

메탄/프로판 포접 하이드레이트 결정의 성장 특성

이주동 · Peter Englezos* · 윤용석** · 송명호***†

한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
609-735 부산시 금정구 장전동 산30

*Department of Chemical and Biological Engineering, University of British
2216 Main Mall, Vancouver, British Columbia V6T 1Z4, Canada

**동국대학교 기계공학과
100-715 서울시 중구 필동 3가
(2007년 3월 18일 접수, 2007년 5월 5일 채택)

Morphology of Methane/Propane Clathrate Hydrate Crystal

Ju Dong Lee, Peter Englezos*, Yong Seok Yoon and Myungho Song***†

Advanced Manufacturing Technology team, Korea Institute of Industrial Technology,
san 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia,
2216 Main Mall, Vancouver, British Columbia, V6T 1Z4, Canada

**Department of Mechanical Engineering, Dongguk University, 3-ga, Pil-dong, Choong-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 18 March 2007; accepted 5 May 2007)

요 약

메탄/프로판 혼합기체의 포접 하이드레이트를 다양한 과냉 조건 하에서 생성시키며 결정의 성장 특성을 연구하였다. 먼저 내압 용기를 물과 고압의 혼합기체로 충전하고 충분히 교반하여 용액을 포화시킨 후, 내부 온도를 하이드레이트 생성온도 이하로 급격히 떨어뜨리고 이후에는 일정하게 유지하며 하이드레이트 결정의 핵생성, 이동, 성장 및 간섭을 현미경을 통하여 관찰하였다. 수행한 모든 실험조건에서 하이드레이트의 생성은 기체와 액체의 상경계면에서 막의 형태로 시작되었으며, 이후 용기 하부에서 생성된 다수의 소결정들이 부상하여 일부는 막의 밑면에 부착하고 일부는 하이드레이트 막으로부터 자라는 결정과 간섭하며 아래 방향으로 성장하였다. 막 근처에서 성장하는 결정들은, 비교적 작은 과냉 조건에서는 다면 기둥의 형태를 가지며 과냉이 커짐에 따라 형상이 수지상(dendrite)으로 천이하고 성장속도는 증가하며 가지간격은 감소하였다. 액체 영역 내부에서 관찰된 부유 결정(floating crystals)들은 팔면체, 삼각판 및 육각 판 등 다양한 형태를 보이며, 과냉이 작을수록 팔면체 형태가 지배적이었다. 과냉이 커짐에 따라 부유 결정 역시 수지상으로 천이하며 성장하였다. 상세한 하이드레이트 결정의 성장 특성을 과냉과 기억효과(memory effect; 하이드레이트가 분해된 후에도 액체에 물분자의 입체 그물 결합구조가 잔존하는 현상)가 미치는 영향을 중심으로 기술하였다.

Abstract – Morphology of methane/propane clathrate hydrate crystal was investigated under different undercooling conditions. After the water pressurized with compound guest gas was fully saturated by agitation, medium within the vessel was rapidly undercooled and maintained at the constant temperature while the visual observations using microscope revealed detailed features of subsequent crystal nucleation, migration, growth and interference occurring within liquid pool. The growth of hydrate was always initiated with film formations at the bounding surface between bulk gas and liquid regions under all tested experimental conditions. Then a number of small crystals ascended, some of which settled beneath the hydrate film. When undercooling was relatively small, some of the settled crystals slowly grew into faceted columns. As the undercooling increased, the downward growth of crystals underneath the hydrate film became dendritic and occurred with greater rate and with finer arm spacing. The shapes of the floating crystals within liquid pool were diverse and included octahedron and triangular or hexagonal platelet. When the undercooling was small, the octahedral crystals were found dominant. As the undercooling increased, the shape of the floating crystals also became dendritic. The detailed growth characteristics of floating crystals are reported focused on the influences caused by undercooling and memory effect.

Key words: Morphology, Gas Hydrate, Undercooling, Floating Crystal, Dendrite

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songm@dgu.edu

1. 서 론

가스 포접 하이드레이트(이하 가스 하이드레이트)는 석유와 가스 산업이 발달하기 시작한 1930년대에 본격적으로 연구의 관심을 받기 시작하였는데, 이는 시베리아의 화학공업 플랜트에 공급되는 천연가스의 고압 수송관이 막히는 사고가 빈번히 일어났기 때문이다. 원인을 조사한 결과 관 내부의 가스와 물이 결합하여 형성된 하이드레이트가 내벽에 침착하고 성장하면서 원활한 유동을 방해한다는 것이 밝혀지게 되었고[1] 원유 및 가스 수송관의 신뢰성을 보장하기 위해 하이드레이트의 생성을 억제하는 기술에 대한 심도있는 연구가 시작되었다[2]. 이후, 1960년대 Makogon을 비롯한 구 소련의 과학자들이 시베리아 영구동토층에 천연으로 존재하는 대륙 메탄 하이드레이트의 발견을 보고한 것을 효시로[3], 미래의 청정 에너지 자원으로서 메탄 하이드레이트 개발기술에 대한 관심이 고조되어왔다. Makogon[4]과 Kvenvolden[5]은 메탄 하이드레이트가 심해저와 영구동토 지역에 광범위하게 분산되어 있으며 부존량은 10^{16} m³에 달한다고 추산하였다. 현재까지 축적된 시추경험을 반영하여 계산하면, 하이드레이트 형태로 지구표면 가까이 매장되어 있는 메탄의 에너지 환산총량은 가장 보수적으로 추정하여도 석유, 석탄 및 천연가스를 포함하는 화석연료 총 잔존 매장량의 2배를 초과한다[5, 6].

또, 하이드레이트는 압축 천연가스에 비해 체적당 가스 질량이 크고 액화 천연가스에 비해 상대적으로 유리한 온도 및 압력 저장 조건으로 인해 경제적인 천연가스의 저장 및 수송 수단으로 주목을 받고 있으며[7, 8], 최근에는 온난화가스인 이산화탄소를 연소가스로부터 분리하는 기술, 하이드레이트로 고체화하여 열역학적으로 안정한 해저저장 및 대염수층에 지층학적으로 저장하는 기술, 그리고 직접 이산화탄소를 천연 메탄 하이드레이트층에 주입 메탄과 교환하는 기술의 개발이 적극적으로 시도되면서 연구 관심이 집중되고 있다[9-12].

가스 하이드레이트는 물 분자들의 수소결합으로 이루어지는 입체 그물구조의 공동(cavity) 내에 비교적 크기가 작은 가스 분자가 포획되면서 형성되는 결정체이다. 포접되는 나그네분자(guest molecule)와 그물구조를 형성하는 임자분자(host molecule) 사이에는 현저한 분자간의 힘이 작용하지 않으며 다만 공동과 나그네분자의 크기 적합 여부가 하이드레이트 생성 가능성을 결정하는 중요한 조건이다. 하이드레이트 생성 시 모든 공동이 나그네분자로 채워지는 않으므로 나그네분자와 임자분자의 몰비는 일정한 값을 갖지 않는다(non-stoichiometric). 흥미롭게도 하이드레이트 결정은 적절한 압력이 보장되면 순수한 얼음보다 안정하여 상당히 높은 영상의 온도에서도 고체상태를 유지한다. 지금까지 하이드레이트를 형성하는 것으로 밝혀진 나그네분자는 메탄, 에탄, 수소, 이산화탄소를 포함하여 100종 이상이다[13, 14].

가스 하이드레이트의 결정 구조는 주로 나그네분자에 따라 결정되며, 알려진 종류는 입방구조에 속하는 구조-I 및 구조-II와, 육방구조에 속하는 구조-H가 있다[15, 16]. 지금까지 축적된 가스 하이드레이트에 관한 상세한 지식은 기존의 문헌에 잘 정리되어 있으므로[2, 13], 본 절에서는 하이드레이트 결정의 형상과 직접 관련이 있는 응용분야와 기존의 연구결과를 중심으로 기술한다.

