

## 천연가스 고체화 수송을 위한 메탄 하이드레이트 증진을 증대에 대한 실험적 연구

김 남 진, 정 재 성, 김 중 보\*  
인하대학교 대학원, \*인하대학교 기계공학과

### Experimental Investigation on the Enhancement of Methane Hydrate Formation in the Solid Transportation of Natural Gas

Nam-Jin Kim, Jea-Sung Jeong, Chong-Bo Kim\*\*  
Graduate School, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Department of Mechanical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 3, 2002; revision received September 9, 2002)

**ABSTRACT:** Fossil fuels have been depleted gradually and new energy resource which can solve this shortage is needed now. Methane hydrate, non-polluting new energy resource, satisfies this requirement and considered the precious resource prevent the global warming. Fortunately, there are abundant resources of methane hydrate distribute in the earth widely, so developing the techniques that can use these gases effectively is fully valuable. the work presented here is to develop the skill which can transport and store methane hydrate. As a first step, the equilibrium point experiment has been carried out by increasing temperatures in the cell at fixed pressures. The influence of gas consumption rates under variable degree of subcooling, stirring and water injection has been investigated formation to find out kinetic characteristics of the hydrate. The results of present investigation show that the enhancements of the hydrate formation in terms of the gas/water ratio are closely related to operational pressure, temperature, degrees of subcooling, stirring rate, and water injection.

**Key words:** Methane hydrate(메탄 하이드레이트), Natural gas(천연가스), Subcooling(과냉도), Nucleation(핵생성), Induction time(유도시간)

#### 1. 서 론

전세계 에너지수요의 87%를 차지하고 있는 화석연료의 경우 이들이 연소할 때 발생하는 온실가스가 지구온난화 현상을 유발시키고 이로 인하여 지구 전역에 걸쳐 발생하는 이상기온 현상의 주원인으로 밝혀지면서 1997년 12월 교토에서 선

진 38개국이 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>) 등과 같은 온실가스의 배출량을 2008년부터 5년 동안 90년 대비 평균 5.2% 감축하기로 하였다. 특히 우리나라의 경우 1996년 이산화탄소 배출량이 1억 1,130만 톤으로 세계 10위권에 진입한 이후 꾸준히 증가하여 2001~2010년까지 약 3.3%, 2011~2020년 동안 약 2.3%의 연평균 증가율을 전망하고 있기 때문에 대기 중 이산화탄소의 농도를 낮추기 위한 대책이 필요하다.<sup>(1)</sup> 따라서 에너지의 생산량을 감소시키지 않고 이산화탄소의 배출을 억제할 수 있는 가장 유력한 방법은 천연가스의

† Corresponding author

Tel.: +82-32-860-7313; fax: +82-32-868-1716

E-mail address: cbkim@inha.ac.kr

사용을 확대하는 것이다. 왜냐하면 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석연료를 연소시켰을 때 얻을 수 있는 단위 열량(1 kcal)당 탄소 방출량은 각각 0.09, 0.086, 0.056 g으로, 연소시 가장 적은 양의 이산화탄소를 방출하여 지구환경 변화에 적합한 청정 에너지원으로 평가를 받고 있기 때문이다. 따라서 석유와 석탄 대신 천연가스를 사용할 경우 에너지효율이 일정하다고 가정하면 탄소 방출량을 각각 66%, 57%까지 저감시킬 수 있다.<sup>(2)</sup> 이와 같은 이유로 해서 국내 천연가스의 수급은 2000년도 13,806천 톤, 2005년도 18,300천 톤, 2010년도에는 20,970천 톤으로 계속 증가시킬 계획이다.<sup>(3)</sup> 그러나 BP 2001년 보고서에 따르면 석유와 천연가스의 매장량은 2000년 말 기준 각각 14억 2,100만 톤과 150조 1,900억 m<sup>3</sup>이고, 가채년수는 39.9년과 61.1년으로 확인되어 21세기 중반까지밖에 사용될 수 없기 때문에,<sup>(4)</sup> 석유와 천연가스를 대체할 수 있는 새로운 에너지원에 대한 관심이 높다고 하겠다.

