KIGAS Vol.6, No.1, March, 2002
(Journal of the Korean Institute of Gas)

고압·저온 가스 배관에서 수분에 의한 하이드레이트 플러깅 형성

†이 정 환·백 영 순·성 원 모*
한국가스공사 연구개발원, *한양대학교 지구환경시스템공학과
(2002년 2월 4일 접수, 2002년 3월 4일 채택)

A Study on the Formation of Hydrate Plugging due to water molecules in High Pressure and Low Temperature Gas Pipeline

J. H. Lee, Y. S. Baek, W. M. Sung*
LNG Technology Research Center, R & D Division, Korea Gas Corporation
**Dept. of Geosystem & Environmental Engineering, Hanyang University*
(Received 4 February 2002 ; Accepted 4 March 2002)

요 약

가스 하이드레이트는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등과 같은 천연가스 성분이 물에 의해 포획된 얼음형태의 고체연료로서, 세계적으로 가스 하이드레이트 추정 매장량은 기존 화석연료 매장량에 비해 약 2배 이상인 것으로 예측되어 미래의 신 에너지 자원으로 기대되고 있다. 그러나 이러한 에너지 자원측면과는 반대로 파이프라인을 통한 가스 수송과정에서 형성된 하이드레이트는 유동저해나 배관손상을 유발 할 수 있는 요인으로 영구동토지연인 시베리아는 물론이고 북해와 멕시코만 등의 여러 유전이나 가스전에서 심각한 문제를 발생시키고 있다. 해저 가스 파이프라인이나 동토지역을 통과하는 가스 파이프라인에서는 관내 압력과 온도에 따라 하이드레이트가 생성될 수 있으며, 특히 송출압력을 높게 할 경우에는 파이프라인 안에 하이드레이트가 생성될 가능성은 더욱 높아져, 플러깅 형성에 의한 유동저해 및 배관손상이 예상된다. 본 연구에서는 실제 파이프라인 내부에서 하이드레이트로 인한 플러깅 생성 메카니즘을 규명하고 이에 대한 형성조건을 측정함으로써, 그 방지기준 및 방지책을 선정하는데 활용하고자 실험실 규모의 환상형 파이프라인 실험장치를 개발하였다. 개발된 실험장치를 통해 파이프라인에서의 하이드레이트 평형조건을 도출하고, 다양한 속도 및 압력 조건하에서 하이드레이트 플러깅 형성온도를 측정하였다. 이를 통해 유동속도 및 압력, 온도에 관한 상관관계를 파악하고 그 경향을 도출함으로써 실제 가스 파이프라인에의 하이드레이트 플러깅 형성조건을 파악할 수 있었다.

Abstract - Hydrates are solid cryctallines resembling ice in appearance, which are consist of a gas molecule surrounded by a cage of water molecules. Because of containning a large amount of methane, hydrates have been considered as a future energy resource. However, the formation of hydrates in the oil and gas industries has been known as a serious problem for a long time. The formation of hydrate in pipeline is common in seasonally cold or sub-sea environments with low temperatures and high pressures. Especially, hydrate plug formation becomes a real menace to flow assurance in inadequately protected transmission lines. This study was carried out for the purpose of understanding mechanism of hydrate plugging and examining formation conditions of

†주저자 : jhwan@kogas.re.kr

hydrate in high pressure gas pipeline. In this study, we measured hydrate equilibrium conditions under the various flowing conditions with the methane. The results were presented both the plugging tendency and the effect of flowing velocity.

Key words : hydrate, pipeline, flowing condition, equilibrium condition, plugging

