

올레핀 저장/회수 기술 응용을 위한 하이드로퀴논 크리스레이트의 분광학적 분석 연구

이종원¹ · 도텔 뿌라틱¹ · 강성필^{2†}

¹공주대학교 환경공학과, ²한국에너지기술연구원 온실가스연구단

Spectroscopic Analysis on Hydroquinone Clathrates for an Application to Storage/Recovery of Olefin Compounds

JONG-WON LEE¹, DOTEL PRATIK¹, SEONG-PIL KANG^{2†}

¹Department of Environmental Engineering, Kongju National University

²Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea

Abstract >> Clathrate samples, using hydroquinone as a host and ethylene or propylene as a possible guest, were prepared and analyzed by means of spectroscopic measurements. Obtained results showed that ethylene can form clathrate compounds with hydroquinone at 4.0MPa and room temperature, while propylene cannot form clathrate compounds. Different formation behaviors of these two olefin compounds can be applied to a clathrate-based storage/recovery of ethylene in a selective way, and can provide useful information on the cavity size of the formed clathrate compounds.

Key words : Hydroquinone(하이드로퀴논), Clathrate(크리스레이트), Olefin(올레핀), Ethylene(에틸렌), Propylene(프로필렌)

1. 서 론

에틸렌과 프로필렌은 2002년 기준으로 전세계에서 각각 100만톤 이상과 40만톤 이상이 생산된 전세계에서 최대 생산 규모의 석유화학 제품으로, 다양한 제품을 합성하기 위한 원료 물질로 널리 이용되고 있다¹⁾. 현재까지 이들 올레핀 화합물을 생산하는 방식은 나프타를 열분해한 후 저온 증류 공정을 통해 가스 성분을 분리, 정제하는 방식으로 이루어지고 있

다. 하지만 이러한 생산 공정은 단일 공정으로는 석유화학산업에서 에너지 소비가 가장 높은 공정이며, 특히 올레핀 화합물의 분별 증류에 있어서는 파라핀과 올레핀 화합물 간의 끓는점이 유사하기 때문에 100단 이상의 증류탑이 사용되므로 초기 설치비용 또한 높은 편이다²⁾. 더우기 이러한 증류 공정 이외에도 올레핀 화합물을 생산하기까지 탈수탑 등의 전처리 단계까지 요구되어 많은 에너지가 추가적으로 사용되고 있다. 이러한 에너지 비용을 절감하기 위하여, 상온에서 올레핀을 분리할 수 있는 흡착 분리 공정, 막 분리 공정, 흡수 공정 등이 제안되었지만 아직까지는 상용화가 이루어지지 않고 있다²⁻⁴⁾.

[†]Corresponding author : spkang@kier.re.kr

[접수일 : 2013.9.27 수정일 : 2013.10.8 게재확정일 : 2013.10.31]

Copyright © 2013 KHNES

최근 가스 물질의 분리/저장 기술로서 크러스레이트 화합물을 이용한 방식이 제안되었다. 크러스레이트 화합물이란 호스트 분자와 게스트 분자의 상호작용으로 형성되는 결정성 고체 화합물을 일컫는다. 호스트 분자가 수소결합을 통해 형성하는 격자구조 내부로 게스트 분자가 포집됨으로써, 단위 부피의 고체 내부에 막대한 부피의 기체를 저장할 수 있다는 특성이 있어 에너지 저장이나 가스 분리/회수 기술로 응용이 가능하다. 현재까지 호스트로 작용할 수 있는 물질은 물, 하이드로퀸은 등 수소결합을 할 수 있는 전기음성적 원자(예, O, N 등)를 포함한 다양한 물질들이 알려져 있으며, 특히 하이드로퀸은의 경우 상온에서 고체로 존재하기 때문에 상온 및 고온 영역에서 크러스레이트 화합물을 응용할 경우 가장 유망한 물질로 손꼽히고 있다⁵⁾. 하이드로퀸은은 결정학적으로 3가지의 결정 구조를 지니고 있으며, 각각 α -형, β -형 및 γ -형으로 명명되고 있다. α -형 결정구조는 순수한 하이드로퀸은이 상온에서 지니고 있는 안정한 결정 구조이며, 하이드로퀸은이 게스트 분자를 포집할 경우 결정 구조가 α -형에 비하여 더 정렬된 β -형으로 바뀌며 크러스레이트 화합물을 형성하게 된다⁶⁻⁸⁾. γ -형 결정 구조는 하이드로퀸은을 에테르 용매 속에 녹인 용액을 빠르게 증발 혹은 승화시킬 경우에 만들어지는 결정 구조이다⁹⁾. Palin과 Powell이 하이드로퀸은과 HCl, HCN, SO₂를 이용하여 처음으로 β -형 결정 구조를 보고한 이후⁶⁾, Ar, Kr, Xe, H₂, N₂ 등 다양한 게스트 분자를 포함한 크러스레이트 화합물에 대한 광범위한 연구가 이루어졌다^{10,11)}. 하이드로퀸은을 이용하여 기존에 β -형 크러스레이트 화합물을 형성할 경우, 일반적으로 복잡한 용매 증발 및/혹은 재결정화 등의 공정이 필요하였으며 이로 인하여 필연적으로 하이드로퀸은의 활용이 제한될 수밖에 없었다. 하지만, 최근 Lee 등은 CH₄을 게스트 분자로 하여 용매나 재결정화를 사용하지 않는 건조-가스 기반의 β -형 크러스레이트 화합물 형성을 보고

