

천연가스 수송을 위한 가스 하이드레이트의 구조적 특성에 대한 실험적 연구

김 남 진* · 김 중 보†

(2002년 9월 13일 접수, 2002년 12월 16일 심사완료)

Experimental Study on the Structural Characteristics of Gas Hydrates for the Transportation of Natural Gas

Namjin Kim and Chongbo Kim

Key Words: Hydrate(하이드레이트), Natural Gas(천연가스), Nucleation(핵생성), Cavity(공동)

Abstract

Natural gas hydrates typically contain 85 wt.% water and 15 wt.% natural gas, and commonly belongs to cubic structure I and II. When referred to standard conditions, $1m^3$ solid hydrates contain up to $172Nm^3$ of methane gas, depending on the pressure and temperature of production. Such large volumes make natural gas hydrates can be used to store and transport natural gas. So, the tests were performed on the formation of natural gas hydrate is governed by the pressure, temperature, gas composition etc. The results show that the formation pressure of structure II is lower about 65% and the solubility is higher about 3 times than that of structure I.

1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동(cavity)내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 Fig. 1과 같이 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물로, 그 결정구조는 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동구조로 n^m 으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 공동을 의미하며, 현재까지 알려진 공동의 유형은 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다. Fig. 2와 같이 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})가 결합된

것을 구조 I 이라고 하며 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 속한다. 또한 Fig. 3에서 보듯이 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성된 것을 구조 II라고 하며 프로판, 부탄 등이 속한다. 마지막으로 Fig. 4와 같이 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 12면체($4^35^66^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 공동으로 결합된 것을 구조 H라고 하며 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산, 펜탄 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 속한다.⁽¹⁾

Table 1 Structural characteristics of gas hydrates

Parameters	Structure I	Structure II
No. of H ₂ O molecules in the unit cell	46	136
No. of 5^{12}	2	16
No. of $5^{12}6^2$	6	-
No. of $5^{12}6^4$	-	8
Lattice parameters at 273K(nm)	1.2	1.73
Crystal type	Cubic	Cubic

† 책임저자, 회원, 인하대학교 기계공학과

E-mail : cbkim@inha.ac.kr

TEL : (032)860-7313 FAX : (032)868-1716

* 인하대학교 대학원

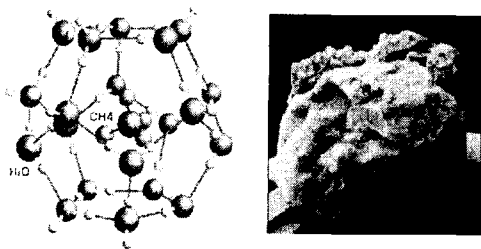


Fig. 1 Gas hydrate

천연가스를 대체하며 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 천연가스 하이드레이트가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하게 발생하여 그 원인을 조사한 결과, 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막고 있다는 것으로 밝혀지면서 천연가스 하이드레이트가 주목을 받게 되었다.⁽²⁾ 천연가스 하이드레이트는 95% 이상이 메탄으로 구성되어 있는 가장 일반적인 가스 하이드레이트의 일종으로 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역 등지에서 자연적으로 발생한 천연가스 하이드레이트의 분포가 확인되었으며, 그 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양이라고 보고하였다.^(3,4) 따라서 천연가스 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 새로운 에너지분야로 크게 주목을 받고 있다.

또한 순수 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 그 분자식은 $CH_4 \cdot 5.75H_2O$ 이다. 따라서 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 표준상태에서 $1m^3$ 의 메탄 하이드레이트는 $172m^3$ 의 메탄가스와 $0.8m^3$ 의 물로 분해된다.⁽⁵⁾ 만약 이와 같은 특징을 역으로 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 Fig. 1과 같이 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.⁽⁶⁾

천연가스는 메탄을 주성분으로 하는 혼합가스

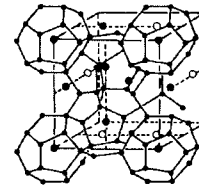
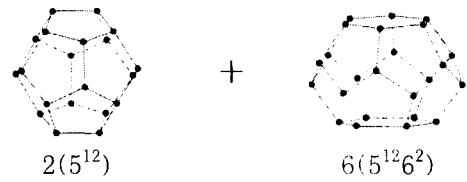


