(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 6 월 26 일 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/098469 A1

(51) 국제특허분류:
G01N 21/65 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011803

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 18 일 (18.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0148961 2012 년 12 월 18 일 (18.12.2012) KR

(71) 출원인: **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **이주동 (LEE, Ju Dong)**; 611-751 부산시 연제구 연산 9 동 망미주공아파트 120 동 404 호, Busan (KR). **조형호 (JO, Hyung Ho)**; 613-771 부산시 수영구 광안해변로 418 대우푸르지오아파트 105 동 2803 호, Busan (KR). **이영철 (LEE, Young Cheol)**; 614-873 부산시 부산진구 초읍동 349 번지 대림파크빌 102 동 603 호, Busan (KR). **김종하 (KIM, Joung Ha)**; 331-737 충청남도 천안시 서북구 불당동 대원칸타빌아파트 602 동 604 호, Chungcheongnam-do (KR). **김형찬 (KIM, Hyoung Chan)**; 420-763 경기도 부천시 원미구 상 2 동 목련마을 2801 동 1403 호, Gyeonggi-do (KR). **임재일 (LIM, Jae Il)**; 701-760 대구시 동구 신암 2 동 강남아파트 104 동 202 호, Daegu (KR). **강경찬 (KANG, Kyung Chan)**; 706-963 대구시 수성구 지산동 지산서한이다음아파트 401 동 610 호, Daegu (KR). **홍상연 (HONG, Sang Yeon)**; 689-756 울산시 울주군 범서읍 천상리 경동태원하이빌아파트 101 동 1702 호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 135-855 서울특별시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6 층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

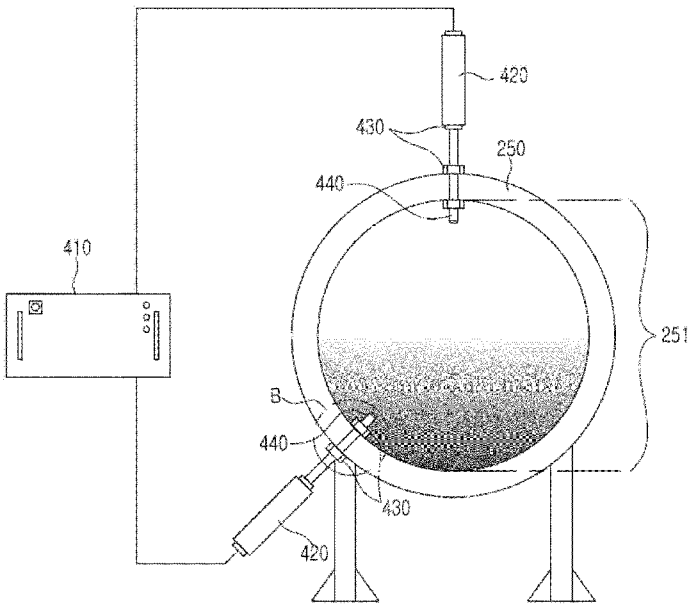
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: EMBEDDED DEVICE FOR MEASURING COMPONENT AND COMPOSITION OF MULTI-PHASE FLOW FLUID FLOWING IN PIPE

(54) **발명의 명칭** : 파이프 내에서 유동하는 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 측정하기 위한 임베디드 장치



(57) **Abstract**: The present invention relates to an embedded measurement device that is capable of measuring the component and a composition of a multi-phase flow fluid flowing in a pipe. The embedded measurement device according to the present invention includes: a high-pressure pipe tube in which the multi-phase flow fluid flows; a Raman probe that is partially inserted inside the high-pressure pipe tube and has an optical lens; and a Raman peak analysis unit that is connected to another part of the Raman probe. The device for measuring the composition of the multi-phase flow fluid measures a Raman peak intensity value of the multi-phase flow fluid in the high-pressure pipe tube by using the Raman probe, thereby determining the composition of the fluid.

(57) **요약서**: 본 발명은 파이프 내에서 유동하는 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 측정할 수 있는 임베디드 측정 장치에 관한 것이다. 본 발명은 다상 유동 유체가 유동하는 고압 파이프관; 상기 고압 파이프관 내측에 일부가 삽입되며 광학 렌즈를 구비하는 라만 프로브; 및 상기 라만 프로브의 다른 일부와 연결되는 라만 피크 분석부를 포함하는, 임베디드 측정 장치로서, 상기 라만 프로브를 이용하여 상기 고압 파이프관 내의 다상 유동 유체의 라만 피크 강도(intensity)값을 측정함으로써 그 조성을 확인할 수 있는 것을 특징으로 하는, 다상 유동 유체의 조성 측정 장치를 제공한다.

WO 2014/098469 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 파이프 내에서 유동하는 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 측정하기 위한 임베디드 장치

기술분야

[1] 본 발명은 파이프 내에서 유동하는 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 측정할 수 있는 임베디드 측정 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 해양플랜트는 해상 및 해저에서 해양 자원(원유 및 가스 등)을 채취하거나 해양 자원을 이용하여 목적하는 제품을 제조할 수 있는 생산설비를 지칭한다.

[3] 일반적으로 해양플랜트는 원유(Oil)나 천연가스(Natural Gas)의 채굴, 생산, 수송에 사용되는 각종 해양설비가 주류를 이루고 있으며, 최근에는 육상 및 근해의 화석연료가 고갈됨에 따라 심해(subsea) 자원 확보를 위한 경쟁이 가속화 되고 있다. 해양플랜트 산업에서 가장 고도의 기술력을 요구하는 분야가 심해(subsea)에서 원유 및 가스 등을 처리, 생산하는 해저생산 처리시스템(Subsea Production and Processing System)이며, 이와 같은 이유 때문에 해저생산 처리시스템은 고부가 가치 산업으로 자리 매김하고 있다.

[4] 심해저를 포함한 해양플랜트에서는 가스 및 오일을 생산하는 것뿐만 아니라 운송하는 과정에서 액체상, 기체상 그리고 고체상의 조합으로 구성되어 있는 다상(multi-phase) 유동(flow) 흐름이 존재하게 된다. 즉, 해저에 위치하는 원유, 가스, 물, 모래, 진흙 등이 해양플랜트의 수평/수직 파이프를 통해 이송되며 이러한 다상 유동 유체는 원활한 흐름을 확보하기 어렵고, 특히 특정 압력과 온도에서는 가스와 물이 결합하여 가스하이드레이트를 형성함으로써 파이프 내의 플러깅 또는 막힘 현상이 발생하여 해양플랜트의 운용에 문제를 야기할 수 있다.

[5] 또한 같은 상(single-phase)이라도 다양한 성분(multi-component)이 존재 하게 되는데, 예를 들면 천연가스상에는 메탄, 에탄, 프로판 등의 복합성분(multi-component)들로 구성되어 있으며, 이러한 조성성분 또한 유체의 흐름과 특성에 큰 영향을 준다.

[6] 실재로, 해양플랜트의 구축 및 운용에 있어서 다상 유동 유체의 유동 문제가 발생하는 경우, 그 원인 파악이 불가능하고 생산율 감소는 물론 복구에도 막대한 비용이 발생한다.

[7] 따라서, 최근 심해자원의 생산 프로세서와 이를 해상플랫폼에 운송하는 과정에서 다상 유동 유체의 특성분석과 파이프 플러깅 문제를 사전에 감지하여 유동안정성(flow assurance)을 확보하려는 연구가 큰 각광을 받고 있다. 이러한 연구의 일환으로서, 다상 유동이 이루어지는 해저 환경을 묘사할 수 있는 파이프 배열체가 지상에 설치되는 장치가 제안되는데, 이는 플로룹(flow loop)으로

지칭된다.

[8] 실재로 미국 Tulsa University, 미국 SwRI, 프랑스 IFP, 노르웨이 SINTEF, 호주 CSIRO 등에서 플로룹이 설치되어 운용되고 있다.

[9] 기존의 플로룹이나 실제 해양플랜트 설비에서는 다상 유동 유체의 압력, 온도, 유량 등의 유체 특성들은 계측기를 통해 측정되고 있으며, 가스하이드레이트 형성 등에 의한 플러깅 형성 및 막힘 현상들은 감시창(window)을 이용하여 시각적으로 관찰하는 수준에 머물러 있다.

[10] 그런데, 파이프 내에서 하이드레이트가 생성되기 시작한 시점이 관리자가 감시창을 통하여 관측을 하고 있던 시점이라 하더라도, 사람의 육안으로 확인할 경우 시작 시점의 하이드레이트인지 아니면 단순 입자(particle)인지 구분하는 것이 실질적으로 불가능하며, 구분이 가능할 정도로 하이드레이트의 생성이 진행되었다면 플러깅 또는 막힘 현상에 대한 대처 시점은 이미 지났다고 할 수 있다.

[11] 실재로, 이와 같이 플러깅 또는 막힘 현상이 이미 발생하였다면, 종래에는 해당 파이프라인을 절단하여 왔다. 절단을 대비한 예비 파이프라인을 설치하기도 하지만, 이는 근본적인 해결이라고 할 수 없음은 물론이다.

[12] 기존의 플로룹 장치나 해양플랜트 배관 설비에서 하이드레이트 플러깅을 사전에 미리 감지할 수 있는 방법은 현재 존재하지 않으며, 다상 유동 유체의 특성(온도, 압력, 유량 등)들은 즉각적으로 측정이 가능하지만 다성분계의 실시간 조성분석 방법 또한 존재하지 않는다. 예를 들면 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8)등으로 이루어진 짧은 사슬의 탄화수소(hydrocarbon)들은 천연가스의 주성분이며 이보다 긴 사슬의 탄화수소들(C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18} 등)은 액상형태로 원유 구성성분에 해당된다. 이러한 다양한 성분들을 분석하기 위해서는 통상적으로 샘플을 채취하여 각 성분을 분석칼럼에서 분리시킨 후 다양한 검출기(FID, TCD, MS)를 통하여 정성/정량하는 크로마토그래피 방법(Gas 또는 Liquid Chromatography)이 가장 좋은 방법이다. 그러나 이러한 방법들은 분석이 어려우며, 샘플을 채취하여야 하기 때문에 측정한 시료는 버려져야 하며, 또한 각 성분을 칼럼에서 분리한 후 검출기로 분석해야 하기 때문에 실시간 분석이 불가능하며 분석시간이 과도하게 소요되는 치명적 단점을 가지고 있다. 즉 이러한 기존의 분석 방법으로는 심해 해양플랜트 설비나 플로룹에서 다양한 성분을 개별적으로 신속히 분석하는 것은 불가능하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 이에, 본 발명은 기존의 플로룹이나 해양플랜트 유체이송설비에서 해결하지 못하였던, 임베디드(embedded) 방식의 다상 유동 유체 조성 측정 장치를 제안하고자 한다.

[14] 즉, 다상 유동 성분의 조성을 실시간으로 확인하고 또한 하이드레이트 형성

등에 의한 막힘 현상을 사전에 예측함으로써, 해양플랜트의 경제적이고 효율적인 구축 및 운용을 이루는 측정 장치를 제안하고자 한다.

과제 해결 수단

[15] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 다상 유동 유체가 유동하는 고압 파이프관; 상기 고압 파이프관 내측에 일부가 삽입되며 광학 렌즈를 구비하는 라만 프로브; 및 상기 라만 프로브의 다른 일부와 연결되는 라만 피크 분석부를 포함하는, 임베디드 측정 장치로서, 상기 라만 프로브를 이용하여 상기 고압 파이프관 내의 다상 유동 유체의 라만 피크 강도(intensity)값을 측정함으로써 그 조성을 확인할 수 있는 것을 특징으로 하는, 다상 유동 유체의 조성 측정 장치를 제공한다.

