

가스 하이드레이트 형성 원리를 이용한 철강공정 배기가스 중 CO₂ 분리기술에 대한 최근 연구 동향

이보람* · 류준형† · 한건우** · 박다혜* · 이건홍*·† · 이인범*

동국대학교 에너지환경시스템학부
780-714 경북 경주시 석장동 707
*포항공대 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지
**포항산업과학연구원 790-600
790-600 경북 포항시 남구 효자동 산 32번지
(2009년 11월 10일 접수, 2009년 12월 22일 채택)

Recent Research Trends on Separation of CO₂ Emitted From Steelmaking Process using Gas Hydrate Technology

Bo Ram Lee*, Jun-Hyung Ryu†, Kunwoo Han**, Da-Hye Park*, Kun-Hong Lee*·† and In-Beum Lee*

Department of Energy & Environmental Systems, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Gyeongju-si, Gyeongbuk 780-714, Korea
*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang-si, Gyeongbuk 790-784, Korea
**CO₂ Project, Research Institute of Industrial Science & Technology, San 32, Hyoja-dong, Pohang-si, Gyeongbuk 790-600, Korea
(Received 10 November 2009; accepted 22 December 2009)

요 약

가스 하이드레이트는 고압과 저온 조건에서 객체분자(guest molecule)인 저 분자량의 기스와 주체분자(host molecule)인 물 분자가 결합하여 고체상으로 형성된 화합물을 일컫는다. 물과 기스에 의해서 형성이 된다는 점, 포집 기스의 종류에 따라 다양한 결정구조가 형성되며 선택적으로 기스를 포획할 수 있는 장점으로 인하여 이를 지구온난화 가스 저감을 위한 산업공정에 활용하는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 본 논문에서는 CO₂ 또는 CO₂-N₂ 하이드레이트에 관한 전반적인 최근 연구 동향을 파악하여 이를 실제 산업 현장에 적용하는 경우에 대한 기술적 가능성을 모색해 본다. 특히 대규모 CO₂가 배출되면서도 이에 해당하는 연구가 활발히 진행되지 않았던 제철 공정에 대한 적용성을 중점적으로 검토하였다.

Abstract – Gas hydrates are crystalline solids composed of water and gas molecules. Water molecules are linked through hydrogen bonding and create cavities(host lattice) that can capture a large variety of guest molecules under appropriate conditions, generally high pressure and low temperature. Recently, many researchers try to apply gas hydrates to industrial processes to capture greenhouse gases due to the facts that the process is eco-friendly and target gas molecules can be preferentially captured. In this paper, we introduced recent studies on CO₂ and CO₂-N₂ mixture hydrates to evaluate the feasibility of industrial application of gas hydrate technology to CO₂ capture process. Specifically, we put emphasis on the technical feasibility of CO₂ separation in steel industry using gas hydrate formation principles.

Key words: Gas Hydrate, Carbon Dioxide Separation, Steelmaking Industry

1. 서 론

최근 화석 연료에 기반한 에너지 사용의 증가로 인하여 CO₂가 지속적으로 배출되며 이로 인한 대기 중 CO₂ 농도가 증가되고 있다. 이로 인하여 1997년 세계적으로 연간 7.4Gt에 달했던 CO₂ 배출량이 2100년에는 3배가 넘는 26Gt에 이를 것으로 예상되고 있고[1], 많은

과학자들은 CO₂의 증가로 인하여 매우 심각한 수준의 온난화 문제가 초래될 것이라는 데 동의하고 있다[2].

화석연료를 이용한 철강생산 공정은 온실가스(CO₂ 등)의 대규모 배출원으로 알려져 있으며 증가하는 철강 수요뿐 아니라 다가오는 기후변화협약에 대응하기 위해 현재 CO₂ 회수 및 공정 개선에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 대표적인 CO₂ 회수 기술들은 연소 후 포집(Post-combustion capture), 순 산소 연소(Oxy-fuel combustion), 연소 전 포집(Pre-combustion capture) 기술로 구분할 수 있으며 이를 그림으로 도식화하면 Fig. 1과 같다.

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhryu@dongguk.ac.kr or ce20047@postech.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

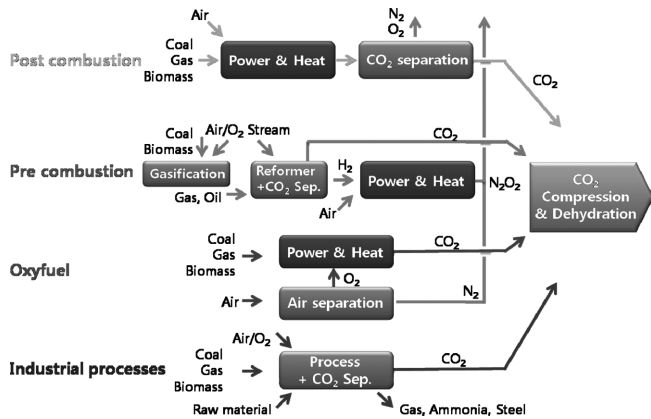


Fig. 1. CO₂ Recovery Concepts in Power Generation and Manufacturing Industries [3].

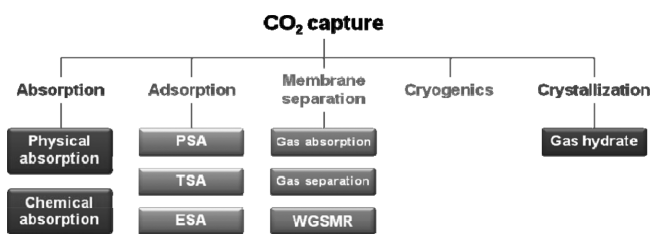


Fig. 2. Post-combustion technologies[3].

이중 연소 후 포집기술은 연소된 배기가스가 굴뚝을 통해서 배기되기 전에 CO₂를 배기가스로부터 분리시켜 회수하는 방법이다. Fig. 2에서 나타난 CO₂ 포집 기술 중 가장 활발히 개발 진행 중인 방법은 아민계 화합물을 이용한 화학적 흡수법으로, 화학적 흡수제를 이용하는 경우, 약 40€/t-CO₂의 회수비용이 발생하는 것으로 알려져 있으며[3], 높은 회수비용을 저감하기 위한 방안으로 암모니아 및 건식 흡수제를 포함한 다양한 CO₂ 흡수제 및 공정 또한 개발되고 있다.

현재까지 대부분의 CO₂ 분리 연구는 발전소 산업을 중심으로 이루어졌고, 제철 산업으로의 적용 관심도는 상대적으로 적었다. 하지만 제철 산업 또한 많은 양의 CO₂를 배출하고 있기 때문에 이를 위한 기반 연구가 매우 필요한 상황이다. 본 연구에서는 가스 하이드레이트 방법을 중심으로 철강공정 배기가스 중의 CO₂를 분리하는 기술에 대해 알아보려고 한다.

가스 하이드레이트는 순수한 물이 이루는 격자 구조 내에 다양한 가스 분자들이 포획되는 특성으로 인해 특정 분자를 선택적으로 분리하는 매개체로서의 응용 가능성이 많은 연구자들에 의해 제안되고 있고, 분리의 대상이 되는 물질은 CO₂, Methane 등의 지구 온난화 가스 및 페놀, 염화탄화수소와 같은 수질 오염을 야기하는 물질 등이다[4-6].

최근 문헌(Kang과 Lee, [6])에서는 발전소 혹은 제철소에서 나오는 배기가스에서 CO₂를 선택적으로 분리하는 공정이 제안되었는데, 일반적인 제철소 배기가스는 10~20%의 CO₂와 5~9%의 O₂, 나머지 대부분을 차지하는 N₂ 등으로 이루어지므로 간단한 전 처리 과정을 통해 CO₂와 N₂만의 두 가지 가스로 분리시키고 적절한 온도, 압력 조건 하에서 하이드레이트의 형성을 유도시키면 대상물질인 CO₂를 고농도로 농축할 수 있다는 내용이다.

따라서, 본 문헌에서는 CO₂ 또는 CO₂-N₂ 혼합 가스 하이드레이트에 관련된 최근 연구들을 소개하고, 하이드레이트 방법으로 제철소 배기가스 중 CO₂를 분리하는 기술의 경제적 가능성을 검토해 보았다.

2. 가스 하이드레이트의 소개

2-1. 가스 하이드레이트의 구조 및 특징

가스 하이드레이트는 높은 압력과 낮은 온도 조건에서 형성되는 물 분자들의 격자구조에 저분자량의 기체 분자들이 포획되는 결정성 화합물이다. 일반적으로 가스 하이드레이트의 결정구조는 객체분자의 종류와 형성되는 온도, 압력 조건에 따라 Fig. 3과 같이 구조-I, II, H의 세가지로 분류되며, 이는 물 분자에 의하여 형성된 다면체의 동공으로 구성된다.

동공은 약 5~6Å 크기를 가지는데 이것은 결정에 있어서 매우 큰 것이다. 이처럼 결정의 내부에 큰 동공이 존재한다는 것은 결정이 매우 불안정하다는 것을 의미하며, 동공을 채우기 위하여 Methane, CO₂ 등과 같은 객체분자, 즉 가스가 필요하다.

동공은 Jeffrey[8]에 의해 제안된 명명법을 따라 ni^m로 표시되며, 현재까지 알려진 동공의 유형에는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 5¹², 5¹²6², 5¹²6⁴, 5¹²6⁸, 4³5⁶6³이 있다. 예를 들자면 5¹²6²는 12개의 5각면(Pentagonal face)과 2개의 6각면(Hexagonal face)으로 구성된 14면체의 동공을 의미한다.

Table 1에서 정리되어 있다시피 구조의 형태는 동공에 포획되는 객체 분자의 크기에 따라 결정되는데, 직경이 4~5.5Å 범위의 객체 분자들은 구조-I을 형성하고, 6~7Å 범위의 객체분자들은 구조-II를 형성하게 된다. 구조-I과 II의 경우 일반적으로 작은 분자들은 작은 동공보다는 큰 동공을 안정적으로 차지하며, 큰 분자들은 큰 동공만을 차지하고 작은 동공을 빈 상태로 둬으로써 구조를 안정화한다. 반면, 구조-H의 경우에는 큰 동공과 작은 동공이 모두 채워져야 하며, 8~9Å 객체분자들과 이보다 작은 가스분자들의 도움으로 형성 된다.