Fig. 2 Crystalline lattice of gas hydrate, structure I

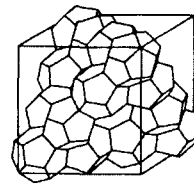
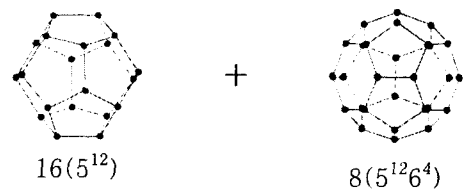


Fig. 3 Crystalline lattice of gas hydrate, structure II

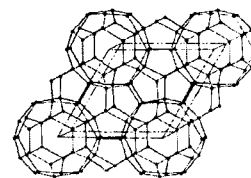
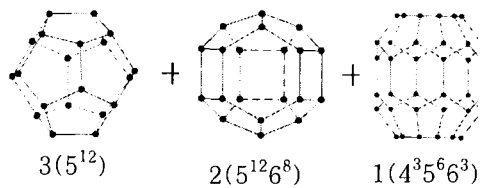


Fig. 4 Crystalline lattice of gas hydrate, structure H

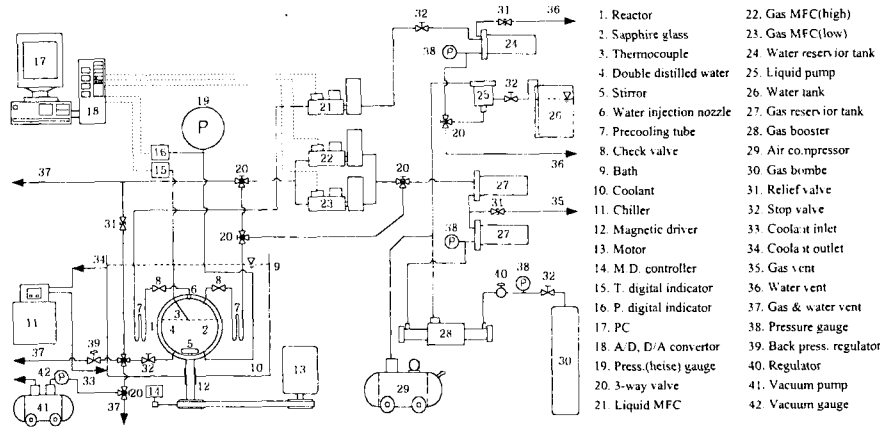


Fig. 5 Schematic diagram of the apparatus

이기 때문에 그 조성비에 따라서 서론에서 설명한 구조 I, II, H를 모두 만들 수 있다. 즉 천연가스 내에 에탄이 10%이상일 경우 구조 I이지만 구조 II의 성질을 지니고, 반대로 노말부탄은 0.108% 이상이면 구조 II를 형성하지만 구조 I과 같은 특성을 가지고 있다. 또한 이소부탄은 0.01% 이상이면 구조 II, 이소펜탄은 0.866% 이상이면 구조 H를 형성한다. 그 외에 노말펜탄은 하이드레이트를 만들지 못하여 구조에 영향을 주지 못하고, 질소와 이산화탄소는 조성비에 관계없이 구조 I을 형성한다. 그러나 이들 가스가 혼합된 경우 분자량이 큰 가스의 구조에 지배를 받는다. 그러나 국내로 수입되는 천연가스 중 이소펜탄의 성분은 0.05%이하이기 때문에 구조 H는 형성하지 못하고 대부분 구조 II에 속한다.⁽¹¹⁾

천연가스 하이드레이트를 상업적으로 생산할 때 고체상태로 존재하는 하이드레이트를 분해시켜 발생하는 gas와 기존의 천연가스를 액화방법 대신에 하이드레이트를 이용하여 수송할 경우 하이드레이트 구조 II를 형성하고, 순수 메탄으로 정제하여 하이드레이트를 만들 경우 구조 I에 해당하게 된다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트 구조 I과 구조 II의 특성을 규명하고자 한다. 또한 천연가스 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 상당히 길고 가스 용해율이 낮다. 따라서 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 가스에 물을 분무하여 gas와 물의 접촉면적을 높여주는 방법

이 제시되고 있지만,⁽⁷⁾ 아직 그 효과를 입증하지 못하고 있다. 따라서 본 논문에서 자체 제작한 고압용 분사노즐을 이용하여 천연gas와 메탄gas가 물과 반응할 때 그 효과를 입증하고, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험장치

