

합성 천연가스의 하이드레이트 형성 거동 연구

이종원*† · 이주동**

*공주대학교 환경공학과

331-717 충남 천안시 부대동 275

**한국생산기술연구원 친환경청정기술센터

681-802 울산광역시 중구 다전로 385

(2012년 4월 13일 접수, 2012년 5월 20일 채택)

Investigation on Formation Behaviors of Synthesized Natural Gas Hydrates

Jong-Won Lee*† and Ju Dong Lee**

*Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea

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

(Received 13 April 2012; accepted 20 May 2012)

요 약

가스 하이드레이트란 물이 형성하는 수소 결합의 격자 구조 내로 저분자량의 기체 분자가 포집되며 형성하는 결정성 화합물이다. 가스 하이드레이트는 작은 고체 부피 내에 막대한 양의 기체 분자를 저장할 수 있다는 특징으로 인해 에너지 가스의 수송/저장 매체로 주목받고 있다. 또한 심해저와 영구 동토지역에 천연적으로 형성되어 부존되어 있는 막대한 양의 천연가스 하이드레이트를 미래 청정 에너지원으로 활용하기 위한 연구도 진행 중에 있다. 본 연구에서는 천연가스의 수송/저장 매체로 가스 하이드레이트의 활용 가능성을 확인하기 위하여, 메탄, 에탄, 프로판이 각각 90.0, 7.0, 3.0 mol% 포함된 합성 천연가스를 사용하여 가스 하이드레이트 형성과 형성시의 거동 변화를 측정하였다. 268 K 및 50 bar의 조건에서 형성된 천연가스 하이드레이트 시료에 대해 고체상 NMR 및 고분해능 분말 XRD 분석을 통하여 시료의 결정 구조 확인 및 미세 분자 거동을 확인하였다. 실험 결과를 통해 형성된 천연가스 하이드레이트는 구조-II인 것을 확인하였으며, 구조-II의 두 가지 동공 중 작은 동공은 메탄이, 그리고 큰 동공은 메탄, 에탄, 프로판 모든 성분들이 포집되어 있음을 알 수 있었다. 또한 NMR 분광 분석법과 기체 크로마토그래피를 사용하여 기체 및 고체 조성을 분석한 결과, 천연가스의 성분별 포집도에 차이가 있는 것을 알 수 있었는데, 순수한 기체를 기준으로 하였을 때 가스 하이드레이트를 더 잘 형성할 수 있는 프로판, 에탄, 메탄의 순으로 포집 경향이 나타남을 알 수 있었다.

Abstract – Gas hydrates are solid crystal structures formed by enclathration of gaseous guest species into 3-dimensional lattice structure of hydrogen-bonded water molecules. These compounds can be potentially used as an energy storage/transportation medium because they can hold a large amount of gas in a small volume of the solid phase. In addition, huge amount of natural gas, buried in seabeds or permafrost region in the form of the solid hydrate, is regarded as a future energy source. In this study, synthesized natural gas, whose composition is 90.0 mol% of methane, 7.0 mol% of ethane, and 3.0 mol% of propane, was used to identify formation behaviors of natural gas hydrates for the purpose of applying the gas hydrate to a storage/transportation medium of natural gas. According to the experimental results obtained by means of the solid-state NMR and high-resolution powder XRD methods, it is found that formed natural gas hydrates have crystal structure of the structure-II hydrate, and that methane occupies both small and large cages, while the others only occupy large ones. In addition, both the NMR spectroscopy and the gas chromatograph showed that there exists preferential occupation among the natural gas components during the hydrate formation. Compositional changes after the hydrate formation revealed that the preferential occupation is in order of propane, ethane, and methane (propane is the most preferential guest species when forming natural gas hydrates).