천연가스를 대체하며 21세기 신에너지원으로 기대되고 있는 천연가스 하이드레이트(hydrate)가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하게 발생하여 그 원인을 조사한 결과, 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막는 것으로 밝혀지면서 주목을 받게 되었다.<sup>(5)</sup> 천연가스 하이드레이트는 95% 이상이 메탄으로 구성되어 있는 가장 일반적인 가스 하이드레이트의 일종이다. 가스 하이드레이트란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동(cavity) 내로 가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 Fig. 1과 같이 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유



(a) (b)

Fig. 1 Natural (a) and artificial (b) hydrate.

물이지만, 결정구조는 얼음과 다르다.<sup>(6)</sup>

가스 하이드레이트의 일종인 천연가스 하이드레이트는 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변 해역 등지에서 자연적으로 발생한 천연가스 하이드레이트의 분포가 확인되었으며, 그 매장량은 1조 탄소톤 이상으로, 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기 중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양으로,<sup>(7)</sup> 기존의 화석 에너지를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

또한, 순수 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 그 분자식은 CH<sub>4</sub> · 5.75H<sub>2</sub>O이다. 따라서 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216 : 1로써, 표준상태에서 1 m<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트는 172 m<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8 m<sup>3</sup>의 물로 분해된다.<sup>(8)</sup> 만약 이와 같은 특징을 역으로 이용할 경우 Fig. 1(b)와 같이 천연가스를 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 하이드레이트로 만들어 고체화 수송을 할 경우 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.<sup>(9)</sup>

따라서 천연가스 하이드레이트의 상업적인 생산을 개시할 때 고체상태로 존재하는 하이드레이트를 분해시켜 발생하는 천연가스와 기존의 천연가스를 액화방법 대신에 경제적으로 유리한 하이드레이트를 이용하여 천연가스를 수송하고 저장하는 기술을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다. 그러나 천연가스 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응률이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스 충전율도 낮다. 그래서 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 가스에 물을 분무하거나, 교반기를 이용하여 가스와 물의 접촉면적을 높여주는 방법이 제시되고 있지만,<sup>(10)</sup> 아직 그 효과를 입증하지 못하고 있다. 따라서 본 논문에서는 자체 제작한 고압용 분사노즐과 교반기를 이용하여 천연가스의 주성분인 메탄가스와 물이 반응할 때 그 효과를 입증하고, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험장치