본 연구를 위해서 Fig. 5와 같은 실험장치를 제작하였다. 600ml의 반응기(1)와 1.5 l의 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 gas와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에 직경 80mm의 사파이어 글라스(2)를 부착하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 실험용 gas와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브(7)의 길이를 2m이상 확보하였다. MFC(Bronkhorst Hi-tech Co.)의 경우 액체용(21, 0-1000g/hour), 가스 고유량용(22, 0-60 l/min)과 저유량용(23, 0-1500ml/min)으로 설치하였으며, 실험압력의 97-98%까지는 가스 고유량용 MFC(22)로 나머지 2-3%는 저유량용 MFC(23)를 작동시킴으로써 순간적으로 고유량이 유입되어 발생할 수 있는 초과압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위

Table 2 Compositions of natural gas

	Certified Concentration (mol/mol)	Uncertainty
Methane(CH ₄)	90.8784%	
Ethane(C ₂ H ₆)	5.63%	±2%
Propane(C ₃ H ₈)	2.52%	±2%
iso-Butane(i-C ₄ H ₁₀)	0.493%	±2%
n-Butane(n-C ₄ H ₁₀)	0.447%	±2%
iso-Pentane(i-C ₅ H ₁₂)	102PPM	±3%
Nitrogen(N ₂)	214PPM	±3%

0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0-350kgf/cm², Heise Co.)와 디지털 지시계(16, Sensys Co., M/N: SC100)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32 인치 T-타입 열전대(3, OMEGA Co.)와 디지털 지시계(15, Yokogawa Co., M/N: UM330E)를 사용하였다. 그리고 매 10초단위로 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽어 PC(17)에 저장하도록 하였다. 또한 반응물질로는 이차중류수와 99.99% 메탄가스(구조 I, Quadren Cryogenic Co., 47 l) 그리고 국내로 수입되는 인도네시아산 천연가스(구조 II, Rigas Co., 47 l)를 사용하였으며 그 조성은 Table 2와 같다.

3. 실험방법 및 결과

모든 실험이 일관성을 갖기 위해서 같은 시간 동안 진공펌프(4)를 이용하여 반응기 내의 잔류 가스를 제거하였다. 또한, 중류수는 액상펌프(25)를 이용하여 보조탱크(24)에 19MPa로 가압시켜 반응기에 300ml를 넣어준 후 반응기의 온도가 실험온도에 도달할 때까지 방치하였다.

3.1 평형점 측정실험

하이드레이트는 일반적으로 고압·저온의 조건에서 안정한 상태를 유지하며, 이러한 안정영역을 벗어나게 되면 쉽게 물과 가스로 분해되는 특징이 있다. 따라서 하이드레이트 형성과 분해를 시각적으로 확인할 수 있기 때문에 제작된 실험장치의 특성을 고려하여 상평형 실험을 수행하게 되는데, 대표적인 방법으로는 Fig. 6과 같이 등온과 등압실험을 들 수 있다. 즉 임의의 온도(B)에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력(D)보다 높은 압력(A)으로 하이드레이트를 형성시킨

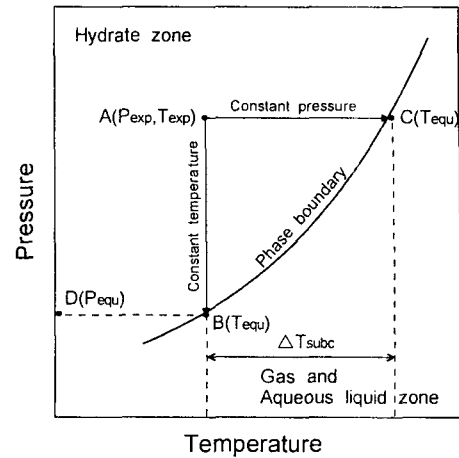
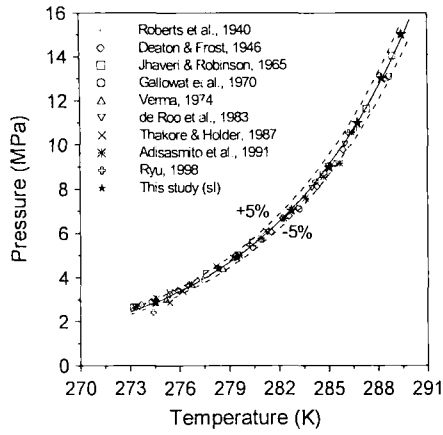


