

하이드레이트 결정 성장에 관한 억제제의 영향 연구

Effects of Thermodynamic Inhibitors on Hydrate Crystal Growth

정다운^a, 차민준^{a*}

Dawoon Jeong^a, Minjun Cha^{a*}

^a Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, 1 Gangwondaehakgil, 24341, Gangwon-do Chuncheon-si

Received 11 September 2020; Revised 21 October 2020; Accepted 22 October 2020

Abstract

In this study, the effects of thermodynamic hydrate inhibitors on hydrate formation and dissociation behaviors were identified. The nucleation and growth of CP hydrate in the presence of methanol were monitored by optical microscope. Cyclopentane was used to demonstrate the oil phase in the pipeline in this study. Hydrate morphology, required time for hydrate formation, hydrate dissociation temperature were also identified by experiments. With the addition of methanol in water solution, the hydrate nucleation as well as hydrate growth were delayed. Moreover, hydrate morphology was also varied with the addition of methanol. Hydrate formation and dissociation temperature also decrease as the concentration of methanol increases.

Keywords: Hydrate, Crystal Growths, Inhibitor, Methanol

1. 서론

석탄, 석유, 천연가스는 현재에도, 그리고 미래에도 주력으로 사용되는 에너지원으로 전망되고 있다. 이러한 에너지 소비 전망은 지속적이며 안정적인 석유 및 천연가스는 시추, 개발, 생산을 필요로 하며, 가스하이드레이트 형성에 의한 수송관 막힘 현상은 가스 생산 중단으로 귀결될 수 있는 중대한 문제이기 때문에, 이를 해결하기 위한 연구가 반드시 필요하다. 가스하이드레이트 형성을 통한 수송관 막힘 현상은 Fig. 1과 같이 단계에 따라 발생하여, 이 문제를 해결하기 위하여 억제제(Inhibitor)를 사용하여, 수송관 내 하이드레이트 형성으로 인한 막힘현상을 예방하는 기술이 시도되고 있다^[1-3].

수송관 내 하이드레이트의 형성을 통한 막힘현상을 예방하기 위

해 억제제의 사용뿐만 아니라, 하이드레이트의 형성, 결정 성장에 대한 분석 연구가 반드시 필요하며 특히 억제제가 투입된 상황에서 하이드레이트 형성 온도, 결정 성장속도, 결정조직, 해리 온도 등은 수송관 내의 하이드레이트 상황을 이해하는데 중요한 제반 데이터를 제공해줄 것으로 여겨진다^[1-3].

이에 따라, 본 연구에서는 대표적으로 수송관 내 하이드레이트 형성을 억제하기 위한 열역학적 하이드레이트 억제제(Thermodynamic hydrate inhibitors, THI)의 대표물질인 메탄올(Methanol, MeOH)의 영향을 관찰하기 위한 실험적 연구를 진행하였다.

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6251

fax: +82-33-259-5544

E-mail address: minjun.cha@kangwon.ac.kr (Minjun Cha).

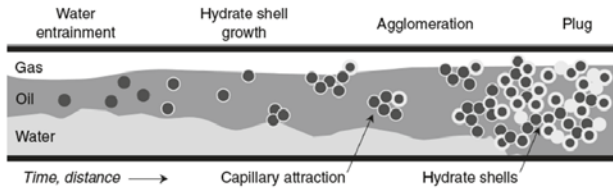


Fig. 1 Schematic diagram of blockage in pipeline^[1]

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 재료

수송관 내 하이드레이트를 연구하기 위해서는 탄화수소 (Hydrocarbon)과 물이 필수적으로 필요하며, 본 연구에서는 실험을 효율적으로 진행하기 위하여 사이클로펜테인(Cyclopentane, CP)을 이용하였다. CP는 98 mol%의 순도 제품을 사용하였으며, Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. CP는 상온, 상압에서 액체상태로 존재하며, CP를 통해 물과 반응해 만들어진 하이드레이트는 영상 7 °C까지 유지하기 때문에, 하이드레이트를 관찰하는데 용이하다. 열역학적 억제제로는 메탄올(Methanol, MeOH)을 사용하였으며, 99.8 mol%의 순도로 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다 (Fig. 2, 3).



