

얼음 물질을 이용한 미래 에너지와 지구 온난화 처리 방안

신규철, 이 훈*
한국과학기술원 생명화학공학과

Strategy for Solving Future Energy and Global Warming Using Icy materials

Kyuchul Shin and Huen Lee*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon Korea

ABSTRACT Gas hydrates are known to form by physical interactions between host water and guest gas molecules and thus can be treated as a special type of icy materials. The gas hydrates are recently highlighted because of their use to future energy source even though they were discovered naturally in the deep-sea marine sediments a long time ago. However, the present and future urgent task is to develop the efficient and safe production technology for recovering methane from gas hydrates. Here, we propose one of potential recovery processes using swapping phenomenon occurring between gaseous carbon dioxide and methane hydrate deposits. Such a swapping process provide several technological and economical advantages over conventional processes. The carbon dioxide can be directly sequestered into methane hydrate layer and simultaneously methane can be produced with a high recovery rate more than 90%. In addition, the icy powders can be effectively used as a new medium for storing hydrogen. To increase hydrogen storage capacity the icy hydrate networks need to be redesigned to create the more empty cages in which hydrogen gas can be enclathrated. Functionalized icy materials might be used in a variety of energy and environmental fields.

서 론

석탄을 중심으로 한 18세기 산업혁명이후로 인류의 발전은 화석 에너지를 동반하여 이루어져 왔다. 그러나 석탄에서 석유로 이어지는 화석 연료의 전면적인 수용은 잔존량 위기감에 의한 한계에 봉착하게 되었고, 세계 각국의 급속적인 개발로 인해 에너지 수급이 안정적으로 이루어지지 못하게 되면서 새로운 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 최근에는 세계의 주요 과제로 떠오르고 있는 환경보호 정책에 따라 지구온난화 물질인 이산화탄소를 배출하지 않는 청정한 대체 에너지에 대한 요구가 점차

커지고 있는 상황이다.

실제로 1997년 연간 7.4 GtC (million tons of carbon)에 달했던 이산화탄소의 배출량은 2100년에는 26 GtC/year에 이를 것으로 예상되고 있으며, 많은 국내외 전문가들은 비이상적인 이산화탄소의 증가가 매우 심각할 수준의 온난화 문제를 야기시킬수 있음을 우려하고 있다 (Houghton et al. 1996). 산업혁명 이전까지는 이산화탄소를 방출하는 자연 작용 (natural process)과 이산화탄소를 분리, 저장시킬 수 있는 작용 또한 안정적으로 지속되어 균형적인 탄소 사이클 (carbon cycle)이 순환되었으나, 현재는 인위적인 자원의 개발과 화석 연료의 대량 사용에 의해 이산화탄소가 급증하면서 자연 작용에 의한 균형적인 탄소 사이클을 이제는 더이상 기대하기 힘든 상태이다. 따라서 이미 축적된 혹은 앞으로 생성될 이산화탄소의 격리 저장 기술을 개발하는 동시에 연소 시

*Corresponding author Tel 042-869-3917 Fax 042-869-3910
E-mail: h_lee@kaist.ac.kr

이산화탄소를 배출하지 않는 청정에너지를 사용하는 것이 대기 중의 이산화탄소를 감소시키고 안정적인 에너지 수급을 이룰 수 있는 가장 이상적 방법이라 할 수 있다 (U.S. Department of Energy 1999).

현재 부각되고 있는 청정 에너지원으로서 심해저에 존재하는 천연가스 하이드레이트와 수소 에너지를 단연 손꼽을 수 있다. 땅 속 액체 혹은 고체로 저장되는 석탄이나 석유와 달리 낮은 온도와 높은 압력에서 생성되는 천연 가스 하이드레이트는 얼음과 유사한 형태로써, 성분이 95% 이상 메탄으로 이루어져 연소 시 공해가 거의 발생하지 않는 청정 에너지원으로 각광받고 있다. 또한 매장량이 10^{16}m^3 에 이르러 전체 화석 연료의 두 배에 달하는 양이 보존되어 있다고 보고되고 있다 (Herzog, 1998). 이렇듯 심해에 존재한다고 알려진 천연 가스 하이드레이트에 대한 연구는 주로 메탄 회수와 가스 저장에서 활발한 연구가 진행 중이다. 또한 수소 에너지는 가장 대표적인 청정에너지로 일찌감치 주목받아왔다. 주원료인 물은 지구상에서 가장 풍부한 자원이며, 연소 시에도 오염 물질이 발생하지 않는 특성으로 인해 무공해 에너지원으로 손꼽히고 있다. 특히 다가올 수소 시대를 이룩하기 위해 안정적인 저장과 기반 확대에 따른 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

흥미롭게도 전혀 다른 이 두 가지 에너지원을 하나의 관점에서 동시에 접근 할 수 있는데, 이것이 바로 얼음 재료로 구성되어 있는 가스 하이드레이트이다. 여러 종류의 객체 가스를 깨끗하고 이용이 용이한 물, 즉 얼음 입자에 가둬으로써 그 특성을 다양한 방면에서 활용 할 수 있는 것이다 (Sloan 1998).

따라서 본 논문에서는 이산화탄소, 천연가스, 그리고 수소가 물과 반응하여 생성되는 하이드레이트의 특성을 다양한 측면에서 살펴보고자 한다. 첫째로 하이드레이트에 대한 개괄적인 내용을 제시하고, 둘째로 천연가스와 이산화탄소의 하이드레이트를 살펴보고자 한다. 실제로 심해에서 천연가스를 회수하는 과정에서 주변 해양과 해저 생태계에 미치는 영향을 최소화하고 안정성을 높여주기 위해 새로운 객체를 도입할 수 있는데, 이 때 지구 온난화 가스로 지목받고 있는 이산화탄소를 사용함으로써 에너지원의 수급과 환경 문제 해결을 동시에 기대할 수 있다. 셋째로 수소 가스를 얼음 입자와

함께 하이드레이트 상태로 보관하여 저장수단으로 수소하이드레이트를 활용함으로써 도래할 수소 에너지 시대의 대응 방안도 적절히 제시하고자 한다. 마지막으로 지금까지 연구된 각각의 연구 과정에 대한 기술적 문제점들을 제시하고, 이를 극복하기 위한 앞으로의 연구방향을 제안하고자 한다.

가스 하이드레이트

가스 하이드레이트의 정의와 구조

가스 하이드레이트, 좀 더 일반적으로 클레세이트 하이드레이트 (clathrate hydrate)란, 내포 화합물 (inclusion compound)의 일종으로, 온도가 낮고 압력이 높은 상태에서 저분자량의 가스가 물과 화학적 결합이 아니라 물리적 결합에 의해 고체 상태의 결정으로 존재하는 화합물을 말한다. 이러한 가스 하이드레이트는 수소결합으로 고체상 격자 (hydrogen-bonded solid lattice)를 이루는 주체분자 (host molecule)인 물과 이 안에 포집되어 들어가는 객체분자 (guest molecule) 두 성분으로 구성되며, 외형상 얼음과 비슷하게 보이나 결정구조상으로 육방체인 얼음과 달리 입방체의 구조를 가진다 (Sloan 1998). 대표적인 가스 하이드레이트의 결정 구조는 구조-I, 구조-II 및 구조-H가 있으며 각각의 결정 구조에 따라 다른 종류의 다면체 동공 (polyhedra cavity)을 가지게 된다. Jeffrey (Jeffrey 1967)에 의해 제안된 명명법인 n^m 으로 표기되는 이러한 동공의 유형에는 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 알려져 있다. 이렇듯 가스 하이드레이트의 결정 구조는 포획되는 객체 분자의 크기에 따라 결정된다. 분자의 직경을 공동의 직경으로 나눈 값 ($R = \text{molecular diameter} / \text{cavity diameter}$)이 1보다 클 경우 객체 분자는 왜곡 (distortion)되지 않는 한 동공에 들어가지 못하며, 이 값이 0.76 보다 작은 경우에는 분자의 흡인력 (attractive force)이 동공의 안정성 (stability)을 제공하지 못한다.

