

고압 시차 주사 열량계를 이용한 단일 객체 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정

이승민* · 박성원** · 이영준** · 김연주** · 이주동* · 이재형*** · 서용원**†

*한국생산기술연구원 친환경정정기술센터

681-802 울산광역시 중구 다전로 385

**울산과학기술대학교 도시환경공학부

689-798 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

***한국지질자원연구원 석유해저연구본부

305-350 대전광역시 유성구 과학로 124

(2012년 1월 27일 접수, 2012년 3월 8일 채택)

Measurements of Dissociation Enthalpy for Simple Gas Hydrates Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry

Seungmin Lee*, Sungwon Park**, Youngjun Lee**, Yunju Kim**, Ju Dong Lee*, Jaehyoung Lee*** and Yongwon Seo**†

*Green Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, 385 Dajeon-ro, Jung-gu, Ulsan 681-802, Korea

**School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,

50 UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798, Korea

***Petroleum & Marine Resources Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,

24 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received 27 January 2012; accepted 8 March 2012)

요 약

가스 하이드레이트는 고압 및 저온의 조건에서 주체 분자인 물의 수소 결합에 의해 형성된 격자 내로 저분자량의 기체 분자가 포집되어 있는 고체의 함유 화합물이다. 심해저 퇴적층과 영구 동토지역에 매장되어 있는 막대한 양의 천연가스 하이드레이트는 미래 청정 에너지원으로 주목받고 있다. 우리나라의 경우에도 동해안 울릉분지 부근 심해저에 천연가스 하이드레이트의 부존 가능성을 확인하였다. 이러한 심해저 천연가스 하이드레이트의 개발/생산을 위해서는 천연가스 하이드레이트의 상평형, 생성/해리 속도 등의 물리적 특성 뿐만 아니라 해리와 관련된 열물성에 대한 정보가 매우 중요하다. 따라서, 이 논문에서는 고압 마이크로 시차 주사 열량계를 이용하여 천연가스 하이드레이트의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하였다. 메탄 하이드레이트의 경우 92.3 bar의 압력 조건에서 502.1 J/g-water, 437.3 J/g-hydrate, 54.2 kJ/mol-gas의 해리 엔탈피 값을 가졌으며, 해리 온도는 285.66 K이었다. 에탄 하이드레이트의 경우 18.7 bar에서 해리 엔탈피는 534.5 J/g-water, 438.8 J/g-hydrate, 73.8 kJ/mol-gas이었으며, 이때 해리 온도는 283.85 K이었다. 마지막으로 프로판 하이드레이트의 경우 압력이 3.2 bar일 때 해리 엔탈피는 417.2 J/g-water, 363.8 J/g-hydrate, 127.7 kJ/mol-gas임을 알 수 있었고, 276.30 K에서 해리되는 것을 확인하였다. 또한, 해당 압력에서 각 기체의 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정과정에서 얻은 해리 온도를 문헌상의 가스 하이드레이트 3상(하이드레이트상(H)-물상(Lw)-기상(V)) 평형 데이터와 비교해 보면 거의 유사함을 알 수 있었다. 따라서, 고압 마이크로 시차 주사 열량계를 이용하여 가스 하이드레이트의 정확한 해리 엔탈피 측정 뿐만 아니라 가스 하이드레이트의 3상 평형도 함께 측정 가능함을 확인하였다.

Abstract – Gas hydrates are inclusion compounds formed when small-sized guest molecules are incorporated into the well defined cages made up of hydrogen bonded water molecules. Since large masses of natural gas hydrates exist in permafrost regions or beneath deep oceans, these naturally occurring gas hydrates in the earth containing mostly CH₄ are regarded as future energy resources. The heat of dissociation is one of the most important thermal properties in exploiting natural gas hydrates. The accurate and direct method to measure the dissociation enthalpies of gas hydrates is to use a calorimeter. In this study, the high pressure micro DSC (Differential Scanning Calorimeter) was used to measure the dissociation enthalpies of methane, ethane, and propane hydrates. The accuracy and repeatability of the data obtained from the DSC was confirmed by measuring the dissociation enthalpy of ice. The dissociation enthalpies of methane,

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywseo@unist.ac.kr

‡이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

ethane, and propane hydrates were found to be 54.2, 73.8, and 127.7 kJ/mol-gas, respectively. For each gas hydrate, at given pressures the dissociation temperatures which were obtained in the process of enthalpy measurement were compared with three-phase (hydrate (H) - liquid water (Lw) - vapor (V)) equilibrium data in the literature and found to be in good agreement with literature values.