Fig. 2 Cyclopentane(CP)



Fig. 3 Methanol(MeOH)

2.2 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 열역학적 억제제인 MeOH를 사용하여 CP 하이드레이트의 형성 및 해리에 억제제가 미치는 영향을 비교하였다. 가장 먼저 억제제가 함유되지 않은 순수한 CP 하이드레이트의 형성 및 해리를 관찰하여 억제제를 포함한 하이드레이트와 비교할 수 있도록 하였다. 억제제 MeOH는 0, 5, 10 wt% 함유되어 총 3가지 그룹을 비교하였다.

- (1) MeOH 0 wt% (Pure Water) + Cyclopentane
- (2) MeOH 5 wt% + Cyclopentane
- (3) MeOH 10 wt% + Cyclopentane

억제제 첨가에 따른 CP 하이드레이트의 형성 및 해리 거동을 관찰하기 위하여 광학현미경(Optical Microscope)을 이용하여 실험을 진행하였다. 또한, CP 하이드레이트의 형성 및 해리 거동을 관찰하기 위하여 제작된 Aluminium Slide를 사용하였다. Aluminium Slide 안에는 각 그룹에 맞게 MeOH, CP, 증류수를 넣어준 후 실험을 진행하였으며, 온도를 변화시켜 하이드레이트 형성 및 해리를 관찰하기 위하여 Linkam 사의 온도 조절장치를 사용하였다.

Aluminium Slide 안에는 각 그룹에 맞게 MeOH, CP, 증류수를 넣어 Fig. 4와 같은 모습을 유지한 상태에서 광학현미경을 통해, 하이드레이트 형성 및 해리 실험을 진행하였으며, 초기온도(10 °C)에서 빙결온도까지 온도를 하강시켜 얼음을 형성시킨 후, 다시 온도를

상승시켜 얼음이 녹을 때부터 하이드레이트가 형성되는 상황을 광학현미경을 통하여 관찰하였다.

실험 과정에서 MeOH가 많이 함유될수록 어는점이 낮아져 빙결 온도는 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이로 유동적으로 변화시켰다. 빙결 온도까지 온도 변화 속도는 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 을 유지했으며 빙결이 완료된 후 관찰온도까지 온도를 상승시켜주었다(Fig. 4, 5).

(1)번 실험은 MeOH가 포함되지 않은 순수한 증류수 상태이기 때문에 얼음의 녹는 온도, 즉 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 기반으로 관찰하였다. 빙결온도부터 관찰온도까지 온도 변화 속도는 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 유지하였다. 하이드레이트가 형성되기까지 걸리는 시간과 형성된 결정 조직의 모습, 해리가 이루어지는 온도 등을 측정하였으며, 이 때 하이드레이트가 형성되기까지 걸리는 시간은 관찰온도에 도달한 직후부터 걸리는 시간을 기준으로 삼았다. 관찰온도는 녹는점 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 실험을 진행하였다.

(2)번 실험은 관찰온도를 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 관찰하였으며 (1)번과 동일하게 하이드레이트가 형성되기까지 걸리는 시간과 형성된 결정 조직의 모양, 해리가 이루어지는 온도를 측정하였다.

(3)번 실험은 빙결온도부터 $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 온도를 상승시켜준 후 서서히 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 상승시켜주었다. $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 씩 온도가 올라갈 때마다 일정시간 유지시켜주었으며, 하이드레이트가 형성된 후에는 마찬가지로 형성되기까지 걸리는 시간과 형성된 조직의 모양, 해리가 이루어지는 온도를 측정하였다.