가스 하이드레이트의 생성은 미시적 관점에서는 최소한 두 종류의 분자들이 특정한 배열로 재편성되는 과정이며 거시적으로는 열 및 물질 전달이 필수적으로 수반되는 상변화 과정이다. 이때, 물질

전달은 하이드레이트와 평형을 이루는 인접 수용액 또는 기체의 갖는 가스 농도가 현저히 다른 데서 기인한다. 같은 맥락에서, 하이드레이트 연구는 X 선회절 및 NMR 등을 이용한 분자 배열 수준의 미시적 연구와 열역학적 평형, 상변화 속도론 및 열물리적 성질의 측정 등 거시적 연구로 대별된다[17]. 최근의 미시적 연구는 첨단 분석기기를 이용하여 하이드레이트의 결정구조 규명 외에도 나그네분자의 공동 점유율 같은 정량분석을 가능하게 하였다. 만일 하이드레이트의 구조가 완벽하게 균일하다면 이상의 미시적 연구의 결과 알려진 분자 배열구조와 상평형 및 기본적인 물성치 측정의 결과를 이용하여 하이드레이트의 거의 모든 성질을 계산할 수 있을 것이다. 그런데, 하이드레이트가 한 개의 핵에서 비롯되어 매우 천천히 성장하는 경우를 제외하면, 분자배열의 길이차원으로부터 검사체적의 길이차원에 이르는 다수의 결합들이 내재되는 것을 피할 수 없다. 결국, 자연에 존재하거나 인공적으로 생성된 하이드레이트 덩어리의 거시적 특성은 완벽한 분자배열을 갖는 하이드레이트 단결정의 특성과 현저히 다를 수 밖에 없다.

형태학(morphology)은 생성되거나 분해되는 하이드레이트와 이를 둘러싼 주변의 상 사이 경계의 모양과 크기에 관심을 두고, 결정의 핵들이 어떻게 생성되고 이동하며 성장하고 서로 간섭하는지를 연구하는 분야이다[18, 19]. 형태학 연구의 결과는 하이드레이트의 미시 구조와 거시적 거동을 연계하는 정보를 제공한다. 예를 들면, 하이드레이트를 기질로하는 다공물질의 유동 투과도, 유효 열 및 물질 전달계수 등 전달특성을 결정하는 물리적 모델의 근거가 된다. 이러한 거시적 특성들은 다시 하이드레이트의 생산, 저장, 회수, 분리 등과 관련된 산업공정의 설계에 필수적인 자료이다. 다시말해, 형태학은 가스 하이드레이트가 생성되고 있는 국부 온도, 농도 및 이들의 구배와 성장 속도 같은 인자들과 거시적 특성의 관계를 규명함으로써, 하이드레이트를 응용한 이산화탄소 처리기술과 에너지 생산, 저장 및 수송 기술(GTS; gas to solid technology)[20] 개발에 필수 불가결하고 직접적인 기여를 한다.

그 동안 시도된 형태학 연구는, 기체 상태의 나그네분자에 노출된 수액적의 표면, 액체 이산화탄소와 물의 계면, 또는 수증기의 나그네분자 기포 표면 등에서 막 형태로 생성되는 하이드레이트 거동의 관찰이 주류를 이루었다. Lee 등[17]은 물방울 표면에서 하이드레이트 막의 생성과정과 이후 기체 영역으로 진행되는 하이드레이트의 성장을 관찰하여 보고하였고, Sakaguchi and Mori[21]는 구조-II 하이드레이트를 형성하는 HCFC-141b(CH₂ClCF₃)와 H₂O 시스템에서 형성억제제로 알려진 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)과 폴리비닐-카프로락탐(polyvinyl-caprolactam)이 하이드레이트 결정의 성장에 어떻게 작용하는가를 연구하였다. 이러한 시도는 미시적 측면의 하이드레이트 구조 연구 결과와 결합되어 분자수준에서 생성의 기구를 규명하는 분자 시뮬레이션 연구에 필수적인 자료를 제공한다[14, 22-24].

본 연구에서는 메탄과 프로판으로 포화된 수용액으로부터 자라는 하이드레이트 결정의 성장을 다양한 과냉(undercooling) 조건하에서 관찰하였다. 실험에 사용한 나그네분자는 실제 천연가스의 성분을 대표하는 90.5 vol.% 메탄과 9.5 vol.% 프로판의 혼합기체이다. 이러한 가스 조성 하에서 형성되는 하이드레이트는 구조-II를 갖는 것이 알려져 있다[25-29]. 본 연구는 기체/액체 경계면 부근에서 자라는 하이드레이트의 기원과 성장 형태 등 정성적 관찰과 함께, 수치상 구조의 성장속도 등 정량적인 자료도 포함한다. 특히, 액체 영역

에서 생성되어 기체/액체 경계면을 향해 떠오르며 성장하는 부유결정(floating crystal)의 거동을 일목요연하게 정리하고 이론으로 설명하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험장치의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 가스 하이드레이트의 생성이 일어나는 용기는 폴리카보네이트 수지(polycarbonate plastic, 상품명 Lexan) 소재의 중공 기둥과 기둥의 상단 및 하단에 각각 기밀을 유지하며 맞물리는 스테인레스 스틸 소재의 위 아래 뚜껑들로 구성된다. 조립된 용기는 온도가 제어되는 일수식 수조에 완전히 잠기며 수조의 외벽은 10 mm 두께의 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 수조의 냉매는 물이며 온도를 신속히 제어할 수 있도록 수조는 두 개의 항온조와 밸브 및 배관 시스템으로 연결되고 냉매를 직접 순환시킨다.

중공 기둥의 형상을 설명하기 위해 편의상 상부, 중부 및 하부로 구분하면 각 부의 수직길이는 25 mm로 동일 하지만 수평단면은 서로 다른 모양을 가지고 있다. 기둥 중부의 수평단면에는 기둥의 외부 표면과 내부 표면은 한 변의 길이가 각각 37 mm와 25 mm인 정사각형으로 나타난다. 실험 도중 용기의 내부는 고압으로 유지되므로 안전을 위해 응력 집중을 피할 수 있도록 내부 표면의 모서리는 둥글게 처리하였다. 또한 왜곡되지 않은 선명한 영상을 기록하기 위해 내부와 외부 수직표면의 평평한 부분을 매끄럽게 연마하였다. 결국 렉산 기둥의 중부는 가로 15 mm, 세로 25 mm의 직사각 창이 사방으로 나있는 형태이다. 중공 기둥 하부의 수평단면에는 외부표면과 내부 표면이 각각 지름 37 mm와 25 mm인 동심원으로 나타난다. 마지막으로 상부의 내부표면은 중부의 내부표면과 외부표면은 하부의 외부표면과 같은 단면을 갖는다.

뚜껑은 지름 114 mm 높이 44 mm의 스테인레스스틸 원통에서 중공 기둥과 맞물리는 부분인 지름 37.2 mm 깊이 22 mm의 원통부를

제거한 형상을 갖는다. 기밀을 유지하기 위해 기둥 상부 및 하부의 외부표면과 뚜껑이 접하는 뚜껑의 곡면에 홈을 파고 이중으로 수평 오링을 설치하였다. 상단의 뚜껑은 두 개의 외경 3 mm 스테인레스 스틸 관이 기밀을 유지하며 관통하고, 이에 부착된 밸브를 조작하여 혼합기체 상태의 나그네분자를 용기 내로 주입하거나 외부로 방출하였다. 주입관에는 압력센서가 연결되고 방출관으로부터는 가스 분석을 위한 시료를 채취하였다. 이밖에도 용기 내부의 기체 및 액체 영역의 온도를 측정하는 두 개의 T형 열전대가 상단 뚜껑을 관통하고 있다. 임자분자인 물을 주입하는 관은 하단 뚜껑의 측면에 설치된 구멍과 연결된다. 수조의 냉매 온도는 별도의 열전대를 사용하여 측정하였다.

조명은 영상의 질을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 본 실험에는 Nikon 사가 제작한 용량 300 와트의 할로겐 광원과 이에 부착된 두 개의 거위목 광섬유 관을 사용하여 수조의 외부에서 수조벽과 중공 기둥을 통하여 조사하였다. 또, 별도의 광원에 부착된 내시경용 광섬유 관을 상단 뚜껑의 중심을 관통하여 설치하였다. 효율적인 교환을 위해 용기의 내부에 설치된 자석 짓개(magnetic bar)는 수조의 밑 외부에서 자력으로 구동하였다. 실험 도중 촬영한 영상은 CCD 카메라(Sony, DXC-390)가 장착된 현미경(Nikon, SMZ 1000)과 디지털카메라(Nikon, Coolpix 5400)를 사용하여 획득하고 기록하였다.