[16] 또한, 상기 라만 프로브는 상기 파이프관에서 하나 이상 설치되는 것이 바람직하다.

[17] 또한, 상기 라만 프로브는 상기 파이프관의 상부에 설치되는 제 1 라만 프로브; 상기 파이프관의 하부에 설치되는 제 2 라만 프로브; 상기 파이프관의 곡면부에서 유체 흐름의 정면 방향으로 상부에 설치되는 제 3 라만 프로브; 및 상기 파이프관의 곡면부에 유체 흐름의 정면 방향으로 하부에 설치되는 제 4 라만 프로브를 포함하는 것이 바람직하다.

[18] 또한, 상기 다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치는, 상기 파이프관 에서 상기 라만 프로브를 통한 실시간 라만 측정과 동시에 온도 및 압력을 측정함으로써 가스하이드레이트 형성 객체 종류 및 각 동공 형성속도, 및 하이드레이트 형성속도를 실시간으로 확인하는 것이 바람직하다.

[19] 또한, 상기 라만 프로브는 상기 파이프관에 컴프레스 피팅되는 것이 바람직하다.

[20] 또한, 상기 라만 프로브는, 색수차(chromatic aberration) 방지를 위해 서로 다른 둘 이상의 렌즈를 포함하는 것이 바람직하다.

[21] 또한, 상기 라만 프로브는, 상기 파이프관에 컴프레스 피팅되는 컴프레스 피팅용 라만 바디; 및 상기 컴프레스 피팅용 라만 바디에 탈착 가능하게 연결되며, 상기 둘 이상의 렌즈를 감싸는 교체용 프로브팁을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[22] 또한, 상기 라만 피크 분석부는, 상기 라만 프로브에 의하여 측정된 라만 피크의 강도값과 고유 파장 영역을 분석함으로써 상기 다상 유동 유체에 포함된 성분 및 조성을 확인하는 것이 바람직하다.

[23] 또한, 상기 라만 피크 분석부는, 미리 지정된 성분에 대한 라만 피크 강도비 와 상기 미리 지정된 성분의 농도를 이용함으로써 검량선을 설정하고, 상기 라만 프로브를 이용하여 측정된 라만 피크 강도값을 입력받고, 그리고 상기 검량선을 사용하여 상기 다상 유동 유체에 포함된 성분을 정량 분석하는 것이 바람직하다.

[24] 또한, 상기 라만 피크 분석부는, 상기 라만 프로브에 의하여 측정된 라만 피크의

강도값과 고유 파장 영역을 분석함으로써 상기 다상 유동 유체 내에서 하이드레이트 형성 여부 및 그 종류를 확인하는 것이 바람직하다.

[25] 또한, 상기 측정 장치는, 상기 라만 피크 분석부가 하이드레이트 형성을 감지한 경우 작동하는 압력 및 온도 조절장치를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[26] 또한, 상기 압력 및 온도 조절장치는, 상기 고압 파이프관 내의 압력 및 온도를 상기 형성되는 하이드레이트의 상평형 조건과 상이해지도록 조절하는 것이 바람직하다.

[27] 또한, 상기 측정 장치는, 상기 라만 피크 분석부가 하이드레이트 형성을 감지한 경우 작동하는 억제물 투입장치를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[28] 또한, 상기 고압 파이프관은 플로룹(flow loop)을 구성하는 것이 바람직하다.

[29] 또한, 상기 플로룹에 다상 유동 유체를 공급하는 유체 공급부를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[30] 또한, 상기 플로룹은, 밸브를 이용하여 파이프관이 브랜치된 다수의 테스트부를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 의하여, 플로룹은 물론 해양플랜트에서 다상 유동 유체의 조성을 효과적으로 실시간 확인이 가능하다.

[32] 또한, 라만 피크 면적값이 아닌 강도값을 사용함으로써 측정 결과의 정확성을 한층 증가시킬 수 있다.

[33] 특히, 라만 프로브를 이용함으로써 측정 위치에서 다상 유동 유체에 포함된 가스의 종류는 물론 각각의 용해도(또는 액상 성분 및 조성)까지 정밀하게 확인이 가능하며, 확인된 데이터는 정성/정량적으로 제시될 수 있다.

[34] 또한, 하이드레이트의 형성 여부를 확인할 수 있어서, 막힘 현상을 효과적으로 예측하고 방지할 수 있다.

[35] 더욱이, 컴프레스 피팅 등을 이용하여 고압의 파이프 내에서도 정밀한 라만 피크 확인이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은, 본 발명에 따른 플로룹의 일 실시예를 개략적으로 도시한다.

[37] 도 2는, 도 1의 A-A'에 따른 단면도로서, 본 발명에 따른 플로룹에 설치되는 라만 프로브를 보다 상세하게 도시한다.

[38] 도 3a는, 도 2의 B의 상세도로서, 본 발명에 따른 플로룹에 설치되는 라만 프로브를 보다 상세하게 도시한다.

[39] 도 3b는, 라만 프로브에서 색수차(chromatic aberration) 방지를 위한 둘 이상의 렌즈를 설명하기 위한 도면이다.

[40] 도 4a 및 4b는, 본 발명에 따른 측정 장치를 이용하여 유동 유체의 성분 조성을 측정한 실시예로써 메탄과 에탄의 단일 가스에 있어 압력에 따른 라만 분석값을 그래프로 도시한다.

[41] 도 5는, 도 4에서 사용된 메탄과 에탄을 90:10%와 50:50%의 비율로 복합 가스화 시켜 압력에 따른 라만 실측 분석값을 그래프로 도시한다.

[42] 도 6a 내지 6d는, 메탄과 에탄 각 가스의 압력에 따른 경향성을 몰수로 계산하여 그래프로 도시한다

[43] 도 7은, 도4 내지 도6의 실험 결과를 얻기 위해 사용한 장치를 도시한다.

[44] 도 8은, 플로룹 내에서 시간에 따른 하이드레이트 형성 속도와 실시간 라만 분석에 의한 미시적 수준에서의 분자거동을 동시에 비교한 값을 도시한다.

[45] 도 9는, 라만 분석에서 순수물과 억제물 투입에 따라 형성되는 라만 피크를 실시간으로 비교 도시한다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] **측정 장치의 설명**

[47] 이하에서, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 다상 유동 유체의 조성 측정 장치를 설명한다.

[48] 도 1은 본 발명에 따른 플로룹을 도시한다.

[49] 플로룹은 유체 공급부(100), 제 1 플로룹(200) 및 제 2 플로룹(300)으로 이루어진다.

[50] 유체 공급부(100)는 해저의 다상 유동 유체를 구현하기 위한 다수의 유체를 플로룹(200, 300)에 공급하는 기능을 한다.

[51] 유체 공급부(100)는, 가스 공급부(110), 오일 공급부(120), 혼합체 공급부(130) 및 물 공급부(140)를 포함하여, 해저의 다상 유동 유체에 포함되는 가스, 오일, 혼합체 및 물을 공급한다.

[52] 여기에서 생성된 유체들은 다상 유동 유체 생성부(150)를 통과하면서 실재와 유사한 다상 유동 유체를 생성하여, 플로룹(200, 300)에 공급된다.

[53] 도시되지 않은 다른 실시예에서는, 실재 해저에서 추출된 다상 유동 유체가 직접 플로룹(200, 300)에 공급될 수도 있다.

[54] 플로룹(200, 300)은 다수의 고압 파이프관(250, 350)으로 이루어져 내측의 다상 유동 유체가 순환되는 구조를 갖는다.

[55] 또한, 고압 파이프관(250, 350)은 다상 유동 유체의 해저 조건인 고압 및 저온 조건을 충분히 견딜 수 있어야 한다.

[56] 제 1 플로룹(200)과 제 2 플로룹(300)은 유사한 구조를 갖되, 그 크기를 상이하게 함으로써 다양한 목적으로 사용될 수 있다.

[57] 도시된 실시예에서 제 2 플로룹(300)의 가로 및 세로의 크기는 제 1 플로룹(200)의 크기의 절반이나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[58] 플로룹(200, 300)에는 다수의 테스트부(210, 220, 310)가 위치한다.

[59] 각각의 테스트부(210, 220, 310)의 전후단에는 다수의 밸브가 위치하여, 도시된 바와 같이 플로룹(200, 300)의 메인 스트림에서 브랜치된다.

[60] 상기 밸브는 별도의 측정 목적에 따라 테스트부(210, 220, 310)에 유입되는 다상

유동 유체의 유입 여부를 메인 스트림에 영향을 주지 않으면서 제어할 수 있다.

[61] 또한, 별도의 세퍼레이터(230)가 위치하여, 다상 유동 유체의 분리를 플로룹 내에서 이루게 하여 테스트 목적을 위하여 사용할 수 있다.

[62]

[63] 도 2를 참조하여 고압 파이프관(250)을 상세히 설명한다.

[64] 고압 파이프관(250)에는 라만 프로브(440)가 설치된다.

[65] 보다 구체적으로 설명하면, 라만 프로브(440)의 일부가 고압 파이프관(250)의 내측으로 삽입되고, 다른 일부는 외부에서 돌출되며, 돌출된 다른 일부는 라만 바디(420)를 통하여 라만 피크 분석부(410)에 연결된다.

[66] 고압 파이프관(250)의 내측은 고압 저온의 분위기이므로 라만 프로브(440)의 삽입은 비교적 주의하여야 하는 공정이다.

[67] 이를 위해, 라만 프로브(440)는 고압 파이프관(250)에 컴프레스 피팅으로 설치되어야 하며, 이후 별도의 체결 부재(430, 444)가 이를 고압 파이프관(250)의 내외에서 체결하여야 한다.

[68]

[69] 또한, 라만 프로브(440)는 2개가 한 세트를 이루어 고압 파이프관(250)의 상부 및 하부에 설치되는 것이 바람직하다. (제 1, 2 라만 프로브)

[70] 이를 통하여, 상부에 설치되는 라만 프로브(440)는 고압 파이프관(250)의 주로 상부에 위치하는 가스-기저(gas-base) 다상 유동 유체의 라만 피크 강도값을 확인하고, 하부에 설치되는 라만 프로브(440)는 고압 파이프관(250)의 주로 하부에 위치하는 액체-기저(gas-base) 다상 유동 유체의 라만 피크 강도값을 확인할 수 있다.

[71] 추가하여, 전술한 2개의 한 세트와는 달리 또 다른 세트로서 라만 프로브(440)가 파이프관(250)의 곡면부에서 유체 흐름의 정면 방향으로 상부 및 하부에 각각 설치되는 것이 바람직하다. (제 3, 4 라만 프로브)

[72] 이를 이용하여 제 1, 2 라만 프로브가 유체 흐름에 저항하기에 발생할 수 있는 측정 오차를 방지하고 결과의 정확도를 상승시킬 수 있다.

[73]

[74] 도 3a 및 3b를 참조하여, 라만 프로브(440)를 보다 상세히 설명한다.

