

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 3월 27일 (27.03.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/046343 A1

- (51) 국제특허분류:
E21B 43/00 (2006.01) B63B 35/44 (2006.01)
E21B 43/11 (2006.01) B63B 27/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/010971
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 15일 (15.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0104535 2012년 9월 20일 (20.09.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이훈 (LEE, Huen); 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR). 고동연 (KOH, Dong-yeun); 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 박영준 (PARK, Young-Zoon); 137-885 서울시 서초구 서초3동 1719-3 태흥빌딩 5층, Seoul (KR).

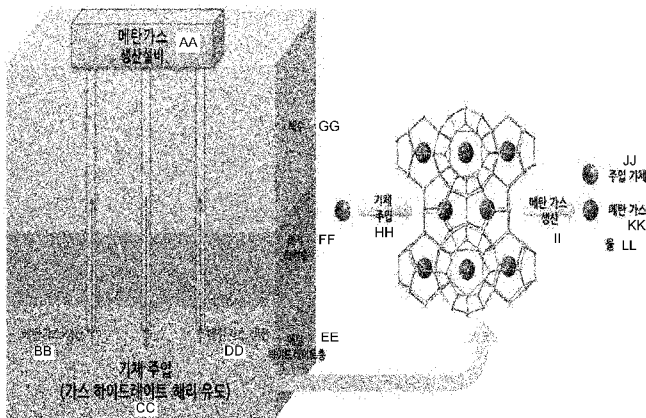
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD OF PRODUCING METHANE GAS FROM GAS HYDRATE BY INJECTING GAS

(54) 발명의 명칭 : 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법



- AA ... Methane gas production equipment
BB ... Methane gas production
CC ... Gas injection (Inducing dissociation of gas hydrate)
DD ... Methane gas production
EE ... Methane hydrate layer
FF ... Sedimentary layer on the seabed
GG ... Seawater
HH ... Gas injection
II ... Methane gas production
JJ ... Injection gas
KK ... Methane gas
LL ... Water

(57) Abstract: The present invention relates to a method of producing methane gas from a gas hydrate by injecting a gas. According to the method of producing methane gas from the gas hydrate by injecting a gas, the production ratio of methane gas may reach 100%, the production of methane gas may be accomplished in a short time, and the method may be applied regardless of the temperature/pressure conditions in the potential region of the gas hydrate and the temperature/pressure conditions of the injection gas. In addition, since nitrogen, oxygen and an inert gas are used, the amount of expected environmental damage may be reduced. In particular, when air is used, transportation of a separate injection gas is rendered unnecessary. The air above the potential region of the gas hydrate may be collected/compressed and injected on site, and the cost may be decreased.

(57) 요약서: 본 발명은 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 메탄가스 생산율을 100%에 달하게 할 수 있고, 빠른 시간 안에 메탄가스 생산이 가능하며, 가스 하이드레이트 부존지역의 온도/압력 조건 및 주입되는 기체의 온도/압력 조건에 구애받지 않고 적용가능하다. 또한, 질소, 산소 및 불활성기체를 사용하므로 예상되는 환경피해를 극복할 수 있으며, 특히 공기를 이용하는 경우 별도의 주입가스를 운반하지 않고 가스 하이드레이트 부존지역 위에서 바로 공기를 포집/압축하여 주입할 수 있으므로 비용을 절감