1. 서 론

천연가스는 석유의 대체 에너지원일 뿐만아니라 청정에너지로서 그 중요성은 더욱 강조되고 있으며 가스산업의 발전과 가스이용의 획기적인 증가로 천연가스의 소비량은 날로 증가할 것으로 예상되고 있다. 이러한 상황에서 최근 국내에서는 날로 증가하고 있는 천연가스의 수요에 부응하기 위해 LNG (Liquified Natural Gas)수입량 증가뿐 아니라 러시아 이르크츠크 지역에서의 천연 가스전 개발 및 장거리 PNG (Pipelined Natural Gas) 수송, 국내대륙붕 개발 등을 통한 가스전 생산을 추진하고 있다. 그러나 영구동토지역 및 심해에서의 석유 및 천연가스의 개발이나 장거리 수송과정에서, 가스 하이드레이트가 형성될 수 있고 이는 가스 폭발, 플러깅, 시설물의 손상 등 생산설비 및 수송배관을 위협하는 중요한 요소로 작용되며 이에 대한 많은 사고사례가 보고되고 있다[1]. 가스 하이드레이트란 특정 온도와 압력조건하에 물분자와 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등의 가스가 포획되어 얼음형태의 고체상 격자구조로 형성된 결합체를 말한다. 하이드레이트는 저온상태의 고압 환경에서 생성되며, 얼음과 유사한 고체 입자지만 물과 포획가스가 공존하면 0 ℃ 이상에서도 생성될 수 있는 특징이 있다[2].

가스 하이드레이트는 심해 및 극지방 다상 파이프라인 유동에서 유발될 수 있는 대표적인 문제점으로, 영구동토 지역인 시베리아는 물론이고 북해와 멕시코만 등의 여러 유전이나 가스전에서 심각한 문제를 발생시키고 있다[3]. 일반적으로 천연가스 성분 중에는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이산화탄소, 질소, 황화수소와 같은 종류의 포획가스가 함유되어 있기 때문에, 해저 가스 파이프라인이나 동토지역을 통과하는 파이프라인에서는 관내 압력과 온도에 따라 하이드레이트가 생성될 수 있으며, 특히 송출압력을 높게 할 경우에는 파이프라인 안에 하이드레이트가 생성될 가능성은 더욱 높아져, 플러깅 형성에 의한 유동저해 및 배관손상이 예상된다 (Fig. 1.). 생산 파이프라인에서 하이드레이트 플러깅 현상이 생기는 주된 이유는 설비 건설후에 운영준비단계에서 기술적으로 충분치 못한 처리와 생산 탄화수소의 저급성에서 그 원인을 찾을 수 있으며 수송 파이프라인의 경우 가스안에 물 또는 수증기의 존재를 들 수 있다. 파이프라인 건설 후 실시하는 수압시험 후 내부에 남은 경우와 부적절한 보온시공으로 인한 응축현상이 그 원인으로 보고되고 있다[4].

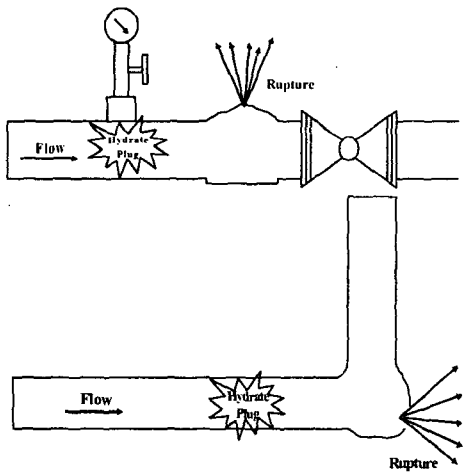

Fig. 1. Hydrate problems in pipelines.

따라서, 하이드레이트 발생이 가능한 환경에서 파이프라인 설계와 유지에 소요되는 비용을 최소화하면서 파이프라인에 의한 안전한 가스 공급을 위해서는, 하이드레이트의 특성 및 상평형 데이터를 확보하는 것뿐만 아니라 하이드레이트 방지책의 선정 기준을 제시해야 하며, 이를 위해 유동효과를 고려한 하이드레이트 형성조건의 도출 및 파악은 필수적이라 할 수 있다. 그러나 지금까지의 하이드레이트에 관한 연구는 하이드레이트의 열역학적인 평형조건과 특성, 구조에 관한 연구[5, 6]가 주로 수행되었고, 실험 연구분야에서도 주로 반응기를 이용한 덩어리 (bulk) 상태의 하이드레이트에 대한 연구[7]가 수행되어 실제 파이프라인에서의 유

동조건을 충분히 반영하지 못해왔다. 본 연구에서는 실제 파이프라인 내부에서 하이드레이트로 인한 플러깅 생성 메카니즘을 규명하고 이에 대한 형성조건을 측정함으로써 그 방지기준 및 방지책을 선정하는데 활용하고자 실험실 규모의 환상형 파이프라인 실험장치를 개발하였다. 개발된 실험장치를 통해 파이프라인에서의 하이드레이트 평형조건을 도출하고, 다양한 속도 및 압력 조건하에서 하이드레이트 플러깅 형성온도를 측정하였다. 이를 통해 실제 가스 파이프라인에서의 유동속도 및 압력, 온도에 관한 상관관계를 파악하고 그 경향을 도출함으로써 실제 가스 파이프라인에서의 하이드레이트 플러깅 형성조건을 파악할 수 있었다.