실험을 준비하는 과정은 다음과 같다. 먼저 용기를 구성하는 부품의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 25 cc의 순수한 물을 반응기(용기) 내에 주입한다. 이어서 수조의 온도를 제어하여 반응기의 내부 온도가 설정한 초기 온도에 이르도록 한 뒤, 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 나그네기체를 용기 내부에 1 MPa 이상의 압력으로 충전하고 대기압 부근까지 방출하는 플러싱과정을 3회 이상 반복하였다. 하이드레이트 결정의 성장은 수용액 중 나그네분자의 농도에 의하여 현저한 영향을 받는다. 반복 가능한 실험결과를 얻기 위해 모든 실험의 준비과정에서 수용액을 포화시켰다.

포화에 필요한 시간을 결정하기 위한 예비실험의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 예비실험은 최초에 공기로 채워진 용기에 순수한 물을 주입하고 용기 내부 온도가 설정 온도에 도달한 뒤 플러싱을

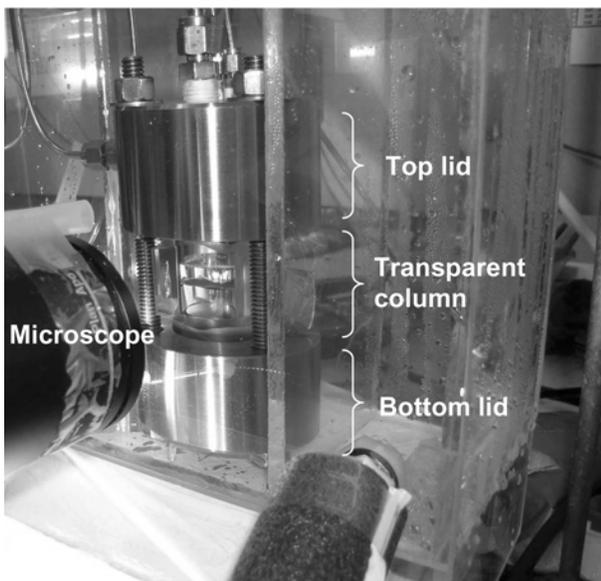


Fig. 1. Photograph of optical test vessel.

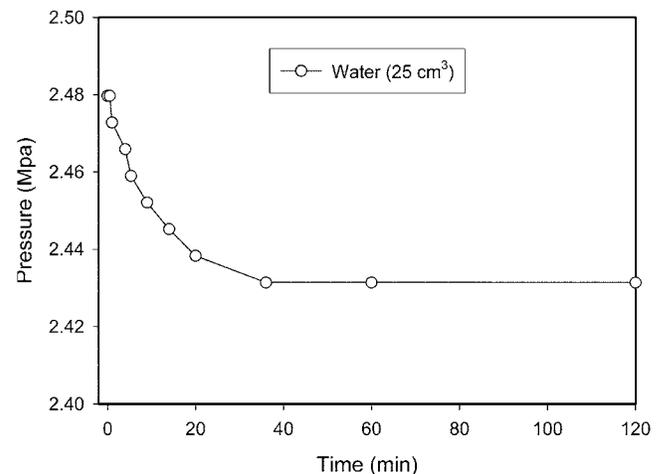


Fig. 2. Result of preliminary experiment to determine the saturation time with methane/propane gas.

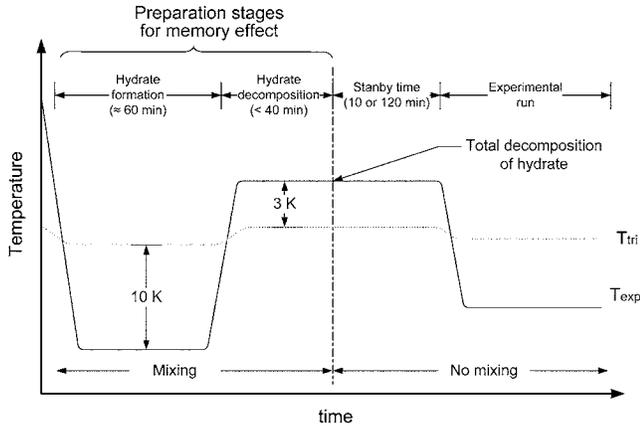


Fig. 3. Transient change of temperature during preparation stages and experimental run.

1회만 수행하고 시작하였다. 플러싱에 소요된 시간은 1분 이내이다. 용기의 초기 압력은 수조의 온도로부터 계산한 하이드레이트 생성 압력보다 낮은 2.48 MPa가 되도록 혼합기체를 충전하고 시스템을 밀폐한 뒤 자석 젓개로 교반하면서 압력의 변화를 기록하였다. 용액의 나그네분자 농도가 증가하면서 용해속도는 점차 둔화되고 교반 시작 약 30분 이후에는 수용액이 포화되어 더 이상의 압력변화는 감지되지 않았다. 예비실험 결과에 따라 모든 실험의 초기에 수행되는 용액 포화과정은 60분 이상 진행하였다.

포화과정 이후, 기억효과(memory effect)를 부여하고 하이드레이트 생성 시점까지 유동을 정지시키는 경과시간 동안 시간에 따른 용액의 온도와 압력의 변화를 Fig. 3에 개략적으로 나타내었다. Fig. 3에서, T_{tri} 는 하이드레이트-혼합기체-용액(H-V-L)의 3상 상이 해당 압력에서 평형으로 공존하는 3상 평형온도이다. 용기는 밀폐 시스템이므로 실험 중 매질의 온도 변화에 따라 내부 압력이 변하고 결국 T_{tri} 도 변한다. 매질의 온도(T_{exp})가 3상 평형온도보다 낮은 구간에서는 하이드레이트 생성조건이 평형온도 보다 높은 구간에서는 분해조건이 부여되는 것이다.

모든 실험에서, 본격적으로 하이드레이트 결정의 성장특성을 관찰하기 전에 기억효과(하이드레이트가 분해된 후에도 액체에 물분자의 입체 그물 결합구조가 잔존하는 현상)를 부여하는 과정을 먼저 수행하였다. 이 과정은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 약 1시간 동안 매질의 온도를 평형온도보다 10 K 낮게 유지하는 하이드레이트 생성 단계와 매질의 온도를 평형온도(T_{tri})보다 3 K 높은 온도로 유지하는 하이드레이트 분해 단계로 구성된다. 기억효과를 부여하는 과정 중에는 지속적인 용액의 교반이 병행되어 하이드레이트의 분해가 완료되는 소요시간은 수행된 실험조건에서 40분 이하이다. 현미경을 통해 하이드레이트 결정이 완전히 사라진 것을 확인하면, 교반을 멈추고 2시간 또는 10분의 경과시간(stanby time)을 기다린다. 당초 기억효과를 갖는 수용액을 사용한 이유는 하이드레이트 생성조건이 만족된 시점에서 결정의 생성이 관측되는 순간까지 걸리는 유도시간(induction time)을 단축하기 위함이었다. 기억효과를 갖지 않은 용액(fresh liquid solution)을 사용하는 경우 과냉 조건에 따라 수 일에서 1주 정도까지의 유도시간이 필요하였다. 기억효과를 갖는 수용액을 사용한 경우 모든 실험에서 하이드레이트 생성조건이 만족되고 2시간 이내에 하이드레이트 결정이 관찰되기 시작

Table 1. Experimental conditions for experimental runs with two hours stanby time

Experiment	T_{exp} (K)	P_{exp} (MPa)	$C_{final}^{(1)}$ (%C1)	T_{tri} (K)	ΔT (K)	$T_{down}^{(2)}$ (min)
1	274.5	3.72	90.8	289.7	15.2	1
2	274.9	3.22	90.7	288.6	13.7	3
3	278.2	2.40	90.5	286.3	8.1	15
4	278.7	1.43	90.6	281.9	3.2	-

(1) Gas phase composition measured after experimental run

(2) Elapsed time until the first appearance of downward crystal since hydrate film formation

Table 2. Experimental conditions for supplementary experimental runs with 10 minutes stanby time

Experiment	T_{exp} (K)	P_{exp} (MPa)	$C_{final}^{(1)}$ (%C1)	T_{tri} (K)	ΔT (K)
5	274.9	3.22	90.7	288.6	13.7
6	278.2	2.40	90.5	286.3	8.1

(1) Gas phase composition measured after experimental run

하였다.