[75] 라만 프로브(440)는 둘 이상의 광학렌즈(441, 442)를 포함한다. 둘 이상의 광학렌즈(441, 442)는 레이저 빛이 시료로 조사된 후 다양하게 산란된 파장이 한 곳에 모아질 수 있도록 겹쳐질 수 있는데, 이를 이용하여 적색과 보라색 사이의 초점 거리가 줄어들며, 이에 따라 색수차를 감소시키고 측정 정확도를 상승시킬 수 있다. 이를 이용하여, 다상 유동 환경에서도 정밀한 데이터 라만 분석을 진행할 수 있다. 여기에서 "라만 분석"이란, 라만 피크 강도값을 통하여 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 분석하는 것을 의미한다.

[76] 또한, 라만 프로브(440)는 고압 파이프관(250, 350)에 컴프레스 피팅되는 컴프레스 피팅용 라만 바디(444)와, 상기 둘 이상의 광학렌즈(441, 442)를

감싸면서 상기 컴프레스 피팅용 라만 바디(444)에 탈착 가능하게 연결되는 교체용 프로브팁(443)을 더 포함할 수 있다.

[77] 이는, 라만 프로브(440)의 바깥쪽 렌즈(442)만이 고압 상태인 고압 파이프관(250, 350) 환경에서 다상 유동 유체와 접촉이 잦아서 빈번한 오염 및 마모 현상이 자주 발생하며, 이 경우 용이한 교체를 이룩하기 위함이다.

[78] 한편, 라만 피크 분석부(410)는 라만 프로브(440)를 통하여 라만 피크에 관한 각종 정보를 수신하고, 수신된 정보를 통하여 해당 다상 유동 유체에 포함된 가스의 종류 및 용해도 등 그 성분과 조성을 확인할 수 있다.

[79] 또한, 고압 파이프관(250, 350)의 압력 및 온도는 별도의 센서(미도시)를 이용하여 실시간으로 측정할 수도 있으며, 압력 및 온도 조절장치(미도시)를 통하여 임의로 제어할 수도 있다.

[80] 한편, 고압 파이프관(250, 350)에는 억제물(inhibitor) 투입장치(미도시)가 더 구비될 수 있다. 이는, 고압 파이프관(250, 350)에서 하이드레이트의 형성이 확인된 경우 작동함으로써 하이드레이트 형성을 억제하여 플러깅 또는 막힘 현상을 방지할 수 있다.

[81]

[82] **<u>측정 방법의 설명</u>**

[83] 도 1, 3 및 7을 참조하여, 본 발명에 따른 다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 방법을 설명한다.

[84] 유체 공급부(100)에서 다상 유동 유체가 생성되거나 또는 해저에서 추출되는 다상 유동 유체가 플로룹(200, 300)에 공급된다.

[85] 다상 유동 유체는 플로룹(200, 300)을 순환하게 되며, 이 과정에서 테스트부(210, 220, 310)에서는 별도의 측정 장치를 이용하여 개별적인 테스트를 진행할 수 있다.

[86] 한편, 플로룹(200, 300)의 고압 파이프관(250, 350)에 위치한 라만 프로브(440)가 작동하면, 광학 렌즈(441, 442)를 통해 라만 피크와 관련된 각종 정보가 확인되고, 이는 라만 피크 분석부(410)에 전달된다.

[87] 라만 피크 분석부(410)는 전달받은 라만 피크와 관련된 각종 정보를 이용하여 해당 위치에서의 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 알 수 있다.

[88] 라만 피크 정보를 통하여 알 수 있는 다상 유동 유체의 정보들은, 다상 유동 유체에 포함된 가스의 종류, 해당 가스의 용해도 및 액체 성분 및 조성, 하이드레이트 형성 여부 및 그 종류 등 그 성분 및 조성을 포함하나, 본 발명은 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[89] 라만 피크 분석부(410)가 확인한 결과, 해당 파이프 내에서 하이드레이트 형성이 진행되고 있다면, 이를 억제하는 것이 바람직하다.

[90] 이를 위해, 일 실시예에서는 형성되는 하이드레이트의 종류에 따른 상평형 조건을 확인한 후 압력 및 온도 조절장치(미도시)가 상평형 조건을 변경시킬 수 있다.

[91] 다른 실시예에서는 하이드레이트 형성을 억제할 수 있는 억제물 투입장치(미도시)가 억제물을 고압 파이프관(250, 350) 내에 투입시킬 수도 있다.

[92]

[93] **조성 측정 실시예 (성분 및 조성 정성/정량분석)**

[94] 이하, 본 발명에 따른 측정 장치를 이용하여 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 측정한 다수의 실시예를 설명한다.

[95] 본 실시예를 통하여, 다상 유동 유체에서 가스하이드레이트 형성 및 해리에 직접적으로 영향을 주는 성분 및 조성의 변화를 실시간 라만 피크 분석으로 측정 가능한지 여부를 확인하였다.

[96]

[97] **제 1 실시예 (도 4a)**

[98] 고압 용기로 이루어진 다상 유동 유체 생성부(150)에 메탄 가스를 주입하여 고압 조건을 형성시킨 후 고압 파이프관(250, 350)을 유동하게 하였다. 고압 파이프관(250, 350)과 다상 유동 유체 생성부(150)는 도 7에 명시한 바와 같이 온도 및 압력데이터를 실시간으로 모니터링 할 수 있도록 프로그램화 되어있으며 냉각수에 의해 정온(10℃)을 유지시켰다.

[99] 고압 파이프관(250, 350)에 삽입된 라만 프로브(440)를 이용하여 라만 피크의 강도값을 측정하였다. 종래 기술에서 라만 피크의 면적(area) 또는 강도(Intensity) 측정값을 특별한 구분없이 임의로 실험자가 정하여 사용하였으나, 본 실시예에서는 정확도에 근거하여 라만 피크의 강도값을 측정하였는데, 이와 관련하여서는 아래에서 후술하도록 한다.

[100] 이러한 실험은 대상 가스인 메탄의 압력을 0.1 ~ 50bar로 변화시키면서 수회 실시하였다.

[101] 실험 결과가 도 4a에 도시되며, 이를 분석하면 다음과 같다.

[102] 메탄은 탄소와 수소 결합의 대칭 신축운동(symmetric stretching) 피크인 2917cm^{-1}에서 압력에 따라 증가를 나타낸다. 따라서, 도 4a에 도시된 라만 피크 파장 측정영역만을 검토하여도 다상 유동 유체에 메탄 가스가 포함됨을 확인할 수 있었다.

[103] 또한, 도시된 바와 같이, 측정된 라만 피크의 강도값을 통하여 해당 기체의 몰수를 확인할 수 있었다. 이는, 압력 증가에 따라 거의 동일한 비율로 몰수가 증가하기 때문이다.

[104]

[105] **제 2 실시예 (도 4b)**

[106] 제 1 실시예에서, 메탄 대신 에탄 가스를 사용하였다.

[107] 실험 결과가 도 4b에 도시되며, 이를 분석하면 다음과 같다.

[108] 일반적으로, 에탄은 탄소와 수소 결합의 굽힘 운동(bending) 피크인 2900cm^{-1}과 2956cm^{-1}에서 압력에 따라 증가를 나타낸다. 따라서, 도 4b에 도시된 라만 피크 강도값에 대한 파장 측정 결과만을 검토하여도 다상 유동 유체에 에탄 가스가

포함됨을 확인할 수 있었다.

[109] 또한, 도시된 바와 같이, 측정된 라만 피크의 강도값을 통하여 해당 기체의 몰수를 확인할 수 있었다.

[110]

[111] **제 3 실시예 (도 5)**

[112] 제 1, 2 실시예와 달리, 대상 가스로서 메탄과 에탄을 9:1(%) 및 5:5(%)로 사용하였다.

[113] 또한, 20과 40bar 두 가지 압력 조건에서 라만 피크 강도값을 측정하였다.

[114] 실험 결과가 도 5에 도시되며, 이를 분석하면 다음과 같다.

[115] 복합 가스의 경우도 단일가스와 동일한 위치인 메탄의 탄소와 수소 결합 대칭 신축운동(symmetric stretching) 피크($2917cm^{-1}$)와 에탄의 탄소와 수소 결합 굽힘 운동(bending) 피크($2900cm^{-1}$, $2956cm^{-1}$)에서 압력에 따라 증가를 나타낸다. 따라서, 도 5에 도시된 측정 결과만을 검토하여도 다상 유동 유체에 메탄과 에탄이 모두 포함됨을 확인할 수 있었다.

[116] 한편, 동일한 압력조건에서 복합가스의 두 가지 비율의 라만 피크 강도값을 비교했을 때도 단일 가스에서와 마찬가지로 압력 증가에 따라 거의 동일한 비율로 증가하는 것으로 나타났다.

[117] 이는 단일 또는 복합가스의 정성 및 정량 분석이 기존의 크로마토그래피 방법을 이용하지 않고도 라만 분석만으로 가능하다는 것을 단적으로 보여주는 예이다.

[118]

[119] **제 4 실시예 - 라만 피크 면적값 측정과 강도값 측정의 비교 (도 6a ~ 6d)**

[120] 압력에 따른 메탄 또는 에탄 단일가스의 피크 강도(intensity)값 및 면적(area)값을 토대로 몰수에 따라 검량선을 작성하였으며, 이는 도 6에 도시된다.

[121] 여기에서 분석된 각각의 메탄 또는 에탄 가스의 몰수를 측정된 라만 분석 결과를 토대로 계산하였다.

[122] 계산 결과 도 6a 내지 6d에서 보는 바와 같이 메탄 또는 에탄 단일 가스의 압력 증가에 따라 거의 유사한 비율로 라만 피크 강도값이 증가하여 거의 1에 가까운 직선성을 보였다.

[123] 메탄의 경우 탄소와 수소 결합의 대칭 신축운동(symmetric stretching) 피크인 $2917cm^{-1}$에서 그러한 경향을 보였고, 에탄의 경우 탄소와 수소 결합 굽힘 운동(bending) 피크($2900cm^{-1}$, $2956cm^{-1}$)에서 동일한 경향을 보였다.

[124] 본 실험을 통하여 라만 피크 강도값은 피크 면적값과 비교해서 미량분석에서 보다 정확한 측정값을 보다. 이는, 도 6d를 통하여 확인할 수 있다.

[125]

[126] *도 6d에 도시되는 바와 같이, 에탄의 경우 탄소와 수소 결합 굽힘 운동(bending)에 관련한 라만 피크 면적값은 0.1 mol/L이하의 성분 분석에서

정확도가 떨어지는 것이 관찰되었으며, 또한 0.05mol/L 이하에서는 피크 면적이 베이스라인(base line)과 구분이 되지 않았다.

[127] 반면에 라만 피크 강도값은 0.1mol/L이하에서도 거의 직선인 검량선을 얻을 수 있었으며 최저검출수준(minimum detection level)도 약 0.025mol/L이하까지 도달하는 결과를 보였다. (메탄에 관한 미량분석 결과값은 도시하지는 않았지만 에탄의 경우와 유사하게 미량분석에서 피크 면적보다는 피크 강도값이 보다 정확한 측정값과 더 좋은 최저검출수준을 보였다.)

[128] 따라서, 본 발명에 의하여, 라만 피크 면적값이 아닌 라만 피크 강도값을 이용한 측정 결과를 통하여 다상 유동 유체의 성분 및 조성을 매우 정확하게 측정할 수 있음을 확인하였다.

