

## 수소불화탄소 및 수소염화불화탄소 냉매(R-134a, R-227ea, R-236fa, R-141b)를 이용한 가스 하이드레이트 형성에 관한 계산화학적 해석

김경민 · 안혜영 · 임준혁 · 이제근\* · 원용선†

국립부경대학교 화학공학과  
48547 부산광역시 남구 신선로 365  
\*국립부경대학교 환경공학과  
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2017년 5월 9일 접수, 2017년 6월 30일 수정본 접수, 2017년 7월 1일 채택)

### Computational Chemistry Study on Gas Hydrate Formation Using HFC & HCFC Refrigerants (R-134a, R-227ea, R-236fa, R-141b)

Kyung Min Kim, Hye Young An, Jun-Heok Lim, Jea-Keun Lee\* and Yong Sun Won†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea  
\*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513, Korea  
(Received 9 May 2017; Received in revised form 30 June 2017; accepted 1 July 2017)

#### 요 약

가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화는 이미 상용화된 역삼투 방식에 비하여 아직 실증화 단계이지만 그 공정이 비교적 단순하고 특히 냉매를 객체가스로 사용할 경우 아주 낮은 공정 온도가 필요하지 않아 에너지 소비량(thermal budget)이 향상될 가능성이 있기 때문에 여전히 많은 관심을 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 수소불화탄소(HFC, hydrofluorocarbon) 및 수소염화불화탄소(HCFC, hydrochlorofluorocarbon) 계열의 냉매들을 객체가스로 한 가스 하이드레이트 형성 거동을 에너지적인 관점에서 해석하고자 하였고 이를 위해 밀도 범함수(DFT, density functional method) 이론을 기반으로 한 분자모델링을 도입하였다. 객체가스(guest gas)로 R-134a, R-227ea, R-236fa, R-141b를 선정하였으며 계산을 위하여 물 분자로 이루어진  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ 의 세 가지 구조의 동공들(cavities)을 구성하였다. 동공, 객체가스, 그리고 객체가스가 삽입된 동공의 구조를 분자모델링을 이용하여 각각 최적화하였고 계산된 각 구조의 에너지로부터 동공과 객체가스의 결합에너지(binding energy)를 계산하였다. 마지막으로 결합에너지를 비교함으로써 어느 냉매가 가장 유리한 조건에서 가스하이드레이트를 형성할 지를 판단하였다. 결과적으로 R-236fa가 가장 자발적(spontaneous)으로 가스 하이드레이트를 형성할 것으로 예상되었고 사람에게 대한 낮은 독성과 물에 대한 작은 용해도 측면에서도 가장 적절한 선택으로 평가되었다.

**Abstract** – Although the desalination technique using gas hydrate formation is at a development stage compared to the commercially well-established reverse osmosis (RO), it still draws attention because of its simplicity and moderate operational conditions especially when using refrigerants for guest gases. In this study, DFT (density functional theory)-based molecular modeling was employed to explain the energetics of the gas hydrate formation using HFC (hydrofluorocarbon) and HCFC (hydrochlorofluorocarbon) refrigerants. For guest gases, R-134a, R-227ea, R-236fa, and R-141b were selected and three cavity structures ( $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ , and  $5^{12}6^4$ ) composed of water molecules were constructed. The geometries of guest gas, cavity, and cavity encapsulating guest gas were optimized by molecular modeling respectively and their located energies were then used for the calculation of binding energy between the guest gas and cavity. Finally, the comparison of binding energies was used to propose which refrigerant is more favorable for the gas hydrate formation energetically. In conclusion, R-236fa was the best choice in terms of thermodynamic spontaneity, less toxicity, and low solubility in water.

Key words: Gas hydrate, Hydrofluorocarbon (HFC), Hydrochlorofluorocarbon (HCFC), R-134a, R-227ea, R-236fa, R-141b, Density functional method (DFT)

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yswon@pknu.ac.kr

‡ 이 논문은 부경대학교 이제근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

지구 표면의 약 70%는 물로 덮여 있으나 인류가 직접적으로 이용할 수 있는 물은 약 0.5%에 불과하다[1]. 특히나 인구의 증가, 산업 발달, 지구온난화로 인한 사막화 현상, 환경오염 등으로 인해 인류가 이용할 수 있는 담수는 점점 줄어들고 있는 추세이다. 하지만 해수의 경우 지구상에 존재하는 물의 96%를 차지하고 있고 그 양 또한 방대하기 때문에 해수를 담수로 만드는 해수담수화 기술은 오랫동안 연구되어 왔다.

해수를 담수로 만드는 해수담수화에는 주로 두 가지 방법이 이용되어 왔다. 첫 번째는 해수를 증발시켜 얻어진 수증기를 냉각시켜 담수를 얻는 방법인 증발법(distillation)이다[2,3]. 하지만 증발법은 공정이 진행되는 동안 열에너지를 계속 제공해주어야 하기 때문에 에너지 소비량이 많다는 단점이 있다. 두 번째는 역삼투압(reverse osmosis, RO)으로 역삼투막에 해수를 삼투압 이상으로 가압하여 담수를 얻는 방법이다[4-6]. 이 방법은 막에 높은 압력이 계속 가해지고, 해수에 들어있는 입자들로 인해 역삼투막이 막히면 막에 걸리는 압력이 증가하여 막의 효율이 감소하거나 막이 찢어질 수 있는 단점이 있다. 이를 방지하기 위하여 주기적으로 막을 세척하거나 교체해야 하는데 이 과정에서 많은 시간과 비용이 소모된다.