할 수 있다는 장점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 가스 하이드레이트는 물 분자 안에 메탄가스를 포집하고 있는 형태의 물질로 영구동토층 및 심해 퇴적층에 존재한다. 이러한 가스 하이드레이트는 주성분인 메탄뿐만 아니라, 미량의 에탄, 프로판, 부탄 등의 탄화수소를 포함하는 결정성 포접화합물(crystalline clathrate hydrate)이다.
- [3] 상기 가스 하이드레이트 형태로 포함된 가스는 그 부존량이 지구상에 존재하는 모든 화석 연료의 약 2배 이상으로 추정되고 있으며, 따라서 이를 에너지원으로 활용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다.
- [4] 종래의 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로는 크게 세 가지로 열수주입법, 감압법, 억제제 주입법이 알려져 있다.
- [5] 열수주입법은 가열된 물을 주입해주어 가스하이드레이트의 평형 온도보다 온도를 높여 녹이는 방법이고, 감압법은 생산구의 압력을 떨어뜨려 평형 압력보다 낮춤으로서 해리시키는 방법이고, 억제제 주입법은 제3의 물질(예를 들면, 글리콜, 소금, 알코올 등)을 첨가하여 고체 천연가스 하이드레이트의 평형 곡선을 이동시켜 해리시키는 방법이다.
- [6] 이에 더해, 본 발명자들은 2007년에 "천연가스 하이드레이트 내에서 외부 가스의 치환기법을 이용한 메탄가스 회수방법(등록번호 제10-0735841호)"이라는 제목으로 천연가스 하이드레이트를 생산하는 치환법이라는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 기존의 특허에서 제시된 방법은 가스 하이드레이트 내부에서 이산화탄소 및 이산화탄소/질소 혼합가스와 메탄가스와의 치환을 통해 메탄가스를 회수하는 방법이다. 즉, 가스 하이드레이트의 구조적인 변화 또는 해리 없이 객체분자 간의 치환반응을 유도하여 이산화탄소는 가스 하이드레이트 구조 속에 저장함과 동시에 메탄가스는 회수하는 방법으로서 본 특허에서 제시되는 기체 주입을 이용한 가스 하이드레이트의 해리 반응 유도 방법과는 그 원리가 상이하다. 기체 주입을 이용해 해리반응을 유도할 경우에는 가스 하이드레이트의 구조가 무너지며 메탄가스가 빠져나와 가스 생산을 이뤄내는 방법이다.
- [7] 특허문헌 1에서는 해저지층 아래의 가스(gas)를 생산하기 위한 기술에 관한 것으로, 특히 해저지층 아래의 메탄(Methane, CH₄) 하이드레이트(hydrate) 천연가스를 효율적으로 생산하기 위한 하이드레이트 가스 생산 장치가

개시되어 있다. 구체적으로, 종래의 열수 주입법에 의한 선박의 하이드레이트 가스 생산 장치는, 선박으로부터의 열수가 공급될 때 시추용 파이프를 통해 해저로 내려가는 동안 주변 해수로 인한 열 손실이 발생되어 시추용 파이프 내의 열수의 온도가 점차 감소될 수 있으며, 주입된 열수에 의해 하이드레이트가 해리될 때 해저지층을 통해 누수가스가 발생될 수 있지만, 특허문헌 1에 따르면 해수면에서 하이드레이트층까지 공급되는 열수의 열 손실을 최소화하고, 하이드레이트층과 해저지층 간의 경계에서의 가스 누수를 차단하여 하이드레이트 가스의 채취 효율을 높일 수 있는 하이드레이트 가스 생산 기술을 개시하고 있다.

- [8] 특허문헌 2에서는 메탄을 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트로서, 메탄하이드레이트와 반응하여 메탄하이드레이트의 메탄과 치환되는 메탄치환제를 저장하는 메탄치환제 저장탱크와, 상기 메탄치환제 저장탱크로부터 메탄하이드레이트 층 내로 상기 메탄치환제를 주입하는 메탄치환제 주입라인과, 상기 메탄하이드레이트층 내에서 상기 메탄하이드레이트의 메탄이 상기 메탄치환제와 치환되어 발생하는 메탄가스를 상기 플랜트로 흡입하는 메탄가스 흡입라인과, 상기 메탄가스 흡입라인을 통해 상기 플랜트로 흡입된 메탄가스를 개질반응시켜서 합성가스인 일산화탄소와 수소를 생성하는 개질반응기와, 상기 개질반응기에서 개질반응되어 생성된 일산화탄소와 수소를 메탄올 변환반응시켜서 메탄올을 생성하는 메탄올 변환기를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄올 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트를 개시하고 있다.
- [9] 특허문헌 3에서는 메탄하이드레이트 채굴설비 및 이를 구비한 선박을 개시하고 있다. 구체적으로, 해저지층 또는 영구동토층에 매장된 메탄하이드레이트를 채굴하는 채굴설비로서, 가스를 저장하는 가스탱크, 일단부가 가스탱크에 연통되어 있으며 타단부는 해저지층 또는 영구동토층에 삽입가능하게 형성된 가스공급관, 가스공급관이 삽입되는 시추공을 형성하는 드릴링장치, 해저지층 또는 영구동토층에서 발생한 메탄을 포집하는 메탄포집부를 포함하는 메탄하이드레이트 채굴설비는, 고체상태의 메탄하이드레이트에서 메탄을 채굴할 수 있게 함으로써 메탄의 채굴을 용이하게 할 수 있음이 개시되어 있다.
- [10] 특허문헌 4에서는 스팀 개질반응형의 합성유 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트에 관한 것으로, 메탄하이드레이트층으로부터 메탄하이드레이트를 메탄가스의 형태로 추출할 수 있도록 구성된 스팀 개질반응형의 합성유 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트 및 이에 의해 메탄하이드레이트층으로부터 메탄가스를 추출하는 방법을 개시하고 있다. 구체적으로, 스팀 개질반응형의 합성유 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트로서, 메탄하이드레이트와 반응하여 메탄하이드레이트의 메탄과 치환되는 메탄치환제를 저장하는 메탄치환제 저장탱크와, 상기 메탄치환제