하였으며, 분광학적 분석 방법을 사용하여 크러스레이트 화합물 내에 게스트 분자가 포집된 것을 확인하였다¹²⁾. 이후, 동일한 건조-가스 기반의 반응을 사용하여 하이드로퀸은 크러스레이트 내에 CO₂, N₂, CH₄ 등이 포집될 수 있음을 추가적인 분광학적 분석을 통하여 확인하였으며, 게스트 분자의 물리적 특성(분자의 정전기력, 분자 크기 등)에 의해 반응 조건, 혹은 α -형에서 β -형으로의 전환률이 차이가 있음을 보고하였다¹³⁾.

현재까지 다양한 게스트 분자들을 사용하여 하이드로퀸은 크러스레이트 화합물에 대한 여러 분석적 연구가 이루어지기는 하였지만, 아직까지 주된 연구 주제는 형성되는 크러스레이트 화합물을 결정학적 조사 혹은 포집 가능한 게스트 분자들의 종류 등에만 초점이 맞춰져 왔다. 또한, 하이드로퀸은 크러스레이트 화합물 형성에 있어 용매를 사용하지 않은 건조-가스 기반의 합성 방법이 제안된 것은 최근의 일이었으며, 이를 활용한 다양한 분광학적 분석 및 결정학적 분석 연구는 아직까지 충분히 이루어지지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는, 에틸렌 및 프로필렌과 같은 올레핀 화합물의 저장/회수 기술에 응용하기 위하여 다양한 조건에서 하이드로퀸은 크러스레이트 형성 연구를 수행하고, 형성된 크러스레이트 화합물 샘플에 대한 고체 핵자기공명 분광법(NMR) 및 라만(Raman) 분광법 연구를 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 연구 결과는, 하이드로퀸은 크러스레이트 화합물에 대한 올레핀 화합물의 포집 가능성에 대한 정보 뿐 아니라, 게스트 분자들을 사용한 크러스레이트 화합물 형성 시 게스트 분자가 포집될 수 있는 동공(cavity) 크기에 대해서도 유용한 정보를 제시하고 있다.

2. 실험 방법

순도가 99 mol% 이상인 순수한 하이드로퀸은 시

약(α -형 결정 구조)은 Sigma-Aldrich Co.를 통해 구매하였다. 또한, 합성 반응에 사용한 에틸렌 및 프로필렌 가스는 대명 특수가스를 통해 구매하였으며, 명목 순도가 각각 99mol% 이상의 제품이었다. 이들 시약 및 가스들은 추가적인 정제 혹은 처리 없이 구매한 그대로 사용되었다. 건조-가스 기반의 크러스테이트 화합물 형성은 순수 하이드로퀴논 시약을 고압 반응기에 충전한 후, 에틸렌 및 프로필렌 가스를 이용하여 반응 압력까지 압력을 가한 다음 7일 간 반응시켜 제조하였다. 실험에 사용된 고압 반응기는 316 스테인레스 스틸(SUS316) 재질로 된 것이었으며, 내부 부피가 대략 50cm^3 정도 되었다. 반응기 내부에 별도의 교반기는 설치되어 있지 않았으며, 따라서 반응이 잘 이루어질 수 있도록 하기 위하여 반응에 사용된 하이드로퀴논 시약은 분체(sieve)를 사용하여 $45\mu\text{m}$ 이하로 미세 분말로 만들어 사용하였다. 약 5.0g의 하이드로퀴논 분말을 반응기에 넣은 후, 반응기에 남아 있는 공기를 제거하기 위하여 반응 가스를 사용하여 4~5회 퍼징(purging)을 시켰다. 이후 액화하지 않고 에틸렌과 프로필렌이 낼 수 있는 최대 압력인 각각 4.0MPa와 1.3MPa까지 반응기를 충전하고 7일 간을 상온에 방치하여 반응이 진행되도록 하였다.