포화과정과 Fig. 3에 나타난 실험과정 중 용기 내 혼합기체의 성분의 변화를 가스분석기(Varian 사의 모델 CP-3800)를 사용하여 모니터링하는 별도의 실험을 수행하였다. 기체 성분의 변화는 주로 포화과정 중 일어나며 하이드레이트의 형성 및 분해 과정 중에는 측정오차 범위 내에서 일정하였다. 포화과정 중 용기 내 기체 성분의 변화는 메탄과 프로판의 용해도 차이에 주로 기인하므로 용기 내 기체와 용액의 질량비와 압력에 의존한다. 서로다른 실험 조건 하에서 하이드레이트 생성 실험이 종료되는 시점에 측정된 반응기 내부 기체 중 메탄의 최종 성분비를 Table 1과 Table 2에 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기액 경계면 부근의 하이드레이트 결정 성장

이 절에서는 기체 영역과 액체 영역의 경계 근처에서 관찰된 메탄/프로판 가스 하이드레이트 결정의 성장특성을 기술한다. 본절에서 논의되는 실험 조건과 일부 측정결과를 Table 1에 요약하였다. Table 1의 3상 평형온도(T_{tri})는 용기 압력(P_{exp})과 실험 종료 시기에 측정된 기체의 성분으로부터 CSMHYD 프로그램[13]을 사용하여 계산한 값이며, 과냉도(ΔT)는 T_{tri} 와 용기 내 매질의 온도(T_{exp}) 차이로 정의된다($\Delta T = T_{tri} - T_{exp}$). 수행된 모든 실험에서 하이드레이트의 생성은 기체 영역과 액체 영역 사이의 경계면(이하 기/액 경계면)에서 막의 형태로 시작되었다. 이후 하이드레이트 막으로부터 자라나는 결정의 하향 성장이 관찰되었는데 과냉도가 증가함에 따라 결정의 성장 속도는 증가하고 가지간격(arm spacing)은 감소하였다.

Fig. 4는 과냉이 가장 큰 experiment 1($\Delta T = 15.2$ K)의 기/액 경계면 부근에서 하이드레이트 성장을 기록한 사진이다. 하이드레이트의 생성은 역시 기/액 경계면에서 막의 형태로 시작되었으며 전체 경계면을 덮는 데는 30초 정도가 소요되었다. 막의 형성 완료 약 1분 후에는 뾰족한 바늘형태의 결정(spicular crystal)이 하이드레이트 막

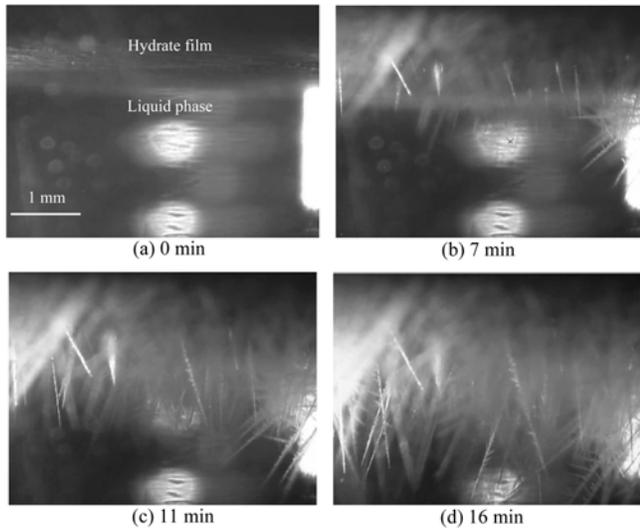


Fig. 4. Photographic images near bounding surface between gas and liquid regions taken at different elapsed times during experiment 1 (15.2 K undercooling).

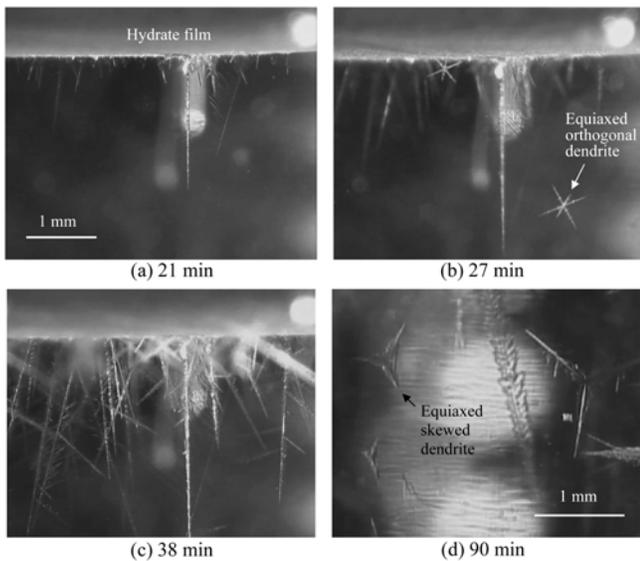


Fig. 5. Photographic images near bounding surface between gas and liquid regions taken at different elapsed times during experiment 2 (13.7 K undercooling).

으로부터 아래 방향으로 성장을 시작하였다. 시간이 경과함에 따라 하향 성장 결정들의 형태는 곧 수직상으로 천이하며 성장속도는 점차 감소하였다. 결정의 성장 형태 중 수직상은 열전도도가 크고 응고가 빠르게 진행되는 금속 결정의 가장 보편적인 성장형태이다. Experiment 1의 경우 기/액 경계 부근을 향하여 떠오르는 부유결정 (floating crystal)이 다수 있었으나 하향 성장 결정에 가려 정확한 관찰이 어려웠다.

Fig. 5는 experiment 2 ($\Delta T = 13.7$ K)의 결과를 기록한 사진들이다. 하이드레이트 막의 생성과 막 부근에서 결정의 성장 특성은 정성적으로 experiment 1과 유사하지만 과냉의 크기가 다소 감소하여 하향 성장 결정의 수와 성장속도가 현저히 감소하였고 다양한 형태의 부유결정이 관찰되었다. 같은 실험에서 상당한 시간이 경과한 후 수

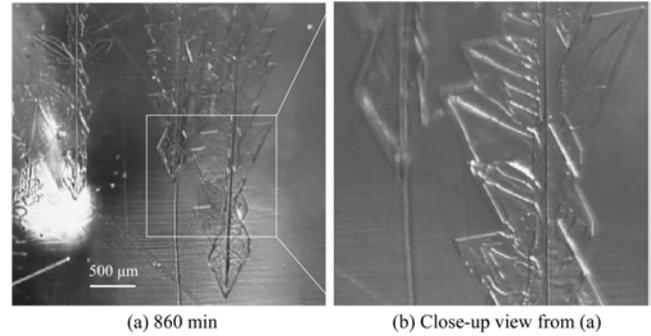


Fig. 6. Flange-like crystal developed at the tip of downward crystals during experiment 2.

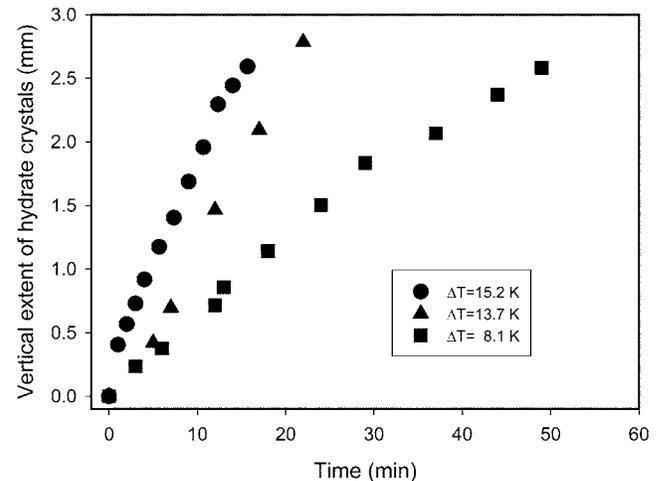


Fig. 7. Transient change in vertical extent of downward growing hydrate crystals at different undercooling conditions. Fig. 6. Crystal tip development during experiment 2.