객체분자와 동공의 크기 비(R=Molecular diameter/Cavity diameter)는 가스 하이드레이트의 구조를 결정하는 척도가 된다. 일반적으로 R 값이 0.76보다 작은 경우, 동공을 안정화시킬 수 없고, 1보다 클 경우 동공에 들어 갈 수 없다고 알려져 있으나[7], 최근 NMR, Raman spectroscopy를 이용한 하이드레이트의 미시분석 연구 결과에서 그 예외들이 보고되고 있다[20].

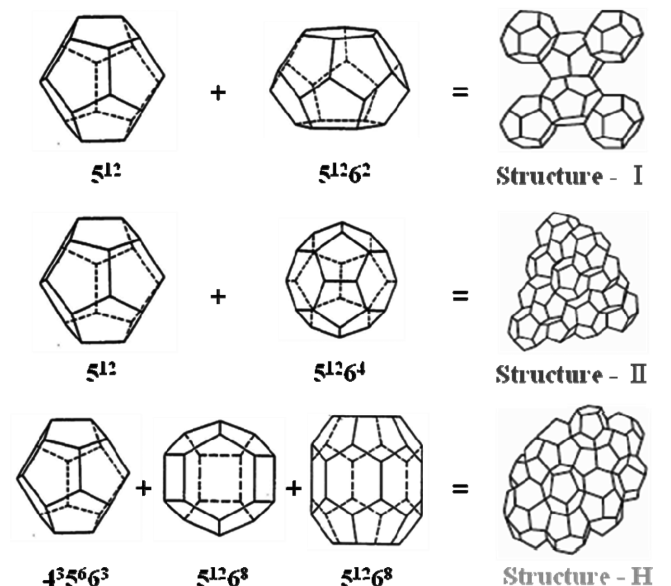


Fig. 3. Gas hydrate structures.

Table 1. Geometry of cages[7]

| Hydrate Crystal Structure | I | | II | | H | | |
|---------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|
| Cavity | small | large | small | large | small | medium | large |
| Description | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ² | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ⁴ | 5 ¹² | 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ | 5 ¹² 6 ⁸ |
| No. of Cavities/Unit Cell | 2 | 6 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| Average Cavity Radius(Å) | 3.95 | 4.33 | 3.91 | 4.73 | 3.91 | 4.06 | 5.71 |
| Lattice parameter(Å) | a=12.0 | | a=17.3 | | a=12.26, c=10.17 | | |

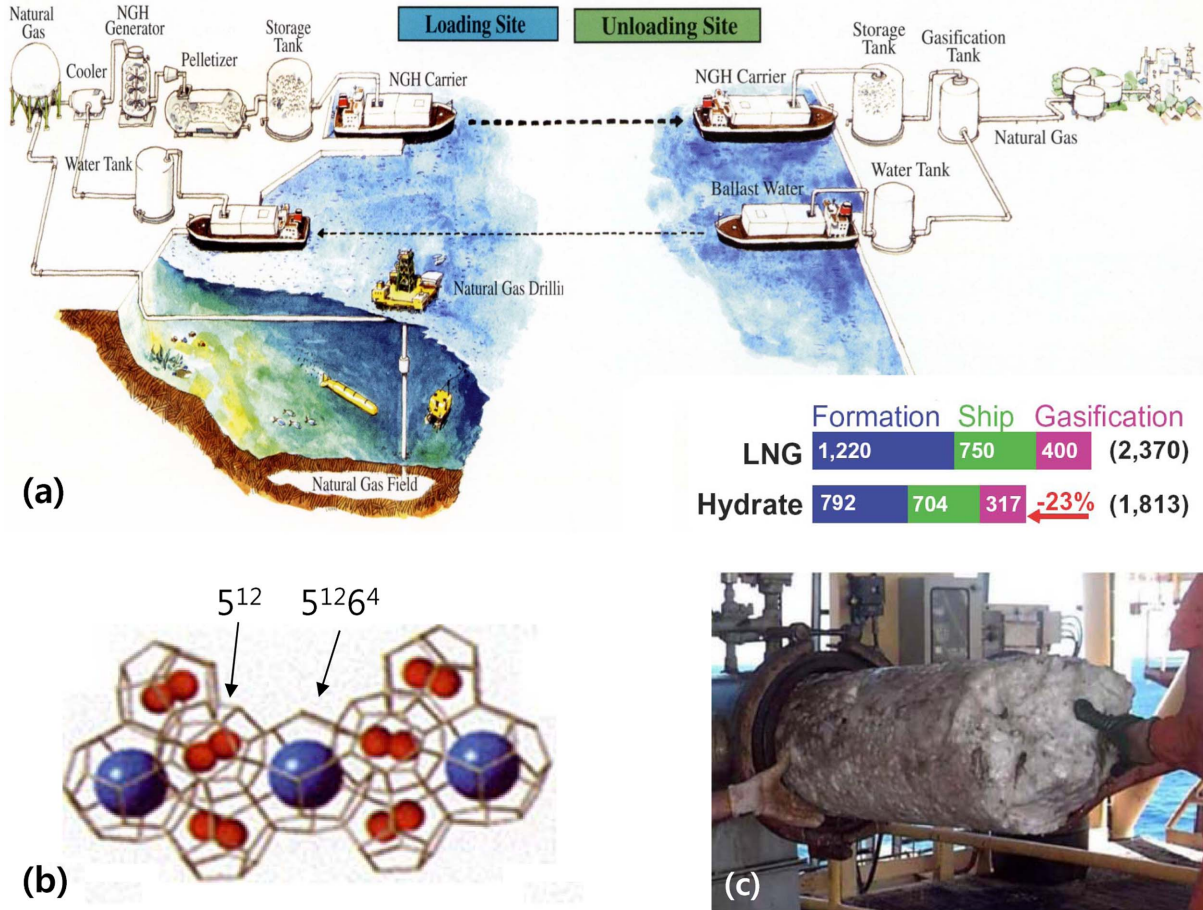


Fig. 4. Gas hydrate applications. (a)NGH(Natural Gas Hydrate)[9]; (b)Hydrogen storage[11]; (c)Flow assurance(hydrate blockage)[15].

2-2. 가스 하이드레이트의 응용분야

최근 가스 하이드레이트를 이용한 다양한 응용분야의 연구들이 수행되고 있다. Fig. 4는 그들 중 일부를 보여준다.

노르웨이 Gudmundsson에 의해 -10~20 °C의 온도에서는 천연가스 하이드레이트가 상압에서 안정하게 존재할 수 있다는 Self-preservation Effect[9]가 알려지면서, 천연가스 저장 및 운송 시 상대적으로 고압의 조건이 필요한 LNG(Liquid Natural Gas) 방법에서 NGH(Natural Gas Hydrate) 방법으로 대체하려는 연구[10]가 일본의 Mitsui 조선 등에 의해서 활발히 진행되고 있다. 전 세계 석유 화학 업계에서는 유전 및 가스 전 개발 시 Pipe line 내에서 형성되는 하이드레이트를 막기 위한 Flow Assurance 연구가 진행 중인데, 이는 유전 및 가스전의 탄화수소 화합물에 대한 정보와 수분의 함량을 계산하여 가스 하이드레이트의 상 평형 조건을 예측하는 연구이다.

또한, Lee 등[11]에 의해 수소 저장 매체로서의 활용 가능성과 배기 가스에서 특정 가스를 분리하는 연구[6]가 보고되었고 분리한 CO₂를 해양에 저장하는 아이디어[2]가 제시되었다. 그리고 미국의

MDS(Marine Desalination Systems) 사 등에 의해서 하이드레이트 방법을 이용한 해수 담수화 연구[12]가 진행되고 있다. 해양 지층에 자연적으로 형성되어 있는 가스 하이드레이트를 차세대 에너지원으로 사용하려는 연구[7]가 미국, 일본, 러시아, 한국 등을 비롯한 전세계 국가에서 수행되고 있고, 이 외에도 형성된 하이드레이트 Slurry를 이용해 상 변화 시 발생하는 냉열을 저장하는 환경 친화적인 냉매 시스템 연구[13]와 불연성 가스 하이드레이트를 이용한 소화기 제조 연구[14] 등이 진행 중이다.

3. HBGS(Hydrate-Based Gas Separation) 기술

서론에서 언급한 바와 같이, Kang과 Lee[6]는 가스 하이드레이트 형성원리를 이용하여 배기 가스로부터 CO₂를 분리하는 기술을 제안하였다. 이것은 하이드레이트가 형성될 때, 특정 가스가 선택적으로 동공에 포획되는 특성을 이용한 것으로 객체 분자 별 열역학적 상평형 연구가 핵심이 된다.

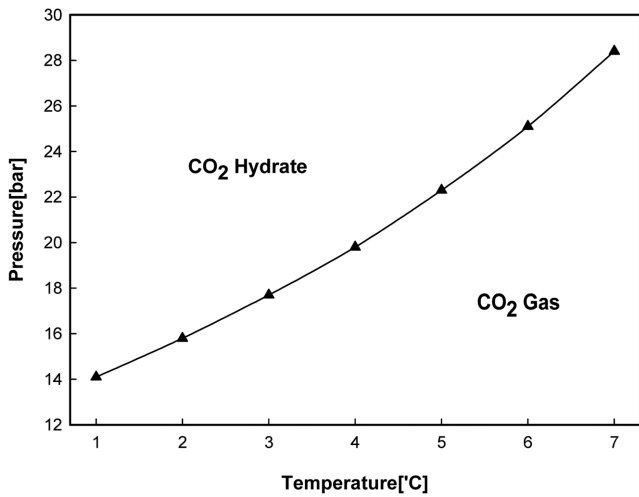


Fig. 5. CO₂ hydrate phase equilibrium[7].

