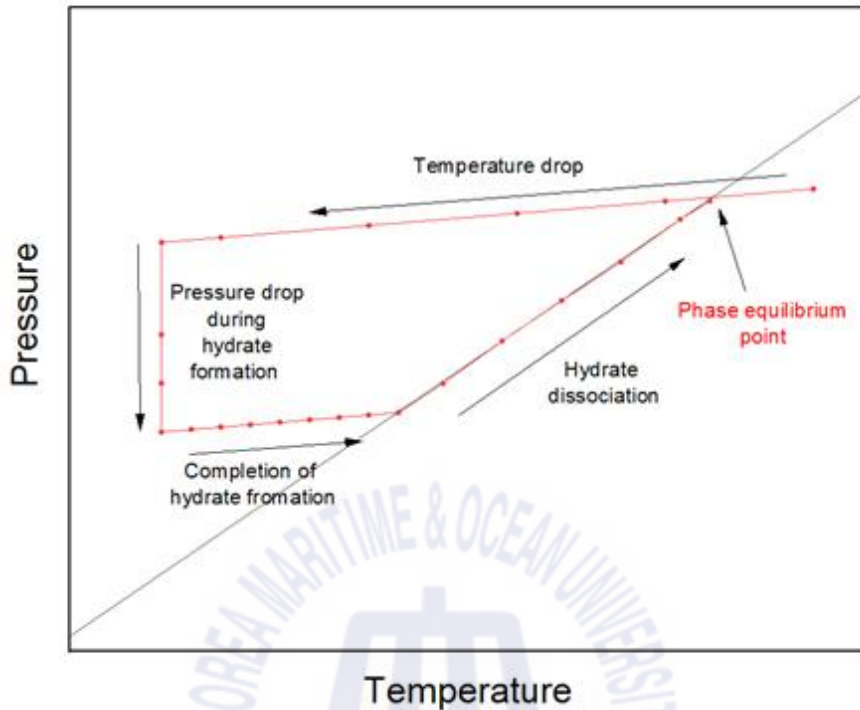


Fig. 5 Process for measuring phase equilibrium curve of gas hydrate

(1) 교반기가 있는 고압반응기에 증류수를 주입하고 탈기시킨다. 그 후 반응할 가스로 일정 초기압력을 주입한 상태에서 초기온도를 상평형곡선의 하단에 위치하도록 충분히 높게 설정한다.

(2) 온도를 영하로 내리면 하이드레이트 영역에 들어오게 되면서 하이드레이트 형성이 시작된다. 하이드레이트 형성이 시작됨에 따라 가스가 하이드레이트 내부에 갇히므로 압력이 급격하게 내려가게 된다. 이때 교반기를 400 rpm으로 계속 돌려주어 반응이 보다 더 빠르고 완벽하게 이루어지도록 한다.

(3) 압력이 내려가다가 일정 압력에서 유지가 되면 하이드레이트 형성이 완료된 것으로 보고, 온도를 0.2 °C/hour 으로 천천히 올리면서 하이드레이트를 해리시키게 된다. 하이드레이트가 해리되면서 가스가 빠져나오기 때문에 압력이 점차 증가하게 된다.

(4) 온도를 올림에 따라 압력이 증가하다가 최종적으로 Fig. 5과 같이 곡선이 처음 지나왔던 경로와 교차하는 지점이 생기게 되는데 이 점을 상평형곡선상의 한 점으로 기록하게 된다. 이 과정을 압력을 변화하며 반복측정을 하게 되면 상평형곡선이 완성된다.

Fig. 6과 7은 일산화탄소와 프로판의 각각의 하이드레이트 상평형점들이다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트는 이 점들 사이에 형성될 것으로 예상하였다. 본 연구의 상평형곡선 측정은 친환경실험실에서 보유한 고압 상평형 측정장비를 사용하였으며 (Fig. 8), 일산화탄소/프로판 각 비율에 따라 측정 시작 온도와 압력은 Table 2와 같이 설정하였다.

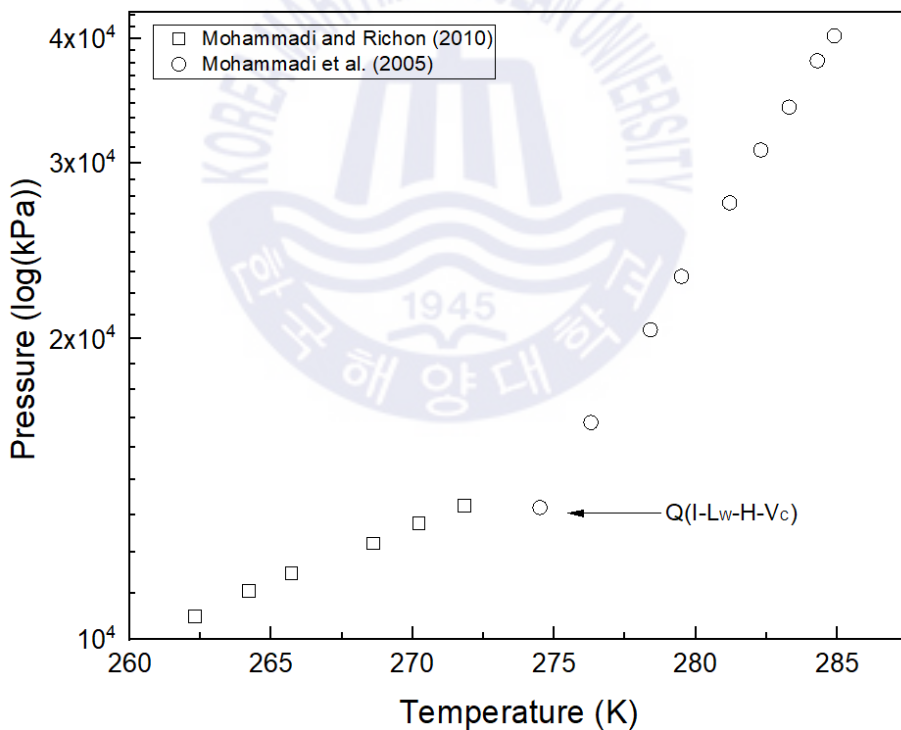


Fig. 6 Phase equilibrium points of CO hydrate

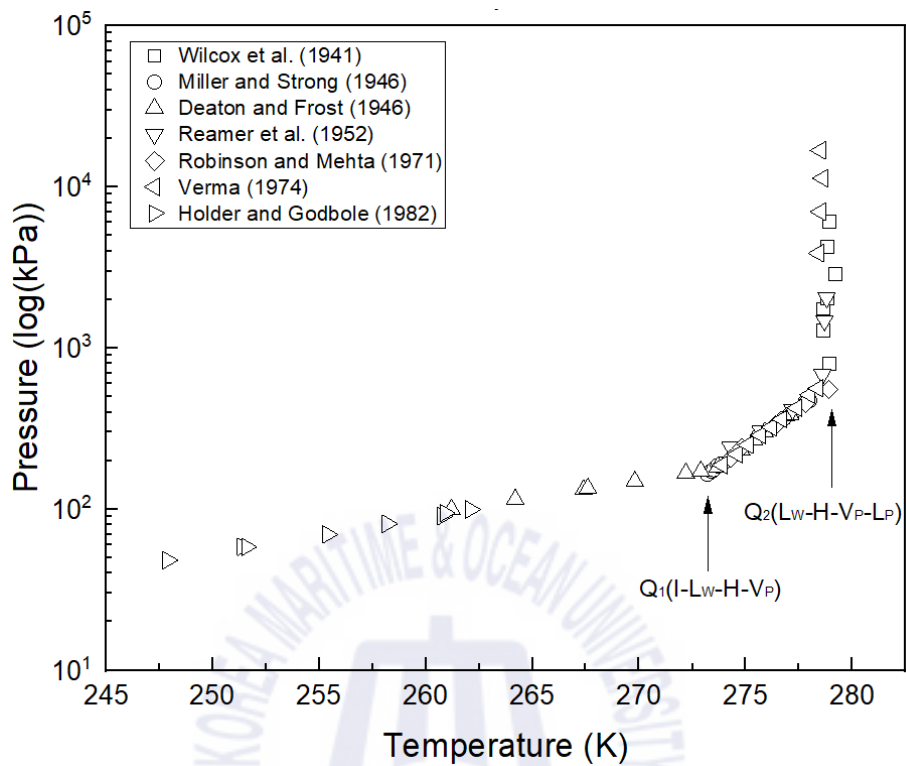


Fig. 7 Phase equilibrium points of C_3H_8 hydrate



Fig. 8 High-pressure phase equilibrium curve measurement equipment

Table 2 Experimental condition of phase equilibrium curve measurement

Experimental condition	
Stabilization time	> 1 hour
Stirring speed	400 rpm
Starting point (CO/C ₃ H ₈)	80/20 : 1.8 MPa, 278 K
	60/40 : 1.2 MPa, 278 K
	40/60 : 1.0 MPa, 278 K
	20/80 : 0.8 MPa, 278 K

2.3 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy는 라만 효과(Raman effect) 또는 라만 산란효과(Raman scattering)를 이용한 분광분석법이다. 라만 효과는 Smekal (1923)에 의해 이론적으로 예측되었으며 Raman (1922), Raman and Krishnan (1928)에 의해 발견되었다. 1998년에 라만 효과는 액체, 가스 및 고체의 성분을 분석하는 방법으로서의 중요성이 인정되어 미국 화학협회(American Chemical Society)에 의해 National Historic Chemical Landmark로 지정되었다.