하이드레이트 구조-I은 1965년 McMullen과 Jeffrey (McMullen and Jeffrey 1965)에 의한 X-선 회절분석 (X-ray diffraction: XRD) 연구에 의하여 밝혀졌으며, 이 연구에서는 산화 에틸렌 (ethylene oxide)이 이용되었다. 구조-I은 46개의 물분자가 2개의 5^{12} 동공과 6개의 $5^{12}6^2$ 동공을 갖는 입방체 (cubic)의 결정 형태를 구성하며, 격자 (lattice)의 직경은 12 \AA 이다 (Figure 1). 메탄, 에탄, 이산화탄소 (carbon dioxide) 및 황화수소 (hydrogen sulfide)가 단순 하이드레이트 (simple hydrate)로 구조-I을 형성한다. 하이드레이트 구조-II은 1965년 Mak와 McMullen (Mak and McMullen 1965)에 의한 XRD 연구에 의하여 밝혀졌으며, 이 연구를 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)

Table 1. Storage capacity for storage options (IEA GHG 1999)

저장 방법	저장 능력 (GtC)
해양 저장	1400 ~ 2×10^7
대수층 저장	87 ~ 2700
폐가스전 저장	140 ~ 310
폐유전 저장	40 ~ 190

/ 황화수소가 사용되었다. 구조-II는 136개의 물분자가 16개의 5^{12} 동공과 8개의 $5^{12}6^4$ 동공을 갖는 결정형태를 구성한다 (Table 2). 격자는 다이아몬드 (diamond) 형태를 보이며, 크기는 17.3 Å 이다 (Figure 2). 0.76에서 1까지의 R 값을 갖는 아르곤 (argon), 크립톤 (Krypton), 수소 (hydrogen), 산소 (oxygen), 질소 (nitrogen), 프로판 (propane) 및 이소 - 부탄 (iso-butane) 등의 객체 분자들이 단순 하이드레이트로 구조-II를 형성한다. 트리메틸렌 옥사이드 (trimethylene oxide), 사이클로프로판 (cyclopropane) 및 황화 에틸렌 (ethylene sulfide)은 하이드레이트가 형성되는 온도와 압력 조건에 따라 구조-I의 $5^{12}6^2$ 동공과 구조-II의 $5^{12}6^4$ 동공 중 하나를 채우게 된다 (Sloan 1998, Davison et al.

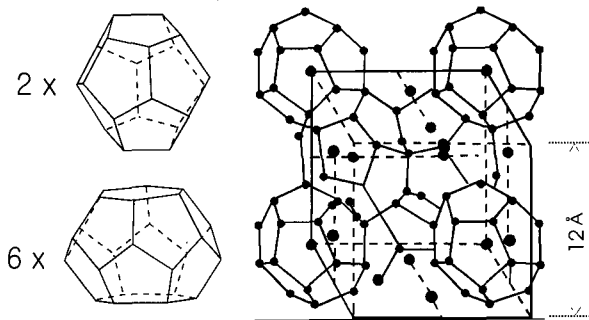


Figure 1. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-I (Sloan 1998).

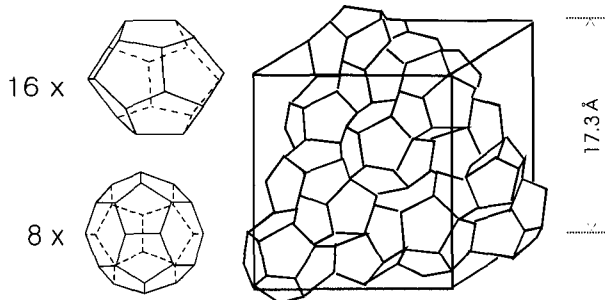


Figure 2. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-II (Sloan 1998).

1983). 더욱이, 이들의 구조 변화는 하이드레이트가 형성될 때의 온도와 압력에 의해 좌우됨을 유념하여야한다. 일반적으로 노르말-부탄 (n-butane)보다 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 생성하지 못한다고 알려져 왔다. 그러나 1987년 Ripmeester 등 (Ripmeester 1987)은 핵자기 공명 분광법 (NMR spectroscopy) 이나 X-선 회절 분말분석 (X-ray powder diffraction) 등의 연구에 의하여 구조-H의 존재를 밝히었고, 1996년에는 Udachin 과 Lipkowski (Udachin and Lipkowski 1996)에 의하여 단결정 (single crystal)의 회절분석 자료가 획득되었다. 34개의 물분자가 3개의 5^{12} 동공, 2개의 $4^35^66^3$ 동공과 1개의 $5^{12}6^8$ 동공을 갖는 결정형태를 구성하는 구조-H는 육모폴 (hexagonal)의 결정형태를 가지고 있으며, 기본적인 동공인 5^{12} 은 결합층 (connecting layer)을 형성하기 위하여 면을 공유한다 (Figure 3). 구조-H가 안정화되기 위하여서는 크기가 다른 두 종류의 객체 분자가 요구된다 (Sloan 1998). 즉, 메탄 및 황화수소와 같은 작은 분자들은 작은 동공 (5^{12} , $4^35^66^3$)에 들어가며, 7.4 Å 보다 큰 네오헥산 (neohexane)과 같은 분자들은 큰 동공 ($5^{12}6^8$)에 포집되어 전체적인 결정구조가 안정화된다.

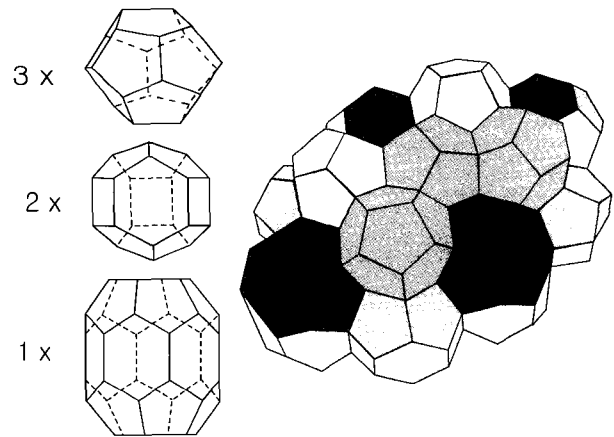


Figure 3. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-II (Sloan 1998, Mehta and Sloan 1996).

Table 2. Hydrate crystal structures (Sloan 1998, McMullen and Jeffery 1965, Davison et al. 1983, Ripmeester et al. 1987, Mehta and Sloan 1996)

Hydrate Crystal Structure	I		II		H		
	small	large	small	large	small	small	large
Cavity	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
No. of Cavities / Unit Cell	2	6	16	8	3	2	1
Average Cavity Radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^c	4.06 ^c	5.71 ^c
Variation in Radius ^a (%)	3.4	14.4	5.5	1.73	not available		
Coordination Number ^b	20	24	20	28	20	20	36

a: Variation in distance of oxygen atoms from center of cage

b: Number of oxygens at the periphery of each cavity

c: Estimates of structure H cavities from geometric models

분광법을 통한 가스 하이드레이트의 미시적 (microscopic) 측정

가스 하이드레이트 상의 특징을 관찰하기 위해 최근 많이 시도되고 있는 분석법은 고체 하이드레이트 상을 직접 관찰하는 미시적 (microscopic) 분광법이다. 이러한 미시적 분광법의 가장 대표적인 분석으로는 핵자기 공명 (NMR) 분광법과 라만 (Raman) 분광법을 들 수 있다. 이 방법으로는 하이드레이트의 구조와 각 구조별 각 동공의 점유율 등을 측정, 분석 할 수 있다.

가스 하이드레이트의 NMR을 이용한 분석은 NRC (National Research Council, Canada)의 Ripmeester group에 의해 주도적으로 이루어져 왔다. 현재까지 알려진 가스 하이드레이트는 구조-I, 구조-II, 구조-H의 세 가지 구조로 구분된다. 각각의 구조 모두 작은 동공과 큰 동공, 혹은 중간 크기의 동공으로 이루어지는데, 세 구조의 작은 동공은 5면체 12개로 이루어진 5^{12} cage의 동일한 결정 구조를 가진다. 그러나 동일한 결정 구조라 하더라도 세 가지 각각의 구조에서 영향 받는 크기와 symmetry가 다르기 때문에, 이 동공에 채워진 분자들의 동공 내 분자 운동이 영향을 받게 되고, 따라서 세 구조의 5^{12} cage는 서로 다른 chemical shift 로 차이를 보이게 된다.

첫 번째로 NMR 분석을 위해 사용된 가스 하이드레이트는 Xe 하이드레이트이다. 객체로 사용된 Xe은 분자의 크기와 모양이 메탄과 유사해서 구조 I의 큰 동공과 작은 동공을 모두 채울 수 있을 뿐 만 아니라 하이드레이트의 형성조건도 유리하다. 또한 탄소보다 높은 전자구름의 극성도 (polarizability)로 인해 큰 chemical shift 범위를 보일 수 있다 (Davidson and Ripmeester 1984, Ripmeester and Ratcliffe 1989). Ripmeester 등은 ^{129}Xe chemical shift가 Xe이 포집된 동공에 의존하는 사실을 이용해서 ^{129}Xe NMR을 이용해서 Xe이 포함된 구조-I, 구조-II, 구조-H 하이드레이트를 구분하였다 (Ripmeester and Ratcliffe 1990).

두 번째 메탄 하이드레이트의 경우, 각 동공에 포집된 메탄 분자의 ^{13}C NMR의 동공 의존적인 chemical shift를 이용해서 각 구조를 구분할 수 있다 (Ripmeester and Ratcliffe 1988). HPDEC / MAS (Hi-Power Decoupling / Magic Angle Spinning) 방법을 사용함으로써 각 NMR 피크의 정량적인 해석이 가능해졌고 각 피크의 적분된 면적을 아래의 통계 열역학식과 연결하여 사용함으로써 각 동공별 점유율을 계산할 수 있다. 또한 얻어낸 결과로 hydration number를 계산할 수 있다.