[129] 이는 난류 및 다상 유동 조건이나 대상 성분의 낮은 농도 조건에서 피크 크기가 상대적인 분석 정확도가 높아 보다 활용 가치가 높음을 확인한 것이다

[130]

[131] <u>가스하이드레이트 측정 실시예</u>

[132] 도 7은 실제 플로룹의 고압 파이프관(250, 350)에서 하이드레이트 형성 시스템을 구성을 개략적으로 보여준다.

[133] 본 시스템은 원하는 온도와 압력을 유지 및 컨트롤할 수 있도록 시스템화되어 있으며, 유동상황에서 온도 및 압력데이터를 실시간으로 모니터링 할 수 있도록 프로그램화한 것이다.

[134] 또한, 장치 외부는 자켓 형태로 되어 있으며 냉각수를 이용해 원하는 온도를 유지할 수 있도록 하였다.

[135] 실제 측정에 이용된 게스트 가스는 메탄가스이며 정온/정압상태 및 유동이 존재하는 과정에서 라만 프로브를 고압의 장치 벽면부분 즉, 기상 및 액상의 자켓을 관통 설치하여 내부 기액 상의 조성변화 및 하이드레이트 형성과정을 실시간으로 라만 측정을 통해 분자거동을 예측할 수 있도록 하였다.

[136] 도 8은 메탄하이드레이트 형성속도 곡선과 실시간 라만 피크 정보를 동시에 측정하여 나타낸 그래프이다.

[137] 도 8에서 보는 바와 같이 약 180분까지는 가스 소모량의 변화가 없었을 뿐 아니라 라만 시그널에도 메탄하이드레이트 피크에 대한 정보는 전혀 나타나지 않았다.

[138] 하지만, 약 180분 이후부터 메탄가스소모량이 조금씩 증가함과 동시에 메탄하이드레이트 큰동공($2905cm^{-1}$)과 작은동공($2915cm^{-1}$)에 대한 라만 강도가 측정이 되는 것을 확인할 수 있었다.

[139] 동시에 메탄가스소모곡선(Gas uptake measurement line)과 메탄 하이드레이트 라만 피크(큰동공과 작은동공의 라만 피크 합) 강도값의 변화를 비교해봤을 때 매우 비슷한 형태를 띠는 것을 알 수 있다.

[140] 이는 고압 플로룹 형성 시스템에서 실시간 라만 강도값을 통한 실시간 라만 피크 정보만을 가지고도 충분히 다상 유동 유체 내에서 하이드레이트 형성 여부

및 시간에 따른 하이드레이트 형성속도 그리고 분자거동을 예측할 수 있음을 의미한다.

[141] 도 9는 메탄 하이드레이트 형성에 따른 실시간 라만 피크 정보를 나타낸 것으로 순수한 물과 하이드레이트 형성을 억제할 수 있는 억제물을 장치 내에 주입하여 일정한 온도·압력 조건하에서 실시간으로 하이드레이트 형성 과정을 라만 측정을 통해 4분 단위로 라만 피크 정보를 획득한 것을 나타낸다.

[142] 두 가지 형태의 실험결과 라만 측정 데이터를 살펴보면 메탄 하이드레이트 핵형성 시점을 피크형태와 파장수에 따라 분명히 인지할 수 있다.

[143] 메탄 하이드레이트의 경우 큰동공과 작은동공의 파장수는 2905cm^{-1}, 2915cm^{-1}로 나타나며, 각각 피크강도와 피크면적을 측정하여 값을 획득할 수 있다.

[144] 순수한 물의 경우 메탄 하이드레이트 형성에 따른 일반적인 메탄 하이드레이트의 라만 피크 형태(큰동공 및 작은동공의 충진비율)를 보인 반면, 억제물이 주입된 경우 라만 피크 정보를 살펴보면 초기 하이드레이트 핵형성 단계에서 상당히 지연되고 있다는 것을 라만 피크 강도값을 통해 알 수 있다.

[145] 또한, 하이드레이트 형성에 따라 메탄하이드레이트의 큰 동공과 작은 동공의 피크 강도와 피크 면적값에 의한 충진비율을 순수한 물과 비교해볼 때 메탄하이드레이트 핵형성 단계에서 피크강도가 현저하게 차이가 나타나며, 이는 감시창에 의한 육안으로도 확연히 구분되게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

[146] 이와 동일하게 다상 유동 유체의 조성을 실시간 라만 피크 정보에 의하여 다상 유동 유체 내에서 하이드레이트 형성 여부 및 그 종류의 파악뿐만 아니라 라만 피크값을 통해 분자수준의 정보를 동시에 획득할 수 있다.

[147]

[148] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니한다. 즉, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 첨부된 특허청구범위의 사상 및 범주를 일탈함이 없이 본 발명에 대한 다수의 변경 및 수정이 가능하며, 그러한 모든 적절한 변경 및 수정의 균등물들도 본 발명의 범주에 속하는 것으로 간주되어야 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 다상 유동 유체가 유동하는 파이프관;
상기 파이프관 내측에 일부가 삽입되며 광학 렌즈를 구비하는 라만 프로브; 및
상기 라만 프로브의 다른 일부와 연결되는 라만 피크 분석부를 포함하는, 임베디드(embedded) 측정 장치로서,
상기 라만 프로브는,
상기 파이프관에 컴프레스 피팅되는 컴프레스 피팅용 라만 바디; 및
상기 컴프레스 피팅용 라만 바디에 탈착 가능하게 연결되는 교체용 프로브팁;을 포함하고,
상기 라만 프로브를 이용하여 상기 파이프관 내의 다상 유동 유체의 라만 피크 강도(intensity)값을 측정함으로써 그 성분 및 조성을 확인할 수 있는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 라만 프로브는, 색수차(chromatic aberration) 방지를 위한 광학렌즈를 더 포함하며,
상기 교체용 프로브팁은 상기 광학렌즈를 감싸는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 라만 프로브는 상기 파이프관에서 하나 이상 설치되는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 라만 프로브는,
상기 파이프관의 상부에 설치되는 제 1 라만 프로브;
상기 파이프관의 하부에 설치되는 제 2 라만 프로브;
상기 파이프관의 곡면부에서 유체 흐름의 정면 방향으로 상부에 설치되는 제 3 라만 프로브; 및
상기 파이프관의 곡면부에 유체 흐름의 정면 방향으로 하부에 설치되는 제 4 라만 프로브를 포함하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치는, 상기 파이프관에서 상기 라만 프로브를 통한 실시간 라만 측정과 동시에 온도 및

압력을 측정함으로써 가스하이드레이트 형성 객체 종류 및 각 동공 형성속도, 및 하이드레이트 형성속도를 실시간으로 확인하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 라만 피크 분석부는, 상기 라만 프로브에 의하여 측정된 라만 피크 강도값과 고유 파장 영역을 분석함으로써 상기 다상 유동 유체에 포함된 성분 및 조성을 확인하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 라만 피크 분석부는,
미리 지정된 성분에 대한 라만 피크 강도값의 비율과 상기 미리 지정된 성분의 농도를 이용함으로써 검량선을 설정하고, 상기 라만 프로브를 이용하여 측정된 라만 피크 강도값을 입력받고, 그리고 상기 검량선을 사용하여 상기 다상 유동 유체에 포함된 성분을 정량 분석하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 라만 피크 분석부는, 상기 라만 프로브에 의하여 측정된 라만 피크의 강도값과 고유 파장 영역을 분석함으로써 상기 다상 유동 유체 내에서의 하이드레이트 형성 여부 및 그 종류를 확인하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 측정 장치는, 상기 라만 피크 분석부가 하이드레이트 형성을 감지한 경우 작동하는 압력 및 온도 조절장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 압력 및 온도 조절장치는, 상기 파이프관 내의 압력 및 온도를 상기 형성되는 하이드레이트의 상평형 조건과 상이해지도록 조절하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

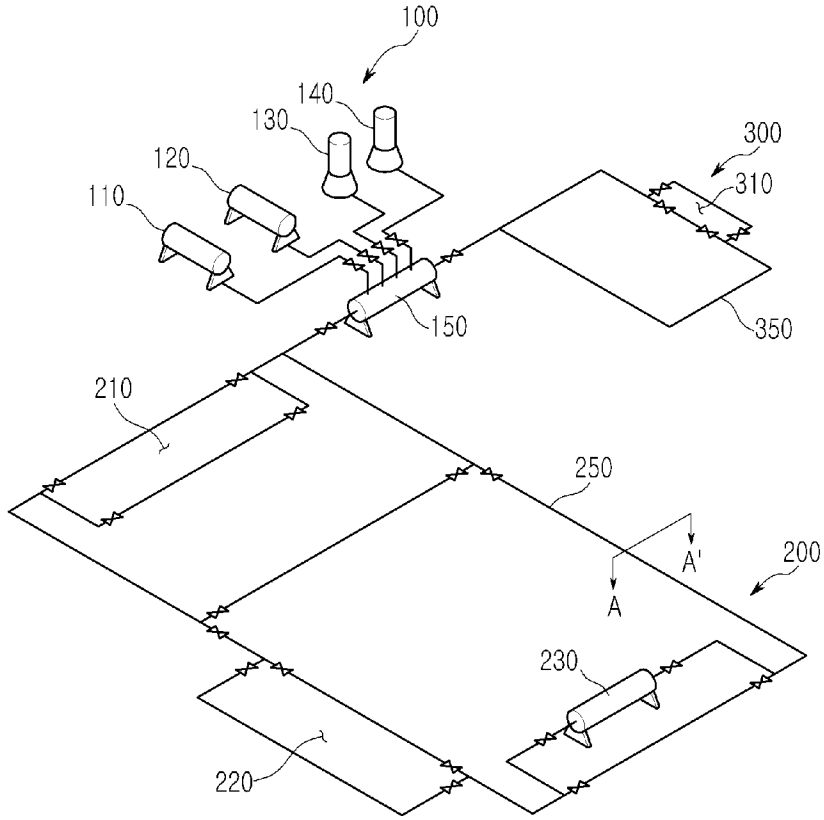
[청구항 11] 제 8 항에 있어서,
상기 측정 장치는, 상기 라만 피크 분석부가 하이드레이트 형성을 감지한 경우 작동하는 억제물 투입장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 12] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 파이프관은 플로룹(flow loop) 또는 석유나 천연가스 등의 다상 유동유체를 수송하는 파이프라인(pipelines)를 구성하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