Key words: Gas Hydrate, DSC, Heat of Dissociation, High Pressure, Enthalpy

1. 서 론

인류는 18세기 영국의 산업혁명 이후 석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석 연료의 사용량 증가로 인하여 향후 수십 년 후에는 자원 고갈이 예상되고 있으며, 화석 에너지 사용으로 인한 환경오염 및 지구 온난화 등 여러 가지 어려움에 직면하고 있다. 특히 우리나라의 천연가스 사용량은 해마다 증가하고 있으나, 세계적으로 청정 연료인 천연가스 수요의 폭발적인 증가로 인해 앞으로 우리나라에 공급되는 천연가스 물량이 줄어들 것으로 예상된다. 하지만 최근 차세대 청정에너지원으로 각광 받고 있는 천연가스 하이드레이트(natural gas hydrate)에 대한 관심이 급부상하고 있으며, 이를 개발하여 에너지원으로 사용한다면 직면하고 있는 천연가스 공급량 부족을 해결할 수 있을 것으로 기대된다[1-3].

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 저온, 고압 조건 하에서 주체 분자(host molecule)의 수소 결합에 의해 형성된 3차원 격자구조 내에 저분자량의 객체 분자(guest molecule)인 기체 분자가 포집된 것으로 물리적으로 결합하여 안정화된 고체 상태로 존재하는 화합물이다. 가스 하이드레이트 형성 시 격자를 형성하는 주체 분자는 주로 물 분자이며, 현재까지 약 100 여종 이상의 기체 분자가 격자 내에 포집되어 가스 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다[3]. 이러한 가스 하이드레이트는 1970년대 심해저 퇴적층과 영구 동토 지역에서 천연가스 하이드레이트가 발견된 이래 미국, 러시아, 일본 등은 천연가스 하이드레이트의 상업적 생산을 위한 기술 개발에 많은 연구를 진행하고 있다[4]. 우리나라의 경우 2007년 동해안 울릉분지 부근 심해저에서 탐사와 시추를 통해 천연가스 하이드레이트의 부존 가능성을 확인하였으며, 잠정적 매장량이 약 6 억톤 정도로 현재 천연가스 소비량으로 비교해 볼 때 앞으로 약 30년간 국내 사용이 가능한 막대한 양이 매장되어 있는 것으로 추정된다[5-6]. 이러한 심해저 천연가스 하이드레이트의 상업적 개발/생산을 위해서는 천연가스 하이드레이트의 상평형, 생성/해리 속도 등의 물리적 특성 뿐만 아니라 해리와 관련된 열물성에 대한 정보가 매우 중요하다.

천연가스 하이드레이트층으로부터 천연가스를 생산하는 방법으로는 증기나 열수를 주입해 하이드레이트를 해리시키고 천연가스를 회수하는 열수 주입법, 염수나 알콜을 주입하여 천연가스 하이드레이트의 열역학적 3상(하이드레이트(H)-물(Lw)-기상(V)) 평형을 움직여서 해리시키는 저해제 주입법, 평형 압력을 떨어뜨려 가스 하이드레이트를 해리시키는 감압법 등이 연구되고 있다[3,4]. 최근에는 발전소나 제철소의 배기가스로부터 분리된 이산화탄소(CO₂)를 심해저 천연가스 하이드레이트 층에 주입하여 천연가스와 이산화탄소를 치환하는 새로운 방법이 제시되고 있다[7-9]. 이러한 천연가스 하이드레이트의 생산은 곧 하이드레이트의 해리를 의미하므로 가스 하이드레이트의 해리와 관련된 열물성은 천연가스 하이드레이트 생산 기법의 기술적 확립과 경제성 평가에 매우 중요한 요소이다. 따라서, 심해저 퇴적층에 존재하는 천연가스 하이드레이트의 시추 및

시험생산 등의 개발과정에 있어서 하이드레이트의 열물성 중 해리 엔탈피값은 매우 필수적 열물성 요소이다. 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피값은 일반적으로 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 3상 평형 데이터로부터 쉽게 구할 수 있다. 하지만 최근에 보다 정확한 해리 엔탈피 값 측정을 위하여 고압 시차 주사 열량계(high pressure differential scanning calorimeter)를 이용한 방법이 제시되고 있다[10,11].