600 mL의 반응기(1)와 1.5 L의 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과

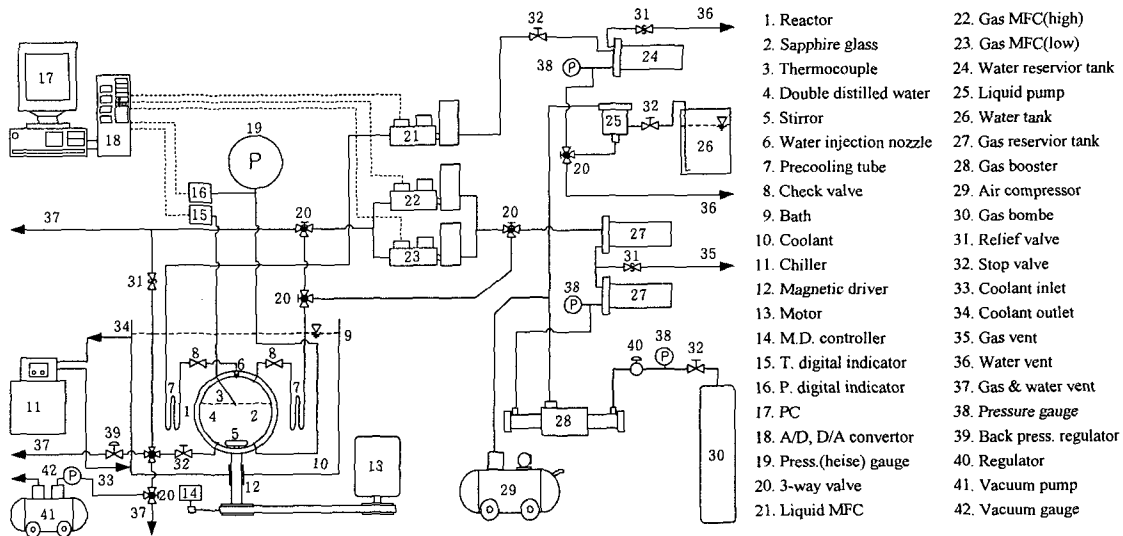


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus.

부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 gas와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에 직경 80 mm의 사파이어 글라스(2)를 부착하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 메탄가스와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브(7)의 길이를 2 m 이상 확보하였다. MFC(Bronk-horst Hi-tech Co.)의 경우, 가스 고유량용(22, 0~60 L/min)과 저유량용(23, 0~1,500 mL/min), 액체용(21, 0~1,000 g/hr)으로 설치하였으며, 실험압력의 97~98%까지는 가스 고유량용 MFC(22)로 나머지 2~3%는 가스 저유량용 MFC(23)를 작동시킴으로써 고유량이 유입되어 발생될 수 있는 초과압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위 0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0~350 kgf/cm<sup>2</sup>, Heise Co.)와 디지털 지시계(16, Sensys Co., M/N: SC100)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32인치 T-타입 열전대(3, OMEGA Co.)와 디지털 지시계(15, Yokogawa Co., M/N: UM330E)를 사용하였다. 또한 반응물질로는 이차 증류수와 99.99%의 메탄가스(30, Quadren Cryogenic Co., 47 L)를 사용하였다. 그리고 매 10초 단위로 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽어 PC(17)에 저장하도록 하였다.

### 3. 실험방법 및 결과

모든 실험의 일관성을 위해서 같은 시간 동안 진공펌프(4)를 이용하여 반응기 내의 잔류가스를 제거하였다. 또한, 증류수는 액상펌프(25)를 이용하여 보조탱크(24)에 19 MPa로 가압시켜 실험종류에 따라서 300~500 mL를 넣어 준 후 반응기의 온도가 실험온도에 도달할 때까지 방치하였다.

#### 3.1 평형점 측정실험

하이드레이트는 일반적으로 고압·저온의 조건에서 안정한 상태를 유지하며, 이러한 안정영역을 벗어나게 되면 쉽게 물과 가스로 분해되는 특징이 있다. 따라서 하이드레이트 형성과 분해를 시각적으로 확인할 수 있기 때문에 제작된 실험장치의 특성을 고려하여 상평형 실험을 수행하게 되는데, 대표적인 방법으로는 Fig. 3과 같이 등온과 등압실험을 들 수 있다. 즉, 임의의 온도에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력보다 높은 압력으로 하이드레이트를 형성시킨 후(A) 과정 A→B와 같이 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 서서히 감소시키는 등온실험과 과정 A→C와 같이 압력을 일정하게 유지하면서 온도를 상승시키는 등압실험이 있다.<sup>(11)</sup> 본 실험에서는 위의 두 가지 실험을 모두 수행한 결과 실험장치의 특성

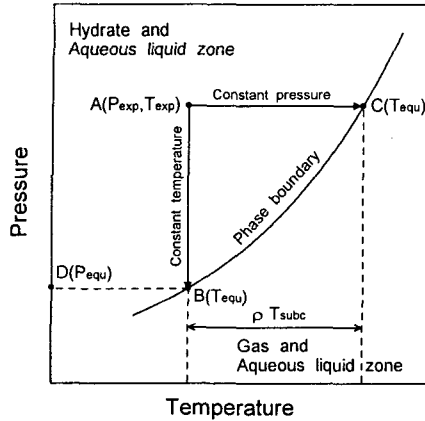


Fig. 3 Experimental method.