지상 하이드레이트 결정의 끝부분의 변화한 형태를 Fig. 6에 나타내었다. 수직상 결정의 주성장 방향과 평행하고 서로 직각인 두 평면 상에 얇은 판모양으로 결정들이 발달하여, 마치 활엽수의 이파리가 가지로부터 자라는 듯한 성장 형태를 보였다. 과냉이 더욱 감소한 experiment 3 ($\Delta T = 8.7$ K) 실험 도중 관찰된 하이드레이트 막의 생성과 결정의 성장 특성은 유사하였고 하향 성장 결정의 수와 성장속도는 experiment 2에 비하여 더욱 감소하였다.

과냉의 크기가 기/액 경계면으로부터 자라는 결정의 성장속도에 미치는 영향을 정성적으로 측정하기 위해 일련의 반복실험을 수행하고 실험 중 기록한 동영상으로부터 하이드레이트 주가지의 성장속도를 결정하여 Fig. 7에 나타내었다. 하이드레이트 막으로부터 자라나는 결정의 성장속도는 막 형성 후 상당 시간 동안 거의 일정하며 과냉(ΔT)이 클수록 증가한다. 그러나 결정이 수 밀리미터 정도 자라면 성장 속도가 확연히 둔화되었다.

이상에서 기술한 메탄/프로판 하이드레이트 결정의 성장특성은 기존의 연구[30, 31]에서 관찰된 단편적인 이산화탄소 및 메탄 하이드레이트 결정의 형태를 포괄적으로 보여준다. 본 연구에서는 추가적으로 흥미로운 현상들이 관찰되었는데, 그것은 액체 영역을 통과하여 기/액 경계면을 향해 떠오르는 부유결정의 거동이다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 관찰된 부유결정을 형태에 따라 구분하면 서로

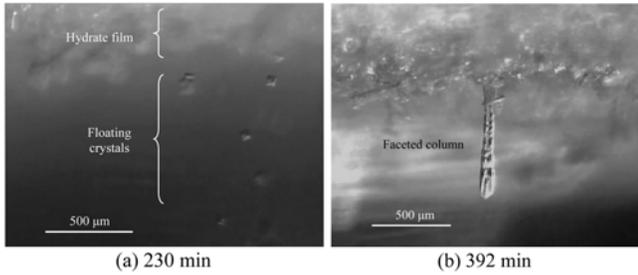


Fig. 8. Photographic images near bounding surface between gas and liquid regions taken at different elapsed times during experiment 4 (3.2 K undercooling).

직교하는 세 축의 양과 음의 방향을 따라 모두 여섯 개의 주가지가 대칭으로 성장하는 등축직교수지상 결정(equiaxed orthogonal dendritic crystal)과 비슷한 크기의 사잇각을 갖는 동일 평면 상의 세 개 또는 여섯 개의 축을 따라 주가지가 대칭으로 성장하는 등축비직교수지상 결정(equiaxed skewed dendritic crystal)으로 구분된다. Fig. 5의 (b)와 (d)에서 보는 바와 같이 실험 초기에는 등축직교수지상 부유결정들이 바닥으로부터 기/액 경계면 부근으로 떠올랐으며 등축비직교수지상 부유결정은 주로 실험 후기에 관찰되었다. 부유 결정에 관한 자세한 논의는 추가 실험 결과와 함께 다음 절에 기술한다.

가장 작은 과냉 조건을 갖는 experiment 4($\Delta T = 3.2$ K)에서는 기/액 경계면을 따라 형성된 하이드레이트 막으로부터 직접 자라나는 결정의 하향 성장은 일어나지 않았으며 대신 부유 결정의 보다 자세한 관찰이 가능하였다. 하이드레이트 막 형성후 약 350분 동안 다양한 형태의 부유결정들이 지속적으로 기/액 경계면에 도달하였다. 고배율의 현미경을 통해 기록한 사진들(Fig. 8)에서 보듯이 대부분의 부유 결정은 두 개의 피라미드형 사면체가 바닥면을 공유하며 결합된 팔면체 모양이고 크기는 피라미드 꼭지들의 사이가 30에서 40 μm 의 범위를 가지며 상향 이동속도는 약 0.7 mm/min 정도였다. Fig. 8의 (b)는 과냉이 작은 경우 하이드레이트 막에 정착한 부유결정 중 하나가 다면 기둥(faceted column)의 형태로 성장한 모습이다. 수지상 결정과 비교하면 다면 기둥의 성장속도는 매우 작아 막 형성후 7시간이 경과한 뒤에도 길이가 1 mm 이하이었다.

3-2. 부유결정의 거동

과냉의 차이에도 불구하고 이미 기술한 모든 실험에서 액체영역을 통과하여 서서히 떠오르는 다양한 하이드레이트 부유결정들이 관찰되었다. 부유결정의 보다 자세한 특성을 규명하기 위한 추가 실험들을 수행하였고, 그 결과 부유결정의 수, 크기 및 모양은 과냉 외에도 경과시간(stanby time)의 영향에 지배됨을 알았다. 본절에서 기술되는 모든 추가 실험에는 비교적 짧은 경과시간(10분)이 부여되었으며 나머지 실험 조건은 Table 2에 요약하였다.

Fig. 9는 experiment 5 도중 액체영역을 통과하여 떠오르는 등축직교수지상 부유결정과 이들이 기/액 경계면의 하이드레이트 막 근처에 도달하여 자라난 성장형태를 보여주는 사진들이다. 부유결정들은 떠오르며 점차 성장하였으며, 모든 주가지로부터 2차 가지(secondary arm)들이 주가지와 직각 방향으로 발달하였다(Fig. 9(a)). 같은 부유결정의 주가지 길이는 서로 비슷하였으며 하이드

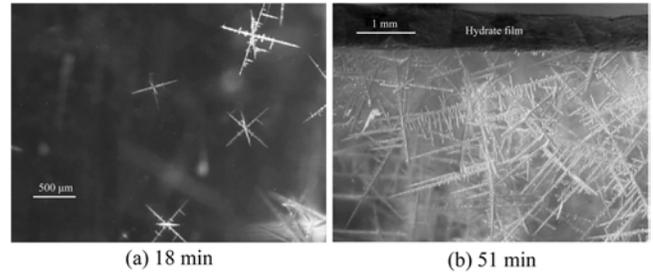


Fig. 9. Photographic images of floating crystals taken at different elapsed times during experiment 5 (13.7 K undercooling).

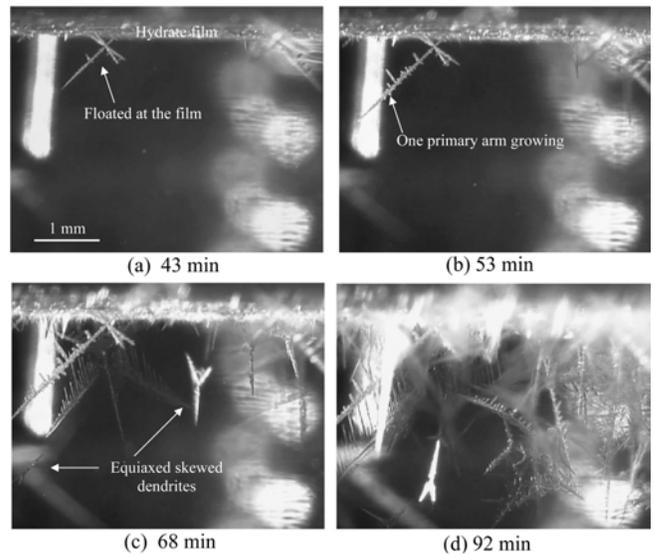


Fig. 10. Photographic images of floating crystals taken at different elapsed times during experiment 6 (8.1 K undercooling).

레이트 막에 도달하기까지 1 mm 이상 길이로 자라기도 하였다. 또, 일부 부유결정들은 서로 겹쳐서 함께 자라거나 관찰방향과 주가지 성장방향이 평행하지 않을 경우 복잡한 형상도 관찰되었다. 시간이 경과하면서 부유결정들은 기/액 경계면의 하이드레이트 막 하부에 축적되고 서로 간섭하며 복잡한 모양으로 성장을 계속하였다(Fig. 9(b)).

