

## 하이드레이트 제조시 다양한 화학물질 첨가에 의한 영향 분석

모 용 기 · †이 영 철 · 조 병 학 · 백 영 순

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터  
(2004년 3월 12일 접수, 2004년 10월 2일 채택)

### An analysis of influence on chemical additives in gas hydrate formation

Yong-Gi Mo · Young-Chul Lee · Byoung-Hak Cho and Young-Soon Baek  
LNG Technology Research Center, R & D Division, Korea Gas Corporation,  
Incheon, 406-130, Korea

(Received 12 March 2004 ; Accepted 2 October 2004)

#### 요 약

이 연구는 가스 하이드레이트 제조시 첨가제로 아세톤, 디메틸부탄, 폴리비닐알코올, 메탄올, 에틸렌글리콜 등의 다양한 화학약품을 이용하여 하이드레이트 생성 특성을 변화시키는 것이다. 아세톤, 디메틸부탄, 폴리비닐 알코올을 첨가하여 하이드레이트를 제조한 경우 가스 저장능력은 순수한 물로 하이드레이트를 제조한 경우보다 증가하였다. 이중 폴리비닐알코올은 다른 첨가제보다 더 많은 가스를 저장하므로 가장 유용한 생성 촉진제로 판단된다. 사용된 첨가제중 메탄올과 에틸렌글리콜은 생성 억제제의 특성을 나타내었고 에틸렌글리콜보다 메탄올이 조금 더 낮은 가스 저장능력을 나타내어 유용한 생성 억제제로 판단된다. 그러나 생성 억제제로서의 메탄올과 에틸렌글리콜이 낮은 농도인 경우 가스 저장능력이 순수한 물보다 증가하는 생성 촉진제의 특성을 보여준다.

**Abstract** - This work carried out experiment to change characteristics of hydrate formation using various chemicals which are acetone, dimethylbutane, polyvinylalcohol, methanol and ethylene glycol as additives in gas hydrate formation. Gas storage ability of formed hydrate with acetone, dimethylbutane and polyvinylalcohol in gas hydrate formation increased higher than that obtained with pure water. Among them, polyvinylalcohol showed best gas storage ability, so it is a more useful promoter. Methanol and Ethylene glycol in using additives showed the characteristics of inhibitor and methanol is lower gas storage ability than ethylene glycol as a inhibitor in hydrate formation, so it is a more useful inhibitor. But, low concentration of methanol and ethylene glycol showed considerably higher gas storage ability of hydrate than that obtained with pure water and showed the characteristics of promoter in gas hydrate formation.

**Key words** : gas hydrate, additive, promoter, inhibitor, surfactant, polymer

#### 1. 서 론

가스 하이드레이트란 저온·고압 조건하에

서 수소결합을 하는 고체상 격자 (hydrogen - bonded solid lattice) 내에 하이드레이트 형성자 (guest molecule)로 주로 메탄가스가 포획되어

형성된 결합체를 말한다. 이러한 하이드레이트는 심해저나 동토지대에서 자연발생적으로 매장되어 있으며 천연가스의 주원료인 메탄가스를 포집하고 있고, 그 저장량이 수십조m<sup>3</sup> ~ 수천조m<sup>3</sup> 정도로 추정되고 있다. 이 정도의 매장량은 앞으로 사용가능한 화석연료의 매장량 보다 2배 이상 많은 양으로 석유에너지의 고갈에 따른 대체연료로서 각광을 받고 있다. 또한 메탄가스는 화석연료를 이용한 연소보다 이산화탄소 발생량이 1/3로 감소되므로 온실가스의 주범인 이산화탄소의 발생량을 줄일 수 있어 청정에너지로 인식되고 있다.

