

토크 측정과 시차주사열량계를 이용한 수용성 고분자 화합물의 하이드레이트 저해 성능 평가

신규철* · 박주운** · 김자경* · 김현호* · 이요한*** · 서용원***† · 서유택*†

*KAIST 해양시스템공학전공
305-701 대전광역시 유성구 대학로 291

**KAIST EEWS 대학원
305-701 대전광역시 유성구 대학로 291

***UNIST 도시환경공학부
689-798 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(2014년 4월 30일 접수, 2014년 7월 3일 수정본 접수, 2014년 7월 8일 채택)

Evaluation of Hydrate Inhibition Performance of Water-soluble Polymers using Torque Measurement and Differential Scanning Calorimeter

Kyuchul Shin*, Juwoon Park**, Jakyung Kim*, Hyunho Kim*, Yohan Lee***, Yongwon Seo***† and Yutaek Seo**†

*KAIST, Division of Ocean Systems Engineering, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

**KAIST, Graduate School of EEWS, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

***UNIST, School of Urban and Environmental Engineering, 50 UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798, Korea

(Received 30 April 2014; Received in revised form 3 July 2014; accepted 8 July 2014)

요 약

본 연구에서는 토크 측정과 고압 시차주사 열량계를 이용하여 pyrrolidone, caprolactam, acrylamide 계열 수용성 고분자들의 하이드레이트 저해 성능을 평가하였다. 실험 결과, 세 종류의 고분자가 모두 동역학적인 하이드레이트 생성 억제 효과를 나타내는 것으로 확인되었으며, 특히 0.5 wt% polyvinylcaprolactam (PVCap)의 경우 34.4분의 하이드레이트 유도 시간, 15.9 K의 subcooling 성능을 보이며 12.3 분, 6.0 K의 순수 물 시스템보다 월등한 저해 성능을 나타내었다. 0.5 wt% polyvinylpyrrolidone (PVP)의 경우 중간 정도의 저해 성능을 보였으며, polyacrylamide-co-acrylic acid partial sodium salt (PAM-co-AA)의 경우 각각 0.5 wt%와 5.0 wt%의 농도에서 미미한 하이드레이트 저해 성능을 보였다. 반면에 생성된 하이드레이트 입자의 성장속도와 생성 양에서는 PAM-co-AA가 PVCap과 더불어 가장 월등한 저해 효과를 나타내었다. 또 다른 주요 성능 평가 요소 중 하나인 토크 변화의 경우에는 PVCap이 평균 토크 6.4 N cm로 가장 좋은 성능을 보였으며, 0.5 wt%의 PAM-co-AA 시스템이 평균 7.2 N cm의 값으로 그 뒤를 이었다. 고압 시차주사 열량계를 이용한 수용성 고분자 물질의 저해 성능 평가 실험의 결과는 autoclave 실험의 결과와 유사하였다. PVCap을 첨가한 경우 하이드레이트가 생성되기까지의 유도시간이 가장 길어서 저해성능이 뛰어난 것을 확인하였다.

Abstract – In this work, hydrate inhibition performance of water-soluble polymers including pyrrolidone, caprolactam, acrylamide types were evaluated using torque measurement and high pressure differential scanning calorimeter (HP μ -DSC). The obtained experimental results suggest that the studied polymers represent the kinetic hydrate inhibition (KHI) performance. 0.5 wt% polyvinylcaprolactam (PVCap) solution shows the hydrate onset time of 34.4 min and subcooling temperature of 15.9 K, which is better KHI performance than that of pure water - hydrate onset time of 12.3 min and subcooling temperature of 6.0 K. 0.5 wt% polyvinylpyrrolidone (PVP) solution shows the hydrate onset time of 27.6 min and the subcooling temperature of 13.2 K while polyacrylamide-co-acrylic acid partial sodium salt (PAM-co-AA) solution shows less KHI performance than PVP solution at both 0.5 and 5.0 wt%. However, PAM-co-AA solution shows slow growth rate and low hydrate amount than PVCap. In addition to hydrate onset and growth condition, torque change with time was investigated as one of KHI evaluation methods. 0.5 wt% PVCap solution shows the lowest average torque of 6.4 N cm and 0.5 wt% PAM-co-AA solution shows the average torque of 7.2 N cm. For 0.5 wt% PVP solution, it

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Yutaek.seo@kaist.ac.kr or ywseo@unist.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

increases 11.5 N cm and 5.0 wt% PAM-co-AA solution shows the maximum average torque of 13.4 N cm, which is similar to the average torque of pure water, 15.2 N cm. Judging from the experimental results obtained by both an autoclave and a HP μ -DSC, the PVCap solution shows the best performance among the KHIs in terms of delaying hydrate nucleation. From these results, it can be concluded that the torque change with time is useful to identify the flow ability of tested solution, and the further research on the inhibition of hydrate formation can be approached in various aspects using a HP μ -DSC.

Key words: Gas Hydrates, Kinetic Hydrate Inhibitor, Offshore Flowlines, Flow Assurance, DSC

1. 서 론

가스 하이드레이트 (gas hydrate)는 물 분자와 가스 분자가 물리적으로 결합하여 형성하는 결정성 화합물(crystalline compounds)이다. 가스 분자의 종류에 따라 구조-I, 구조-II, 그리고 구조-H가 존재한다[1]. 지금까지 국내에서는 동해에 매장되어있는 메탄 하이드레이트의 존재로 인해 차세대 에너지원이자 저장 및 운송 매체로 인식이 되고 있지만[1-3], 에너지 업계에서는 해양 유전 및 가스전을 운영할 때 가장 큰 어려움과 비용 손실을 유발하는 주범으로 인식되고 있다[4-6]. 해양 유전 및 가스전에서 생산되는 탄화수소 화합물은 생산장에서 topside까지 파이프라인을 거쳐서 이송이 되는데, 이 때 저온 및 고압의 환경에 노출된다. 더욱이 이때 탄화수소 화합물이 생산수(formation water)와 응축수(condensed water)를 동반하므로, 심해 파이프라인은 하이드레이트가 생성되는데 필요한 모든 요소 즉, 저온, 고압, 탄화수소 화합물, 물 등의 모든 조건을 갖추게 된다[7].

