

천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A를 이용한 메탄 하이드레이트의 생성에 대한 비교 연구

박성식*, 박윤범, 김남진**

A Comparative Study on the Formation of Methane Hydrate Using Natural Zeolite and Synthetic Zeolite 5A

Sung-Seek Park*, Yun-Beom Park and Nam-Jin Kim**

Abstract

Natural gas hydrates have a high potential as the 21st century new energy resource, because it have a large amount of deposits in many deep-water and permafrost regions of the world widely. Natural gas hydrate is formed by physical binding between water molecule and gas mainly composed of methane, which is captured in the cavities of water molecules under the specific temperature and pressure. 1m^3 methane hydrate can be decomposed to the methane gas of 172m^3 and water of 0.8m^3 at standard condition. Therefore, there are a lot of practical applications such as separation processes, natural gas storage transportation and carbon dioxide sequestration. For the industrial utilization of methane hydrate, it is very important to rapidly manufacture hydrate. However, when methane hydrate is artificially formed, its reaction time may be too long and the gas consumption in water becomes relatively low, because the reaction rate between water and gas is low. So in this study, hydrate formation was experimented by adding natural zeolite and Synthetic zeolite 5A in distilled water, respectively. The results show that when the Synthetic zeolite 5A of 0.01 wt% was, the amount of gas consumed during the formation of methane hydrate was higher than that in the natural zeolite. Also, the natural zeolite and Synthetic zeolite 5A decreased the hydrate formation time to a greater extent than the distilled water at the same subcooling temperature.

Key words

Methane hydrate(메탄 하이드레이트), Natural zeolite(천연 제올라이트), Synthetic zeolite 5A(합성 제올라이트 5A), Phase equilibrium(상평형), Subcooling(과냉도)

(접수일 2012. 4. 17, 수정일 2012. 5. 16, 게재확정일 2012. 6. 12)

* 제주대학교 에너지공학과 (Jeju National University / Dept. of Energy & Nuclear Engineering)

■ E-mail : pss5153@jejunu.ac.kr ■ Tel : (064)754-3643 ■ Fax : (064)757-9276

** 제주대학교 에너지공학과 (Jeju National University / Dept. of Energy & Nuclear Engineering)

■ E-mail : jnkim@jejunu.ac.kr ■ Tel : (064)754-3643 ■ Fax : (064)757-9276

1. 서론

우리나라 동해 울릉분지 등 심해저 퇴적층에 존재하는 천연가스 하이드레이트(natural gas hydrate: NGH)는 주 성분이 메탄이기 때문에 연소 시 다른 화석연료에 비해 상대적으로 이산화탄소 발생량이 적고, 전 세계적으로 1조톤에 이르는 막대한 양의 유기탄소(organic carbon)이 포획되어 있어 차세대 신 에너지원으로 기대되고 있다⁽¹⁾. 천연가스 하이드레이트는 저온, 고압의 조건에서 물 분자들의 격자구조에 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스분자가 포획되어 이루어진 결정성 화합물로 심해저와 영구동토지역 퇴적층에 광범위하게 분포되어 있다^(2,3). 천연가스의 주성분인 메탄으로 이루어진 순수한 메탄 하이드레이트는 46개의 물 분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로 구성되어 있으며, 표준상태에서 1m³의 메탄 하이드레이트는 172m³의 메탄가스와 0.8m³의 물로 분해되는 특징을 가지고 있다^(4,5). 또한 -10℃~-20℃의 온도에서는 하이드레이트 입자표면에서 생성되는 얼음막으로 인하여 상압에서도 안정하게 존재하는 자기보존 효과를 가지고 있다⁽⁶⁾.

따라서 이와 같은 특징을 이용하여 천연가스를 NGH로 인공적으로 제조하여 수송할 경우 기존의 액화천연가스(liquefied natural gas: LNG) 수송방법을 대체할 수 있다. 또한 NGH

기술은 해수 담수화, 이산화탄소 분리 및 격리(sequestration) 등 여러 분야에 응용할 수 있다⁽⁷⁾. 특히, NGH 수송방법인 경우 LNG 수송방법에 비해 18~25% 정도의 비용을 감축시킬 수 있는 경제적인 방법으로 알려져 있다⁽⁸⁾.