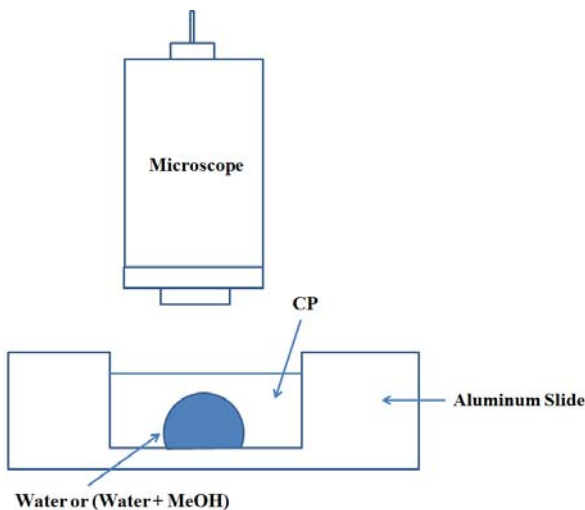


Fig. 4 Schematic diagram of experiment-set-up

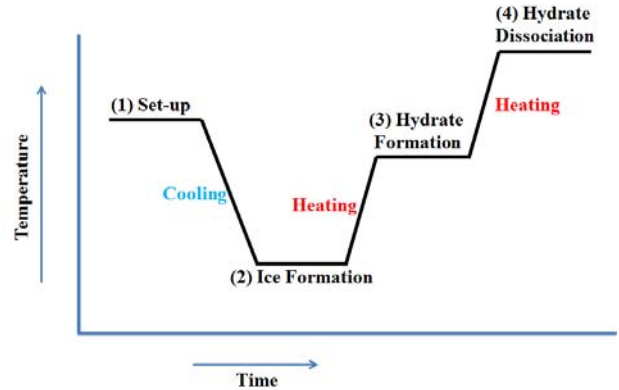


Fig. 5 Schematic diagram for experimental procedures

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 0 wt% MeOH에서의 하이드레이트 형성 실험

모든 그림에서 검은 색 화살표는 생성된 하이드레이트의 모습을 나타내고 있다. Fig. 6은 억제제가 함유되지 않은 순수한 CP 하이드레이트의 형성을 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰한 결과이다. 빙결온도에서 관찰온도까지 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상승시켜주었다. 관찰온도에 도달한 시점부터 하이드레이트가 형성되기까지 걸린 시간은 Table 1과 같다. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 CP 하이드레이트 형성실험 결과, 얼음이 녹기 시작한 이후로 60 - 77 초 정도의 시간 내에 CP 하이드레이트의 형성이 완료됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 7, 8는 관찰온도에 도달한 시점부터 하이드레이트 형성이 완료되는 시점까지의 과정이다.

Fig. 8 (a)는 온도가 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 직후 얼음의 형태이며, Fig. 8 (f)는 CP 하이드레이트가 형성된 후의 모습이다.

억제제가 첨가되지 않은 순수한 CP 하이드레이트 형성 실험의 경우, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에 도달해 얼음이 녹기 시작하면서 바로 하이드레이트 핵생성(nucleation)과 성장(growth)이 이루어지며, 이에 따라 비교적 빠른 시간 안에 하이드레이트 형성이 완료됨을 확인할 수 있다. 또한 억제제가 첨가되지 않은 하이드레이트의 조직은 초기 물방울, 얼음의 형태를 그대로 띄고 있으며, 마지막으로 하이드레이트 형성이 완료된 후 온도를 상승시켜준 결과 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 모두 해리됨을 확인할 수 있었다⁴⁾.

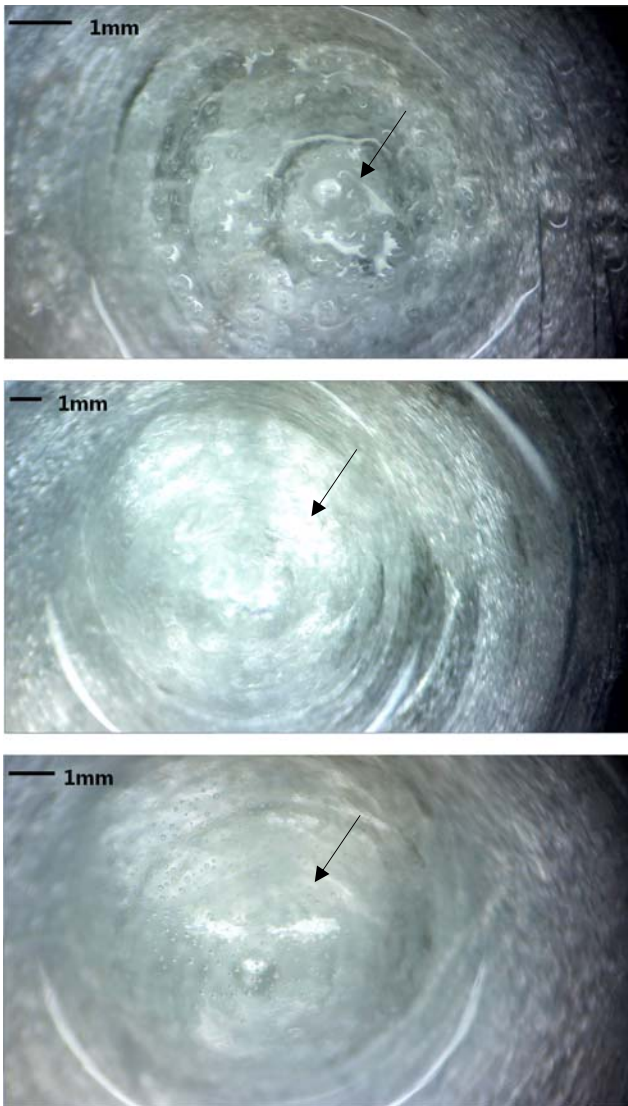


Fig. 6 Formed CP hydrate - MeOH 0 wt%, (Temperature : 0 °C)

