



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0115805
(43) 공개일자 2023년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 8/524 (2006.01) E21B 37/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 8/524 (2013.01)
E21B 37/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0012713
(22) 출원일자 2022년01월27일
심사청구일자 2022년01월27일

(71) 출원인
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김기섭
충청북도 충주시 창현로 1336 (용관동, 더푸른리버뷰아파트)
조인술
충청북도 충주시 대소원면 하검단2길 66-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

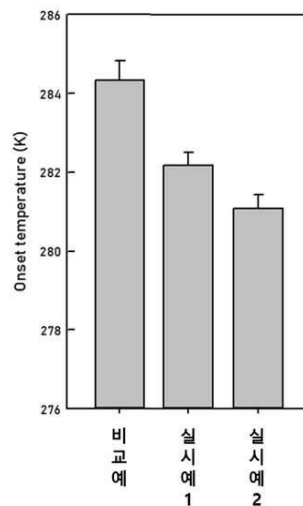
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스를 이용한 가스 하이드레이트 생성 저해제 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스를 이용한 가스 하이드레이트 생성 저해제 및 이의 용도에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물 및 셀룰로오스를 사용하여 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 셀룰로오스는 지구상에 가장 풍부하게 존재하는 유기체 중 하나이고 친환경적인 물질로, 석유 또는 천연가스 시추 공사 과정에서 가스 하이드레이트로 인해 발생하는 배관 막힘과 같은 문제를 해결할 수 있는 친환경 가스 하이드레이트 생성 저해제로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2208/22 (2013.01)

(72) 발명자

임재완

인천광역시 계양구 계양문화로 141 (용종동, 용종
마을 중앙아파트)

서용원

울산광역시 남구 대공원로99번길 19 (옥동, 울산
옥동 대공원 한신희플러스)

윤소영

울산광역시 울주군 범서읍 점촌1길 2-12

고우진

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 70

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135860
과제번호	2021R1F1A1045656
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	수소생산을 위한 미활용 바이오매스의 유효성분 추출 및 전처리
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국교통대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스는 이온성 액체로 표면처리된 이온성 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1,3-dimethylimidazolium methylphosphite([DMIM][MP])인 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조성물은 상기 셀룰로오스를 0.5 내지 5 중량% 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물.

청구항 5

셀룰로오스를 사용하여 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 셀룰로오스는 이온성 액체로 표면처리된 이온성 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1,3-dimethylimidazolium methylphosphite([DMIM][MP])인 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스를 이용한 가스 하이드레이트 생성 저해제 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 심해저에서 원유 또는 천연가스를 시추하기 위해서는 조업조건이 까다롭기 때문에 고려해야 할 사항들이 많다. 그 중 하나가 바로 송유관 내부의 막힘 현상인데 이는 높은 압력, 낮은 온도에서 물과 함께 저분자 가스들이 가스 하이드레이트라는 구조체를 형성함으로써 유발된다. 이렇게 형성된 가스 하이드레이트는 시추 공사에 사용되는 배관을 막는 원인이 되며 작게는 조업의 일시 중지부터 크게는 원유 유출사건과 같은 생태계 대재앙의 결과를 초래할 수 있다.

- [0003] 한편, 가스 하이드레이트는 포접화합물(inclusion compound)의 일종으로 고압과 저온의 조건 하에서 물분자로 형성되는 동공(cavity) 내에 메탄, 이산화탄소, 질소 등의 저분자량의 가스 분자가 물리적으로 결합하여 생성되는 결정체를 일컫는다. 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 주체 분자(host molecule)인 물 분자의 고체 상 격자(lattice) 내에 하이드레이트 형성자 또는 객체 분자(guest molecule)인 가스 분자가 포집되는 것으로 현재 100개 이상의 가스 분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다.
- [0004] 이러한 가스 하이드레이트는 보통 저온 고압의 분위기에서 형성되므로, 상온 상압이 유지되는 대기 중에서는 가스 하이드레이트의 발생이 크게 문제되지 않는다. 그러나 저온 고압의 심해의 경우나 고압이 유지되는 육상의 유가스전 생산시설에서는 가스 하이드레이트가 발생할 수 있는 환경이 자연적으로 형성되며, 그 결과, 원하지 않은 곳에서 가스 하이드레이트가 발생되어 문제가 되고 있다.
- [0005] 따라서 석유 또는 천연가스의 시추 과정에서 배관 막힘의 문제가 되는 가스 하이드레이트를 저해하기 위한 연구가 진행되었는데, 지금까지 개발된 하이드레이트 저해제는 저해 방법에 따라 크게 열역학적 저해제(Thermodynamic Hydrate Inhibitor, THI)와 동역학적 저해제(Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI) 2 가지로 나눌 수 있다. THI란 하이드레이트가 형성되는 상평형점을 열역학적으로 이동시켜 조업 조건에서 하이드레이트 형성을 막아주는 저해제이다. 그리고 KHI는 동역학적으로 물의 수소 결합 과정에 관여하여 가스 하이드레이트의 성장을 가로막거나 핵형성 자체를 막아 하이드레이트가 형성되는 것을 지연시켜주는 저해제를 의미한다.
- [0006] 그러나, 현재 사용되는 MEG, 메탄올 등과 같은 열역학적 저해제와 PVP(poly vinylpyrrolidone) 및 PVCap(poly vinylcaprolactam) 등과 같은 동역학적 저해제는 자체적 독성으로 인한 환경문제 등 여러 단점이 있다.
- [0007] 따라서 친환경적이면서 가스 하이드레이트를 효과적으로 저해할 수 있는 새로운 저해제의 개발 및 저해 방법에 대한 기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2016-0065163
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-1188360