진동의 기저상태에 있던 분자에 광자가 흡수되면, 분자의 전자는 광자의 에너지에 의해 해당하는 가상상태(virtual state)로 들뜨게 된다. 이러한 들뜬상태는 불안정한 상태이기 때문에 전자는 광자를 다시 방출하고 에너지준위가 낮은 상태로 이동한다. 이때 전자의 에너지준위가 기저상태보다 높은 상태(방출된 광자의 에너지가 낮아진 상태)를 스토크스 산란(Stokes scattering)이라고 하며, 반대의 경우는 안티-스토크스 산란(Anti-stokes scattering)이라고 한다. 방출된 광자의 에너지변화량은 해당분자의 진동에너지와 같으며 이것을 라만 시프트(Raman shift)라고 한다. 라만 시프트를 측정하여 분자의 진동모드를 알아낼 수 있으며 Fig. 9와 같이 피크를 얻을 수 있다. 피크의 위치와 크기를 통해 정성, 정량 분석이 가능하다.

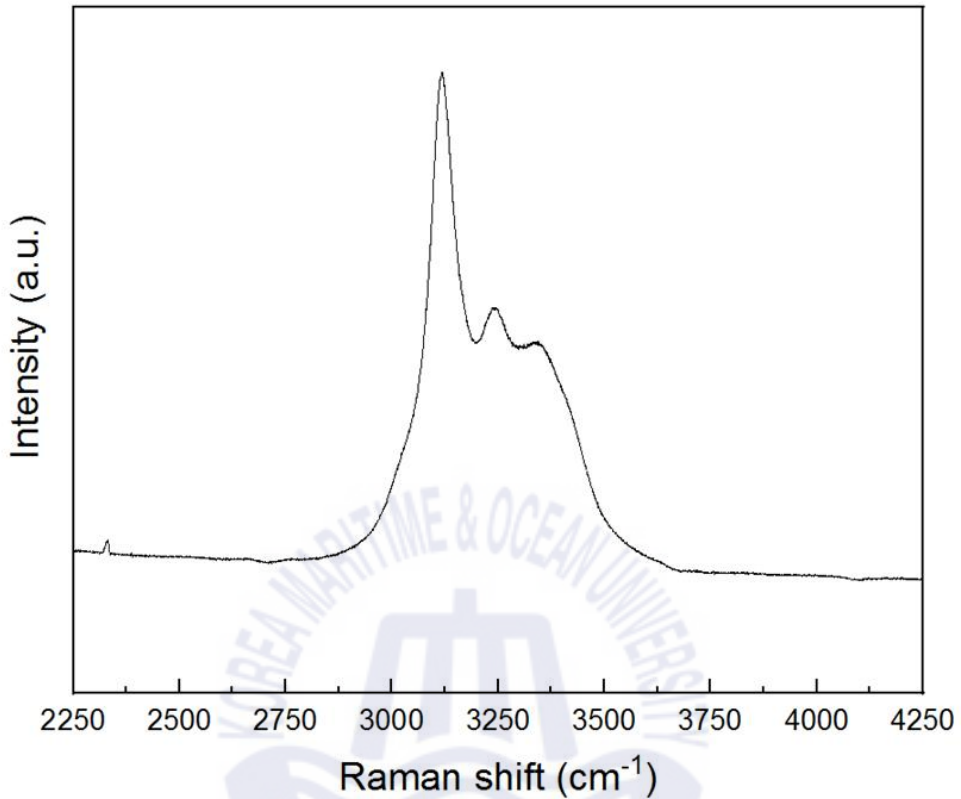


Fig. 9 Raman spectroscopy peaks in H₂O molecules area

일반적으로 실온상태에서 대부분의 분자들은 바닥상태에 있기 때문에 스토크스 산란의 강도가 강하게 측정되며, Raman spectroscopy는 강도가 강한 스토크스 산란을 이용한다. Raman spectroscopy 장비는 크게 레이저 광원, 단색기 (Monochromator), 시료고정기(Sample holder), 검출기(Detector)로 이루어져있다. 본 연구에서는 친환경에너지소재실험실의 Customized Raman spectrometer를 사용하였다 (Fig. 10).

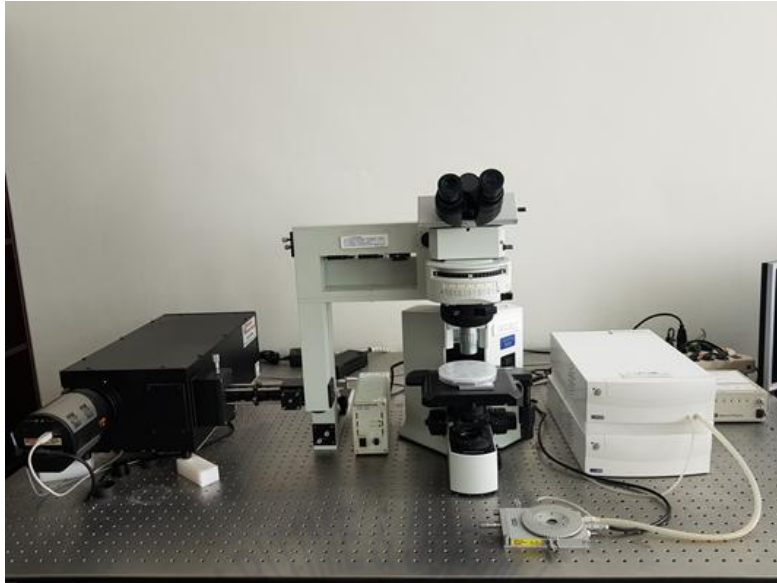


Fig. 10 Customized Raman spectrometer

Raman spectroscopy는 가스하이드레이트 내부에 가스의 포집 유무를 확인하기 위해 필요한 분석이다. 분자 사이의 결합에 의해 발생하는 진동을 통해 분석하는 라만 분광분석의 특성상 일부 물질(헬륨, 아르곤 등)들은 검출해낼 수 없다. 본 연구에서 사용하는 일산화탄소와 프로판은 Raman spectroscopy으로 검출이 가능하다. Table 3에 Raman spectroscopy의 측정 조건을 정리하였다.

Table 3 Experimental condition of Raman spectroscopy

Experimental condition	
Temperature	93 K
Laser	Nd-YAG 532 nm 150 mW
Spectra range	0-4000 cm^{-1}
Grating	1800 grooves/nm
Microscope	$\times 20$

2.4 Synchrotron X-ray diffraction

X-ray diffraction(XRD)는 Bragg' s law를 이용한 분광분석법이며 다음 식 (1)과 같다 (Bragg, 1913).

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

Fig. 11에서 X선을 임의의 결정샘플에 입사각 θ 로 조사하게 되면 산란광이 튀어나오게 된다. 이 때 각 층에서 튀어나온 산란광들이 경로차가 발생하게 되는데 이 경로차가 파장의 정수배가 되면 간섭에 의해 강도가 강해지게 된다. 이것을 회절현상이라고 부르며 이 산란광을 회절 X선이라고 한다. 이 관계식을 나타낸 것이 식 (1)이며, 식 (1)을 이용하여 격자 간격 d 를 구할 수 있다. 입사각 θ 를 다르게 하며 회절 X선의 강도를 연속적으로 측정하면 일정한 패턴을 얻을 수 있으며, 이것을 이용하여 결정샘플의 구조와 lattice parameter를 구할 수 있다.

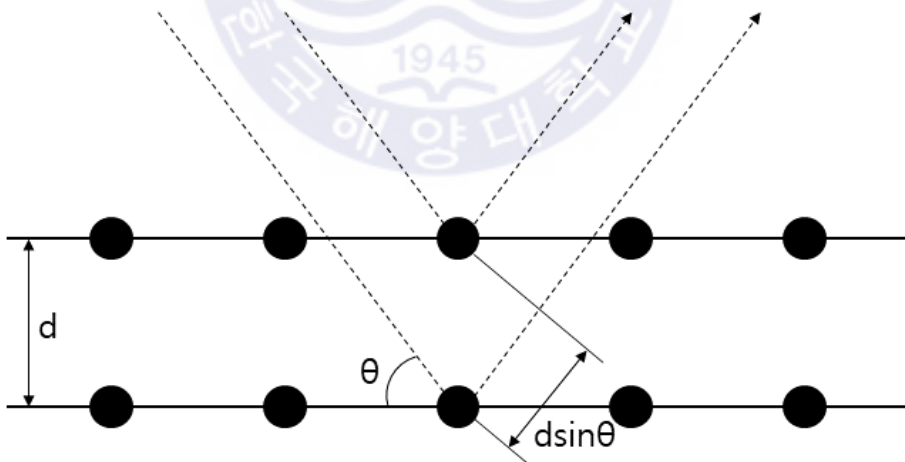


Fig. 11 Schematic diagram of XRD principle

가스하이드레이트의 lattice parameter는 객체분자의 종류, 혼합가스의 몰분율, 온도 압력 등에 따라 조금씩 달라질 수 있다. 하이드레이트는 sI, sII, sH 3가지 구조를 형성할 수 있으며, 객체분자에 따라 다른 결정구조를 형성하게 되고 가스하이드레이트의 동공개수, 동공크기 등을 계산하기 위해 결정구조 분석은 필수적이다 (Sloan, 1988, 1998, 2003; Ripmeester et al., 1987; Udachin et al., 2002). XRD는 결정구조 분석에 최적의 분석법이며, 본 연구에서는 포항가속기연구소(PAL)의 Synchrotron XRD 2D beamline을 이용하였다. 분석 조건은 Table 4에 정리하였다.