이와 같이 가스 하이드레이트의 산업적 이용을 위해서는 효율적인 에너지 이용이 가능하도록 많은 양의 천연가스를 빠른 속도로 하이드레이트화 시키는 기술이 가장 중요하다. 하지만 하이드레이트를 인공적으로 제조 때 물분자와 가스분자의 반응율이 낮기 때문에 하이드레이트가 생성되기까지 많은 시간이 소요되며, 하이드레이트에 포획되는 가스분자의 양도 적다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들이 효율적인 하이드레이트 제조에 대한 연구를 진행하고 있다. 하이드레이트 생성조건인 저온·고압 조건에서 상압·상온 조건에서 만들 수 있는 열역학적 촉진제(promotor)에 관한 연구가 이루어졌으며, 최근에는 다공성 물질인 제올라이트(zeolite)를 첨가할 경우 메탄 하이드레이트의 가스저장 능력이 증가한다고 보고되었다^(9,10,11). 그러나 제올라이트를 첨가할 경우 메탄 하이드레이트 상평형 조건 및 생성시간 그리고 다공성 물질인 제올라이트가 가지고 있는 나노세공(nanoporous) 크기(porosity size)의 영향에 대한 연구결과는 아직 보고되지 않았다. 제올라이트는 장석(feldspar)류 광물의 일종으로서, 분자출입이 가능한 3-10 Å 정도의 일정한

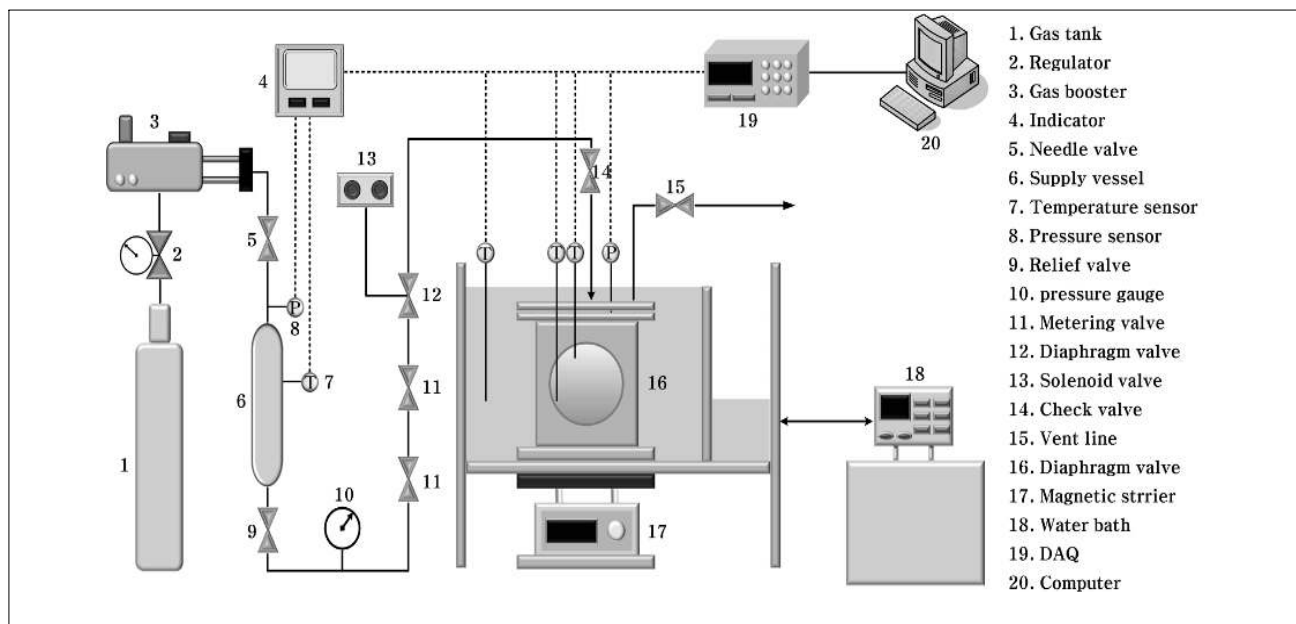


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

크기를 갖는 나노세공(nanopore)들이 규칙적으로 배열되어 있으며, 국제 제올라이트 협회(international zeolite association, IZA)에 따르면 현재까지 약 40여종의 천연 제올라이트와 118종의 합성 제올라이트가 발견되었다^(12,13).

따라서 본 연구에서는 자연계에서 소달라이트(sodalite, SOD) 알루미늄실리케이트(alumino-silicate) 구조로 이루어진 천연 제올라이트와 천연 제올라이트보다 나노세공의 크기가 크며, 인위적으로 제조된 합성 제올라이트 5A^(14,15)를 각각 첨가하여 메탄 하이드레이트 생성실험을 수행하였으며, 하이드레이트 상평형 조건과 가스 소모량 및 생성시간을 측정하고 비교분석 하였다.