이를 해결하는 방법 중에 하나가 가스 하이드레이트(gas hydrate) 형성원리를 이용한 해수담수화이다. 이는 고체-액체 간의 상변화를 기반으로 하며, 가스 하이드레이트 결정구조 성장 시 물 분자와 객체가스(guest gas) 분자만 참여하기 때문에 특별한 공정 없이 해수를 담수로 바꿀 수 있다는 장점이 있다. 또한 가스 하이드레이트 형성에는 낮은 온도조건이 필요한데 객체가스로 냉매(refrigerant)를 사용하면 온도를 크게 낮출 필요가 없다. 이처럼 가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화는 공정이 간단하고 객체 가스의 선택에 따라 공정의 경제성을 제고할 수 있기 때문에 여전히 주목 받고 있다[7-10].

한편 가스 하이드레이트는 주체(host)인 물 분자들이 서로 수소결합(hydrogen bonding)을 하여 형성되는 5-6 Å 크기의 동공(cavity)을 가지는 다면체 형태의 결정구조를 가진다. 결정구조에서 이런 크기의 빈 공간을 가진다는 것은 결정이 매우 불안정하다는 것을 의미하는데, 이 동공에 객체(guest)인 가스 분자가 들어가면서 전체 구조가 안정해진다. 현재까지 알려진 동공의 유형에는  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ ,  $5^{12}6^8$ ,  $4^35^66^3$ 이 있다[11]. 예를 들자면  $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각면(pentagonal face)과 2개의 6각면(hexagonal face)으로 구성된 14면체의 동공을 의미한다. 각 동공은 구조 I(CS-I), 구조 II(CS-II), 구조 H(CS-H)로 분류되는데 구조 I은  $5^{12}$ 와  $5^{12}6^2$ 로, 구조 II는  $5^{12}$ 와  $5^{12}6^4$ 로, 구조 H는  $5^{12}$ ,  $4^35^66^3$ ,  $5^{12}6^8$ 로 구성된다[7,12-16]. 앞서 언급했듯이 냉매의 경우는 자연 환경에서 메탄과 같은 작은 크기의 객체가스를 포함하는

구조 I과는 달리 주로 인공적인 환경에서 구조 II의 형태로 가스 하이드레이트를 형성한다. 물론 구조 II의 경우도 메탄 이외에 에탄, 프로판 등의 크기가 큰 객체가스에 의해 자연환경에서 형성될 수 있다. 객체가스로 냉매를 사용할 경우 대기압 하에서 10 °C 정도의 매우 낮지 않은 수준의 공정온도를 유지할 수 있기 때문에 가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 공정의 에너지 비용을 크게 절약할 수 있다[10,17-22].

본 연구에서는 실험적으로 가스 하이드레이트 형성이 가능하다고 알려진 HFC (hydrofluorocarbon) 및 HCFC (hydrochlorofluorocarbon) 계열의 냉매들 중 R-134a, R-227ea, R-237fa, R-141b를 객체가스로 선정하여 가스 하이드레이트 형성에 대한 에너지적인 안정성을 해석하고자 하였고 이를 위해 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용한 분자모델링(molecular modeling)을 도입하였다. 메탄( $\text{CH}_4$ )과 육불화황( $\text{SF}_6$ )로 이루어진 혼합 객체가스의 가스 하이드레이트 성장거동 연구에 본 연구진에 의해 이미 도입되었던 방법론[23]을 확장하여 사용하였으며 최종적으로 계산된 결합에너지(binding energy)를 비교하여 각 냉매가 어떤 동공 구조에서 안정한지, 어떤 냉매가 효율적으로 가스 하이드레이트를 형성하고 해수담수화 공정에 적합할지 평가해 보았다.

## 2. 실 험

### 2-1. 객체가스

객체가스로 R-134a, R-227ea, R-237fa, R-141b를 선정하였으며 각 냉매의 분자구조와 물리적인 성질을 Fig. 1과 Table 1에 각각 정리하였다. Table 1에서 ASHRAE 안전군(safety group)은 물질의 안정성을 나타내는 방법으로 영어(A, B)와 숫자(1, 2, 3)의 조합이다. 영어는 물질의 독성을 나타내며 A는 낮은 독성을, B는 높은 독성을 의미한다. 숫자는 인화성을 나타내는데 1은 인화성이 없고 2는 낮은 인화성을, 3은 높은 인화성을 의미한다. 1990년에 처음 상업적으로 만들어진 R-134a는 현재 가장 많이 사용되는 냉매 중의 하나이며 오존층을 파괴하여 사용이 금지된 CFC-12를 대체하여 나온 물질이다[18]. 비록 오존층 파괴는 없지만 GWP (global warming point)가 1600으로 높다(이산화탄소의 경우는  $\text{GWP}=1$ )[24]. 마찬가지로 1990년에 처음 상업적으로 제조된 R-141b는 냉매로도 사용될 수 있지만 PUR (polyurethane), PIR (polyisocyanurate) 등의 제조에 주로 사용된다. 오존층 파괴가 거의 없고 GWP는 700으로 R-134a보다 낮지만 몬트리올 의정서에 의해 2029년까지만 사용할 수 있다[23]. R-227ea의 ASHRAE 안전군은 아직 알려져 있지 않지만 가열하면 폭발의 위험성이 있으며 노출되면 눈에 심한 자극을 느끼는 것으로 알려져 있다. 1996년에 처음 상업적으로 사용된 R-227ea는 냉장고,