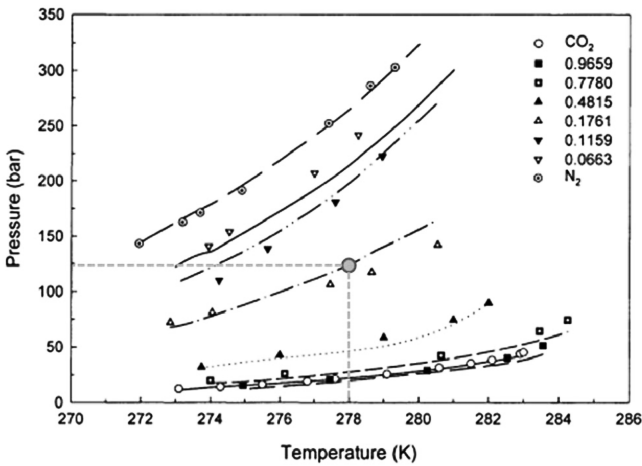


Fig. 6. Hydrate phase equilibria for the CO₂ + N₂ + water mixture measured at several composition ratios of CO₂ and N₂[6].

Fig. 5는 CO₂ 하이드레이트의 상평형 조건을 나타낸 그림이다. 실선이 하이드레이트 상평형 곡선이며, 이보다 온도가 낮거나 압력이 높으면 CO₂ Hydrate의 형성 및 안정영역, 이보다 온도가 높거나 압

력이 낮을 경우 CO₂ Hydrate의 미형성 및 불안정 영역이 된다.

하지만, 실제 철강공정에서 배출되는 가스의 조성은 순수 CO₂가 아닌 N₂ 혼합조성이므로 Fig. 6과 같은 혼합가스에 대한 하이드레이트 상평형 조건이 필요하다.

Fig. 6에서 확인할 수 있는 것처럼 약 CO₂ 17%+N₂(balance)의 제철공정 배기가스의 일반조성일 때, 278 K에서 하이드레이트 형성에 필요한 조건은 약 120 bar이고, CO₂의 상대적인 몰 분율이 증가함에 따라 혼합가스 하이드레이트의 형성 온도와 압력이 완화되는 것을 알 수 있다. 하지만, 철강공정 배기가스는 상온(또는 고온)과 낮은 압력(약 2 bar)으로 배출되기 때문에, CO₂를 분리하기 위하여 120 bar 만큼의 높은 압력으로 압축시키는 것은 경제적으로 타당하지 못하다. 따라서, Kang과 Lee는 Cyclic ether 계열인 THF(tetrahydrofuran)를 promoter로 첨가하여 낮은 압력에서도 하이드레이트의 형성이 가능하도록 유도하였는데[6], 이는 THF의 역할에 기인하는 것으로 하이드레이트를 쉽게 형성하는 THF 객체분자가 동공을 안정하게 점유하여 기체분자가 쉽게 동공 내에 포획할 수 있게 하기 때문으로 사료된다[11]. 하지만 현재까지 모든 조건에서 만족할 만한 명확한 메커니즘은 규명되지 않았다.

Fig. 7과 8은 Kang과 Lee가 제안한 HBGS(Hydrate-Based Gas Separation) 공정 개념도이다.

이 공정은 완화된 온도, 압력 조건에서 하이드레이트를 형성시키기 위한 THF 수용액을 사용하는 단계와 순수 물을 사용하는 단계로 나뉘어 진다. 철강공정 배기가스가 Condenser를 거쳐 압축되고, F1, F2, F3의 반응기를 거쳐 하이드레이트 형성, 해리가 반복되는 동안 혼합가스 중 CO₂가 하이드레이트 동공 내부로 선택적 포획되어 최종적으로 99.6% 이상의 고순도 CO₂를 얻을 수 있다.

이후, 2007년에는 가스 하이드레이트 방법만이 아닌 Membrane를 접목시킨 하이브리드화 공정을 캐나다의 Englezos[16]가 제안하였는데 그 주요 개념은 Fig. 9와 같이 정리할 수 있다.

가스 하이드레이트를 이용한 CO₂ 분리 공정은 타 공정에 비해 몇 가지 장점을 가지고 있다. 연속적으로 운전할 수 있으므로 대량의 배기가스를 한번에 처리하는 것이 가능하고, 오직 소량의 THF를 필요로 하기 때문에 심각한 부식 문제를 피할 수 있으며, 이 THF 수용액은 다음 반응을 위해 재사용될 수 있다. 또한, 반응에 주로 사용되는 매개체는 순수한 물로서 어떠한 환경 오염도 일으키지 않을 것이다.

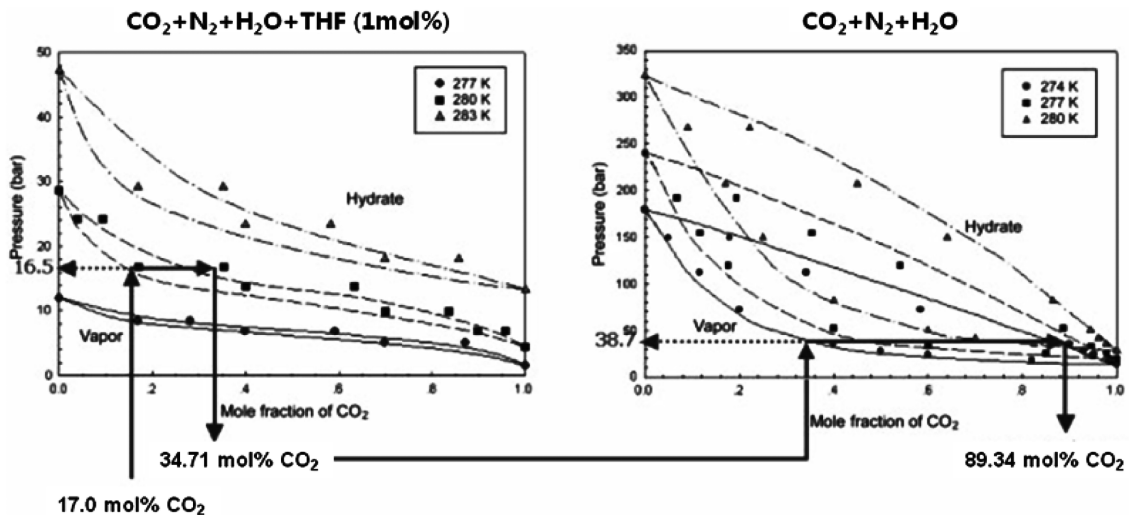


Fig. 7. Pressure-composition diagram for hydrate-based gas separation from flue gas(Two stages with promoter)[6].

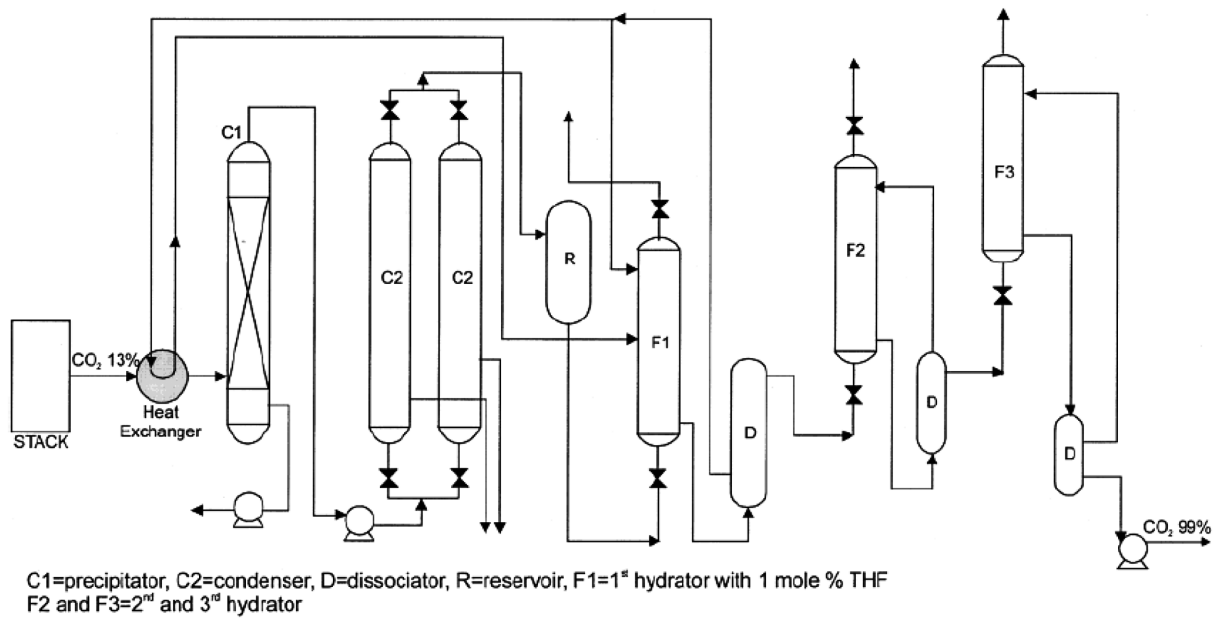


Fig. 8. Schematic diagram of the hydrate-based CO₂ recovery process[6].

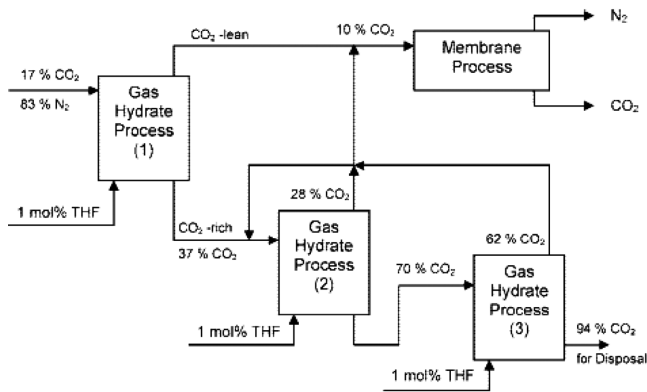


Fig. 9. A hybrid hydrate-membrane process for CO₂ recovery from flue gas in the presence of THF as additive. Hydrate formation is carried out at 273.75 K and 2.5 MPa in the three stages[16].