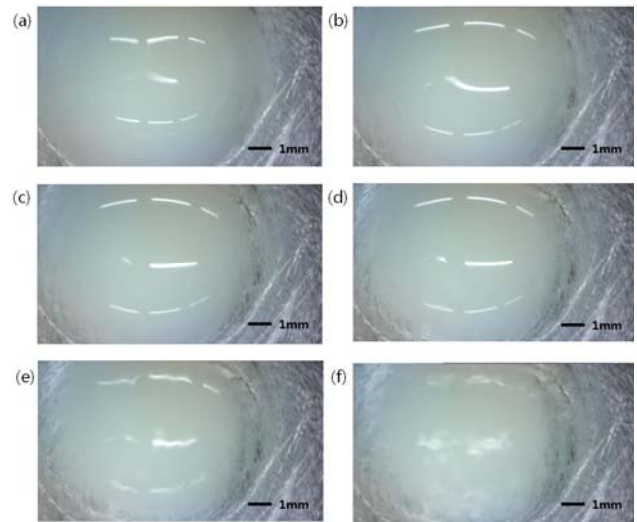


Fig. 7 CP hydrate formation process - MeOH 0 wt%,
(Temperature : 0 °C) after reaching 0 °C
(a) 0 sec, (b) 6 sec, (c) 12 sec,
(d) 18 sec, (e) 24 sec, (f) 30 sec

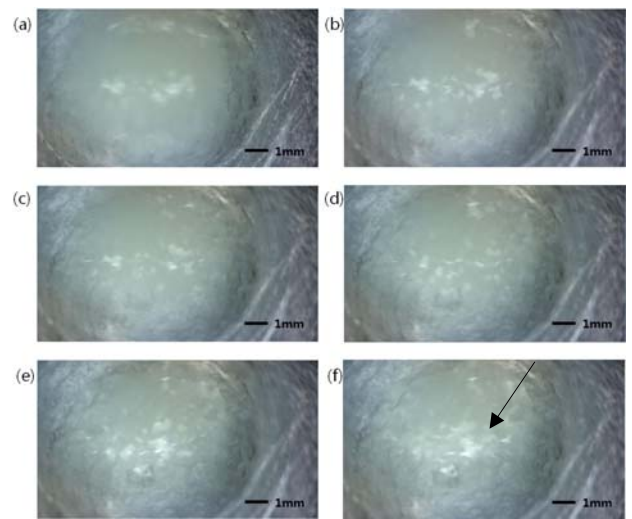


Fig. 8 CP hydrate formation process - MeOH 0 wt%,
(Temperature : 0 °C) after reaching 0 °C
(a) 36 sec, (b) 42 sec, (c) 48 sec, (d) 54 sec, (e) 60 sec, (f)
66 sec

억제제가 첨가되지 않은 순수 CP 하이드레이트의 형성을 2 °C에서 관찰한 결과는 Fig. 9, 10과 같다. 앞선 실험과 마찬가지로 빙결온도에서 관찰온도까지 5 °C/min으로 상승시켜주었다. 관찰온도 2 °C에 도달한 후 하이드레이트의 형성이 완료되기까지 시간은 Table 1에 나타나있듯이 7, 11초 정도 관찰되었다. 하이드레이트는 물과 CP의 계면에서부터 반응되며 형성되기 때문에, 얼음이 녹기 시작하는 0 °C부터 하이드레이트 형성이 시작된다(Fig. 10). 따라서 관찰온도 2 °C에 도달하기 앞서 하이드레이트의 형성이 먼저 시작되었기 때문에, 0 °C에서 관찰하는 실험보다 하이드레이트 형성에 걸리는 시간이 적게 나타난다. Fig. 10 (a)는 관찰온도 2 °C에 도달하지 않은 상태의 모습으로, 물방울의 가장자리 부근부터 하이드레이트가 형성되기 시작하는 것을 관찰할 수 있다. 실제 관찰온도에 도달한 시간은 Fig. 10 (g)이며, 이 시점에서 이미 거의 모든 하이드레이트 형성이 완료되었음을 확인할 수 있다. 하이드레이트 조직의 모양은 이전 실험과 마찬가지로 초기의 얼음과 같은 모양을 유지하였다. 또한, 이전 실험과 마찬가지로 하이드레이트의 해리를 확인하기 위해 온도를 상승시켜준 결과 하이드레이트의 해리는 7 °C 부근에서 발생했다²⁾.

