

DME가 메탄하이드레이트 상평형에 미치는 영향

임계규^{1†} · 이광희²

¹호서대학교 공과대학 화학공학과, ²호서대학교 공과대학 대학원

The Effect of DME on Phase Equilibria of Methane Hydrates

GYEGYU LIM^{1†}, GWANGHEE LEE²

¹Department of Chemical Engineering

²Graduate School of Engineering, College of Engineering, Hoseo University,
165 Sechul-ri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam, 336-795, Korea

Abstract >> Gas resources captured in the form of gas hydrates are an order of magnitude larger than the resources available from conventional resources. Focus of this research is to investigate the effect of DME on phase equilibria of methane hydrate, as well as the possibility of the use of the PRO/II computer simulation to estimate the phase equilibria. In systems containing water and a gaseous component like, for instance, methane, ethane, and propane, gas hydrates may occur, if conditions in terms of pressure and temperature are satisfied. Mixtures of gases, e.g. LPG or natural gas, are also able to form gas hydrates in the presence of water. The experiments presented here were performed at temperatures varying between 268.15K and 288.15K and at pressures varying between 1.88 MPa and 10.56 MPa. It was found that the phase equilibria of methane hydrate is influenced by the addition of DME to the system. The pressure for the equilibrium hydrate-liquid water-vapor (H - L_w - V) in the system water + methane is reduced upon addition of DME. The phase equilibria of methane hydrate can be estimated by the PRO/II computer simulation, whereas those of methane hydrate containing DME or LPG can't be estimated properly.

Key words : Gas hydrate(가스 하이드레이트), Dimethyl ether(DME, 디메틸 에테르), CH₄(메탄), Kinetics(반응속도론), LPG(액화석유가스), Phase equilibrium(상평형)

Nomenclature

CP : critical point
H : gas hydrate solid phase
I : solid ice phase
L_w : liquid water
L_g : gas component rich phase
P_{eq} : equilibrium pressure

Q : quadruple point
RPM : round per minute
V : vapor phase

1. 서론

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 저온, 고압 조건을 만족하는 시베리아, 알래스카 등지의 영구동토 지역이나 전 세계 수심이 300m 이상의 심해저 퇴적층에 광범위하게 분포하고 있으며¹⁾, 전세계 추정 매장량은 약 10조톤에 이르며 이는 전세계가 5,000년

[†] Corresponding author : kklm@hoseo.edu

[접수일 : 2012.9.28 수정일 : 2012.12.21 게재확정일 : 2012.12.31]

Copyright © 2012 KHNES

사용가능한 양으로 유전과 천연가스전 등에 포함된 메탄 매장량의 25배에 달한다^{2,3)}. 국내에서도 약6억 톤 이상의 가스 하이드레이트가 동해의 울릉도와 독도 근해에 매장되어 있을 것으로 추정되고 있으며, 이는 현재 우리나라 천연가스 소비량을 기준으로 약 30년간 사용할 수 있는 매장량이다⁴⁻⁸⁾. 가스 하이드레이트가 개발된 하이드레이트 전(hydrate well)에는 주 구성성분인 메탄(CH₄)이 해리되어 빠져나온 자리에 메탄보다 반응속도가 훨씬 빠른 이산화탄소(CO₂)를 저장할 수 있는 이점도 함께 갖고 있다^{2,9-11)}.

가스 하이드레이트는 환경 및 지질재해 측면에서도 중요성을 지니고 있다. 영구동토지역과 심해저 퇴적층에 부존되어있는 가스 하이드레이트가 지각변동, 온도상승 및 해수면 변화에 의하여 고체상태의 하이드레이트가 가스와 물로 해리되면 지반침하, 해저붕락 등이 일어날 수 있으며 해리된 가스는 대기중으로 방출되어 이산화탄소보다 대기 온난화에 더 큰 영향을 미칠 수 있다¹²⁻¹⁴⁾.

가스 하이드레이트의 일반적인 조성은 Table 1에 서와 같이 약 85wt%의 물과 15wt%의 가스로 이루어져 있으며, 가스 하이드레이트 고체 1m³가 분해할 경우에는 표준상태에서 150~180m³의 천연가스를 얻을 수 있고, 0.8m³의 물이 남는다¹⁾. 따라서 천연가스를 하이드레이트로 고체화 수송을 할 경우 액화수송보다 약24%의 비용절감이 이루어진다고 한다¹⁵⁻¹⁷⁾.

이러한 천연가스 하이드레이트(natural gas hydrate)는 제조시 첨가제를 이용하면 하이드레이트 생성에 관한 열역학적 평형조건이나 반응속도 등을 변화시킬 수 있다¹⁸⁻²⁵⁾.