Table 4 Experimental condition of XRD

Experimental condition	
Optical source type	Bending magnet
Energy range	8-20 keV
Beam intensity	8.2×10^{11} (ph/s/0.1%BW)
Beam size	100 μm (V) \times 85 μm (H)
Detector	ADSC Q210
Wavelength	0.9000 \AA
Exposure time	15 s
Measuring angle range	$5^\circ - 67^\circ$ (2θ)
Temperature	100 K

2.5 Gas chromatography analysis

본 연구에서 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 가스 선택도는 기체크로마토그래피(Gas chromatography)를 이용하여 분석하였다. 기체크로마토그래피는 이동상(Mobile phase)들과 고정상(Stationary phase)의 상호작용에 의하여 발생하는 속도차이를 이용한 분리기법이다. 본 연구의 데이터는 Fig. 12의 영린기기 ACME 6100 기체크로마토그래피장비를 이용하였고 Autochro-2000 프로그램을 사용하여 thermal conductivity detector (TCD)로 기체를 검출하였다. 칼럼은 Molecule sieve 5A와 Porapak Q 두 개를 사용하였으며 Porapak Q만으로 일산화탄소와 프로판이 분리가 되지만 일산화탄소가 공기와는 분리가 되지 않아 Molecule sieve 5A를 사용하여 공기가 혼입되었을 때도 정확한 분석이 가능하도록 하였다. 밸브조작을 통해 Fig. 13과 같이 최적의 측정조건을 설정하였다.



Fig. 12 Gas chromatography (Younglin, ACME 6100)

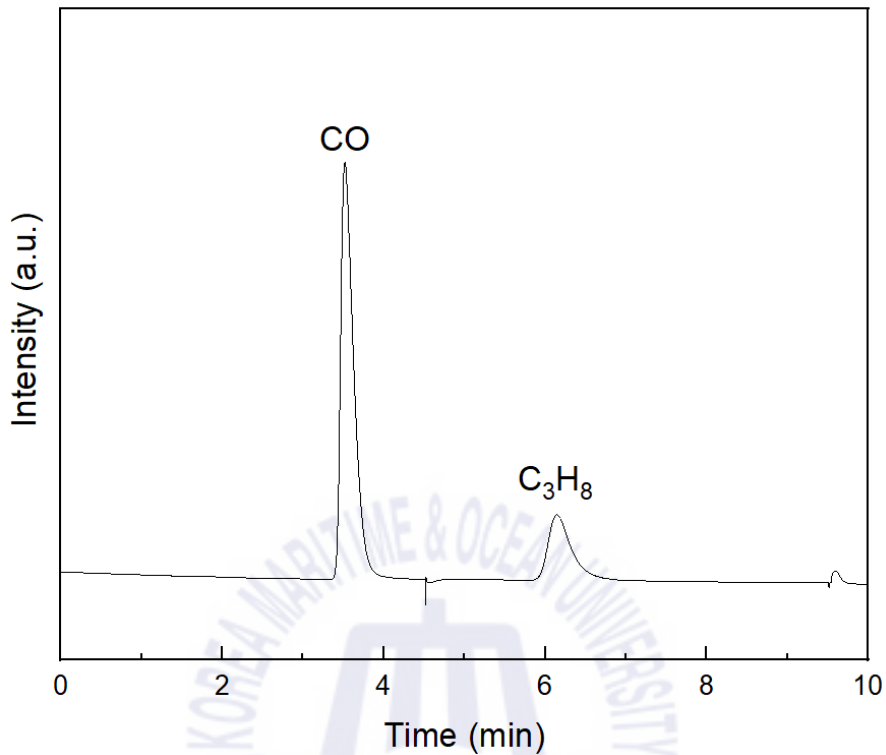


Fig. 13 Gas chromatography peaks of CO/C₃H₈ binary gas hydrate

일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 각 가스에 대한 가스선택도(α)는 다음 식과 같이 정의하였다.

$$\alpha = \frac{h_{C_3H_8}/h_{CO}}{y_{C_3H_8}/y_{CO}} \quad (2)$$

식 (2)에서 $h_{C_3H_8}$ 과 h_{CO} 는 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트 내에 포접된 가스의 몰비율이며, $y_{C_3H_8}$ 과 y_{CO} 는 일산화탄소/프로판 혼합가스의 몰비율이다. 식 (2)를 이용하여 일산화탄소/프로판 혼합가스에 따른 가스선택도를 도출해 낼 수 있다. 기체크로마토그래피 분석 조건은 Table 5와 같다.

Table 5 Experimental condition of gas chromatography

Experimental condition		
Temperature	Oven	423 K
	Detector	273 K
Flux	Injector	30 mL/min
	Detector	30 mL/min
Carrier gas	He	
Detector	Thermal conductivity detector(TCD)	
Column	Molecule sieve 5A	
	Porapak Q	

제 3 장 연구결과

3.1 상평형곡선 측정

일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 상평형곡선은 하이드레이트 합성 공정 시 반응조건을 설정할 수 있는 열역학적 안정성을 조사하기 위해 측정되었다. Fig. 14에서 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 상평형곡선들은 274-283 K에서 형성되었으며, 이 상평형 점들은 Fig. 15에서 일산화탄소와 프로판 하이드레이트의 상평형곡선 사이에서 나타났다 (Mohammadi & Richon, 2010; Sloan et al., 2008; Lunine & Stevenson, 1985). 일산화탄소/프로판 혼합가스의 액화점이 비율에 따라 다르기 때문에 상평형곡선은 일산화탄소/프로판 혼합가스의 각 사중점(Q2, 객체가스의 액화점) 온도 이하의 영역에서 측정을 진행하였다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트는 각각 276-283 K, 275-279 K, 275-278 K, 274-276 K (80/20, 60/40, 40/60, 20/80) 온도에서 측정하였으며, 상평형점들은 Table 6으로 정리하였다. 일산화탄소 하이드레이트의 상평형곡선과 비교하였을 때, 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트는 프로판가스가 20 mol%만 혼합되어도 비교적 쉽게 하이드레이트 합성이 가능하다. 그래프상에서 상평형곡선의 상단에 위치하도록 압력과 온도를 조작하면 하이드레이트 합성이 가능하며, 측정된 그래프를 참고하여 하이드레이트 합성 공정에서 효율적이고 경제적인 공정조작을 할 수 있다. 본 연구에서는 위의 상평형곡선을 참고하여 분광학적 분석과 가스크로마토그래피 분석에 사용할 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트를 고압 불밀셀에서 합성을 진행하였다.

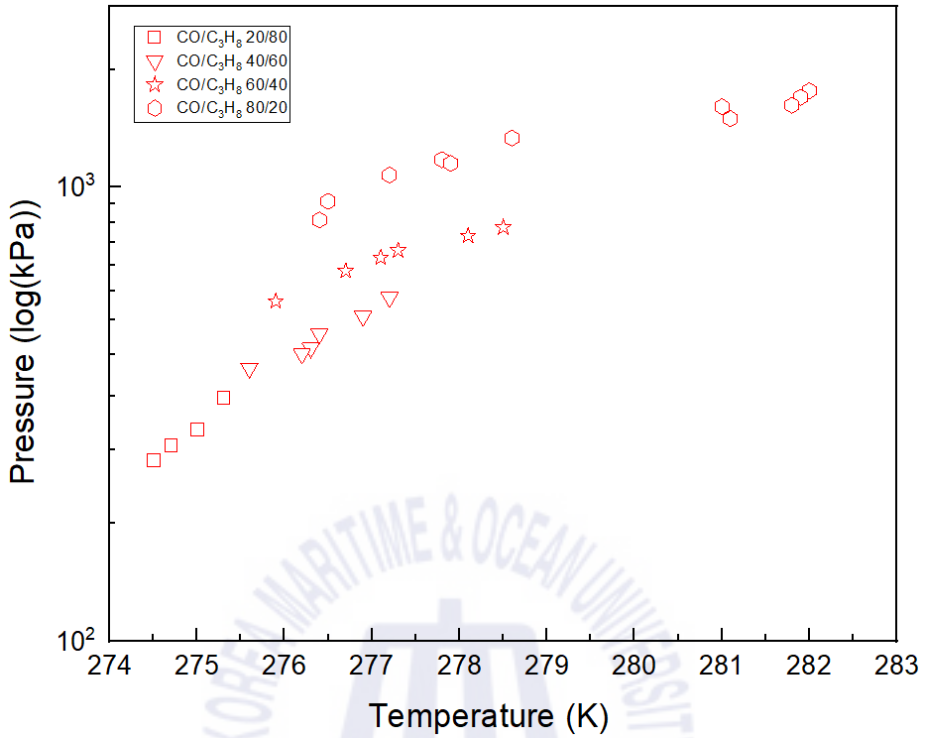


Fig. 14 The phase equilibrium open symbols of the CO/C₃H₈ binary gas hydrate in 274–283 K

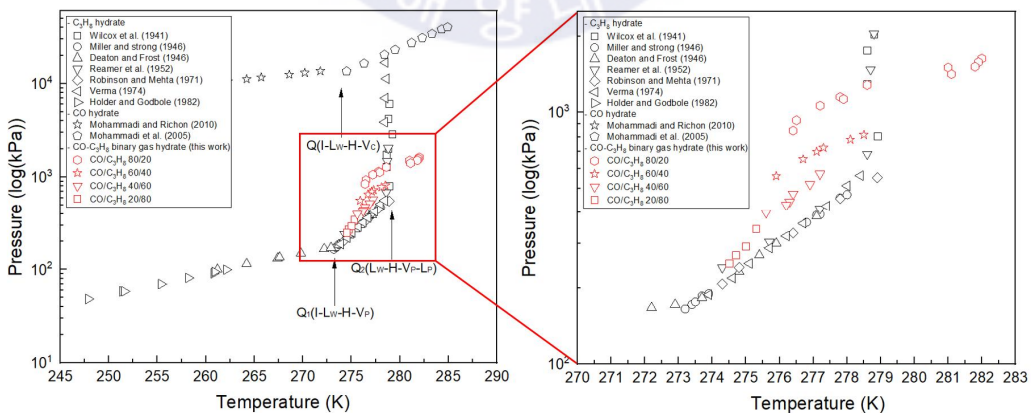


Fig. 15 The phase equilibrium open symbols of the CO hydrate, the C₃H₈ hydrate (black) and the CO/C₃H₈ binary gas hydrate (red)