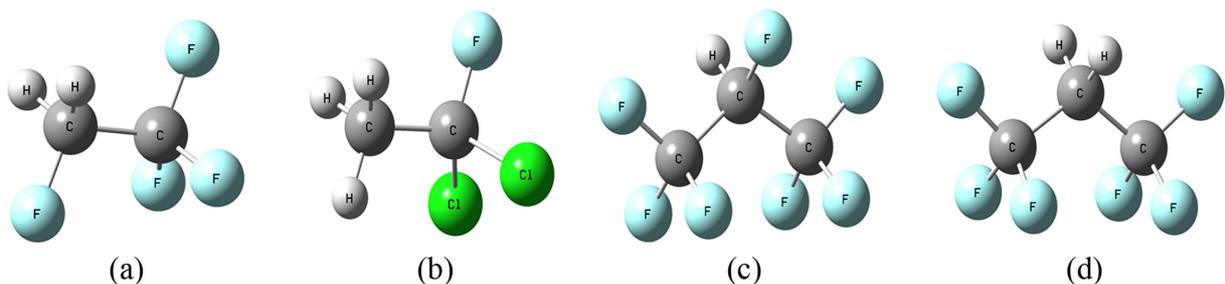


Fig. 1. Molecular structures of selected refrigerants; (a) R-134a, (b) R-141b, (c) R-227ea, and (d) R-236fa.

**Table 1. Physicochemical characteristics of HFC refrigerants**

Refrigerant	R-134a	R-141b	R-227ea	R-236fa
Chemical formula	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
Boiling point (°C)	-26.1	32.0	-15.6	-1.4
Solubility in water (mg/L)	2040 (25 °C)	420 (25 °C)	79.5 (25 °C)	724 (20 °C)
ASHRAE safety group	A1	N/A	N/A	A1
GWP	1600	700	3800	9400

에어컨 등의 냉매로 사용되고 오존층 파괴는 없지만 GWP가 3800으로 높은 편이다. 하지만 R-141b와 달리 규제 대상은 아니다[24]. R-226fa의 ASHRAE 안전군은 R-134a와 같은 A1이다. 1996년에 처음 사용된 R-236fa는 주로 해상함선이나 원자력발전소의 냉각제로 사용되고 오존층파괴는 없으나 GWP가 9400으로 높은 편이다. R-141b를 제외한 다른 냉각제들처럼 규제대상은 아니다[23].

한편 가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화에 가장 많이 고려되는 냉매는 R-134a이다[19-21,25]. 서론에서 언급했듯이 냉매를 이용하면 상대적으로 경제적인 공정조건을 가져 유리하다[10]. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이 R-134a의 물에 대한 용해도가 2040 mg/L로 R-141b의 420 mg/L과 비교해 보면 매우 높는데, 이 경우 해수담수화 공정을 거친 제조수를 음용수로 사용하기 위해 물 속에 용해되어 있는 냉매를 제거하는 탈기 공정(degassing)에 상대적으로 많은 에너지가 소비될 수 밖에 없다. 이러한 이유로 용해도가 낮은 R-141b이 관심을 받게 되었다[26]. 하지만 앞서 언급했듯이 R-141b는 규제대상으로 2029년 이후에는 사용이 불가능하므로 본 연구에서는 R-134a와 같은 수소불화탄소 계열의 냉매로 물에 대한 용

해도가 낮은 R-227ea[27]와 R-236fa를 선정하여 객체가스로서 R-134a를 대체할 수 있는지를 판단하고자 하였다. 현재로서 이 두 냉매를 해수담수화에 적용한 사례는 알려져 있지 않다.