Key words: Gas Hydrate, Natural Gas, Formation, NMR Spectroscopy, Gas Composition

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: maruhill@kongju.ac.kr

*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

가스 하이드레이트란 호스트(host)인 물 분자들이 수소 결합을 통해 생성하는 입체 격자 내로 저분자량의 게스트 분자가 포집되며 형성되는 결정형 화합물을 일컫는다[1]. 현재까지 메탄, 에탄, 이산화탄소, 산소, 질소 등 수 많은 기체 분자들뿐 아니라 액상 유기물들도 물과 반응하며 이러한 가스 하이드레이트를 형성할 수 있는 것으로 보고되었다[1]. 초기에 가스 하이드레이트는 천연가스 수송 파이프라인에 예기치 않게 형성되어 플러깅 문제를 일으키는 해로운 물질로 간주되었으나[2], 오늘날에는 가스 하이드레이트가 단위 입자 내에 막대한 양의 기체를 고체 형태로 저장할 수 있다는 특징에 주목하여 다양한 응용 분야에 활용하기 위한 연구가 진행 중에 있다. 특히 메탄, 수소 및 천연가스를 이용하여 가스 하이드레이트를 인공적으로 합성함으로써 에너지 기체를 대규모로 저장/수송하기 위한 연구가 최근 가장 주목을 받고 있다[3].

또한 지구상에 막대한 양의 천연가스가 가스 하이드레이트 형태로 부존되어 있는 것이 알려지며 이를 미래의 에너지원으로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다[4,5]. 가스 하이드레이트가 안정하게 존재하기 위해서는 일반적으로 고압 및 저온의 조건이 필요한데, 자연적으로 이러한 조건을 충족시키는 심해저 및 영구 동토층에서는 지층에 함유되어 있는 수분이 천연가스 혹은 메탄과 반응함으로써 가스 하이드레이트를 자연히 형성하게 되는 것이다. 자연적으로 형성되어 존재하는 천연가스 하이드레이트의 부존량은 그 형성 구조와도 연관이 있는데, 천연가스 하이드레이트 층에서 채취된 샘플을 통한 분석 결과는 하이드레이트의 결정 구조인 구조-I, 구조-II 및 구조-H가 모두 확인되었다[6-8]. 이렇게 천연적으로 형성된 가스 하이드레이트의 이용뿐만 아니라, 최근에는 인공적으로 가스 하이드레이트를 합성함으로써 에너지 수송/저장 매체로 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다[9,10]. Gudmundsson 등에 의해 가스 하이드레이트를 이용한 수송/저장 방법의 경제성 평가가 보고된 이후[9], 기존의 방법들을 대체할 수 있을 정도로 비용을 낮추기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 특히 일본의 경우, 기존의 천연가스 수송/저장 기술인 LNG 방식을 대체할 수송/저장 매체로 가스 하이드레이트를 이용한 광범위한 연구를 진행해 왔으며, 최근 600 kg/day 규모의 파일럿 플랜트를 가동하였으며, 펄스 형상으로 가스 하이드레이트를 제조함으로써 수송/저장 매체로의 형상 연구까지 진행하며 거의 상용화에 근접해 있는 상태이다[11].

국내의 경우, 가스 하이드레이트 관련 연구는 1990년대 초반 이후 기초 연구가 시작되었으며, 초기에는 가스 하이드레이트를 형성하는 게스트 분자들의 탐색 및 가스 하이드레이트 형성 및 안정영역에 대한 실험 연구가 주를 이루었다. 이후 물질 측정과 미세 구조 분석을 통한 가스 하이드레이트의 조성 파악 및 열역학적 모델링 연구가 수행되며, 다양한 조건에서 가스 하이드레이트의 형성 메커니즘 규명 및 혼합가스 분리/회수 기술로의 응용 등 다양한 연구가 진행되었다[12-14]. 또한 최근 한국지질자원연구원에서 수행된 가스 하이드레이트 정밀 탐사를 통하여 동해 울릉분지에 대규모의 천연가스 하이드레이트 층의 부존되어 있는 것으로 확인되면서 가스 하이드레이트 연구는 기초 연구를 넘어 미래 에너지로서 산업 분야로까지 연구 영역이 확대되고 있다. 더욱이 국내에서도 천연가스 하이드레이트의 합성을 통한 천연가스 수송/저장 기술 및 중소형 가스전 개발 연구도 시작됨에 따라 상용화를 목표로 한 파일럿 플랜트의 연구도 현재

진행 중에 있다. 이러한 파일럿 플랜트 규모의 연구를 위해서는 광범위한 기초 분야에 대한 실험 데이터 확보, 방대한 실험 결과 및 이를 보강할 수 있는 다양한 모델링 개발 등이 요구되고 있으나, 현재까지 국내의 가스 하이드레이트 연구는 대부분 실험실 수준의 소규모 연구에 머물고 있으며, 가스 하이드레이트를 형성하는 게스트 물질도 메탄, 수소 등의 순수 기체나 메탄+이산화탄소 등의 제한된 2 성분 혼합가스에 머물고 있다.

