기체 조성에 따른 $CH_4 + CO_2 +$ 액상탄화수소 혼합가스 하이드레이트의 구조전이 현상 규명

<u>김연주</u>, 김소영, 이요한, 김은애, 서용원* 울산과학기술대학교 (ywseo@unist.ac.kr*)

급격한 기후변화로 인해 대표적인 온실가스인 $\mathrm{CO_2}$ 를 분리하고 저장하기 위한 기술과 공정 개발의 중요성이 대두되고있다. 최근에는 분리된 $\mathrm{CO_2}$ 를 심해저 천연가스 하이드레이트층에 주입하여 천연가스와 $\mathrm{CO_2}$ 를 치환하는 방법이 주목받고 있다. 가스 하이드레이트의 구조는 기체 분자의 종류와 크기에 따라 구조 I , 구조 II , 구조 Hz 나눌 수 있으며, 보통 천연가스 하이드레이트는 구조 I 으로 존재한다고 알려져 있으나, 최근 구조 Hz 존재하는 것이 보고 되었다. 이 연구에서는 구조 H 가스 하이드레이트에서의 $\mathrm{CO_2}$ 치환반응 특성을 살펴보기 위해 $\mathrm{CH_4}+\mathrm{CO_2}+\mathrm{Neohexane}$ / Methylcyclopentane 혼합가스 하이드레이트의 4상 평형($\mathrm{H-L_w-L_{HC}-V}$)을 측정하였다. 또한 이 결과를 바탕으로 기체 조성에 따른 구조 변화를 알아보기 위해 NMR, XRD, Raman 분석을 수행하였다. 그 결과 $\mathrm{CO_2}$ 농도가 낮은 영역에서는 구조 H 가스 하이드레이트가 형성 되었으나 $\mathrm{CO_2}$ 농도가 높은 영역에서는 구조 I 가스 하이드레이트 가 형성되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 구조 H 가스 하이드레이트에 $\mathrm{CO_2}$ 를 주입하여 치환하게 되면 치환반응이 진행됨에 따라 구조 H 에서 구조 I 으로 구조 전이가 일어날 수 있으며, 전이 시작 $\mathrm{CO_2}$ 조성은 액상탄화수소의 종류에 따라 달라짐을 알수 있다.