일단 하이드레이트가 파이프라인 내에서 생성되면 얼음과 같은 고체 형태가 되면서 파이프라인 막힘(pipeline plugging)을 유발하고, 이를 제거하기 위해서는 생산 중단과 별도의 작업이 수행되어야 하므로 많은 비용이 소모된다. 따라서 해양 유전 또는 가스전을 운영하는 에너지 기업들은 하이드레이트가 파이프라인 내에서 생성되는 것을 방지하기 위해 다량의 메탄올(methanol) 또는 글리콜(glycol) 등을 주입해 하이드레이트가 생성될 수 있는 열역학 조건을 변화시켜준다[4,5]. 하지만, 2000년대에 접어들면서 1000 m 이상 심해 유전 및 가스전 개발이 본격화하면서 메탄올 또는 글리콜을 이용한 하이드레이트 저해 방법은 경제적으로 효용성이 떨어지고 있다.

이를 대체하기 위한 방법으로 제시된 것이 수용성 고분자 화합물을 이용하는 방법이다[1,8]. 이들 고분자 화합물은 0.5~1.0 wt%의 수용액으로 파이프라인에 공급되어 하이드레이트가 생성되는데 필요한 에너지 장벽을 상승시키거나 또는 생성되는 하이드레이트 결정 구조에 흡착되어 결정 성장을 저해하는 것으로 알려지고 있다. 따라서, 하이드레이트가 생성되는 열역학 조건에는 아무런 영향을 미치지 않지만, 하이드레이트의 생성과 성장에 영향을 준다고 하여 kinetic hydrate inhibitor (KHI)라고 명명되었다. KHI가 심해 파이프라인에 주입되면, 생산성에서 나온 탄화수소 화합물들이 심해 파이프라인을 흐르는 일정 시간 동안 하이드레이트가 생기는 것을 방지하는 역할을 한다. 1990년대 후반 Sloan 교수 연구팀이 Poly vinyl pyrrolidone (PVP)와 poly vinyl caprolactam (PVCap)의 KHI 성능을 학계에 보고한 이래, 이에 대한 많은 연구가 이어졌다. 특히 친환경적인 수용성 고분자를 이용한 신규 고분자 화합물 개발과 molecular dynamics 시뮬레이션을 이용한 KHI와 하이드레이트의 상호 작용에 대한 연구가 많이 이루어졌다[9-12].

이와 더불어 KHI가 실제 유전 및 가스전에 운영되는 사례가 늘면서 이들의 단점 또한 보고되고 있다. 심해 파이프라인은 고압 및 저온 조건에서 운전되는데, 이때 하이드레이트 생성 온도와 파이프라인

운전 온도의 차이를 과냉각온도(subcooling temperature)라고 부른다. KHI는 일정 이상의 과냉각온도 조건에서는 제대로 기능을 발휘하지 못하는 것으로 보고되고 있다[13]. 또한 KHI 성능을 평가하기 위한 체계적인 방법이 정립되어있지 않다는 점도 문제점으로 지적되고 있다.

Sloan 등[4]은 심해 파이프라인 운전 조건과 유사한 조건에서 KHI 성능 평가를 수행하는 것이 중요하며, 이를 위해서는, 1) 반응기의 부피 300 ml 이상, 2) 자석 교반기가 아닌 기계식 임펠러 사용, 3) 600 rpm 이상으로 충분한 기-액 혼합 유도 등이 필요하다고 하였다. Anderson 등[12]은 molecular dynamics를 이용한 연구에서 PVCap 분자들이 하이드레이트 생성 및 성장 과정에서 hydrate crystal의 growth site에 흡착됨으로써 성장을 저해하는 것이 가능하다고 주장하였다. Darabonia와 Ling[14]는 PVP의 농도가 0.1 wt%에서 1.0 wt%까지 증가할 때 하이드레이트 성장 속도가 감소하는 현상을 관찰하여 보고하였으며, Yang과 Tohid[15]는 0.5 wt% PVCap 용액에서 하이드레이트 생성이 관찰된 후에도 급격한 성장이 발생하기까지는 상당한 긴 시간이 소요되는 것을 보고하였다. Anderson 등[16]은 0.5 wt% PVCap 용액에서 오랜 시간 동안 하이드레이트 생성이 관찰되지 않는 complete inhibition 영역과 하이드레이트 생성 속도가 감소하는 reduced growth rate 영역이 존재하는 것을 관찰하였다.

그러나 이들 연구들은 대부분 하이드레이트 유도 시간, 생성 온도 및 소모된 가스의 양을 측정하는데 그쳤으며, 특히 KHI가 하이드레이트 성장에 미치는 영향에 대해서는 제한적인 연구만을 수행하였다. 본 연구에서는 고압 autoclave 반응기와 고압 시차주사 열량계(high pressure micro differential scanning calorimeter, HP μ -DSC)를 이용하여 하이드레이트 생성 실험을 수행하였으며, PVP, PVCap, 그리고 분자 구조의 특성상 Anti-agglomerant의 기능을 동시에 수행할 수 있을 것으로 기대되는 또 다른 수용성 고분자인 PAM-co-AA가 존재할 때 하이드레이트 생성 속도가 받는 영향을 살펴보고자 하였다. 특히 하이드레이트가 생성되는 동안 온도와 압력, 토크의 변화를 관찰하여 생성된 하이드레이트의 양을 계산하고, 액체 내 하이드레이트 함량과 토크 관계로부터 하이드레이트 입자의 응집과 침적 현상을 설명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 실험에서는 천연가스(CH_4 90.0 mol%, C_2H_6 6.0 mol%, C_3H_8 3.0 mol%, n- C_4H_{10} 1.0 mol%, 스페셜가스)와 추가의 정제과정 없이 증류수를 사용하였다. Poly-vinyl pyrrolidone (PVP, MW \approx 15,000)와 Polyacrylamide-co-acrylic acid partial sodium salt (PAM-co-AA, MW \approx 150,000)는 Sigma-Aldrich로부터 구매하였으며, poly vinyl caprolactam (PVCap)은 Luvicap[®]을 BASF에서 제공받아 추가 정제과정 없이 사용하였다(Luvicap EG: PVCap 함량 41% dissolved in ethylene glycol).