2. 이 론

2.1 가스 하이드레이트 상평형 특성

가스 하이드레이트(gas hydrate)란 저온고압의 조건에서 물분자로 이루어진 5~6Å크기의 공동(cavity) 내부에 메탄, 이산화탄소, 질소, 산소 등과 같은 객체 가스분자가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합에

Table 1 Hydrate Crystal Structure²⁾

Hydrate Structure	S-I		S-II		S-H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Lattice parameters (nm)	a=1.203		a=1.731		a=1.226, c=1.017		
Cavity	small	large	small	large	small	med	large
Cavity type	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Number of cavities	2	6	16	8	3	2	1
Cavity radius (nm)	0.391	0.433	0.390	0.468	0.391	0.406	0.571
Coordination number ^a	20	24	20	28	20	20	36
No. of H ₂ O in an unit cell	46		136		34		
Ideal composition ^b	6X • 2Y • 46H ₂ O		8X • 16Y • 136H ₂ O		1X • 3Y • 2Z • 34H ₂ O		

Note: a. Number of oxygens at the periphery of each cavity. b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively; Z indicates the 435663 cavity.

의하여 형성되는 수화물의 일종으로 외관상 얼음과 비슷하나 결정구조는 매우 다른 모습을 보인다²⁾. 탄화수소 가스에 의하여 형성되는 가스 하이드레이트 결정구조에는 Table 1에서와 같이 von Stackelberg, R. Muller 및 W. F. Claussen가 밝혀낸 구조-I (S-I) 과 구조-II(S-II)^{26,27)}와 L. Pauling and R. E. Marsh 및 Ripmeester et. al.의 연구에 의해서 밝혀진 구조-H (S-H)²⁸⁻³⁰⁾가 있으며, 이들 구조의 유형은 객체분자(guest molecule)의 크기와 형태에 의하여 결정된다. Table 2에서와 같이 객체분자와 공동의 크기 비 (R= molecular diameter / capacity diameter)는 가스 하이

Table 2 Ratios of molecular diameter ratio to cavity³¹⁾

Name	Diameter	R
N ₂	4.15 Å	0.82
O ₂	3.8 Å	0.75
Methane	4.36 Å	0.86
H ₂ S	4.58 Å	0.91
Ethane	5.52 Å	0.94
Propane	6.28 Å	0.94
i-butane	6.5 Å	0.98
n-butane	7.1 Å	1.07
CO ₂	5.12 Å	0.77

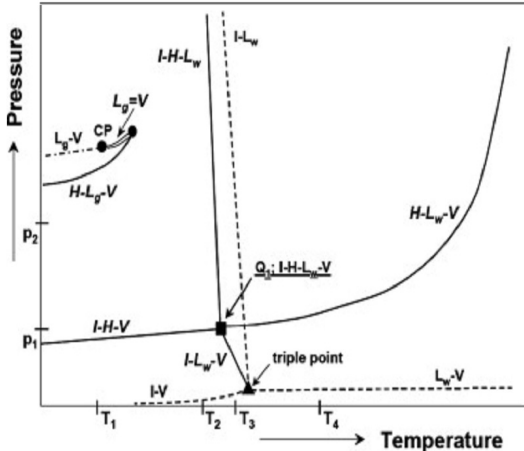


Fig. 1 Phase diagram of binary system for methane and water³²⁾

드레이트 결정구조를 결정하는 지침이며, 결정구조는 하이드레이트 상(hydrate phase)의 평형압력과 온도를 결정한다²⁾.

구조-I은 구성하는 공동의 크기에 따라 포획되는 객체분자가 결정된다. 즉 R이 1보다 클 경우 객체분자는 왜곡(distortion)되지 않는 한 공동에 들어가지 못하며, 0.76 보다 적은 경우에는 분자의 흡인력(attractive force)이 공동의 안정성을 제공하지 못한다²⁾. R이 0.86과 0.90인 메탄과 황화수소 (hydrogen sulfide)는 단순 하이드레이트 (simple hydrate)로 5¹²6² 공동을 안정화하며, 구조-I의 5¹²6² 공동을 차지한다. 또한 R이 0.94인 에탄(ethane)도 구조-I의 5¹²6² 공동을 차지한다. 메탄가스나 천연가스를 하이드레이트로 만들 경우 구조 I와 구조II를 형성하게 된다.

온도(T)와 압력(P)의 전형적인 상평형도는 다음 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 실선은 주어진 온도와 압력에서 2성분계의 서로 다른 상이 공존하는 것을 뜻하며, 점선은 순수 메탄성분의 서로 다른 상이 공존하는 것을 나타낸다.

Fig. 1에서 CP와 Q는 각각 임계점(Critical point)과 4개의 상이 공존하는 사상점(Quadruple point)이라고 한다.