구조 I:

$$\Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{23} [3 \ln(1 - \theta_{l,CH_4}) + \ln(1 - \theta_{s,CH_4})]$$

구조 II:

$$\Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{17} [\ln(1 - \theta_{l,CH_4} - \theta_{l,CH_4}) + 2 \ln(1 - \theta_{s,CH_4})]$$

여기에서 θ_l 과 θ_s 은 각각 작은 동공과 큰 동공의 점유율을 나타내고, $\Delta\mu_w^0$ 는 비어있는 하이드레이트 격자와 얼음의 화학 포텐셜 차를 의미한다. $\Delta\mu_w^0$ 값은 여러 연구자들에 의해 보고되고 확인되었으며, 일반적으로 구조-I에 대해서 1297 J/mol, 구조-II에 대해서 883.8 J/mol의 값을 사용한다 (sloan 1998, Dharmawardhana et al. 1980, Davidson et al. 1986).

세 번째로 이산화탄소 하이드레이트의 ^{13}C NMR spectrum 분석은 메탄 하이드레이트의 ^{13}C NMR spectrum 보다는 훨씬 복잡한 양상을 보여준다. 이산화탄소 분자의 chemical shift tensor가 axially symmetry하기 때문에 가스 하이드레이트 동공내 분자 운동은 그 동공의 symmetry에 큰 영향을 받는다. 따라서, 분자 운동이 자유로운 구조-I의 작은 동공과 구조-II의 큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자는 NMR spectrum에서 isotropic line으로 나타나지만, 동공 자체의 모양이 axially symmetry한 구조-I의 큰 동공과 구조-II의 작은 동공에서는 이산화탄소 분자가 broad powder pattern으로 나타나게 된다. 또한 $^{12}\text{CO}_2$ 의 경우 NMR spectrum에서 매우 낮은 해상도를 보이므로 $^{13}\text{CO}_2$ 의 사용을 통해서 스펙트럼의 해상도를 높이고, 메탄 하이드레이트와 같은 MAS의 사용으로 이산화탄소의 분자 운동 특성을 소멸시킬 수 있으므로 CP (Cross Polarization)을 사용하여 spectrum을 분석해 줄 필요가 있다.

일반적으로 이산화탄소는 분자 크기로 인해 구조 I의 작은 동공을 채우지 못 하는 것으로 알려져 왔으나, 최근에 Ripmeester와 Ratcliffe (Ripmeester and Ratcliffe 1998)는 ^{129}Xe 과 ^{13}C NMR을 통해서 이산화탄소 분자가 구조-I과 구조-II의 작은 동공을 채울 수 있음을 밝혔고 구조-H의 보조기체로 사용될 수도 있음을 보였다. 이들은 $\Delta\mu_w^0 = 1297 \text{ J/mol}$ 의 값을 가정하여 위의 통계 열역학식과 스펙트럼의 면적으로부터 동공의 점유율비, $\theta_l/\theta_s = 0.32$, hydration number = 7.0 이라는 값을 제시하였다.

본 연구팀은 $^{13}\text{CO}_2$ 를 이용해 생성한 이산화탄소 가스 하이드레이트의 NMR spectrum (Figure 4)을 얻음으로써, 이산화탄소 분자가 구조-I의 작은 동공 및 큰 동공에 모두 채워지는 것을 확인하였다. 이 spectrum에서 작은 동공에 채워진 이산화탄소 분자는 123.1 ppm의 chemical shift에서 isotropic line으로 나타났으며, 큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자는 $\delta_{xx} = 100.2$ 와 $\delta_{zz} = 182.7$ 의 chemical shift tensor를 가지는 powder pattern을 보이고 있다. 이 chemical shift tensor로부터

큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자의 isotropic chemical shift 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\delta^{\circ} = \frac{1}{3}(2\delta_{xx} + \delta_{zz}) = 127.7ppm$$

또한 chemical shift anisotropy는 다음과 같이 나타난다.

$$\Delta = \delta_{\circ} - \delta_{zz} = -55.3$$

위의 두 값을 이용해 가스 하이드레이트의 동공을 채우고 있는 이산화탄소의 분자 운동 특성을 알 수 있었으며, 다른 구조의 동공을 채우는 경우와의 차이를 이용하여 구조 분석을 위한 유용한 정보로 활용하는 것이 가능하게 되었다.

다른 유용한 분광법으로 손꼽히는 Raman 분광법은 다른 분석법에 비해 장치 소요가 작고 간편하며 해석이 용이한 장점을 내세워 1990년대 이후 하이드레이트 연구에 다양하게 사용되고 있다. Sum 등 (Sum et al. 1997)은 고압, 저온 상태의 하이드레이트 형성 조건을 만족시킬 수 있는 샘플 셀을 새롭게 고안하여 다양한 하이드레이트에 대한 라만 스펙트럼을 얻었고 기존의 NMR에서 얻을 수 있었던 정량적인 분석도 가능함을 보였다.

메탄의 경우, 기체 상태 (33.6 bar)에서는 2917.6 cm⁻¹에 하나의 피크만을 보이는 반면 구조-I을 형성한 하이드레이트의 경우에는 2905 cm⁻¹에서의 큰 피크와 2915 cm⁻¹에서의 작은 피크 등 모두 2개의 피크를 보이게 된다. 이는 메탄 분자가 구조-I 하이드레이트의 큰 동공 (2905 cm⁻¹)과 작은 동공 (2915 cm⁻¹)을 모두 채우기 때문으로 해석 할 수 있다. 또한, 스펙트럼에서의 이 두 동공에 해당하는 면적비가 구조 I-하이드레이트의 단위 구조에서의 큰 동공과 작은 동공의 갯수비 (3:1)에 근접함을 알 수 있다.

이산화탄소는 메탄과 달리 기체 상태에서 두 개의 큰 피크 (1285.8 cm⁻¹, 1388.8 cm⁻¹)와 옆에 나타나는 두 개의 작은 피크

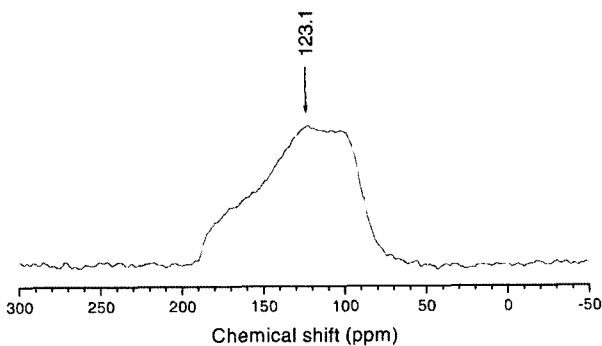


Figure 4. ¹³C NMR CP spectrum of pure CO₂ hydrate at 243K.

(1265.7 cm⁻¹, 1409.9 cm⁻¹)로 이루어져 있다 (Figure 5). 이 이산화탄소가 하이드레이트 격자속으로 포집되게 되면 이 작은 두 개의 피크는 큰 두 개의 피크 (1275.7 cm⁻¹, 1381.1 cm⁻¹)로 합쳐지게 된다. 이산화탄소와 사염화탄소의 혼합가스 하이드레이트의 경우는 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있는데 라만 스펙트럼에서 구조-II의 작은 피크 (1273.9 cm⁻¹)가 구조-I의 작은 피크(1275.7 cm⁻¹)보다 낮은 wavenumber로 이동한 것을 볼 수 있다 (Seo and Lee 2002). 이렇듯 라만 스펙트럼에서의 피크의 위치를 통해서도 하이드레이트의 구조를 확인할 수 있다.

이산화탄소 하이드레이트는 메탄 하이드레이트와 달리 라만 스펙트럼에서 각각 큰 동공과 작은 동공에 해당하는 피크를 구분할 수 없다. 따라서 라만 스펙트럼을 통한 이산화탄소 분자의 각 동공별 점유율에 대한 정보를 얻을 수는 없으나, Uchida 등 (Uchida et al. 1995)은 이산화탄소와 물의 라만 강도와 이산화탄소의 용해도를 이용하여 형성조건에 따라 7.24 - 7.68 정도의 이산화탄소 하이드레이트의 hydration number를 얻어 내었다. 메탄 하이드레이트의 hydration number가 5.8 - 6.3 정도로 측정 방법에 관계없이 거의 일정한 값을 보이는 반면, 이산화탄소 하이드레이트의 경우는 측정 방법에 따라 상당한 편차를 가진다. 다양한 방법에 의해 측정된 이산화탄소 하이드레이트의 hydration number는 Table 3에 나타나 있다.