2-2. 실험 장치 및 방법

하이드레이트 생성 및 성장을 관찰하기 위해 기계식 임펠러가 연결된 고압 셀(내부 부피 360 ml)을 사용했다. 모든 실험에 대해 80 ml의 용액을 사용했고, 고압 반응기는 외부 냉각기(refrigerated heater, Jeitech RW-40G)와 연결된 수조에 설치해 ± 0.05 K 이내에서 온도를 조절하였다. 압력은 고압 셀에 직접 연결된 pressure transducer를 이용해 측정하였으며, 측정 범위는 0~160 bar, 측정 오차는 이 범위에서 0.001 MPa 였다. 기계식 교반기에는 토크 센서를 설치해 토크를 측정하였다. Fig. 1에 본 연구에 사용된 실험 장치 사진을 나타내었다.

KHI의 성능을 측정하기 위해서는 다양한 방법이 제시되어 왔다. 그 중 두 가지 방법이 널리 사용되고 있는데, 연속 냉각법과 단계별 냉각법이다. 연속 냉각법은 일정 온도 및 압력 조건으로 반응기를 준비한 후, 일정한 냉각 속도로 목표 온도까지 연속적으로 온도를 하강시키는 방법이다. 단계별 냉각법은 일정 간격으로 온도를 단계별로 하강시키면서 각 단계에서 수 시간 동안 온도를 유지시켜 하이드레이트 생성 여부를 살펴보는 방법이다. 연속 냉각법은 일정한 온도 차를 하이드레이트 생성을 위한 driving force로 주고 오랜 시간 동안 기다리는 반면, 단계별 냉각법은 일정 수준의 driving force를 단계별로 주면서 온도를 하강시키는 차이가 있다. 본 연구에서는 목표 온도까지 한 시간 이내에 온도를 하강시키는 연속 냉각법을 사용하였다.

천연가스 주입 전 천연가스 주입과 배출을 3회 반복해 반응기 내 잔존 공기를 제거했다. 이후 297 K, 100 bar에서 물의 가스 포화도를 향상시키기 위해 600 rpm으로 교반하면서 천연가스를 충전했다. 온도와 압력이 안정화 된 후, 목표 온도(본 연구에서는 277 K)까지 한 시간 동안 냉각한 후, 5시간 동안 등온상태를 유지하면서 하이드레이트 실험을 수행했다. 실험을 진행하면서 하이드레이트 onset time, 가스 소모량, 과냉각온도, 그리고 하이드레이트 형성의 재현성을 관찰했다. 총 25번의 실험이 5개의 시스템 - 순수 물, 0.5 wt% PVP 용액,

0.5 wt% PVCap 용액, 0.5 wt% PAM-co-AA 용액, 5.0 wt% PAM-co-AA 용액에 대해서 수행되었다. 따라서 실험을 통해 얻어진 하이드레이트 생성 온도와 유도 시간을 본 연구에서 사용한 KHI의 주요 성능으로 파악하고, 일정 시간 동안 생성된 하이드레이트의 양과 토크 변화 등의 변화를 통해 KHI의 부가 성능을 파악하고자 하였다.

KHI의 성능 파악의 또 다른 방법으로 고압 시차주사 열량계(high pressure micro differential scanning calorimeter, HP μ -DSC, VII Evo, Setaram Inc., France)를 사용하였다. HP μ -DSC는 233.15 K에서 393.15 K의 온도범위에서 구동가능하며 나프탈렌을 이용하여 보정하였다. HP μ -DSC에 이용되는 고압 셀은 내용적이 0.5 cm³이며 최대 400 bar에서 실험이 가능하다. 자세한 HP μ -DSC의 구동원리 및 기계적 특성은 기존 문헌에 제시되어 있다[17-19].

KHI의 성능을 측정하기 위해 샘플 셀에는 약 0.02 g의 용액을 주입하였다. HP μ -DSC를 이용한 실험에서는 등온 방식을 채택하여 KHI의 성능을 평가하였다. 고압 autoclave를 이용한 실험과 마찬가지로 셀 내부의 잔존 공기를 제거한 후, 100 bar의 CH₄를 주입하였다. 메모리 효과의 간섭을 최소화하기 위해 샘플은 298 K에서 약 1시간 가량 대기한 후, 실험을 진행하였다. HP μ -DSC의 특성상 샘플의 교반이 불가능하기 때문에 고압 셀을 265 K까지 과냉각 하였으며, HP μ -DSC의 기계적 특성과 KHI의 최적 성능 파악을 위하여 CH₄ 기체와 농도가 증가된 시스템(순수 물, 1.0 wt% PVP 용액, 1.0 wt% PVCap 용액, 1.0 wt% PAM-co-AA 용액)을 사용하였다. HP μ -DSC를 이용한 KHI의 하이드레이트 유도 시간에 대한 전체적인 측정과정을 Fig. 2에 나타내었다. 고압 셀을 목표 온도인 265 K까지 5 K/min로 강온한 후, 셀 내부온도를 265 K로 등온을 유지하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. Fig. 2에서 초기에 나타난 발열 및 흡열 피크는 강온 시 샘플 셀과 레퍼런스 셀의 열용량 차이로 인하여 발생한 열 흐름이며, 이후 나타난 발열 피크가 하이드레이트 생성으로 인한 열 흐름이다. 265 K로 온도유지를 시작한 시점부터 이 발열 피크 생성 시점까지의 시간을 하이드레이트의 유도시간으로 정의하였다. 또한, 265 K에서 10시간 유지 후 고압 셀을 0.5 K/min의 속도로 300 K까지 승온하여 하이드레이트를 해리하여 흡열 피크를 확인하였다.