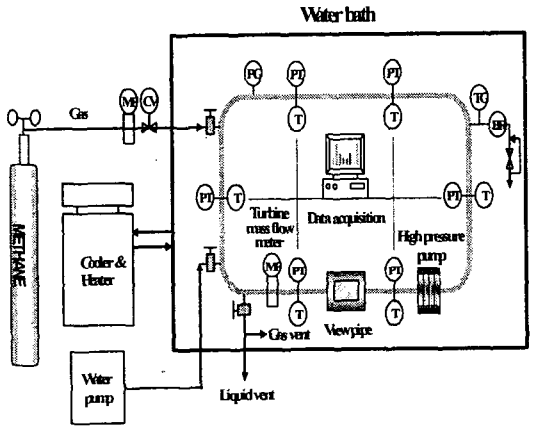

Fig. 2. Schematic diagram of the flow loop apparatus.

2. 실험장치 구성 및 방법

2.1. 실험장치 구성

본 연구에서는 실제 파이프라인에서 하이드레이트가 형성 및 해리되는 현상과 가스-물-하이드레이트의 동시 유동현상을 규명하기위해 실험장비를 설계, 개발하였으며 실험장비의 개략도는 Fig. 2와 같다. 실험기기는 크게 하이드레이트 플러그가 형성, 해리되는 환상 파이프라인과 항온시스템 및 주변기기로 나눌 수 있다. 파이프라인은 길이 400 cm, 내경 1.575 cm로 유동이 지속적으로 유지될 수 있도록 펌프를 중심으로 전 · 후단이 연결된 환상형으로 제작되었고, 높은 압력과 부식에 강한 316 SUS 재질로 고안되었다. 또한 파이프라인 제작시 파이프의 연결부위나 각종 센서 장착후 남은 빈 공간은 모두 SUS로 충진하여 불필요한 공간 (dead volume)을 최대한 줄였고, 유체유동시 일어날 수 있는 마찰손실을 최소화하였다. 유체의 유동은 자체로 설계, 제작된 고압용 슬라이딩 베인 펌프 (sliding vane pump)를 통해 이루어지며, 유체 유동속도 조절이 가능토록 제작하였다. 최대 설계유량은 12 liter/min로 1 HP의 모터에 의해 구동되며, 펌프작동시 펌프 내부의 마찰열발생을 최소화하고 부식을 방지하기 위해 회전되는 베인의 재질을 세라믹과 테프론이 합성된 재질로 설계하였다.

본 실험장치의 특징으로서 하이드레이트 형성에 의한 플러깅 현상을 직접 관찰할 수 있도록 고압용 투명 파이프를 제작하여 파이프라인 중간에 설치하였고, 이로써 하이드레이트 플러그가 형성되는 메카니즘을 눈으로 확인할 수 있도록 하였다. 설치된 투명 파이프의 길이는 20cm로 재질은 투명 폴리카보네이트 (poly carbonate)이며 강한 재질의 금속으로 안전보호판을 설치하여 안전을 보강하였다. 실험장비의 온도조절 및 항온유지를 위해 175×75 cm 크기의 아크릴 수조를 제작하여 그 안에 파이프라인과 펌프를 두고, 저온 항온 순환수조를 이용하여 원하는 온도를 유지하거나 냉각 및 가열을 하는 온도조절방법을 사용하였다. 하이드레이트 플러깅 형성시 소모된 가스의 양을 측정하기 위해 가스 주입라인 전단에 유량계를 설치하였고, 역류방지를 위해 check valve를 설치하였다. 본 실험에 사용된 메탄가스의 순도는 99.95%의 고순도 가스이며, 물은 2번 증류된 증류수를 사용하였다. 환상형 파이프라인 시스템은 일정한 압력, 일정한 체적 또는 일정한 온도를 유지할 수 있도록 고안되었으며, 온도는 6개의 100 ohm platinum RTD 센서로 측정된다. 이들 모두는 파이프라인 안쪽에 설치되어 하이드레이트 형성시 실제 내부 온도변화를 측정할 수 있도록 하였고, 압력 역시 6개의 압력전송기를 통해 자료 취득시스템으로 전송된다. 압력, 온도, 유량, 주입 가스유량을 포함한 모든 자료는 실시간으로 기록된다. 자료취득 시스템은 32bit 16 channel로 자료취득이 가능하며 크게 세부분으로 구성되어 있는데 우선 각 측정기기에서 발생한 아날로그 신호를 조절해 A/D변환기로 보내는 신호조절기와 신호조절기에서 나온 아날로그신호를 디지털 숫자로 바꾸는 A/D변환기, 그리고 A/D변환기로