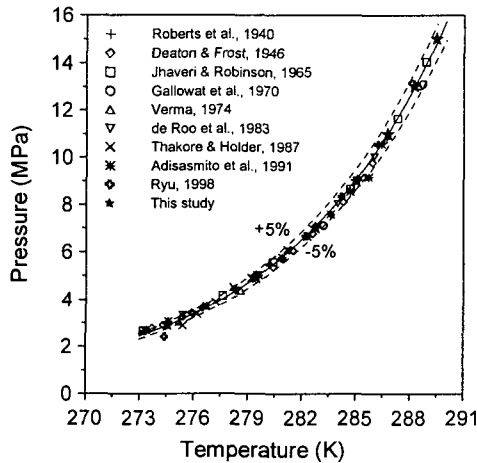


Fig. 4 Equilibrium points.

상 등온을 유지시켜 주는 방법보다는 압력을 일정하게 유지시켜 주는 방법이 용이했으며 또한 하이드레이트가 분해되는 모습을 명확히 관찰할 수 있었기 때문에 다음과 같은 방법으로 등압실험을 수행하였다.

실험이 수행되기 전 미리 반응기의 가스측 체크밸브(8)를 제거시켰다. 반응기에 증류수를 500 mL 주입하고, 274.15 K까지 냉각시킨 후 보조탱크에서 19 MPa의 고압상태로 준비된 메탄가스를 실험압력 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 MPa까지 각각 주입하고 일정시간 동안 메탄 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건(A)을 유지하였다. 메탄 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1 K의 온도상승률로 반응기의 온도를 상승시켰다(과정 A→C). 이때 증가하는 압

력은 3방향 밸브(20)의 조작과 MFC를 통하여 메탄가스를 배출(37)시킴으로써 정압을 유지하도록 하였다. 이와 같은 방법으로 메탄 하이드레이트의 용해가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도를 측정하여 Fig. 4에 표시하였다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 기존의 실험결과<sup>(6)</sup>와 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 실험장치와 실험방법이 타당함을 알 수 있었으며, 본 실험의 결과로 얻어진 실험식은 다음과 같다.

$$P_{equ} = \exp(0.110 T_{equ} - 29.143) \quad (1)$$

$$(3 \leq P \leq 15)$$

### 3.2 하이드레이트 핵 생성시간 측정실험

Fig. 3에서 하이드레이트 생성시 실험온도 A ( $T_{exp}$ )의 평형압력 D ( $P_{equ}$ )보다 높은 압력 A ( $P_{exp}$ )를 가해 주거나, 실험압력 A ( $P_{exp}$ )의 평형온도 C ( $T_{equ}$ )보다 낮은 온도 A ( $T_{exp}$ )를 만들어 주면 그 생성이 가속화되는 경향이 있는데 이때 온도 A ( $T_{exp}$ )와 C ( $T_{equ}$ )의 차를 과냉도( $\Delta T_{subc}$ )라고 한다.

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 실험온도로 냉각시킨 후 각각의 실험압력까지 메탄가스를 주입하였다. 실험압력에 도달한 후 Fig. 5의 원안에 표시한 것과 같은 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 관찰하여 그 시간을 Table 1과 Fig. 6에 표시하였다.

Fig. 6에 나타냈듯이 과냉도가 작을수록, 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시

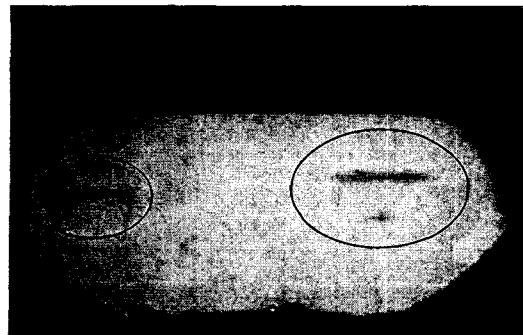


Fig. 5 Photograph of methane hydrate nucleation.