3-1. Promoter 첨가에 따른 영향(열역학적 상평형 연구)

앞 장에서 언급한 바와 같이 가스 하이드레이트 방법을 이용하여 제철소 배기가스 중 CO₂를 효과적으로 분리하기 위해서는 가스 하

이드레이트의 열역학적 상평형 조건을 완화시켜 줄 수 있는 첨가제가 필요하다. 최근 CO₂ 하이드레이트에 관해 연구가 진행중인 첨가제들의 영향 비교를 통해, 그 중 제철소 공정에서 가장 효과적일 수 있는 첨가제들을 아래 Table 2와 같이 제시할 수 있을 것이다. 이들 중 일부 성분들에 대해 조금 더 자세히 살펴보도록 하겠다.

3-1-1. THF(tetrahydrofuran) 첨가의 영향

일반적으로 THF와 같은 Cyclic ethers는 물과 CO₂, CH₄, N₂와 같은 저분자 가스와 동일하게 하이드레이트를 형성시키는 물질로 잘 알려져 있다[7]. 특히, THF는 구조-II를 형성하고 이때 THF 분자는 하이드레이트 격자에서 큰 동공을 차지하게 된다[11]. 농도별 THF를 첨가하여 CO₂ + N₂ 혼합가스 하이드레이트의 상평형 조건을 측정된 결과를 Fig. 10과 같이 정리할 수 있다.

1 mol%의 THF를 첨가하여 17 mol%의 CO₂ 농도의 혼합가스 하이드레이트를 형성시킬 경우, 요구되는 온도와 압력 조건은 278 K, 13 bar로써 THF를 첨가하지 않은 경우에 비해 약 10배 정도 완화된 조건을 나타낸다. Lee는 이 결과를 이용하여 제철소 배기가스 중 CO₂의 분리 방법으로 THF 첨가제를 이용한 HBGS(Hydrate-Based

Table 2. Promoters of CO₂ hydrate.

| | Structure | Molecular formula | Molar mass | Density | Melting point | Boiling point |
|--------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------|---------------|---------------|
| THF(tetrahydrofuran) | | C ₄ H ₈ O | 72.11 g/mol | 0.889 g/cm ³ (liquid) | -108.4 °C | 66 °C |
| TBAB(tetra-n-butyl ammonium bromide) | | C ₁₆ H ₃₆ BrNC ₁₆ H ₃₆ BrN | 322.3g/mol | - | 103 °C | - |
| 3-methyl-1butanol | | C ₅ H ₁₂ O | 88.17 g/mol | 0.809 g/cm ³ (liquid) | -117.2 °C | 132 °C |
| 1,4-dioxane | | C ₄ H ₈ O ₂ | 88.11 g/mol | 1.033 g/cm ³ (liquid) | 11.8 °C | 101.1 °C |
| propane | | CH ₃ CH ₂ CH ₃ | 44.1 g/mol | 1.83 kg/m ³ (gas) | -187.69 °C | -42.1 °C |

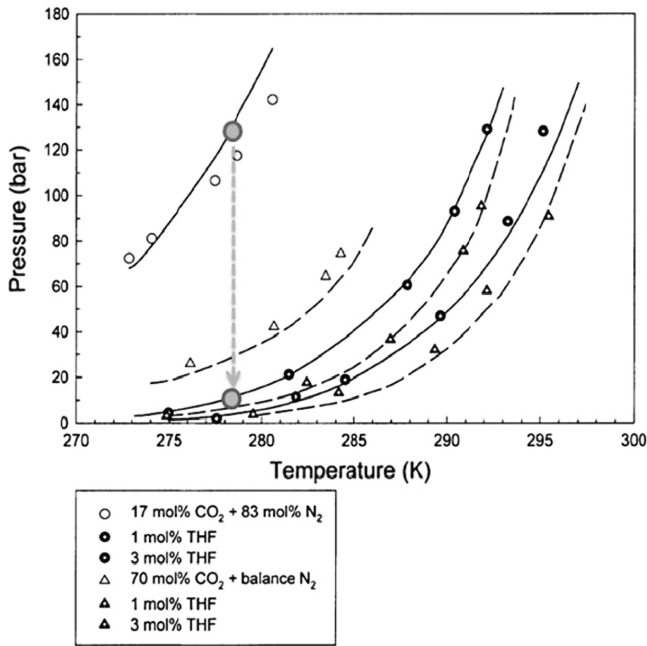


Fig. 10. Hydrate phase equilibria for the CO₂+N₂+THF+water mixture measured at 1 and 3 mol% of THF[17].

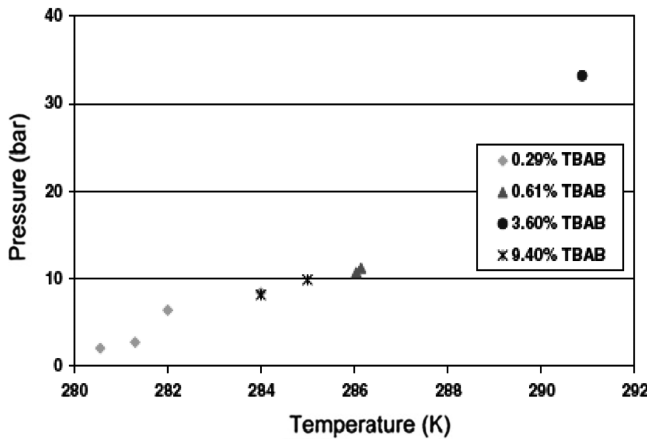


Fig. 11. Equilibrium pressure of CO₂ hydrate(using TBAB)[18].

Gas Separation) 방법을 제시하였다[6].

3-1-2. TBAB(tetra-n-butyl ammonium bromide) 첨가에 대한 영향

TBAB는 상압, 상온에서 결정화된 흰색의 고체로써 모든 농도에서 물에 잘 녹는 특징이 있다. 첨가 시 역할은 구조-II의 큰 동공에 점유하여 가스 하이드레이트의 형성의 안정화를 유도하는 THF(tetrahydrofuran)의 역할과 동일하다[18].

Fig. 11은 CO₂에 대하여 농도별 TBAB 첨가에 따른 하이드레이트의 열역학적 상평형을 측정된 결과이다. TBAB는 첨가하는 농도와 상관없이 소량에도(0.29% TBAB) CO₂ 하이드레이트의 상평형 조건을 크게 완화시키는 것으로 나타났으며, 이후 0.29%의 TBAB를 첨가하고 CO₂와 N₂의 조성별 혼합가스 하이드레이트의 상평형을 측정된 결과가 Table 3에 나타나 있다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 0.29%의 소량의 TBAB를 promoter로 사용함으로 19.2%의 CO₂의 조성을 가지는 혼합가스의 경우, 약 13 °C, 36 bar의 크게 완화된 상평형 조건을 확인할 수 있다. THF와 마찬가지로 TBAB 또한 재사용이 가능하기 때문에 하이드레이트 방법을

Table 3. Equilibrium temperature-pressure of mixed CO₂-N₂-TBAB hydrates[18]

| Gas | Temperature (K) | Pressure (bar) | Gas | Temperature (K) | Pressure (bar) |
|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
| 15.5% CO ₂ | 287.15 | 50 | 23.4% CO ₂ | 282.25 | 5.5 |
| | 287.55 | 51 | | 283.35 | 9.2 |
| | 287.95 | 52.2 | | 285.15 | 12.7 |
| | 289.75 | 53.2 | | 286.95 | 19.2 |
| 19.2% CO ₂ | 286.26 | 36.3 | 21.5% CO ₂ | 285.75 | 31.2 |
| | 286.85 | 37.4 | | 286.15 | 31.7 |
| | 287.15 | 37.8 | | 286.75 | 32.3 |
| | 287.85 | 38.9 | | | |
| | 293.15 | 44.0 | | | |
| | 295.25 | 44.3 | | | |

이용한 제철소 가스 중 CO₂ 분리의 연속공정 적용 시 운영 비용을 절감할 수 있다.

3-1-3. 3-methyl-1-butanol과 1,4-dioxane 첨가에 대한 영향

과거 문헌에서는 CO₂ 분자의 직경이 구조-I과 II의 작은 동공(Small cage) 직경보다 크거나 거의 비슷하여 각 구조의 큰 동공에만 포획될 수 있다고 추측하였으나, 최근 NMR과 같은 미시 분석 연구가 진행됨에 따라 작은 동공에도 포획될 수 있음을 확인하였다[20]. 작은 동공에 포획되는 CO₂의 역할을 규명하는 후속 연구로써 첨가제에 따른 상평형 영향을 확인하고, Raman spectroscopy를 통한 미시적 분석이 이루어졌는데[19] 그 세부 내용은 다음과 같다.

Fig. 12는 3-methyl-1butanol을 첨가한 CO₂ 하이드레이트의 상평형 조건을 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 순수 CO₂ 하이드레이트 상평형 조건과 일치하는 결과를 보임으로써 첨가제로 인한 상평형 조건이 안정화되는 효과는 적다고 말할 수 있다.

농도별 1,4-dioxane을 첨가하였을 때에도 Fig. 13과 같이 상평형 조건이 크게 완화되는 효과는 확인하지 못하였는데, 3 mol%의 첨가 경우, 약 278 K 이전에서는 안정화 효과가 나타나다가, 그 이상의 온도에서는 순수 물을 이용한 CO₂ 하이드레이트의 상평형 조건에 비해 안정화되지 못하였다. 이것으로 인하여 저온일 때는 구조-II가 안정하고, 278 K 이상의 고온에서는 구조-I이 안정화되는 것을 알 수 있다[19].