따라서 본 연구에서는 3성분을 포함하는 인공 천연가스를 사용하여 천연가스 하이드레이트를 형성하고 이에 대한 형성 거동을 분석하였다. 또한 천연가스 하이드레이트 형성 전후의 기체 조성 및 고체 하이드레이트 조성을 가스 크로마토그래피로 분석함으로써 형성에 따른 조성 변화를 관찰하였다. 이렇게 얻어진 분석 결과는 고체상 ^{13}C NMR 분석법을 통해 얻어진 미세 조성 분석 결과와 비교하였다. 본 연구를 통해 얻어진 실험 결과는 다양한 천연가스 성분들을 포함하고 있기 때문에, 천연가스 성분별 가스 하이드레이트 형성 거동 및 현재 수행중인 천연가스 하이드레이트를 이용한 천연가스 수송/저장의 상용 기술 개발에도 유용한 기초 자료로 사용될 수 있을 것으로 전망된다.

2. 실험

가스 하이드레이트 형성을 위해 사용한 물은 Sigma-Aldrich 사로부터 구입한 HPLC grade의 물만을 사용하였다. 또한 반응에 필요한 합성 천연가스는 90.0 mol% CH_4 , 7.0 mol% C_2H_6 , 3.0 mol% C_3H_8 의 조성을 갖는 혼합기체로 대명 특수가스를 통하여 제조 및 구매하였다. 가스 하이드레이트 시료를 만드는 과정은, 약 20.0 g의 얼음을 내부 부피가 약 100 cm^3 인 고압 반응기 내에 충전한 후, 반응기 내부로 합성 천연가스를 50 bar까지 가한 다음 외부 순환 항온조를 이용하여 268 K의 온도를 유지시키며 1주일 정도 두어 반응을 진행시켰다. 얼음을 고압 반응기에 충전하기 전 반응속도를 촉진시키기 위해 sieve를 이용 200 μm 이하의 고운 입자로 만들었다. 반응이 진행되는 동안 디지털 압력계(Heise, ST-2H)를 이용해 반응기 내부의 압력을 확인하며, 기체가 포집되며 가스 하이드레이트가 형성되어 압력이 감소했을 경우에는 천연가스를 보충하며 압력을 일정하게 유지하였다. 더 이상의 압력감소가 발생하지 않아 반응이 정상상태에 도달하면, 반응기를 액체 질소에서 냉각시킨 다음, 압력을 천천히 배출시키고 시료를 수거하여 분광학적 분석 등에 사용하였다.

고체 NMR 분석을 위해서는 대구 기초과학지원연구원(KBSI)의 Bruker DSX400 NMR 장치를 이용하였다. 모든 ^{13}C NMR 스펙트럼은 수집된 가스 하이드레이트 시료를 4 mm rotor 내부에 충전한 후 230 K의 온도에서 측정되었다. 또한 스펙트럼 기록 모드는 CP/MAS 모드를 사용하여 9 kHz의 스핀 속도에서 고체 상의 짝풀림 신호를 기록하였다. 표준 참조 신호로 300 K에서 아다만테인(adamantane)의 38.3 ppm에서 나타나는 공명 신호를 사용하였다. 시료의 결정 구조 분석을 위해서는 포항 가속기 연구소(PAL)의 고분해능 X-선 회절 빔라인(8C2)에서 실험을 수행하였다. X-선 회절에 사용된 광원의 파장은 1.5490 Å 이었으며, 20° 간격으로 떨어져 있는 6개의 detector를 사용하여 80 K에서 회절 패턴을 측정하였다. 수집된 가스 하이드레이트 시료 약 1.0 g을 미리 냉각된 시료대에 올린 다음, 8.00°에서 129.00°까지 20를 0.01°씩(step time 3 s) 변화시키면서 측정하였다. 또한 6개의 detector를 통해 측정된 회절 패턴의 정확도를 위하여 20를

1.00° 만큼 중첩시키면서 실험 데이터를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 합성 천연가스를 사용하여 50 bar, 268 K 조건에서 형성된 천연가스 하이드레이트의 고분해능 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 50° 이하의 2θ 범위에서 수많은 회절 신호가 나타난 것을 확인할 수 있는데, 이는 기존에 알려진 구조-II 하이드레이트의 신호선과 일치하는 것이다[1]. 실험에서 얻어진 회절 패턴을 사용하여 계산된 격자 상수의 값은 17.23Å으로 문헌에 보고된 17.00Å(space group: cubic Fd3m No. 227)과 일치하는 것으로 확인되었다. 격자 상수의 값이 문헌값과 거의 일치하는 것으로 보아 천연가스 성분들의 포집으로 인한 두드러진 격자의 왜곡은 생기지 않았다고 판단된다.