Fig. 6 Experimental method

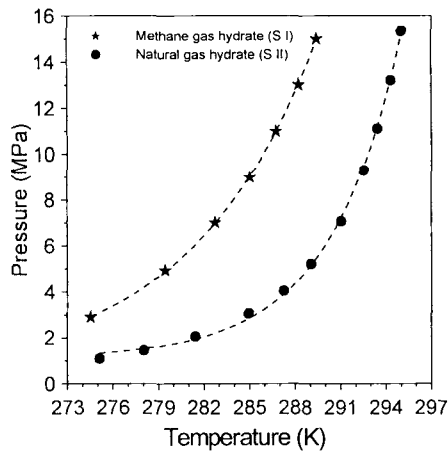
후 과정 A→B와 같이 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 서서히 감소시키는 등온실험과 과정 A→C와 같이 압력을 일정하게 유지하면서 온도를 상승시키는 등압실험이 있다.⁽⁸⁾ 본 실험에서는 위의 두 가지 실험을 모두 수행한 결과 실험장치의 특성상 등온을 유지시켜주는 방법보다는 압력을 일정하게 유지시켜주는 방법이 용이했으며 또한 하이드레이트가 분해되는 모습을 명확히 관찰할 수 있었기 때문에 다음과 같은 방법으로 등압실험을 수행하였다.

실험이 수행되기 전 미리 반응기의 가스측 체크밸브(8)를 제거시켰다. 반응기에 중류수를 300 ml 주입하고, 274.15K까지 냉각시킨 후 보조탱크에서 19MPa의 고압상태로 준비된 실험용 가스를 압력 1-15MPa까지 각각 주입하고 일정시간동안 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건(A)을 유지하였다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1K의 온도상승율로 반응기의 온도를 상승시켰다(과정 A→C). 이 때 증가하는 압력은 3방향밸브(20)의 조작과 MFC를 통하여 가스를 배출(37)시킴으로써 정압을 유지 하였다. 이와 같은 방법으로 하이드레이트의 용해가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도를 측정하여 Fig. 7에 표시하였다.

Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 기존의 실험결과⁽¹⁾와 본 연구에서 수행한 구조 I의 평형점과 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 실험장치와 실험방법이 타당함을 알 수 있었으며, 구조 II에 대한 평형점은 Fig. 7(b)에 나타내었다. 그림에서



(a)



(b)

Fig. 7 Equilibrium points of structures I and II

볼 수 있듯이 동일온도 조건에서 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮으며, 동일압력 조건하에서도 상대적으로 높은 온도에서 하이드레이트가 생성된다. 따라서 천연가스를 하이드레이트화시켜 수송할 경우 구조 I보다는 구조 II로 만드는 공정이 경제적으로 유리하다는 것을 알 수 있다. 본 실험의 결과로 얻어진 평형온도와 압력에 대한 관계는 식 (1)과 같고, 그 계수는 Table 3에 표시하였다.

3.2 하이드레이트 핵 생성시간 측정실험

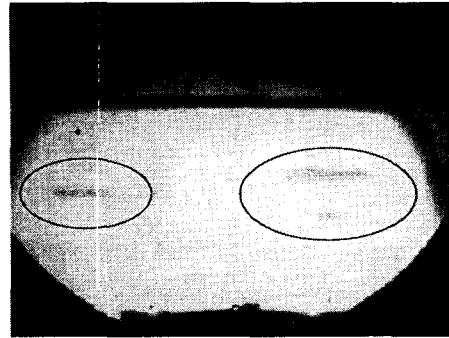


Fig. 8 Photograph of hydrate nucleation

Table 3 Constants for pressure in MPa and temperature in K

	Structure I	Structure II
a	5.384E-01	1.111E-00
b	1.023E-14	3.303E-26
c	1.205E-01	2.078E-01

$$P_{equil} = a + b \times e^{cT_{equil}} \quad (1)$$

Fig. 6에서 하이드레이트 생성시 실험온도 $A(T_{exp})$ 의 평형압력 $D(P_{equil})$ 보다 높은 압력 $A(P_{exp})$ 를 가해주거나, 실험압력 $A(P_{exp})$ 의 평형온도 $C(T_{equil})$ 보다 낮은 온도 $A(T_{exp})$ 를 만들어주면 그 생성이 가속화되는데 이때 온도 $A(T_{exp})$ 와 $C(T_{equil})$ 의 차를 과냉도(ΔT_{sub})라고 한다.