가스 하이드레이트는 특정 온도, 압력 범위에서 쉽게 생성될 수 있다. 우리의 이전 연구인 순수한 물을 이용하여 천연가스 하이드레이트를 제조하는 실험에서 가스 함유량을 측정 한 결과, 물의 부피의 약 84배에 해당하는 천연가스를 저장하였다. [1-2]

하이드레이트 제조시 첨가제를 이용하면 하이드레이트 생성에 관한 열역학적 평형 조건이나 반응 속도 등을 변화시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 첨가 효과를 이용하면 더 많은 양의 가스를 저장하여 저장 및 수송 분야에 활용하거나 하이드레이트 생성을 방해하여 파이프라인을 통한 천연가스의 운송시 파이프라인 내에서 하이드레이트가 생성되어 발생하는 관 폐쇄 (pipeline blocking) 현상을 방지할 수 있다. [3] 이와 같이 하이드레이트 첨가제에는 하이드레이트 생성을 방해하는 inhibitor(생성 억제제)와 생성을 증가시키는 promoter(생성 촉진제)로 분류할 수 있다. 이와 같이 하이드레이트 생성시 특정 효과를 발생시키는 첨가제를 찾기 위한 연구가 이전부터 활발히 이루어지고 있고 surfactant(계면활성제)와 polymer(고분자)는 새로운 첨가제로서 각광 받고 있다. [4-5]

Urdahl 등은 계면활성제, 고분자 그리고 다양한 종류의 화학약품들을 사용하여 이러한 첨가제들이 하이드레이트의 생성에 미치는 영향을 실험하였다. 실험 결과에서 이들 화학약품들은 하이드레이트 생성 촉진제 또는 억제제로서의 영향을 나타내었다. [6]

본 실험에서는 다양한 화학약품을 하이드레이트 첨가제로 이용하여 가스 하이드레이트 제조시 첨가제의 첨가효과에 대한 영향을 연구하였다.

## II. 실험 및 실험방법

가스 하이드레이트 제조장치의 개략도를 Fig. 1

에 나타내었다. 본 장치에서 공급 가스는 LNG를 기화시킨 압축된 천연가스(Compressed Natural Gas)를 사용하였고 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10 MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 압력조정기를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM (Mass Flow Meter)를 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기

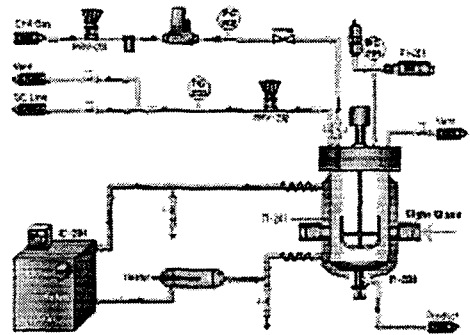


Fig. 1. Schematic diagram of gas hydrate system.

위하여 공급가스라인이 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스 하이드레이트 제조를 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 500 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 sight glass를 설치하여 고압반응시에도 반응기 내부를 관찰할 수 있도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력센서(Pressure transducer)와 온도센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기를 일정 온도를 유지하기 위하여 재킷을 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매를 재킷으로 보내어 일정한 온도를 유지되도록 PID tuning을 하였다. 여기서 사용된 모든 장치는 컴퓨터를 통하여 제어되도록 자동화된 가스 하이드레이트 제조 시스템을 구축하였다.

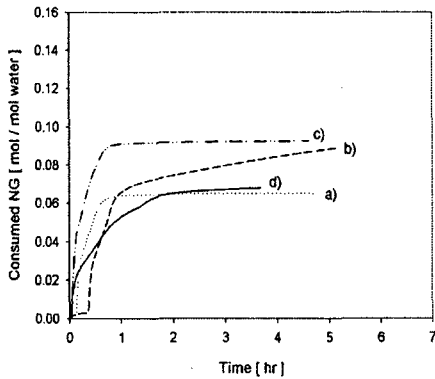


Fig. 2. Effect of the concentration of acetone (Acetone concentration : a) 6.2 wt%, b) 14.5 wt%, c) 26.4 wt%, d) Pure water) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

Table 1. Class of additives.