부터 들어온 자료를 PC에서 처리하는 software로 이루어진다.

2.2. 실험방법

실험 전에 파이프라인내부의 불순물제거를 위해 세제액(detergent solution)과 깨끗한 증류수를 이용하여 반복적으로 청소하고 최소한 30분이상 748mmHg 진공압력으로 배출한다. 진공펌프를 통해 파이프라인 내부의 공기 및 불순물이 제거된 상태에서, 일정량의 깨끗한 증류수를 파이프라인 내부에 충진한 후 원하는 압력으로 가스를 주입한다. 저온 항온 순환기를 이용하여 2.2℃/h의 냉각속도로 온도를 낮추면서 파이프라인 내부의 온도와 압력 변화를 측정한다. 이때 파이프라인에 함께 설치된 고압 베인펌프를 이용하여 유동을 발생시키며, 유동속도는 0.28-0.78 m/s로 변화된다. 실험장치 외부의 공기온도 영향을 최소화하기위해 실험실 내부의 공기온도는 항온 공조기를 이용하여 293.15 K로 항상 유지한다.

냉각 후 파이프라인 내부에 하이드레이트에 의한 플러그가 형성되면 내부의 압력이 급격히 감소하게 되며 펌프 전후단에 일시적인 차압이 발생하게 된다. 플러깅의 형성후 더 이상의 압력변화가 없는 것이 확인되면 평형 해리온도를 측정하기 위해 1.8℃/h 의 비율로 온도를 서서히 올려주면서 압력변화를 측정한다. 이 과정에서는 온도를 서서히 올려서 시스템이 평형상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 두고 측정하여야 한다. 이렇게 측정한 하이드레이트 형성곡선과 해리곡선이 교차하는 점이 하이드레이트 평형점이 된다.

유동속도 변화실험을 위해 파이프라인내의 압력은 4.90, 5.90, 6.87 MPa로 고정시켜 각각의 실험을 수행한다. 진공펌프를 통해 파이프라인 내부의 공기 및 불순물을 제거한 후 400 ml의 깨끗한 증류수를 파이프라인 내부에 채운 후 메탄가스를 주입한다. 원하는 압력으로 가스가 파이프라인에 충진되면 초기온도 290.15 K에서 시작하여 하이드레이트 형성으로 파이프가 막힐때까지 2.2℃/h의 일정한 냉각속도로 냉각한다. 이때 유동속도는 0.28 m/s - 0.78m/s로 변화되며 각각의 속도에 따른 형성온도를 측정한다. 모든 데이터는 10초 간격으로 자동으로 기록되며, 기록변수로서 시간에 따른 온도, 압력, 소모되는 메탄가스량이 측정된다. 추가로 유체유동과 하이드레이트는 투명 관전 파이프 (view pipe)를 통해 가시적으로 관찰되며, 이를 통해 파이프라인 내부의 하이드레이트 형성현상 및 플러깅 과정을 확인할 수있다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 하이드레이트 플러그 형성점