2. 실험장치 및 재료

그림 1은 본 연구에 사용된 하이드레이트 실험장치의 개략도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 좌측부터 고압을 만들기 위한 가스가압장치와 가스저장장치, 가스공급압력을 조절하기 위한 각종 밸브와 제어장치, 온도를 제어하기 위한 항온수조 그리고 하이드레이트가 생성되는 반응기, 데이터 수집과 저장을 위한 Agilent 34970A 데이터 로거(logger)와 컴퓨터로 구성되어 있다. 반응가스로는 99.95%의 고순도 메탄가스를 사용하였다. 실험특성상 낮은 온도를 유지하기 때문에 항온수조를 통해 순환되는 물이 얼어붙지 않도록 모노에틸렌(mono ethylene glycol: MEG)을 첨가한다. 따라서 모든 장치 및 튜브의 재질은 스테인레스 스틸 합금(SUS 316)을 이용하였다. 메탄 하이드레이트가 생성되는 반응기는 용량은 350ml이고, 최고 200bar까지의 압력에 견딜 수 있게 제작 되었으며, 가스의 역류방지와 안전사고를 대비하여 반응기 상부에 체크 밸브(check valve)와 릴리프(relief) 밸브를 설치하였다. 또한 반응기의 압력을 제어하기 위해 솔레노이드(solenoid) 밸브와 4.2~8bar 사이의 공압에서 작동하는 액츄에이터 다이어프램(actuator diaphragm) 밸브를 설치하였으며, 반응기 내부로 유입되는 가스의 양을 미세하게 조절하기 위하여 2개의 미터링(metering) 밸브를 사용하였다. 효과적인 압력측정을 위해 0~350kgf/cm² 범위의 4 Wire SENSYS 압력센서를 가스공급 용기와 반응기에 각각 설치하였고, 반응기에는 추가적으로 아날로그(analog) 압력계를 설치하였다. 가스공급

실린더(sylinder), 반응기 내부 상·하단과 수조에 총 4개의 T-타입 온도센서를 설치하여 온도를 측정하였다.

본 연구에서 사용된 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A는 시그마 알드리치에서 구입하였고, 자세한 물성치는 표 1에 나타내었다. 각각의 제올라이트 구조와 물성치를 보면 알 수 있듯이 입자와 나노세공의 크기가 다를 수 있다. 그림 2에는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A를 10,000배 확대하여 촬영한 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM)사진을 나타내었으며, 합성 제올라이트 5A의 입자크기가 천연 제올라이트보다 확연히 작음을 볼 수 있다.

각각의 제올라이트는 무게분율(wt%)로 증류수에 첨가하였으며, 영진 코퍼레이션의 VC -505 초음파 분산기를 사용하여 균일하게 분산된 제올라이트 혼합유체를 제조하였다.

3. 실험 방법 및 결과

3.1 제올라이트 혼합비율(wt%)에 따른 가스소모량 및 측정방법

본 연구에서는 메탄 하이드레이트 생성 시 포획된 가스의 양을 가스공급용기의 압력변화를 이용하여 몰(mol)수로 나타내었다. 가스소모량 계산식은 식 (1)과 같으며, n, V_{sv}, z는 각각 메탄 하이드레이트 생성 시 소모되는 가스양의 몰수, 가스공급용기의 부피, 압축인자(compressibility factor)이다.

$$\Delta n = V_{sv} \left(\frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{sv} \left(\frac{P}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

이 때, 압축인자 z는 Pitzer's correlation 방법을 이용하여 식 (2)와 같이 계산하였다⁽¹⁶⁾. ω, T_{pr}, P_{pr}은 각각 이심인자(acentric factor), 환산온도, 환산압력이다.

$$z = 1 + \left\{ \left(0.083 - \frac{0.422}{T_{pr}^{1.6}} \right) + \omega \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{pr}^{4.2}} \right) \right\} \frac{P_{pr}}{T_{pr}} \quad (2)$$

반응기에 증류수를 150ml 주입하고, 항온수조를 이용하여

온도를 274.15K까지 냉각하여 하이드레이트 반응기 상·하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 한 뒤, 메탄가스를 실험압력까지 주입하여 가스소모량 측정실험을 수행하였다. 하이드레이트 생성반응이 일어나게 되면 반응기 내부의 압력이 강해진다. 따라서 반응기 내부의 압력이 내려가게 되면, 자동으로 실험압력까지 메탄가스를 재주입하여 반응기 내의 압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 측정실험은 12시간 동안 수행하였으며, 실험이 종료될 때까지 정온과 정압을 유지하였다.