이 논문에서는 효과적이고 정확한 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정을 위하여 *in-situ* 상태에서 측정이 가능한 고압 마이크로 시차 주사 열량계(high pressure micro-differential scanning calorimeter)를 이용하여 메탄(CH₄) 하이드레이트, 에탄(C₂H₆) 하이드레이트, 프로판(C₃H₈) 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하였다. 또한, 해리 엔탈피 측정 과정에서 얻어진 해리온도와 압력 값을 각 가스 하이드레이트의 3상 평형(하이드레이트(H)-물(Lw)-기상(V)) 데이터 문헌값과 비교해 봄으로써 엔탈피 측정과 동시에 3상 평형점 측정이 가능함을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료 및 장치

가스 하이드레이트 해리 엔탈피 측정 실험에 사용된 메탄 기체는 순도가 99.95%인 것으로 중앙산소에서 구입하였으며, 에탄과 프로판 기체는 순도가 각각 99.9%, 99.7%인 것으로 (주)유니온 가스에서 공급받아 사용하였다.

이 논문에서는 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하기 위해 고압 마이크로 시차 주사 열량계(μ -DSC VII, Setaram, 프랑스)를 이용하였으며, Fig. 1에 장치 사진과 가스 하이드레이트의 형성 및 해리가 일어나는 고압 셀(high pressure cell)을 나타내었다. 이 열량계는 가스 하이드레이트의 열물성을 마이크로 단위의 미세 열량까지 측정이 가능하며, 펠티어(peltier)를 이용한 수냉각 방식으로 외부 열을 차단하여 228~393 K 온도 범위 내에서 0.001 K의 미세한 온도까지 제어 가능하다. 고압 셀은 고내식성 니켈합금(hastelloy C276)으로 제작되었으며, 내부 부피가 0.5 cm³이다. 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정에는 내부가 비어있는 기준 셀(reference cell)과 물이 담겨 있는 시료 셀(sample cell) 등 두 개의 고압 셀이 사용된다. 시차 주사 열량계는 가스 하이드레이트 형성 및 해리과정에 발생하는 두 고압 셀 사이의 온도 차를 없애 주기 위해 필요한 열 흐름(heat flow)을 측정하게 된다.

2-2. 실험 방법 및 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 계산법

In-situ 상태에서 가스 하이드레이트 해리 엔탈피를 측정하기 위해 고압 셀에 질량이 측정된 미량의 물(대략 20 mg)을 넣고 Fig. 1의 고압 시차 주사 열량계에 장착한 후 기체를 가압하여 298 K에서 10여 분간 열흐름을 안정화시킨다. 정확한 가스 하이드레이트 해리 엔탈피를 측정하기 위해서는 높은 전환율을 가진 가스 하이드레이트

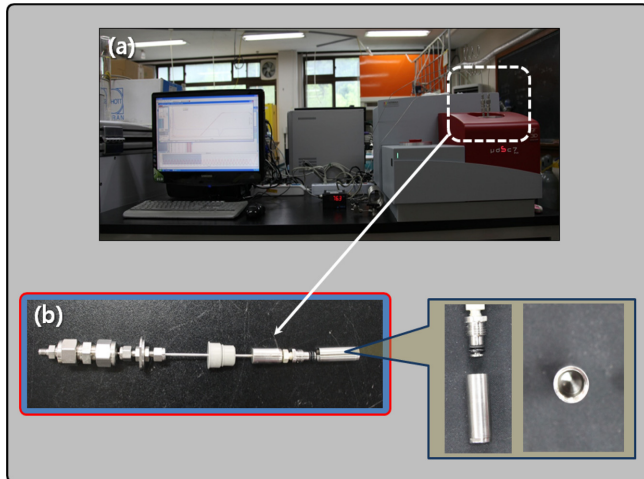


Fig. 1. Experimental apparatus for measuring hydrate dissociation enthalpies (a) high pressure micro-differential scanning calorimeter, (b) high pressure cell.

시료가 필요하다. 따라서, 주입된 물을 최대한 가스 하이드레이트로 전환시키기 위해 Fig. 2와 같이 온도를 상온(298 K)→저온(243 K)→중온(얼음은 해리되나 하이드레이트는 해리되지 않는 온도)→저온(243 K)→중온의 순으로 1 K/min의 속도로 천천히 변화시켰다. 이러한 일련의 과정을 반복적으로 진행하게 되면 저온에서 얼음의 형성 양이 점점 줄어들고, 상대적으로 가스 하이드레이트의 형성 양이 점차 증가하게 된다. 이렇게 온도의 상승과 강하를 반복하여 저온에서 얼음의 형성 양이 미소할 때, 최종적으로 저온에서 상온까지 0.5 K/min의 속도로 온도를 상승시키게 되면 Fig. 3과 같은 가스 하이드레이트 해리 열곡선(thermogram)을 얻을 수 있다. 이 열곡선의 각 피크의 면적을 적분함으로써 가스 하이드레이트 형성에 참여한 물의 양과 얼음 형성에 참여한 물의 양을 각각 구할 수 있으며, 다음 수식에 의해 가스 하이드레이트 해리 엔탈피 값을 얻을 수 있다[11].