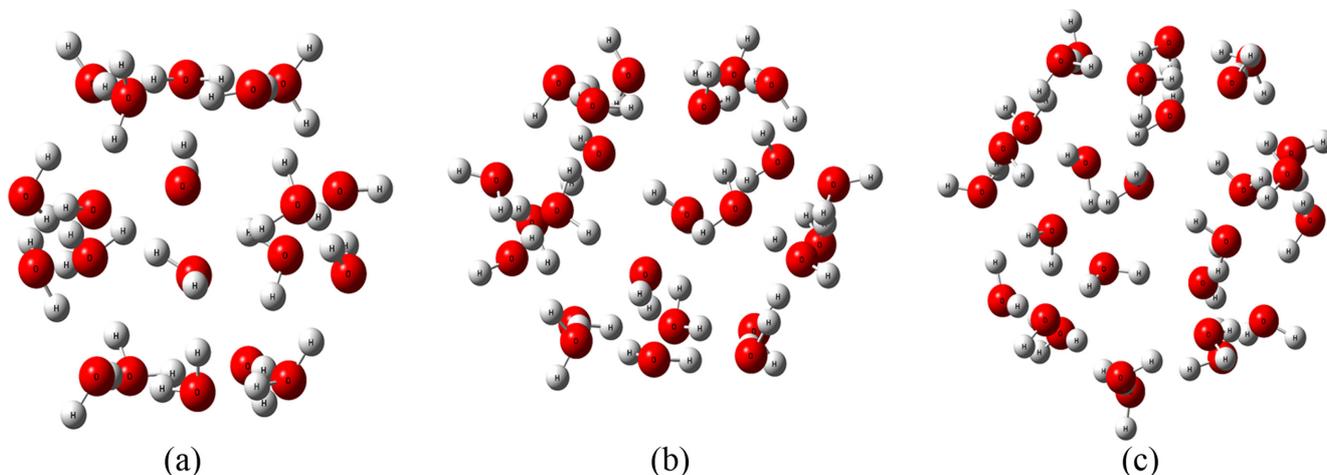
## 2-2. 분자모델링

Gaussian09 상용 프로그램(software)으로 계산 작업을 수행하였고 [28] GaussView 상용 프로그램으로 결과를 형상화(visualization)하였다[29]. 가스 하이드레이트의 구조 최적화를 위해 B3LYP 범함수와 6-31g(d) 기저집합(basis set)을 사용하였다[30,31]. 가스 하이드레이트를 구성하고 있는 주체와 객체 원자들의 크기가 작기 때문에 기저집합의 확장은 따로 필요하지 않았다. 가스 하이드레이트는 3차원으로 무한 반복되는 고체 구조이지만 본 연구에서는 반복되는 가스 하이드레이트 동공 하나만을 떼어내어 계산하는 근사법(approximation)을 진행하였다. 본 연구의 목적이 가스 하이드레이트 생성에 대한 상대적인 경향성을 파악하고 각 냉매 별 결합에너지를 비교하는 것이기 때문이다. 계산에 이용한 동공은 가스 하이드레이트 구조 I과 구조 II를 구성하는 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>의 세 종류이며 Table 2에 각 동공의

**Table 2. Geometric properties of CS-I and CS-II type gas hydrates**

Hydrate crystal structure	CS-I		CS-II	
	body-centered cubic		diamond cubic	
Crystal system	body-centered cubic		diamond cubic	
Cavity	Small	Large	Small	Large
Description	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
Number of cavities per unit cell	2	6	16	8
Average cavity radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73
Coordination number*	20	24	20	28
Number of waters per unit cell	46		136	
Lattice parameter (Å)	a=12.0		a=17.3	

\*Number of oxygen atoms at the periphery of each cavity



**Fig. 2. Optimized molecular structures of cavities without guest gas; (a) 5<sup>12</sup>, (b) 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>, and (c) 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>. Red and white balls indicate oxygen and hydrogen, respectively.**

구조적인 특성을 정리하였다. 가스 하이드레이트의 구조 최적화는 3 단계를 거쳐 진행되었는데 첫째로 객체가스 없이 빈 동공 구조를 각각 최적화하였고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 다음은 동공에 객체가스를 삽입한 후 동공 구조를 형성하는 물 분자들의 위치를 고정(freezing) 시킨 채 객체가스의 구조를 최적화하였다. 마지막으로 물 분자들의 위치 고정을 해제하고 전체 구조를 최적화하는 작업을 진행하였다. 이렇게 하는 이유는 계산시간을 줄이고 계산이 원하지 않는 방향으로 진행될 확률을 줄이며, 객체가스가 동공에 삽입되어 가스 하이드레이트 결정 구조가 유지될 수 있는지 대해 확실히 알 수 있기 때문이다. 정량적인 지표로서의 결합에너지는 아래와 같이 정의하여 계산하였다[23].

결합에너지(binding energy, BE)

= 객체가스가 삽입된 동공의 최적화된 구조의 에너지

- 빈 동공의 최적화된 구조의 에너지(Fig. 2)

- 객체가스의 최적화된 구조의 에너지(Fig. 1)

(1)

### 3. 결과 및 고찰

먼저 계산결과를 종합적으로 쉽게 파악하기 위하여 객체가스로 선정된 냉매들과 각 동공과의 결합에너지를 Table 3에 정리하였다. 결합에너지가 음수 값이라는 것은 냉매가 동공에 삽입됨으로써 각각 따로 존재할 때보다 안정화된다는 것을 의미하며 그 음수 값이 크면 클수록 그만큼 가스 하이드레이트 형성이 자발적(spontaneous)이라고 해석할 수 있다. 양수 값을 가지는 경우는 냉매가 동공에 삽입된 후 전체 구조를 최적화하는 과정이 정상적으로 진행되어 포텐셜 에너지 표면(potential energy surface)에서 국소 최솟치(local minima)에 해당하는 구조가 발견되었지만 그 구조의 에너지가 각각 따로 존재하는 것보다 불안정하다는 것을 의미한다. 반면 N/A로 표시된 경우는 앞서 실험방법에서 언급한 3단계 구조 최적화 과정에도 불구하고 냉매의 삽입으로 인하여 동공의 구조가 유지되지 않고 깨진 것을 의미한다.