Table 1. Properties of natural zeolite and zeolite 5A(15)

Properties	Natural Zeolite	Zeolite 5A
Particle size (μm)	< 45	< 5
Pore diameter (\AA)	4	5
Bulk density (g/cm^3)	0.4805	0.4805
Moisture (%)	< 2	< 2
Equilibrium H_2O capacity (%)	28.5	28
Regeneration temp. ($^{\circ}\text{C}$)	200~315	200~315
Form	powder	powder

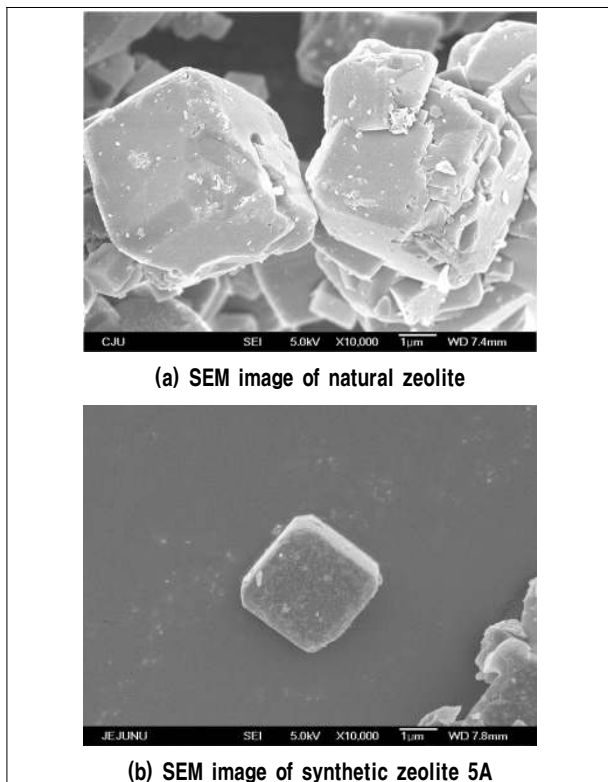


Fig. 2 SEM image of natural zeolite and synthetic zeolite 5A

천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A를 이용하여 하이드레이트 제조실험을 수행할 때 어떤 혼합비율에서 가장 효과적인 성능을 나타내는지 확인할 필요가 있다. 따라서 각각의 제올라이트 혼합유체와 메탄가스를 반응시켜 하이드레이트 가스소모량 성능비교실험을 수행하였다. 실험온도는 274.15K, 실험압력은 3MPa로 일정하게 유지하였고, 각각의 제올라이트 혼합유체와 메탄가스의 접촉 면적을 높이기 위해 교반기를 사용하여 300rpm으로 교반시키면서 메탄 하이드레이트 생성실험을 수행하였다. 천연 제올라이트의 혼합비율은 0.004~0.016wt%로 변화시켜 증류수와 혼합하였으며, 합성 제올라이트 5A의 경우에는 0.007~0.012wt%로 변화시켜 증류수와 혼합하였다.

그림 3과 4는 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A의 혼합비율에 따른 가스소모량 성능비교 실험결과를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각각의 제올라이트와 증류수의 혼합비율이 0.01wt% 까지의 구간에서는 메탄 하이드레이트 생성에 필요한 메탄가스의 양이 증가한다는 것을 알 수 있으며, 이는 제올라이트를 혼합하였을 때 메탄 하이드레이트에 포획되는 메탄의 양이 증가한다는 사실을 확인할 수 있는 실험결과이다. 그러나 혼합비율 0.011wt% 이상부터는 가스소모량이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 이 이유는 각각의 제올라이트 혼합유체와 메탄가스가 만나는 경계층에 너무 빨리 메탄 하이드레이트 층이 생성되어 추가적인 하이드레이트 형성을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 가장 우수한 효과는 보인 0.01wt%의 혼합비율에서 메탄 하이드레이트 실험을 수행하였다.

3.2 메탄 하이드레이트 상평형

본 실험에서는 메탄 하이드레이트를 생성시킨 후 반응기의 온도를 매 2시간 마다 0.1K씩 증가시키고, 하이드레이트가 해리되는 지점까지 실험을 수행하여 하이드레이트 상평형을 측정하였다. 먼저 증류수에서 메탄 하이드레이트 상평형실험을 수행한 결과 기존에 보고된 상평형 값과 잘 일치하였으며, 특히 CSMHYD 하이드레이트 상평형 예측 프로그램과 비교한 결과 1% 이내의 편차로 결과가 잘 일치함을 확인하였다.