$$m_{ice}(g-water) = \frac{\Delta H_{Peak1, Enthalpy}}{334} \left(\frac{J}{J/g-water} \right) \quad (1)$$

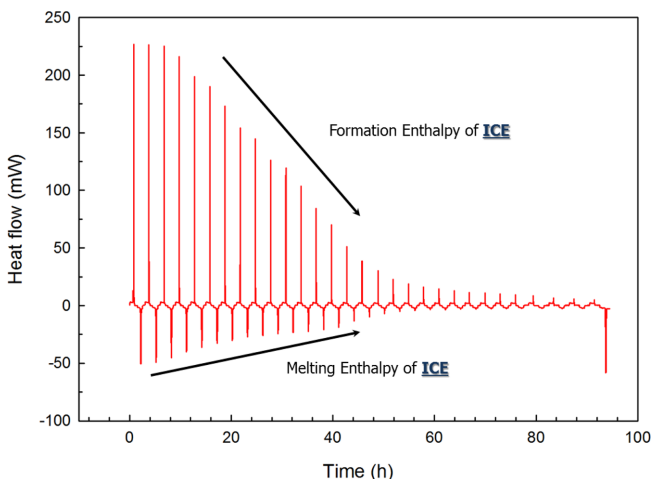


Fig. 2. Heat flow delivered by gas+water mixture during cooling and heating cycles.

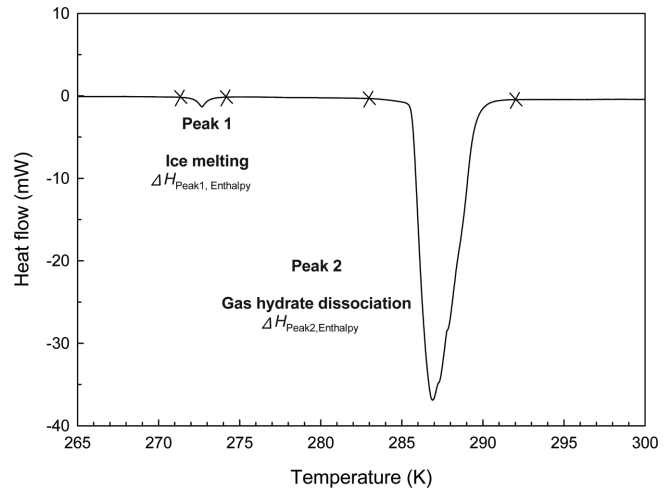


Fig. 3. Gas hydrate dissociation thermogram (scanning rate : 0.5 K/min).

$$\Delta H_d(J/g-water) = \frac{\Delta H_{Peak2, Enthalpy}}{m_{total\ water} - m_{ice}} \left(\frac{J}{g-water} \right) \quad (2)$$

$$\Delta H_d(J/g-hydrate) = \Delta H_d(J/g-water) \times \frac{\chi g-water\ in\ hydrate}{1 g-hydrate} \quad (3)$$

$$\Delta H_d(kJ/mol-gas) = \Delta H_d(J/g-water) \times \frac{18 g-water}{1 mol-water} \times \frac{\chi mol-water\ in\ hydrate}{1 mol-gas\ in\ hydrate} \times \frac{kJ}{1000J} \quad (4)$$

위 식에서 m 은 질량, ΔH_d 는 해리 엔탈피, 그리고, χ 는 실제 가스 하이드레이트 샘플의 해당 값을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

천연가스 주 구성성분은 매장되어있는 지역에 따라 다소 차이가 있으나, 메탄이 거의 대부분을 차지하며, 소량의 에탄과 프로판 등이 포함되어 있다. 따라서, 이 논문에서는 얼음과 천연가스의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판이 형성하는 가스 하이드레이트의 고유한 해리 엔탈피를 측정하였다. 또한, 각 기체의 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정에서 얻어진 해리 온도와 압력값을 문헌상의 3상(H-Lw-V) 평형 결과와 비교해 보았다.