형성된 샘플에 대한 분광학적 분석은 고체 핵자기 공명 분광법과 X-선 회절 분석법을 이용하여 수행하였다. X-선 회절 분석의 경우, 다목적 X-선 회절기(SMD 3000 모델, Advanced Scientific Instrumentation Co.)가 결정 구조 분석에 사용되었다. 파장이 1.5406Å 인 특성 X-선이 사용되었으며, 장치의 최대 출력은 3kW로 하였다. 대략 0.5g의 순수 하이드로퀴논 혹은 반응 하이드로퀴논을 평판 홀더에 올린 다음, 0.05° 간격으로 단계별 시간을 3 초로 하여 8.0° 에서 50.0° 까지의 2θ 범위에 대해 회절 패턴을 측정하였다. 모든 X-선 회절 분석은 고압 반응기에서 채취한 후 최대한 빠른 시간 내에 상압 및 상온 조건에서 측정된 것이다. 고체 ^{13}C 핵자기공명 분광은 cross-polarization/

magic angle spinning (CP/MAS) 방식으로 서울대학교 농생명과학 공동기기원(NICEM) 내 Bruker DSX400 NMR 장비를 사용하여 측정되었다. 모든 ^{13}C NMR 스펙트럼은 상온, 상압 조건에서 100.6MHz의 Larmor 주파수에 9kHz의 spinning rate를 사용하여 수집되었다. $2\mu\text{s}$ 의 펄스 길이 및 10s의 펄스 지속 시간을 사용하였으며, $5\mu\text{s}$ 90° 에 해당하는 50kHz의 전파장 세기가 사용되었다. 화학적 이동값에 대한 참조물질로는 adamantane 사용 시 300K에서 얻어진 38.3ppm의 신호선을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 α -형 결정 구조를 갖는 순수한 하이드로퀴논 시약의 고체 ^{13}C 핵자기공명(NMR) 스펙트럼을 보여주고 있다. 하이드로퀴논 분자의 경우 2가지 동등 탄소를 포함하고 있기 때문에, 스펙트럼 상에서 크게 두 가지 그룹(약 150ppm 및 118ppm)의 신호선이 확인되고 있다: 하나는 하이드록시기 치환된 탄소 원자로부터 얻어진 것이며, 나머지 하나는 비치환 탄소 원자로부터 나온 것이다¹⁴⁾.

Fig. 2는 하이드로퀴논 시약과 4.0MPa의 에틸렌을 7일 간 반응하여 얻어진 샘플에 대한 고체 ^{13}C NMR 스

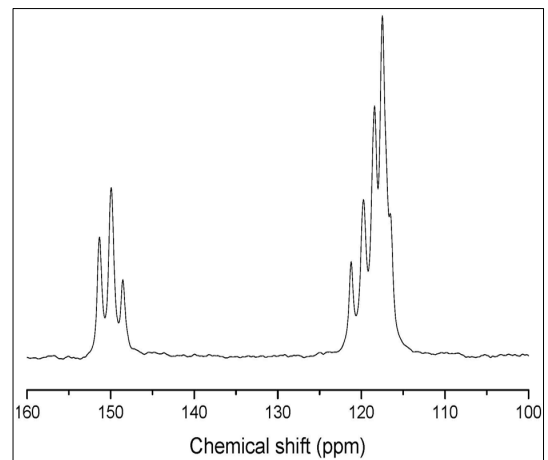


Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum for pure hydroquinone

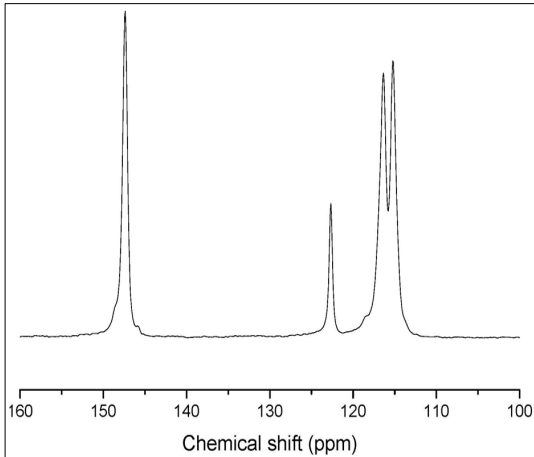


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum for hydroquinone + ethylene