형성된 시료의 결정 구조와 기체 성분별 포집률을 확인하기 위하여 동일한 시료를 사용하여 ^{13}C NMR 분광 분석을 수행하였다(Fig. 2). 그림에서 확인할 수 있는 것처럼 천연가스 하이드레이트 형성 후 5개의 신호선이 관찰됨을 알 수 있는데, 따라서 천연가스의 성분인 메탄, 에탄, 프로판이 모두 고체 하이드레이트 내부로 포집되었음을 확인할 수 있다. 또한 -4.4 ppm과 -8.2 ppm에서 관찰된 chemical shift는 천연가스 하이드레이트 격자 구조 내에 포함된 메탄으로부터 관찰된 신호인데, 이를 통하여 메탄은 하이드레이트의 두 가지 동공

모두에 포집되었음을 확인할 수 있다[12]. 더 나아가 두 가지 동공 구조 중 큰 동공에 포집된 메탄의 chemical shift가 -8.2 ppm에서 측정된 것은 구조-II임을 보여주고 있다[15]. 왼쪽의 영역에서 나타나는 chemical shift들은 각각 프로판(16.4 ppm과 17.3 ppm)과 에탄(5.9 ppm)으로부터 측정된 신호이다. 가스 하이드레이트의 시료가 구조-II로 형성된 것은 천연가스 성분 중 분자 크기가 큰 에탄과 프로판이 포집되면서 이를 수용하기 위해 동공 크기가 상대적으로 더 큰 구조-II가 형성된 것으로 판단된다. 또한 프로판과 에탄의 경우, 메탄과는 달리 한 가지 분자 상태에 대한 신호만이 관찰되었는데 이는 메탄에 비해 분자 크기가 큰 두 가지 게스트 물질은 가스 하이드레이트 동공 중 작은 쪽에는 포집이 될 수 없어 큰 동공만을 채우고 있기 때문이다.

^{13}C NMR 분광 분석을 통해 얻어진 신호선의 면적은 시료에 포함된 물질의 양에 비례하기 때문에, NMR 스펙트럼을 이용하여 천연가스 하이드레이트 내에 포집된 각 성분별 함유량을 계산할 수 있다. 본 연구에서 얻어진 NMR 스펙트럼을 사용하여 각 성분별 신호선의 면적을 계산한 결과, 메탄은 74~76 mol%, 에탄은 13~16 mol%, 그리고 프로판은 10~12 mol%가 각각 함유되어 있음을 알 수 있었다. 주입시 합성 천연가스의 조성은 메탄 90.0 mol%, 에탄 7.0 mol%, 프로판 3.0 mol%인 것에 비하여 고체 하이드레이트 내부로 분자 크기가 더 큰 탄화수소 화합물이 포집되어 있음을 알 수 있다. 이는 순수한 기체를 기준으로 하였을 때, 메탄보다 에탄이, 그리고 에탄보다 프로판이 가스 하이드레이트를 더 양호한 조건(일정한 압력에서는 더 높은 온도, 혹은 일정한 온도에서는 더 낮은 압력)에서 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 혼합기체를 이루고 있지만 순수한 상태에서 가스 하이드레이트를 형성할 수 있는 조건이 더 양호한 프로판이나 에탄이 메탄에 비해 상대적으로 형성에 더 큰 구동력(driving force)을 얻게 되고, 이로 인해 고체 내부로 더 빠르게 포집되며 기체 조성에 비해 더 높은 값을 나타내는 것으로 판단된다.