#### 3-1. R-134a

객체가스인 R-134a가 동공에 삽입되어 구조최적화가 이루어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 동공의 종류에 상관없이 포텐셜 에너지

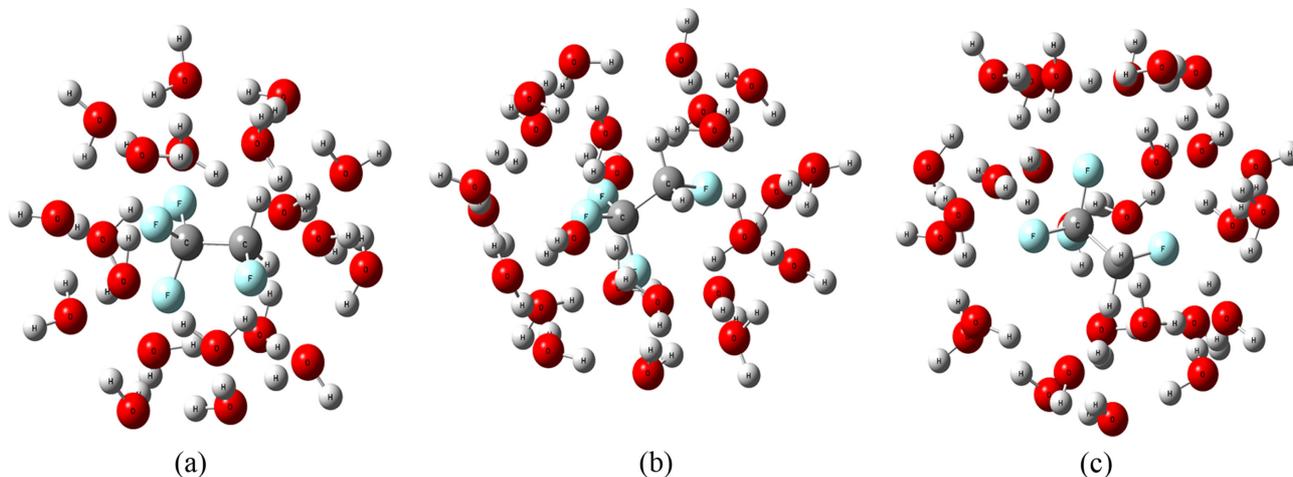
**Table 3. Calculated binding energies between cavities and refrigerants. Each energy has the unit of kcal/mol**

Cavities	R-134a	R-141b	R-227ea	R-236fa
$5^{12}$	3.592	35.071	N/A	N/A
$5^{12}6^2$	-12.470	2.551	-0.970	-0.075
$5^{12}6^4$	-14.780	-7.164	-11.820	-15.359

표면의 국소 최솟치에 해당하는 안정된 구조들로 수렴되었다. 다만 Table 3에서 보는 바와 같이  $5^{12}$  동공의 경우 3.592 kcal/mol로 약간 양수 값 쪽으로 치우친 결합에너지를 가진다. 이는 R-134a가  $5^{12}$  동공에 삽입되는 것이 비자발적(nonspontaneous)이라는 것을 의미한다. 반면  $5^{12}6^2$  동공과  $5^{12}6^4$  동공의 경우는 결합에너지가 각각 -12.470과 -14.780 kcal/mol로 동공에 자발적으로 R-134a가 삽입될 수 있음을 보여준다. 선례연구에 따르면 R-134a와 물 분자 간의 수화수(hydration number)는 17이고 따라서 R-134a는 구조 II의 작은 동공( $5^{12}$ )에 삽입될 수 없는데 이는 계산결과와 일치한다고 볼 수 있다 [19-21]. 수화수란 어떤 농도의 수용액에서 이온이 결합할 수 있는 물 분자의 수로 이 수에 따라 가스 하이드레이트의 구조를 결정할 수 있다. 수화수를 구하기 위해서는 온도-압력에 따른 엔탈피 변화량과 물분율이 필요한데 본 연구에서는 단순히 결합에너지를 계산하고 비교하기 때문에 이러한 세세한 부분까지 설명하기는 어렵다. 여기서 다시 한번 주의할 것은 Fig. 2a처럼 계산에 의해 포텐셜 에너지 표면의 국소 최솟치에 해당하는 안정된 구조가 형성되었다고 해서 R-134a가  $5^{12}$  동공(작은 동공)에 삽입될 수 있음을 의미하는 것은 아니다. 앞서 실험방법에서도 언급했듯이 본 연구에서는 3차원 가스 하이드레이트 고체구조 중에 동공 하나만을 떼어내 계산하는 근사법을 차용했기 때문에 단일 동공에서 물 분자들의 수소결합이 Fig. 2a와 같이 크기가 큰 R-134a와의 반발력을 극복할 수 있으면 계산상 하나의 국소 최솟치 구조로 수렴이 가능하다. 하지만 그 과정에서 R-134a를 함유한  $5^{12}$  동공의 전체 에너지는 불안정해지기 때문에 결합에너지를 구했을 때 양수의 값을 가지게 되고 따라서 R-134a는  $5^{12}$  동공에 삽입될 수 없다고 해석되는 것이다.