Table 1 Induction time data of methane hydrate nucleation

No	$P_{exp}$ (MPa)	$T_{exp}$ (K)	$T_{equ}$ (K)	$\Delta T_{subc}$ (K)	$t_{induc}$ (min)
1	3.00	274.15	274.94	0.79	no formation
2	5.00	275.14	279.58	4.44	548.21
3	5.01	274.20	279.60	5.40	325.67
4	6.00	275.18	281.24	6.06	109.95
5	6.00	274.22	281.24	7.02	52.00
6	7.00	275.27	282.64	7.37	21.67
7	6.99	274.24	282.63	8.39	11.00
8	8.99	276.37	284.92	8.55	3.80
9	8.00	274.15	283.85	9.70	formation during the gas injection
10	9.00	275.15	284.91	9.76	
11	9.00	274.15	284.83	10.78	
12	11.00	274.15	286.75	12.60	
13	13.00	274.15	288.27	14.12	
14	15.00	274.15	289.57	15.42	

간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한, 과냉도가 9 K 이상에서는 실험압력까지 가압하는 도중에 하이드레이트가 생성되므로 과냉도를 9 K 이상 만들어 줄 경우 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 결과로부터 얻은 핵 생성시간을 예측할 수 있는 실험식은 다음과 같다.

$$t_{induc} = \exp(-1.15 \times \Delta T_{subc} + 11.65) \quad (3)$$

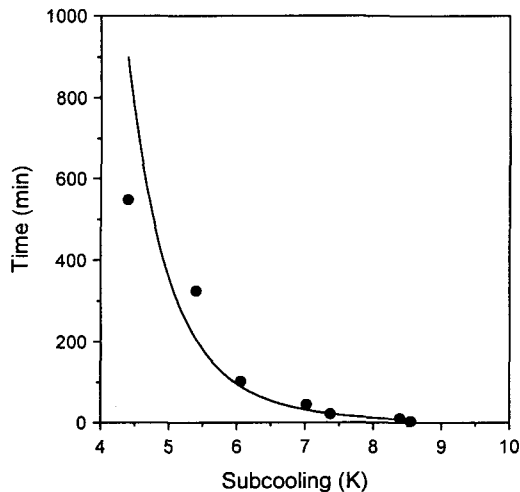


Fig. 6 Induction time of methane hydrate nucleation.

### 3.3 과냉도에 따른 가스소모량 측정실험

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 274.15 K 까지 냉각시킨 후 메탄가스를 실험압력 5, 7, 9, 11, 13, 15 MPa까지 각각 주입하였다. 실험은 24 시간 동안 수행되었으며, 실험 종결시까지 정온을 유지하여 주었다. 메탄가스와 증류수가 반응하여 메탄 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 메탄가스는 가스용 MFC를 이용하여 보충해 줌

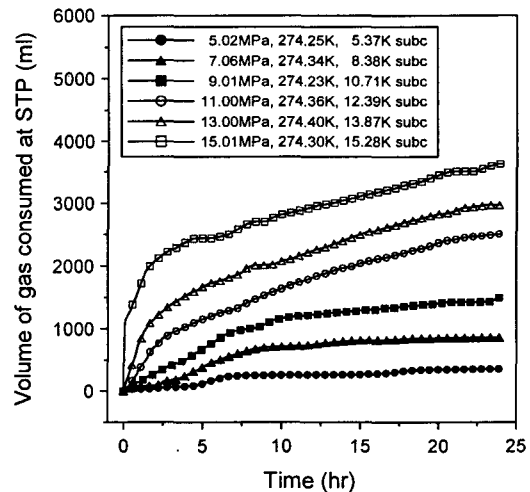


Fig. 7 Gas consumption volume for variable degrees of subcooling.