List	Manufacturer
Acetone	DUKSAN PURE Chem. CO., LTD
2,2-Dimethylbutane (DMB)	ACROS ORGANICS
1,3-Dimethyl-cyclohexane, cis + trans(DMCH)	Lancaster Synthesis
Polyvinyl Alcohol(PVA)	ORIENTAL Chem. Ind.
Ethylene Glycol(EG)	Junsei Chemical Co., Ltd
Methanol (MeOH)	HAYMAN

첨가제를 이용한 가스 하이드레이트 제조방법은 다음의 순서를 따랐다. 첨가제를 포함한 수용액 250ml를 반응기에 넣고 천연가스의 주입/배출을 통하여 퍼지 시키고 완전 밀폐시킨 후 원하는 온도까지 냉각시켰다. 원하는 온도에 도달하면 공급가스를 원하는 압력이 될 때 까지 주입한 후 압력조정기와 평압이 되도록 유지시키고 anchor type의 교반기를 특정 교반속도로

유지되도록 교반시켜 반응속도 향상을 유도하였다. 가스 하이드레이트 제조를 위한 압력, 온도, 교반 속도의 조건은 6.0 MPa, 276.65 K, 600 rpm으로 유지 시켰다.

본 실험에서 사용된 첨가제는 Table. 1과 같고 각각 첨가제의 첨가량은 실제 현장에서 사용될 수 있도록 가능한한 최소농도로 하였으며 억제제의 경우에도 최소 투입량으로 최대 효과를 이끌어 낼 수 있는 특정 농도 범위에서 실험을 실시하였다.

### III. 결과 및 토의

대표적인 생성 촉진제로서 잘 알려진 아세톤을 첨가하여 가스 하이드레이트를 제조한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 반응기의 온도는 276.65 K으로 유지하였고, 공급되는 천연가스는 6.0 MPa의 압력으로 반응기에 공급되었으며 반응 교반 속도는 600 rpm을 유지하였다. 처음 6.2 wt% (2 mol%)를 첨가하였을 경우에는 순수한 물로 하이드레이트를 제조하였을 때의 가스 함유량과 거의 차이가 없었으나 아세톤의 첨가량이 증가할수록 점차 가스 함유량이 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 가스의 함유량이 전체 가스 함유량의 90%정도 되기까지의 전체 반응 속도가 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 경우 약 2시간 정도가 걸리는데 비하여 아세톤을 첨가한 경우에는 약 1시간 정도로 단축됨으로써 반응 속도가 빠름을 알 수 있다. 단, b)의 경우 하이드레이트 생성 반응 개시까지 지체유도시간(induction delay time)이 길어져서 반응이 늦게 시작되었으나 그 축적되는 반응 속도는 순수한 물로만 하이드레이트를 제조하는 것 보다 빨라짐을 알 수 있다. 서등의 연구에서 아세톤을 3 mol% 첨가한 경우 평형온도가 상승하여 가스 하이드레이트 제조시 동일 압력 조건에서 비교하면 상대적으로 더 높은 온도에서 하이드레이트 생성이 가능하다고 보고 되었다. 이와 같이 아세톤은 첨가제의 특성중 생성 촉진제로서 작용하지만 가스 하이드레이트에 함유될 수 있는 최대 이론 가스 함유량인 0.17 mole of CH<sub>4</sub> / mole of water 에 비하여 가스 함유량이 매우 적으므로 산업용으로 유용한 생성 촉진제라고 할 수 없다.[7]

Fig. 3은 가스 하이드레이트를 제조시 디메틸부탄을 첨가하여 첨가 효과를 나타낸 것이다. 반응기의 온도는 276.65 K, 압력은 6.0

MPa, 교반속도는 600 rpm을 유지하면서 제조하였다. 전체적으로 순수한 물로 하이드레이트를 제조하였을 때 보다 반응속도와 가스 함유량이 증가하였다. Fig. 3 a)의 경우 디메틸부탄을 2.0 wt% 첨가하였으나 첨가 효과가 거의 없었고 b)~d)의 경우 첨가제의 농도가 증가함에 따라 축적되는 가스의 양도 증가함을 알 수 있다. 가스 함유량이 전체가스 함유량의 90%까지 가스가 축적되는데 약 1시간 정도로 단축되는건 아세톤과 비슷하고 전체 가스 함유량도 비슷하다. 이는 디메틸부탄도 아세톤과 마찬가지로 생성 촉진제로서 효과를 나타내지만 최대 이론 가스 함유량과 경제성을 고려하면 그 효과는 크지 못하다는 것을 알 수 있다.