가스하이드레이트 생성의 상평형 연구에서 관심을 갖는 부분은 3개의 상이 공존하는 삼상선(three-

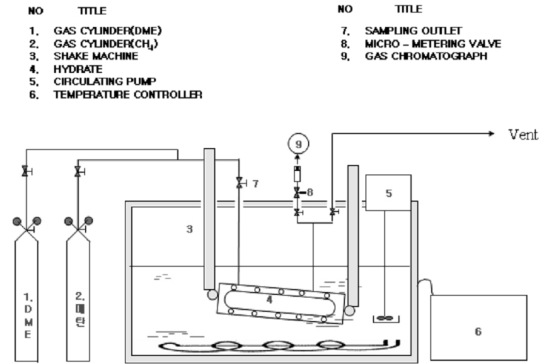


Fig. 2 Schematic of gas hydrate reactor

phase coexistence line)들이며, 앞의 Fig. 1에서는 H-L_g-V, H-L_w-V, I-H-V, I-H-L 및 H-L_g-L_w 등이다.

본 연구에서는 실험실 장치실험과 컴퓨터 시뮬레이션(PRO/II, Invensys Co.)을 통해서 이러한 삼상선의 상평형을 조사하는 데 주안점을 두었다.

2.2 가스하이드레이트 첨가제 역할

첨가제는 일반적으로 물에 잘 녹지 않는 물질로 추가적인 액상이 형성되게 된다. 첨가제는 하이드레이트 공동구조에 잘 맞는 크기와 모양으로 제한된다. 이러한 첨가제는 기존의 하이드레이트구조를 단일 성분보다 좀더 안정화되는 구조로 변화되도록 하게도 한다²⁴⁾. 첨가제는 H-L_w-V 상평형의 평형압력을 높이거나 낮게 혹은 평형온도는 높이거나 낮게 하여 하이드레이트 생성 촉진제 혹은 억제제로 사용될 수 있다^{33,34)}.

본 연구에서는 DME를 첨가제로 사용하여 DME의 첨가농도에 따른 하이드레이트 상평형에 미치는 영향을 연구하였다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 연구실험에 사용된 반응장치는 Fig. 2와 3에서 같이 본 저자가 최초 hydrate 연구를 수행할 때 사용



Fig. 3 Isothermal bath and gas hydrate reactor

한 것과 같은 조건을 갖춘 장치³⁵⁾이다. 본 장치에서 공급 가스는 메탄가스(CH₄), LPG, 및 DME를 사용하였고, 디지털 게이지판으로 압력과 눈금으로 부피를 확인하면서 조절하였다. 하이드레이트(hydrate) 제조 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지 되도록 항온조를 사용하였다. 셀의 총 부피는 245ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 고압(max. pressure 130bar)에 견딜 수 있는 투시창(glass windows)를 설치하여 반응 시 내부를 관찰할 수 있도록 설치하였다. 하이드레이트(hydrate) 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고, 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력센서(pressure transducer)와 온도센서(thermocouple)를 설치하였다. 항온 유지를 위한 유체는 실험온도의 범위에 따라 물과 부동액을 적절히 온도



Fig. 4 DME booster

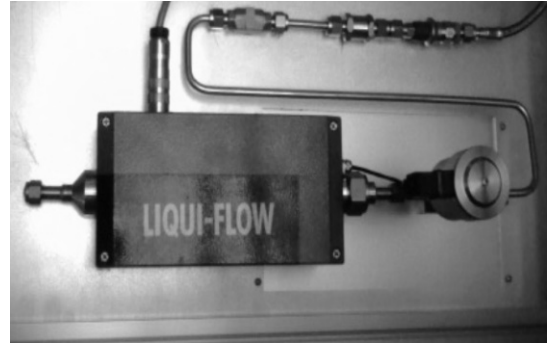


Fig. 5 DME LMFC

범위에 맞춰 사용하였다.

DME는 상온에서 약 6bar에서는 액화가 되므로 기체 상태인 DME를 정확한 양으로 공급하기 위해서 본 연구 실험 장치로 Fig. 4의 DME Booster (Maximator Co., Germany)와 Fig. 5의 LMFC(Liquid Mass Flow Control, Bronkhorst High-Tech Co., Holland)를 사용하였다.