3-1. 얼음의 해리 엔탈피

기체가 포집되어 있는 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정 및 계산하기 위해서는 얼음의 해리 엔탈피 값이 매우 중요하다. 고압 셀 내부에 정확히 측정된 미량의 물을 넣고 열량계 내부 온도를 상온 293 K에서 약 10 여 분간 열흐름을 안정화시킨 다음, 온도를 243 K까지 1 K/min의 속도로 얼음이 형성될 수 있도록 온도를 낮추어 주었다. 이 온도에서 충분한 시간을 준 다음, 얼음 형성이 완료되면 303 K까지 0.5 K/min의 속도로 온도를 올려주어 얼음을 해리시키면 Fig. 4와 같은 열곡선을 얻게 된다. 이 열곡선의 피크 적분으로부터 334.04 J/g의 해리 엔탈피 값을 구할 수 있으며, 이 값은 Gupta 등 [11]이 제시한 333.33 J/g과 매우 유사함을 알 수 있다.

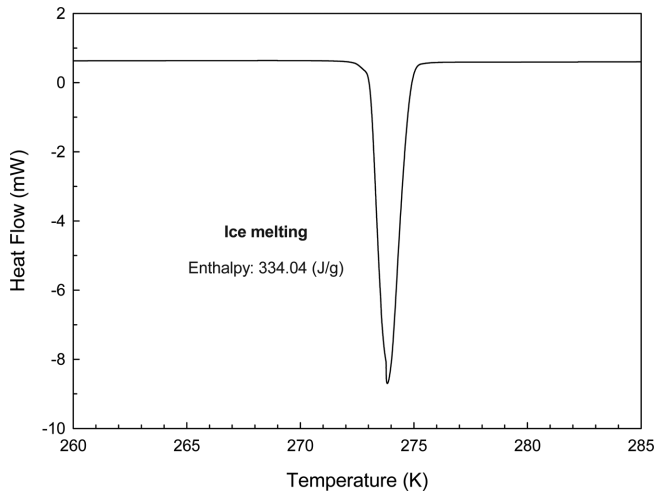


Fig. 4. Ice melting thermogram (scanning rate : 0.5 K/min).

3-2. 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정

메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하기 위해 고압 셀 내부에 정량의 물을 넣고 메탄 기체를 92.3 bar로 가압한 뒤 293 K에서 10 분간 열흐름을 안정화시킨 다음, 하이드레이트가 형성될 수 있도록 1 K/min의 속도로 천천히 온도를 낮추어 주었다. 이때 온도를 293 K→243 K→277 K→243 K→277 K 순으로 변화시켜 얼음의 형성 및 해리를 반복적으로 진행하게 되면 얼음의 형성은 줄어들고, 상대적으로 메탄 하이드레이트 형성이 점차 증가하게 된다. 메탄 하이드레이트로의 전환이 최대화되었을 시점에서 최종적으로 243 K에서 313 K까지 0.5 K/min의 속도로 온도를 천천히 변화시키게 되면 Fig. 5와 같은 피크가 나타난다. 초기 주입된 물의 정확한 질량과 열곡선의 적분된 면적을 알고 있고, 메탄 하이드레이트의 구조를 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 라고 가정하게 되면[10], 92.3 bar 조건에서 측정된 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피는 502.1 J/g-water, 437.3 J/g-water, 54.2 kJ/mol-gas이다. 또한, 이때 메탄 하이드레이트의 해리 온도는 285.66 K이다. Fig. 6에 주어진 압력에서 시차 주사 열량계를 이용하여 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정과정에서 얻은 해리 온도를 문헌에 보고된 메탄 하이드레이트의 열역학적 3상(H-Lw-V) 평형값과 함께 나타내었다. 비교를 통하여 시차 주사 열량계를 이용해서도 3상 평형을 측정할 수 있음을 확인하였다.

3-3. 에탄 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정

에탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하기 위해 고압 셀 내부에 정량의 물을 넣고 앞의 메탄 하이드레이트 해리 엔탈피 측정과 동일한 방법으로 1 K/min의 속도로 252 K~277 K 영역에서 냉각과 가열을 반복하여 에탄 하이드레이트 형성에 참여하지 않는 얼음의 양을 점점 줄이고, 반대로 에탄 하이드레이트 형성을 점차 증가시켰다. 이러한 일련의 과정을 반복적으로 진행한 후 252 K에서 313 K까지 0.5 K/min의 속도로 온도를 천천히 상승시키면 Fig. 7의 에탄 하이드레이트의 해리 열곡선을 얻을 수 있다. 18.7 bar의 압력에서 형성된 에탄 하이드레이트가 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 가지고 있다고 가정하면[10], 에탄 하이드레이트의 해리 엔탈피는 534.5 J/g-water, 438.8 J/g-water, 73.8 kJ/mol-gas이다. 이때 에탄 하이드레이트의 해리 온도는 283.85 K이다. 주어진 압력조건에서 에탄 하이드레이트 해리 엔탈피 측정 과정에서 얻은 해리 온도를 문