최근에는 라만 피크를 실시간으로 얻는 것이 가능해져서

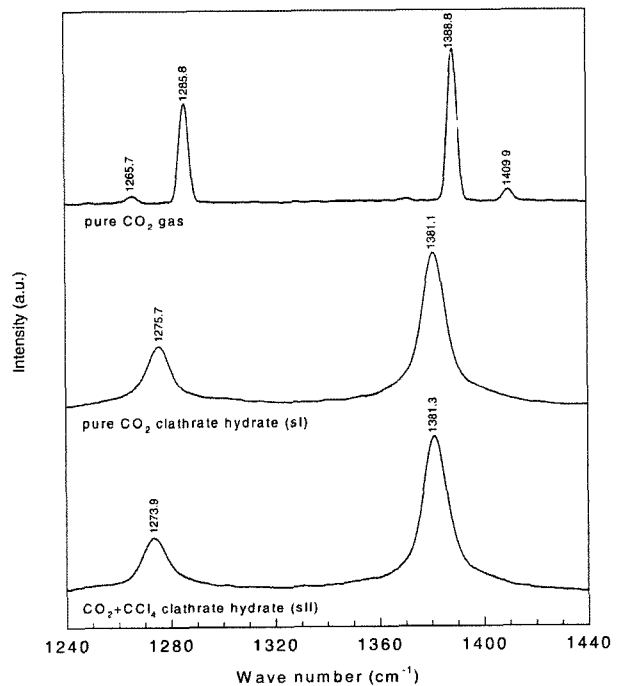


Figure 5. Raman spectra of CO₂ in gas (25.5 bar and 293.15 K), pure CO₂ hydrate (sl, 27.3 bar and 273.45 K) and CO₂ + CCl₄ hydrate (sII, 26.0 bar and 280.25 K) (Seo and Lee 2002).

Table 3. Hydration number of CO₂ hydrate obtained from several methods

Method	n	reference
Theoretical (L-J 6-12)	6.82	(Parrish et al. 1972)
Theoretical (Kihara)	7.26	(Parrish et al. 1972)
Pressure drop	6 - 7.8	(Aya et al. 1997)
XRD	6.2	(Udachin et al. 2001)
NMR	7.0	(Ripmeester and Ratcliffe 1998)
Raman pectroscopy	7.24 - 7.68	(Uchida et al. 1995)

용액에서 하이드레이트로 혹은 얼음 분말에서 하이드레이트로의 형성 과정을 실시간 라만 피크를 통해서 관찰하는 것이 가능해졌다. Kawamura 등 (Kawamura et al. 2002)은 -8.7°C, 16 bar에서 얼음 분말을 이산화탄소 기체와 접촉시켜서 이산화탄소 하이드레이트로 전환되는 과정을 라만 스펙트럼을 통해 관찰하였다. 시간이 증가함에 따라 반응의 진행으로 인해 이산화탄소 하이드레이트의 피크 강도가 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 이 결과는 같은 조건에서 가스 소모량을 계산해서 얻은 결과와 동일한 경향을 보였다.

미래 에너지원으로서의 메탄 하이드레이트

해저 퇴적층의 메탄 하이드레이트

1 m³의 메탄 하이드레이트는 약 164 m³에 이르는 메탄 기체를 저장하고 있으며, 하이드레이트를 해리시키는데 필요한 에너지는 저장된 에너지의 15% 미만으로 매우 높은 에너지 저장 효율을 보이고 있다. 전 세계적으로 10¹⁵에서 10¹⁶ m³ 정도의 메탄 하이드레이트가 심해 퇴적층에 형성되어 있는 것으로 알려져 있으며 이는 현재 매장되어 있는 화석 연료의 두 배에 가까운 에너지 양으로 추정되고 있어 수많은 전문가들로부터 실질적인 미래 에너지원으로 각광받고 있다 (Sloan 1998). 이러한 심해저 메탄 하이드레이트의 생성 원인은 크게 두 가지로 알려져 있는데, 퇴적층에 묻힌 동·식물들의 사체가 부패하며 생성된 메탄 기체로부터 형성되는 생물 기원적 (biogenic)인 생성과 심해에 매장되어 있는 원유의 탄화수소 물질들로부터 형성되는 산열적 (thermogenic)인 생성이 있다. 심해저 메탄 하이드레이트의 가장 주된 원인으로 알려져 있는 생물 기원적인 생성은 낮은 온도에서 오랜 기간에 걸쳐 일어나며 이러한 과정으로 형성된 메탄 하이드레이트는 주로 구조-I의 결정구조를 갖는다. 반면에 산열적인 생성은 높은 온도에서 분출되는 탄화수소 물질들로부터 형성되기 때문에 함유되어 있는 에탄이나 고차 탄화수소의 양과 종류에 따라 구조-I, 구

조-II, 그리고 구조-H의 다양한 구조를 가지며, 이러한 산열적인 메탄 하이드레이트는 멕시코 만 등지의 원유 매장지에서 주로 발견 된다 (Sloan 1998, Sassen and MacDonald 1994, Pohlman et al. 2005).

심해저 메탄의 회수와 이산화탄소의 심해 저장

심해에 매장되어 있는 메탄을 회수하여 에너지원으로 사용하기 위해 여러 가지 방법이 제안되었다. 고온 유체를 하부로 주입하여 메탄을 회수하는 열주입식 방법, 메탄올 등의 억제제를 주입하여 메탄 기체와 메탄 하이드레이트의 열역학적 경계를 변화하는 반응 억제제 주입법, 하부의 압력차를 이용하여 메탄 기체를 방출하는 압력강하법이 그것이다. 그러나 이러한 방법들은 하이드레이트 외부로부터 자극을 가해 메탄 하이드레이트를 분해하여 회수하는 데에 초점이 맞추어져 있어, 심해저 퇴적층에 두껍게 형성되어 있는 하이드레이트 층에 이러한 방법이 사용될 경우, 해저 지반의 붕괴까지도 유발할 수 있다 (Ohgaki et al. 1994). 또한 분해 속도의 조절에 실패하여 메탄이 급격하게 방출될 경우, 공기 증으로 방출될 많은 양의 메탄 기체로 인해 온실 효과가 더욱 가속화될 수 있다 (Lelieveld and Crutzen 1992).

최근에 이러한 회수 방법들에 대한 대안으로 하이드레이트의 분해를 수반하지 않는 메탄 회수 방법이 제안되었다 (Komai et al. 2002). 이산화탄소는 심해의 온도와 압력 조건에서 하이드레이트를 형성하며, 형성된 이산화탄소 하이드레이트는 물보다 밀도가 크기 때문에 해저로 가라앉게 된다. 이러한 현상을 통해 지구 온난화 가스의 가장 대표격인 이산화탄소를 심해에 저장하는 방법이 여러 연구들을 통해 제안되어 왔다. 이에 더하여, 이산화탄소의 하이드레이트 형성 조건이 메탄 하이드레이트보다 더 안정하다는 사실로부터 하이드레이트 안에 저장되어 있는 메탄 분자를 이산화탄소 분자로 치환하는 맞춤형 공정이 하이드레이트 분해를 수반하지 않는 메탄 회수와 온실 가스 저장의 두 가지 목적을 동시에 달성할 수 있는 유력한 방법으로 떠오르고 있다. 이러한 이산화탄소 치환 공정의 연구로서, Lee 등 (Lee et al. 2003)은 고체 핵자기공명 분광법 (NMR spectroscopy)을 통해 구조-I의 순수한 메탄 하이드레이트에서 메탄과 이산화탄소의 맞춤형 현상의 메커니즘을 규명하였다. Figure 6에 나타난 메탄과 이산화탄소 혼합 가스로부터 형성된 하이드레이트의 ¹³C NMR 스펙트럼의 결과는 구조-I 하이드레이트에서 메탄과 이산화탄소 분자의 미시적인 거동을 설명하고 있다. 순수한 메탄 하이드레이트에서 5¹²동공 (S)과 5¹²6²동공 (L)의 점유 비율 ($\theta_{L,CH_4}/\theta_{S,CH_4}$)은

약 1.26으로 메탄의 작은 동공 점유율이 큰 동공보다 작은 것을 말해준다. 이산화탄소의 비율이 증가 할수록 점유 비율은 점점 작아지며 (Figure 7), 메탄의 비율이 매우 희석된 혼합 가스의 하이드레이트에서는 0.23까지 작아지게 된다. Lee 등은 Figure 6과 7에 나타난 실험결과로부터 이산화탄소를 이용하면 구조-I을 가지는 메탄 하이드레이트로부터 최소 64%의 메탄을 회수할 수 있으며 메탄이 점유하고 있던 동공을 이산화탄소가 재 점유한다는 결론을 도출하였다. 또한 이산화탄소가 5¹²6²동공에 있는 메탄 분자는 적극적으로 공격하지만 5¹²동공에 있는 메탄 분자는 쉽게 치환하지 못한다는 사실 또한 발견하였다. 이러한 결과는 심해저에 저장된 메탄 하이드레이트가 메탄 에너지원과 이산화탄소 저장고로 동시에 사용될 수 있음을 말해주고 있다.