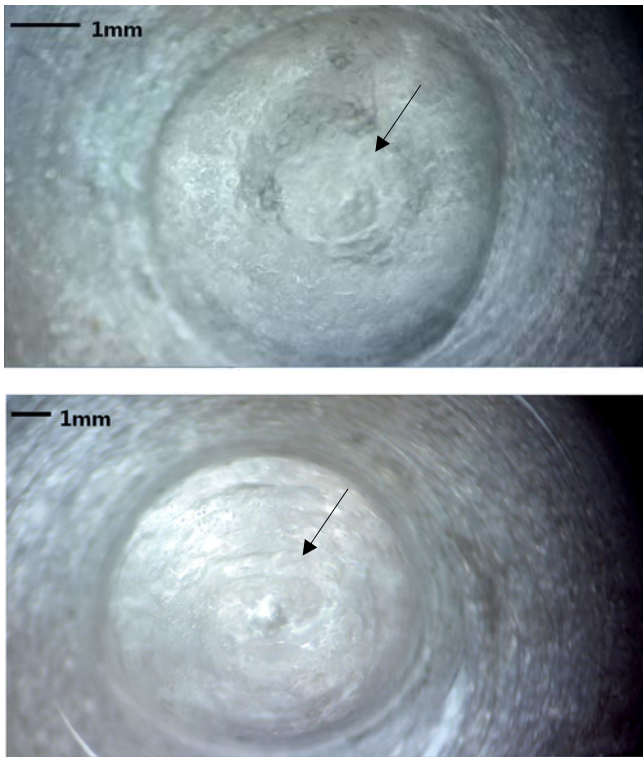


Fig. 9 Fomred CP hydrate formation - MeOH 0 wt%, (Temperature : 2 °C)

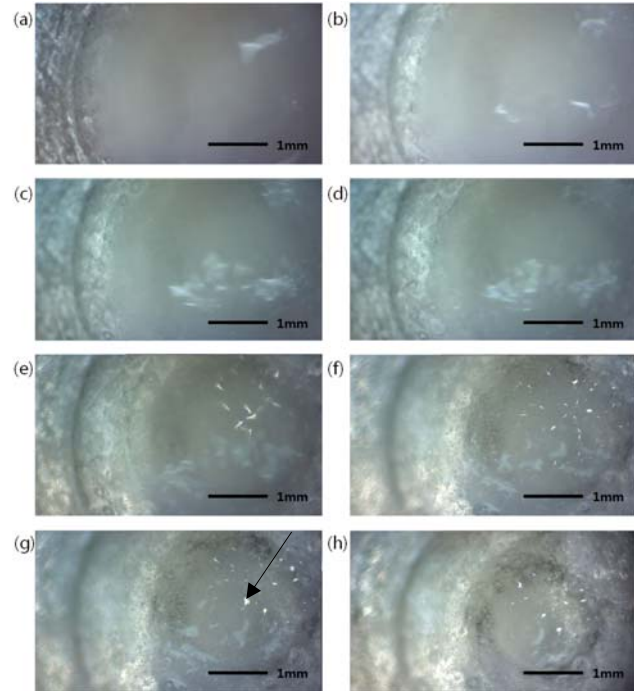


Fig. 10 CP hydrate formation process - MeOH 0 wt%, (Temperature : 2 °C) after reaching 0 °C

(a) 0 sec, (b) 6 sec, (c) 12 sec, (d) 18 sec, (e) 24 sec, (f) 30 sec, (g) 37 sec(reaching 2 °C), (h) completed hydrate formation

3.2. 5 wt% MeOH에서의 하이드레이트 형성 실험

억제제인 MeOH 5 wt%가 함유된 CP 하이드레이트를 -10 °C에서 관찰한 결과 하이드레이트의 조직 모양은 Fig 11와 같다. MeOH가 5 wt% 함유된 하이드레이트를 관찰하는 실험도 이전 실험과 동일하게 빙결온도에서 관찰온도까지 5 °C/min으로 상승시켜주었다.