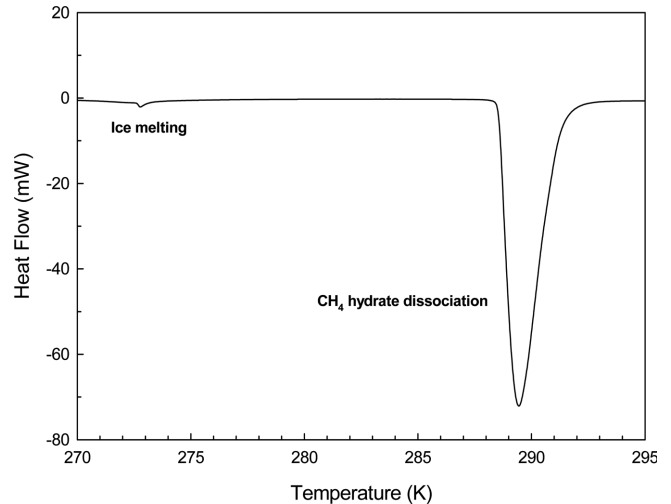


Fig. 5. Methane hydrate dissociation thermogram at 92.3 bar (scanning rate : 0.5 K/min).

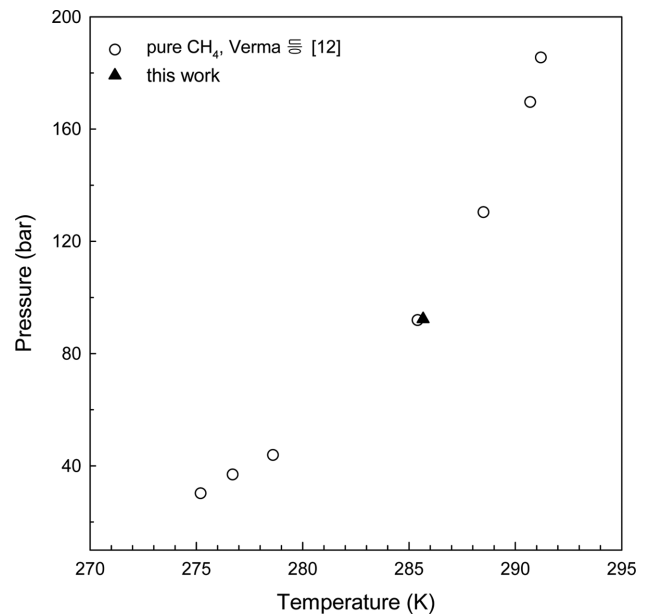


Fig. 6. Comparison of dissociation conditions for methane hydrates.

헌상의 에탄 하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형 데이터와 비교해 본 결과 Fig. 8과 같이 두 방법의 결과 값이 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

3-4. 프로판 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정

Fig. 9에는 프로판 하이드레이트의 해리 해리과정의 열곡선을 나타내었다. 앞서 측정된 메탄 및 에탄 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정법과 동일한 방법으로 실험을 진행하였다. 그 결과 3.2 bar에서 형성된 프로판 하이드레이트가 $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 가진다고 가정할 경우[10], 해리 엔탈피는 417.2 J/g-water, 363.8 J/g-water, 127.7 kJ/mol-gas이다. 또한, 이 압력에서 프로판의 해리 온도는 276.30 K임을 알 수 있다. 이 해리온도와 압력조건을 문헌상의 프로판 하이드레이트의 3상(H-Lw-V) 평형 데이터와 비교해 보면 거의 동일함을 확인할 수 있다.