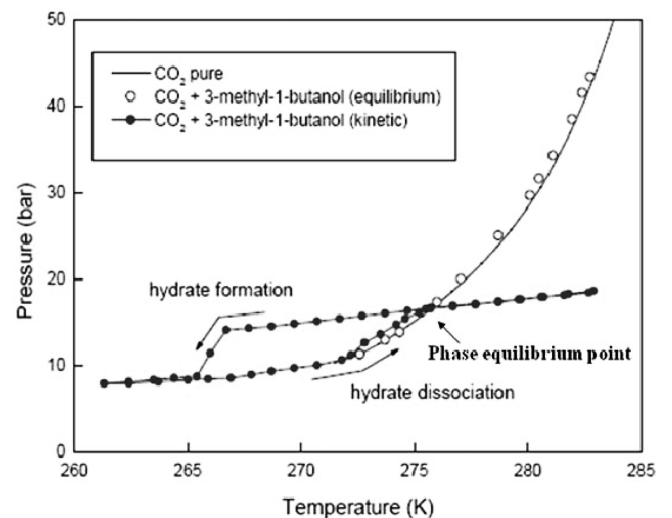


Fig. 12. Four-phase hydrate dissociation pressure of CO₂+3-methyl-1-butanol+water[19].

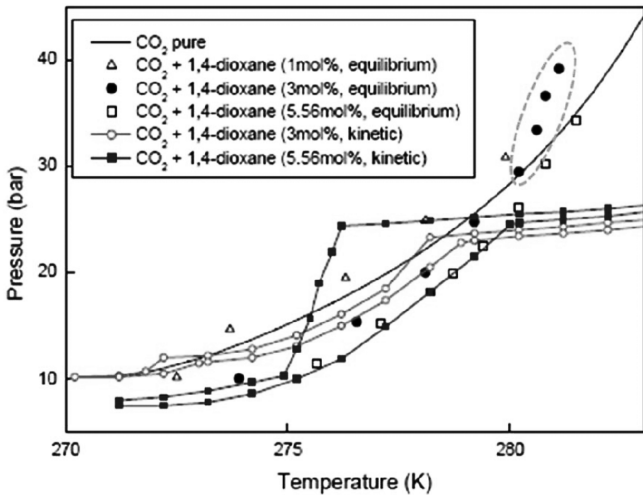


Fig. 13. Three-phase hydrate dissociation pressure of CO₂+1,4-dioxane+water[19].

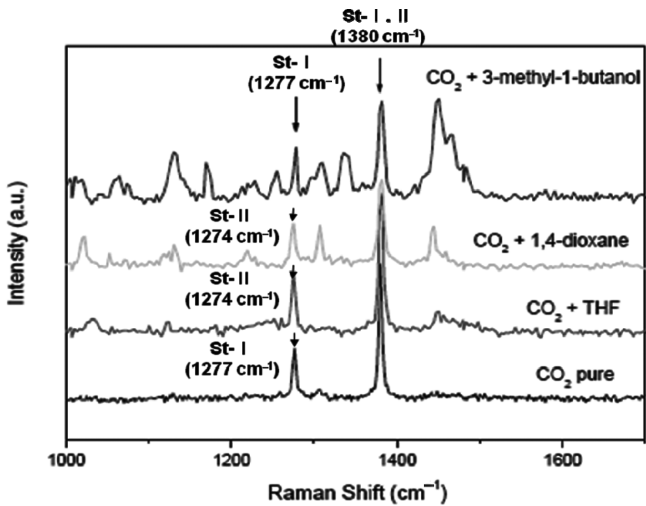


Fig. 14. Raman spectra of C-O vibration mode of hydrate samples[19].

Fig. 14에 나타난 Raman 분석결과로 보다 명확히 설명할 수 있는데 순수물을 이용한 CO₂ 하이드레이트의 경우 구조-I을 형성하고, 3-methyl-1-butanol 첨가 시 동일한 구조를 나타내었다. 하지만 형성

이 안정화되는 결과를 보인 1,4-dioxane의 경우 구조-II를 형성하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 CO₂가 작은 동공에 포획된 것의 의미이다.

3-1-4. propane 가스 첨가의 영향

철강공정 배기가스에서의 CO₂ 분리를 위한 가스 promoter 첨가에 대한 직접적인 연구는 보고되지 않았다. 하지만, CO₂와 H₂ 혼합 가스 하이드레이트 상평형 연구 문헌을 통하여[21] 제철소 배기가스 중 CO₂ 분리에 대한 적용 가능성을 짐작해 볼 수 있다.

우선 하이드레이트의 해리열은 Clausis-Clapeyron Equation을 이용하여 계산할 수 있는데, 이것은 열역학적 상평형 조건의 압력(P)과 온도(T)를 예측하는 중요한 factor가 된다.

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H_d}{zR} \tag{22}$$

이 때 R은 Universal constant이고, z는 Gas compressibility이다.

Fig. 15에서 보는 바와 같이 약 39% CO₂의 유사한 조성인 38.3% CO₂ 조성에 3.2% C₃H₈를 첨가한 결과, 하이드레이트의 상평형 조건이 동일 온도에서 약 0.35 MPa 정도 완화된 것을 확인할 수 있다[21].

일반적인 제철소 배기가스의 조성인 19% CO₂와 N₂(balance)의 혼합 조건에서 가스 상태인 미량의 C₃H₈를 첨가하여 완화된 상평형 조건을 얻는다면 유기 및 무기첨가제 이용 시 발생하는 후처리 공정 비용이 들지 않는다는 장점이 있다. 하지만, 하이드레이트의 형성 시 선별적인 가스의 포획 특징으로 인하여 시간에 따라 가스 조성이 변화하므로 하이드레이트 형성에 따른 정량적인 결과를 얻기 위해서는 다양한 미시적 연구가 필요하다는 단점이 예상된다.

3-2. Surfactant 첨가에 따른 영향(속도론적 연구)

Fig. 16은 일정한 온도, 압력조건에서 가스 하이드레이트의 형성 속도 측정을 나타내는 그림이다. 실험을 위한 온도와 압력조건이 충족되었을 때, 반응기 내부의 기체와 액체 상태 성분의 접촉면 활성화를 위하여 일반적으로 실험실 규모의 장비에서는 자석 젓개 (Magnetic bar)를 이용하여 교반시키게 되는데, 교반을 시작하게 되는 시점부터 반응기 내부에서 하이드레이트가 형성될 때까지의 시간을(㉠) 핵 생성 시간(Induction time)이라 한다. 일반적으로 하이드레

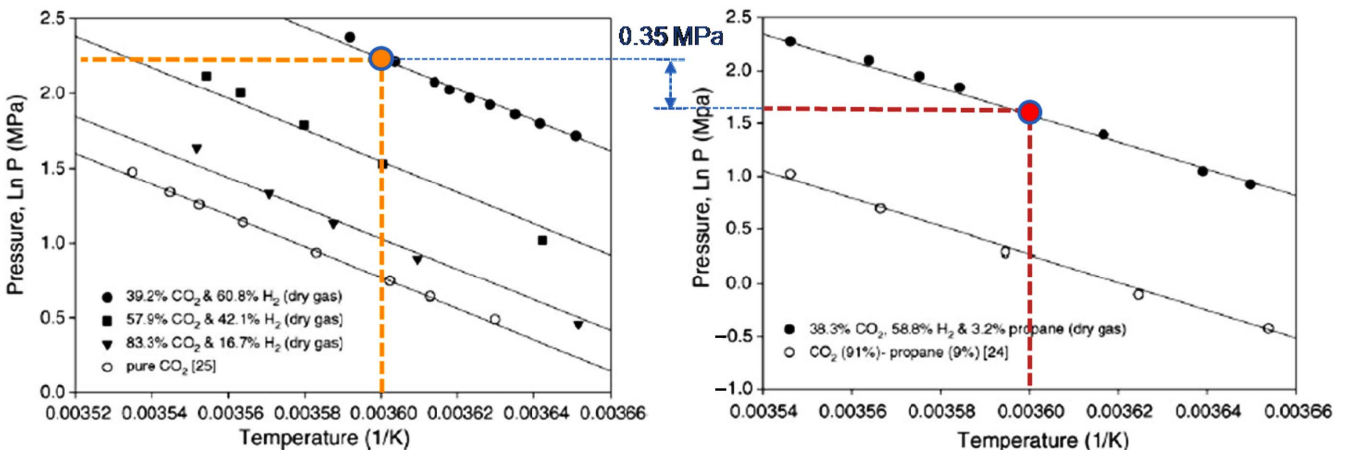


Fig. 15. A Clausis-Clapeyron plot based on the hydrate equilibrium data from the CO₂/H₂ mixture with and without C₃H₈[21].

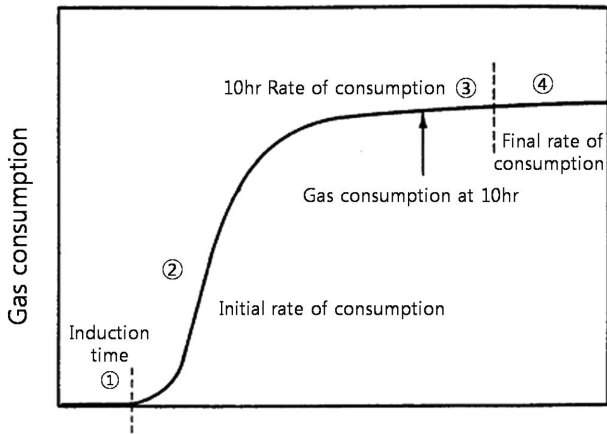


Fig. 16. Gas Consumption vs. Time for Hydrate Formation[7].

이트는 초기에 급격한 반응속도를 보이며 형성되고(②), 이후 반응속도가 매우 느려져(③), 최종적으로는 평형상태에 도달하게 된다(④). 이는 가스 분자들이 하이드레이트가 형성되는 초기 시점에 동공 내부로 포집된다는 것을 의미한다. 온도 조건을 일정하게 하고 압력을 증가시키면, 구동력의 차이에 따라 하이드레이트의 형성 속도 또한 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

현재, 가스 하이드레이트 방법을 실제 공정에 적용하려는 연구가 활발히 진행 중이지만, 느린 하이드레이트 형성 속도 및 Interstitial water로 인한 낮은 하이드레이트 전환율 등으로 인한 문제점이 드러나고 있는데 이를 해결하기 위한 방안으로 계면활성제(Surfactant)를 첨가하여 하이드레이트 형성속도를 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 따라서 최근 CO₂ 하이드레이트 형성 시 연구되고 있는 Surfactant 첨가의 효과에 대하여 조금 더 살펴 보겠다.