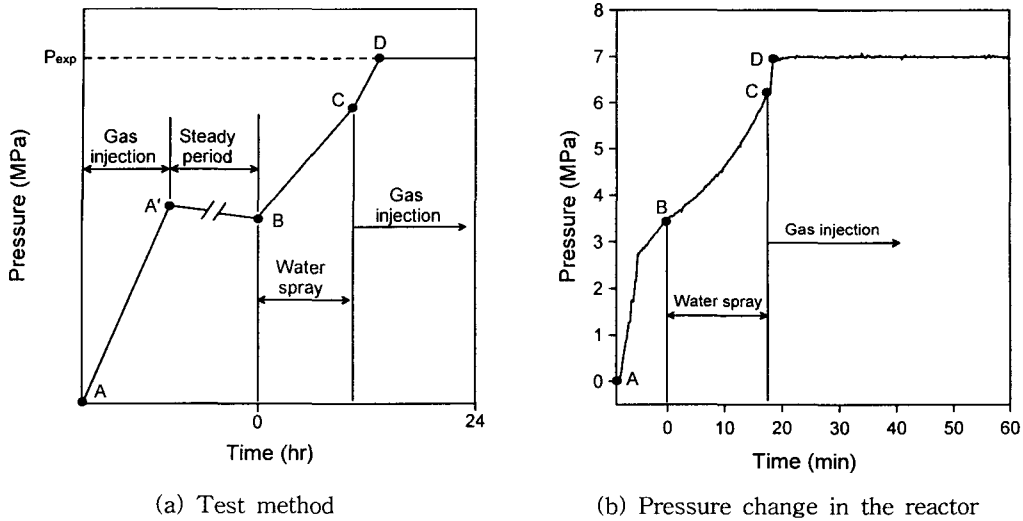


Fig. 8 Water spray test.

으로써 정압을 유지하도록 하였다. 그리고 실험 압력에 도달한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 온도와 압력을 평균하여 가스소모량과 함께 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에 나타나듯이 과냉도가 클수록 메탄가스의 소모량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 그러나, 실험시작 초기에 급격히 증가하던 메탄가스 소모량이 점차 감소해 가는 경향을 볼 수 있다. 이는 실험 초기 메탄가스와 증류수가 만나는 경계면에 하이드레이트층이 형성되어 상층부의 메탄가스와 하층부의 증류수가 반응하지 못하기 때문에 하이드레이트의 성장이 활발하게 이루어지지 못하는 것으로 해석된다.

3.4 증류수 분사에 따른 가스소모량 측정실험

3.3절의 실험은 반응기 내에 증류수를 주입한 후 가스를 분사하는 방법으로 이는 메탄가스와 증류수의 접촉면적이 작다. 따라서 본 실험은 반응기 내에 먼저 메탄가스를 주입한 후 증류수를 분사하여 메탄가스와 증류수의 접촉면적을 높여 가스소모량을 증가시키고자 수행한 실험이다.

Fig. 8과 같이 과냉도 변화에 따른 가스소모량 측정실험 7 MPa에서 24시간 동안 소모된 메탄가스 총량을 진공상태인 반응기 내에 주입한 후 (A-A'), 실험온도인 274.15 K로 냉각하였다(A'-B). 이후, 반응기가 실험온도에 도달하면 19 MPa

로 준비된 증류수가 노즐을 통해 시간당 1,000 mL로 약 17분 동안 300 mL를 액적지름 약 5 μm로 분사하였다(B-C). 증류수 분사가 끝나면 메탄가스를 주입하여 7 MPa의 정압을 유지하였으며 (D), 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 메탄가스는 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압 조건을 유지하도록 하였다. 실험온도와 압력은 7 MPa이 도달한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 평균값으로 측정된 가스소모량과 함께 Fig. 9에 표시하였다. 또한, Fig. 9에 3.3절에서 언급한 과

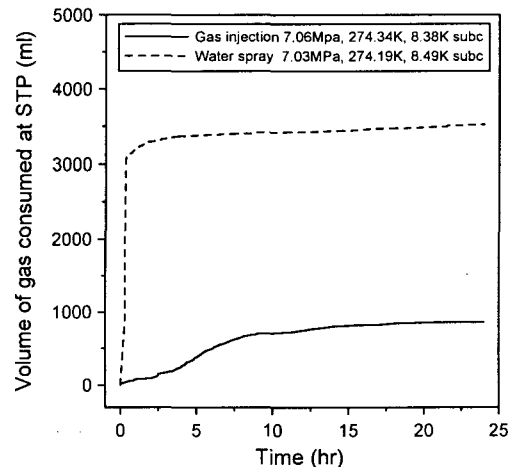


Fig. 9 Comparison of the volume of methane gas consumed by gas injection and water spray.