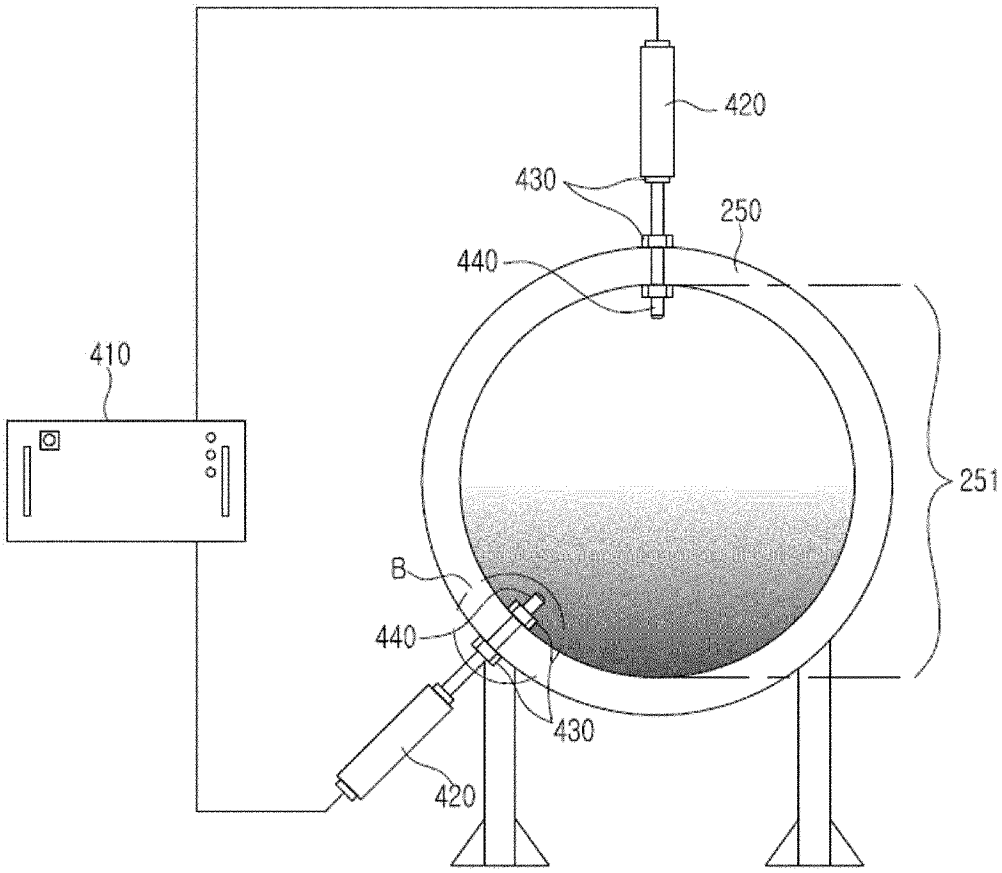
[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 플로룹 또는 파이프라인에 상기 다상 유동 유체를 공급하는 유체 공급부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 플로룹 또는 파이프라인은, 밸브를 이용하여 파이프관이 브랜치된 다수의 테스트부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
다상 유동 유체의 성분 및 조성 측정 장치.

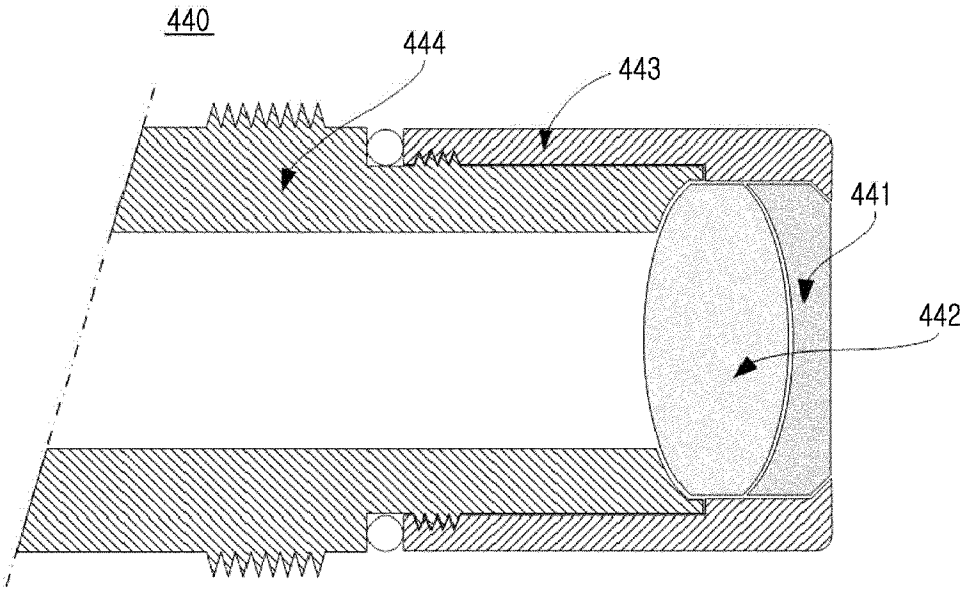
[Fig. 1]


100
140
130
120
110
300
310
150
350
210
250
A'
200
A
230
220

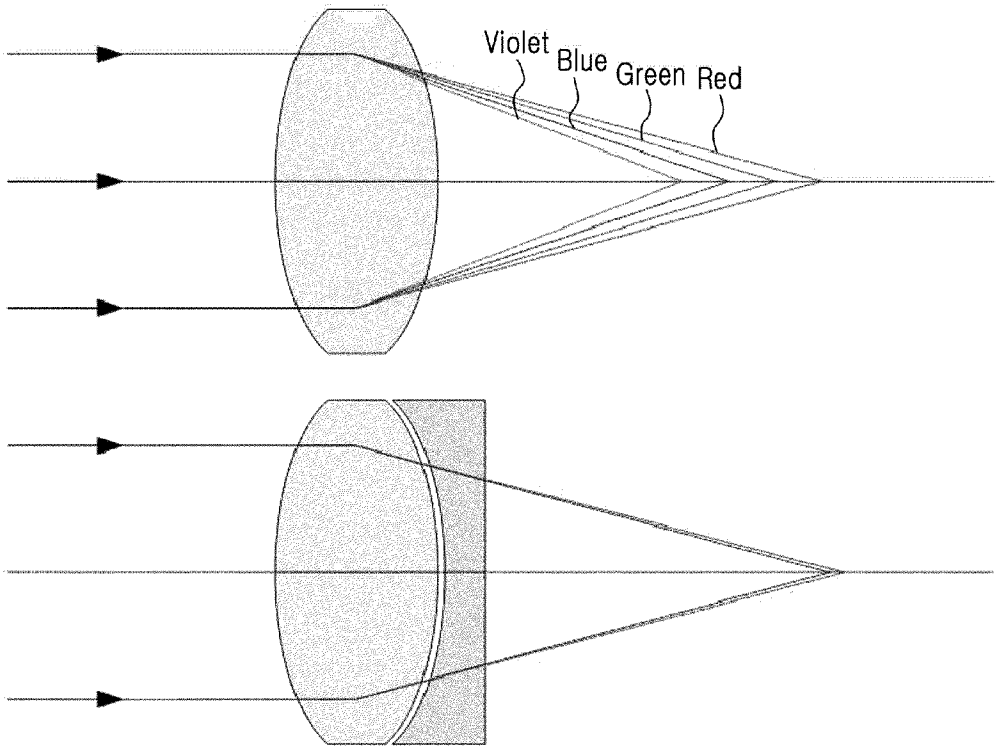
[Fig. 2]


420
430
250
440
410
251
B
440
430
420

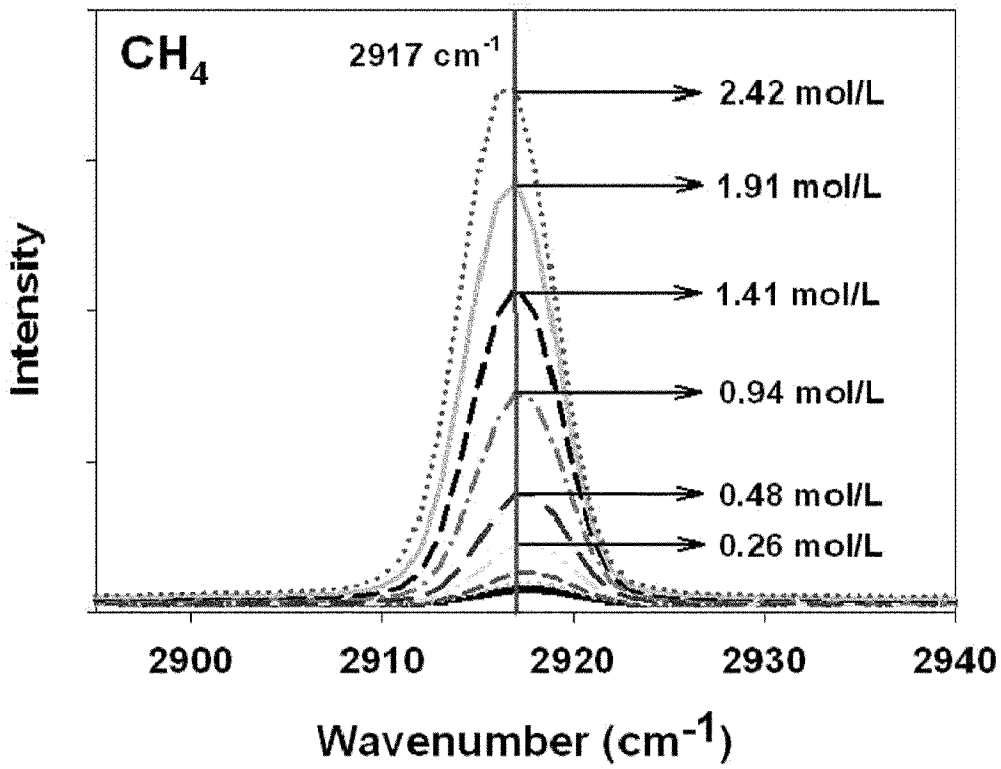
[Fig. 3a]



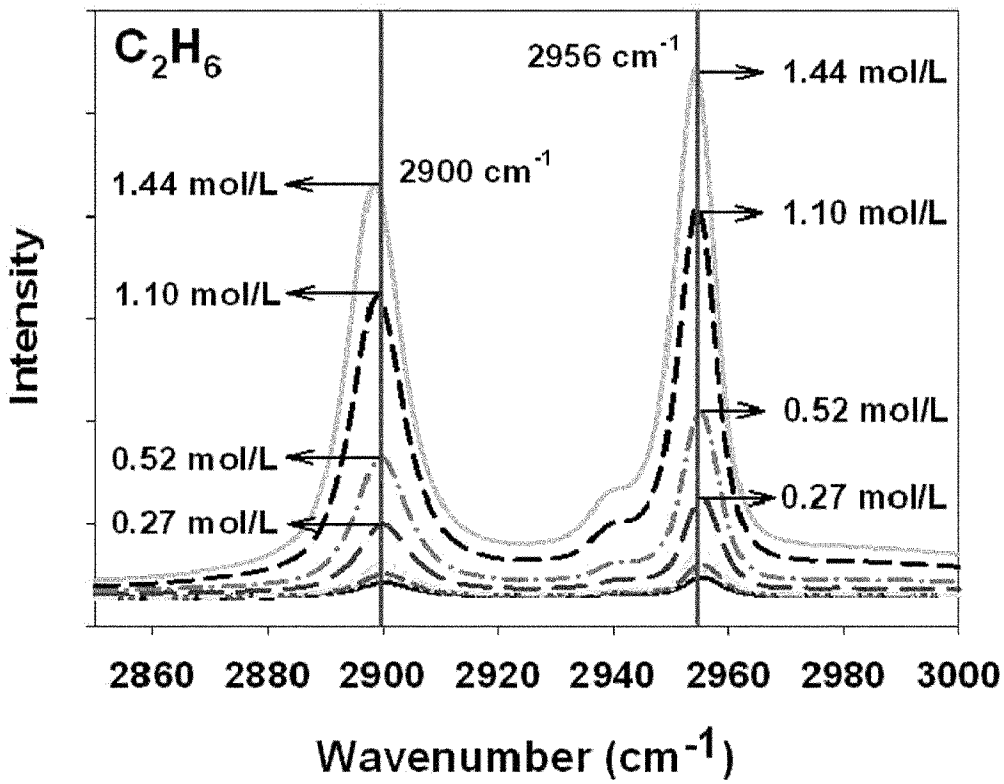
[Fig. 3b]