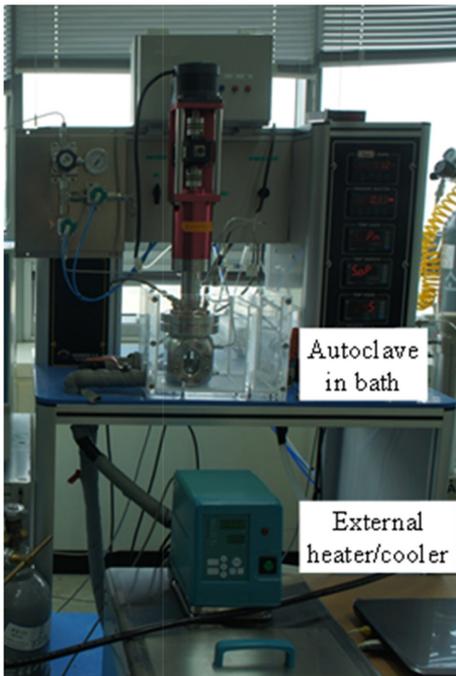


Fig. 1. Experimental apparatus including high-pressure autoclave used in this work.

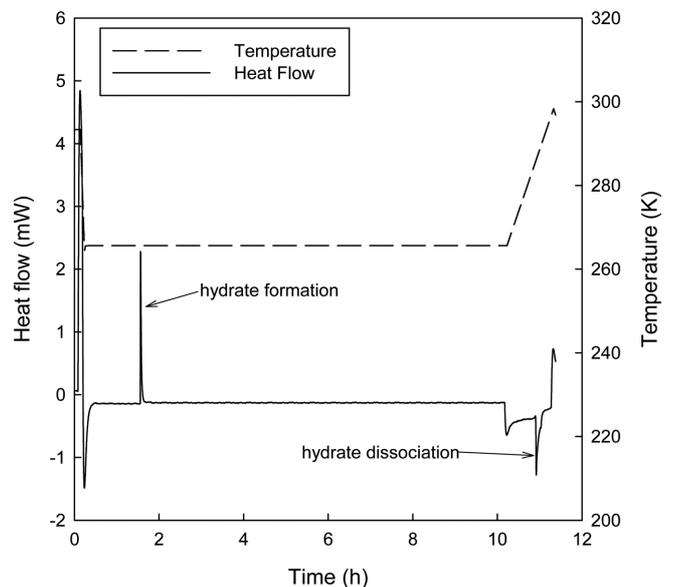


Fig. 2. Heat flow of the hydrate formation and dissociation.

2-3. 분석 방법

실험을 통해 얻어진 주요 데이터는 하이드레이트 유도 시간(hydrate onset time)과 액체 내 하이드레이트 비율(hydrate fraction), 토크 (torque) 변화 등이었다. 하이드레이트 유도 시간과 생성 온도는 하이드레이트 상평형과 하이드레이트 생성 조건 사이의 차이를 통해 계산한다. 즉, 연속 냉각법을 통해 온도와 압력이 낮아지는 상태에서 일정 시간이 지나면 우선 하이드레이트 상평형 조건보다 낮은 온도, 높은 압력 영역으로 진입한다. 일정 시간이 소요되고 하이드레이트가 생성되는 순간은 순간적인 온도의 상승 또는 급격한 압력 강하를 통해 파악이 가능하다. 하이드레이트 유도 시간은 상평형 조건을 지나 생성 조건에 도달하기까지 소요된 시간을 의미하며, 과냉각온도는 상평형 온도와 하이드레이트 생성 온도 사이의 차이를 의미한다. 하이드레이트의 양이 증가하면서 나타나는 토크 변화, 특히 토크의 급격한 상승은 생성된 하이드레이트 입자들이 응집(agglomeration) 및 침적(deposition)되는 과정에서 교반기 회전에 제한이 걸리면서 나타난다. 따라서, 본 연구에서는 KHI 수용액에서 하이드레이트 비율과 토크 변화 사이의 관계를 통해, KHI 분자가 하이드레이트 입자들의 응집 및 침적에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

실험 결과의 분석은 하이드레이트 생성 과정에서 소모된 가스 양 계산부터 시작된다. 하이드레이트 생성은 가스 소모를 유발하기 때문에 반응기 압력이 크게 감소하게 된다. 이때 하이드레이트가 생성되지 않는다고 가정했을 때의 이론적인 압력 P_{cal} 과 해당 온도 압력 조건에서 압축인자(compressibility factor, z) 값을 열역학 시뮬레이션 소프트웨어 Multiflash로부터 계산하는 것이 가능하다. 고압 autoclave의 부피는 일정하기 때문에 다음의 수식으로부터 하이드레이트 생성 과정에서 소모된 가스의 양을 계산 가능하다.

$$\Delta n_{H_2} = \left(\frac{P_{cal} V_{cell}}{zRT} \right)_t - \left(\frac{P_{exp} V_{cell}}{zRT} \right)_t$$

n_{H_2} 는 주어진 시간에서 소모된 가스의 양, P_{cal} 는 하이드레이트 생성이 없다는 가정하에 계산된 압력, P_{exp} 는 실험에서 하이드레이트 생성 되었을 때 측정된 압력, V_{cell} 은 기상 부피, z 는 Peng-Robinson 상태 방정식을 이용해 계산한 압축인자, T 는 측정된 기상 온도다 [20]. Ke[21] 등은 flow wheel 형태의 반응기에서 하이드레이트 생성 실험을 수행하면서 위에서 제시한 방법을 사용하였다.

수용액 내 하이드레이트 함량(hydrate fraction, ϕ_{hyd})는 hydration number 6.5와 다음의 식을 통해 계산하였다.

$$\phi_{hyd} = \frac{V_{hyd}}{V_{hyd} + (V_w - V_{w,conv})}$$

V_w 는 물의 부피, $V_{w,conv}$ 는 하이드레이트로 전환된 물의 부피, V_{hyd} 는 하이드레이트 분자량과 밀도로부터 계산된 하이드레이트 부

피다. Joshi 등[7]은 flow loop을 이용한 실험에서 위에서 제시한 수식을 이용해 오일에 포함된 하이드레이트 함량을 계산하였으며, Cha[22] 등은 같은 방법으로 고압 autoclave 반응기에서 하이드레이트 함량을 계산하였다.