과냉이 비교적 작은 experiment 6의 경우 하이드레이트 막에 도달하는 등축직교수지상 결정들의 수와 크기가 모두 experiment 5에 비하여 현저히 감소하였다(Fig. 10(a)). 시간이 지남에 따라 막 근처에 정착한 부유결정의 주가지들 중에서 연직 방향과 가장 가까운 방향의 주가지가 상대적으로 빨리 성장하였고(Fig. 10(b)) 그로부터 다수의 2차 가지가 자라나기 시작하여 점차 굵고 길어짐을 관찰하였다(Fig. 10(c)). 실험 후기에는 다른 형태의 결정들이 막 근처에 도달하기 시작하였다(Fig. 10(d)). 이들 등축비직교수지상 결정들은 동일 평면상에서 성장하는 세 개의 주가지와 주가지로부터 인접 주가지와 평행한 방향으로 자라나는 2차 가지들로 이루어진다. 등축비직교수지상 결정 역시 몇 개가 결합하여 보다 복잡한 형태를 갖기도 한다. 등축직교수지상과 등축비직교수지상 모두 액체 영역을 통과하여 상승하는 부유결정의 속도는 유효크기가 클수록 빠르다. 관찰 가능한 최소 크기인 주가지 방향의 길이가 약 0.2 mm인 부유결

정의 경우는 약 1 mm/min의 속도로 상승하고 주가지 방향의 길이가 약 1.2 mm인 결정은 약 4 mm/min의 속도를 보였다. 부유결정의 상승 속도는 하이드레이트와 용액의 밀도 차에 의한 부력과 속도 차에 의한 점성 저항의 균형에 의하여 결정된다.

부유결정이 액체 영역을 통과하는 동안 결정의 성장은 등방성(isotropic)을 유지하지만 기/액 경계면 부근에 정착한 이후는 하향 성장이 선호된다. 이것은 하이드레이트 막 및 막으로부터 성장하는 결정의 형성으로 인해 인접한 용액 중의 나그네분자 농도가 감소하여 하이드레이트가 자라는 국소과냉이 작아진 것으로 판단된다. 즉, 부유결정과 하이드레이트 막에서 생겨난 하향 성장결정은 서로 경쟁관계에 있고, Fig. 9(b)와 10(d)에서 나타나듯이 막에서 더욱 떨어진 부유결정이 보다 우세한 성장조건 하에 있음을 알 수 있다. 그림에서와 같이 부유 결정에서 비롯된 하이드레이트의 결정은 보다 복잡한 성장 패턴을 보여주고 있다.

다른 형태를 갖는 하이드레이트 부유 결정의 기원은 무엇이며 용액을 통과하며 어떻게 특정 형태로 성장하는가에 관한 의문을 풀기 위해 다수의 재현 실험을 수행하며 기/액 액체 영역의 부유결정을 면밀히 관찰하였다. 하이드레이트 형성 초기 단계에 주로 액체 영역의 가장 아래 부분에서 많은 수의 팔면체 또는 평면 삼각판 또는 평면 육각판 모양의 결정이 관찰된다. 액체영역에서 발견된 부유결정들을 개별적으로 추적하며 성장 추이를 관찰하여 몇 가지 새로운 사실을 발견하였다. 가장 중요한 사실은 팔면체 구조의 하이드레이트 소결정은 꼭지점에서 주가지가 자라나와 등축직각수지상으로 성장하고 삼각판 또는 육각판 모양의 결정은 등축비직교수지상으로 성장한다는 사실이다. 등축비직교수지상의 2차 가지는 주가지로부터 직각을 유지하며 형성되고 삼각판에서 발달된 등축비직교수지상의 2차 가지는 인접한 주가지와 평행한 방향으로 성장하였다. 시스템의 과냉도가 비교적 작은 경우(3.2 K 이하) 하이드레이트 소결정은 수지상으로 발달하지 못하고 현저한 크기의 변화를 겪지 못하며 액체영역의 최상부로 떠올랐다. 이때 관찰된 부유결정은 팔면체 형태가 지배적으로 많았다.

3.3. 결정의 성장 이론

실험을 통하여 관찰된 메탄(프로판 하이드레이트 결정의 성장기구는 금속학에서 이미 정립된 이론[32]을 원용하여 설명할 수 있다. 본 연구에서는 하이드레이트 결정이 액체 상태의 임자분자로부터 생성되었으므로 결정의 성장에 관한 이론의 전개도 용액으로부터 성장하는 하이드레이트에 국한하였다. 또, 간결함을 위하여 나그네분자가 단일 종류인 경우로 논의를 제한하였다.

기/액 경계면(또는 반응기 내부에 우연히 존재하는 기포) 근처의 용액은 용액의 냉각과정 동안 나그네분자 농도의 변화를 겪는다. 즉, 온도가 낮아지면서 용해도가 증가하고 인접한 기체 영역으로부터 상경계면을 통과한 나그네분자의 공급이 확산을 통하여 액체 영역으로 전달되면서 용액의 나그네분자 농도가 증가한다. 만일 용기 내 매질의 온도가 균일하다면 하이드레이트의 형성은 기/액 경계면 또는 기포 표면에서 먼저 가능해진다. 실제로는 용기 벽면 부근의 용액이 비교적 빨리 냉각되므로, 기/액 경계면에서 하이드레이트 막의 생성과 벽 근처에서 결정의 생성 중 어느 것이 먼저인가는 어느 곳에서 먼저 하이드레이트 생성을 위한 과냉의 조건이 충족되는가에 달려있다. 본 연구의 경우 용기 벽 중 유일하게 금속으로 제작된 바닥면에서 하이드레이트 결정의 생성이 기/액 경계면에서 하이드레

이트 막의 형성보다 다소 빨리 시작되었다 하더라도 부유결정이 기/액 경계면에 도달하는데 걸리는 시간을 고려하면 모든 실험에서 하이드레이트 생성의 시작이 기/액 경계면에서 막의 형태로 관찰되는 사실이 설명된다.

하이드레이트 결정의 거동은 이밖에도 핵생성과 비평형 성장에 필요한 과냉의 영향으로 평형상태도를 따르지 않는다. 즉, 반응기의 벽면 및 기/액 경계면에서는 불균일 핵형성(heterogeneous nucleation)이 진행되어 상대적으로 작은 과냉조건 하에서 하이드레이트 생성이 시작되는 반면, 액체 영역 내부에서는 상대적으로 큰 과냉을 요구하는 균일 핵형성(homogeneous nucleation)만이 가능하여 자발적 핵형성은 일어나지 않고 이동하여 온 소결정이 과냉에 구동되어 성장하는 것으로 생각된다.

이제 막으로부터 성장하는 결정과 부유결정이 과냉 상태의 액체 영역 내에서 수지상으로 천이하는 기구를 살펴보자. 하이드레이트 결정의 성장은 순수 물질의 응고과정과 두 가지 점에서 다르다. 하이드레이트의 나그네분자 농도는 인접하는 용액의 농도 보다 현저히 크며, 상변화 온도는 주어진 압력에서 일정하지 않고 용액의 농도에 따라 변한다. 따라서, 나그네분자의 농도가 큰 하이드레이트가 용액으로부터 생성되면 나그네분자가 소비되어 하이드레이트/액체 경계에 인접한 용액 내에 경계에서 멀어지는 방향으로 나그네분자의 농도가 증가하는 농도 구배가 형성된다(Fig. 11(d)). 동시에, 하이드레이트 결정의 성장을 위해서는 잠열의 방출이 반드시 수반되므로 하이드레이트/액체 경계에 인접한 용액 내에 경계에서 멀어지는 방향으로 온도가 감소하는 온도 구배가 형성된다(Fig. 11(c)). 우연히 하이드레이트/액체 경계면 중 일부분의 성장이 빠르게 진행되어 돌출부가 형성되었다고 가정하자. 상대적으로 빠른 결정의 성장으로 인하여 돌출부에 인접한 용액 내의 농도구배와 온도구배의 크기는 주변의 평면 경계 부근에 비해 클 것이다. Fig. 11에 막으로부터 아래로 성장하는 결정과 부유결정의 경계면에서 형성되는 돌출부(A)와 평면부(B)에 인접한 용액의 온도와 나그네분자 농도의 분