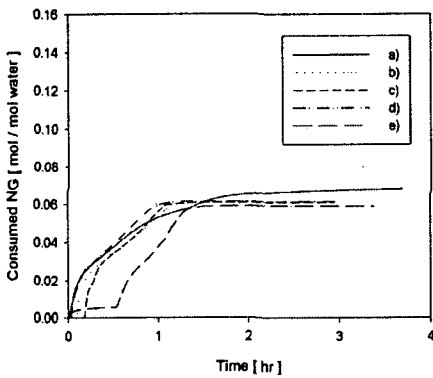


Fig. 3. Effect of the concentration of Dimethylcyclohexane (DMCH concentration : a) Pure water, b) 1.0 wt%, c) 2.0 wt%, d) 4.0 wt%, e) 10.0 wt%) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

가스 하이드레이트 제조시 디메틸사이클로헥산의 첨가 효과에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응기의 온도는 276.65 K이었고 압력은 6.0 MPa, 교반속도는 600 rpm을 유지하면서 제조하였다. 디메틸사이클로헥산은 첨가되는 농도에 관계없이 가스 함유량이 거의 일정하였고 가스 하이드레이트 생성 반응 속도도 첨가제 없이 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조하였을 때와 거의 비슷하게 변화가 없었다. 가스 하이드레이트 제조시 디메틸사이클로헥산의 첨가는 예상과는 달리 아무런 영향도 주지 않았다.

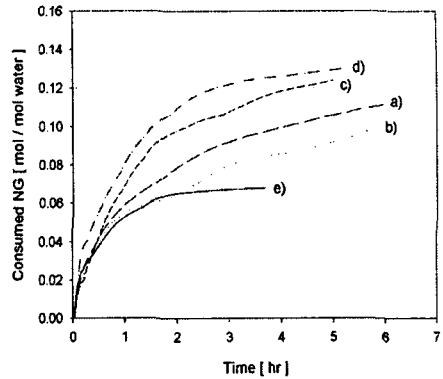


Fig. 4. Effect of the concentration of Polyvinylalcohol (PVA concentration : a) 0.02 wt%, b) 0.05 wt%, c) 0.1 wt%, d) 0.2 wt%, e) pure water) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

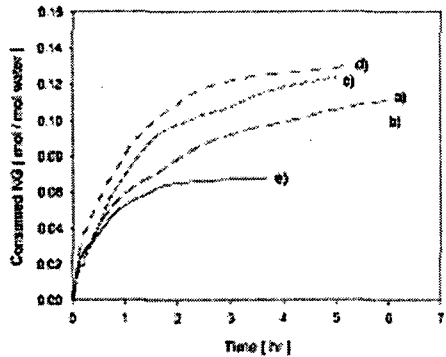


Fig. 5. Effect of the concentration of Polyvinylalcohol (PVA concentration : a) 0.02 wt%, b) 0.05 wt%, c) 0.1 wt%, d) 0.2 wt%, e) pure water) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

Fig. 5는 가스 하이드레이트 제조시 폴리비닐알코올의 첨가 효과에 대한 결과를 나타낸 것이다. 반응 조건은 276.65 K, 6.0 MPa, 600 rpm을 유지하였다. 그림에서 보이는 것처럼 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 결과에 비해 폴리비닐알코올의 첨가는 가스 함유량을 크게 증가시켰다. 또한 폴리비닐알코올의 첨가량이 많을수록 가스 함유량도 증가하고 있다.