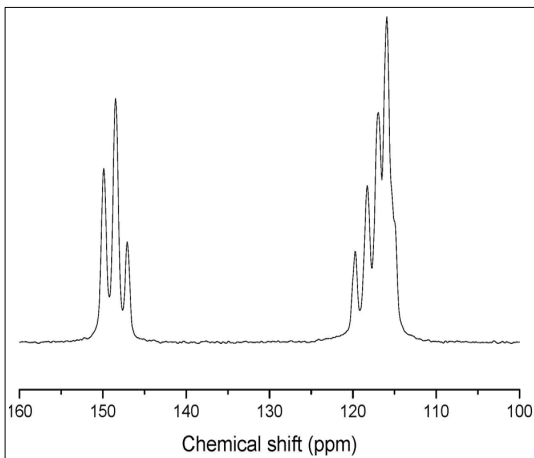


Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum for hydroquinone + propylene

펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 순수한 하이드로퀴논 샘플에 대한 스펙트럼과는 달리 여러 개의 신호선으로 분할되어 있던 두 그룹의 신호선이 좀 더 정렬되면서 3개의 뚜렷한 신호선을 보이고 있다. 이 3개의 신호선들은 중앙 대칭인 3가지 비동등 탄소 신호를 나타내는 것으로, 에틸렌 분자가 하이드로퀴논 격자 내로 포집되며 β -형 결정 구조의 크레스레이트 화합물을 형성했음을 보여주는 것이다^{12,13}. 또한, 그림에서는 하이드로퀴논에서 나오는 3개의 비동등 탄소 신호선 이외에 추가적인 신호가 122.6ppm에서 관찰되고 있다. 이는 에틸렌 분

자에 포함된 1가지의 동등 탄소로부터 나온 것이며, 화학적 이동값 역시 문헌에서 에틸렌에 대해 보고된 결과와 동일한 값을 보여주고 있다¹⁵. 따라서, 이러한 결과로부터 에틸렌의 경우 하이드로퀴논 크레스레이트 내로 포집된 것을 직접적으로 확인할 수 있었다.

반면 Fig. 3은 하이드로퀴논과 1.3MPa의 프로필렌을 7일 간 반응하여 얻어진 샘플에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 3은 앞서 얻어진 하이드로퀴논+에틸렌 샘플과는 달리 신호선의 정렬이 나타나지 않고 있으며, 오히려 순수한 하이드로퀴논 시약에 대한 스펙트럼과 유사한 형태를 보여주고 있다. 이는 프로필렌의 경우 하이드로퀴논 격자 내로 포집이 이루어지지 않아 반응이 진행되지 않았으며, 따라서 하이드로퀴논 시약이 순수한 물질의 상태 그대로 남아 크레스레이트 화합물을 형성하지 못하였다는 것을 보여주고 있다. 또한 프로필렌 분자의 경우 내부에 3개의 동등 탄소가 1:1:1의 비율로 존재하고 있으며 문헌에서 각각 약 19, 115, 134ppm에서 관찰이 된다고 보고하고 있으나 본 스펙트럼에서는 이 위치에서의 신호가 관찰되지 않았다¹⁶. 따라서, 앞서 언급하였던 것처럼 프로필렌의 경우 하이드로퀴논 격자 내로 포집이 이루어지지 않았다는 추론을 뒷받침하고 있다. 물이 호스트로 작용하는 가스 하이드레이트의 경우 프로필렌을 포집하는 것으로 알려져 있는데, 하이드로퀴논의 경우 프로필렌이 포집되지 않는 것은 형성되는 동공의 크기가 가스 하이드레이트와 다르기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 고체 NMR 스펙트럼에서 얻어진 신호선 면적은 해당 동등 탄소에 대한 상대적인 양을 나타내므로, 얻어진 신호선의 면적 적분을 통하여 포집된 에틸렌의 양을 계산하는 것도 가능하다. 문헌에서 보고된 크레스레이트 형성 시 하이드로퀴논 대 게스트 분자의 비율은 3:1의 이상적인 값을 보여주고 있다. 즉, 하이드로퀴논(HQ)의 크레스레이트 화합물 형성