3-2-1. SDS(sodium dodecyl sulfate)+THF(tetrahydrofuran) 첨가의 영향

계면활성제(surfactant)는 소량의 첨가로 계면의 장력을 현저히 떨어뜨려 기체와 액체의 접촉면을 증대시키는 역할을 하는 대표적인 하이드레이트 형성속도 촉진제다[15].

Fig. 17에서 보는 바와 같이 SDS, THF, 또는 이 둘을 함께 첨가한 결과, CO₂ 하이드레이트 형성이 Single THF, Single SDS를 첨가하

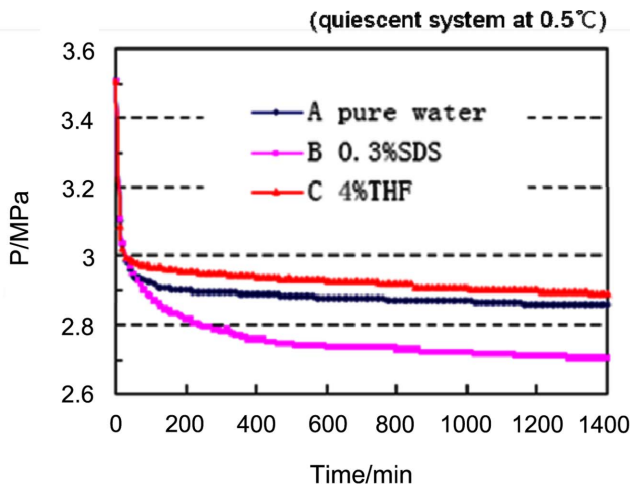


Fig. 17. Effects of SDS additions on hydrate formation[24].

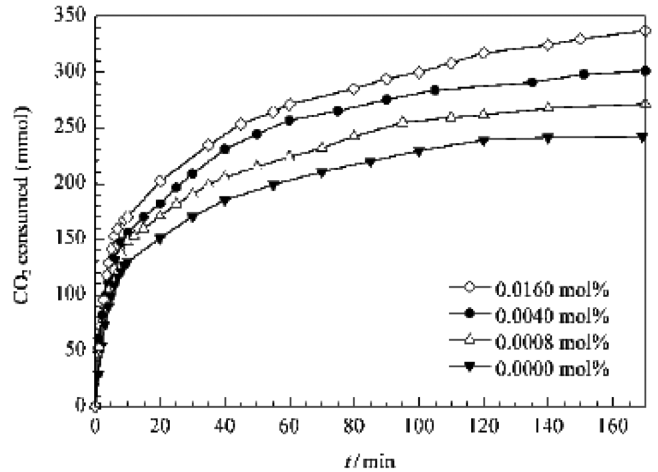


Fig. 18. The effect of [C₄mim][BF₄] concentration on hydrate formation rate[25].

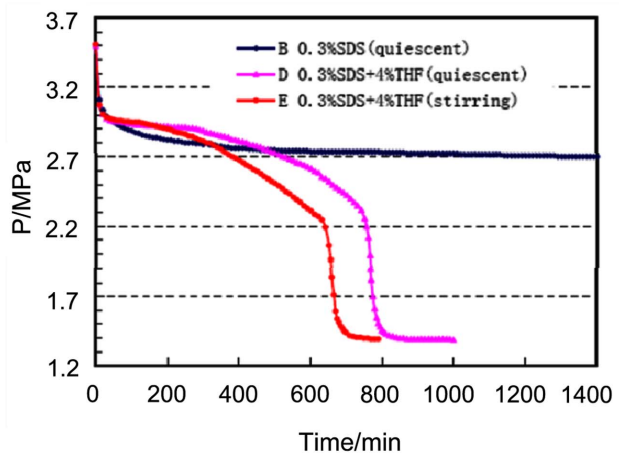
는 것보다 함께 첨가하였을 때 하이드레이트가 형성되는 양이 증대되어 평형에 도달하였을 때 1.4 MPa를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 두 물질의 동시 첨가로 인하여 하이드레이트 형성이 촉진된 메커니즘은 설명되지 않았으나, Y. Zhong[23]은 SDS 첨가 시 Micelle이 형성되어 물 분자를 많이 끌어당김으로써 하이드레이트 형성이 촉진된다고 주장하였다.

3-2-2. 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate 첨가 영향

휘발성, 독성을 지닌 기존 촉진제와는 달리, 최근 친환경적인 Ionic liquids에 관한 연구가 활발히 진행 중이다[25]. Fig. 18에서 보면 첨가제 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate을 넣지 않았을 때보다, 첨가제 농도가 증가됨에 따라 시간에 따른 CO₂ 가스의 소모 즉, CO₂ 하이드레이트 형성의 속도와 양이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 하지만 증가되는 속도와 양이 다른 Surfactant의 촉진 효과와 비교하였을 때 미미한 것으로 판단된다.

3-3. 가스 하이드레이트 형성 반응기 설계

제철소 배기가스의 CO₂를 처리하기 위한 연구에서 또 한가지 중요한 부분은 대량으로 배출되는 가스를 연속적으로 처리 할 수 있는



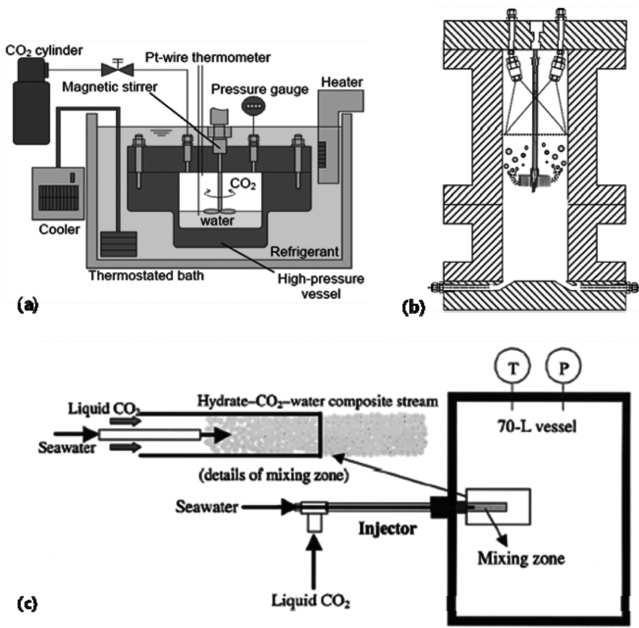


Fig. 19. Gas hydrate apparatuses. (a) Magnetic drive apparatus[14]; (b) Water Spray apparatus[26]; (c) A pparatus using CO₂ ocean sequestration[27].

효과적인 반응기 설계이다. 일반적으로 실험실 규모로 사용되는 장비는 하부에서 자력으로 구동하는 자석 젓개(Magnetic bar) 또는 Impeller가 부착되어 Magnetic drive 형태로 제작된 기체/액체의 교환 회전식 반응기이다[14]. 핵 생성 시간(Induction time)을 단축시키고, 초기 하이드레이트 형성속도를 증가시키고자 하는 목적에서 개발된 반응기가 스프레이 분사식 반응기인데 실험 전 물을 반응기 내부에 주입하는 기존의 방법과 다르게 상부에서 스프레이 형태로 일정한 크기의 Droplet을 분사시키면서 기체/액체 접촉면을 극대화시켜 주는 역할을 한다[26]. 또한, 공정에서 분리한 온난화 가스를 해양에 저장하는 연구가 진행됨에 따라[2] 단단한 고상 하이드레이트로의 전환율도 조절할 수 있고, 연속적으로 슬러리 형태의 하이드레이트를 배출할 수 있는 장비도 개발되었다[27]. Fig. 19는 세 가지 가스 하이드레이트 설비를 그림으로 보여 주고 있다.

4. HBGS(Hydrate-Based Gas Separation)의 경제성 분석

가스 하이드레이트 형성 방법을 이용한 CO₂ 분리 연구 경제성 분석은 CO₂ 가스에 관한 경제성 분석 연구보다는 천연가스에 관한 연구에 집중되어 있다[29-32]. 대표적인 방법으로 Hideo Tajima[28]가 제시한 Energy consumption을 평가한 방법과 Nguyen Hong Duc[18]이 제시한 시뮬레이션을 이용한 평가 방법이 있다.

4-1. Energy consumption 평가(promoter 미 첨가)

Hideo Tajima *et al.*는 하이드레이트 형성 방법을 이용하여 SF₆, HFC-134a, CO₂와 같은 지구온난화 가스를 분리하였을 때, 그에 따른 예상되는 에너지 소모값을 Liquefaction 방법과 비교 추론하였다[28].

Table 4는 천연가스를 사용하는 화력 발전소에서 배출되는 배기가스의 일반적인 조성이다. 상평형 조건의 완화를 유도할 수 있는 promoter를 사용하지 않았기 때문에 Table 5에서 보는 바와 같이 배기가스 중에서 CO₂를 분리하기 위하여 제시된 조건은 274 K, 140 bar 이고[33], 두 단계(1~20 bar, 20~140 bar)의 공정으로 나누어 분석하였다. 한편, Compression efficiency는 0.8로 설정하였다.

또한, Table 5와 Fig. 20에서 보는 바와 같이 해수를 이용, 두 단계로 가스의 온도를 냉각시키고, CO₂ 하이드레이트의 형성 시 발생하는 열(73 kJ/mol)[7]을 제거하였다.

Table 4, 5 그리고 Fig. 20에 나타난 모든 조건과 공정을 종합하여

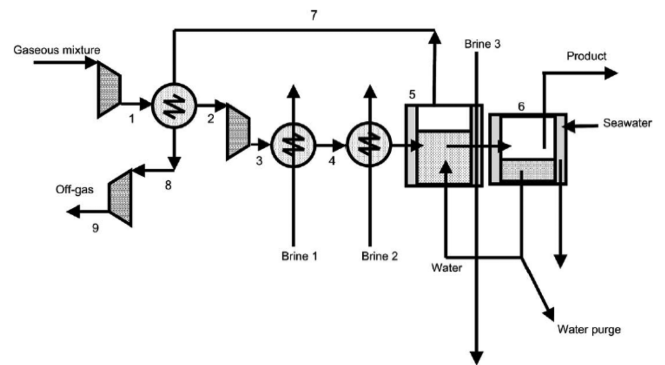


Fig. 20. Process flow diagram for the separation process of CO₂ from the flue gas by using hydrate formation[28].