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명자들은 대표적인 목질계 바이오매스인 셀룰로오스가 가스 하이드레이트의 형성을 저해하는 역할을 하는 것을 최초로 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 그러므로 본 발명의 목적은, 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 셀룰로오스를 사용하여 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스는 이온성 액체로 표면처리된 이온성 셀룰로오스일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이온성 액체는 1,3-dimethylimidazolium methylphosphite([DMIM][MP])일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 조성물은 상기 셀룰로오스를 0.5 내지 5 중량% 범위로 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 셀룰로오스를 사용하여 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 셀룰로오스는 이온성 액체로 표면처리된 이온성 셀룰로오스일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이온성 액체는 1,3-dimethylimidazolium methylphosphite([DMIM][MP])일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 가스 하이드레이트 생성 저해용 조성물 및 셀룰로오스를 사용하여 가스 하이드레이트의 생성을 저해하는 방법에 관한 것으로, 셀룰로오스는 독성을 가지지 않아 친환경적으로 가스 하이드레이트의 생성을 저해할 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실험예 1의 onset temperature를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 가스 하이드레이트의 생성 저해능을 갖는 셀룰로오스의 신규 용도를 제공함에 특징이 있다.

[0022] 본 발명자들은 종래 가스 하이드레이트의 문제점들을 개선하면서 효과적으로 가스 하이드레이트의 생성을 저해하면서 친환경적인 새로운 저해제를 연구하던 중, 셀룰로오스가 가스 하이드레이트의 생성을 효과적으로 저해할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0023] 셀룰로오스란, 식물체의 세포벽 주성분으로서 식물 섬유를 구성하므로 섬유소라고 부른다. D-글루코오스가 (1→4)-β-형의 글리코시드 결합으로 곧은 사슬 모양으로 결합한 고분자 화합물이다. 셀룰로오스는 자연계에서 석탄에 이어 다량으로 존재하는 유기 화합물이며, 공업적으로 중요한 자원이다.

[0024] 대표적인 목질계 바이오매스인 셀룰로오스는 친환경적인 가스 하이드레이트 생성 저해제로, 하이드레이트의 핵 형성 및 성장속도를 지연시키는 동적 저해제(kinetic hydrate inhibitor; KHI) 역할을 하는 것을 확인하였다.

[0025] 가스 하이드레이트는 고압 및 저온 조건에서 물 분자간의 수소결합으로 인하여 생성된 격자 구조 내에 저분자 가스가 포집되어 있는 함유화합물이다. 해저에 존재하는 유전과 가스전은 고압 및 저온 상태이므로 오일과 가스의 생산 과정에서 가스 하이드레이트가 생성될 수 있다. 고체의 가스 하이드레이트 생성은 배관 막힘 현상을 유발하여 배관 파열과 원유 유출 등의 환경적 재난과 경제적 손실을 가져올 수 있다.