3.2 실험결과 및 고찰

3.2.1 메탄 하이드레이트 상평형실험

기초실험으로는 기준이 되는 자료를 얻기 위하여 수돗물을 끓여서 물속에 녹아있는 공기 및 기체 성분들을 날려보내고 상온으로 냉각시킨 후 반응기 속에 일정량(100ml)을 정량하여 넣었으며 이 이후의 모든 실험도 똑같은 과정으로 물을 준비하여 사용하

Table 3 P-T curve data for CH₄ hydrate obtained by experiment and PRO/II simulation

Temperature (K)	Pressure (MPa)	
	Experiment	PRO/II
272.15	1.88	2.52
274.15	3.11	2.92
275.15	3.31	3.20
276.15	3.70	3.55
277.15	4.21	3.95
277.65	4.25	4.11
281.15	6.13	5.92
284.15	7.91	8.20
285.15	9.37	9.28
288.15	10.56	13.31

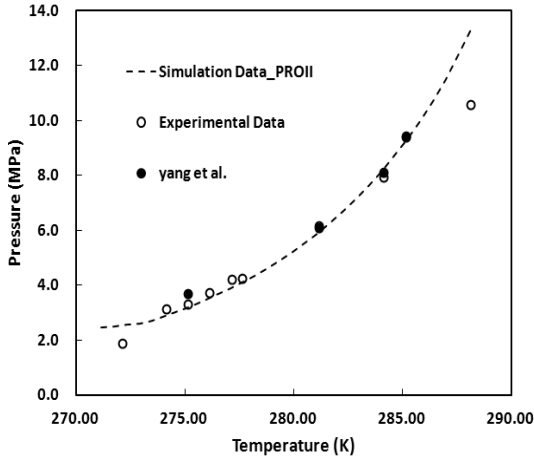


Fig. 6 P-T curves of CH₄ Hydrate obtained by experiment and PRO/II simulation

였다. 첫 번째 실험을 위하여 사용한 가스는 CH₄ 가스를 사용하였으며 최대 120bar을 얻을 수 있는 실린더에 담겨있는 순도 99.95%의 동화특수가스 제품을 사용하였다.

실험 압력과 온도의 범위는 Table 3에서와 같이 각각 272.15K~288.15K, 1.88MPa~10.56MPa의 범위에 있었다.

앞에서 설명한 방법으로 준비한 반응수를 반응기에 넣고 항온조의 온도를 Table 3에서와 같이 처음 설정된 온도 -1℃ (272.15K)로 유지하면서 압력 2.57 MPa보다 높게 메탄가스를 주입(800psi, 54 MPa)하여 교반회전수 2rpm으로 고정하여 교반을 시작하였다. 일정시간이 지난 후에 하이드레이트가 생성된 것을 확인하면서 V-H-L_w의 삼상이 일정시간 유지된 것을 확인 후에 다음 온도 단계로 실험을 진행하였다.

한편 실험실 실험과 함께 상용프로그램인 PRO/II 프로그램을 이용하여 메탄 상평형에 대한 전산모사를 실시하여 자료를 도출하였다. 실험에서 얻은 실험 결과들은 Table 3과 Fig. 6에 나타내었다.

3.2.2 Propane과 LPG의 하이드레이트 상평형실험

실험을 수행하는 기술적인 방법은 앞에서 기술한 메탄하이드레이트의 실험과 같은 방법으로 수행하였다. 전산모사에서는 LPG에 대한 모사를 할 수 없

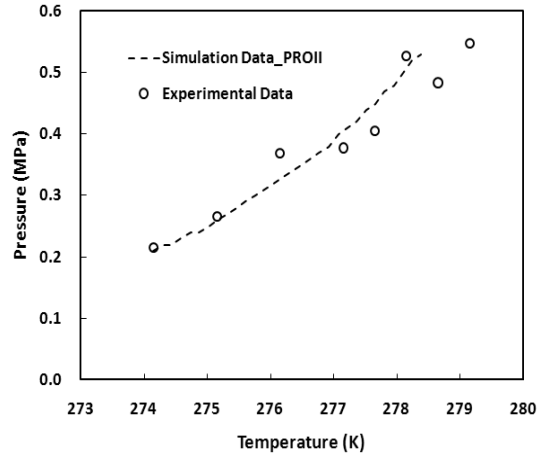


Fig. 7 P-T curves of C₃H₈ hydrate obtained by experiment and PRO/II simulation

므로 프로판성분에 대한 전산모사를 PRO/II를 이용하여 수행하였다.

프로판에 대한 실험결과는 Fig. 7에, LPG에 대한 실험결과는 Fig. 8에 정리하였다.

LPG의 실험결과와 전산모사의 결과는 Fig. 8에서와 같이 LPG의 자료가 탑재되어 있지 않기 때문에 일치하지 않는 것으로 나타났다.