Table 4. Composition of the feed gas for the separation of CO₂ [28]

| Component | Mole fraction in the feed (-) | Flow rate in the feed (10 ³ Nm ³ /h) | Flow rate in the feed (ton/h) | Flow rate in the product (ton/h) | Flow rate in the off-gas (ton/h) |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| CO ₂ | 0.10 | 100 | 196 | 186.2 | 9.8 |
| N ₂ | 0.79 | 790 | 988 | 0 | 988 |
| O ₂ | 0.04 | 40 | 57 | 0 | 57 |
| H ₂ O(g) | 0.07 | 70 | 56 | 0 | 56 |
| Total | 1.00 | 1000 | 1298 | 186.2 | 1111.8 |

Table 5. Pressure, temperature, and flow rate condition for separating CO₂[28]

| Hydrate formation | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------|---------|-------|-------------|----------|---------|---------|-----|-----|
| Pressure and temperature | | | | | | | | | |
| I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| P _i (bar) | 20 | 20 | 140 | 140 | 140 | 1.0 | 140 | 140 | 1.0 |
| T _i (K) | 776 | 298 | 536 | 298 | 274 | 274 | 274 | 768 | 280 |
| Flow rate (ton/h) | | | | | | | | | |
| Brine 1 | Brine2 | Brine 3 | Water | Water purge | Seawater | Product | Off-gas | | |
| 5310 | 813 | 7466 | 430 | 56 | 6343 | 186 | 1112 | | |

Table 6. Breakdown of the power consumption for the separation process of CO₂ by the hydrate formation[28]

| Power consumption | (MW) |
|---------------------------------------------|--------|
| Compression | 240.1 |
| Brine cooling | 15.3 |
| Water supply for hydrate formation | 0.40 |
| Removal of the heat of hydrate formation | 29.5 |
| Supply of seawater for hydrate dissociation | 0.85 |
| Recovery by the turbine | -127.7 |
| Total | 158.4 |

Table 7. Breakdown of the power consumption for the separation process of SF₆[28]

| Power consumption | (kW) |
|---------------------------------------------|--------|
| <i>Hydrate formation</i> | |
| Compression | 1.436 |
| Brine cooling | 0.043 |
| Water supply for hydrate formation | 0.077 |
| Removal of the heat of hydrate formation | 3.028 |
| Supply of seawater for hydrate dissociation | 0.087 |
| Recovery by the turbine | -0.655 |
| Total | 4.005 |
| <i>Liquefaction</i> | |
| Compression | 5.974 |
| Brine cooling of feed gas | 0.124 |
| Removal of the heat of condensation | 0.640 |
| Recovery by the turbine | -1.972 |
| Total | 4.766 |

에너지 소모 값을 나타낸 표가 Table 6이다. 제시된 공정에서의 전체 에너지 소모 계산 값은 158.4 MW이고, 이것은 CO₂ 1 ton을 처리하는데 약 85달러가 필요한 것을 나타낸다[28].

표에서 보는 것처럼 CO₂를 140 bar까지 가압(compression)하는데 필요한 전력 소모가 240.1 MW로써 대부분의 전력을 차지하기 때문에, 언급된 에너지 Penalty가 15.8%로써[28] 다른 amine 흡수제열의 에너지 Penalty 7~10%[34]에 비교하였을 때 경쟁력이 있지 않았다. 하지만, 앞에서 언급한 바와 같이 하이드레이트의 상평형 조건을 완화시킬 수 있는 promoter를 사용한다면, 가압해야 하는 압력이 약 10 배 정도 줄어들 것이고 그에 따른 전력 소모가 감소할 것이므로 전체 에너지 소모량이 줄일 수 있는 가능성이 있다.

Table 7은 하이드레이트 형성이 매우 쉽게 가능한(275 K일 때, 상압에서 형성 가능) SF₆ 가스[35]의 에너지 소모 예상 값을 Liquefaction 방법과 비교한 도표이다.

Liquefaction법을 이용하였을 때는 전체 에너지 소모가 4.766 kW를 나타내었으나, 하이드레이트 방법을 이용하였을 때는 이보다 약 16% 낮아진 4.005 kW를 나타내었다. 이것은 상압에서도 형성 가능한 SF₆의 상평형 조건으로 인하여 압축(compression) 에너지 소모가 작았기 때문이다. 따라서, CO₂와 N₂ 혼합가스 하이드레이트의 상평

Table 8. Properties of inlet gas[18]

| | CBF top gas | CBF flue gas | NFBF shaft injection | NFBF plasma |
|----------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------|-------------|
| Hours/year | 8,500 | 8,500 | 8,500 | 8,500 |
| Average flow rate (Nm ³ /h) | 663,500 | 457,600 | 595,000 | 288,300 |
| Pressure(bar) | 2.5 | 1 | 2.5 | 2.5 |
| Temperature(°C) | 55 | 200 | 55 | 55 |
| Compression | CO ₂ % | 23 | 24 | 35 |
| | N ₂ % | 77 | 76 | 65 |

형 조건을 완화시킬 경우, SF₆의 경우와 마찬가지로 기타 방법에 비교했을 때 경제적이 될 수 있다.

4-2. Simulation 분석(promoter: TBAB(tetra-n-butyl ammonium bromide, C₁₆H₃₆NBr) 첨가)

Nguyen Hong Duc[18]은 PRO-II(version 7.1)를 사용하여 첨가제 TBAB(tetra-n-butyl ammonium bromide, C₁₆H₃₆NBr)를 첨가하였을 때, 가스 하이드레이트 방법에 대한 경제성을 분석하였다. Table 8에 나타난 것처럼 4가지 종류의 제철소의 고로(Blast Furnace) 가스를 분석 대상으로 선정하였고, 그것은 NFBF(Nitrogen Free Blast Furnace) with shaft injection, NFBF plasma, CBF(Conventional Blast Furnace) top gas와 CBF flue gas이다.

시뮬레이션 분석에 사용된 공정은 50 bar의 압력을 6단계에 걸쳐서 가압(T=283 K)하도록 조정되었으며, 형성된 하이드레이트 Slurry가 각 단계 line 내부를 잘 통과하게 하기 위해서 하이드레이트로의 전환율은 최대 30%로 설정하였다. Table 3을 참조하면 CO₂(23.4%)·N₂-TBAB의 상평형 조건은 282.25 K, 5.5 bar인데, 굳이 상평형 조건보다 훨씬 높은 압력인 50 bar까지 설정한 이유는 언급되지 않았다. 이 공정에는 오직 2가지 화학물질이 필요한데 물과 promoter 역할을

Table 9. Variable cost per ton CO₂ captured[18]

| Technology | NFBF with shaft injection | CBF top gas | NFBF plasma | CBF flue gas |
|-----------------------------------------------|---------------------------|-------------|-------------|--------------|
| CO ₂ concentration of inlet gas, % | 36 | 23 | 35 | 24 |
| Cost, €/ton CO ₂ captured | 16.8 | 22.4 | 14.5 | 29.6 |

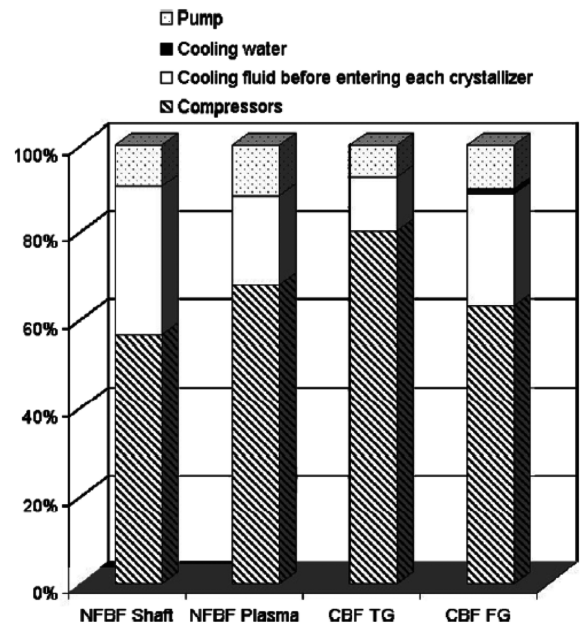


Fig. 21. Cost distribution of each working group[18].

Table 10. Summary of materials and conditions for separation of CO₂ by various processes[36]

| Process | Material | Temperature (°C) | Pressure (atm) | Operation cost (\$/ton CO ₂) |
|------------|--------------------------------|------------------|---------------------|------------------------------------------|
| Absorption | <i>Liquid</i> | | | |
| | MEA | 50(A) & 120(R) | 2.24(A) & 1(R) | 13.9 |
| | MEA (with Fe) | 55(A) & 120(R) | 1(A) & 1(R) | NR |
| | PSR | 50(A) & 100(R) | 2.24(A) & 1(R) | NR |
| | K ₂ CO ₃ | 45(A) & 55(R) | 1(A) & 0.15(R) | NR |
| | <i>Solid</i> | 800(A) & 1000(R) | Atmospheric | NR |
| Absorption | LiOH | | | 27.8 |
| | CFCMS | 30(A) & 60(R) | 19.7(A) & 1(D) | |
| Cryogenic | HSC ⁺ | 25(A) & 40(R) | 0.039(A) & 0.008(D) | NR |
| | | -56.6 | 7.4 | 32.7 |
| | Refrigeration under pressure | -100 | 3000 | NR |
| Membranes | Organic | 25 | 1.01 | NR |
| | DAMA | 25 | 1.00 | NR |
| | Ceramic metallic (ideal) | 350 | 1.00 | NR |
| Hydrate | | 0 | 12.3 | NR |

A represents absorption of adsorption.

R represents regeneration.

D represents desorption.

NR = not reported in the literature.

Moisture content and particulate amounts(such as mass) were not found in the literature for any of the above processes.

Costs(\$/ton CO₂) based on \$0.045/kWh.