Table 6 Phase equilibrium points of the CO/C₃H₈ binary gas hydrate

CO/C ₃ H ₈	Temperature (K)	Pressure (kPa)
80/20	276.4	846
	276.5	930
	277.2	1063
	277.8	1149
	277.9	1127
	278.6	1282
	281	1503
	281.1	1415
	281.8	1514
	281.9	1578
	282	1630
60/40	275.9	560
	276.7	653
	277.1	699
	277.3	725
	278.1	781
	278.5	815
40/60	275.6	399
	276.2	429
	276.3	442
	276.4	475
	276.9	519
	277.2	571
20/80	274.5	250
	274.7	270
	275	293
	275.3	344

3.2 Raman spectroscopy

Raman spectroscopy 결과는 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트에 객체분자의 포접 여부를 나타낸다. Fig. 16에서 800-1500, 2700-3100 cm^{-1} 영역의 파란색 박스안의 Raman 피크들은 프로판 분자에 의해 나타난 피크들이며, 빨간색 박스안의 2134 cm^{-1} 부근에서 나타난 피크는 일산화탄소 피크이다 (Iwamatsu et al., 2006; Jankowski et al., 2013). 초록색 박스안의 3000-3500 cm^{-1} 의 피크는 물 분자에 의해 나타나며 보라색 박스안의 2325 cm^{-1} 부근에서 나타난 피크는 질소 분자에 의해 나타난다 (Lee et al., 2012; Murphy & Roberts, 1995). 하이드레이트의 Raman spectroscopy 분석을 위해 93 K으로 온도 유지의 목적으로 액화질소를 흘려주게 되는데 이로 인해 2325 cm^{-1} 에서 질소 피크가 검출되었다. Fig. 17은 각 비율의 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트 Raman spectroscopy 결과와 순수 일산화탄소 하이드레이트를 비교한 그림이다. 800-1500, 2700-3100 cm^{-1} 영역에서 프로판 피크들이 검출되었고 이것은 하이드레이트 내부에 프로판분자가 포접되었음을 의미한다 (Kubinyi & Keresztury, 1997). 특히, 선행연구결과에서 878 cm^{-1} 의 프로판 피크는 sII 구조 하이드레이트의 큰 동공에 포접된 프로판 분자로부터 발생하는 피크로 알려져 있다 (Sloan et al., 2008). 또한, 일산화탄소/프로판 혼합가스의 프로판의 비율이 커질수록 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트 내부의 프로판 피크가 커지는 것으로 보인다. Fig. 18에서 2133-2135 cm^{-1} 영역에서 나타나는 두 개의 피크는 일산화탄소의 C-O 진동을 의미한다 (Petuya et al., 2017; Kubinyi & Keresztury, 1997). 일산화탄소 분자는 sI, sII 구조 하이드레이트의 큰 동공과 작은 동공에 모두 포접되는 것으로 알려져 있다 (Zhu et al., 2014). Petuya et al. (2017)에서 일산화탄소의 C-O 진동 피크는 sI 구조 하이드레이트에서 2135.3과 2136.3 cm^{-1} 에서 형성되었다. Fig. 18에서 일산화탄소 피크는 각각 -1.6, -0.9 cm^{-1} 이동한 2133.7, 2135.4 cm^{-1} 에서 검출되었다.

Raman spectroscopy는 하이드레이트 격자구조 내부에 일산화탄소와 프로판의 포접 여부를 규명하는데 사용되었다. 프로판 분자는 sII 구조 하이드레이트의

큰 동공 내부에만 포집되는 것으로 알려져 있고, Raman spectroscopy를 통해 sII 구조 하이드레이트의 큰 동공에 갇힌 프로판 분자 피크를 검출하였지만 정확한 결정구조 규명을 위해 synchrotron XRD를 이용하였다 (Schicks, 2018).

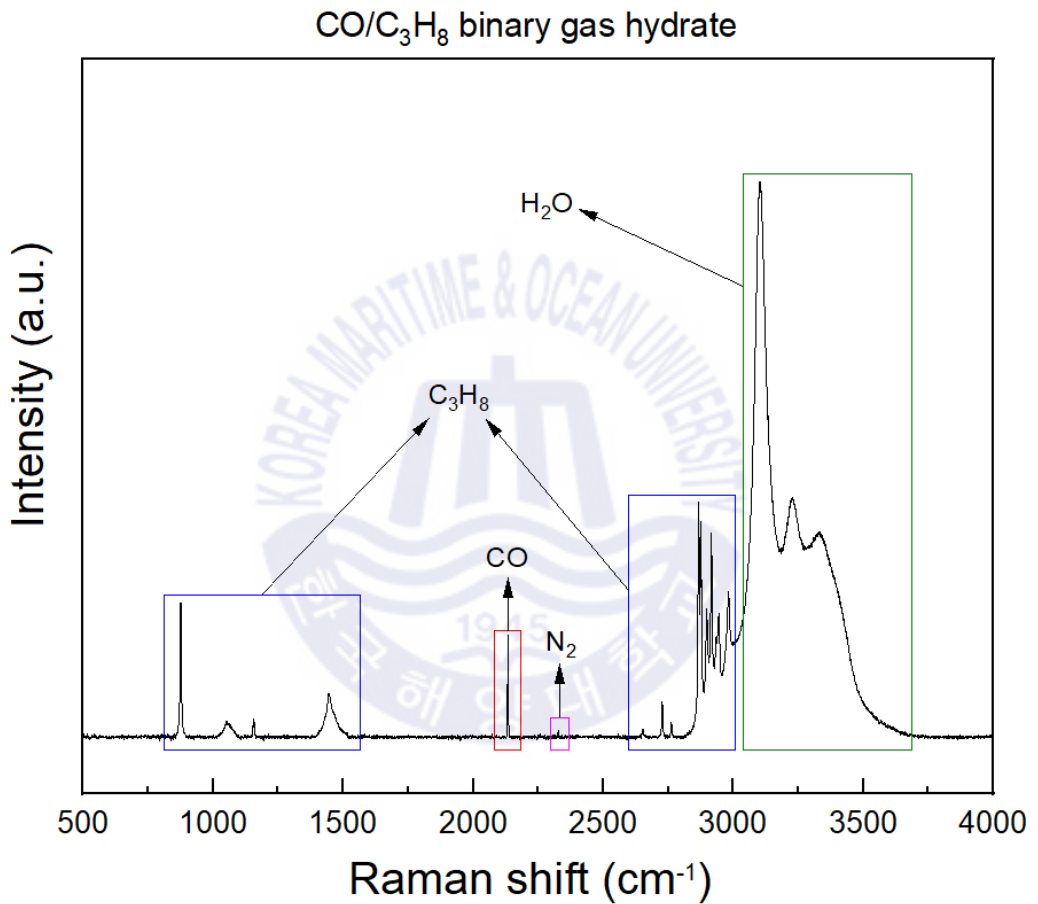


Fig. 16 The Raman spectrum area of C₃H₈ (blue), CO (red), H₂O (green) and N₂ (purple) molecules.

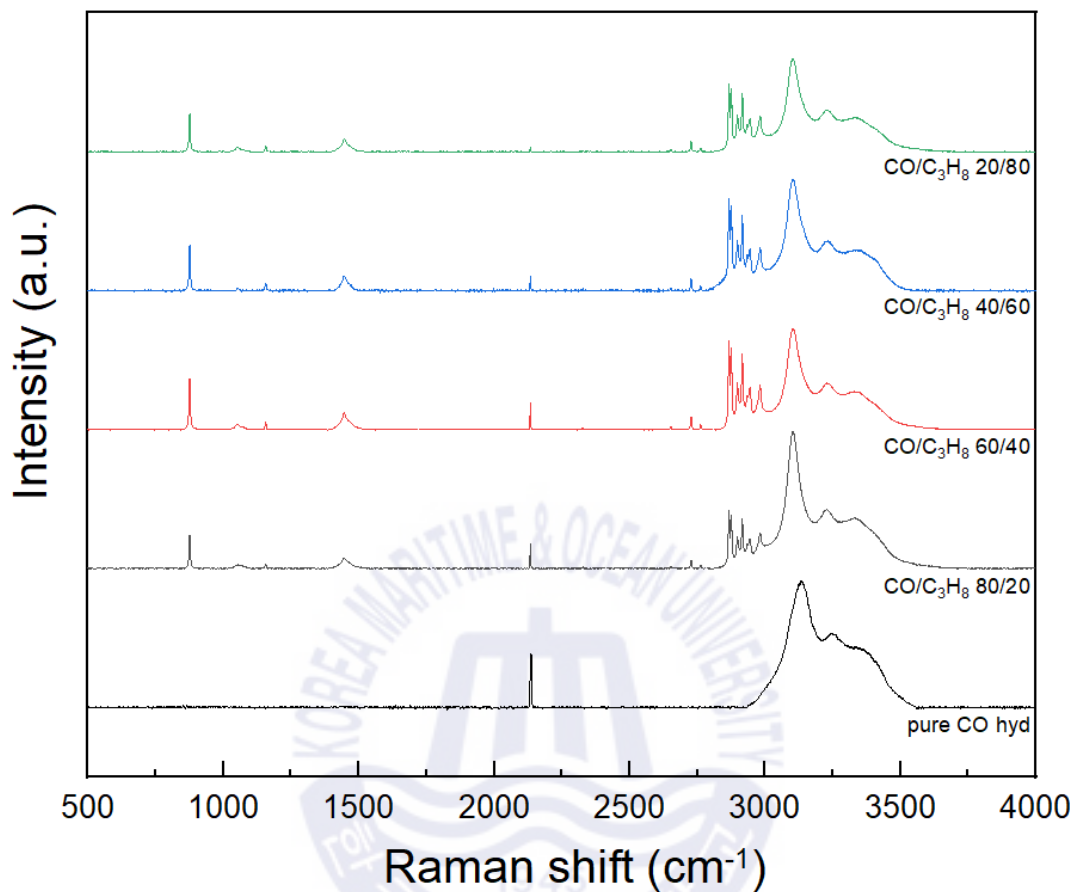


Fig. 17 The Raman spectra at around 500–4000 cm⁻¹ show the gas occupation of CO and C₃H₈ molecules, and H₂O molecules.