또한 같은 group인 Park 등 (Park et al. 2006)에 의해 진행된 연구로부터, 발전소 혹은 제철소에서 배출되는 배기가스를 이용하면 순수한 이산화탄소를 사용하는 경우보다 훨씬 더 많은 메탄을 회수할 수 있음이 밝혀졌다. 배기가스는 일반적으로 15-20 mol%의 이산화탄소와 5-9 mol%의 산소, 나머지 대부분을 차지하는 질소 등으로 이루어진다. 따라서, 간단한

전처리 과정을 통해 이 배기가스를 이산화탄소와 질소의 이성분 혼합 가스로 전환할 수 있다. Park 등은 이산화탄소의 농도가 20 mol%인 이산화탄소와 질소의 혼합가스를 이용하여 구조-I의 메탄 하이드레이트에서 메탄을 이산화탄소와 질소로 치환하는 연구를 수행하였다. Figure 8과 9에 나타난 ¹³C NMR 스펙트럼과 제자리 (in-situ) Raman 스펙트럼은 객체의 치환 과정에서 질소의 역할을 보여주고 있다. Figure 8의 NMR 스펙트럼에 나타난 메탄의 5¹²동공과 5¹²6²동공의 점유 비율 $\theta_{L,CH_4} / (\theta_{S,CH_4})$ 은 순수 이산화탄소 치환의 경우와 달리 치환 전과 비슷한 값을 유지하고 있다. 이에 대하여 Figure 9에 나타난 치환 반응의 시간에 따라 연속적으로 측정된 Raman 스펙트럼에서 5¹²동공의 메탄 피크 (2914 cm⁻¹)와 5¹²6²동공의 메탄 피크 (2904 cm⁻¹)가 연속적으로 감소하는 현상은 이산화탄소가 쉽게 몰아 내지 못하는 5¹²동공의 메탄 분자를 질소 분자가 몰아내고 있음을 보여준다. Raman 스펙트럼의 피크 면적으로부터 얻은 양적 분석 결과는 이러한 질소의 효과로 인하여 약 23%의 메탄이 추가로 회수가 가능하여 총 85%의 메탄이 회수가 가능함을 나타내고 있다. 따라서 배기가스를 이용한 맞교환 공정을 통해 좀 더 효율적인 메탄의 회수가 가능할 것으로 생각된다.

다양한 구조의 메탄 하이드레이트에 대한 가스 맞교환 기법

구조-I을 가지는 순수 메탄 하이드레이트에 대한 가스 맞

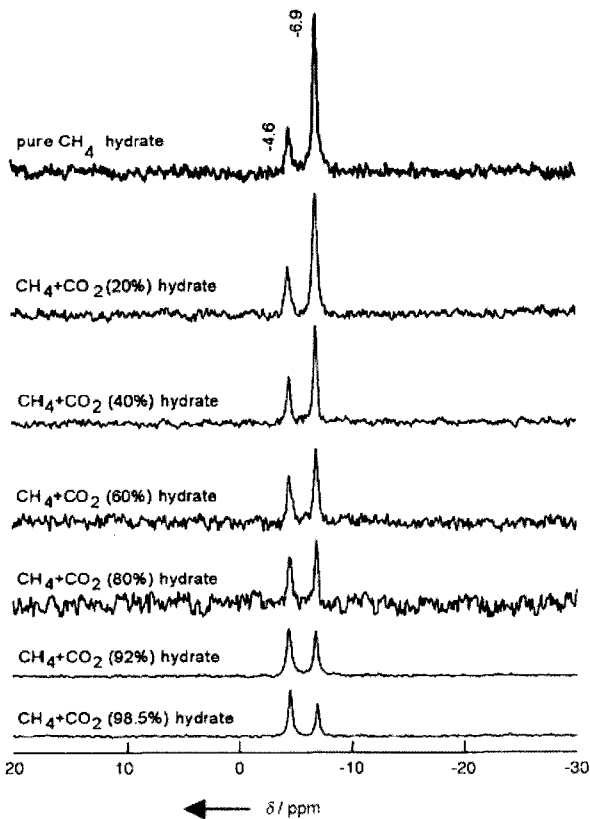


Figure 6. ¹³C HPDEC MAS NMR spectra of an sI hydrate prepared using CH₄ / CO₂ mixtures with compositions as indicated (Lee et al. 2003).

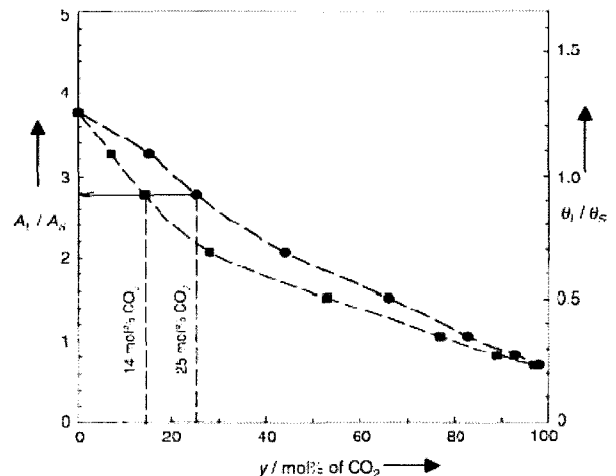


Figure 7. Equilibrium composition of the sI hydrate as a function of the composition of the source gas in mol% CO₂. The circles show the hydrate phase composition at the corresponding vapor composition of the source gas, as represented by squares. A_L / A_S is the intensity ratio of the ¹³C MAS NMR resonance lines of methane molecules in large and small-cages. θ_L / θ_S is the occupancy ratio of methane molecules in large and small cages, as calculate from the intensity ratio (Lee et al. 2003).

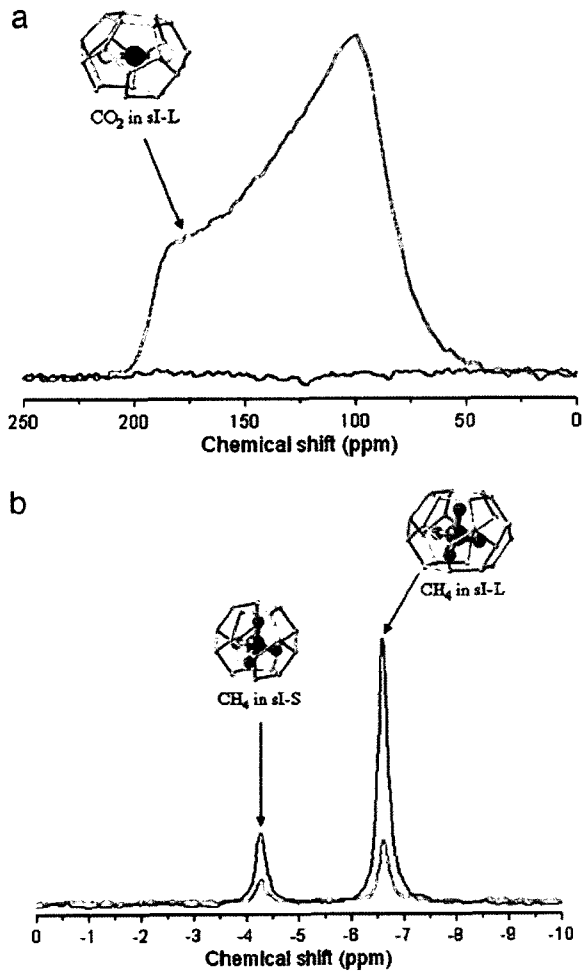


Figure 8. The N₂ + CO₂ mixture consists of 20 mol% CO₂ and balanced N₂. ¹³C NMR spectra of CH₄ hydrates replaced with N₂ + CO₂; blue line, before replacement; red line, after replacement. (a) ¹³C cross - polarization NMR spectra for identifying replaced CO₂ molecules in CH₄ hydrates. (b) ¹³C MAS NMR spectra for identifying residual CH₄ molecules in CH₄ hydrates (Park et al. 2006).

교환 현상에 대하여, 구조-II의 메탄 하이드레이트 안에서의 맞교환 현상에 대한 연구도 수행되었다 (Park et al. 2006). 구조-II와 구조-H의 메탄 하이드레이트는 멕시코 만 등의 원유가 저장되어 있는 심해에서 주로 발견되며 (Pohlman et al. 2005), 특히 구조-II는 에탄과 프로판, 그리고 부탄의 주요한 탄화수소들로부터 형성된다. 따라서 구조-II에 대한 맞교환 현상의 규명은 이러한 지역에서 메탄의 회수와 온실가스 저장에 대한 해결책을 제시해 줄 수 있다. 에탄과 메탄의 혼합 기체를 통해 형성된 구조-II의 하이드레이트에 대한 이산화탄소의 치환 반응은 앞서 연구된 구조-I에서의 치환과는 다른 독특한 현상을 나타내었다. 치환 전 후의 하이드레이트 결정 구조가 구조-I로 일정하게 유지되는 앞선 연구의 결과와 달리 구조-II에서의 맞교환 현상은 하이드레이트 결정 구조의 전이를 수반하게 된다. Figure 10에 나타난 NMR과 Raman 스펙트럼은 이러한 구조 전이의 증거를 보여주고 있다. 치환 전 ¹³C NMR 스펙트럼에서 나타나는 구조-II의 5¹²6⁴동공에 존재하는 메탄과 에탄의 피크는 치환이 시작되면서 점점 크기가 작아지며 12시간이 지난 후에는 NMR 스펙트럼 상에서 사라지게 된다. 반면에 치환 전 존재하지 않았던 구조-I의 5¹²6²동공에 대한 메탄과 에탄의 피크가 치환이 시작됨과 동시에 나타나기 시작하며, 최종적으로는 구조-I에 해당하는 공명 피크만이 남아있음을 알 수 있다. 또한 이산화탄소의 신축 진동 영역이 나타난 Raman 스펙트럼에서, 치환 반응 초기에 구조-II에 해당하는 이산화탄소 피크가 발견되었다. 이러한 결과로부터 구조-II의 메탄을 몰아내고 자리를 차지한 이산화탄소에 의해 하이드레이트의 주체 격자 구조가 재배치되어 구조-I로 전이됨을 알 수 있다. 이러한 구조 전이에 따른 영향으로 메탄의 회수율이 크게 증가한다는 사실은 가스 크로마토그래피를 이