Fig. 5 c), d)의 경우 전체 가스 함유량이 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 경우의 가스 함유량보다 거의 2배에 가까운 증가를 보여준다. 이로서 폴리비닐알코올은 적은 양의 첨가라도 가스 함유량이 크게 증가하는 유용한 생성 촉진제임을 알 수 있다.

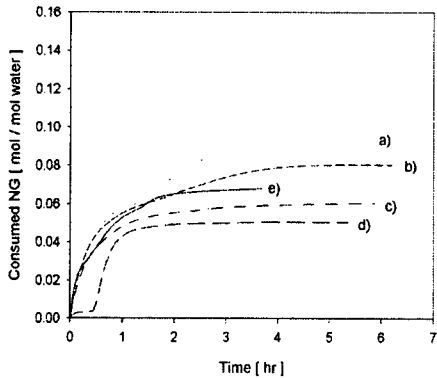


Fig. 6. Effect of the concentration of Ethylene Glycol (EG concentration : a) 2.0 wt%, b) 4.0 wt%, c) 10.0 wt%, d) 20.0 wt%, e) Pure water) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

Fig. 6은 가스 하이드레이트 제조시 첨가제로 에틸렌글리콜을 사용하였을 때 그 첨가효과에 대한 결과를 나타낸 것이다. 하이드레이트 제조 조건은 반응기를 276.65 K, 6.0 MPa, 600 rpm으로 유지한 상태에서 제조되었고 에틸렌글리콜의 첨가 농도는 2.0~20.0 wt%이다. Fig. 6 a)와 b)의 경우, 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 경우보다 가스 함유량이 증가하였다. 특히 a)의 2.0 wt% 첨가는 아세톤 26.4 wt% (10.0 mol%)를 첨가한 경우와 비슷하게 가스 함유량이 증가하였다. 여기서 가스 함유량의 증가는 에틸렌글리콜이 생성 촉진제로서 작용하였음을 나타낸다. Fig. 5 c)와 d)의 경우에는 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조한 경우보다 가스 함유량이 감소하였고 d)로 갈수록 즉, 첨가농도가 증가할수록 가스 함유량의 감소 폭이 증가하였다. 여기서 Fig. 6의 d)의 경우에서와 같이 가스 함유량 감소는 생성 억제제의 첨가 효과를 나타낸 것이다. 이와 같이 에틸렌글리콜은 낮은 농도로 첨가하였을

때 생성 촉진제로서 작용한다. 그러나 첨가량이 증가할수록 생성 촉진제에서 생성 억제제의 첨가 효과로 전환되고 첨가량이 많으면 좋은 생성 억제제의 효과를 나타낸다. 이것은 어느 특정한 농도 이상으로 에틸렌글리콜을 첨가할 경우에만 생성 억제제로서 사용이 가능함을 나타내는 것으로 생성 억제제 선정과 적정량 결정에 있어서 필히 고려해야 할 것으로 판단된다.

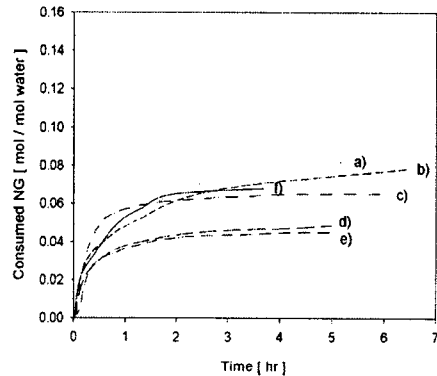


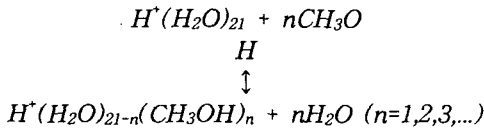
Fig. 7. Effect of the concentration of Methanol (MeOH concentration : a) 1.0 wt%, b) 2.0 wt%, c) 4.0 wt%, d) 6.0 wt%, e) 10.0 wt%, f) Pure water) in gas hydrate formation at 276.65 K, 6.0 MPa and 600 rpm.