Table 1에서 확인 가능하듯이 관찰온도에 도달한 시점으로부터 하이드레이트의 형성이 완료되는 시점까지 700 - 800초 정도 시간이 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 억제제가 첨가되지 않은 순수한 CP 하이드레이트 형성과 비교했을 때, 억제제 첨가에 따라 하이드레이트의 형성이 지연됨을 확인할 수 있다. 이것은 MeOH의 수산기(Hydroxy group)인 OH 그룹이 물 분자와 수소 결합을 통해 하이드레이트 동공구조 형성을 방해했기 때문인 것으로 파악된다¹⁴⁾.

Fig. 12, 13은 관찰시간에 도달한 직후부터 하이드레이트의 형성이 완료된 시점까지 그 과정을 나타낸 것이다.

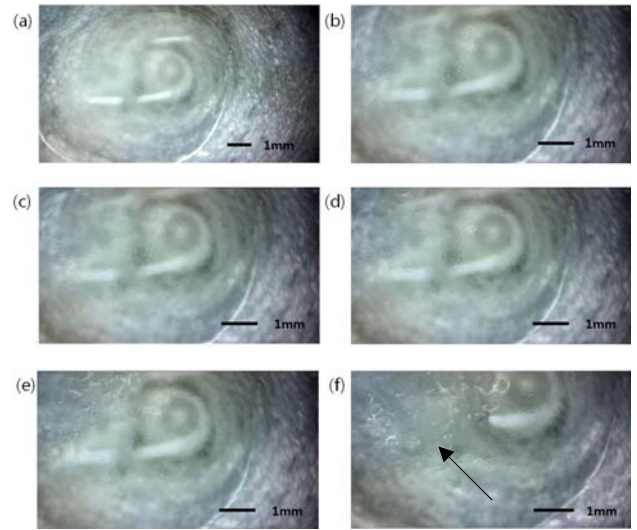
초기에는 Fig. 12 (a)를 통해 확인 가능하듯이 얼음이 녹기 시작하면서부터는 초기 물방울의 모습을 유지하는 것으로 보이나, 270 초가 지난 Fig. 12 (d)부터 좌측 위쪽에 하이드레이트가 형성되어 성장해가는 것을 확인할 수 있다. 또한, 초기 물방울의 모습을 유지한 채 하이드레이트를 형성하던 순수 CP 하이드레이트와는 반대로 억제제가 첨가된 본 실험에서는 Fig. 13 (b)와 같이 하이드레이트가 성장하면서 점차 퍼져나가는 모습을 확인할 수 있었다.

하이드레이트가 형성된 후 해리를 확인하기 위해 다른 실험들과 마찬가지로 온도를 상승시켜준 결과 2 °C에서 하이드레이트의 해리가 발생했다. 순수한 하이드레이트는 7 °C에서 해리가 발생했다는 점과 비교해본다면 억제제의 영향으로 하이드레이트의 해리온도가 낮아졌다는 것을 확인할 수 있다.

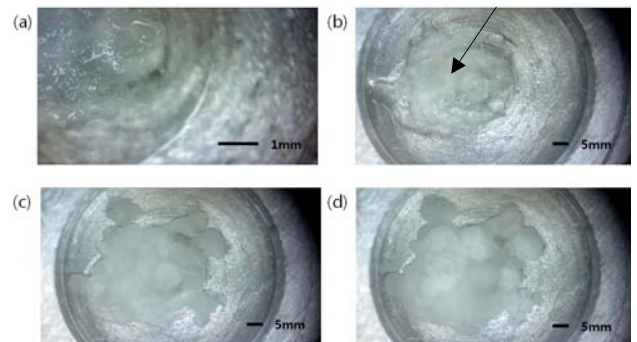
관찰온도를 -5 °C로 변경한 상태에서 하이드레이트의 형성을 관찰한 결과 하이드레이트가 형성되는 도중 해리되는 것을 확인할 수 있었다.