이러한 고체 하이드레이트 내부의 조성 측정을 확인해 보기 위하여, 동일한 조건에서 천연가스 하이드레이트를 형성한 후 시료를 해리시켜 나오는 기체들을 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 또한 형성 중에 기체 조성의 변화를 측정하기 위하여 가스 크로마토그래피를 on-line으로 연결하여 기체 조성 분석도 함께 수행하였다. Fig. 3은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석한 기체 조성 결과와 형성된 천연가스 하이드레이트 시료의 해리 기체 조성 결과를 보여주고 있다. 그림에서 확인할 수 있는 것처럼, 고체 하이드레이트 내부로 포집된 천연가스의 각 성분별 조성은 NMR 스펙트럼을 통해 얻어진 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 성분별 상대적인 포집 차이로 인하여 기체 조성 역시 공급 기체 조성과는 다르게 변화하는 것

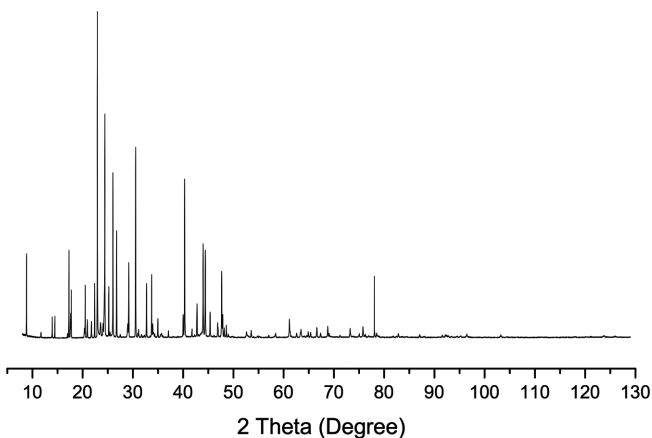


Fig. 1. High-resolution powder X-ray diffraction of natural gas hydrates obtained at 80.0 K.

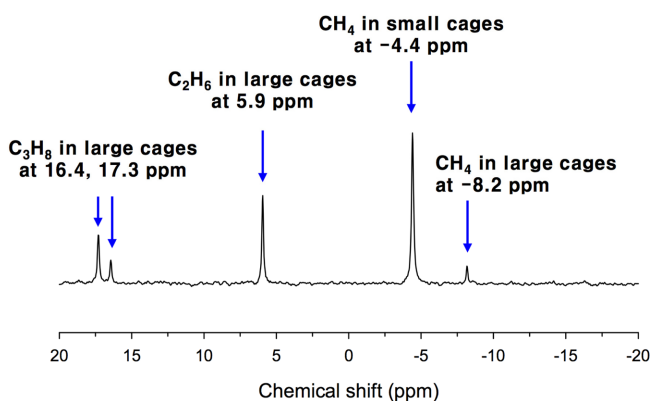


Fig. 2. Solid-state ^{13}C NMR spectrum of natural gas hydrates obtained at 243.0 K.

Component	Composition (Feed gas)	After hydrate formation	Component	Composition (Gas phase)	Composition (Hydrate phase)
Methane	90.0 mol%		Methane	77.0 mol%	74.0 mol%
Ethane	7.0 mol%		Ethane	13.0 mol%	16.0 mol%
Propane	3.0 mol%		Propane	10.0 mol%	10.0 mol%

Fig. 3. Gas compositions of the feeding natural gas and mixed gas after hydrate formation. Guest compositions for natural gas hydrates were measured by both integrating NMR peak signals and measuring gas chromatograph for dissociated gas hydrates.