그림 5는 천연 제올라이트, 제올라이트 5A 혼합유체와 증류수의 메탄 하이드레이트 상평형 실험 결과를 비교한 그래프이다. 실험은 3MPa에서 9MPa까지 수행되었으며, 가장 우

수한 가스소모량 효과를 보인 0.01wt% 혼합비율의 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A를 이용하여 총 6개의 하이드레이트 상평형점을 측정하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 천연 제올라이트와 제올라이트 5A가 첨가된 메탄 하이드레이트 상평형 곡선이 증류수에서 생성된 메탄 하이드레이트의 상평형 곡선보다 오른쪽에 위치함을 알 수 있었으며, 이는 하이드레이트 생성영역이 넓어졌음을 지시하는 것이다. 또한 각각의 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A 혼합유체를 이용하여 측정한 메탄 하이드레이트 상평형 곡선은 비슷함을 확인하였다. 본 실험결과로부터 메탄 하이드레이트 상평형을 예측할 수 있는 실험식 (3)은 다음과 같다.

$$P_{equ} = \exp(0.1065 T_{equ} - 28.2); \text{Distilled Water}$$

$$P_{equ} = \exp(0.1097 T_{equ} - 29.2); \text{Natural Zeolite} \quad (3)$$

$$P_{equ} = \exp(0.1093 T_{equ} - 29.08); \text{Zeolite 5A}$$

3.3 가스 소모량

그림 6은 온도와 압력에 따라 메탄 하이드레이트가 생성되는 영역과 생성되지 않는 영역을 간단히 나타낸 그래프이다. 가운데 곡선을 메탄 하이드레이트 상평형 곡선으로 가정했을 때, 이 곡선을 기준으로 왼쪽은 하이드레이트가 생성되고, 안정화될 수 있는 하이드레이트 생성영역이고, 오른쪽은 하이

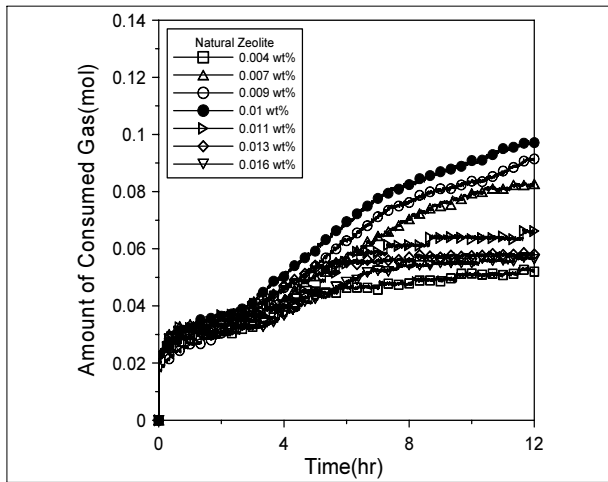


Fig. 3 Amount of consumed gas as a function of the weight fraction of natural zeolite