일반적으로 하이드레이트 형성시점의 감지는 하이드레이트 형성시 일어나는 발열현상, 시스템의 압력감소, 가스 소모량의 증가, 액체밀도의 감소, 펌프 구동축의 부하 변화 등을 측정함으로써 결정될 수 있다[8, 9]. 본 연구에서는 파이프라인에서 하이드레이트 형성시점을 감지하기위하여 상기 방법 중 3가지 방법을 복합적으로 이용하여 정확한 형성시점을 검출하였다. 첫 번째 방법은 하이드레이트 형성시 일어나는 발열현상을 측정하는 것이다. 하이드레이트 형성 결과 일시적인 발열현상이 일어나며 그결과 순간적인 발열피크 (exthormic peak)가 관찰된다. 두 번째는 하이드레이트 핵 형성의 시작증거로 파이프라인 내부의 압력강하를 관찰하는 것이다. 세 번째 방법은 하이드레이트로 변환되면서 나타나는 가스 소모량의 급격한 증가이다. 여기서 가스 소모량은 시스템 온도의 감소와 하이드레이트 결정의 형성으로 인한 것이다. Fig. 3은 6.87 MPa, 0.44 m/s에서의 하이드레이트 플러깅 형성 실험시 하이드레이트가 형성되는 시점의 압력거동 및 온도변화를 통해 나타낸다. 그림에서 보는바와 같이 파이프라인 내에서 하이드레이트 형성시 25 KPa의 압력강하와 0.2 K의 발열 피크가 관찰된다. 이때 하이드레이트 형성시점은 290.15 K에서부터 냉각을 시작하여 12,450초 (3시간 27분 30초)후에 최초 형성되었고, 형성된 하이드레이트 입자들은 계속 응집하면서 20,270초 (5시간 37분 50초)후 형성이 완료되었다. 파이프라인 내부에서 하이드레이트 생성 메커니즘을 살펴보면, 우선 포획가스와 물이 결합되어 초기에 미세한 하이드레이트가 생성되고 그것을 핵으로 하여 하이드레이트는 성장하게 된다. 시간이 경과하면 근처의 하이드레이트끼리 응집하여 최종적으로 파이프 내부 벽면에 부착하여 하이드레이트 막을 형성하게 되고 이 막이 성장하여 급기야 파이프를 막게 된다. Fig. 4는 같은 조건에서의 가스유량계를 통해 측정한 소모된 메탄가스의 양을 나타내며 하이드레이트가 형성되면

서 가스 소모량이 급격히 증가하는 것을 확인할 수있다. 이러한 3가지 방법은 하이드레이트 형성시점이 모두 일치하며, 이로써 하이드레이트 형성시점을 정확히 검출할 수 있었다.

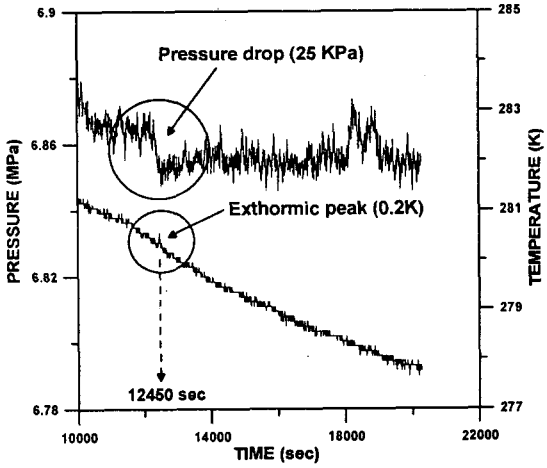

Fig. 3. Pressure and temperature behavior at onset of hydrate formation(6.87 MPa, 0.44 m/s).

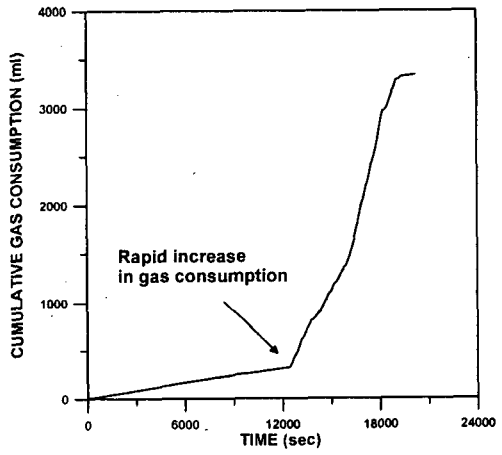

Fig. 4. Cumulative gas consumption during the formation of hydrate(6.87 MPa, 0.44 m/s).