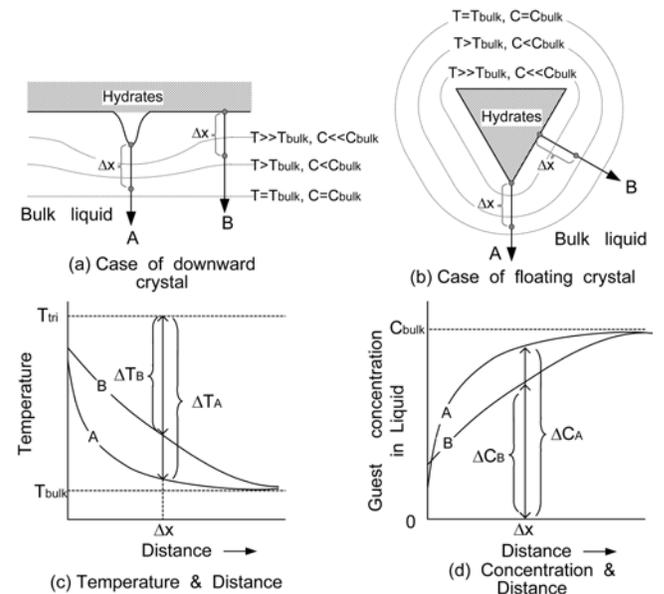


Fig. 11. Temperature and concentration profile near coner (A) and flat (B) surface of hydrate crystal.

포를 대비하여 나타내었다. Fig. 11의 (a)와 (b)에서, 점선은 온도 또는 나그네분자 농도가 동일한 점들의 궤적을 개략적으로 보여준다. Fig. 11(d)에 나타난 나그네분자 농도의 분포를 살펴보면 돌출부에 인접한 용액의 농도(곡선 A)가 평면부에 인접한 용액의 농도(곡선 B)보다 크다. 상평형도에 따르면 나그네분자의 농도가 큰 용액은 상대적으로 높은 온도에서 하이드레이트 생성조건이 충족된다. 한편, Fig. 11(c)에 나타난 온도 분포를 살펴보면 돌출부에 인접한 용액의 온도(곡선 A)가 평면부에 인접한 용액의 온도(곡선 B)보다 낮다. 즉, 하이드레이트/액체 경계면에서 특정거리(Δx) 떨어진 용액에서 ΔT_A 는 ΔT_B 보다 크며 ΔC_A 는 ΔC_B 보다 크다. 따라서, 하이드레이트 돌출부에 인접한 용액은 평면부에 인접한 용액에 비하여 온도와 농도 분포에 기인한 과냉이 누적되어 우연히 돌출된 경계부가 더욱 빨리 성장하는 불안정성이 야기된다. 이러한 성장의 불안정은 흔히 하이드레이트/액체 경계가 패턴을 갖게 하며 결과적으로 과냉조건 하에서 가장 자주 관찰되는 결정 경계면의 형상은 수지상이다. 금속학에서는 이를 모서리 효과(coner effect)라 부르기도 한다[32]. 본 실험에서 관찰된 바 부유결정이 항상 모서리 부분에서 빨리 성장하고 하이드레이트 필름에서 아래로 자라나는 하이드레이트도 첨단부가 빨리 성장하며 과냉이 충분히 큰 경우 수지상으로 천이하는 현상이 잘 설명된다.

만약 하이드레이트에서 멀리 떨어진 용액마저 과냉 상태라면 하이드레이트 생성의 구동력(driving force)이 증가하여 하이드레이트 결정의 불안정한 성장은 더욱 두드러질 것이다. Murowchick와 Barnes[33]는 실험을 통하여 황철광 결정의 성장 형태 또한 온도와 과포화 정도에 영향을 받는다는 사실을 정립하고 임계조건 이상의 과포화 조건에서 수지상 결정의 성장을 보고한 바 있다. 한편, 과냉

이 상대적으로 작은 경우 하이드레이트 생성의 구동력이 감소하여 Fig. 11에서 설명된 온도와 조성의 분포는 모서리 부분이나 평평한 부분에서 큰 차이가 없을것이다. 따라서 하이드레이트 결정은 모서리 부분이나 면부분에 상관 없이 일정하게 자라나게 되고, 부유결정의 경우에는 액체 영역 상부에서도 팔각형이나 삼각관 형태가 유지되는 것이다. 하이드레이트 막에서 아래로 자라는 결정도 과냉이 비교적 작은 경우 다면 기둥의 형태를 가지며 모서리의 두드러진 성장 촉진 없이 느리게 성장하는 것이 관찰되었으며 Fig. 8에 나타난 성장형태를 잘 설명하고 있다.

4. 결 론

메탄/프로판 혼합가스의 포접 하이드레이트 결정의 성장을 다양한 과냉 조건 하에서 관찰하였다. 수행된 모든 실험 조건하에서 하이드레이트의 성장은 기체와 액체 영역의 경계 표면에서 막의 형태로 시작되었다. 이후에 진행되는 막 근처에서의 하향성장 결정과 용기 하부에서 떠오르는 여러 형상의 부유결정들의 성장 특성을 Fig. 12에 일목요연하게 정리하고 아래에 요약하였다.

과냉이 커짐에 따라 하향성장 결정은 나무가지를 닮은 수지상으로 천이하며 성장 속도는 증가하고 가지의 간격은 감소하였다. 시간이 경과함에 따라 하향성장 결정의 성장속도는 감소하며 수지상 형태로 자란 하이드레이트의 끝 부분과 측면으로부터 판의 형태로 자라났다.

과냉이 상대적으로 작은 경우 하이드레이트 막으로부터 성장하는 결정은 뚜렷이 관찰되지 않았으며 대부분 팔면체 형태의 부유결정이 반응기 하부에서 떠오르면서 하이드레이트 막에 부착되었다. 이

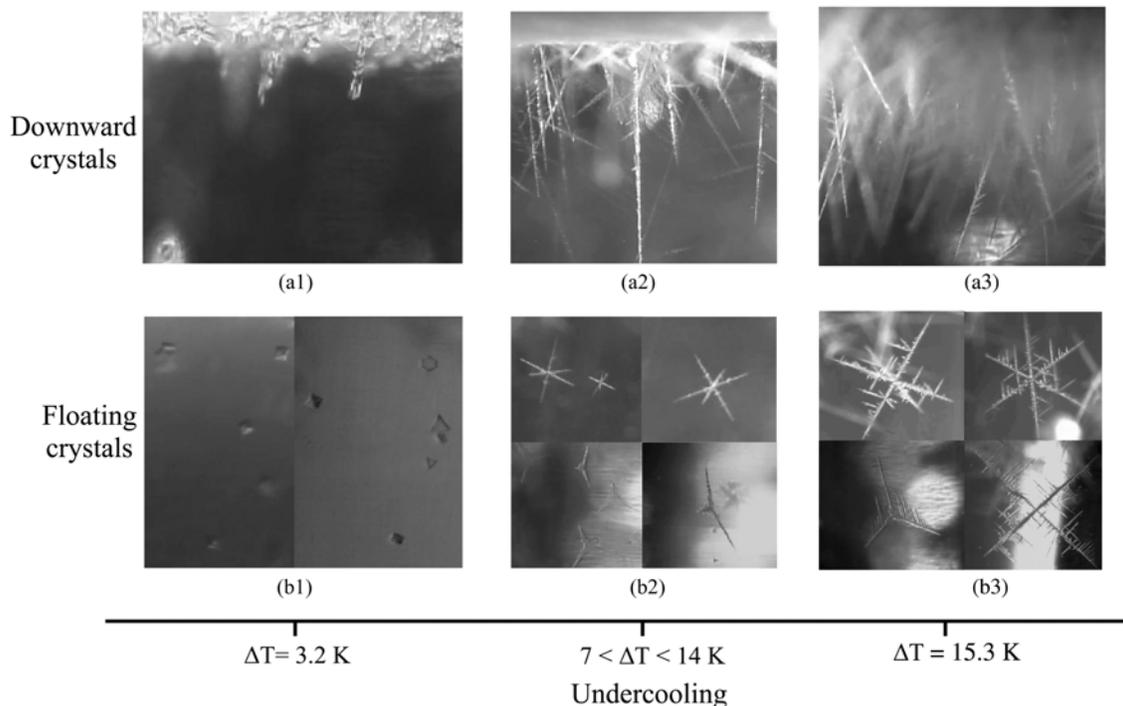


Fig. 12. Morphology diagram as function of undercooling. (a1) Faceted column. (a2) Downward crystals with branches. (a3) More compact downward crystals. (b1) Octahedra and polyhedral platelets. (b2) Equiaxed orthogonal and skewed dendrites (b3) Multi-branched orthogonal and skewed dendrites.