[0026] 가스 하이드레이트 생성에 있어 동적 저해제(KHI)란, 가스 하이드레이트의 핵 형성 및 성장속도를 지연시키는 역할을 하는 것으로, 가스 하이드레이트 생성 또는 해리의 온도 또는 압력을 변화시키는 것 없이 동일 온도 및 압력 하에서 가스 하이드레이트의 생성 시간을 지연시킬 수 있는 물질이다. 즉, 본 발명의 셀룰로오스를 사용하게 되면, 가스 하이드레이트가 생성될 수 있는 온도 및 압력을 가지는 환경이 형성되더라도 가스 하이드레이트의 생성 시간을 지연시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 조성물은 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매로는 물, C₄ 내지 C₆의 글리콜, C₄ 내지 C₁₀의 에테르, C₃ 내지 C₁₀의 에스테르, C₃ 내지 C₁₀의 케톤 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 용매에 본 발명의 셀룰로오스를 혼합시켜 사용할 때, 상기 셀룰로오스는 0.5 내지 5 중량%로 사용할 수 있다. 만일 0.5 중량% 미만으로 사용하게 되면 가스 하이드레이트의 생성 저해 효과가 미비한 단점이 있고, 반면 5 중량%를 초과하여 사용하게 되면 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 많은 양의 사용에 비례하여 가스 하이드레이트의 생성 저해 효과가 나타나지 않으므로, 상기 기술된 범위로 사용하는 것이 적절하다. 바람직하게는 1 중량%로 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 방법에서, 본 발명의 셀룰로오스 외에 추가적으로 다른 가스 하이드레이트 생성 저해제를 추가로 더 사용할 수 있다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로필산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈 또는 이들의 혼합물 등이 함께 사용될 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0030] 특히 본 발명은 셀룰로오스 중, 이온성 액체로 표면처리된 이온성 셀룰로오스의 우수한 가스 하이드레이트 생성 저해 활성을 최초로 확인하였다.

[0031] 이온성 액체란, 양이온과 음이온이 크기의 비대칭성으로 인해 상온에서 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질을 말하며, 기존의 염의 특성과는 달리 100 °C 이하의 온도에서 액체로 존재한다. 이러한 이온성 액체는 일반적으로 heterocyclic cation과 inorganic anion으로 구성되며, 상기 양이온 및 음이온의 성질 또는 종류를 변화시킴으로써, 이온성 액체 화합물의 물리적 및 화학적 특성을 조절할 수 있다.

[0032] 상기 이온성 액체는 친수성 이온성 액체일 수 있고, 양이온의 체인 길이가 짧을수록 친수성을 띄고, 음이온의 경우 Cl^- , Br^- , I^- 와 같은 할라이드 계열 및 BF_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3SO_2^- , NO_3^- , $\text{CH}_3\text{HPO}_3^-$ 등을 포함하는 경우 친수성을 띤다.

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

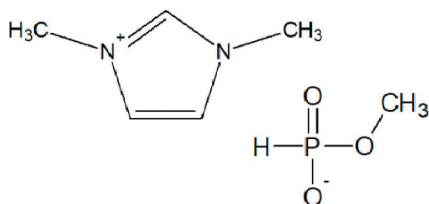
[0036] <실시예 1>

[0037] 셀룰로오스를 고압 호모게나이저를 이용해 균질화하여 1 중량% 수용액을 제조하였다.

[0039] <실시예 2>

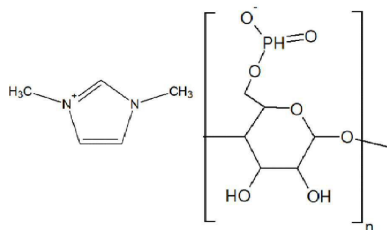
[0040] 셀룰로오스를 이온성 액체인 화학식 1의 1,3-dimethylimidazolium methylphosphite([DMIM][MP])로 처리하여 하기 화학식 2의 이온성 셀룰로오스를 물에 혼합하여 1 중량% 수용액을 제조하였다.

[0041] 화학식 1



[0042]

[0044] 화학식 2



[0045]

[0047] <비교예>

[0048] 순수 물(pure water)를 사용하였다.

[0050] <실험예 1>

[0051] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에서 제조된 각각의 수용액 및 물을 고압 반응기에 주입하여 메탄(CH_4) 100 bar의 압력에서 온도 강하 시 가스 하이드레이트가 생성되는 온도, 즉 onset temperature를 측정하여 도 1에 나타내었

다.

[0052] 도 1을 참조하면, onset temperature는 순수 물을 사용한 비교예 대비 실시예 1이 약 2 K, 실시예 2가 약 3 K 정도 낮은 온도에서 가스 하이드레이트가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 이상의 결과를 통해 본 발명자들은 가스 하이드레이트의 저해제로서 셀룰로오스를 사용할 수 있음을 최초로 확인함에 따라, 셀룰로오스의 가스 하이드레이트의 저해제로서의 신규 용도를 제공할 수 있다.

[0055] 따라서 본 발명의 셀룰로오스를 유효성분으로 포함하는 조성물은 가스 하이드레이트를 효과적으로 저해할 수 있는 새로운 친환경적인 저해제로 사용이 가능하다. 나아가, 셀룰로오스의 표면을 이온화한 이온화된 셀룰로오스는 보다 우수한 친환경적인 가스 하이드레이트 저해제로 사용이 가능하다.

[0057] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시 예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