저장탱크로부터 메탄하이드레이트층 내로 상기 메탄치환제를 주입하는 메탄치환제 주입라인과, 상기 메탄하이드레이트층 내에서 상기 메탄하이드레이트의 메탄이 상기 메탄치환제와 치환되어 발생하는 메탄가스를 상기 플랜트로 흡입하는 메탄가스 흡입라인과, 상기 메탄가스 흡입라인을 통해 상기 플랜트로 흡입된 메탄가스를 스팀과 개질반응시켜서 합성가스인 일산화탄소와 수소를 생성하는 스팀 개질반응기를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 개질반응형의 합성유 생산, 저장 및 하역이 가능한 부유식 플랜트가 개시되어 있다.

- [11] 특허문헌 5에서는 가스 하이드레이트층으로부터 메탄 가스를 채취하는 경우에, 열원을 연료 소비에 의존하지 않고, 경제성과 기술적 곤란성을 개선한 채취 기술을 개시하고 있다. 구체적으로, 해저의 하방 1,000 m~1,500 m의 지하 대수층으로부터 펌프에 의해 온수를 퍼 올려 지열 에너지를 가스 하이드레이트층 밑의 투수층 내에서 유동시키고, 가스 하이드레이트층의 미분해 영역의 분해 경계면을 분해하여 메탄가스를 발생시키며, 주위의 영역으로부터 가스 유입구 스크린을 통하여 생산정에 도입하여 상승시키고, 해상에서 메탄 가스를 회수하는 방법을 개시하고 있다.
- [12] 그러나, 현재까지 기체를 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력으로 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 알려진 바가 없다.
- [13] 이에 본 발명자들은, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 가장 간단하고 경제적인 방법을 연구하던 중, 기체를 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력으로 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 고안하였고, 본 방법으로 메탄가스의 경제적이고 효율적인 생산이 가능할 수 있고, 빠른 시간 안에 메탄가스 생산이 가능하며, 가스 하이드레이트 부존지역의 온도/압력조건 및 주입되는 기체의 온도/압력조건에 구애받지 않아 광범위하게 적용될 수 있고, 질소, 산소 및 불활성기체를 사용하므로 예상되는 환경피해를 극복할 수 있으며, 특히 공기의 경우 별도의 주입가스를 운반하지 않고 천연가스 하이드레이트 부존지역 위에서 바로 공기를 포집/압축하여 주입할 수 있으므로 비용을 절감할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

- [14] [선행기술문헌]
- [15] 특허문헌 1: 특허출원 10-2009-0107313
- [16] 특허문헌 2: 특허출원 10-2009-0065789
- [17] 특허문헌 3: 특허출원 10-2009-0041780
- [18] 특허문헌 4: 특허출원 10-2008-0123028
- [19] 특허출원 5: 특허출원 10-2010-7001838

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [20] 본 발명의 목적은 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명의 다른 목적은 가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.
- [22] 본 발명의 또 다른 목적은 메탄가스를 생산하는 설비를 제공하는 것이다.
- [23] 본 발명의 다른 목적은 상기 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박을 제공하는 것이다.
- [24] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 차량을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [25] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 가스 하이드레이트에 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공한다.
- [26] 또한, 본 발명은
- [27] 가스 하이드레이트 층에 기체를 주입하는 단계(단계 1); 및
- [28] 상기 단계 1에서 주입된 기체로 가스 하이드레이트를 해리시켜 메탄가스를 생산하는 단계(단계 2);를 포함하는 기체를 주입하여 가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공한다.
- [29] 나아가, 본 발명은
- [30] 가스 하이드레이트에서 메탄가스를 생산하는 설비로서,
- [31] 공기압축기;
- [32] 일단부가 상기 공기압축기에 연통되어 있으며, 타단부는 가스 하이드레이트 층에 삽입가능하게 형성된 공기공급관; 및
- [33] 상기 가스 하이드레이트 층으로부터 발생한 메탄가스를 포집하는 메탄가스 포집부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 제공한다.
- [34] 또한, 본 발명은
- [35] 상기 메탄가스를 생산하는 설비; 및
- [36] 상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박을 제공한다.
- [37] 나아가, 본 발명은
- [38] 상기 메탄가스를 생산하는 설비; 및
- [39] 상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 차량을 제공한다.