중 일부는 미미한 속도로 중력방향으로 성장하였다.

부유결정은 과냉의 크기에 무관하게 항상 생성되며 경과시간이 짧은 경우 많은 수가 관찰되었다. 부유결정은 팔면체 구조 또는 삼각판이나 육각판 등의 다양한 형태를 가지며, 팔면체의 수가 가장 많았고 그 다음 삼각판이었으며 육각판형태의 부유결정의 수는 가장 작았다. 부유결정은 하이드레이트 막에 이를 때까지 계속 성장하고 과냉의 크기가 충분한 경우 모서리로부터 주가지가 자라나와 수지상으로 천이하였다.

관찰된 하이드레이트 결정의 성장 특성은 하이드레이트에 인접한 액체 영역에서 잠열에 의한 열전달과 농도 차에 의한 물질전달로 야기되는 미시적인 온도와 농도 분포의 관계로 설명되며 기존의 연구결과와 잘 일치하였다.

하이드레이트 결정의 형태에 관한 연구는 응용분야에서 흔히 접하는 하이드레이트 생성 억제제 및 촉진제가 첨가되거나 용액에 염분이 공존하는 경우로 확장되어야 한다.

감 사

본 연구는 동국대학교 논문게재장려금 지원으로 이루어졌고 이에 감사사를 드립니다.

참고문헌

- Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission Lines," *Ind. Eng. Chem.*, **26**(8), 851-855(1934).
- Englezos, P., "Reviews: Clathrate Hydrates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(7), 1251-1274(1993).
- Makogon, Y. F., "Hydrate formation in Gas-Bearing Layer in permafrost Conditions," *Gas Industry Journal*, **5**, 14-15(1965).
- Makogon, Y. F., "Natural Gas Hydrate: The State of Study in the USSR and Perspectives for Its Use," Third Chemical Congress of North America, June, Toronto, Canada(1988).
- Kvenvolden, K. A., "Methane Hydrate - A Major Reservoir of Carbon in the Shallow Geosphere?," *Chemical Geology*, **71**(1), 41-51 (1988).
- Makogon, Y. F., "Russia's Contribution to the Study of Gas Hydrates," *Annals N.Y. Acad. Sci.*, **715**, 119-145(1994).
- Englezos, P. and Lee, J. D., "Gas Hydrate: A Cleaner Source of Energy and Opportunity for Innovative Technologies," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 671-681(2005).
- Lee, H., Lee, J., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y.-T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage," *Nature*, **434**(7034), 743-746(2005).
- Lee, J. W., Chun, M.-K., Lee, K. M., Kim, Y. J. and Lee, H., "Phase Equilibria and Kinetic Behaviour of CO₂ Hydrate in Electrolyte and Porous Media Solutions: Application to Ocean Sequestration of CO₂," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 673-678(2002).
- West, O. R., Tsouris, C., Lee, S., McCallum, S. D. and Liang, L., "Negatively Buoyant CO₂-Hydrate Composite for Ocean Carbon Sequestration," *AIChE J.*, **49**(1), 283-285(2003).
- Seo, Y.-T. and Lee, H., "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates As Revealed by X-ray Diffraction and ¹³C NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **108**(2), 530-534(2004).
- Seo, Y.-T., Moudrakovski, I. L., Ripmeester, J. A., Lee, J.-W. and Lee, H., "Efficient Recovery of CO₂ from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels," *Environmental Science and Technology*, **39**(7), 2315-2319(2005).
- Sloan, E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York(1998).
- Ripmeester, J. A., "Hydrate Research-From Correlations to a Knowledge-based Discipline. The Importance of Structure," *Annals N.Y. Acad. Sci.*, **912**, 1-16(2000).
- Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I. and Powell, B. M., "A New Clathrate Hydrate Structure," *Nature*, **325**(6100), 135-136(1987).
- Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., "Xenon-129 NMR Studies of Clathrate Hydrates: New Guests for Structure II and Structure H," *J. Phys. Chem.*, **94**(25), 8773-8776(1990).
- Lee, J. D., Susilo, R. and Englezos, P., "Methane-ethane and Methane-propane Hydrate Formation and Decomposition on Water Droplets," *Chemical Engineering Science*, **60**(15), 4203-4212(2005).
- Makogon, Y. F., *Hydrates of Natural Gas*, Chapter 2, Penn Well, Tulsa, Oklahoma(1981).
- Sugaya, M. and Mori, Y. H., "Behaviour of Clathrate Hydrate Formation at the Boundary of Liquid Water and A Fluorocarbon in Liquid or Vapor State," *Chemical Engineering Science*, **51**(13), 3505-3517(1996).
- Thomas, S. and Dawe, R. A., "Review of Ways to Transport Natural Gas Energy from Countries Which do not Need the Gas for Domestic Use," *Energy*, **28**(14), 1461-1477(2003).
- Sakaguchi, H., Ohmura, R. and Mori, Y. H., "Effect of Kinetic Inhibitor on the Formation and Growth of Hydrate Crystals at a Liquid-liquid Interface," *J. Crystal Growth*, **247**(3-4), 631-641(2003).
- Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Single Crystal Diffraction Studies of Structure I, II and H Hydrates: Structure, Cage occupancy and Composition," *Journal of Supramolecular Chemistry*, **2**(4-5), 405-408(2002).
- Koh, C. A., "Towards a Fundamental Understanding of Natural Gas Hydrates," *Chem. Soc. Rev.*, **31**(3), 157-167(2002).
- Sloan, E. D., "Clathrate Hydrate Measurements: Microscopic, Mesoscopic, and Macroscopic," *J. Chemical Thermodynamics*, **35**(1), 41-53(2003).
- Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., "Evidence of Structure II Hydrate Formation from Methane+ethane Mixtures," *Chemical Engineering Science*, **55**(11), 1981-1999(2000a).
- Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., "Structural Transitions in Methane+ethane Gas Hydrates-part I: Upper Transition Point and Applications," *Chemical Engineering Science*, **55**(23), 5763-5771(2000b).
- Ballard, A. L. and Sloan, E. D., "Structural Transitions in Methane+ethane Gas Hydrates-part II: Modeling beyond Incipient Conditions," *Chemical Engineering Science*, **55**(23), 5773-5782(2000).
- Takeya, S., Kamata, Y., Uchida, T., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H., Hori, A. and Hondoh, T., "Coexistence of Structure I and II Hydrates Formed from a Mixture of Methane and Ethane Gases," *Can. J. Phys.*, **81**(1-2), 479-484(2003).
- Uchida, T., Moriwaki, M., Takeya, S., Ikeda, I. Y., Ohmura, R., Nagao, J., Minagawa, H., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K.

- and Mae, S., "Two-step Formation of Methane-propane Mixed Gas Hydrates in a Batch-type Reactor," *AIChE Journal*, **50**(2), 518-523(2004).
30. Ohmura, R., Shimada, W., Uchida, T., Mori, Y. H., Takeya, S., Nagao, J., Minagawa, H., Ebinuma, T. and Narita, H., "Clathrate Hydrate Crystal Growth in Liquid Water Saturated with a Hydrate-forming Substance: Variations in Crystal Morphology," *Philosophical Magazine*, **84**(1), 1-16(2004).
31. Ohmura, R., Matsuda, S., Uchida, T., Ebinuma, T. and Narita, H., "Clathrate Hydrate Crystal Growth in Liquid Water Saturated with a Guest Substance: Observations in a Methane + Water System," *Crystal Growth & Design*, **5**(3), 953-957(2005).
32. Fleming, M. C., *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York(1974).
33. Murowchick, J. B. and Barnes, H. L., "Effects of Temperature and Degree of Supersaturation on Pyrite Morphology," *American Mineralogist*, **72**, 1241-1250(1987).