3.2. 하이드레이트 평형실험

하이드레이트 플러깅 실험을 상평형 관점에서 볼 때 주어진 온도에서 형성압력과 해리압력이 같아야 한다. 그러나 가스와 물이 결합하여 고체인 하이드레이트가 형성되는 현상은 실험적으로나 이론적으로 복잡한 양상을 나타내기 때문에 하이드레이트 형성조건을 정확하게 구하기가 힘들고 재현성이 있는 해리조건과 다소 차이를 나타낸다[10]. 평형조건을 도출해내기 위한 실험방법은 등온실험, 등압실험, 등적실험으로 나눌 수 있다. 이중 등적실험은 하이드레이트의 생성 및 해리현상을 육안으로 관찰할 수 없는 경우에도 사용할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 실제 파이프라인에서 유동효과를 고려한 하이드레이트 플러그가 형성될 수 있는 평형조건을 측정하기 위해 등적실험을 통해 하이드레이트의 평형압력을 측정하였다. Fig. 5는 시스템에 압력을 가한후에 시작점 A (8.27 MPa, 291.75 K)에서 등적실험을 수행하여 취득한 온도-압력 곡선이다. 곡선 A-B는 온도를 감소시킴에 따라 압력이 서서히 감소하는 구간이다. 이구간은 가스의 냉각 및 가스가 물에 용해됨에 따라 나타나는 현상이며, Sloan 및 여러 연구자들의 결과에 의해 응집구간으로 밝혀진 바 있다[11-13]. 곡선 B-C는 하이드레이트 형성으로 인해 압력이 급격히 감소하는 구간이다. 하이드레이트가 형성되면 가스분자의 포획으로 인해 급격한 압력 감소가 이루어진다. 점 B에서 하이드레이트가 형성되기 시작하고 점차 플러그가 성장하여 결국 점 C에서 형성이 완료된다. 그 결과 파이프를 막게되며 파이프라인 내부의 압력변화가 없게 되는 지점이다. 곡선 C-E는 해리과정을 나타낸다. 하이드레이트가 충분히 형성되어 더 이상의 압력변화가 없는 C지점에서 온도를 서서히 높혀 해리곡선을 도출하였다. C지점이후 하이드레이트는 물과 가스상태로 해리되기 시작하여 E지점(7.93 MPa, 284.35 K)에서 형성곡선과 교차하게 된다. 하이드레이트 형성곡선과 해리곡선이 만나는 점 E가 하이드레이트의 평형조건이 된다. 점 E이후로 모든 하이드레이트 입자는 사라지게되며 이후 형성곡선과 일치하여 초기상태로 돌아 간다. 본 연구에서는 이러한 과정을 다양한 압력과 온도로 반복하여 평형조건을 도출한 후 Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 기존에 발표된 실험값[11]과 미국의 Cololado School of Mine에서 개발된 CSMHYD 프로그램의 결과값에 비교하여 잘 일치함을 알 수있으며, 이로써 파이프라인내에서 평형조건 도출 및 본 실험장비와 실험방법에 대한 타당성을 검증할 수 있었다.

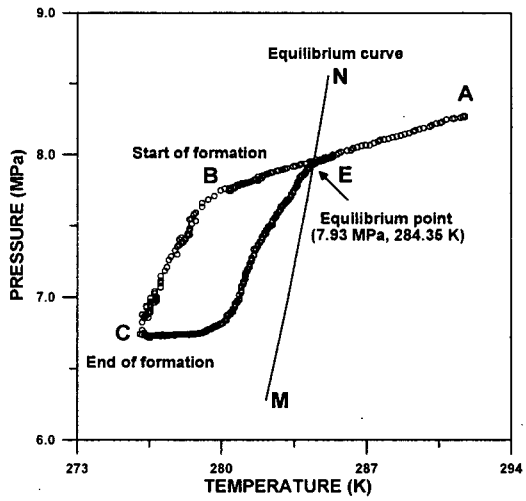

Fig. 5. Pressure-temperature trace of formation of methane hydrate

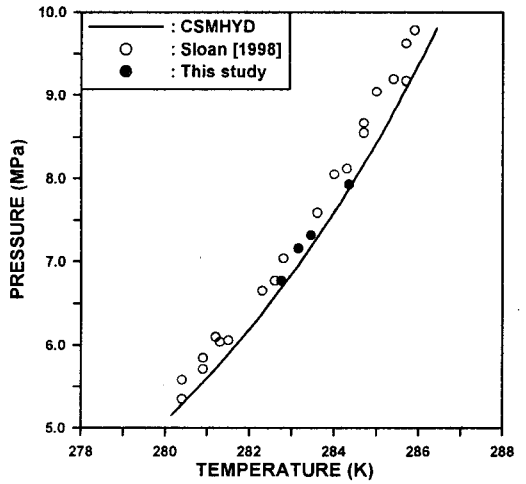

Fig. 6. Validation of experimental data.