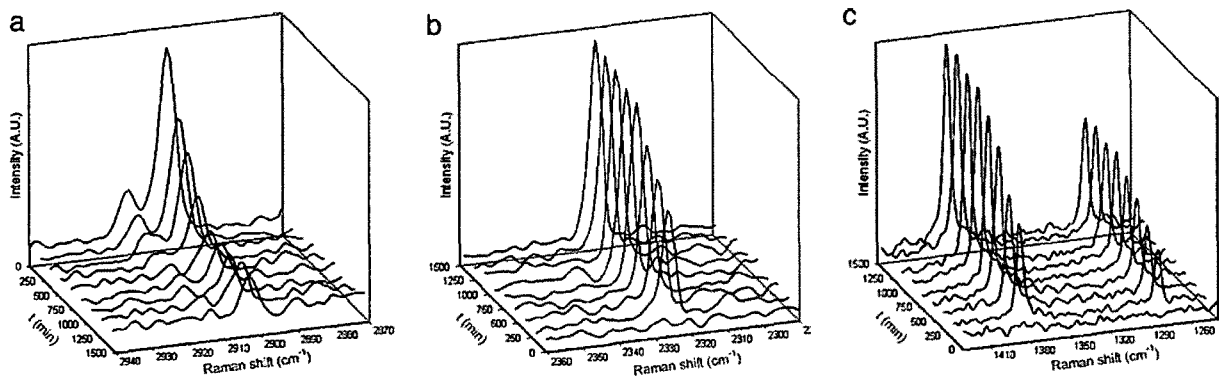


Figure 9. *In situ* Raman spectra of CH₄ hydrate replaced with N₂ + CO₂ (80 mol% N₂ and 20 mol% CO₂) mixture. (a) C-H stretching vibrational modes of CH₄ molecules in the replaced CH₄ hydrate. (b) N-N stretching vibrational modes of N₂ molecules in the replaced CH₄ hydrate. (c) C=O stretching and bending vibrational modes of CO₂ molecules encaged in the large cages of the replaced CH₄ hydrate (Park et al. 2006).

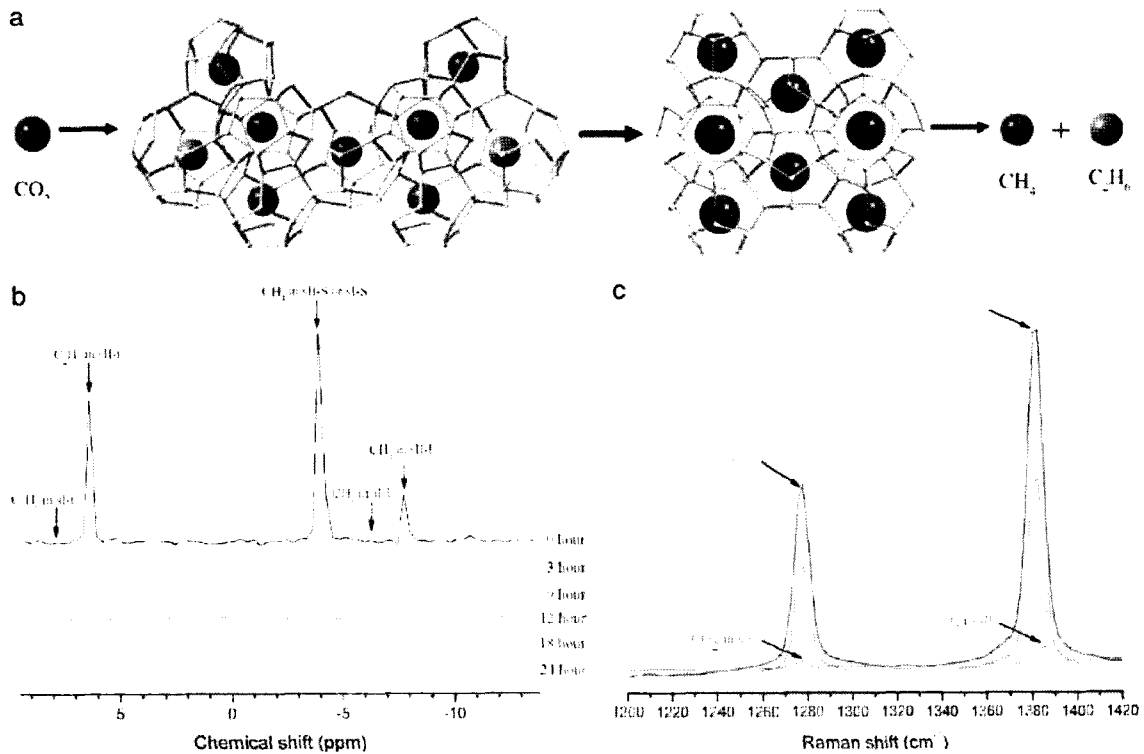


Figure 10. Replacement of the sII CH₄ + C₂H₆ hydrate with CO₂. (a) Schematic diagram of CH₄ + C₂H₆ hydrate replaced with CO₂. Before the swapping phenomena occurred, all of the sII-S and most of the sII-L cages were occupied by CH₄ (red balls). After the replacement was fully achieved, structure changed from sII to sI, and most of the CH₄ and C₂H₆ (purple balls) molecules were replaced by CO₂ (blue balls). (b) The ¹³C high - power decoupling MAS NMR of mixed CH₄ + C₂H₆ hydrate replaced with CO₂. The samples were measured at 203K. (c) The Raman spectra of the mixed CH₄ + C₂H₆ hydrate replaced with CO₂ at 123K. The peak intensity of CO₂ symmetric stretching and bending vibration increase as the hydration goes to completion (Park et al. 2006).

용한 분석을 통해 밝혀졌다. Figure 11은 치환 시간에 따른 메탄의 회수율을 가스 크로마토그래피로부터 측정된 그래프이다. 구조-II의 치환에서의 메탄 회수율은 약 92%로 이는 구조-I의 64%보다 약 30%나 많은 회수율이다. 따라서 하이드레이트 상에서 일어나는 맞교환 현상에서 구조 전이는 효율적인 메탄의 회수에 매우 중요한 요소라고 결론지을 수 있으며 이러한 현상은 실제 메탄 회수 공정에서 반드시 고려되어야 함을 알 수 있다.

수소에너지의 저장

대체 에너지로서의 수소

현재 주 에너지원으로 이용되고 있는 화석 연료는 연소 시에 많은 공해 물질을 배출하고 있으며 이렇게 배출된 공해 물질들은 지구 온난화, 스모그 등의 심각한 사태를 가속화시키고 있다. 최근 청정에너지로 각광 받고 있는 천연 가스조차도 연소 시에 이산화탄소를 배출하게 되어 지구 온난화 문제로

부터 자유롭지 못하다. 이러한 탄화수소 연료와 달리 수소는 연소 시에 산소와 결합하여 물을 형성함으로써 어떠한 공해 물질도 배출하지 않아 환경문제가 심각한 때에 미래의 청정 에너지원으로 각광받고 있다. 많은 전문가들이 천연가스 이후의 대체 에너지로 수소에너지를 지목하고 있으며, 이러한 수소 경제의 도래에 대비하며 수소의 생산과 실용 활용 연구 등 많은 분야에서 연구가 진행되고 있다. 그러나 수소에너지를 실제 에너지원으로 적용하기에는 아직까지 해결되지 않은 문제점들이 많이 남아있다. 특히 수소를 자유롭게 에너지원으로 쓰기 위해서는 저장과 사용이 용이해야 하나, 액체 및 고체 상태의 연료보다 저장과 운반의 취약점이 있음은 널리 알려져 있다. 본 논문에서는 다방면에 연구되는 수소에너지 분야 중, 저장에 대한 분야에 초점을 맞추어 살펴보도록 하겠다.