발명의 효과

- [40] 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 메탄가스 생산율을 100%에 달하게 할 수 있고, 빠른 시간 안에 메탄가스 생산이 가능하며, 가스 하이드레이트 부존지역의 온도/압력 조건 및

주입되는 기체의 온도/압력 조건에 구애받지 않고 적용가능하다. 또한, 질소, 산소 및 불활성기체를 사용하므로 예상되는 환경피해를 극복할 수 있으며, 특히 공기를 이용하는 경우 별도의 주입가스를 운반하지 않고 가스 하이드레이트 부존지역 위에서 바로 공기를 포집/압축하여 주입할 수 있으므로 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있으므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- [42] 도 2는 가스 하이드레이트의 상평형도를 나타낸 그래프이다(여기서, "질소"는 질소 하이드레이트의 상평형도를 나타내고, "공기"는 공기 하이드레이트의 상평형도를 나타내며, "산소"는 산소 하이드레이트의 상평형도를 나타내고, "메탄"은 가스 하이드레이트 상평형도를 나타낸다).
- [43] 도 3은 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산할 수 있는 영역을 붉은색 음영으로 나타낸 그래프이다(여기서, "주입 기체"는 주입되는 기체 하이드레이트의 상평형도를 나타낸다. 주입되는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 조건에서 가스 하이드레이트의 해리가 일어난다).
- [44] 도 4는 주입 기체의 온도 및 압력에 따른 가스 하이드레이트의 해리 과정을 관찰하기 위한 실험 장치를 나타낸 모식도이다.
- [45] 도 5는 3°C, 125 bar 조건의 질소를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.
- [46] 도 6은 15°C, 178 bar 조건의 질소를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.
- [47] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라서 3°C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.
- [48] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 15°C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.
- [49] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따라서 3 °C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.
- [50] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 15 °C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [51] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [52] 본 발명은 가스 하이드레이트에 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공한다.
- [53] 가스 하이드레이트는 주성분이 메탄으로, 메탄가스 하이드레이트라

불리기도하며, 고체 결정으로 존재할 수 있는 온도, 압력 안정영역내에 존재한다. 이는 온도와 압력으로 이루어진 상평형도로부터 알 수 있다. 즉, 일정 온도에서 해리 평형 압력 이상인 영역에서는 가스 하이드레이트 입방체 구조 결정의 형성과 유지가 가능하다. 가스 하이드레이트가 이러한 평형 안정 영역 내에 있을 경우 고체 결정으로 이루어진 구조가 붕괴되지 않고 존재한다. 그러나 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 회수하기 위해서는 고체 결정상 가스 하이드레이트가 해리되어 물과 메탄으로 분리되어야한다. 종래의 기술은 온도와 압력 변화를 이용하여 가스 하이드레이트를 해리시키나, 본 발명에서는 단순히 기체만을 주입하여 가스 하이드레이트를 효과적으로 해리한다.

[54] 본 발명에 따른 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법에 있어서, 상기 기체는 질소, 산소, 수소, 이산화탄소 또는 아르곤, 네온, 헬륨, 크립톤등을 포함하는 불활성 기체 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 질소 75-80 부피% 및 산소 19-24 부피%를 포함하는 혼합기체를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 질소 78%, 산소 21% 및 기타 가스 1%를 포함하는 일반 대기중의 공기를 사용할 수 있다. 여기서, 공기를 사용할 경우 가스 하이드레이트 부존지역에서 바로 포집/압축하여 사용할 수 있으므로 메탄가스 생산비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[55] 이때, 상기 기체는 해당 기체의 상평형 곡선 아래에 위치하는 영역(해당 기체 하이드레이트의 해리영역)의 온도 및 압력 조건으로 주입할 수 있다(도 2-3 참조). 만약, 상기 기체의 온도 및 압력 조건이 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 위에 위치하는 영역(해당 기체 하이드레이트의 안정영역)에 해당할 경우에는 가스 하이드레이트가 잘 해리되지 않아 메탄가스 회수율이 낮아지는 문제가 있다.