Fig. 7은 가스 하이드레이트 제조시 메탄올의 첨가 효과에 대한 결과를 나타낸 것이다. 반응 조건은 276.65 K, 6.0 MPa, 600 rpm을 유지하였다. 에틸렌글리콜과 같이 낮은 농도인 1.0 ~ 2.0 wt%를 첨가한 경우에는 그 효과가 크지는 않지만 촉진제로서의 특성을 보여주고 있고 4.0 wt% 이상에서는 하이드레이트 생성 억제제로서의 특성을 보이고 있으며, 6.0 wt% 이상에서는 억제능력의 증가 폭이 줄어들어 가는 것으로 보인다.

에틸렌글리콜과 메탄올은 널리 알려진 생성 억제제이고 그중 메탄올은 현재 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 하이드레이트 생성 억제제이다. 그러나 Fig. 6과 7에 나타난 것처럼 첨가 농도에 따라 억제제로서의 효과뿐만 아니라 촉진제로서의 역할도 하는 것으로 관찰되었다.[7]

메탄올의 경우 YAMAMOTO 등의 연구에서 [8] 메탄올의 첨가량에 따른 첨가 효과를 mass

spectrum으로 분석하였다. 메탄올이 적은 농도로 첨가된 경우(5.0 wt% MeOH)에 안정화된 cluster는 주로  $(H_2O)_n$ 과 약간의  $CH_3OH_n$ 분자로 구성된다. 순수한 물의 안정된 cluster인  $(H_2O)_{21}H^+$ 와 유사한  $(H_2O)_{21}CH_3OH_n$  cluster ( $n=0,1,2,3,\dots$ )는 아주 안정하고 다음과 같이 물 cluster와 상호 작용한다.



이와 같이 메탄올이 낮은 농도로 첨가되었을 때 하이드레이트 형성의 개시에서 발생하는 수소결합의 확대를 유발하고 이러한 수소결합은 물속의 수소결합을 더욱 증가시키게 된다. 그리고 알코올 분자의 비극성 부분은 격자구조를 조직하기 위하여 근접하는 물분자를 유인하는 효과가 있다. 이로 인하여 하이드레이트 형성의 개시에서 알코올의 존재는 물분자 사이의 수소결합을 증가시키고 물의 격자구조 형성을 이끌어내는 두 가지 효과가 있다.[9] 이러한 이유로 적은 농도의 메탄올을 첨가하면 가스 함유량이 증가하는 것이다.

메탄올의 첨가량이 증가(60.0 wt% MeOH)하면  $(H_2O)_{21}H^+$ 와 같은 물의 피크는 mass spectrum에서 거의 찾아볼 수 없고  $(H_2O)_nH^+(CH_3)_m$  ( $n \neq m$ )과 같이 물과 메탄올이 혼합된 cluster가 많이 관찰된다. 그로 인하여 수소결합을 할 수 있는 형태의 물분자가 감소하게 되어 하이드레이트 형성을 억제하는 생성 저해제로서 작용하게 된다.

메탄올의 첨가량을 98.0 wt%로 증가하면 mass spectrum은  $(CH_3OH)_n$   $n=1,2,3,\dots$ 의 cluster만 나타나게 되어 물 분자의 수소결합은 완벽하게 제거되고 메탄올만 존재한다. 메탄올은 현재 가장 많이 사용하는 상업적 첨가제로서 실제 공정에서 하이드레이트 생성을 막기 위해 사용되는 농도는 약 24.0 wt%이다.[9] 이러한 첨가 농도는 경제적으로 고비용을 유발하므로 보다 경제적인 대체 생성 억제제의 연구가 매우 시급하다.

지금까지 실험에서 나타난 첨가제의 첨가 효과를 Table 2에 정리하였다. 첨가제중 생성 억제제로 나타난 것은 아세톤, 디메틸부탄, 폴리비닐알코올 그리고 낮은 농도에서의 에틸렌

글리콜과 메탄올이다. 이중 폴리비닐알코올이 가장 유용한 생성 촉진제이다. 첨가제중 생성 억제제로 나타난 것은 에틸렌글리콜과 메탄올이고 이중 유용한 생성 억제제는 메탄올이다.