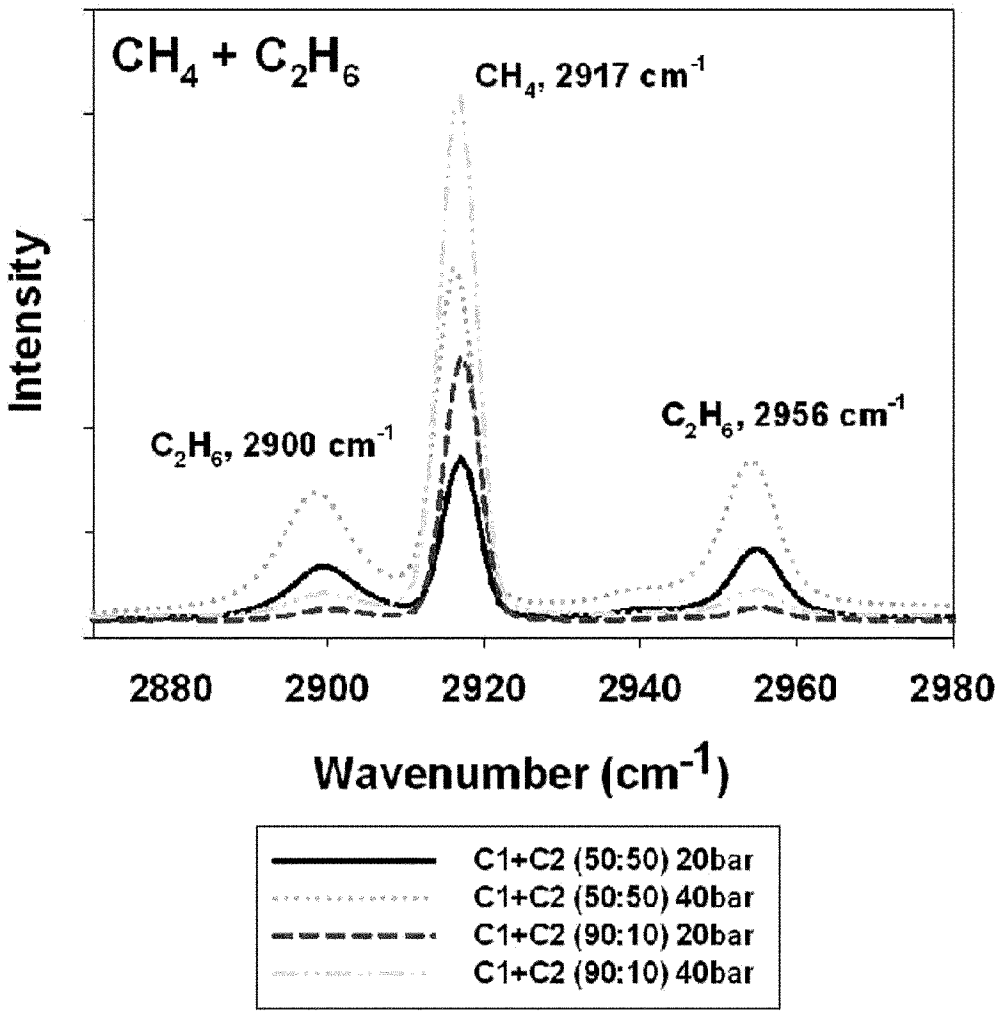
[Fig. 4a]


CH4
2917 cm-1
2.42 mol/L
1.91 mol/L
1.41 mol/L
0.94 mol/L
0.48 mol/L
0.26 mol/L
Intensity
2900
2910
2920
2930
2940
Wavenumber (cm-1)

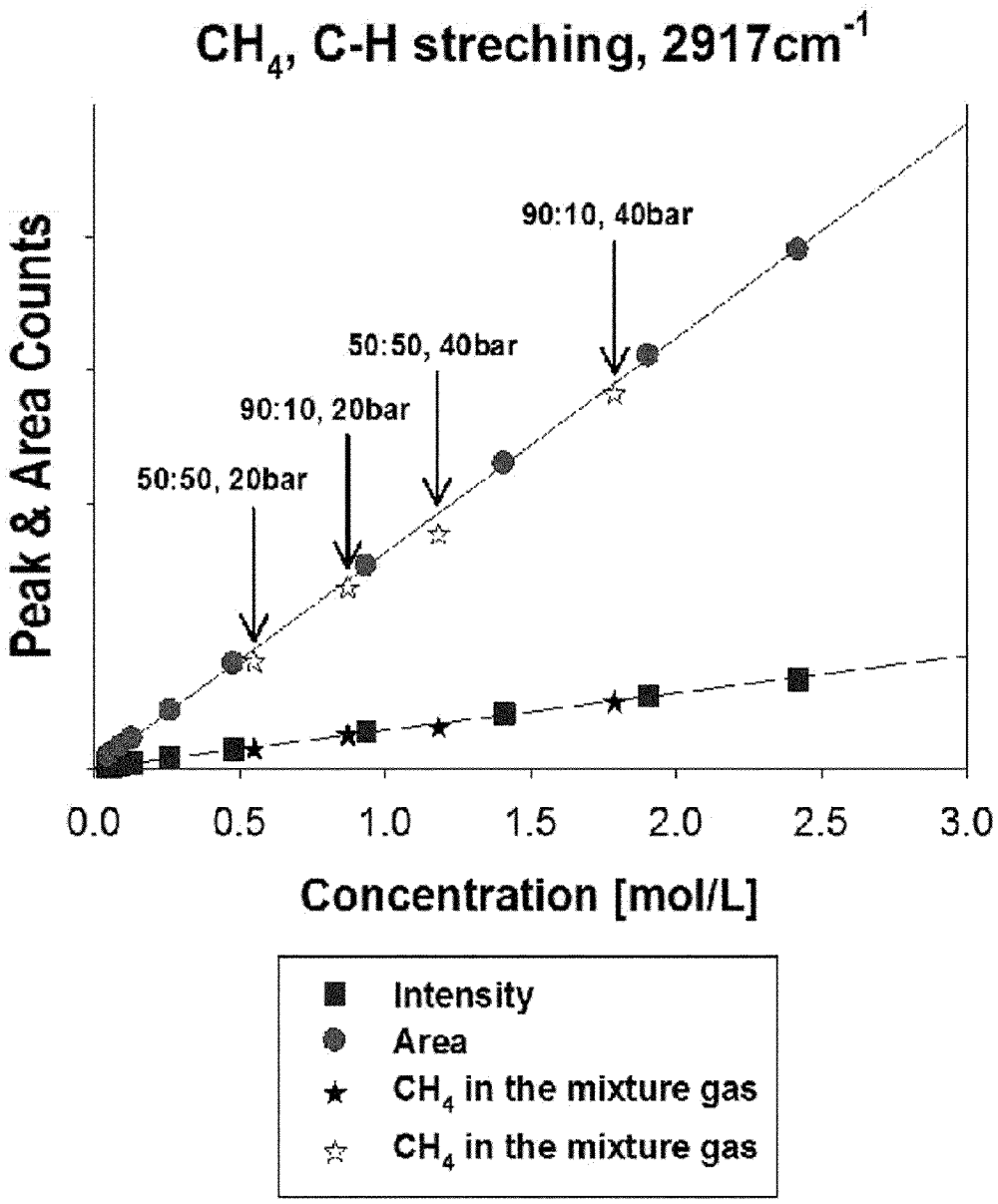
[Fig. 4b]


C2H6
2956 cm-1
2900 cm-1
1.44 mol/L
1.10 mol/L
0.52 mol/L
0.27 mol/L
1.44 mol/L
1.10 mol/L
0.52 mol/L
0.27 mol/L
Intensity
2860
2880
2900
2920
2940
2960
2980
3000
Wavenumber (cm-1)

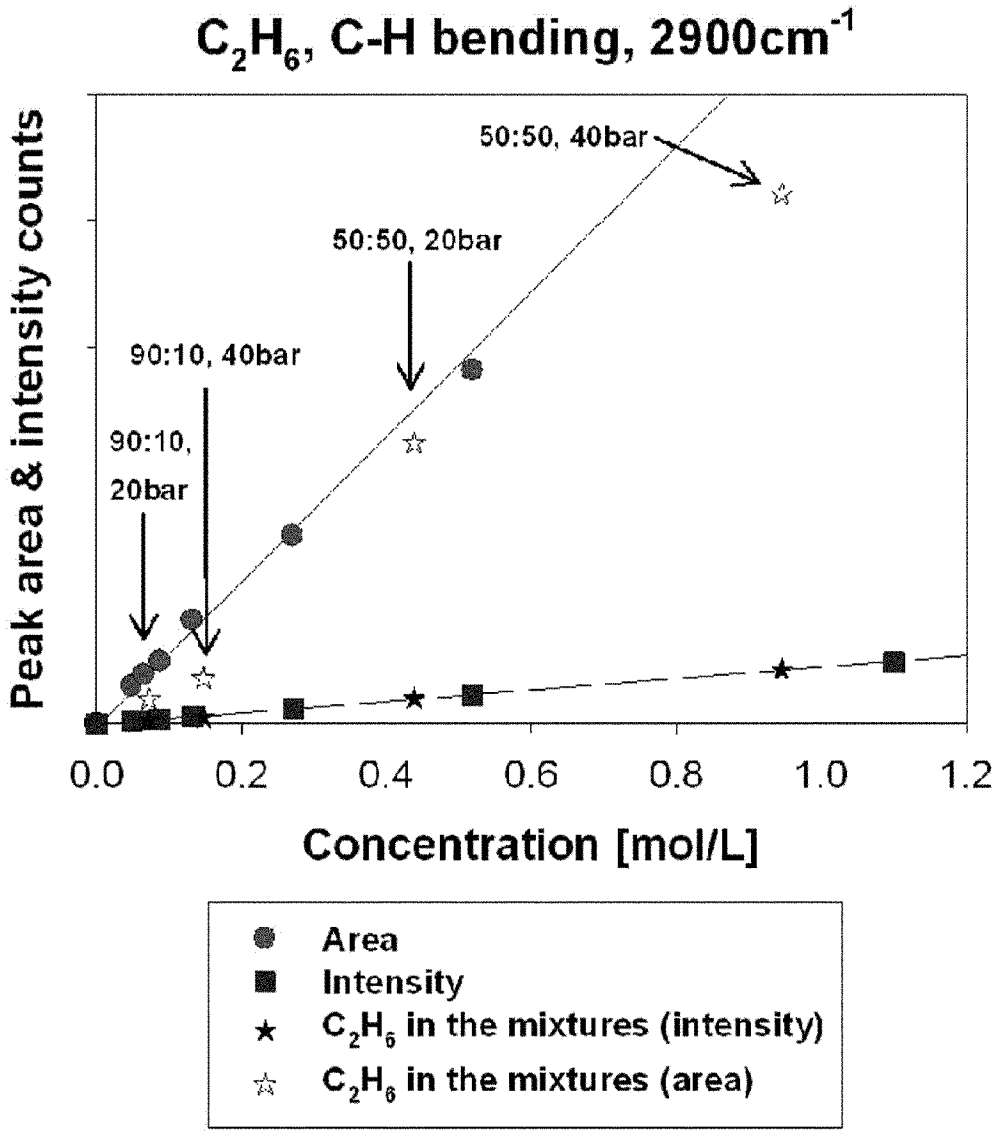
[Fig. 5]