즉, Fig.7에서 나타나듯이 프로판에 대한 실험결과와 전산모사의 결과는 서로 잘 일치하나 프로판으로 대체하여 운용하였기 때문에 일치하지 않고 오차가

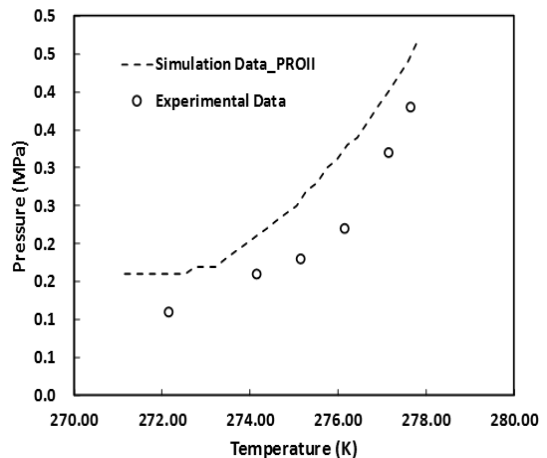


Fig. 8 P-T curves of LPG hydrate obtained by experiment and C₃H₈ hydrate by PRO/II simulation

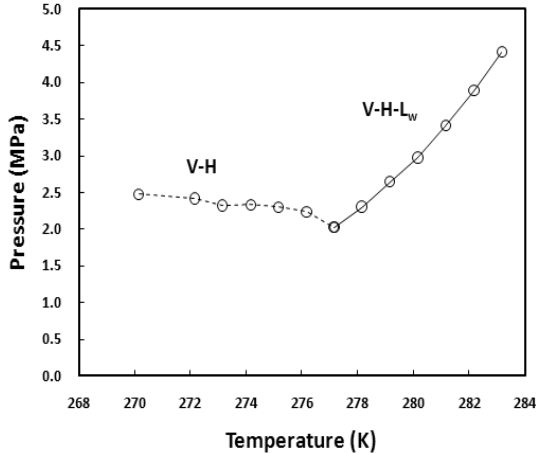


Fig. 9 P-T curve of $\text{CH}_4+\text{DME}(20\text{ml})$ hydrate obtained from experiment

발생하는 것을 보여주고 있다. LPG에는 계절에 따라 변동이 있긴 하지만 약85%의 프로판(propane)과 15%의 부탄(butane)이 혼합되어 있기 때문에 순수 프로판보다 쉽게 하이드레이트가 생성됨을 알 수 있다. 만약에 부탄의 함울량이 줄어들게 되면 서로의 일치성은 높아지게 될 것으로 판단된다.

3.2.3 CH_4+DME 하이드레이트 상평형실험

3.2.3.1 CH_4+DME (20ml)

DME첨가에 대한 상평형 실험을 위해 항온조의 온도 상태는 설정온도 -3°C 을 유지하고 먼저 DME 20ml을 주입하였다. 이어서 메탄가스를 주입하여 435 psig(3MPa)의 압력에 도달했을 때 하이드레이트가 관찰되었다. 반응수가 모두 소진될 때까지 이 압력을 유지하였고 반응기내에 형성된 상은 하이드레이트(H)와 반응기의 공간에 기체상태인 메탄가스(V)의 두 상으로만 유지 시켰다. 다음 실험의 진행에서는 더 이상의 메탄 주입 없이 온도만을 점진적으로 올려가면서 하이드레이트의 량의 변화를 관찰하면서 실험을 수행하였다. 온도가 올라가는데도 불구하고 압력이 점진적으로 떨어지는 것을 동시에 감지하면서 실험은 진행되었고 Fig. 9에서와 같이 온도가 4°C (277.15K)에 근접하였을 때부터 압력하락이 멈추면서 반응기 내의 하이드레이트의 양도 줄어들었고 액

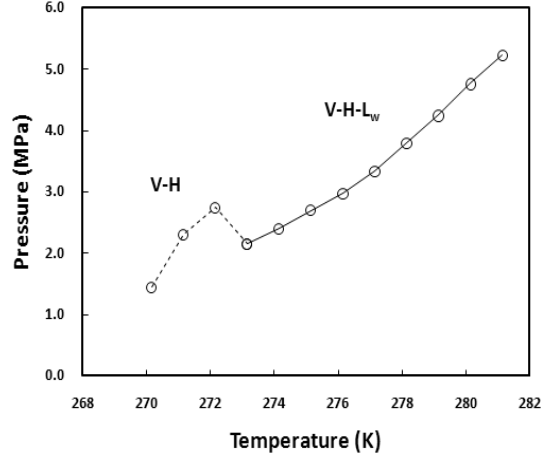


Fig. 10 P-T curve for hydrate of $\text{CH}_3+\text{DME}(2.0\text{ml})$ obtained from experiment

상이 관찰되었다. 온도의 상승에도 압력의 하락은 기상의 CH_4 이 하이드레이트의 생성으로 계속해서 소모됨을 나타내는 것으로 판단되었고 이러한 반응은 온도의 상승으로 상평형이 이루어질 때까지 진행되었음을 알 수 있었다.