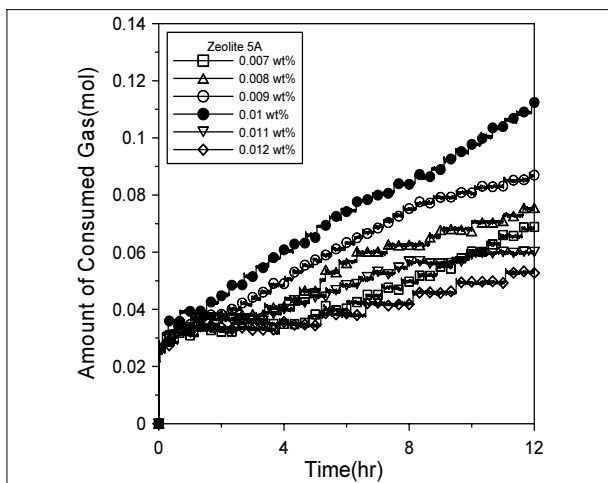


Fig. 4 Amount of consumed gas as a function of the weight fraction of zeolite 5A

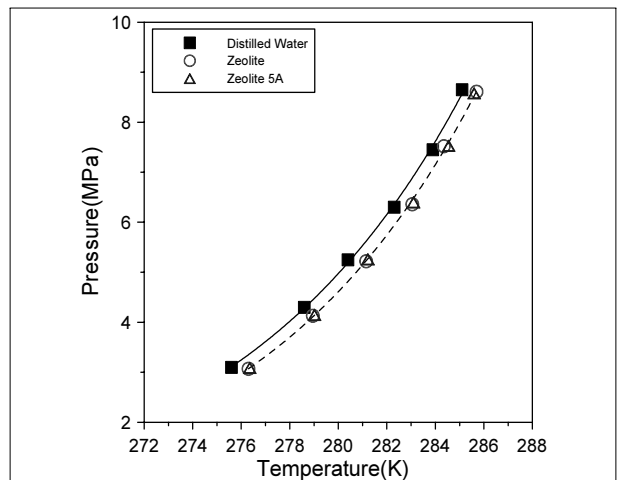


Fig. 5 Comparison of the phase equilibrium

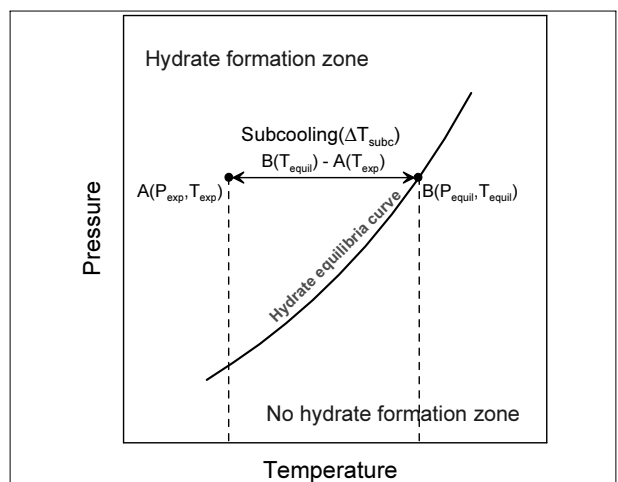


Fig. 6 Experimental method

드레이트가 생성되지 않는 영역이다. 그리고 하이드레이트 생성영역에서 하이드레이트 생성실험을 수행했을 때의 온도와 상평형 곡선 위의 온도차를(subcooling: ΔT_{subc})라고 한다. 메탄 하이드레이트 생성은 과냉도가 커질수록 가속화되는 경향이 있다. 따라서 본 연구에서는 과냉도를 기준으로 삼고, 과냉도에 따라 가스소모량 측정실험을 수행하였다. 모든 실험은 12시간동안 수행되었고, 교반기를 사용하여 300rpm으로 교반시키면서 가스소모량을 측정하였다.

그림 7은 증류수와 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A 혼합유체에서 하이드레이트 가스소모량을 과냉도에 따라 비교하여 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 알 수 있듯이 천연

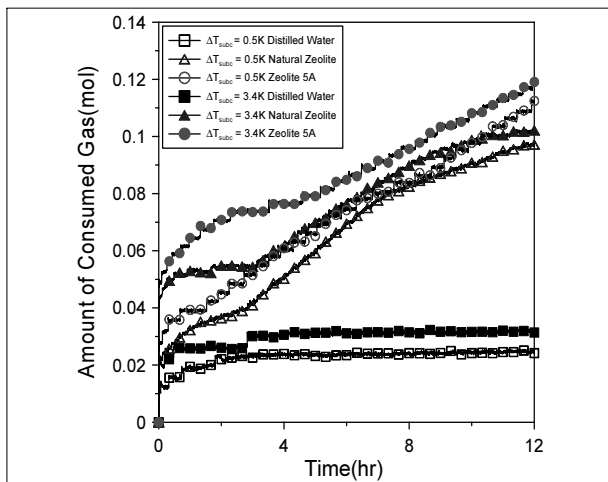


Fig. 7 Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{subc}=0.5K, 3.4K$ and 300rpm

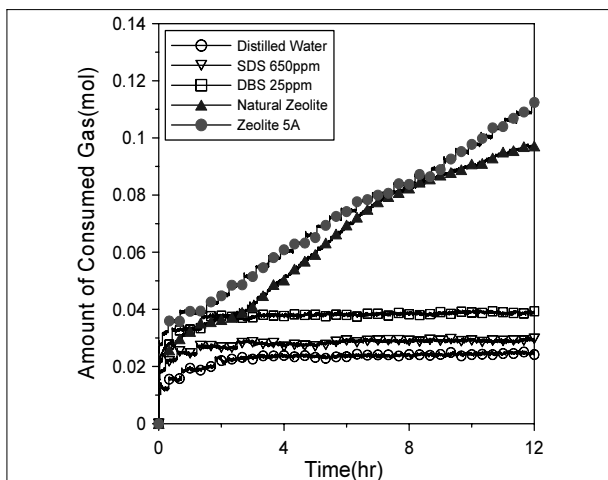


Fig. 8 Comparison of the amount of consumed gas with various additives

제올라이트와 합성 제올라이트 5A을 이용하여 생성된 메탄 하이드레이트의 경우 증류수에서 생성된 하이드레이트에 비해 포획된 메탄가스의 양이 많음을 알 수 있다. 실험종료 후 과냉도 0.5K에서 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A 혼합유체를 이용하여 생성된 하이드레이트에 포획되는 가스의 양은 천연 제올라이트 보다 합성 제올라이트 5A가 많았으며, 가스소모량은 증류수와 비교하여 각각 4배, 4.5배임을 확인하였다. 이는 합성 제올라이트 5A의 입자크기가 천연 제올라이트보다 작으나 가지고 있는 나노세공의 크기가 크기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이와 같은 실험결과는 높은 비표면적과 균질한 나노세공을 가지고 있는 다공성 물질인 제올라이트가 유체와 가스의 접촉면적을 크게 해주기 때문인 것으로 판단된다.