CH4 + C2H6
CH4, 2917 cm-1
C2H6, 2900 cm-1
C2H6, 2956 cm-1
Intensity
2880
2900
2920
2940
2960
2980
Wavenumber (cm-1)
C1+C2 (50:50) 20bar
C1+C2 (50:50) 40bar
C1+C2 (90:10) 20bar
C1+C2 (90:10) 40bar

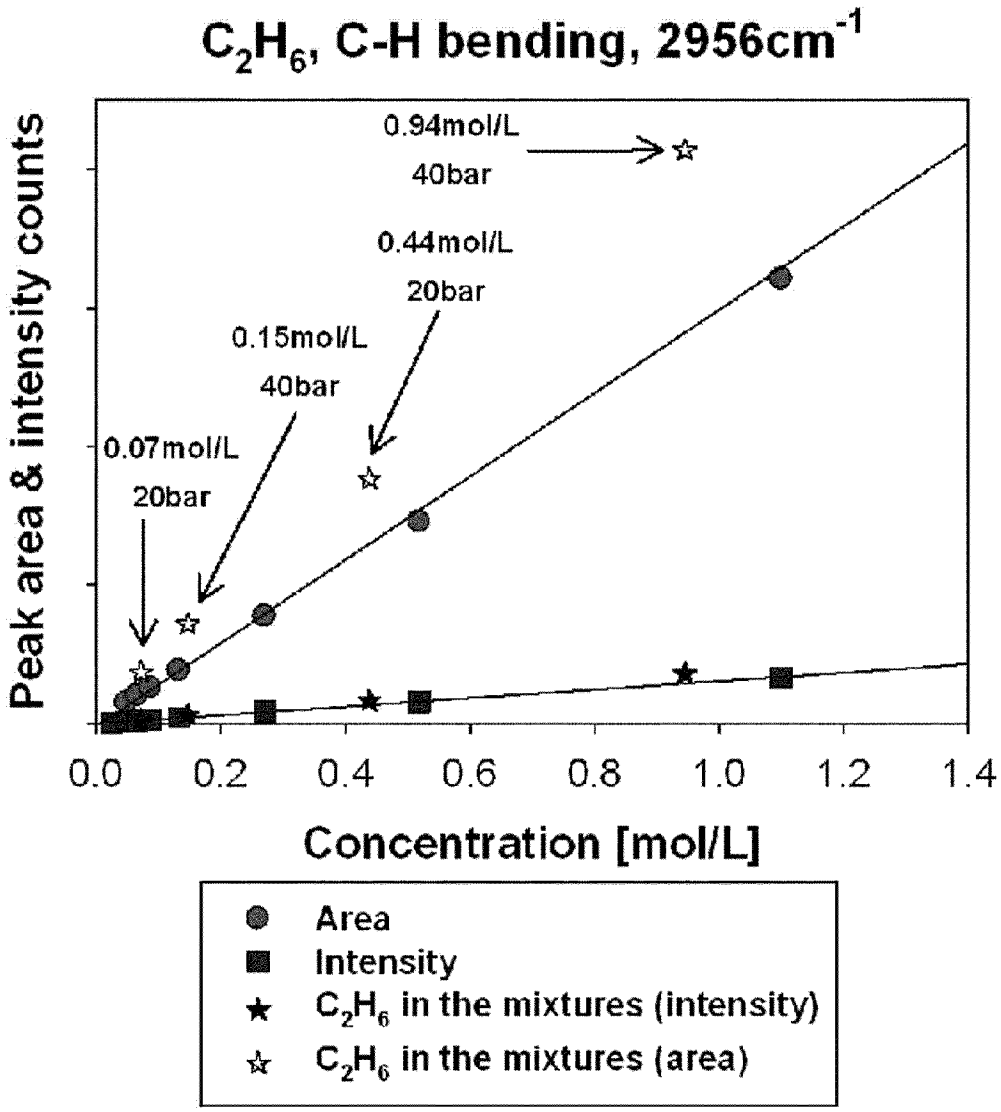
[Fig. 6a]


CH4, C-H streching, 2917cm-1
Peak & Area Counts
90:10, 40bar
50:50, 40bar
90:10, 20bar
50:50, 20bar
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Concentration [mol/L]
Intensity
Area
CH4 in the mixture gas
CH4 in the mixture gas

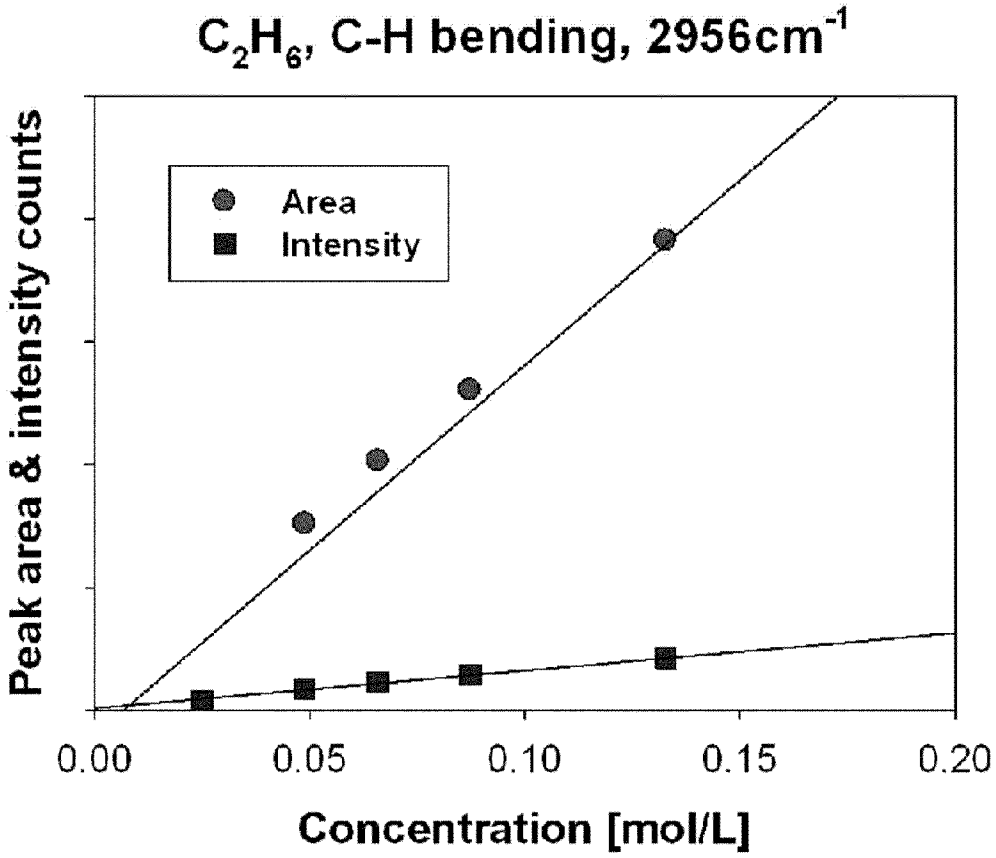
[Fig. 6b]


C2H6, C-H bending, 2900cm-1
Peak area & intensity counts
50:50, 40bar
50:50, 20bar
90:10, 40bar
90:10, 20bar
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Concentration [mol/L]
Area
Intensity
C2H6 in the mixtures (intensity)
C2H6 in the mixtures (area)

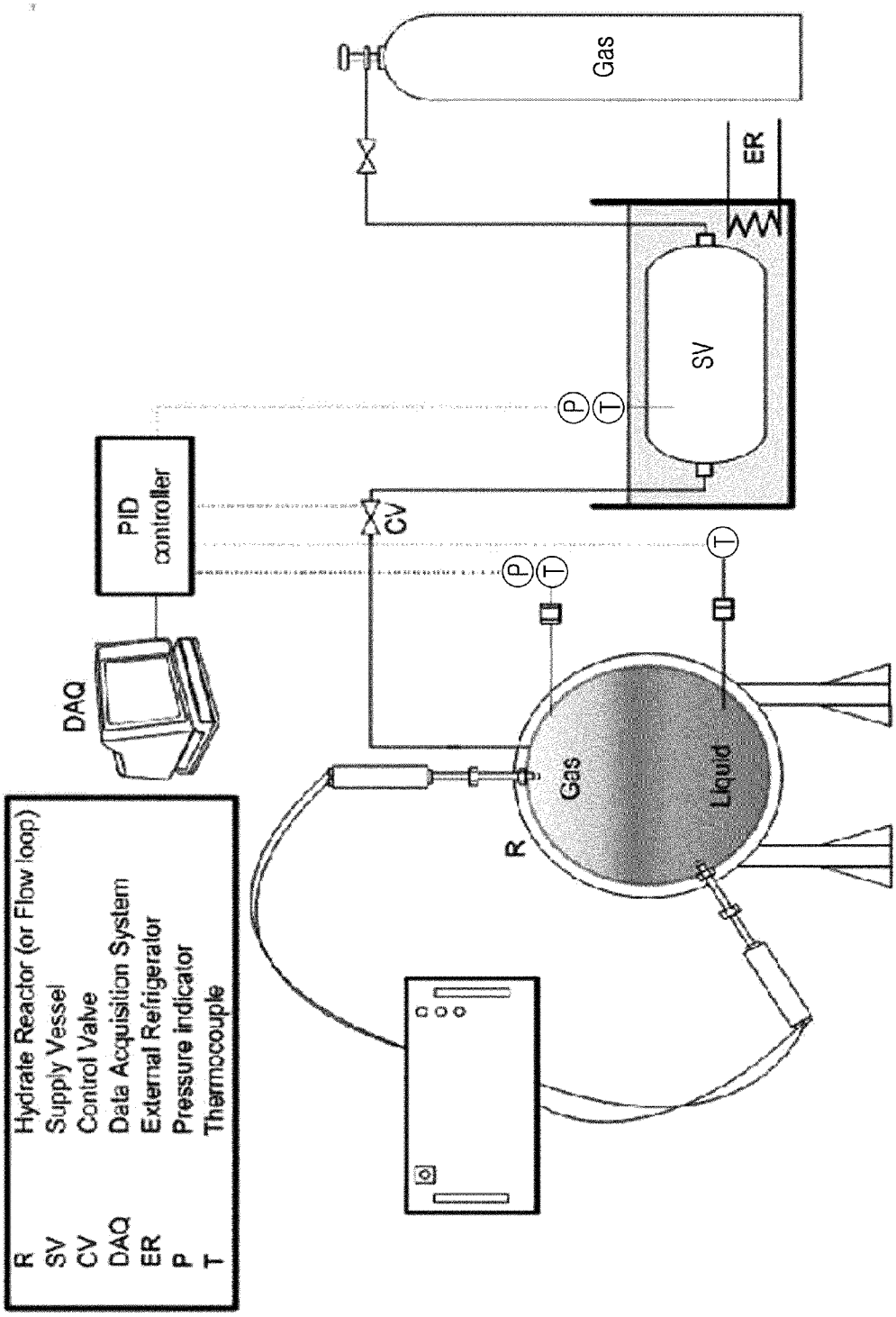
[Fig. 6c]


C_2H_6, C-H bending, 2956cm^{-1}
Peak area & intensity counts
0.94mol/L
40bar
0.44mol/L
20bar
0.15mol/L
40bar
0.07mol/L
20bar
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
Concentration [mol/L]
Area
Intensity
C_2H_6 in the mixtures (intensity)
C_2H_6 in the mixtures (area)