**Fig. 11 Formed CP hydrate - MeOH 5 wt%,
(Temperature : -10 °C)**



**Fig. 12 CP hydrate formation process - MeOH 5 wt%,
(Temperature : -10 °C)
after reaching -10 °C (a) 0 sec, (b) 90 sec, (c) 180 sec,
(d) 270 sec, (e) 360 sec, (f) 450 sec**



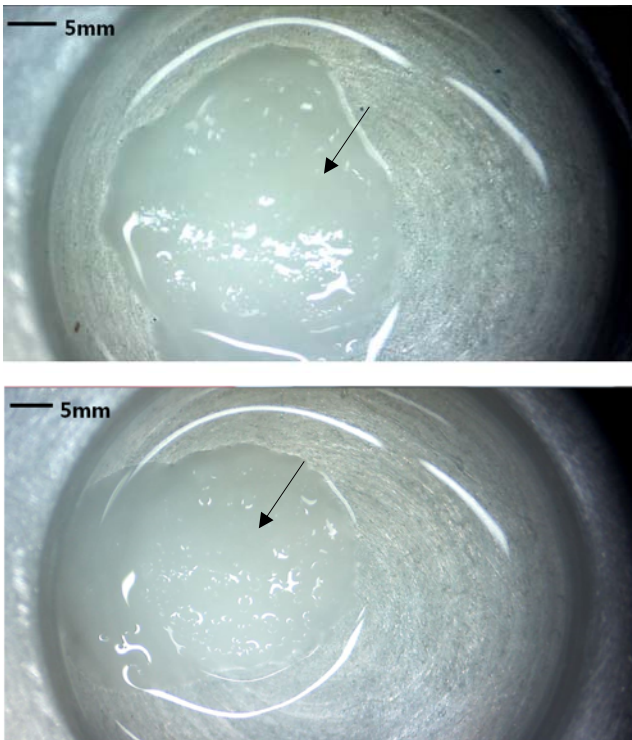
**Fig. 13 CP hydrate formation process - MeOH 5 wt%,
(Temperature : -10 °C)
after reaching -10 °C (a) 540 sec, (b) 630 sec, (c) 780 sec,
(d) completed hydrate formation**

3.3. 10 wt% MeOH에서의 하이드레이트 형성 실험

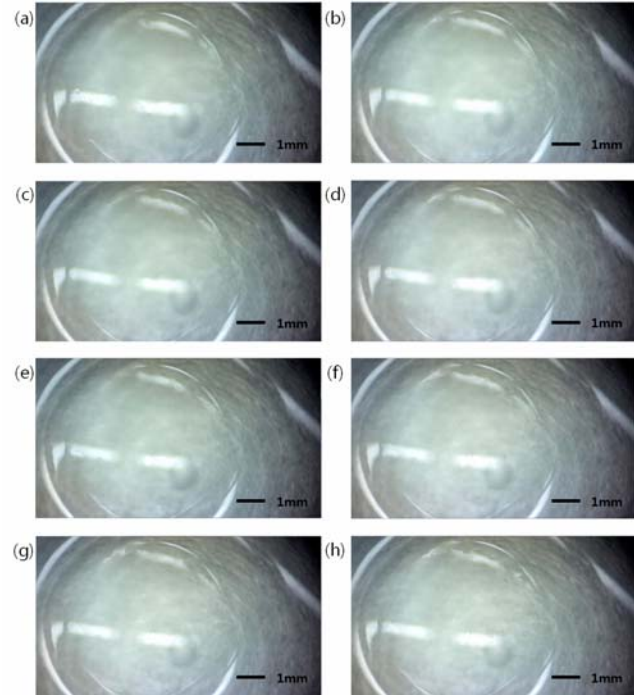
MeOH가 10wt% 함유된 하이드레이트의 형성 모양은 Fig. 14와 같다. 하이드레이트 형성을 -15 °C의 온도에서 관찰한 결과 Table 1와 같이 2800 - 4800초까지 아주 오래 걸리는 것을 확인할 수 있다. 순수한 CP 하이드레이트를 이용한 실험과 비교했을 때, 적게는 40배 정도, 많게는 700배 정도 시간이 많이 걸리며 MeOH가 5 wt% 함유된 실험과 비교했을 때에도 적게는 4배, 많게는 7배정도 시간이 많이 걸리는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 15, 16은 하이드레이트가 형성되는 과정을 나타낸 것이다. Fig. 15 (a)에서 확인 가능하듯이, 초기에는 얼음이 완전히 녹은 상태가 아닌 모습을 띄고 있으며 시간이 지남에 따라 물방울 표면에서 하이드레이트의 형성과 성장이 목격되고 최종적으로 Fig. 16 (f)처럼 하이드레이트 형성이 완료된다.