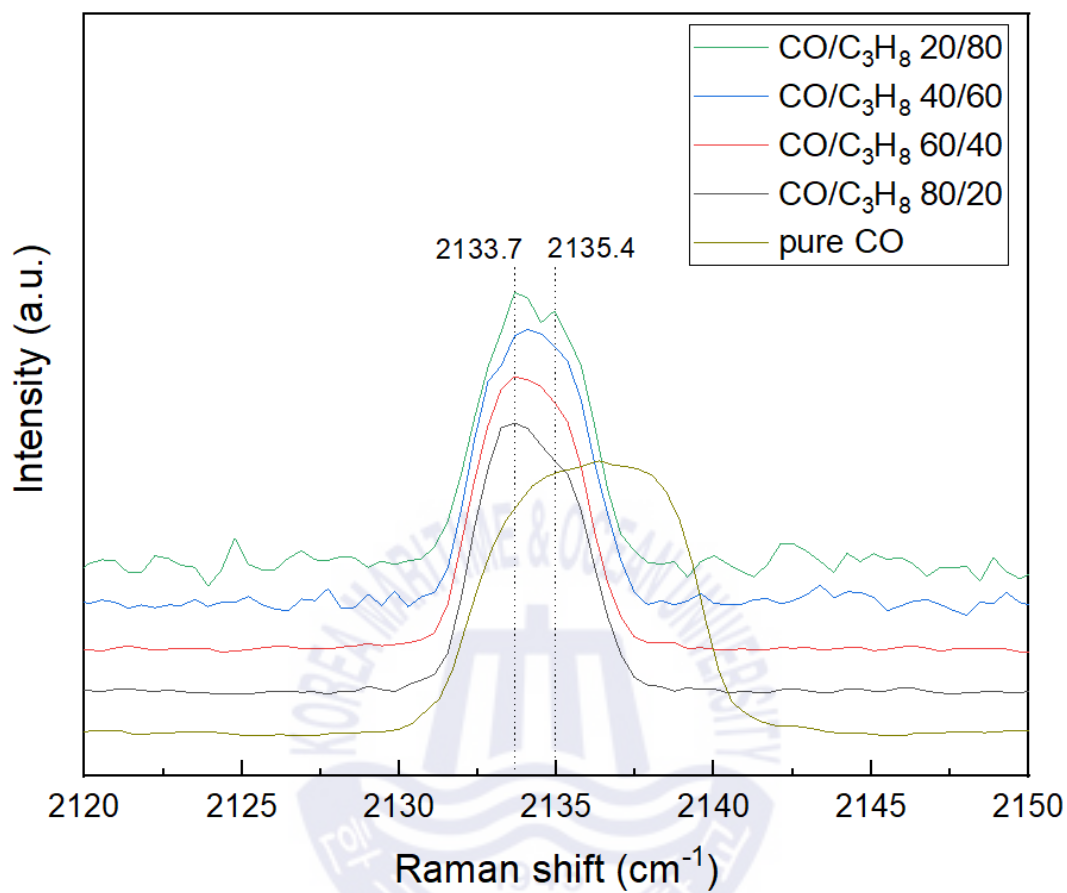


Fig. 18 The two peaks (2133.7, 2135.3 cm⁻¹) in the C-O stretch area change as concentration of the CO/C₃H₈ binary gas hydrate changes.

3.3 Synchrotron X-ray diffraction

일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 결정구조는 synchrotron XRD를 이용하여 파악하였다. Fig. 19는 각 비율(80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mol%, 검정, 빨강, 파랑, 초록)의 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴 아래의 수직 막대들은 이론적인 sI (파랑), sII (빨강) 구조와 ice (초록) 구조 피크의 위치를 보여주며 측정된 XRD 패턴과 비교하기 위해 나타내었다.

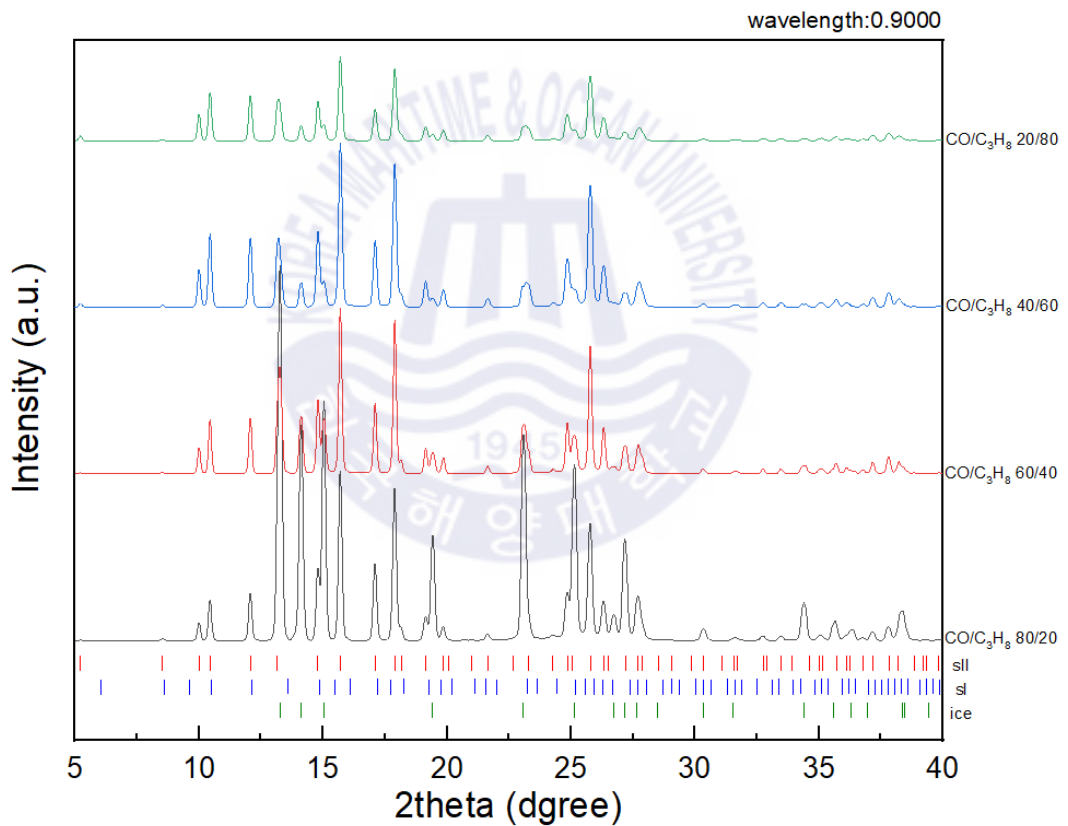


Fig. 19 XRD patterns of CO/C₃H₈ binary gas hydrate (80/20, 60/40, 40/60 and 20/80 mol%, black, red, blue and green lines, respectively). Vertical ticks below the XRD patterns represent the theoretical XRD spectra of sII (red), sI (blue) hydrate and ice (green).

일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 구조는 모든 비율에서 면심입방 (face-centered cubic : FCC) 격자와 Fd3m 공간군(space group)을 가진 sII 구조로 나타났으며, 격자 파라미터(lattice parameter)는 각각 $a = 17.1222$, $a = 17.1177$, $a = 17.1163$ and $a = 17.1154$ Å (80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mol%)이다 (Table 7). 따라서, 상기 Raman spectroscopy 결과의 2133.7, 2135.4 cm^{-1} 에서 나타난 일산화탄소 분자의 피크는 sII 구조 하이드레이트의 큰 동공과 작은 동공에 포접되어 나타난 피크라고 할 수 있다.

Table 7 Parameters of CO/C₃H₈ binary gas hydrate (80/20, 60/40, 40/60 and 20/80 mol%)

Parameter analysis						
CO/C ₃ H ₈	Structure		Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)
80/20	sII	FCC	Fd3m	17.1154	17.1154	17.1154
60/40	sII	FCC	Fd3m	17.1163	17.1163	17.1163
40/60	sII	FCC	Fd3m	17.1177	17.1177	17.1177
20/80	sII	FCC	Fd3m	17.1222	17.1222	17.1222

3.4 Gas chromatography analysis

각 비율의 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트에 포접된 가스의 비율을 확인하기 위해 gas chromatography를 이용하였다. Fig. 20은 일산화탄소/프로판 혼합가스 각 비율에서 하이드레이트 내부에 포접된 가스의 일산화탄소와 프로판의 각 비율을 나타낸 그림이다. 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트에 포접된 가스의 비율은 각각 44.79/55.21, 32.80/67.20, 24.90/75.10, 10.99/89.01 mol% (80/20, 60/40, 40/60, 20/80 mol%)로 나타났다. 일산화탄소의 경우 일산화탄소/프로판 혼합가스내의 비율보다 하이드레이트에 포접된 가스의 일산화탄소의 비율이 작아졌고, 반면에 프로판은 하이드레이트에 포접된 가스의 프로판의 비율이 더 커졌다. 이는 하이드레이트가 일산화탄소/프로판 혼합가스와 반응 시 일산화탄소와 프로판 분자 사이에서 포접경향의 차이가 발생한다는 것을 의미한다. 일산화탄소/프로판 80/20 mol%의 경우 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트에 포접된 가스의 프로판의 비율은 약 2.76 배 증가한 것으로 나타났다. 일산화탄소와 프로판의 가스선택도(α)를 계산하였을 때 0.20/5.02, 0.32/3.10, 0.50/2.01, 0.46/2.19이며 Fig. 21로 나타내었다. 일산화탄소 분자의 가스선택도는 모든 비율에서 0.50 이하로 나타났지만, 프로판 분자의 가스선택도는 일산화탄소에 비해 월등하게 크게 나타났으며 일산화탄소/프로판 혼합가스에서 프로판의 비율이 낮을수록 커지는 경향을 보였다. 이는 프로판 비율이 매우 낮은 일산화탄소/프로판 혼합가스에서 하이드레이트 기반 가스분리 공정을 실시하였을 때 상당히 높은 효율로 프로판 농축이 가능하다는 것을 의미한다.