냉도에 따른 메탄가스 분사방법을 이용한 가스소모량도 표시하였다.

Fig. 9에서 알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 메탄가스와 증류수 간의 접촉면적을 크게 만들기 때문에 분사하는 동안 메탄 하이드레이트의 생성이 빨라 가스소모량도 급격히 증가하여 과냉도에 따른 메탄가스 분사방법에서의 가스소모량보다 약 4배의 증가를 보였다. 또한, 과냉도 실험에서 24시간 동안 소모된 동일한 가스량으로 하이드레이트를 만들 경우 증류수 분사방법을 이용하면 그 시간도 줄일 수 있고, 최고압력(C)도 약 10% 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

그러나 3.2절에서 언급했듯이 증류수 분사전 반응기의 과냉도가 9K 이상일 때 증류수를 분사할 경우 분사노즐 끝단에서 하이드레이트가 생성되어 노즐구멍이 막힐 수 있다는 것을 본 실험과정에서 확인하였다. 따라서 메탄 하이드레이트를 생성시킬 경우 과냉도가 9K 이하에서 분사노즐을 사용해야 될 것으로 사료된다.

3.5 교반수에 따른 가스소모량 측정실험

메탄가스와 증류수 간의 접촉면적을 높이는 다른방법으로 교반기를 사용하였다. 증류수가 300 mL 주입되고, 274.15K로 냉각된 반응기 내에 메탄가스를 7MPa까지 주입하였다. 반응기 내의 압

력이 7MPa에 도달한 시점부터 24시간 동안 메탄가스와 증류수의 경계면이 단순히 회전만 하는 100 rpm과 완전히 난류가 형성되는 500 rpm으로 증류수를 교반시켰을 때의 가스소모량을 Fig. 10에 표시하였다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 교반시키는 방법이 가스분사방법보다 100 rpm의 경우 약 2배, 500 rpm의 경우 약 10배 정도 유리하였다. 따라서 회전수가 증가할수록 그 효과가 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 지금까지의 결과를 비교하기 위한 그림으로 실험 초기의 결과로부터 동일한 가스량으로 하이드레이트를 생성시킬 경우 시간적인 측면과 가스소모량, 즉 하이드레이트 내의 가스 충전율 측면에서 증류수 분사방법이 가장 유리할 것으로 사료되고, 계속적으로 가스를 주입할 경우 가스 충전율 측면에서 실험 후기의 결과로부터 교반시키는 방법이 유리함을 알 수 있다. 그러나 실제로 교반기를 이용하여 하이드레이트를 만들 경우 큰 반응기를 고 rpm으로 회전시켜야 하기 때문에 경제적 기술적 측면에서 상당히 불리할 것으로 판단되어 앞으로 노즐을 이용한 증류수 분사에 대한 연구가 필요하다고 하겠다.

3.6 하이드레이트 연소실험

메탄가스와 증류수를 11 MPa, 274.15 K로 충분히 반응시킨 후 생성된 하이드레이트를 반응기에

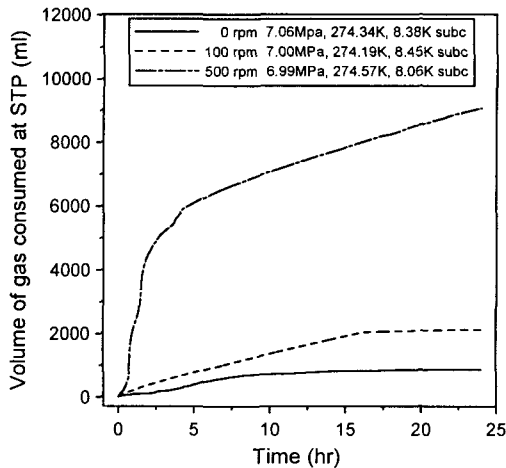


Fig. 10 Comparison of the volume of methane gas consumed by magnetic driver.