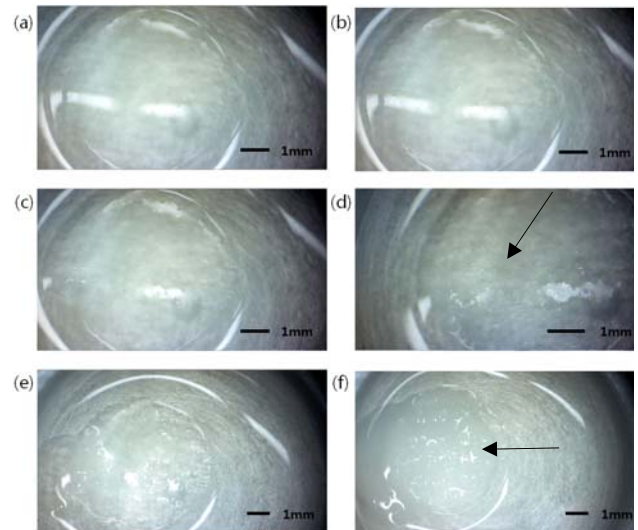
초기 물방울의 모습을 유지한 채 하이드레이트를 형성하던 순수 CP 하이드레이트와는 반대로 억제제가 첨가된 본 실험에서는 Fig. 16 (f)와 같이 하이드레이트가 성장하면서 점차 퍼져나가는 모습을 확인할 수 있었다. 하이드레이트의 형성이 완료된 후, 온도를 상승시켜 해리온도를 확인하였다. MeOH가 10 wt% 함유된 실험에서는 -1 °C 부근에서 하이드레이트 해리가 발생했으며, 이는 순수한 CP 하이드레이트와 MeOH가 5 wt% 함유된 하이드레이트보다 더 낮은 온도에서 해리됨을 보여준다.



**Fig. 14 Formed CP hydrate - MeOH 10 wt%,
(Temperature : -15 °C)**



**Fig. 15 CP hydrate formation process - MeOH 10 wt%,
(Temperature : -15 °C)
after reaching -15 °C (a) 0 sec, (b) 240 sec, (c) 600 sec,
(d) 960 sec, (e) 1320 sec, (f) 1680 sec, (g) 2040 sec, (h)
2600sec**



**Fig. 16 CP hydrate formation process - MeOH 10 wt%,
(Temperature : -15 °C)
after reaching -15 °C (a) 3360 sec, (b) 3720 sec, (c) 4080 sec
(d) 4400 sec, (e) 4800sec, (f) completed hydrate formation**

Table 1 Summary of CP hydrate formation in the presence of thermodynamic hydrate inhibitor(methanol)

MeOH	관찰온도	관찰온도 도달 (sec) A	하이드레이트형성 완료 (sec) B	형성시간 (sec) B-A	하이드레이트 해리온도	수용액 어는점
0wt%	0° C	816	888	72	7° C	0° C
		812	889	77		
		948	1008	60		
	2° C	903	910	7		
		1060	1071	11		
4° C	하이드레이트가 형성되지 않음					
5wt%	-10° C	2605	3310	705	2° C	~ -4° C
		2392	3193	801		
	-5° C	하이드레이트 형성이 완료되기 전 해리				
10wt%	-15° C	2874	5696	2822	-1° C	~ -8° C
		3292	8138	4846		

4. 결론

광학현미경을 통하여 CP 하이드레이트의 형성 및 해리 거동을 파악하였으며 열역학적 억제제인 메탄올이 첨가됨에 따라서 하이드레이트 핵생성 및 결정성장 속도가 늦춰짐을 확인할 수 있었다. 또한, 결정의 조직 모습 또한 억제제의 유무에 따라 변화가 생겼으며, 억제제가 첨가되지 않은 하이드레이트의 성장 모습은 계면을 중심으로 큰 변화가 일어나지 않았지만 억제제의 첨가에 따라 하이드레이트의 성장은 점차 퍼져나가는 형태로 관찰되었다. 억제제의 첨가로 하이드레이트 형성을 위한 온도도 낮아졌으며, 해리 온도 또한 억제제 농도에 따라 변화됨을 확인할 수 있었다.

References

[1] Sloan, E. D., Koh, C., Sum, A.K., 2011, Natural Gas Hydrates in Flow Assurance, Elsevier.

[2] Hammerdchmidt, E. G., 1934, Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines, Ind. Eng. Chem. 26 851-855.

[3] Sloan, E. D., Koh, C., 2007, Clathrate Hydrates of Natural Gases, CRC Press.

[4] Sloan, E. D., 2003, Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates, Nature 6964 353-363.