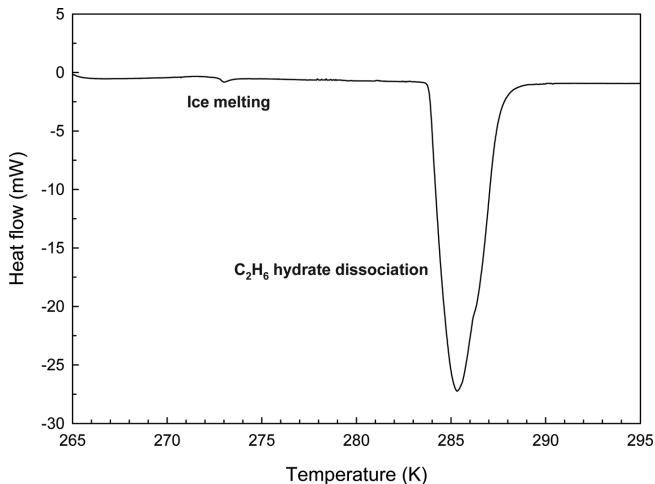


Fig. 7. Ethane hydrate dissociation thermogram at 18.7 bar (scanning rate : 0.5 K/min).

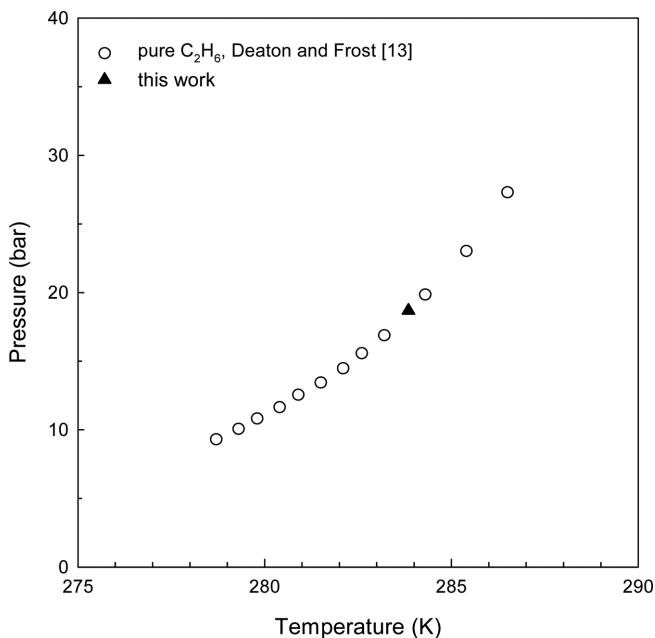


Fig. 8. Comparison of dissociation conditions for ethane hydrates.

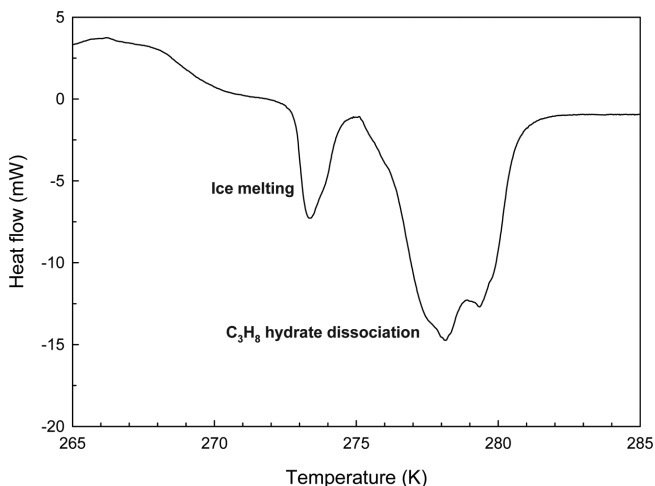


Fig. 9. Propane hydrate dissociation thermogram at 3.2 bar (scanning rate : 0.5 K/min).

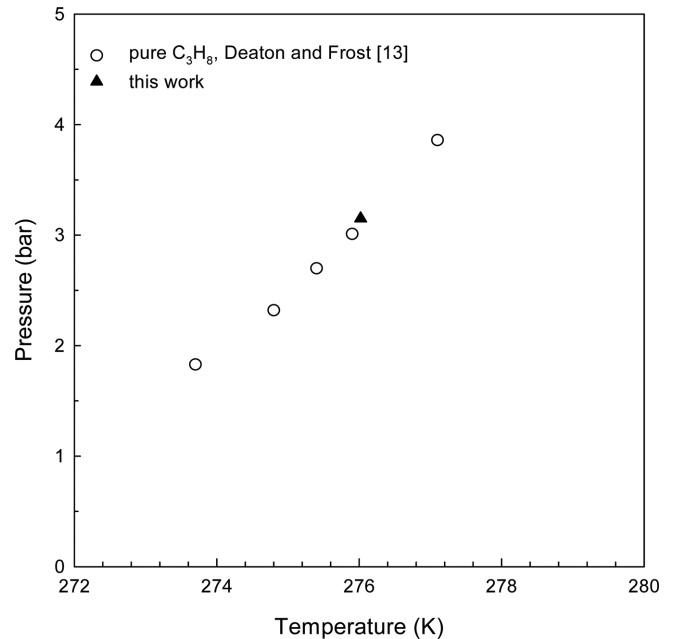


Fig. 10. Comparison of dissociation conditions for propane hydrates.