반응기에 증류수를 300ml 주입하고, 실험온도 $A(T_{exp})$ 로 냉각시킨 후 실험압력 $A(P_{exp})$ 까지 각각 실험용 가스를 주입하였다. 실험압력 $A(P_{exp})$ 에 도달한 후 Fig. 8의 원안에 표시한 것과 같은 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 관찰하여 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 9에서 알 수 있는바와 같이 과냉도가 작을수록 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한 동일한 과냉도 조건에서는 구조 I이 구조 II보다 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있다는 것을 알 수 있으며, 구조 I의 경우 9K, 구조 II에서는 11K 이상의 과냉도에서는 실험압력까지 가압하

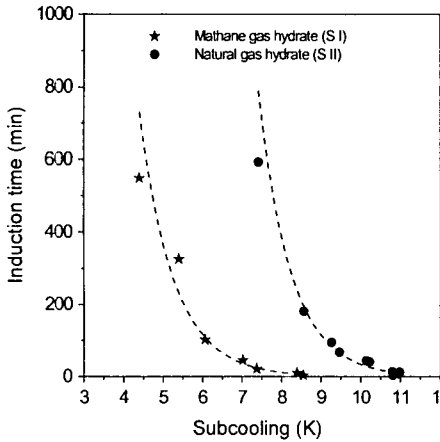


Fig. 9 Induction time of hydrate nucleation

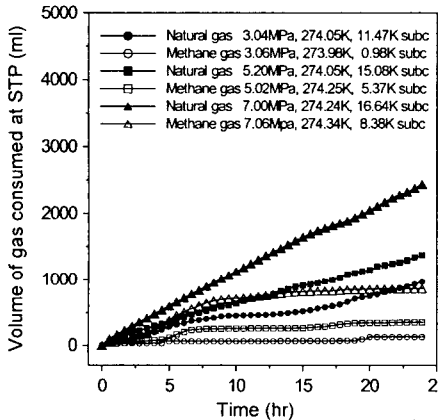


Fig. 10 Gas consumption volume for variable degrees of subcooling

는 도중에 하이드레이트가 생성되어 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 결과로부터 얻은 핵생성시간을 예측할 수 있는 식은 다음과 같다.

구조 I ;

$$\ln(\text{time}) = -1.150 \times \Delta T_{\text{subc}} + 11.650 \quad (2)$$

구조 II ;

$$\ln(\text{time}) = -1.214 \times \Delta T_{\text{subc}} + 15.671 \quad (3)$$

3.3 과냉도에 따른 가스 소모량 측정실험

반응기에 증류수를 300ml 주입하고, 274.15K까

지 냉각시킨 후 실험가스를 실험압력 $A(P_{\text{exp}})$ 까지 주입하였다. 실험은 24시간 동안 수행되었으며, 실험 종결시까지 정온을 유지하여 주었다. 실험가스와 증류수가 반응하여 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 가스용 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압을 유지하도록 하였다. 그리고 실험압력 $A(P_{\text{exp}})$ 에 도달 한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 온도와 압력을 평균하여 가스 소모량과 함께 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 과냉도가 클수록 가스 소모량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 또한 동일한 압력에서 구조 II의 과냉도가 크고, 하이드레이트를 만드는 공극수도 구조 I보다 구조 II가 많아 가스가 포집될 수 있는 공간이 넓기 때문에 구조 II가 구조 I보다 3배 이상의 가스 소모량을 보이고 있다. 따라서 하이드레이트를 구조 II로 만들어 주는 것이 하이드레이트 속에 가스를 많이 포집시킬 수 있는 방법임을 알 수 있다

3.4 증류수 분사에 따른 가스 소모량 측정실험

3.3절의 실험은 반응기 내에 증류수를 주입한 후 가스를 분사하는 방법으로 이는 가스와 증류수의 접촉면적이 작다. 따라서 본 실험은 반응기 내에 먼저 실험용 가스를 주입한 후 증류수를 분사하여 가스와 증류수의 접촉면적을 높여 가스 소모량을 증가시키고자 수행한 실험이다.