3. 결과 및 논의

하이드레이트 생성 조건을 표현하는 과냉각온도와 생성 시간을 Table 1에 나타내었다. 순수 물에서 하이드레이트가 생성되는 경우 상평형 조건을 통과한 후 약 12.3 분의 시간이 소요되었고, 과냉각온도는 6 K였다. 0.5 wt% PVP 수용액의 경우 하이드레이트 유도 시간은 27.6 분으로 증가하였으며, 과냉각온도는 13.2 K로 증가하였다. 0.5 wt% PVCap 수용액의 경우 KHI 효과는 더욱 증가하여, 하이드레이트 유도 시간은 34.4 분, 과냉각온도는 15.9 K로 증가하였다. 문헌에서 보고된 바와 같이 PVP 보다는 PVCap의 KHI 성능이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. PAM-co-AA는 수용성 고분자이면서 hydrogel 생성에 널리 사용되는 친환경 고분자이다. 0.5 wt%와 5.0 wt% 수용액을 이용해 KHI 효과를 살펴보았다. 그 결과 0.5 wt% 수용액의 경우 하이드레이트 유도 시간이 14.9 분으로 증가하고, 과냉각온도가 7.5 °C로 증가하는 미약한 KHI 효과가 확인되었고, 5.0 wt% 수용액의 경우 하이드레이트 유도 시간과 과냉각온도 모두 순수 물보다 감소하였다. Table 1의 결과를 통해 PVP와 PVCap 수용성 고분자는 확실히 KHI 효과를 보이는 반면, PAM-co-AA는 매우 제한적인 KHI 효과를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

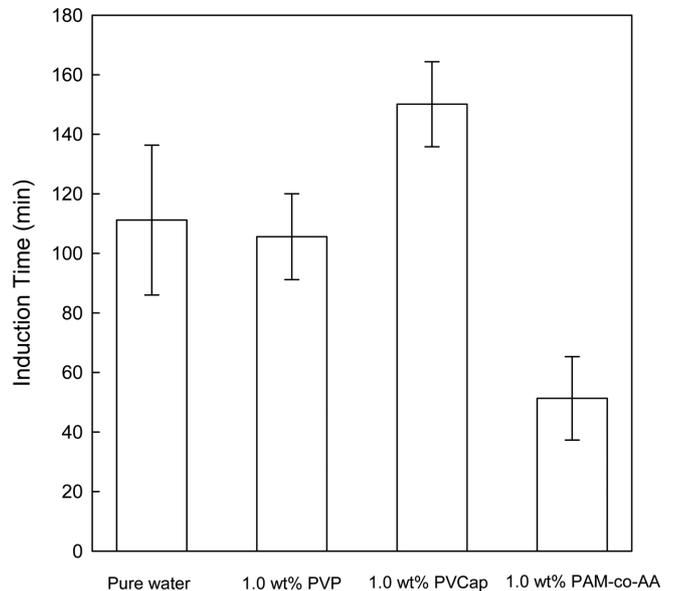


Fig. 3. Induction time of hydrate formation in the presence of KHIs.

Table 1. Hydrate onset time and subcooling temperature for pure water, 0.5 wt% PVP, 0.5 wt% PVCap, 0.5wt% PAM-co-AA, and 5.0 wt% PAM-co-AA solutions

System	ΔT_{sub} (°C)	s (°C)	t_{onset} (min)	s (min)	Φ_{hyd}	$\tau_{average}$
Pure water	6.0	1.4	12.3	2.4	0.26	15.2
0.5 wt% PVP	13.2	0.3	27.6	0.5	0.27	11.5
0.5 wt% PVCap	15.9	0.3	34.4	1.1	0.41	7.2
0.5 wt% PAM-co-AA	7.5	0.9	14.9	1.8	0.24	13.4
5.0 wt% PAM-co-AA	5.4	0.3	11.1	0.2	0.18	6.4

¹⁾s indicates the standard deviation of subcooling temperature (ΔT_{sub}) and hydrate onset time (t_{onset})

HP μ -DSC를 이용하여 CH_4 하이드레이트의 유도 시간을 측정하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 순수 물을 이용한 CH_4 하이드레이트의 유도시간은 111 분이였다. 1.0 wt% PVP 수용액의 경우 106 분으로 별다른 저해 효과가 나타나지 않았다. 1.0 wt% PVCap 수용액의 경우 하이드레이트의 유도 시간이 150 분으로 측정되어, 앞선 천연 가스를 이용한 실험과 마찬가지로 가장 우수한 저해효과를 보이는 것으로 확인되었다. 또한, 1.0 wt% PAM-co-AA 수용액의 경우 하이드레이트의 유도 시간이 51 분으로 오히려 하이드레이트가 더 빨리 형성되므로 KHI 로는 불리한 결과를 나타내었다.

그러나, Table 1에서 제시한 하이드레이트 유도 시간과 과냉각온도는 KHI의 성능을 매우 제한적으로 제시하고 있다. 앞서 Anderson 등[12]의 molecular dynamics 시뮬레이션 결과에서 제시된 것처럼, KHI는 (1) 하이드레이트 결정 생성에 필요한 에너지 장벽을 높이고, (2) 결정이 생성된 이후에는 결정 성장점과 결합해 더 이상의 성장을 방해하는 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 하이드레이트 성장 과정을 가스 소모 곡선을 통해 살펴보았다. Fig. 4는 KHI 수용액에서 하이드레이트가 생성되면서 시간에 따라 소모된 가스의 양을 나타내었다. 가스가 소모되기 시작하는 time = 0 점은 하이드레이트 생성이 시작된 hydrate onset 조건이다. 따라서 Fig. 4에서는 Table 1에서 나타난 하이드레이트 유도 시간이 지나고, 하이드레이트가 성장하는 경향을 나타내고 있다. 순수 물의 경우 생성이 시작되면 급격하게 가스 소모량이 증가하다가, 약 40분 정도가 지나면 생성 속도가 감소하는 inflection point가 나타난다. 이후 완만한 상승 곡선이 나타나면서 100분 이후에는 큰 변화가 나타나지 않는다. 0.5 wt% PVP 수용액은 생성이 시작된 후 성장 속도가 순수 물보다 더욱 빠른 것으로 나타났다. 생성 시작 20분 후에 이미 inflection point가 나타나며, 이후에는 순수 물과 유사한 성장 경향을 보인다. 이에 반해 0.5 wt% PVCap 수용액은 하이드레이트 성장 속도가 순수 물보다 느리게 성장하며, 125분에 도달해서 inflection point가 나타난다. 이 결과를 통해 PVP는 수용액에서 에너지 장벽을 상승시켜 하이드레이트의 결정 생성을 억제하지만 결정 생성 이후에는 별다른 저해 효과를 보이지 못하는데 반해, PVCap은 하이드레이트 생성 이후에도 결정 성장점에 흡착되어 성장 속도를 낮추는 성능이 탁월한 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 PVCap이 PVP 보다 더 나은 KHI 성능을 보인다고 문헌