3.3. 유동속도 변화실험

고압으로 운영되는 파이프라인에서 유동속도, 파이프 직경, 파이프라인의 경사도 등은 하이드레이트 플러그 형성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으나 그 영향의 정도는 분명히 정의되지는 않고 있다[14, 15]. 본 연구에서는 파이프라인에서 유동속도의 효과가 하이드레이트 형성에 미치는 영향을 정량적으로 제시하고자 다양한 속도변화에 따른 하이드레이트 형성온도를 측정하였다. 유동속도는 일정한 압력에서 0.28-0.78m/s로 변화되었고 냉각률 역시 2.2 ℃/h로 냉각하였다. Fig. 7은 4.90, 5.90, 6.87 MPa의 3가지 압력조건에서 유동속도 변화에 따른 하이드레이트 형성온도의 관계를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 유동속도가 증가됨에 따라 형성온도 역시 276.15 K-280.85 K 범위에서 선형적으로 증가되는 경향이 관찰되었다. Fig. 8은 하이드레이트 평형곡선과 비교하여 주어진 온도-압력에서 유동속도 증가경향을 더욱 분명하게 보여준다. 결과적으로 본 실험조건에서 가장 빠른 유동속도일때 가장 높은 형성온도가 측정되는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 유동속도가 하이드레이트 플러그 형성에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 인자중의 하나임을 의미하는 것이다. 이러한 원인은 유동속도가 증가됨에따라 가스와 물의 물리적 접촉면을 활성화시키는 난류 (turbulance)가 증가하게 되고, 이러한 난류의 증가는 가스와 물 접촉면에서 가스분자에서 물분자로의 물질전달을 활발하게하고, 혼합효과를 증진시켜 하이드레이트 입자 접촉면으로 가스의 이동을 활발하게 만들기 때문이다. 따라서 파이프라인에서의 하이드레이트 플러깅 형성은 운전압력이 높아질수록 유동속도가 빨라질수록 높은 온도에서 형성되며 이러한 조건에서 파이프라인 운영시 별도의 방지책이 요구된다.

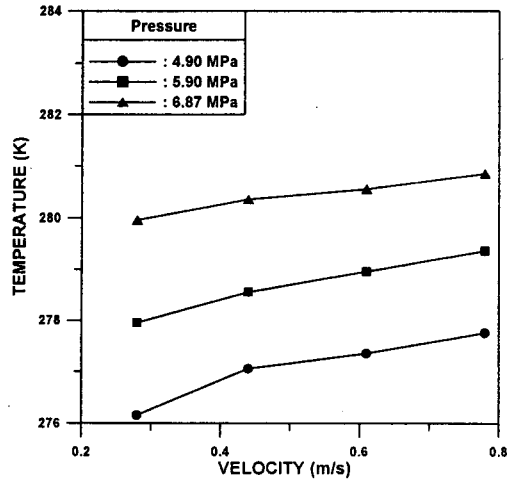

Fig. 7. Formation temperature vs. flow velocity.

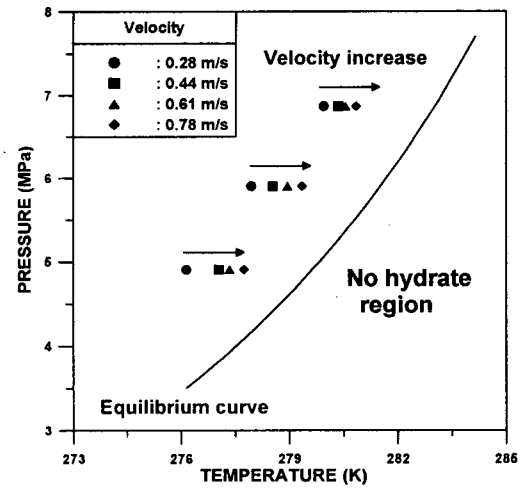

Fig. 8. Effect of flow velocity on hydrate formation.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 수행되던 반응기를 이용한 실험이 아닌 파이프라인 환경에서의 하이드레이트 실험을 수행할 수 있는 실험장비를 개발함으로써 실제 파이프라인 조건하에서 하이드레이트 형성 및 해리실험을 수행할 수 있도록 하였다. 개발된 실험장비를 토대로 하이드레이트 평형실험 및 유동속도 효과에 기인한 하이드레이트 형성온도를 측정하여 그결과를 정량적으로 제시하였으며 실험을 통해 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다..