#### 3-2. R-141b

R-134a와 마찬가지로 동공에 관계없이 포텐셜 에너지 표면의 국소 최솟치에 해당하는 구조들로 수렴하였으며 그 구조들을 Fig. 4에



**Fig. 3. Optimized molecular structures of cavities with R-134a; (a)  $5^{12}$ , (b)  $5^{12}6^2$ , and (c)  $5^{12}6^4$ . Red, white, gray, and azure balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, and fluorine, respectively.**

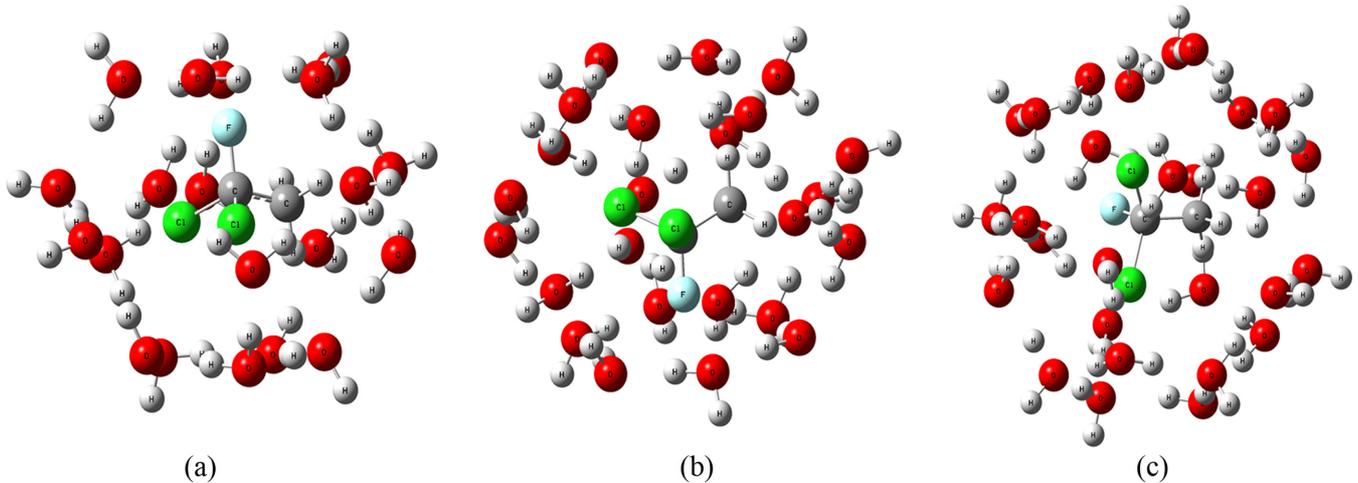


Fig. 4. Optimized molecular structures of cavities with R-141b; (a)  $5^{12}$ , (b)  $5^{12}6^2$ , and (c)  $5^{12}6^4$ . Red, white, gray, azure, and green balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, fluorine, and chlorine, respectively.

나타내었다. 하지만  $5^{12}$  동공의 경우 결합에너지가 35.071 kcal/mol로 매우 큰 양수 값을 가져 R-141b가  $5^{12}$  동공에 삽입되는 과정은 비자발적임을 알 수 있다. 즉, R-141b는 염소(chlorine)의 존재로 분자의 크기가 커져서 작은 동공( $5^{12}$ )에 안정되게 삽입되기 힘들 것으로 해석된다. 반면  $5^{12}6^4$  동공에 대해서는  $-7.164$  kcal/mol의 결합에너지를 가짐으로써 동공 삽입이 자발적임을 보여 준다. 이는 R-141b도 R-134a와 마찬가지로 구조 II만을 형성하며 그 중에서도 큰 공동에만 들어갈 수 있다는 선행연구를 잘 뒷받침하고 있다[20-22].

### 3-3. R-227ea와 R-236fa

먼저  $5^{12}$  동공의 경우는 두 냉매 모두 포텐셜 에너지 표면에서 국소 최소치로 수렴하지 못했다. 즉, 냉매를 객체가스로 동공에 삽입하여 전체 구조를 최적화하는 과정에서 안정된 구조를 찾지 못하고 동공의 구조가 깨져버렸는데, 이는 두 냉매의 분자 크기가 상대적으로