그림 8은 메탄 하이드레이트 생성촉진제로 보고된 황산도데실나트륨(sodium dodecyl sulf ate: SDS)⁽¹⁷⁾와 도데실벤젠설포닉산(dodecyl benzene sulphonic acid: DBS)⁽¹⁸⁾ 그리고 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A 혼합유체에서 메탄 하이드레이트를 생성시킬 때 가스소모량을 측정할 결과이다. SDS와 DBS를 이용하여 하이드레이트를 생성시킬 경우 가스소모량은 각각 증류수의 1.2배, 1.6배임을 확인하였다. 또한 합성 제올라이트 5A를 첨가한 유체에서 생성된 메탄 하이드레이트에 포획된 가스의 양이 가장 많음을 확인하였다. 이는 제올라이트를 첨가하였을 때 에너지 밀도가 높고, 보다 많은 양의 가스가 포획된 메탄 하이드레이트를 제조할 수 있다는 것을 뜻한다. 따라서 각각의 제올라이트들을 새로운 메탄 하이드레이트 생성 촉진제로 사용할 수 있다는 것을 확인할 수 있으며, SDS, DBS, 천연 제올라이트보다 합성 제올라이트 5A의 성능이 가장 뛰어난 것을 알 수 있었다.

3.4 메탄 하이드레이트 생성 시간

본 연구에서는 메탄 하이드레이트 생성시간에 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A가 어떠한 영향을 미치는지 비교 분석하기 위해 과냉도에 따라 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 시각적으로 측정하였다.

그림 9는 증류수와 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A 혼합유체에서 측정된 메탄 하이드레이트 생성시간을 비교하여 나타낸 그래프이다.

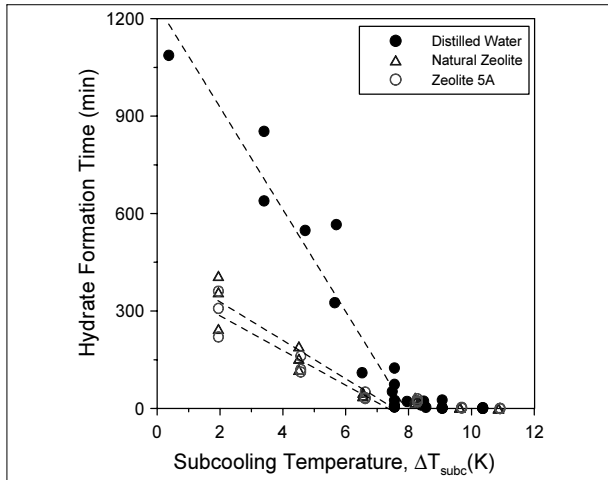


Fig. 9 Comparison of the methane hydrate formation time

그림을 보면 알 수 있듯이 과냉도가 증가할수록 메탄 하이드레이트 생성시간은 단축됨을 알 수 있으며, 8K 이하의 같은 과냉도에서는 증류수보다 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A 혼합유체에서 하이드레이트가 빨리 생성됨을 확인할 수 있다. 이는 다공성 물질인 제올라이트 입자가 가지고 있는 균질한 나노세공으로 유체분자가 들어가 독립적으로 가스분자와 반응하고, 각각의 독립된 나노세공에서 메탄 하이드레이트가 생성되기 때문에 하이드레이트 핵이 생성될 확률이 획기적으로 증가된 것으로 판단된다. 본 실험결과로부터 과냉도에 따른 메탄 하이드레이트 생성시간을 예측할 수 있는 실험식 (4)는 다음과 같다.

$$T(\text{min}) = -157.2 \times \Delta T_{\text{subc}} + 1241.5; \text{ Distilled water}$$

$$T(\text{min}) = -54.6 \times \Delta T_{\text{subc}} + 434.5; \text{ Natural Zeolite} \quad (4)$$

$$T(\text{min}) = -32.2 \times \Delta T_{\text{subc}} + 307.7; \text{ Zeolite 5A}$$

4. 결론

본 연구에서 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A를 첨가하고 메탄 하이드레이트 생성실험을 수행하여 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A의 혼합비율에 따

른 성능비교실험을 수행한 결과 모두 0.01wt%의 혼합비율에서 가장 좋은 가스소모량 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

(2) 과냉도 0.5K에서 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A가 각각 0.01wt%씩 첨가된 용액에서 메탄 하이드레이트를 생성시킬 경우 하이드레이트에 포획되는 가스의 양은 천연 제올라이트 보다 합성 제올라이트 5A가 많았으며, 이는 합성 제올라이트 5A의 입자크기가 천연 제올라이트보다 작으나 가지고 있는 나노세공의 크기가 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한 각각의 가스소모량은 증류수와 비교하여 4배, 4.5배임을 확인하였다.