(1) 파이프라인 내부에서 하이드레이트 플러깅 형성시점을 복합적으로 측정하고 그 형성과정을 가시적으로 관찰하여 생성메커니즘을 규명하였다.

(2) 등적실험을 통해 파이프라인에서의 하이드레이트 평형조건을 도출하고 기존의 실험값과 비교해 실험장비의 타당성을 검증하였다.

(3) 일정한 압력하에서 유동속도가 하이드레이트 형성에 있어 형성온도를 증가시키는 중요한 인자임을 실험적으로 증명하였고 주어진 조건하에서 그 경향을 정량적으로 제시하였다.

(4) 본 연구를 통해 장거리 천연가스 수송 파이프라인 뿐만 아니라 해저파이프라인의 수송에서 하이드레이트 플러깅 형성조건을 예측할 수 있었으며 이를 통해 그 방지기준 및 방지방법을 선정하는데 활용할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Lysne, D. and Larsen, R., "Hydrate Problems in Pipelines: A Study from Norwegian Continental Waters," *Proc. of the Fifth Int. Offshore and Polar Eng. Conference*, Hague, Netherlands, pp. 257-262, 11-16 June (1995).
2. Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines," *Ind. Eng. Chem.*, 26, No.8, pp. 851-855 (1934).
3. Austvik, T., Hustvedt, E. Meland, B., Berge, L., and Lysne, D. "Tommeliten Gamma Field Hydrate Experiments," *Proc. of the 7th International Conference on Multiphase Production*, Cannes, Frane, pp. 539-552, 7-9 June (1995).
4. Volk, D. A., "The Formation and Removal of Hydrates in a Long-Distance Transmission Line," *IGU 10th Int. Gas Conference*, Hamburg, Doutschland, pp. 3-7 (1967).
5. Katz, D. L. "Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases," *Trans.*, AIME, Vol. 160, pp. 681-694 (1945).
6. Anderson, F. E. and Prausnitz, J. M., "Inhibition of Gas Hydrate by Methanol," *J. AIChE*, Vol. 32, No. 8, pp. 1321-1333 (1986).
7. Sloan E. D. Jr., and Fleyfel F., "A Molecular Mechanism for Gas Hydrate Nucleation from Ice," *J. AIChE*, Vol. 37, No. 9, pp. 1281-93 (1991).
8. Dorstewitz, F. and Mewes, D., "The Influence of Heat Transfer on the Formation of Hydrate Layers in Pipes," *Int. J. Heat Mass Transfer.*, Vol. 37, No. 14, pp. 2131-2137 (1994).

9. Yousif, M. H., "Effect of Under-Inhibition with Methanol and Ethylene Glycol on the Hydrate Control Process," *Offshore Tech. Conference*, pp. 741-748, 6-9 May (1996).
10. Ohgaki, K., Makihara, Y., and Takano, K., "Formation of CO2 Hydrate in Pure and Sea Waters," *J. of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 26, No. 5, pp. 558-564 (1993).
11. Sloan E. D., *"Clathrate Hydrates of Natural Gases,"* 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York (1990).
12. Makogon, Y. F., *"Hydrates of Hydrocarbons,"* Penn Well Publishing Co., Oklahoma, (1997).
13. Hight, M. A. "State-of-the-Art Survey on Hydrate Formation," paper SPE 28507 presented at *the SPE 69th Annual Conference and Exhibition*, New Orleans, LA, 25-28 September (1994).
14. Reed, R. L., Kelley, L. R., Neumann, D. L., Oelfke, R. H., and Young, W. D., "Some Preliminary Results from a Pilot-Size Hydrate Flow Loop," *Proc. of the International Conference on Natural Gas Hydrates*, 29 April (1994).
15. Hunt, A. "Fluid Properties Determine Flow Line Blockage Potential," *Oil & Gas Journal*, pp. 62-66, 15 July (1996).