Table 2. Addition Effect of additives

Additive	Promoter	Inhibitor
Acetone	△	×
DMB	△	×
DMCH	×	×
PVA	○	×
EG	△ (low conc.)	△
MeOH	△ (low conc.)	○

#### IV. 결 론

본 실험에서 사용된 첨가제중 가장 유용한 생성 억제제는 메탄올로 나타났고 가장 유용한 생성 촉진제로서는 폴리비닐알코올로 나타났다. 폴리비닐알코올은 적은 양의 첨가로도 생성 촉진제로서 큰 효과를 나타내고 있다. 폴리비닐알코올은 물에 잘 녹는 수용성 고분자 물질로 수소결합을 하는 OH기가 다량 함유되어 있어서 하이드레이트 생성시 하이드레이트 격자 생성을 위한 물의 수소결합을 증가시켜 더 많은 가스가 축적되는 것으로 판단된다. 이는 천연가스 하이드레이트의 제조 및 수송에 있어서 유용한 생성 촉진제로 사용이 가능하다.

에틸렌글리콜과 메탄올의 농도에 따른 서로 다른 첨가 효과는 첨가제의 첨가량이 특정 농도 이하에서는 물의 수소결합을 증가시켜 생성 촉진제로서 작용하였고 특정 농도 이상에서는 첨가제가 물의 수소결합을 감소시켜 생성 억제제로서 작용하는 것으로 나타났다. 이는 하이드레이트를 형성할 때 물의 수소결합형성에 관여를 한 것으로 판단된다. 그러므로 이러한 첨가제의 경우 특정 농도 이상으로 첨가하였을 경우에만 생성 억제제로서 작용하므로 상업적으로 이용시 반대의 효과가 나타나지 않도록 주의하여야 한다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부 주도의 기술개발 프로그램에 의해 수행중인 연구과제의 일환으로 작성하였습니다.

참 고 문 헌

- [1] 이영철, 조병학, 백영순, "가스의 저장 · 수송을 위한 메탄 하이드레이트 제조 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 6, 517-523, (2002)
- [2] 이영철, 조병학, 백영순, "메탄/천연가스 하이드레이트의 제조 및 특성 비교 분석", J. Korean Institute of Gas., Vol 7, No. 3, 32-43, (2003)
- [3] Makogon. Y.F., Makogon T.Y., Holditch S.A., "Kinetics and Mechanisms of Gas Hydrate Formation and Dissociation with Inhibitors", *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 777-796, (2000)
- [4] Kelland, M. A., T. M. Svartaas & L. A. Kybvik. "Control of Hydrate Formation by Surfactants and Polymers", SPE 28506. *Proceeding of the SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition*. New Orleans, September 25-28. 431-438, (1994)
- [5] Irvin. G., Li. S., Simmons. B., John. V., McPherson. G., Max. MPellenbarg. R., "Control of gas hydrate formation using surfactant systems. Underlying concepts and new applications", *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 515-526, (2000)
- [6] Urdahl, O.A., Lund, P., Mork & T. N. Nilsen. "Inhibition of Gas Hydrate formation by Means of Chemical Additives", *Chemical Engineering Science*, 50(5): 863-870. (1995)
- [7] 서유탉, 강성필, 이훈, "메탄 하이드레이트의 생성속도에 촉진제가 미치는 영향", 화학공학의 이론과 응용, 제6권 1호, p.657 (1999)
- [8] Yamamoto, Y. Nagashima, K. Kornai, T. Wakisaka, A. "Effect of Inhibitor Methanol on the Microscopic Structure of Aqueous Solution". *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 797-806, (2000)
- [9] Yousif, M. H. "Effect of Under-inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the Hydrate- Control Process" *SPE Production & Facilities*, 185, August (1998)