시 화학식은 $3 \text{HQ} \cdot \text{IX}$ (X는 게스트 분자)인 것이다¹²⁾. 하지만, 본 연구에서 얻어진 하이드로퀴논 분자의 하이드록시 기 치환 탄소 신호 : 에틸렌 분자 중 탄소 신호의 값은 1:0.294로 얻어졌으며, 이를 통해 계산된 하이드로퀴논 크러스레이트 화합물의 화학식은 $3 \text{HQ} \cdot 0.88\text{C}_2\text{H}_4$ 로 나타났다. 즉, 이상적인 포집량에 비하여 대략 88.2 % 정도의 에틸렌 분자가 크러스레이트 화합물 격자 내로 포집된 것으로 나타났는데, 이처럼 포집률이 이상적인 값과 차이가 나는 것은 실험 압력이 상대적으로 낮고 실험 온도가 상대적으로 높았기 때문인 것으로 판단된다. 다시 말하여, 낮은 실험 압력으로 인해 모든 에틸렌 분자가 격자 내부로 포집되기에 충분한 구동력이 작용하지 못하였으며, 높은 실험 온도로 인해 분자들의 운동성이 증가하여 격자 내부로 밀려 들어가 포집되었던 에틸렌 분자라도 결정 구조 내의 채널(channel)을 통해 화합물 밖으로 빠져나오는 역반응이 이루어졌을 가능성이 있는 것이다. 이러한 실험 조건의 차이를 고려하면 88.2 %의 포집률은 합리적인 수준인 것으로 판단된다. 이러한 내용을 종합하면, 하이드로퀴논 내부 격자에 포집되며 크러스레이트 화합물을 형성할 수 있는 게스트 분자에 있어 가장 중요한 특성 중의 하나는 기체 분자의 분자 크기라 할 수 있다. 분자 크기가 너무 작을 경우, 격자 내로 포집된다 하더라도 즉시 격자 밖으로 빠져 나오면서 전체적인 결정 구조를 안정하게 유지시킬 수가 없으며, 분자 크기가 너무 큰 경우에는 격자 내부로 포집될 수 없을 뿐만 아니라 포집된다 하더라도 전체 격자 구조를 왜곡시켜 마찬가지로 결정 구조가 안정하게 유지될 수 없는 것이다. 즉, 본 실험 결과에서는 에틸렌 분자(분자 직경 4.82 \AA)의 경우 하이드로퀴논 크러스레이트 화합물 내로 포집되기에 적당한 분자 크기를 지니고 있어 주어진 실험 조건에서 안정한 크러스레이트 화합물을 형성할 수 있었던 반면, 프로필렌 분자(분자 직경 5.52 \AA)의 경우 분자 크기가 너무 커서 크러스레

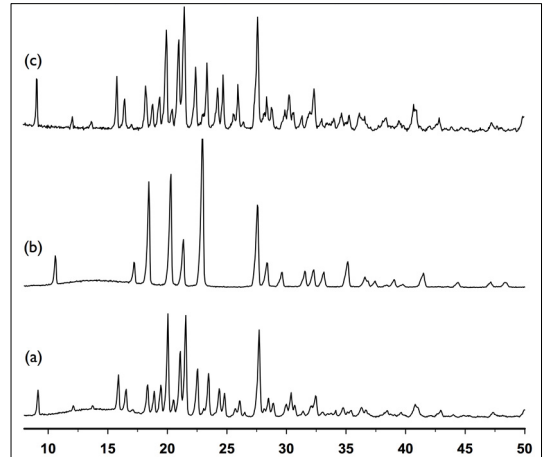


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of hydroquinone at room temperature (a) before reaction, (b) after reaction with ethylene at 4.0 MPa, and (c) after reaction with propylene at 1.3 MPa

이트 화합물을 형성할 수 없었던 것이라 결론지을 수 있다. 또한, 샘플 반응 시 에틸렌에 비해 프로필렌의 경우 실험 압력이 낮았던 것도 프로필렌을 하이드로퀴논 격자 내부로 밀어 넣을 수 있는 구동력의 부족으로 인해 크러스레이트 화합물을 형성하지 못했던 이유 중 하나인 것으로 판단된다. 따라서 하이드로퀴논 크러스레이트 화합물의 경우, 에틸렌/프로필렌 혼합물의 경우 에틸렌만을 선택적으로 포집하는 것도 가능하며, 향후 이들 혼합물의 분리에 대해 일종의 막과 같은 분자 체(molecular sieve) 역할도 할 수 있어 응용 기술 개발이 가능할 것으로 판단된다.