을 관찰하였다. 비록 메탄에 비하여 에탄과 프로판의 가스 하이드레이트로의 포집이 더 큰 구동력(driving force)을 얻기는 하지만, 구조-II 하이드레이트의 경우 큰 동공과 작은 동공의 비가 2:1로 작은 동공의 수가 더 많기 때문에 포집되는 양에 있어서는 두 가지 동공 모두에 포집되는 메탄의 양이 많다고 생각된다. 따라서 가스 하이드레이트 형성 후 기체의 조성은 공급 기체의 초기 조성과는 달리 메탄의 조성이 상대적으로 감소한 것처럼 측정되었음을 알 수 있다. 반면 큰 동공으로만 포집되는 에탄과 프로판의 경우, 상대적으로 많은 양이 포집된 메탄의 조성 감소로 인하여 기체 조성이 증가한 것처럼 측정된 것으로 보인다. 또한 기체 크로마토그래피와 NMR 분광 분석법을 통해 얻은 기체 및 고체 조성의 비교를 통하여, 기체와 고체 조성이 거의 비슷하게 나타남을 알 수 있는데 이는 가스 하이드레이트 형성 과정을 통해 공급 기체가 새로운 평형에 도달하며 기체와 고체가 평형 상태에 도달한 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 가스장에서 사용되고 있는 천연가스 조성을 단순화한 3성분 합성 천연가스를 사용하여 가스 하이드레이트 형성 시 거동 및 조성 변화를 측정하였다. 형성 시료의 미세구조 분석 결과를 통하여 형성된 천연가스 하이드레이트는 구조-II인 것으로 확인되었으며, 구조-II의 두 가지 동공 중 작은 동공은 메탄이, 그리고 큰 동공은 메탄, 에탄, 프로판 모든 성분들이 포집되어 있음을 알 수 있었다. 또한 NMR 분광 분석법과 기체 크로마토그래피를 사용하여 기체 및 고체 조성을 분석한 결과, 천연가스의 성분별 포집도에는 차이가 있는 것으로 확인되었는데, 순수한 기체를 기준으로 하였을 때 가스 하이드레이트를 더 잘 형성할 수 있는 프로판, 에탄, 메탄의 순으로 포집 경향이 나타남을 알 수 있었다. 그리고 이러한 상대적인 포집도의 차이로 인해 공급된 합성 천연가스의 조성은 가스 하이드레이트의 형성 후에 달라짐을 확인하였다. 따라서 만일 향후 천연가스 하이드레이트를 이용하여 천연가스의 수송/저장 공정을 개발하려 할 경우, 이러한 성분별 포집도의 차이로 인한 조성 변화를 감안하여 일정 조성을 유지하려면 별도의 장치가 추가되어야만 할 것으로 판단된다.

감 사

This work was supported by the Energy Efficiency & Resources of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea(2010201010094A).

참고문헌

1. Sloan Jr, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton(2008).

2. Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines," *Ind. Eng. Chem.*, **26**(8), 851(1934).
3. Lee, H., Lee, J.-W., 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**, 743 (2005).
4. Collett, T. S. and Kuuskraa, V. A., "Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources," *Oil Gas J.*, **96**, 90(1998).
5. 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," *Pro. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12690(2006).
6. Davidson, D. W., Garg, S. K., Gough, S. R., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., Tse, J. S. and Lawson, W. F., "Laboratory Analysis of a Naturally Occurring Gas Hydrate from Sediment of the Gulf of Mexico," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 619(1986).
7. Sassen, S. and McDonald, I. R., "Evidence of Structure H Hydrate, Gulf of Mexico Continental Slope," *Org. Geochem.*, **22**, 1029(1994).
8. Lu, H., Seo, Y., Lee, J.-W., Moudrakovski, I. L., Ripmeester, J. A., Chapman, N. R., Coffin, R. B., Gardner, G. and Pohlman, J., "Complex Gas Hydrate from the Cascadia Margin," *Nature*, **445**, 30(2007).
9. Gundmundsson, J. S., Parlaktuna, M. and Khokhar, A. A., "Storing Natural Gas as Frozen Hydrate," *SPE Prod. Facil.*, **9**, 69(1994).
10. Najibi, H., Chapoy, A. and Tohidi, B., "Methane/natural Gas Storage and Delivered Capacity for Activated Carbons in Dry and Wet Conditions," *Fuel*, **87**, 7(2008).
11. Nogami, T., Oya, N., Ishida, H. and Matsumoto, H., "Development of Natural Gas Ocean Transportation Chain by Means of Natural Gas Hydrate (NGH)," Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, July, Vancouver(2008).
12. Seo, Y., Kang, S.-P. and Jang, W., "Structure and Composition Analysis of Natural Gas Hydrates: ^{13}C NMR Spectroscopic and Gas Uptake Measurements of Mixed Gas Hydrates," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 9641(2009).
13. Kang, S.-P., Lee, J.-W. and Ryu, H. J., "Phase Behavior of Methane and Carbon Dioxide Hydrates in Meso- and Macro-sized Porous Media," *Fluid Phase Equil.*, **274**, 68(2008).
14. Seo, Y., Lee, S., Cha, I., Lee, J. D. and Lee, H., "Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling of Ethane and Propane Hydrates in Porous Silica Gels," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5487 (2009).
15. Seo, Y., Lee, J.-W., Kumar, R., Moudrakovski, I. L., Lee, H. and Ripmeester, J. A., "Tuning the Composition of Guest Molecules in Clathrate Hydrates: NMR Identification and Its Significance to Gas Storage," *Chem. Asian J.*, **4**, 1266(2009).