(3) 기존의 메탄 하이드레이트 생성 촉진제로 알려진 SDS, DBS와 천연 제올라이트, 합성 제올라이트 5A를 비교한 결과 SDS, DBS 이용한 메탄 하이드레이트 가스소모량은 각각 증류수의 1.2배, 1.6배임을 확인하였으며, 합성 제올라이트 5A를 이용했을 때 가장 좋은 메탄 하이드레이트 가스소모량을 나타냄을 확인하였다.

(4) 같은 구조를 가지고 있는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A가 첨가된 용액에서의 메탄 하이드레이트 생성시간 그래프는 유사함을 확인하였고, 8K 이하의 같은 과냉도에서는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 5A 혼합유체를 사용했을 때 메탄 하이드레이트 생성시간을 획기적으로 단축시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(NO. 2008-0061213, NO. 2011-0029820)

References

[1] 松本良, 奥田義久, 青木豊, 1994, “メタンハイドレート 21世紀の巨大天然ガス資源”, 日経サイエンス社, 東京, pp. 253.
 [2] Makogon, Y. F., 1965, “Hydrate formation in the gas-bearing beds under permafrost conditions”, Gazov Promst, Vol. 5, pp. 14-15.
 [3] Makogon, Y. F., 2010, “Natural gas hydrate-A promising

- source of energy”, *J. of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 5, No. 1, pp. 49–59.
- [4] Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008, “Clathrate hydrates of natural gases”, CRC Press, New York, 3rd edition, pp. 1–721.
- [5] Okuda, Y., 1996, “Exploration research on gas hydrates in Japan”, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62–98.
- [6] Gudmundsson, J. S., Parlaktuna, M., and Khokhar, A. A., 1994, “Storing natural gas as frozen hydrate”, *SPE Production & Facilities*, Vol. 9, No. 1, pp. 69.
- [7] Imen, C., Anthony, D., Laurence, F. and Jean–Pierre, P., 2005, “Benefits and drawbacks of clathrate hydrates : a review of their areas of interest”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 46, pp. 1333–1343.
- [8] Kanda, H., 2006, “Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets”, 23rd world gas conference, Amsterdam.
- [9] Florusse, L. J., Peters, C. J., Schoonaman, J., Hester, K. C., Koh, C. A., Dec, S. F., Marsh, K. N. and Sloan, E. D., 2004, “Stable low–pres–sure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate”, *Science*, Vol. 306, pp. 469–471.
- [10] Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L. and Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., 2005, “Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage”, *Nature*, Vol. 434, pp. 743–746.
- [11] Zang, X. et al. 2009, “Influence of A–type zeolite on methane hydrate formation”, *Chinese J. of Chemical Eng.*, Vol. 17, No. 9, pp. 854–859.
- [12] Musa., M. A. A., Yin., C. Y. and Savory., R. M., 2011, “Analysis of the textural Characteristics and pore size distribution of a commercial zeolite using various adsorption”, *J. of Applied Sciences*, Vol. 11, No. 21, pp. 3650–3654.
- [13] International zeolite association(IZA), <http://www.iza-online.org/>
- [14] Baerlocher, C., Mccusker, L. B., Olson, D. H., 2007, “Atlas of zeolite framework types”, Elsevier, 6th Revised Edition.
- [15] Technical information bulletin, “Mineral adsorbent, filter agents and drying agents”, Sigma Aldrich, Number AL–143, pp. 1–4.
- [16] Pitzer K. S., 1995, “Thermodynamics”, McGraW–Hill, New York, 3rd ed., App. 3.
- [17] Cho, B. H. and Lee, Y. C., 2006, “Observation of natural gas hydrate crystal in initial stage and structure analysis by spectroscopy with water added ionic surfactant”, *Proceedings of Korea Conference on Innovative Science Technology, KOREA*, pp. 307–311.
- [18] Lin, W., Chen, G. J., Sun, C. Y., Guo, X. Q., Wu, Z. K., Liang, M. Y., Chen, L. T., and Yang, L. Y., 2004, “Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, pp. 4449–4455.

박 성 식



2008년 제주대학교 에너지공학과 공학사
2010년 제주대학교 에너지공학과 공학석사

현재 제주대학교 에너지공학과 박사과정
(E-mail : pss5153@jejunu.ac.kr)

김 남 진



1993년 인하대학교 기계공학과 공학사
1995년 인하대학교 기계공학과 공학석사
2003년 인하대학교 기계공학과 공학박사

현재 제주대학교 에너지공학과 교수
(E-mail : jnkim@jejunu.ac.kr)

박 윤 범



1993년 인하대학교 기계공학과 공학사
1995년 인하대학교 기계공학과 공학석사

현재 제주국제대학교 자동차기계공학과 교수
(E-mail : pyb2514@jeju.ac.kr)