에서 보고되고 있는데, 본 연구에서도 하이드레이트 유도 시간과 성장 속도 측면에서 PVCap의 성능이 더 우수함을 확인하였다. PAM-co-AA는 PVP 및 PVCap과는 다른 경향을 보여주고 있다. 앞서 Table 1에서 나타난 하이드레이트 유도 시간 결과로는 PVP 및 PVCap보다 취약한 KHI 성능을 나타낸다고 볼 수 있지만, Fig. 4에서 나타난 결과로는 0.5 wt% PVCap과 유사한 성능을 나타내고 있는 것으로 보인다. Inflection point가 30분경에 나타나고 있으며, 이후 하이드레이트 생성 속도에는 큰 변화가 없었다. 특히 0.5 wt%보다 5.0 wt% PAM-co-AA 수용액의 하이드레이트 생성 저해 효과가 좋은 것으로 판단된다. Fig. 4에서 얻어진 하이드레이트 생성 속도만으로 KHI의 성능을 평가하면 다음과 같다:

$$0.5 \text{ wt\% PAM-co-AA} \approx 5.0 \text{ wt\% PAM-co-AA} > 0.5 \text{ wt\% PVCap} > 0.5 \text{ wt\% PVP}$$

생성 속도와 함께 시간에 따른 토크 변화도 중요한 성능 평가 요소 중 하나이다. Fig. 5는 KHI 수용액에서 하이드레이트가 생성되면서 시간에 따라 변화하는 토크를 보여준다. 순수 물의 경우 생성 시작 10분 후부터 토크가 증가하기 시작해 60분에 최대 토크 값 17.9 N cm에 도달하였다가 하이드레이트 125분 후에는 조금씩 감소하는 경향을 보인다. 시간이 흐르면서 하이드레이트 함량이 증가하고, 용액에서 슬러리, 다시 슬러쉬 형태로 상변화가 일어나면서 토크에 변화가 나타난 것으로 사료된다. 평균 토크 값은 15.2 N cm로 계산되었다. 0.5 wt% PVP 수용액은 생성 시작과 거의 동시에 토크가 상승하였지만, 평균 토크 값은 11.5 N cm로 대체적으로 순수 물보다는 약간 낮았다. 0.5 wt% PVCap 수용액은 순수 물과 0.5 wt% PVP 수용액보다 낮은 평균 토크 값 6.4 N cm를 기록했으며, 토크 상승도 100 분까지 지연된 것을 볼 수 있다. 0.5 wt% PAM-co-AA수용액은 토크 증가는 25분 정도에서 시작하였지만, 평균 토크 값은 7.2 N cm로 0.5 wt% PVCap 수용액과 비슷하였다. 반면에 5.0 wt% PAM-co-AA 수용액은 0.5 wt% PVP 수용액처럼 빠르게 토크가 증가하기 시작해, 최대 토크 값은 순수 물보다 약간 작은 수준인 16.6 N cm에 도달했다. 평균 토크 값 또한 13.4 N cm로 계산되었다. Fig. 5에서 나타난 결과는 토크의 증가는 하이드레이트의 생성 속도나 함량 뿐 아니라 결정의 성장이나 입자의 응집 정도 등 다른 요인에도 크게 영향을 받는 것으로 보인다. 이에 대한 부분을 확인하기 위해 토크 변화를 수용액 내 하이드레이트 함량 변화와 함께 살펴보았다.

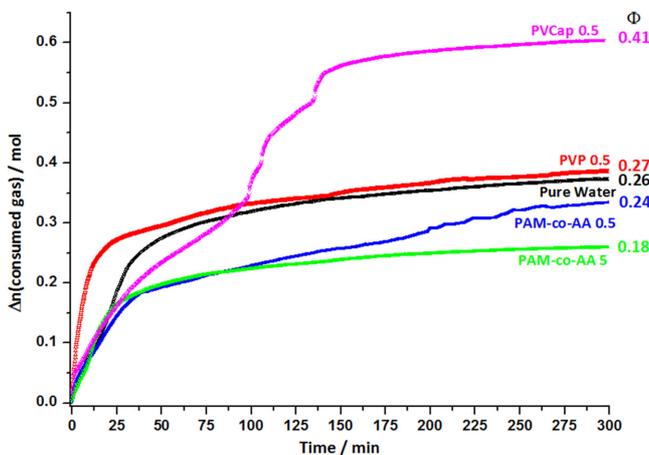


Fig. 4. Gas consumption with time for pure water, 0.5 wt% PVP, 0.5 wt% PVCap, 0.5 wt% PAM-co-AA, and 5.0 wt% PAM-co-AA solutions. Φ indicates the hydrate fraction in liquid phase.