새로운 수소 저장 매체 - 튜닝 클레스레이트 하이드레이트

현재까지 수소를 저장하기 위해 연구되는 방법은 고압 기술 용기를 사용하는 방법, 액화시켜 사용하는 방법, 금속수소

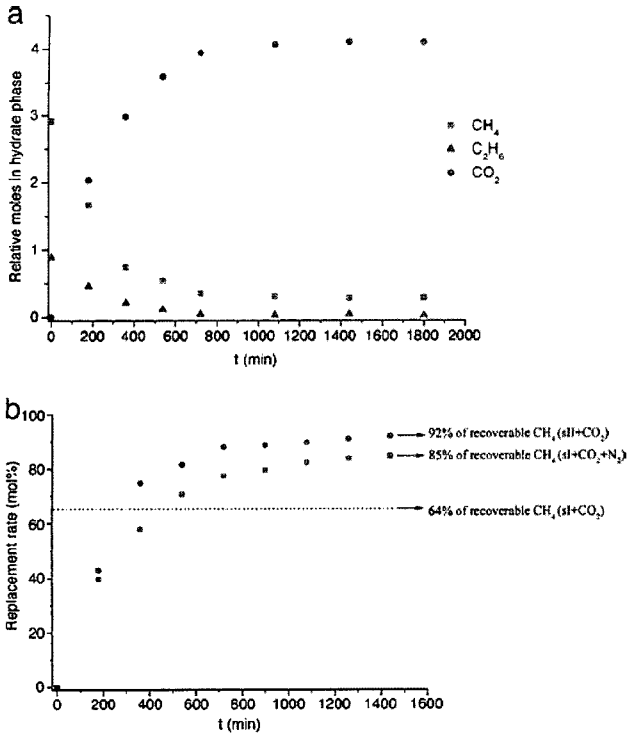


Figure 11. Replacement kinetics of guest molecules in the sI and sII hydrates. (a) Relative moles in the sII CH₄ + C₂H₆ hydrate replaced with CO₂ measured by gas chromatography. (b) Replacement rate of CH₄ molecules encaged in sI CH₄ hydrates by N₂ + CO₂ mixture (square) and in sII CH₄ hydrate by pure CO₂ (circle). The recovered CH₄ is 85% for the N₂ + CO₂ mixture and 92% for sII CH₄ hydrate with CO₂. The dotted line represents the 64% recovery rate of CH₄ obtained during the swapping process between sI CH₄ hydrate and pure CO₂ (Park et al. 2006).

화물, 복합 나노 소재를 이용한 저장 방법 등을 꼽을 수 있다. 그러나 이러한 방법들은 비용이 많이 든다는 문제점에 봉착해 있으며 이 중 가장 저렴하고 가능성 있는 재료로 평가받는 금속수소화물도 재료의 특성상 비가역적인 반응으로 인해 재료의 재사용이 불가능하다는 단점에 부딪혀 있는 상황이다. 이러한 재료들과 달리 얼음 재료는 가격이 저렴하고 구하기 쉬우며 재사용이 매우 쉽다는 점에서 그 가치를 인정받고 있다.

얼음과 수소기체만으로 형성할 수 있는 수소 하이드레이트는 2000 기압 이상의 매우 높은 압력 조건에서 형성되며 구조-II의 결정 구조를 가지는 것으로 알려져 있다 (Mao et al. 2002). 이러한 높은 형성 압력으로 인해 하이드레이트는 수소의 저장에 적합하지 않다고 인식되어 왔다. 최근 Florusse 등 (Florusse et al. 2004)의 연구에 의해 구조-II를 형성하는 다른 객체 분자, 그 중 대표적으로 테트라하이드로퓨란 (THF)을 동시에 사용하면 하이드레이트의 형성 압력을 100 기압 근처의 비교적 적당한 압력까지 낮출 수 있음이 밝혀졌다. 그러나 이

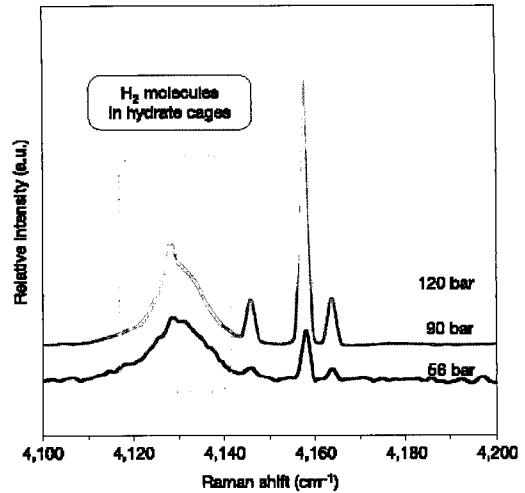


Figure 12. Raman spectra of the THF + H₂ double hydrates (Lee et al. 2005).

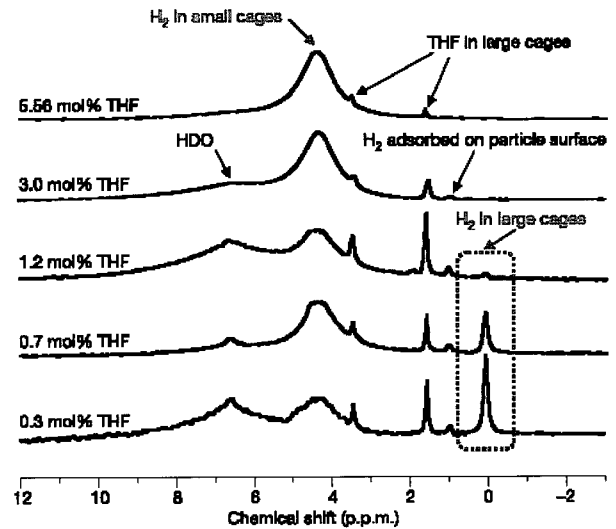


Figure 13. MAS ¹H NMR spectra of the THF + H₂ double hydrates formed at 120 bar and 270 K as a function of concentration of THF. The NMR samples were prepared from deuterated water (D₂O, 99.9 at.% D) and THF (THF-*d*₈, 99.5 at.% D) (Lee et al. 2005).

러한 경우, 구조-II의 5¹²6⁴동공이 THF에 의해 점유되며, 이러한 경우 모든 5¹²동공을 수소가 점유해도 약 1 wt%의 수소 저장량을 나타내며 이는 상용화에 필요하다고 생각되는 6 wt%에 많이 부족한 수치이다. 이러한 하이드레이트의 단점을 극복하기 위하여 Lee 등 (Lee et al. 2005)은 하이드레이트의 튜닝 (tuning)이라는 새로운 개념을 제안하였다. 이 연구에서 Lee 등은 Raman 분석 (Figure 12)과 ¹H NMR 분석 (Figure 13)을 통해 5¹²동공이 두 개의 수소 분자에 의해 동시에 점유될 수 있음을 발견하였다. 이러한 발견을 통해 THF 등의 객체를 동시

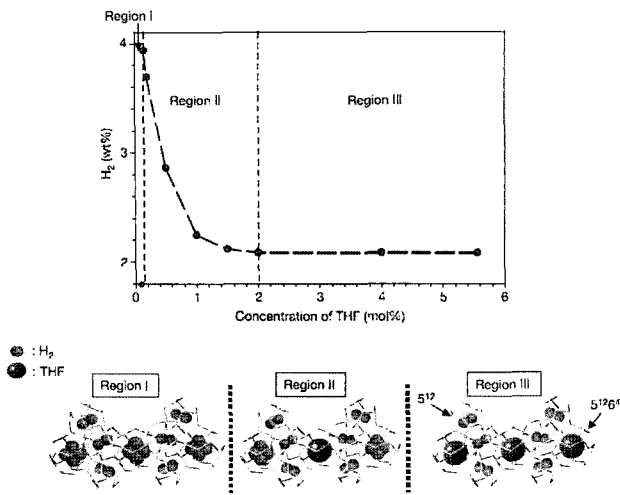


Figure 14. H₂ gas content as a function of THF concentration, and a schematic diagram of H₂ distribution in the cages of THF + H₂ hydrate (H₂ gas content is calculated from gram of H₂ per gram of hydrate, and expressed as wt%). In region III, H₂ molecules are only stored in small cages, while in region II both small and large cages can store H₂ molecules. At the highly dilute THF concentrations of region I, H₂ molecules can still be stored in both cages, but extreme pressures (~2 kbar) are required to form the hydrates. Pure H₂ clathrate (2H₂)₂·(4H₂)·17H₂O would have a 5.002 wt% H₂ content (Lee et al. 2005).

에 사용할 경우 최대 수소 저장량이 2 wt%에 육박함이 증명되었다. 또한 하이드레이트를 형성할 때, THF의 농도를 낮추면 THF 분자에 의해 점유되지 않은 5¹²6⁴ 동공이 형성되어 이 동공에 네 개의 수소 분자가 저장될 수 있음을 발견하고 이 현상을 튜닝이라고 명명하였다. 이러한 튜닝 현상을 통해 최대 4 wt%의 수소가 하이드레이트 안에 저장될 수 있음이 밝혀졌으며 (Figure 14), 이러한 저장량은 다른 수소저장 매체와 비교하여 손색이 없을 뿐 아니라 공해가 거의 발생하지 않는 청정 재료인 얼음을 이용했다는 점을 생각하면 대단히 획기적인 성과임을 알 수 있다. 그러나 아직까지 상용화에 필요한 6 wt%의 수치에는 도달하지 못하고 있어 이에 대한 더 많은 연구가 필요하다.