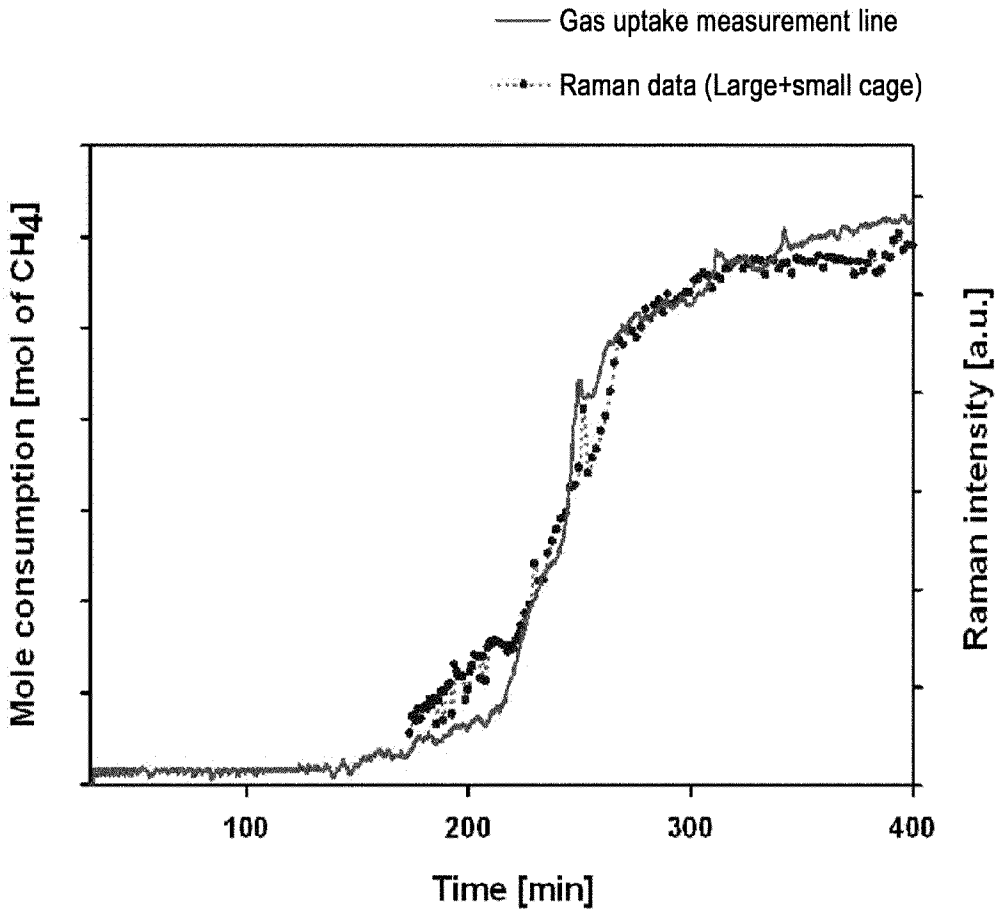
[Fig. 6d]


C2H6, C-H bending, 2956cm-1
Peak area & intensity counts
Area
Intensity
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
Concentration [mol/L]

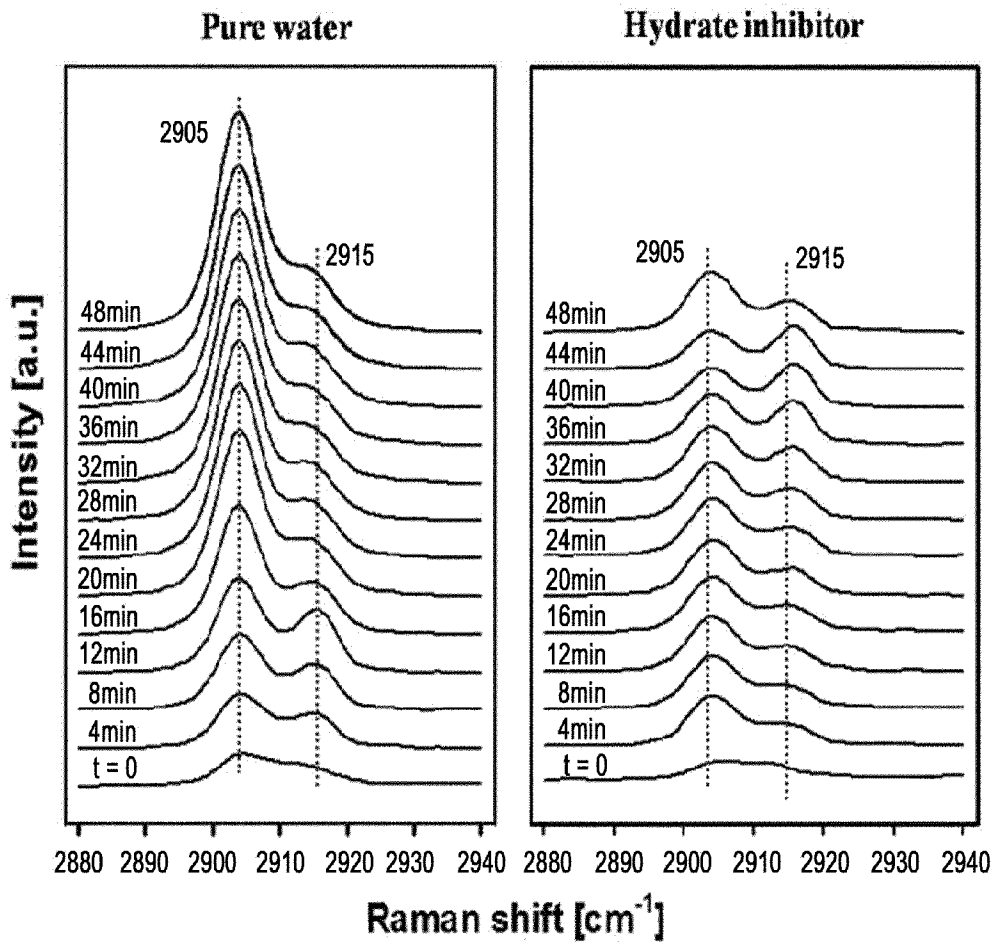
[Fig. 7]


Gas
ER
SV
P
T
PID controller
CV
DAQ
Gas
Liquid
R
R Hydrate Reactor (or Flow loop)
SV Supply Vessel
CV Control Valve
DAQ Data Acquisition System
ER External Refrigerator
P Pressure indicator
T Thermocouple

[Fig. 8]


Gas uptake measurement line
Raman data (Large+small cage)
Mole consumption [mol of CH4]
Raman intensity [a.u.]
100
200
300
400
Time [min]

[Fig. 9]


Pure water
Hydrate inhibitor
2905
2915
48min
44min
40min
36min
32min
28min
24min
20min
16min
12min
8min
4min
t = 0
Intensity [a.u.]
2880 2890 2900 2910 2920 2930 2940
Raman shift [cm-1]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/65(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 21/65; G01N 21/27; G01W 1/08; G01W 1/00; G01J 3/44; G01N 1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: probe, raman, lens, strength, pipe, pipe, embedding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 05751415 A (LEE, Smith M. et al.) 12 May 1998 See abstract; column 1, lines 13-38; column 5, line 33 - column 6, line 20; column 7, lines 35-55; figure 1.	1-14
A	KR 10-2012-0031014 A (DOW CORNING CORPORATION et al.) 29 March 2012 See paragraphs 0033-0035, 0059-0064; claim 1; figure 1.	1-14
A	US 7385692 B1 (QUANG-VIET NGUYEN) 10 June 2008 See abstract, figure 1.	1-14
A	US 04802761 A (BOWEN, John M. et al.) 07 February 1989 See abstract, figures 1-8.	1-14
A	KR 10-2011-0087206 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 August 2011 See abstract, figure 1.	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 JANUARY 2014 (07.01.2014)	**17 JANUARY 2014 (17.01.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/011803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 05751415 A	12/05/1998	AU 1999-35490 A1	25/10/1999
		AU 2000-41653 A1	01/08/2000
		EP 1159588 A1	05/12/2001
		EP 1305583 A2	02/05/2003
		US 06028667 A	22/02/2000
		US 06100975 A	08/08/2000
		WO 00-42398 A1	20/07/2000
		WO 97-43612 A1	20/11/1997
		WO 99-051960 A3	06/02/2003
KR 10-2012-0031014 A	29/03/2012	CA 2760935 A1	25/11/2010
		CN 102439421 A	02/05/2012
		EP 2433113 A1	28/03/2012
		EP 2514716 A2	24/10/2012
		EP 2514716 A3	13/02/2013
		JP 2012-527615 A	08/11/2012
		SG 176590 A1	30/01/2012
		US 2012-0070362 A1	22/03/2012
		WO 2010-135105 A1	25/11/2010
US 7385692 B1	10/06/2008	NONE	
US 04802761 A	07/02/1989	NONE	
KR 10-2011-0087206 A	02/08/2011	KR 10-1230131 B1	05/02/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011803

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 21/65(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 21/65; G01N 21/27; G01W 1/08; G01W 1/00; G01J 3/44; G01N 1/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 프로브, 라만, 렌즈, 강도, 파이프, 배관, 임베딩

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 05751415 A (LEE M. SMITH 외 5명) 1998.05.12 요약; 칼럼 1, 라인 13-38; 칼럼 5, 라인 33 - 칼럼 6, 라인 20; 칼럼 7, 라인 35-55; 도면 1 참고.	1-14
A	KR 10-2012-0031014 A (다우 코닝 코포레이션 외 1명) 2012.03.29 문단 0033-0035, 0059-0064; 청구항 제1항; 도면 1 참고.	1-14
A	US 7385692 B1 (QUANG-VIET NGUYEN) 2008.06.10 요약, 도면 1 참고.	1-14
A	US 04802761 A (JOHN M. BOWEN 외 4명) 1989.02.07 요약, 도면 1-8 참고.	1-14
A	KR 10-2011-0087206 A (한밭대학교 산학협력단) 2011.08.02 요약, 도면 1 참고.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 01월 07일 (07.01.2014)	2014년 01월 17일 (17.01.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
차영란
전화번호 +82-42-481-3471

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011803

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 05751415 A	1998/05/12	AU 1999-35490 A1	1999/10/25
		AU 2000-41653 A1	2000/08/01
		EP 1159588 A1	2001/12/05
		EP 1305583 A2	2003/05/02
		US 06028667 A	2000/02/22
		US 06100975 A	2000/08/08
		WO 00-42398 A1	2000/07/20
		WO 97-43612 A1	1997/11/20
		WO 99-051960 A3	2003/02/06
KR 10-2012-0031014 A	2012/03/29	CA 2760935 A1	2010/11/25
		CN 102439421 A	2012/05/02
		EP 2433113 A1	2012/03/28
		EP 2514716 A2	2012/10/24
		EP 2514716 A3	2013/02/13
		JP 2012-527615 A	2012/11/08
		SG 176590 A1	2012/01/30
		US 2012-0070362 A1	2012/03/22
		WO 2010-135105 A1	2010/11/25
US 7385692 B1	2008/06/10	없음	
US 04802761 A	1989/02/07	없음	
KR 10-2011-0087206 A	2011/08/02	KR 10-1230131 B1	2013/02/05