4. 결 론

이 논문에서는 고압 마이크로 시차 주사 열량계를 이용하여 *in-situ* 상태에서 메탄, 에탄, 프로판 하이드레이트의 해리 엔탈피를 측정하였으며, 이때의 압력과 해리 온도를 각 기체의 가스 하이드레이트의 3상 평형 문헌 데이터와 비교해 보았다. 메탄 하이드레이트의 경우 92.3 bar의 압력 조건에서 502.1 J/g-water, 437.3 J/g-hydrate, 54.2 kJ/mol-gas의 해리 엔탈피 값을 얻을 수 있었으며, 해리 온도는 285.66 K이었다. 에탄 하이드레이트의 경우 18.7 bar에서 해리 엔탈피는 534.5 J/g-water, 438.8 J/g-hydrate, 73.8 kJ/mol-gas이었으며, 이때 해리 온도는 283.85 K이었다. 마지막으로 프로판 하이드레이트의 경우 압력이 3.2 bar일때 해리 엔탈피는 417.2 J/g-water, 363.8 J/g-hydrate, 127.7 kJ/mol-gas 임을 알 수 있었고, 276.30 K에서 해리되는 것을 확인하였다. 또한, 각 기체의 가스 하이드레이트의 해리 엔탈피 측정 과정에서 얻은 압력과 해리 온도를 문헌상의 가스 하이드레이트 3상 평형 결과와 비교해 보면 거의 유사한 것을 알 수 있었으며, 이는 고압 마이크로 시차 주사 열량계를 이용하여 가스 하이드레이트의 정확한 해리 엔탈피 측정 뿐만 아니라 가스 하이드레이트의 3상 평형도 함께 측정 가능함을 나타낸다.

감 사

이 연구는 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(2012-002494)과 2012년도 울산과학기술대학교 창의 혁신과제(1.120022.01)의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 지식경제부 에너지·자원기술개발사업/에너지 기술혁신 프로그램(ETI)과 2011-2012년도 창원대학교 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Makogon, Y. F., *Hydrates of Hydrocarbons*, PennWell Books, Tulsa(1997).

2. Kvenvolden, K. A. and McMenamin, M. A., "Hydrates of Natural Gas: A Review of Their Geologic Occurrence," *Geological Survey Circular*, **825**, 11(1980).
3. Sloan, E. D. and Koh, C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., Boca Raton: CRC Press, New York(2008).
4. Makogon, Y. F., "Natural Gas Hydrates - A Promising Source of Energy," *J. Nat. Gas Sci & Eng.*, **2**, 49-59(2010).
5. Lee, J., Kim, H., Huh, D. and Ryu, B., "The Formation Condition of Methane Hydrate Depending on Injection Rate in Porous Media," *J. The Korean Society for Geosystem Eng.*, **41**, 118(2004).
6. Lee, J., "The Development Status and Prospect for the Production Technology of Gas Hydrate," *J. The Korean Society for Geosystem Eng.*, **46**, 387(2009).
7. Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397(2000).
8. Lee, H., Seo, Y., Seo, Y.-T., Moudrakovski, I. L. and Ripmeester, J. A., "Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5048-5051(2003).
9. Park, Y., Kim, D. Y., Lee, J. W., Huh, D. G., Park, K. P., Lee, J. and Lee, H., "Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 12690(2006).
10. Handa, Y. P., "Compositions, Enthalpies of Dissociation, and Heat Capacities in the Range 85 to 270K for Clathrate Hydrates of CH₄, C₂H₆, C₃H₈," *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915(1986).
11. Gupta, A., Lachance, J., Sloan Jr, E. D. and Koh, C. A., "Measurements of Methane Hydrate Heat of Dissociation Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry," *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 5848(2008).
12. Verma, V. K., Gas Hydrates From Liquid Hydrocarbon-Water Systems. Ph.D. Thesis, University of Michigan, University Microfilms No. 75-10, 324(1974).
13. Deaton, W. M. and E. M. Frost Jr., "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines," *U.S. Bureau of Mines Monograph*, **8**, 101(1946).