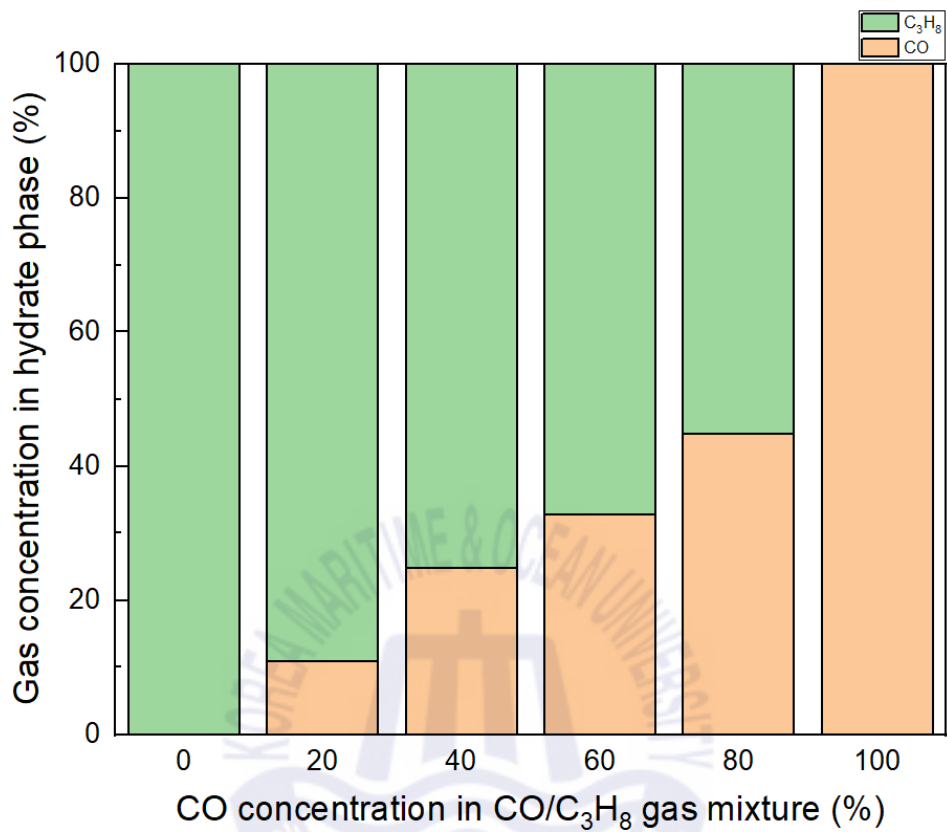


Fig. 20 The concentration of CO and C₃H₈ molecules in the CO/C₃H₈ binary gas hydrate.

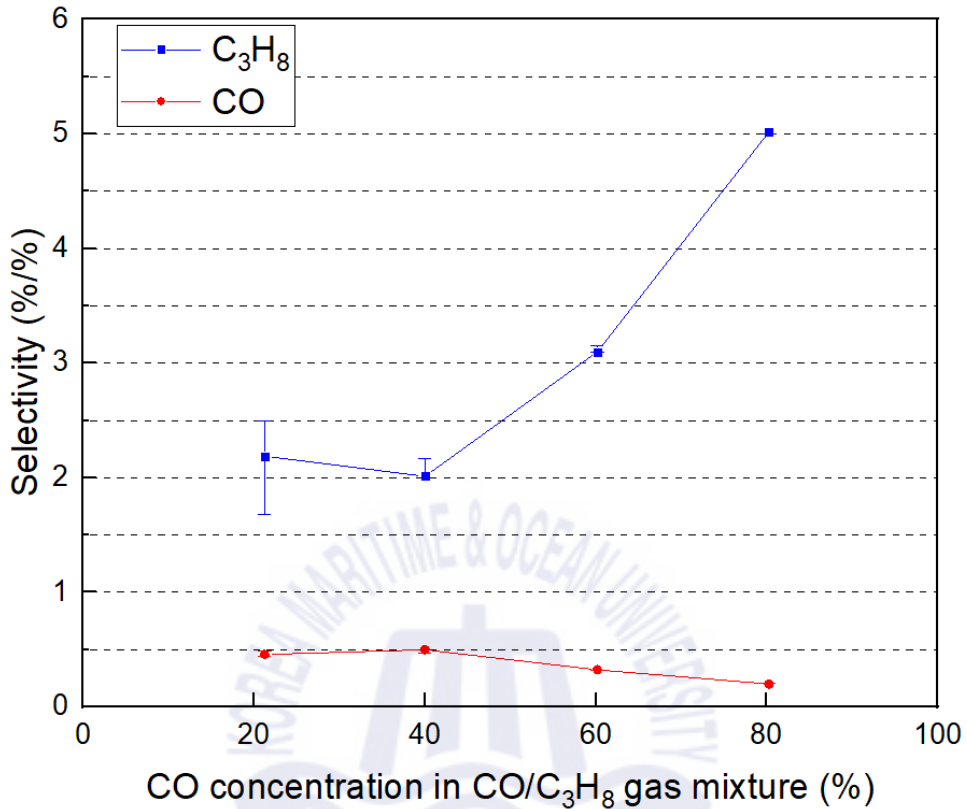


Fig. 21 The selectivity of CO and C₃H₈ molecules in the CO/C₃H₈ binary gas hydrate.

상기 결과는 sII 구조 하이드레이트에 프로판 분자가 일산화탄소 분자에 비해 선택적으로 포집되는 경향을 보였으며, 이는 하이드레이트를 이용한 가스분리 공정의 가능성을 보여준다. Fig. 22와 같이 연속적인 공정을 설계하면 일산화탄소와 프로판을 고농도로 분리할 수 있을 것으로 예상된다. 일산화탄소/프로판 혼합가스로 하이드레이트를 형성했을 때 하이드레이트 내부에 포집된 가스는 프로판 비율이 높아지고 잔여 가스는 일산화탄소 비율이 높아진다. 하이드레이트를 분리하여 해리 후 포집되었던 가스 그대로 다시 하이드레이트 형성을 시키면 1차 형성 때 보다 더 높은 비율의 프로판이 포집된다. 이와 같은 과정을 반복하면 하이드레이트 내부에 고농도의 프로판을 포집할 수 있고, 반대로 잔여 가스만으로 하이드레이트 형성 시 고농도의 일산화탄소를 만들 수 있다.

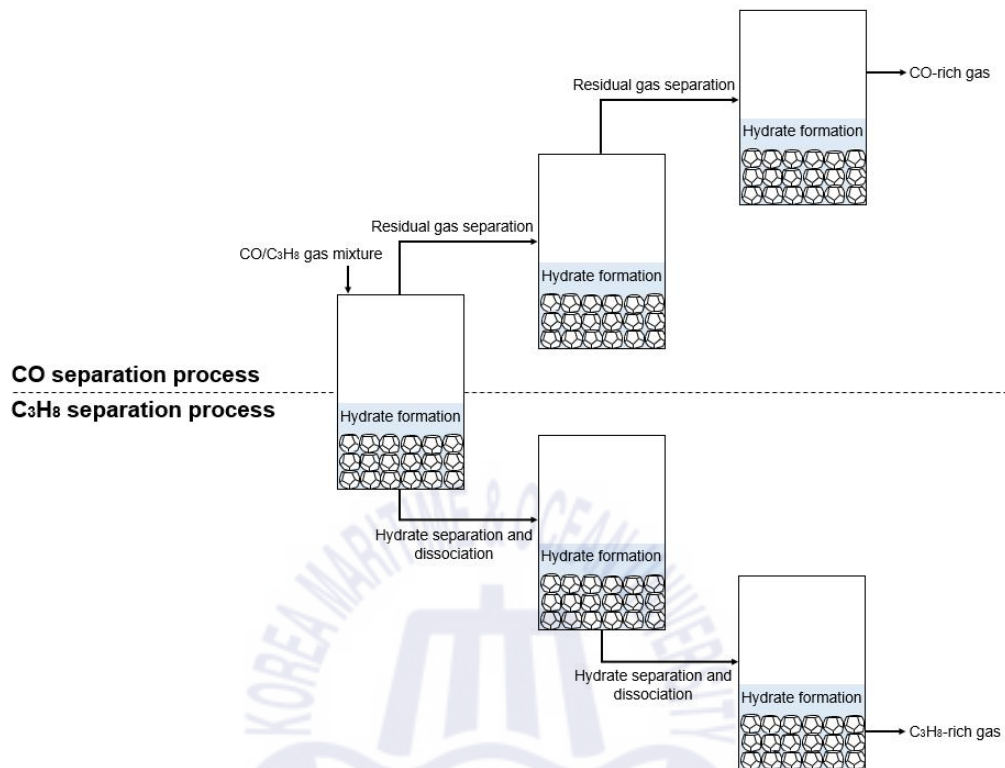


Fig. 22 Separation process of CO/C₃H₈ gas mixture

Fig. 23은 일산화탄소/프로판 혼합가스를 하이드레이트 기반 가스분리 공정을 진행하였을 때 농축된 프로판의 비율과 추세선을 보여준다. 초기공정의 혼합가스를 일산화탄소/프로판 95/5 mol%의 혼합가스로 가정하여 4번의 가스분리 공정을 진행하였을 때 프로판이 88.6 mol%로 농축이 된 결과가 도출되었다. 정밀한 추세선에 의한 결과는 아니지만 이는 몇 번의 분리 공정만으로도 고농도의 가스로 농축이 가능하다는 것을 방증한다. 후속연구에서 정확한 모델링에 의해 결과가 도출이 되면 경제적이고 효율적인 공정 횟수 설계를 할 수 있다.