결 론

21세기로 접어들면서 지구온난화로 인한 환경 문제가 중요한 이슈로 부각되고 있다. 가장 대표적인 온난화가스인 이산화탄소의 대기 중 농도를 감소시키기 위하여, 다양한 방법이 제시되고 있으나 현재까지 가장 타당성 있는 방법은 이산화탄소를 회수수집하여 고립된 장소에 저장하는 것으로, 그 중에서도 주목받고 있는 방법은 저장 용량이 가장 크다고 평

가받는 심해저에 저장하는 것이다. 이때 심해저에 존재하는 기존의 천연가스 하이드레이트 층을 이용하게 된다면, 청정 에너지원으로 각광받고 있는 천연가스의 안정적인 회수와 동시에 온난화가스인 이산화탄소를 격리·수용하게 됨으로써 화석 연료의 두 배에 달하는 막대한 양의 에너지를 활용할 수 있음과 동시에 지구 온난화 문제를 해결 할 수 있는 훌륭한 해결책이 될 수 있다. 또한, 또 다른 청정 에너지원인 수소 가스를 하이드레이트 형태로 저장함으로써 저장량을 극대화하고 해리를 손쉽게 하여, 보다 유용하고 편리한 수소 사회 구축에 이바지 할 수 있다.

지금까지 본고에서는 하이드레이트의 미시적인 구조를 규명하는 연구를 통하여 지구 온난화의 주범인 이산화탄소를 하이드레이트 상태로 저장하거나, 새로운 에너지원으로서의 메탄 하이드레이트를 살펴보았다. 그리고 저장량을 높이는 수소 하이드레이트 등 여러 가스 하이드레이트에 대한 연구를 살펴 보았다. 현재까지의 우수한 연구 결과를 실제로 실용화 하여 적용시키기 위해서는 실제 조건에서의 자연현상에 대한 명확한 규명 뿐 아니라, 천연가스와 이산화탄소 맞교환의 경우에 이산화탄소 주입과 천연가스의 방출로 생길 수 있는 심해저의 생태적·환경적인 영향에 대한 평가까지도 이루어져야 하며, 이를 위해 앞으로도 이 분야에 대한 보다 체계적인 연구와 투자가 요구되어야 하겠다.

적 요

낮은 온도와 높은 압력에서 저분자량의 가스가 물분자들에 의해 만들어지는 격자 속으로 포집되면서 형성되는 가스 하이드레이트에 대한 존재가 알려진 것은 비교적 오래 되었으나, 물과 가스에 의해 형성되어 진다는 점에서 최근 관심이 증가되고 있다. 포집되는 가스의 종류에 따라 독특한 특성을 가지고 각각의 구조 결정을 형성하는 하이드레이트는 최근 지구 온난화가스인 이산화탄소 문제와 다양한 에너지원, 특히 천연가스와 수소 에너지에 대한 연구로 크게 주목 받고 있다. 따라서 본 고에서는 가스 하이드레이트 활용 분야 중에서 활발히 진행되고 있는 분야, 즉 대표적 지구 온난화 가스인 이산화탄소의 심해저저장과 동시에 메탄 하이드레이트 층으로부터의 천연 가스의 포집연구와 수소 저장량을 극대화 시킨 수소 하이드레이트에 관한 전반적인 연구동향을 소개하도록 한다.

사 사

본 논문은 2007년도 정부 (과학기술부)의 재원으로 수행하는 한국과학재단의 국가지정연구실 사업과 (No. R0A-2005-000-10074-0(2007)) 산업자원부 지원으로 수행하는 가스 하이드레이트 연구 개발 프로젝트, 그리고 교육부 지원으로 수행하는 두뇌한국 21 사업의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

- Aya I, Yamane K, Nariai H (1997) Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30 MPa. *Energy* 22: 263
- Davison DW, El-Defrawy MK, Fuglem MO, Judge AS (1983) Proceedings of 3rd International Conference on Permafrost 1: 938-943
- Davidson DW, Ripmeester JA (1984) In Inclusion Compounds; Atwood JL, Davies JED, MacNichol DD Eds. Academic Press vol 3: Chapter 3
- Davidson DW, Handa YP, Ripmeester JA (1986) Xe-129 NMR and the thermodynamic parameters of xenon hydrate. *J Phys Chem* 90: 6549
- Dharmawardhana PB, Parrish WR, Sloan ED (1980) Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions. *Ind Eng Chem Fundam* 19: 410
- Florusse LJ, Peters CJ, Schoonman J, Hester KC, Koh CA, Dec SF, Marsh KN, Sloan ED (2004) Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate. *Science* 306: 469
- Herzog H (1998) Ocean Sequestration of CO₂: An Overview. 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, Switzerland, August 30-September 2
- Houghton JT, Meira Filho LG, Collander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell K (1996) *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- IEA GHG (1999) *Ocean Storage of CO₂*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme
- Jeffrey GA, McMullan RK (1967) *Progress Inorganic Chemistry* 8: 43
- Kawamura T, Komai T, Yamamoto Y, Nagashima K, Ohga K, Higuchi K (2002) Growth kinetics of CO₂ hydrate just below melting point of ice. *J Cryst Growth* 234: 220
- Komai T, Kawamura T, Kang S, Nagasima K, Yamamoto Y (2002) In-situ observation of gas hydrate behaviour under high pressure by Raman spectroscopy. *J Phys: Condens Matter* 14: 11395-11400
- Lee H, Seo Y, Seo YT, Moudrakovski IL, Ripmeester JA (2003) Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed* 42: 5048-5051
- Lee H, Lee JW, Kim DY, Park J, Seo YT, Zeng H, Moudrakovski IL, Ratcliffe CI, Ripmeester JA (2005) Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature* 434: 743
- Lelieveld J, Crutzen PJ (1992) Indirect chemical effects of methane on climate warming. *Nature* 355: 339-342
- Mak TCW, McMullan RK (1965) 98 polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *J Chem Phys* 42: 2732
- Mao WL, Mao HK, Goncharov AF, Struzhkin VV, Guo QZ, Hu JZ, Shu JF, Hemley RJ, Somayazulu M, Zhao YS (2002) Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science* 297: 2247-2249
- McMullen RK, Jeffery GA (1965) Polyhedral clathrate hydrates. 9. Structure of ethylene oxide hydrate. *J Chem Phys* 42: 2725
- Mehta AP, Sloan ED (1996) Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates
- Ohgaki K, Takano K, Moritoki M (1994) Exploitation of CH₄ hydrates under the Nankai trough in combination with CO₂ storage. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 20: 121-123
- Park Y, Kim DY, Lee JW, Huh DG, Park KP, Lee J, Lee H (2006) Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates. *Proc Natl Acad Sci* 103: 12690-12694
- Parrish WR, Prausnitz JM (1972) Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas-mixtures. *Ind Eng Chem Process Des Develop* 11: 26
- Pohlman JW, Canuel EA, Chapman NR, Spence GD, Whitticar MJ, Coffin RB (2005) The origin of thermogenic gas hhydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic (¹³C/¹²C and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Organ Geochem* 36: 703-716
- Ripmeester JA, Tse JS, Ratcliffe CI, Powell BM (1987) A new clathrate hydrate structure. *Nature* 325: 135
- Ripmeester JA, Ratcliffe CI (1989) *Solid State NMR Studies of Inclusion Compounds*. National Research Council of Canada: Report C 1181-895
- Ripmeester JA, Ratcliffe CI (1990) Xe-129 NMR-studies of clathrate hydrates - new guests for structure-II and structure -H. *J Phys Chem* 94: 8773
- Ripmeester JA, Ratcliffe CI (1988) Low-temperature cross-polarization magic angle spinning C-13 NMR of solid methane hydrates - structure, cage occupancy, and hydration number. *J Phys Chem* 92: 337
- Ripmeester JA, Ratcliffe CI (1998) The diverse nature of dodecahedral cages in clathrate hydrates as revealed by Xe-129 and C-13 NMR spectroscopy: CO₂ as a small-cage guest. *Energy & Fuels* 12: 197
- Sassen R, MacDonald IR (1994) Evidence of structure-H hydrate, Gulf of Mexico continental-slope. *Organ Geochem* 22: 1029-1032
- Seo Y, Lee H (2002) Phase behavior and structure identi-

- fication of the mixed chlorinated hydrocarbon clathrate hydrates. *J Phys Chem B* 106: 9668
- Sloan ED (1998) *Clathrate hydrate of natural gases* (2nd edition). Marcel Dekker New York: 705
- Sum AK, Burruss RC, Sloan ED (1997) Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J Phys Chem B* 101: 7371
- Uchida T, Takagi A, Kawabata J, Mae S, Hondoh T (1995) Raman-spectroscopic analyses on the growth-process of CO₂ hydrates. *Energy Convers Mgmt* 36: 547
- Udachin KA, Lipkowski J (1996) *Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*: 25-32
- Udachin KA, Ratcliffe CI, Ripmeester JA (2001) Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. *J Phys Chem B* 105: 4200
- U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Fossil Energy (1999) *Carbon Sequestration: State of the Science, A working paper for roadmapping future carbon sequestration R&D*

(접수일자 2007년 6월 4일, 수리일자 2007년 6월 22일)