마지막으로, 이러한 샘플들에서 결정 구조의 특성 값을 파악하기 위하여 ^{13}C NMR 분석에 사용되었던 것과 동일한 샘플들을 이용하여 X-선 회절(XRD) 패턴을 측정하였다 (Fig. 4).

그림에서 알 수 있는 것처럼, 순수한 하이드로퀴논 시약인 (c)와 하이드로퀴논+프로필렌인 (a)의 경우 차이가 없는 유사한 패턴을 보이고 있지만, 하이드로퀴논+에틸렌 샘플의 경우 전자와는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 하이드로퀴논은 기체 분자의 포집 시 결정 구조가 변화하는 것으로 알려져 있으며¹³⁾,

이러한 결정 구조의 변화는 앞서 측정된 ^{13}C NMR 결과와도 일치하는 것이다. 즉, 에틸렌 반응 샘플의 경우 에틸렌이 하이드로퀸은 격자 내부로 포집되며 크러스레이트 화합물이 형성되었던 반면, 프로필렌 반응 샘플의 경우 프로필렌의 분자 크기가 너무 크고 실험 압력이 낮아 프로필렌 분자가 하이드로퀸은 격자 내부로 포집될 수 없었고, 따라서 순수한 하이드로퀸은이 크러스레이트 화합물로 전환되지 않은 미반응 상태로 유지되었던 것으로 해석할 수 있다. 이렇게 얻어진 XRD 패턴을 통해 계산된 격자 상수는 각각 다음과 같았다: 순수 하이드로퀸은 샘플의 경우 $a=b=38.454\text{ \AA}$ 및 $c=5.662\text{ \AA}$, 하이드로퀸은+에틸렌 반응 샘플의 경우 $a=b=16.452\text{ \AA}$ 및 $c=5.643\text{ \AA}$, 그리고 하이드로퀸은+프로필렌 반응 샘플의 경우 $a=b=38.461\text{ \AA}$ 및 $c=5.656\text{ \AA}$ 이었다. 문헌에 보고된 것처럼, 순수한 하이드로퀸은(α -형 결정 구조)의 경우 rhombohedral 공간 그룹(R3)을 지니며 각 단위정(unit cell) 내에 54개의 분자들이 포함되며 $a=b=38.46\text{ \AA}$ 과 $c=5.650\text{ \AA}$ 의 격자 상수를 지니는 반면⁸⁾, 하이드로퀸은이 기체와 반응하여 크러스레이트 화합물(β -형 결정 구조)이 형성될 경우 동일한 R3 공간 그룹에서 하이드로퀸은 분자들이 좀 더 정렬된 상태로 변화하며 $a=b=16.650\text{ \AA}$ 과 $c=5.453\text{ \AA}$ 의 격자 상수를 지니게 된다¹⁷⁾. 따라서 본 실험에서 계산된 격자 상수들은 두 가지 결정 구조 모두에 대해 문헌값과 잘 일치하는 결과를 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 크러스레이트 화합물 형성을 통한 올레핀의 저장/회수 특성을 확인하기 위하여, 하이드로퀸은과 에틸렌, 프로필렌을 반응시키고 샘플들에 대한 분광학적 분석을 측정하였다. 고체 ^{13}C NMR 분석 결과, 에틸렌과 반응한 하이드로퀸은의 경우 크러스레이트 화합물을 형성하며 에틸렌을 포집할 수