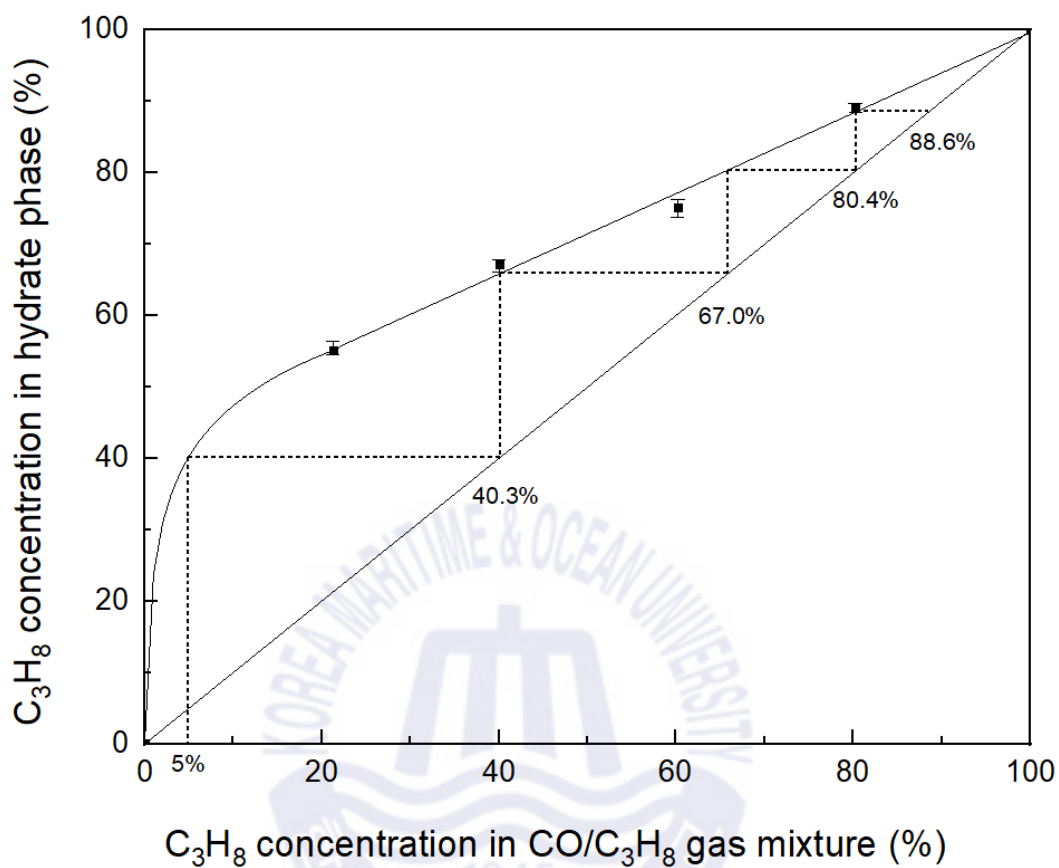


Fig. 23 C_3H_8 molecules separation from CO/C_3H_8 gas mixture via gas hydrate

제 4 장 결 론

본 연구는 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 열역학적 데이터, 분광학적 분석 결과들을 보여준다. 상기 분석 결과들은 혼합가스 하이드레이트 기반 가스 분리 공정에서 일산화탄소와 프로판의 선택적 분리에 필요한 정보를 제공한다. 상평형곡선 측정을 통해 일산화탄소/프로판 혼합가스 열역학적 상변화 정보를 얻었으며 이를 통해 하이드레이트 형성에 효율적인 공정설계가 가능하다. 하이드레이트 내부에 일산화탄소와 프로판의 포집 여부는 Raman spectroscopy로 확인하였으며, synchrotron XRD로 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트는 모든 비율에서 sII 구조를 형성함을 확인하였다. Gas chromatography는 하이드레이트 내부의 혼합가스 비율과 선택도 규명을 위해 수행되었으며, 그 결과 일산화탄소보다 프로판의 포집 경향이 더 강하다는 것이 확인되었다. 특히, 일산화탄소/프로판 혼합가스에서 프로판의 비율이 낮을수록 프로판의 선택도는 높아진 반면, 일산화탄소의 선택도는 일정한 값을 유지하였다. 일산화탄소와 프로판의 선택도 차이가 있기 때문에 반복적인 하이드레이트 형성 공정을 설계하면 일산화탄소와 프로판의 농축 또는 분리가 가능할 것으로 보인다.

본 연구의 일산화탄소/프로판 혼합가스 하이드레이트의 상평형 거동과 분광학적 연구결과들은 일산화탄소 및 탄화수소계열 혼합가스 하이드레이트의 결정 구조 정보와 가스 친화도에 대한 데이터를 제공하며, 후속 연구에도 연구방향을 결정지을 수 있는 지표로 활용될 것으로 보인다. 더 나아가 본 연구의 연구 결과는 객체-주체 분자 간 상호작용에 대해 서술하였으므로 물리화학, 화학공학, 환경공학 분야 등에서 다양한 방향으로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

학부생 시절 캡스톤디자인, 연구보조를 통해 친환경에너지소재실험실에서 연구 및 일을 하면서 조금씩 이 실험실에서 하는 연구에 대해 알게 되었고 흥미도 조금씩 높아지게 되었습니다. 그래서 대학원 진학을 결심하게 되었고 어느덧 2년의 시간이 흘러 졸업을 앞두고 되었습니다. 그동안 다양한 연구와 분석을 하고 논문을 쓰면서 점점 더 제 자신이 성장하는 것이 느껴졌으며, 친환경실험실의 일원으로서 맡은 일에 책임감을 가지는 자세를 체득할 수 있었습니다. 오랜 시간은 아니었지만 훌륭한 사회 구성원이 되도록 많은 지도와 응원을 해주셨던 분들에게 감사의 인사를 전합니다.

2년간 지도를 해주셨던 윤지호 교수님께 감사인사를 먼저 전하려합니다. 2년 전 저를 생각했을 때는 아무것도 없는, 아무것도 모르는 학생이었지만 지금 저를 이만큼 끌어주신 것은 윤지호 교수님이 아니셨다면 불가능했을지도 모릅니다. 스스로 평가했을 때 만점 학생은 아니었지만 앞으로 만점 사회구성원이 되어 은혜에 보답하고 싶습니다. 교수님의 한결같은 연구에 대한 열정을 지켜보며 저도 본받고 싶다는 생각을 정말 많이 했습니다. 그동안의 지도에 감사드리며 존경합니다.

친환경실험실에서 많은 것을 가르쳐주었던 친환경실험실 그 자체 예술이, 실험실을 진두지휘하던 똘똘이 지영이, 앞으로 친환경실험실을 이끌어나가야 할 차세대 인재 술거, 5000km 이상의 머나먼 나라에서 온 아푸, 어려움이 있을 때마다 도와주셨던 병수선배, 많은 도움을 주셨던 숙현 누나와 윤주에게 감사드리며, 석유실험실에 있으면서 좋은 추억을 나눈 영준이형과 서윤이에게도 감사드립니다. 또한 5층 복도에서 항상 볼 수 있는 경민이와 물탐실험실의 큰 형님들 다운이형, 대철이형, 수민이형과 막내 승표, 장난치면 다 받아주는 자처리실험실의 진이들 현진이, 유진이, 수진이에게도 즐거운 추억과 도움을 나눌 수 있어서 감사의 마음 전하고 싶습니다. 덕분에 행복한 대학원생활을 보낼 수 있었습니다.

마지막으로 항상 저를 묵묵히 믿고 응원해주시던 엄마, 아빠, 제인이에게 진심으로 감사드립니다. 앞으로 목표를 다 이루어 자랑스러운 아들이 되겠습니다. 감사합니다! 사랑합니다!

참고문헌

- 이상천, 2010. 바이오매스 가스화와 수소화 공정기술. *세라미스트*, 13(2), pp.7-31.
- Anderson, G.K., 2003. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(7), pp.1171-1183.
- Ando, N., Kodama, T., Kondo, W. & Mori, Y.H., 2012. Clathrate Hydrate Formation from a Methane + Ethane + Propane Mixture in an Unstirred Surfactant-Containing System. *Energy Fuels*, 26(3), pp.1798-1804.
- Amtawong, J. et al., 2016. Propane Clathrate Hydrate Formation Accelerated by Methanol. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13), pp.2346-2349.
- Awoonor-Williams, E. & Rowley, C.N., 2017. The hydration structure of carbon monoxide by ab initio methods. *The Journal of Chemical Physics*, 146(3), pp.034503.
- Bragg, W.H. & Bragg, W.L., 1913. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society*, 88, pp.428-438.
- Brar, J.S., Singh, K., Wang, J. & Kumar, S., 2012. Cogasification of Coal and Biomass: A Review. *International Journal of Forestry Research*, pp.1-10.
- Buchanan, P. et al., 2005. Search for memory effects in methane hydrate: Structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. *The Journal of Chemical Physics*, 123, pp.164507.
- Cao, X. et al., 2016. Phase diagrams for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane from first-principles thermodynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, pp.3272-3279.