이러한 현상은 반응기의 하이드레이트가 일부 해리되어 반응수가 생겨나와 3상이 만들어질 때 까지 관찰되었다. 온도가 4°C 정도에서 형성된 하이드레이트의 일부분이 해리되면서 H-V-Lw의 3상이 형성되었고 이 상태로 2시간 정도 유지시켰다. 이 때의 온도와 압력이 메탄에 DME 20ml이 첨가된 하이드레이트의 3상 평형상태로 판단하였다. 이 이후에는 압력을 먼저 적당하게 올려서 하이드레이트의 생성량을 좀 더 증가시킨 후에 온도를 상승 시키면서 조심스럽게 하이드레이트의 양을 적당량으로 유지시켰다.

3.2.3.2 CH_4+DME (2.0ml)

본 실험도 기본적으로 DME의 양을 20ml 첨가한 실험과 같은 과정으로 실험을 수행하였고 이에 대한 결과는 Fig. 10에 정리하였다.

그러나 초기의 DME의 첨가량이 과다하다는 판단이 들어 첨가량을 많이 줄이므로 인하여 초기 -3°C 의 온도에서 반응수의 결빙상태가 초래됨이 관찰되었다. 그러나 압력을 1.4 MPa에서 약 2.7 MPa로 상승

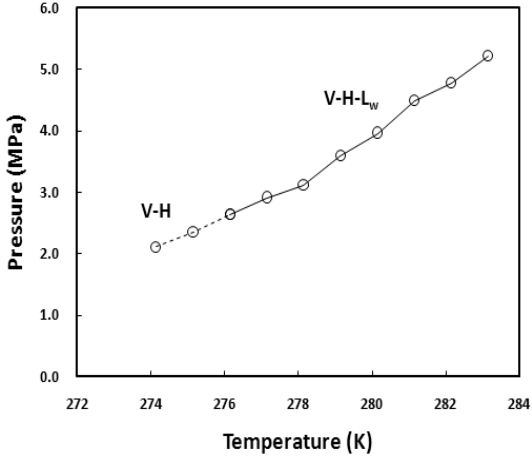


Fig. 11 P-T curve for hydrate of CH₄+DME(4.0ml) obtained from experiment

시킴과 함께 온도를 -1°C로 승온을 시킴에 따라 반응기내의 하이드레이트량이 많이 증가됨으로 메탄가스의 과포화 상태가 확인되었다. 그러나 영하의 온도가 여전히 유지되고 있음으로 인하여 얼음과 하이드레이트의 구별이 용이하지 않아 온도를 빙점까지 올리면서 관찰한 결과 하이드레이트의 양이 증가하면서 압력이 떨어지다가 약 2.1MPa로 유지되었다. 그러나 여전히 2상(V-H 혹은 V-H-Ice)으로 유지되었다. 확실한 하이드레이트의 3상 상태를 확인하기 위하여 온도를 영상인 1°C로 승온을 하였고 압력도 올라가면서 하이드레이트의 일부가 해리되었고 가시적으로 V-H-L_w의 3상이 유지되었다. 이 이후의 온도는 앞의 실험과 같은 방법으로 승온을 시키면서 실험을 수행하여 자료를 얻었다.

결과적으로 DME의 양이 2.0ml 첨가함으로 온도 2°C에서 하이드레이트 상평형압력은 약 2.7MPa로 DME를 첨가하지 않았을 때보다 약 0.5MPa 낮은 압력에서 관찰되었다. DME는 여전히 하이드레이트의 촉진제 역할을 하는 것으로 판단되었다.

3.2.3.3 CH₄+DME (4.0ml)

이 경우의 실험도 앞선 실험과 같은 과정으로 수행하였고 초기 온도를 1°C에서 시작하였다. 1°C에서 반응기의 압력이 2.12MPa(307psig)인데도 하이드레