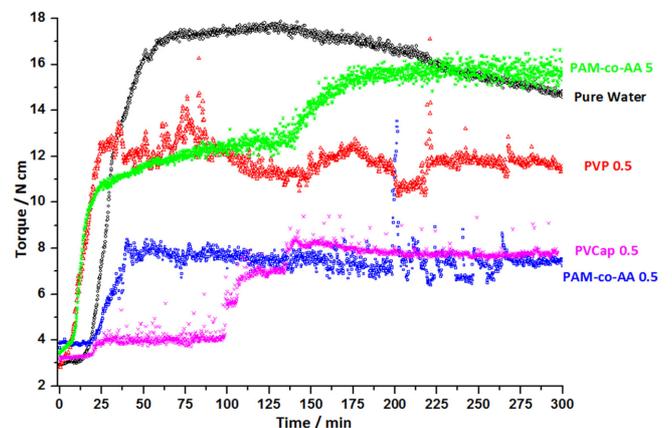


Fig. 5. Torque changes with time for pure water, 0.5 wt% PVP, 0.5 wt% PVCap, 0.5 wt% PAM-co-AA, and 5.0 wt% PAM-co-AA solutions.

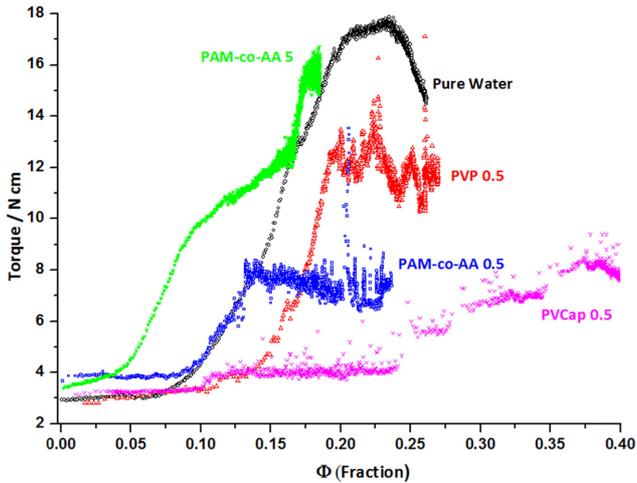


Fig. 6. Torque changes with increasing hydrate fraction in liquid phase.

Fig. 6는 하이드레이트 함량에 따라 변화하는 토크를 보여준다. 순수 물의 경우 하이드레이트 함량이 0.08보다 증가하면서 토크가 증가하기 시작해 0.20에 도달했을 때 최대 토크 값을 나타내었다. 0.5 wt% PVP 수용액은 토크 값이 증가하는 하이드레이트 함량이 0.13 정도로 증가하였으며, 0.5 wt% PVCap의 경우 하이드레이트 함량이 0.25가 되었을 때 토크 증가가 나타났다. PAM-co-AA는 0.5 wt% 수용액의 경우 하이드레이트 함량이 0.10일 때 토크가 증가했지만, 5.0 wt% 수용액에서는 하이드레이트 함량이 0.04일 때 이미 토크가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 토크가 증가하기 시작하는 하이드레이트 함량은 flow assurance 면에서 보았을 때, 파이프라인 내에 허용 가능한 하이드레이트 함량이라고 볼 수 있다. 즉, 하이드레이트 입자가 생성되어 성장을 하더라도 토크에 영향을 미치지 않으면 파이프라인 내 유체 흐름에 별다른 영향을 주지 않는다고 할 수 있다. 그러나, 하이드레이트 입자들이 성장하여 서로 응집되고 반응기 벽면에 침적되기 시작하는 현상은 토크의 증가로 판단 가능하고, 응집과 침적이 파이프라인 내에서 발생하는 경우 유체 흐름을 막는 hydrate plugging 현상으로 연결될 수 있다. 따라서 KHI가 하이드레이트 생성 과정에 미치는 영향은 생성 속도와 함께 토크 증가를 최대한 늦출 수 있는 하이드레이트 함량으로도 평가가 가능하다. Fig. 6에서 얻어진 결과를 통해 KHI 성능을 평가하면 다음과 같다:

0.5 wt% PVCap > 0.5 wt% PVP > 0.5 wt% PAM-co-AA > 5.0 wt% PAM-co-AA.

앞서 하이드레이트 생성 속도만을 이용해 평가했을 때는 PAM-co-AA 수용액도 우수한 것으로 판단되었지만, 토크 변화 결과를 이용해 평가했을 때는 PAM-co-AA 수용액의 순위가 낮아진 것을 확인할 수 있다. KHI 성능 평가를 위해 하이드레이트 유도 시간, 속도, 토크 변화 등 다양한 요인이 고려되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고압 autoclave 반응기를 이용하여 수용성 고분자 화합물인 PVP, PVCap, PAM-co-AA의 하이드레이트 생성 저해 성능 평가를 시도하고 이를 시차주사열량계를 통해 점검하였다. 또한, autoclave 반응기에서 토크 측정을 통해 하이드레이트 입자의 응집

과 침적 정도 역시 확인하였으며, 이는 flow assurance의 측면에서 큰 의미를 가지는 데이터라고 할 수 있다. 연구 결과를 통해 실험에 사용한 수용성 고분자들의 하이드레이트 저해 성능을 다음의 세 가지 측면에서 판단할 수 있음을 확인하였다.

(1) 하이드레이트 생성의 억제. 즉, 얼마나 오랫동안 하이드레이트의 생성 시작을 억제하고 생성을 위해 더 큰 과냉각온도를 요구하는지에 대해 평가할 수 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

0.5 wt% PVCap > 0.5 wt% PVP > 0.5 wt% PAM-co-AA > pure water > 5.0 wt% PAM-co-AA

(2) 하이드레이트 성장의 억제. 즉, 일단 생성된 하이드레이트 입자의 성장을 얼마나 효율적으로 억제하는지에 대해 평가할 수 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

0.5 wt% PAM-co-AA ≈ 5.0 wt% PAM-co-AA > 0.5 wt% PVCap > pure water > 0.5 wt% PVP

(3) 하이드레이트 입자의 응집과 침적의 억제. 즉, 하이드레이트가 생성된 후에도 어느 정도까지 수송관 내 유체의 흐름을 방해하지 않는지에 대해 평가가 가능하며, 그 결과는 다음과 같다.