Fig. 11과 같이 과냉도변화에 따른 가스 소모량 측정실험에서 24시간 동안 소모된 가스 총량을 진공상태인 반응기 내에 주입한 후(A-A'), 실험온도인 274.15K로 냉각하였다(A'-B). 이후 반응기가 실험온도에 도달하면 증류수가 노즐을 통해 시간당 1000ml로 약 17분 동안 300ml를 액적 지름 약 $5\mu\text{m}$ 로 분사하였다(B-C).

증류수 분사가 끝나면 실험가스를 주입하여 정압을 유지하였으며(D), 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압조건을 유지하도록 하여 그 결과 소모된 가스량을 Fig. 12에, 압력변화는 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 12에서 알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 구조 I과 구조 II 모두 하이드레이트 생성시간을 줄일 수 있었다. 또한 Fig. 13(a)에서 구조 I의 경우 분사 종료 후 압력이 실험압력의 약 90%로 감소되어 실험압력

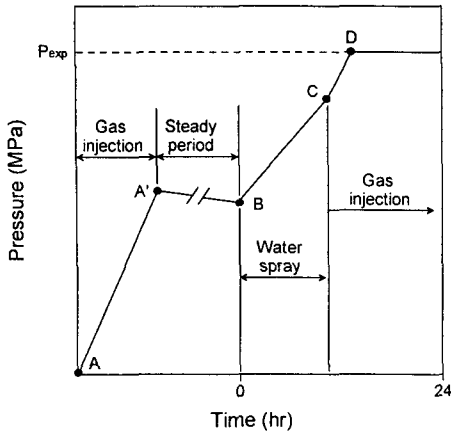
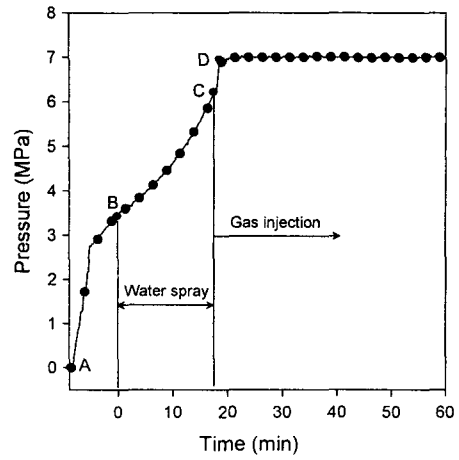


Fig. 11 Water spray test method



(a) Methane gas

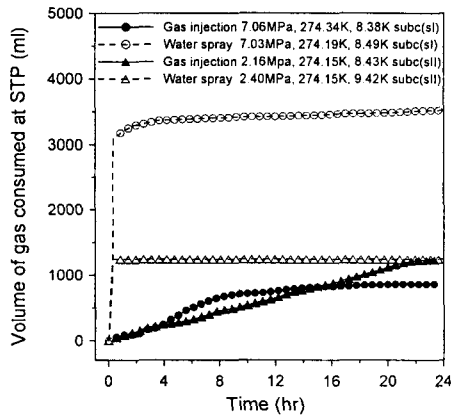
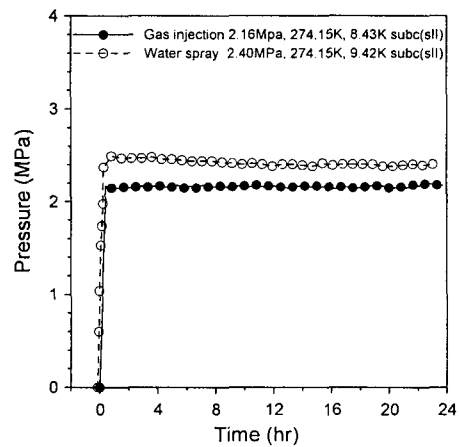


Fig. 12 Comparison of the volume of gas consumed according to gas injection and water spray methods

(7MPa)을 유지시켜주기 위해서 약 10% 보충하여 주기 때문에 가스 분사방법보다 약 4배의 가스 소모량을 보였다. 그러나 구조 II의 경우 구조 I과 같은 증가를 보이지 않고 있다. 이는 Table 1에 나타내었듯이 구조 II의 기본 셀크기가 구조 I보다 크고, Fig. 9에서 보듯이 하이드레이트 핵 생성시간이 길기 때문에 물을 분사하는 동안 하이드레이트가 충분히 생성되지 않았고, 하이드레이트 부피도 상대적으로 크기 때문에 Fig. 13(b)에서 보는 바와 같이 물분사 종료 후 과잉압력이 형성되어 구조 I과 같은 큰 효과를 얻지 못한 것으로 사료된다.