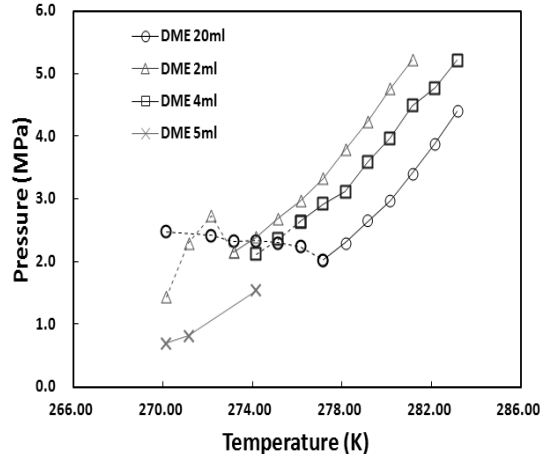


Fig. 12 P-T curves of CH₄+DME hydrate

이트만 존재하는 2상(V-H)상태가되어 과포화 상태임이 확인되었다. 온도가 3°C도에 맞추었을 때 하이드레이트 일부가 해리되어 반응수가 분리되어 나오면서 하이드레이트는 슬러쉬 상태로 변하여갔다. 온도를 그대로 유지하면서 메탄가스를 좀더 추가로 주입하여 하이드레이트의 결정상태를 좀더 양호하게 재생한 후 유지시켰다. 일반적으로 2시간의 정상상태를 기준으로 실험을 진행하였다. 이번의 경우에는 Fig. 11에서 확인되는 것과 같이 3°C의 압력이 2.64 MPa로 DME 2.0ml을 첨가한 경우의 압력 2.97MPa보다 0.33Mpa만큼 낮은 압력에서 상평형이 관찰되었다. 따라서 DME의 첨가가 메탄하이드레이트를 생성하는데 촉진작용을 하는 것을 확인하였다. 추가적인 DME(5.0ml) 첨가 실험을 수행하였으나 냉각기의 콤프레샤 고장으로 실험이 중단되어 더 이상의 자료는 확보하지 못하였지만 DME가 CH₄ 가스 하이드레이트의 생성에 촉진제 역할을 한다는 결론은 쉽게 내릴 수 있었다.

결론적으로 DME 농도변화에 대한 메탄 하이드레이트 상평형에 미치는 영향분석은 상평형 곡선을 한 곳에 모아서 Fig. 12와 같이 도식함으로 쉽게 비교할 수 있다. 이 그림에서와 같이 첨가된 양에 따라 낮은 압력과 높은 온도쪽으로 상평형이 이동하였음을 알 수 있었다.

DME를 촉진제로 사용할 경우에 대한 정량적인 자료를 도출하기 위해서는 반응속도론적 실험이 필요하다라는 것을 인지하여 다음의 실험단계에 포함시키기로 계획하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 DME가 메탄 하이드레이트 상평형에 미치는 연구실험에서 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- 1) PRO/II 프로그램 이용으로 실험실 자료 없이도 신뢰성 높은 메탄과 프로판 하이드레이트 상평형자료는 도출이 가능하다.
- 2) LPG와 DME가 함유된 가스하이드레이트 상평형자료는 반드시 실험실 자료에 의존하여야 한다.
- 3) 메탄 하이드레이트 생성 상평형에 첨가제 DME는 촉진제 역할을 한다.

후 기

본 연구는 호서대학교 교내 연구지원비에 의하여 수행되었으며, 본 저자는 이에 깊은 감사를 드린다.

참 고 문 헌

1. Y. F. Makogon, "Hydrate formation in the gas-bearing beds under permafrost conditions", *Gazovaya Promyshlennost*, Vol. 5, 1965, pp. 14-15.
2. E. D. Sloan, "Clathrate Hydrates of Natural Gas", 2nd ed., Marcel Dekker, 1998.
3. J. A. Ripmeester and C. I. Ratcliffe, "Low temperature cross polarization /magic angle spinning ^{13}C NMR of solid CH_4 hydrates; Structure, cage occupancy, and hydrate number", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, No. 337, 1988.
4. B. J. Ryu, D. Sunwoo, S. H. Chang, J. Y. Oh, "Gas hydrate stability field in the southwestern Ulleung Basin, east sea, Korean Jour. of petrol. Geol. Vol. 7, No. 1, 1999a, pp.1-6.
5. Y. C. Lee, B. H. Cho, Y. S. Baek, "An analysis of the influence on the formation kinetics of methane hydrate, KIGAS Vol.5, No. 3, 2001, pp.55-62.
6. S. P. Kang, Y. T. Seo, Y. S. Keum, M. H. Ahn, "Thecnology trend for gas hydrate production method by patent analysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 19, No. 2, 2008, pp. 171-181.
7. B. J. Ryu, M. Riedel, B.H. Chung, R. D. Hyndman, J. H. Kim, Y. J. Lee, K. P. Park, and T. J. Cheong, "The geological/ geochemical and geophysical indicators for the formation and presence of in-situ gas hydrates in the western Ulleung Basin", In proceedings of 32nd International Geological Congress, Florence, August 20-28, 2004.
8. B. J. Ryu, Y. J. Lee, J. H. Kim, I. S. Kim, and M. H. Park, "Geological and geochemical indicators for natural gas hydrates in shallow sediments of the Western Ulleung Basin, East Sea", In proceedings of 1st International Symposium on Gas Hydrate Technology, Seoul, November 10-11, 2005b, pp. 38-44.
9. Z. Duan and R. Sun, "A model to predict phase equilibrium of CH_4 and CO_2 clathrate hydrate in aqueous electrolyte solutions", *American Mineralogist*, Vol. 91, 2006, pp. 346-354.
10. Y. T. Seo, S. P. Kang, J. G. Lee and H. Lee, "Gas hydrate: Value, situation and prospects as next generation energy sources", *NICE*, Vol. 26, No. 138, 2008. pp. 1229-4284.
11. H. Yuanyan, E. Susanne, J. Rudilph, P.L.J. Zitha, M. Golombok, "Kinetics of CO_2 and methane hydrate formation: An experimental analysis in the bulk phase", *Fuel* 90, 2011, pp. 272-279.
12. Y. Okuda, "Geological Survey of Japan", *Japan Marine Geological Map series*, 5. 1977a.
13. Y. Okuda, "Geological Survey of Japan", *Japan Marine Geological Map series*, 8. 1977b