0.5wt% PVCap > 0.5wt% PVP > 0.5wt% PAM-co-AA ≥ pure water > 5wt% PAM-co-AA

HP μ-DSC를 이용한 KHI의 성능평가는 앞선 실험결과와 유사한 경향을 보이며 이에 따라 하이드레이트 생성억제에 대한 연구는 향후 HP μ-DSC를 이용하여 다양한 방법으로 접근이 가능할 것으로 사료된다.

본 연구의 결과는 수송관 내 flow assurance의 관점에서 하이드레이트 생성 억제제의 평가는 다양한 측면에서 확인되어야 함을 나타내고 있으며, 각 유전이나 가스전의 상황에 맞는 억제제의 투입을 위해 체계적인 평가 방법이 정립될 필요성을 역설하고 있다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 미래산업선도기술개발사업과 (10042424) 산업융합원천기술 개발사업(10045068)의 지원을 받아 수행되었습니다. 저자들은 Luvicap® 시약의 제공에 대해 BASF Korea에 감사 드립니다.

References

- Sloan, E. D. and Koh, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL (2008).
- Seo, Y. T. and Lee, H., "C-13 NMR Analysis and Gas Uptake Measurements of Pure and Mixed Gas Hydrates: Development of Natural Gas Transport and Storage Method Using Gas Hydrate," *Korean J. Chem. Eng.*, 20, 1085-1091 (2003).
- Lee, H., Seo, Y., Seo, Y. T., Moudrakovski, I. L., and Ripmeester, J. A., "Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 5048-5051(2003).
- Sloan, E. D., Koh, C. A., and Sum, A. K., *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, Elsevier, Amsterdam(2010).
- Brustad, S., Loken, K. P. and Waalmann, J. G., "Hydrate Prevention using MEG Instead of MeOH: Impact of Experience from Major Norwegian Developments on Technology Selection for Injection and Recovery of MEG," In *Offshore Technology Con-*

- ference, Houston, Texas, USA, May 2-5(2005).
6. Cha, M., Shin, K., Kim, J., Chang, D., Seo, Y., Lee, H. and Kang, S. P., "Thermodynamic and Kinetic Hydrate Inhibition Performance of Aqueous Ethylene Glycol Solutions for Natural Gas," *Chem. Eng. Sci.*, **99**, 184-190(2013).
 7. Joshi, S. V., Grasso, G. A., Lafond, P. G., Rao, I., Webb, E., Zerpa, L. E., Sloan, E. D., Koh, C. A. and Sum, A. K., "Experimental Flowloop Investigations of Gas Hydrate Formation in High Water Cut Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **97**, 198-209(2013).
 8. Kelland, M. A., "History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors," *Energy Fuels*, **20**, 825-847(2006).
 9. Townson, I., Walker, V. K., Ripmeester, J. A. and Englezos, P., "Bacterial Inhibition of Methane Clathrate Hydrates Formed in a Stirred Autoclave," *Energy Fuels*, **26**, 7170-7175(2012).
 10. Kelland, M. A., Del Villano, L. and Kommedal, R., "Class of Kinetic Hydrate Inhibitors with Good Biodegradability," *Energy Fuels*, **22**, 3143-3149(2008).
 11. Kvamme, B., Kuznetsova, T. and Aasoldsen, K., "Molecular Dynamics Simulations for Selection of Kinetic Hydrate Inhibitors," *J. Mol. Graph. Model*, **23**, 524-536(2005).
 12. Anderson, B. J., Tester, J. W., Borshi, G. P. and Trout, B. L., "Properties of Inhibitors of Methane Hydrate Formation via Molecular Dynamics Simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17852-17862(2005).
 13. Moore, J. A., "Understanding Kinetic Hydrate Inhibitor and Corrosion Inhibitor Interactions," In Proceeding of the Offshore Technology Conference. Houston, TX, USA, May 4-7(2009).
 14. Daraboina, N. and Linga, P., "Experimental Investigation of the Effect of poly-N-vinyl Pyrrolidone (PV) on Methane/propane Clathrates Using a New Contact Mode," *Chem. Eng. Sci.*, **93**, 387-394(2013).
 15. Yang, J. and Tohidi, B., "Characterization of Inhibition Mechanisms of Kinetic Hydrate Inhibitors using Ultrasonic Test Technique," *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 278-283(2011).
 16. Anderson, R., Mozaffar, H. and Tohidi, B., "Development of a Crystal Growth Inhibition Based Method for the Evaluation of Kinetic Hydrate Inhibitors," In Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, U.K., July 17-21(2011).
 17. Lee, S., Park, S., Lee, Y., Kim, Y., Lee, J. D., Lee, J. and Seo, Y., "Measurements of Dissociation Enthalpy for Simple Gas Hydrates Using High Pressure Differential Scanning Calorimetry," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 666-671(2012).
 18. Lee, S., Lee, Y., Lee, J., Lee, H. and Seo, Y., "Experimental Verification of Methane-Carbon Dioxide Replacement in Natural Gas Hydrates Using a Differential Scanning Calorimeter," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(22), 13184-13190(2013).
 19. Lee, Y., Lee, S., Lee, J. and Seo, Y., "Structure Identification and Dissociation Enthalpy measurements of the CO₂+N₂ Hydrates for Their Application to CO₂ Capture and Storage," *Chem. Eng. J.*, **246**, 20-26(2014).
 20. Daraboina, N., Linga, P., Ripmeester, J. A., Walker, V. K. and Englezos, P., "Natural Gas Hydrate Formation and Decomposition in the Presence of Kinetic Inhibitors. 2. Stirred Reactor Experiments," *Energy Fuels*, **25**, 4384-4391(2011).
 21. Ke, W., Svartaas, T. M. and Abay, H. K., "An Experimental Study on sl Hydrate Formation in Presence of Methanol, PVP and PVCap in An Isochoric Cell," In Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, U.K., July 17-21(2011).
 22. Cha, M., Shin, K., Seo, Y., Shin, J. Y. and Kang, S. P., "Catastrophic Growth of Gas Hydrates in the Presence of Kinetic Hydrate Inhibitors," *J. Phys. Chem. A.*, **117**, 13988-13995(2013).