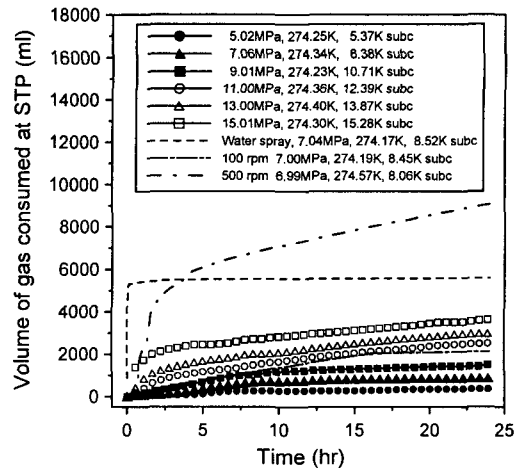


Fig. 11 Comparison of the volume of methane gas consumed by gas injection, water spray, and magnetic driver.

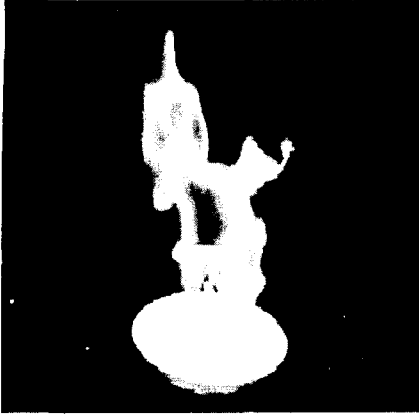


Fig. 12 Combustion of methane hydrate.

서 채취하여 점화시킨 결과 Fig. 12와 같이 연소가 잘됨을 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

천연가스를 대체시켜 수송하기 위한 기초실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 정압실험을 통하여 3~15 MPa 압력범위의 평형점을 예측할 수 있는 실험식을 도출하였다.

(2) 빠른 하이드레이트의 생성을 위해서는 과냉도를 9 K 이상으로 만들어 줄 필요가 있고, 실험결과로부터 메탄 하이드레이트 핵 생성시간을 예측할 수 있는 실험식을 유도할 수 있었다.

(3) 동일한 가스량으로 하이드레이트를 만들 경우 증류수 분사방법을 이용하면 하이드레이트 생성시간을 줄일 수 있었으며, 최고압력도 약 10% 정도 감소시킬 수 있었다. 그러나 과냉도 9 K 이하에서 사용해야 될 것으로 사료된다.

(4) 가스 충전율을 높이기 위해서 계속적으로 가스를 주입할 경우 교반시키는 방법이 유리하나, 실제 응용에서는 노즐을 이용한 증류수 분사방법이 유용할 것으로 예상된다.

#### 후 기

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-21935-E001 05).

#### 참고문헌

1. <http://www.kemco.or.kr>.
2. Matsumoto, R., Aoki, Y. and Okuda, Y., 1994, Methane Hydrate, Nikkei science.
3. <http://www.kogas.or.kr>.
4. BP, 2001, BP Statical Review of World Energy.
5. Hammerschmidt, E. G., 1934, Formation of gas hydrates in natural gas transmission Lines, Int. Eng. Chem., Vol. 26, pp. 851-855.
6. Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.
7. Kvenvolden, K. A., 1988, Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, Chem. Geol., Vol. 71, pp. 41-51.
8. Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
9. Gudmundsson, J. S., Andersson, V. and Levik, O. I., 1997, Gas storage and transport using hydrates, Offshore Mediterranean Conference.
10. Okui, T., 1997, Utilization of Methane Hydrate, JIE J., Vol. 76, No. 5, pp. 390-397.
11. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D. and Bishnoi, P. R., 1987, Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrate, Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 11, pp. 2647-2658.