있음이 확인되었지만, 프로필렌의 경우에는 하이드로퀸은과의 반응 후에도 결정 구조가 변하지 않은 채 크러스레이트 화합물을 형성하지 않는 것으로 나타났다. 이는 에틸렌과는 달리 프로필렌의 경우 분자 크기가 상대적으로 더 크고 반응 압력이 낮아 하이드로퀸은의 격자 내부로 프로필렌을 포집할 수 있는 구동력이 부족하였던 것이 요인인 것으로 판단된다. 또한, 이러한 포집 특성을 통해 하이드로퀸은 크러스레이트가 게스트 분자를 포집할 수 있는 동공(cavity) 크기가 에틸렌보다는 크지만 프로필렌보다는 작다는 것을 알 수 있다. 아울러, 동일한 샘플에 대해 분석한 X-선 회절 분석 결과 역시 ^{13}C NMR 분석과 동일한 결과를 보여주며 에틸렌만이 크러스레이트 화합물을 형성하며 내부에 포집될 수 있음을 재차 확인시켜 주었다. 따라서, 하이드로퀸은 크러스레이트를 이용할 경우 에틸렌/프로필렌 혼합물로부터 에틸렌만을 선택적으로 포집할 수 있는 응용 기술이 가능할 것으로 판단되며, 정확한 저장 및 회수를 측정을 위해서는 좀 더 정확한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. NRF-2012R1A1A2005206).

References

1. J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, "Recent Advancements in Ethylene and Propylene Production Using the UOP/Hydro MTO Process", *Catalysis Today*, Vol. 106, 2005, p. 103.
2. S. U. Rege, R. T. Yang, "Propane/Propylene Separation by Pressure Swing Adsorption: Sorbent Comparison and Multiplicity of Cyclic Steady

- State”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 57, 2002, p. 1139.
3. N. V. Choudary, P. Kumar, S. G. T. Bhat, S. Cho, S. Han, J. Kim, “Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Olefin Selective Adsorbent”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, 2002, p. 2728.
 4. Y. Eom, E. Kim, J. Kim, S. Chun, J. Lee, “CO₂ Absorption Characteristics of Physical Solvent at High Pressure”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, 1998, p. 2571.
 5. P. Sixou, P. Dansas, “Motion of Guest Molecules in Clathrates”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 24, 2013p. 334.
 6. D. E. Palin, H. M. Powell, “Hydrogen Bond Linking of Quinol Molecules”, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 208.
 7. D. E. Palin, H. M. Powell, “The Structure of Molecular Compounds. Part VI. The β -type Clathrate Compounds of Quinol”, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 815.
 8. S. C. Wallwork, H. M. Powell, “The Crystal Structure of the α Form of Quinol”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Vol. 2*, 1980, p. 641.
 9. K. Maartmann-Moe, “The crystal structure of γ -hydroquinone”, *Acta Cryst.*, Vol. 21, 1966, p. 979.
 10. V. E. Zubkus, I. L. Shamovsky, E. E. Tornau, “Molecular-Interactions, Structure and Stability of Beta-quinol clathrate”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, 1992, p. 8617.
 11. J. D. Daschbach, T. M. Chang, L. R. Corrales, L. X. Dang, P. McGrail, “Molecular Mechanisms of Hydrogen-loaded Beta-hydroquinone Clathrate”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, 2006, p. 17291.
 12. J.-W. Lee, Y. Lee, S. Takeya, T. Kawamura, Y. Yamamoto, Y.-J. Lee, J.-H. Yoon, “Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH₄-loaded Hydroquinone Clathrates”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, 2010, p. 3254.
 13. J.-W. Lee, K. J. Choi, Y. Lee, J.-H. Yoon, “Spectroscopic Identification and Conversion Rate of Gaseous Guest-loaded Hydroquinone Clathrates”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 528, 2012, p. 34.
 14. J. A. Ripmeester, “Application of Solid State ¹³C NMR to the Study of Polymorphs, Clathrates and Complexes”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 74, 1980, p. 536.
 15. S.-P. Kang, J.-W. Lee, “Hydrate-phase Equilibria and ¹³C NMR Studies of Binary (CH₄+C₂H₄) and (C₂H₆+C₂H₄) Hydrates”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, 2013, p. 303.
 16. H. N. Cheng, “¹³C-NMR Determination of Inverted Propylene Units in Polypropylene”, *Polymer Bull.*, Vol. 14, 1985, p. 347.
 17. J. C. A. Boeyens, J. A. Pretorius, “X-ray and Neutron Diffraction Studies of the Hydroquinone Clathrate of Hydrogen Chloride”, *Acta Cryst.*, Vol. B33, 1977, p. 2120.