14. W. P. Dillon and M. D. Max. Oceanic gas hydrate, In: Max, M.D.(ed.), Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/ Hong Kong, 2000, pp. 61-76.
15. S. Shicai, "Dynamics research on natural gas storage and transportation by hydrates", Power and energy engineering conference, APPEEC 2009, pp. 1-4.
16. W. Hao, J. Wang, and S. Fan, "Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes", Energy conversion and management, Vol. 49, No. 10, 2008, pp. 2546-2553.
17. Y. C. Lee, B. H. Cho, and Y. S. Baek, "A comparative analysis on characteristics and manufacture of methane/natural gas hydrates", J. of Korean Institute of Gas, Vol. 7, No. 3, 2003, pp. 32-43.
18. J. P. Osegovie, "Accelerated Hydrate Formation and Dissociation", US Patent; US 20100113845A1, May 6, 2010.
19. JFE Steel, "Membrane separation, method of separating gas using separation by hydrate and gas separation equipment", JP-0084393, 2009.
20. B. H. Cho, Y.C. Lee, Y. G. Mo, and Y. S. Baek, "Observation of Gas Hydrate Formation by View cell", KIGAS, Vol.8, No.3, September, 2004, pp. 24-31.
21. H. Fakharian, H. Ganji, A. Naderi Far, M. Kameli, "Potato starch as methane hydrate promoter", Fuel, Vol. 94, 2012, pp. 356-360.
22. J-P. Torre, M. Ricaurte, C. Dicharry, D. Broseta, "CO₂ enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions", Chemical Engineering Science, Vol. 82, 2012, pp. 1-13.
23. H. Ganji, M. Manteghian, K. Sadaghianizadeh, M. R. Omidkhan, and H. Rahimi mofrad, "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity", Fuel, Vol. 86, No. 3, 2007, pp.434-441.
24. Y. Bi, T. Guo, T. Zhu, L. Zhang, and L. Chen, "Influences of additives on the gas hydrate cool storage process in a new gas hydrate cool storage system", Energy Conversion & Management, Vol. 47, 2006, pp. 2974-2982.
25. C. Moon, R.W. Hawtin, and P. M. Rodger, "Nucleation and control of clathrate hydrates: insights from simulation", Faraday discussions, Vol. 136, 2007, pp. 367-382.
26. D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, and B. M. Powell, "The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II, Nature, Vol. 311, 1984, pp. 142-143.
27. W. F. Claussen, "A second water structure for inert gas hydrate", J. Chem. Phys., Vol. 19, 1951, pp. 1425-1426.
28. L. Pauling and R. E. Marsh, "The structure of chlorine hydrate", Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 38, 1952, pp. 112-118.
29. J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, and B. M. Powell, "A new clathrate hydrate structure", Nature, Vol. 325, 1987, pp. 135-136.
30. K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, "Structure H hydrate: a single crystal diffraction study of 2,2-dimethylpentane 5(Xe, H₂S) · 34H₂O", Supramol. Chem., Vol. 8, 1997, pp. 173-176.
31. E. D. Sloan Jr., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", Nature, Insight review articles, 2003, pp. 353-359.
32. Y. He, E. Susanne, J. Rudolph, P. L. J. Zitha, and M. Golombok, "Kinetics of CO₂ and methane hydrate formation: An experimental analysis in the bulk phase", Fuel, Vol. 90, 2011, pp. 272-279.
33. S. P. Englezos, "Nucleation and growth of gas hydrate crystals in relation to kinetic inhibition", Revue de l'Institut Francis du Petrole, 51(6), 1996, pp. 789-795.
34. Y. Tu, G. Jiang, and L. Zhang, "The study on

- effects of SDS and THF on methane hydrate formation”, *Geoscience*, Vol. 22, No. 3, 2008, pp. 485-488.
35. G. G. Lim, “Measurement of the water content of ethylene gas in equilibrium with hydrate and water phases - Estimation of fugacity coefficients using R-K and P-R equations of state”, M.S. Thesis, University of Pittsburgh, 1983, p. 34.