- Chawla, S.K., George, M., Patel, F. & Patel, S., 2013. Production of Synthesis Gas by Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based and Perovskite Catalysts. *Procedia Engineering*, 51(6), pp.461-466.
- Choukroun, M., Grasset, O., Tobie, G. & Sotin, C., 2010. Stability of methane clathrate hydrates under pressure: Influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus*, 205(2), pp.581-593.
- Chun, Y.N., 2006. Syngas Production from Propane Using Gliding Arc Plasma Reforming. *Environmental Engineering Science*, 23(6), pp.1017-1023.
- Chun, Y.N. & Kim, S.I., 2006. Hydrogen-Rich Gas Production from Propane Using Plasma-Assisted Reforming. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(4) pp.552-557.
- Chong, Z.R. et al., 2016. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Applied Energy*, 162, pp.1633-1652.
- Cox, S.J. et al., 2018. Formation of Methane Hydrate in the Presence of Natural and Synthetic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 140(9), pp.3277-3284.
- Davidson, D.W. et al., 1987. A clathrate hydrate of carbon monoxide. *Nature*, 328, pp.418-419.
- Dennis, R.A., Shelton, W.W. & Le, P., 2007. Development of baseline performance values for turbines in existing IGCC applications. *ASME Turbo Expo 2007*. GT2007-28096.
- Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) 2016. *Theoretical Studies of Natural Gas Hydrates and H-bonded Clusters and Crystals*, Sweden: Linköping University.

- Gao, S., 2008. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements. *Energy & Fuels*, 22(5), pp.3150–3153.
- Gentillon, P. & Toledo, M., 2013. Hydrogen and Syngas Production from Propane and Polyethylene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp.9223–9228.
- Giavarini, C., Maccioni, F. & Santarelli, M.L., 2003. Formation Kinetics of Propane Hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(7), pp.1517–1521.
- Guo, J., Hou, A. & Zheng, X., 2010. Autothermal Reforming of CH₄ and C₃H₈ to Syngas in a Fluidized-Bed Reactor. *Chinese Journal of Catalysis*, 31, pp.1115–1121.
- Guo, J., 2016. *Kinetics and Dynamics Studies of Clathrate Hydrates*. Doctor of Philosophy in Chemistry. Irvine: University of California.
- Iwamatsu, S. et al., 2006. Carbon Monoxide Inside an Open-Cage Fullerene. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, pp.5337–5340.
- Jankowski, P. et al., 2013. Comprehensive Experimental and Theoretical Study of H₂-CO Spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 138, pp.084307.
- Kubinyi, M.J. & Keresztury, G., 1997. Infrared and Raman Spectra of Hydroquinone Crystalline Modifications. *Mikrochimica Acta*, 14, pp.525–528.
- Lederhos, J.P. et al., 1992. Structure H Clathrate Hydrate Equilibria of Methane and Adamantane. *AIChE Journal*, 38(7), pp.1045–1048.
- Lee, H.-H. et al., 2012. Thermodynamic Stability, Spectroscopic Identification, and Gas Storage Capacity of CO₂-CH₄-N₂ Mixture Gas Hydrates: Implications for Landfill Gas Hydrates. *Environmental Science & Technology*,

46, pp.4184–4190.

Lee, J.J. et al., 2009. Influence of System Integration Options on the Performance of an Integrated Gasification Combined Cycle Power Plant. *Applied Energy*, 86(9), pp.1788–1796.

Lee, J.-W., Kang, S.-P. & Yoon, J.-H., 2014. Competing Occupation of Guest Molecules in Hydroquinone Clathrates Formed from Binary C₂H₄ and CH₄ Gas Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, pp.7705–7709.

Lee, J.-W., Lee, S.H., Yoon, S.J. & Yoon, J.-H., 2018. Spectroscopic Studies on the Formation and Guest Behaviors of Hydroquinone Clathrate with Binary CO and H₂ Gas Mixtures. *Energy Fuels*, 32(6), pp.6863–6868.

Lunine, J.I. & Stevenson, D.J., 1985. Thermodynamics of Clathrate Hydrate at Low High Pressures with Application to the Outer Solar System. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 58, pp.493–531.

Nikolaidis, P. & Poullikkas, A., A Comparative Overview of Hydrogen Production Process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, pp.597–611.

Mohammadi, A.H., Anderson, R. & Tohidi, B., 2005. Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling. *AIChE Journal*, 51(10), pp.2825–2833.

Mohammadi, A.H., & Richon, D., 2010. Ice-Clathrate Hydrate-Gas Phase Equilibria for Air, Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, or Ethane + Water System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(8), pp.3976–3979.

Mohammadi, A.H., Eslamimanesh, A. & Richon, D. 2011. Nitrous Oxide Clathrate Hydrates. *Advances in Chemistry Research*, 11, pp.1–10.

- Murphy, P. J. & Roberts, S., 1995. Laser Raman Spectroscopy of Differential Partitioning in Mixed-Gas Clathrates in H₂O–CO₂–N₂–CH₄ Fluid Inclusions: Implications for Microthermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, pp.4809–4824.
- Oey, M., Sawyer, A.L., Ross, I.L. & Hankamer, B., 2016. Challenges and Opportunities for Hydrogen Production from Microalgae. *Plant Biotechnology Journal*, 14(7), pp.1487-1499.
- Ouni, F., Khacef A. & Cormier, J.M., 2009. Syngas Production from Propane Using Atmospheric Non-thermal Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29, pp.119-130.
- Petuya, C., Damay, F., Talaga, D. & Desmedt, A., 2017. Guest Partitioning in Carbon Monoxide Hydrate by Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(25), pp.13798-13802.
- Raman, C.V., 1922. Molecular Diffraction of Light. *Nature*, 110, pp.505-506.
- Raman, C.V. & Krishnan, K.S., 1928. A New Type of Secondart Radiation. *Nature*, 121, pp.501-502.
- Rawn, C.J. et al., 2003. Neutron Powder Diffraction Studies as a Function of Temperature of Structure II Hydrate Formed from Propane. *Canadian Journal of Physics*, 81(1-2), pp.431-438.
- Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe, C.I. & Powell, B.M., 1987. A New Clathrate Hydrate Structure. *Nature*, 325, pp.135–136.
- Roseno, K.T.C., Alves, R.M.B., Giudici, R. & Schmal, M., 2018. Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. *Intechopen*, pp.273-290.

- Sánchez, M., Santamarina, C., Teymouri, M., & Gai, X., 2018. Coupled Numerical Modeling of Gas Hydrate-Bearing Sediments: From Laboratory to Field-Scale Analyses. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(12), pp.326–348.
- Schicks, J.M., 2018. Gas Hydrates: Formation, Structures, and Properties. *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*, pp.1–15.
- Skiba, S. et al., 2009. Double clathrate hydrate of propane and hydrogen. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63, pp.383–386.
- Sloan, E.D., 1988. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2nd ed. Marcel Dekker: New York.
- Sloan, E.D., 1998. Gas hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy Fuels*, 12, pp.191–196.
- Sloan, E.D., 2003. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, 426, pp.353–363.
- Sloan, E.D. Jr., Koh, C.A. & Koh, C., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd edition. CRC Press: United States.
- Smekal, A., 1923. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11, pp.873–875.
- Subramanian S. et al., 2001. The Phase Changes in CH₄ + C₂H₆ Hydrates, and Their Impact on Oil and Gas Production. *Energy and Environment*, pp.195–203.
- Teymouri, M., Sánchez, M., & Santamarina, C., (in press). A pseudo-kinetic model to simulate phase changes in gas hydrate bearing sediments. *Marine and Petroleum Geology*, (Accepted for publication June 2020).

- Ting, W. & Gary, S., 2017. *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*. 1st edition. Woodhead Publishing: Cambridge.
- Udachin, K.A., Ratcliffe, C.I. & Ripmeester, J.A., 2002. Single Crystal Diffraction Studies of Structure I, II and H Hydrates: Structure, Cage Occupancy and Composition. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2, pp.405–408.
- United Nations Environment Programme, 2014. *What are gas hydrates?: Chapter 1*, Kenya: United Nations Environmental Programme.
- Vamvuka, D., 1999. Gasification of Coal. *Energy Exploration & Exploitation*, 17(6), pp.515–581.
- Vu, T.H. et al., (in press). Rapid Formation of Clathrate Hydrate From Liquid Ethane and Water Ice on Titan. *Geophysical Research Letters*, (Accepted for publication January 2020).
- Wroblewski, Z.F., 1882a. Sur la combinaison de l'acide carbonique et de l'eau. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 94, pp.212–213.
- Wroblewski, Z.F., 1882b. Sur la composition de l'acide carbonique hydrate. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 94, pp.254–258.
- Wroblewski, Z.F., 1882c. Sur les lois de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau sous les hautes pressions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 94, pp.1355–1357.
- Yadav, P.K. & Das, T., 2019. Production of Syngas from Carbon Dioxide Reforming of Methane by Using LaNi_xFe_{1-x}O₃ Perovskite Type Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), pp.1659–1670.
- Zhang, P. et al., 2018. Streamlined Hydrogen Production from Biomass. *Nature*

Catalysis, 1, pp.332-338.

Zhu, J. et al., 2014. Encapsulation Kinetics and Dynamics of Carbon Monoxide in Clathrate Hydrate. *Nature Communications*, 5, pp.4128.