크기 때문으로 생각된다. R-134a나 R-141b의 경우에서도 냉매가 동공으로 들어가게 되면 동공이 비어 있을 때보다 동공의 크기가 커지게 되는데 R-227ea와 R-236fa의 경우는 동공이 너무 팽창하여 동공을 이루는 물 분자들 간의 수소결합을 끊어 버리는 것으로 해석된다. 결합에너지는 두 냉매 모두  $5^{12}6^4$  동공과 각각  $-11.820$ ,  $-15.359$  kcal/mol로 큰 음수 값을 가져 둘 다 자발적으로 동공에 삽입되어 구조 II의 가스 하이드레이트 형성이 유도될 것임을 보여준다. 최적화된 구조를 Fig. 5에 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구는 계산화학을 이용하여 수소불화탄소 및 수소염화불화탄소 냉매를 객체가스로 한 가스 하이드레이트 생성 거동을 이론적으로 해석하고자 하였으며 냉매와 동공의 결합에너지를 계산, 비교함으

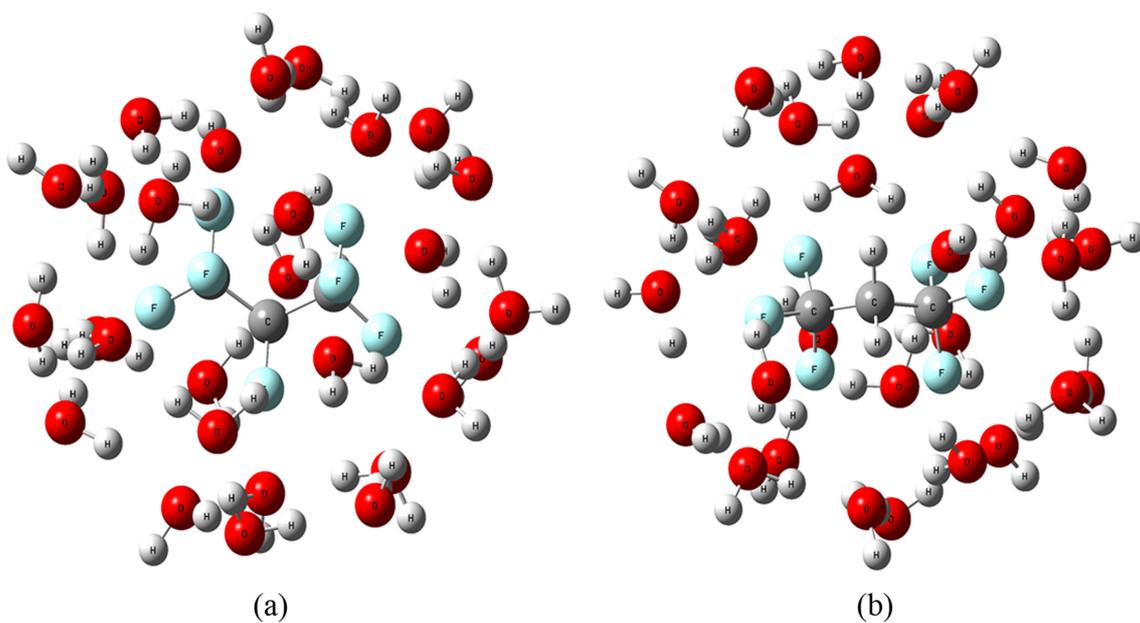


Fig. 5. Optimized molecular structures of  $5^{12}$  cavity with R-227ea (a) and R-236fa (b). Red, white, gray, and azure balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, and fluorine, respectively.

로써 어떤 냉매가 가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화에 적합할 것인지 평가해 보았다. 먼저 잘 알려진 R-134a, R-141b, 그리고 추가로 선정된 R-227ea, R-236fa의 경우 모두 가스 하이드레이트 구조 II의 큰 동공( $5^{12}6^4$ )에만 삽입이 가능함이 확인되었다.  $5^{12}6^4$  동공에 대해 계산된 결합에너지를 비교하면 R-236fa > R-134a > R-227ea > R-141b ( $-15.359 < -14.780 < -11.820 < -7.164$  kcal/mol)의 순으로 동공 삽입이 자발적인 것으로 설명된다. 여기에 R-236fa와 R-134a는 독성이 낮은 것으로 알려져 있기 때문에 아직 독성이 알려져 있지 않은 R-141b와 R-227ea에 비해 해수담수화에 사용하기에 적합할 것이다. 마지막으로 R-236fa의 물에 대한 용해도가 R-134a에 비해 약 1/3 정도이므로 냉매의 탈기 공정에서 더 적은 에너지가 드는 점을 고려하면 R-236fa가 가장 적절한 객체가스로 평가된다.

## 감 사

이 연구는 부경대학교 자율창의기술연구비(C-D-2017-0254; 냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성에 대한 계산화학적 해석)의 지원으로 수행되었습니다.