또한 Fig. 12에서 알 수 있듯이 하이드레이트



(b) Natural gas

Fig. 13 Pressure change according to water spray and gas injection

가 생성되는 순간 가스 소모량이 증가하지만 하이드레이트가 생성된 후의 가스 소모량은 거의 증가하지 않는다. 따라서 반응기 내에 하이드레이트로 형성되지 못한 증류수를 순환시켜 재 분사시키는 방법이 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그리고 구조 I과 구조 II의 과냉도가 각각 9K, 11K이상에서는 물분사가 이루어지지 않으므로 하이드레이트 생성시 노즐을 이용할 경우 과냉도 9K와 11K이하에서 수행하여야 한다.

3.5 하이드레이트 연소실험

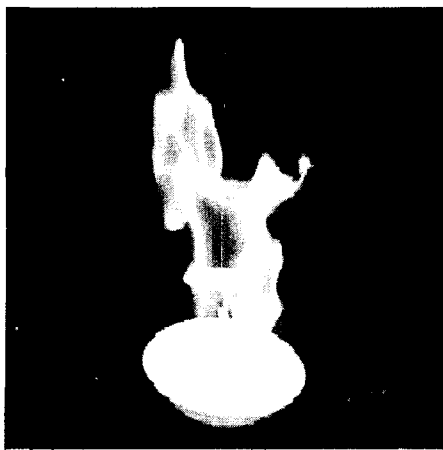


Fig. 14 Combustion of methane hydrate

메탄가스와 증류수를 11MPa, 274.15K로 충분히 반응시킨 후 생성된 하이드레이트를 반응기에서 채취하여 점화시킨 결과 Fig. 14와 같이 연소가 잘됨을 볼 수 있었다.

4. 결 론

(1) 구조 I 과 II에 대한 정압실험을 통하여 평형점을 측정한 결과 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮아짐을 알 수 있었다.

(2) 동일한 과냉도에서 구조 I이 구조 II보다 하이드레이트가 빨리 형성되었으며, 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서는 구조 I과 구조 II의 과냉도를 각각 9K, 11K 이상으로 만들어 줄 필요가 있음을 알았다.

(3) 동일한 압력에서 구조 II의 과냉도가 크고, 하이드레이트를 만드는 공극수가 구조 I보다 구조 II가 많아 가스가 포집될 수 있는 공간도 넓기 때문에 구조 II가 구조 I보다 약 3배 이상의 가스 소모량을 보였다.

(4) 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 기본 셀의 크기가 크고, 하이드레이트 핵 생성시간이 길기 때문에 물을 분사하는 동안 하이드레이트가 충분히 생성되지 않아 구조 I과 같은 노출효과를 얻지 못하였으며, 생성된 하이드레이트를 점

화시킨 결과 연소가 잘 됨을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2001학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.(INHA-22100)

참고문헌

- (1) Sloan, E. D., 1998, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1~318.
- (2) Hammerschmidt, E. G., 1934, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission Lines," *Int. Eng. Chem.*, Vol. 26, pp. 851~855.
- (3) Kvenvolden, K. A., 1988, "Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere," *Chem. Geol.*, Vol. 71, pp. 41~51.
- (4) Chang, D. G., Kim, N. J., Lee, J. Y., and Kim, C. B., 2000, "Simulation of two phase flow in porous media after dissociation of methane hydrate," *Proceeding of the KSME 2000 Fall Annual Meeting*, pp. 241~246.
- (5) Okuda, Y., 1996, "Exploration research on gas hydrates in Japan," *5th Petroleum exploration and development symposium*, pp. 62~98.
- (6) Gudmundsson, J. S., Andersson, V., and Levik, O. I., 1997, "Gas storage and transport using hydrates," *Offshore Mediterranean Conference*.
- (7) Okui, T., 1997, "Utilization of Methane Hydrate," *JIE J.*, Vol. 76, No. 5, pp. 390~397.
- (8) Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D., and Bishnoi, P. R., 1987, "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrate," *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, No. 11, pp. 2647~2658.