하는 TBAB이다. 이들 물질은 공정 중 양적인 손실이나 성질의 변화가 거의 없어 재사용 가능하기 때문에 추가적인 비용이 들지 않는다. Fig. 21에서 알 수 있듯이 앞서 언급한 것처럼 가장 많은 공정 비용을 차지하는 부분은 Compressor의 부분이다.

Table 9는 4가지 CO₂ 조성 별 시뮬레이션 결과를 나타내는데 배출되는 가스 중 CO₂의 농도가 높을수록 경제성이 있다는 결과를 보여주며, 사용되는 promoter에 따라 가격을 보다 많이 절감시킬 수 있다. Absorption, Cryogenic 등의 방법으로 CO₂ 분리 비용을 예상한 Table 10과 비교하였을 때, 가스 하이드레이트 형성을 이용한 방법은 어느 정도 경쟁력이 있음을 알 수 있다(NFBF with shaft injection: 16.8유로→약 24달러/2009년 12월 18일 환율적용).

5. 결 론

이 논문에서는 가스 하이드레이트 방법을 이용한 철강공정 배기 가스 중의 CO₂ 분리 연구에 필요한 사항으로 promoters, surfactants의 최근 연구 동향을 살펴보고 그에 따른 경제성 평가를 소개하였다. 이 논문에서 살펴본 여러 가지 최근 연구들을 종합하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 소개한 promoter 중에서 공정에 적용 가능한 가장 적합한 첨가제는 미량인 0.29%의 첨가로도 획기적인 상평형 조건 완화의 결과를 얻을 수 있는 TBAB이다. 하지만 촉진되는 메커니즘은 명확히 밝혀지지 않았기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

(2) CO₂에 대한 surfactant 첨가에 따른 영향은 타 가스와 비교하였을 때 효과적이지 못하였고, 현재 연구 중인 데이터도 적었다.

(3) 하이드레이트 방법을 이용한 공정의 경제성 분석 결과 압축 공정의 전력소모가 가장 큰 것으로 나타났고, 이것은 promoter 개발의 필요성을 나타낸다. 제철공정 배가스에서 CO₂를 처리하기 위하여 실제 공정에 적용하는데 대한 가능성이 파악되었으며 추가적인 연구가 필요하다.

(4) 효과적인 촉진제의 개발과 에너지 손실을 막기 위한 효율적인

연속적 공정 시스템의 설계가 뒷받침된다면 확고한 경제성을 확보할 수 있다고 판단되므로 보다 심도 깊은 연구가 필요하다.

CO₂를 제거하는 것은 그 안정된 열역학적 특성을 고려할 때 어려운 문제이며, 실제 산업 현장이나 생활에서 CO₂를 대규모로 경제적으로 제거하는 것은 더욱 어려운 문제이다. 가스 하이드레이트를 이용한 분리 방법은 상대적으로 새로운 개념이지만, 본문에서 설명한 바와 같이 높은 분리 효율, 낮은 작동 온도, 환경 문제에 대한 적은 염려 등의 가지고 있는 장점들을 고려하면 매우 효과적인 방법이 될 수 있다. 그러나, 경제성을 확보하기 위한 첨가제의 선정, 공정의 개선 및 최적화 방법들에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

감 사

이 연구는 포항산업과학연구원과 포스코, 지식경제부 에너지자원 인력양성사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Houghton, J. T., Meira Fildo, L. G., Collander, B. A., Harris, N., Kattenberg, A. and Maskell, K., *Climate change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK(1996).
- Lee, H., Lee, C. S. and Kang, J. M., "Carbon dioxide Ocean Sequestration Using Gas Hydrate," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 135(2003).
- Kim, J. S., A Climatic change and CO₂ Separation technologies, *NICE*, **25**, 5(2007).
- Yoon, J.-H. and Lee, H., "Clathrate Phase Equilibria for the Water-Phenol-Carbon Dioxide System," *AIChE J.*, **43**, 1884-1893(1997).
- Seo, Y. and Lee, H., "A New Hydrate-Based Recovery Process for Removing Chlorinated Hydrocarbons from Aqueous Solutions," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3386-3390(2001).
- Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equi-

- librium Measurements,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397-4400(2000).
7. Sloan, E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York(1998).
 8. Jeffrey, G. A. and McMullan, R. K., *Progress Inorganic Chemistry*, **8**, 43(1967).
 9. Gudmundsson, J. S., Parlaktuna, M., Levik, O. I. and Andersson, V., “Laboratory for Continuous Production of Natural Gas Hydrates,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, **912**, 851(2000).
 10. Javanmardi, J., Nasrifar, K., Najibi, S. H. and Moshfeghian, M., “Economic Evaluation of Natural Gas Hydrate as An Alternative for Natural Gas Transportation,” *Applied Thermal Engineering*, **25**, 1708-1723(2005).
 11. Lee, H., Lee, J.-W., Kim, D. Y., Park, J., *et al.*, “Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage,” *Nature*, **434**, 7034, 743(2005).
 12. Lee, J. D., Kim, Y. S., Lee, H. J. and Kim, Y. D., “A Study of Desalination Using CO₂ Hydrate Technology,” *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates(ICGH 2008)*.
 13. Lin, W., Delahaye, A. and Fournaison, L., “Phase Equilibrium and Dissociation Enthalpy for Semi-clathrate Hydrate of CO₂ +TBAB,” *Fluid Phase Equilibria*, **264**, 220-227(2008).
 14. Hatakeyama, T., Aida, E., Yokomori, T., Ohmura, R. and Ueda, T., “Fire Extinction Utilizing Carbon Dioxide Hydrate,” *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates(ICGH 2008)*.
 15. Seo, Y., Kang, S. -P. and Lee, H., Gas Hydrate: The prospect of the Next generation energy source, *NICE*, **26**, 3(2008).
 16. Linga, P., Adeyemo, A. and Englezos, P., “Medium-Pressure Clathrate Hydrate/membrane Hybrid Process for Postcombustion Capture of Carbon Dioxide,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 315-320 (2007).
 17. Kang, S.-P., Lee, H., Lee, C.-S. and Sung, W.-M., “Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing CO₂, N₂ and Tetrahydrofuran,” *Fluid Phase Equilibria*, **185**, 101-109(2001).
 18. Duc, N. H., Chauvy, F. and Herri, J.-M., “CO₂ Capture by Hydrate Crystallization - A Potential Solution for Gas Emission of Steel-making Industry,” *Energy Conv. Manag.*, **48**, 1313-1322 (2007).
 19. Shin, H. J., Lee, Y.-J., Im, J.-H., Han, K. W. and Yoon, J.-H., “Thermodynamic Stability, Spectroscopic Identification and Molecular Composition of Binary CO₂ Clathrate Hydrates,” *proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrate(ICGH 2008)*.
 20. Park, Y., Cha, M., Cha, J.-H., Shin, K. and Lee, H., “Swapping Carbon Dioxide for Complex Gas Hydrate Structures,” *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrate(ICGH 2008)*.
 21. Kumar, R., Wu, H.-J. and Englezos, P., “Incipient Hydrate Phase Equilibrium for Gas Mixtures Containing Hydrogen,” carbon dioxide and propane. *Fluid Phase Equilibria*, **244**, 167(2006).
 22. Sloan, E. D. and Fleyfel, F., “Hydrate Dissociation Enthalpy and Guest Size,” *Fluid Phase Equilibria*, **76**, 123(1992).
 23. Zhong, Y. and Rogers, R. E., “Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation,” *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4175-4187(2000).
 24. Liu, N., Gong, G., Liu, D. and Xie, Y., “Effects of Additives on Carbon Dioxide Hydrate Formation,” *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates(2008)*.
 25. Chen, Q., Yu, Y., Zeng, P. and Yang, W., “Effect of 1-butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate on the Formation Rate of CO₂ Hydrate,” *J. Nat. Gas Chem.*, **17**, 264(2008).
 26. Linga, P., Kumar, R., Ripmeester, J. A. and Englezos, P., “Hydrate Processes for CO₂ Capture and Scale up Using a New Apparatus,” *Proceedings of the 6th ICGH(2008)*.
 27. Lee, S. Y. and Adams, E., “CO₂ Hydrate Composite for Ocean Carbon Sequestration,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3701-3708(2003).
 28. Tajima, H., Yamasaki, A. and Kiyono, F., “Energy Consumption Estimation for Greenhouse Gas Separation Processes by Clathrate Hydrate Formation,” *Energy*, **29**, 1713-1729(2004).
 29. Moridis, G. J., Collett, T. S., Boswell, R., Kurihara, M., Reagan, M. T., Koh, C. and Sloan, E. D., “Toward Production from Gas Hydrates: Status, Technology, and Potential,” *Society of Petroleum Engineers - Unconventional Reservoirs Conference*, 30-71 (2008).
 30. Moridis, G. J., Collett, T. S., Boswell, R., Kurihara, M., Reagan, M. T., Koh, C. and Sloan, E. D., Toward production from gas hydrates: Current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential, *Society of Petroleum Engineers - Unconventional Reservoirs Conference* 30-71(2008).
 31. Zhang, W.-D., Liu, Y.-J., Ren, S.-R. and Wang, R.-H., “Thermal Analysis on Heat Injection to Natural Gas Hydrate(NGH) Recovery,” *Nat. Gas Ind.*, **28**(5), 77-79(2008).
 32. Iwasaki, T., Katoh, Y., Nagamori, S., Oya, N., and Takahashi, S., “Continuous Natural Gas Hydrate Crystallization Process by Static Mixing of Fluids,” *In: Proceedings of the 5th international conference on gas hydrates*, **4**, 1010(2005).
 33. Adisasmito, S., Frank, R. J. and Sloan, E. D., “Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 68-71(1991).
 34. Halmann, M. M. and Steinberg, M., *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology*, Boca Raton: Lewis Publishers(1999).
 35. Lee, B. R., Lee, H. J., Kim, S. H., Lee, J. D. and Kim, Y. D., “Surfactant Effects on SF₆ Hydrate Formation,” *J. Colloid. Interface Sci.*, **331**(1), 55-59(2009).
 36. Aaron, D. and Tsouris, C., “Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review,” *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 321-348(2005).