## Reference

- El-Dessouky, H. T. and Ettouney, H. M., "Fundamentals of Salt Water Desalination," Elsevier(2002).
- Morris, R. M., "The Development of the Multi-stage Flash Distillation Process: a Designer's Point," *Desalination*, **93**, 57-68 (1993).
- Ophir, A., Gendel, A. and Kronenberg, G., "The LT-MED Process for SW Cogen Plants," *Desal. Water. Reuse.*, **4**, 28-31(1994).
- Shaban, H. I., "Reverse Osmosis Membranes for Seawater Desalination State-of-the-art," *Separ. Purif. Methods*, **19**, 121-131 (1990).
- Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K. and Wie, J.-M., "Advances in Seawater Desalination Technologies," *Desalination*, **221**, 47-69(2008).
- Lee, K. P., Arnot, T. C. and Mattia, D., "A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-development to Date and Future Potential," *J. Membr. Sci.*, **370**, 1-22(2011).
- 서유탉, 강성필, 이재구, 이훈, "[특별기고] 가스 하이드레이트: 차세대 에너지 자원으로의 가치, 현황, 그리고 전망," *NICE*, **26**(3), 324-344(2008).
- McCormack, R. A. and Andersen, R. K., "Clathrate Desalination Plant Preliminary Research Study," US Bureau of Reclamation, Technical Services Center, Water Treatment Engineering and Research Group(1995).
- Park, K. N., Hong, S. Y., Lee, J. W., Kang, K. C., Lee, Y. C., Ha, M. G. and Lee, J. D., "A New Apparatus for Seawater Desalination by Gas Hydrate Process and Removal Characteristics of Dissolved Minerals ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{B}^{3-}$ )," *Desalination*, **274**(1), 91-96(2011).
- Ryu, H., Kim, M., Lim, J.-H., Kim, J. H., Lee, J. D. and Kim, S., "Evaluation of Energy Consumption of gas Hydrate and Reverse Osmosis Hybrid System for Seawater Desalination," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **30**(4), 459-469(2016).
- Jeffrey, G. A., "Hydrate Inclusion Compounds," *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1**(3), 211-222(1984).
- Sloan, E. D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker(1998).
- Sloan, E. D., "Gas Hydrates: Review of Physical/chemical Properties," *Energ. Fuel.*, **12**(2), 191-196(1998).
- Sloan, E. D., "Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates," *Nature*, **426**, 353-363(2003).
- Mao, W. L., Mao, H., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M. and Zhao, Y., "Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate," *Science*, **297**(5590), 2247-2249(2002).
- Sloan, E. D., "Introductory Overview: Hydrate Knowledge Development," *Am. Mineral.*, **89**(8-9), 1155-1161(2004).
- VonStackelberg, M. and Muller, H. R., "Feste Gas Hydrate II: Struktur und Raumchemie," *Z. Elektrochem.*, **58**(1), 25-39(1954).
- Tillner-Roth, R. and Baehr, H. D., "An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**(5), 657-729(1994).
- Liang, D., Wang, R., Guo, K. and Fan, S., "Prediction of Refrigerant gas Hydrates Formation Conditions," *J. Therm. Sci.*, **10**(1), 64-68(2001).
- Liang, D., Guo, K., Wang, R. and Fan, S., "Hydrate Equilibrium Data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a)," *Fluid Phase Equilib.*, **187-188**, 61-70(2001).
- T. Ogawaa, T., Itoa, T., Watanabea, K., Taharab, K., Hiraokab, R., Ochiaib, J., Ohmurac, R. and Morid, Y. H., "Development of a Novel Hydrate-based Refrigeration System: a Preliminary Overview," *Appl. Therm. Eng.*, **26**(17), 2157-2167(2006).
- Wang, X., Dennis, M. and Hou, L., "Clathrate Hydrate Technology for Cold Storage in Air Conditioning Systems," *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **36**, 34-51(2014).
- Lim, J.-H., Lee, J. D., Park, S. S., Eom, K. H. and Won, Y. S., "Raman Spectroscopy and Molecular Modeling Study on the  $\text{CH}_4$  and  $\text{SF}_6$  Mixture gas Hydrate Growth Behavior," *Clean Technology*, **19**(4), 476-480(2013).
- Calm, J. M., "Toxicity Data to Determine Refrigerant Concentration Limits," Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute, Arlington, VA(2000).
- Johanna, L., Kim, A. R., Jeong, G., Lee, J.-K., Lee, T. Y., Lim, J.-H. and Won, Y. S., "Salinity Effect on the Equilibria and Kinetics of the Formation of  $\text{CO}_2$  and R-134a gas Hydrates in Seawater," *Korean J. Mater. Res.*, **26**(7), 382-387(2016).
- Karamoddin, M. and Varaminian, F., "Water Desalination Using R141b gas Hydrate Formation," *Desalin. Water Treat.*, **52**, 2450-2456 (2013).
- Valtz, A., Coquelet, C., Baba-Ahmed, A. and Richon, D., "Vapor-liquid Equilibrium Data for the  $\text{CO}_2 + 1,1,1,2,3,3,3$ -heptafluoropropane (R227ea) System at Temperatures from 276.01 to 367.30 K and Pressures up to 7.4 MPa," *Fluid Phase Equilib.*, **207**, 53-67 (2003).
- Gaussian 09, Revision C.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F.,

- Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT(2016).
29. GaussView, Version 6, Dennington, R., Keith, T. A. and Millam, J. M., Semichem Inc., Shawnee Mission, KS(2016).
30. Becke, A. D., "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-functional Theories," *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372-1377(1993).
31. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. and Frisch, M. J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623-11628(1994).