[56] 일반적으로, 자연계에 존재하는 가스 하이드레이트 층의 온도는 0-25°C, 압력은 20-300 bar이다. 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 해저지층 또는 영구동토층에 존재하는 가스 하이드레이트 층의 압력보다 높은 압력으로 기체를 주입하는 것이 일반적이나, 이보다 낮은 압력으로 기체를 주입하여도 메탄가스를 생산할 수 있다.

[57] 한편, 본 발명의 메탄가스를 생산하는 방법에 따르면, 온도는 높을수록, 압력은 낮을수록 가스 하이드레이트의 해리 소요시간이 줄어드는 경향을 나타낸다(실시예 2 및 4 참조).

[58] 따라서, 본 발명에 따른 메탄가스를 생산하는 방법에서 기체의 압력은 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 시간을 줄이고 생산비용을 절감한다는 관점에서, 가스 하이드레이트 층 부존지역의 압력과 동일하거나 그보다 약간 높은 압력(예를 들면, 가스 하이드레이트 층의 압력이 100 bar일 경우, 기체의 주입압력은 105 bar를 사용)으로 기체를 주입하는 것이 바람직한데, 자연계에 존재하는 가스 하이드레이트 층의 압력이 대략 20-300 bar이므로,

10-350 bar 범위의 압력으로 주입하는 것이 바람직하다.

[59] 또한, 본 발명에 따른 메탄가스를 생산하는 방법에서 기체의 온도는 공기를 기체 상태로 주입하므로, 산소의 액화 온도인 -119°C 이상의 온도를 모두 사용할 수 있으나, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 시간을 줄이고 생산비용을 절감한다는 관점에서, $-50-100^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 주입하는 것이 바람직하다.

[60] 나아가, 본 발명에 따른 메탄가스를 생산하는 방법은 가스 하이드레이트를 완전해리 시키는데 필요한 시간이 짧으므로 메탄가스 생산율이 100%에 달하는 것을 특징으로 한다.

[61] 하이드레이트의 열역학적 평형 조건의 예를 들어보면, 가스 하이드레이트는 3°C 에서 상평형 기압이 35 bar(메탄가스압력) 정도인 것에 비하여 공기 하이드레이트의 경우 3°C 에서 210 bar(공기압력) 정도에 이른다(도 2-3 참조). 즉, 가스 하이드레이트는 3°C 에서 35 bar 이상의 메탄가스 압력이 유지되면 고체 결정이 해리되지 않고 안정적으로 존재할 수 있으며, 공기 하이드레이트의 경우에는 3°C 에서 약 210 bar 이상의 공기가스 압력에서 안정적으로 존재할 수 있다. 다시 말해, 공기 하이드레이트를 형성하기 위해서 가스 하이드레이트보다 훨씬 큰 압력이 요구된다.

[62] 또한, 열역학 상평형도에서 중요한 점이 하이드레이트에 포집되어있는 가스 분자와 가스상의 압력을 이루는 가스 분자가 동일해야한다는 점이다. 즉, 가스 하이드레이트는 메탄 가스 압력이 35 bar 이상일 때 3°C 온도에서 안정적으로 존재한다. 그러나, 가스 압력이 35 bar 보다 높더라도 메탄 가스가 아닌 다른 기체가 압력을 유지해주는 가스상 성분으로 존재하게 되면, 특정 기체 하이드레이트가 고체상으로 존재할 수 있는 압력조건을 충족했다 할지라도 궁극적으로 가스 하이드레이트가 해리된다. 즉, 안정적으로 존재하는 가스 하이드레이트에 메탄 이외의 다른 기체를 주입하게 되면 새로운 주입 기체 하이드레이트 생성 및 해리 조건이 만들어지며, 이 독특한 현상으로 가스 하이드레이트는 해리되고 메탄가스 생산이 이루어진다.

[63]

[64] 또한, 본 발명은 가스 하이드레이트 층에 기체를 주입하는 단계(단계 1); 및

[65] 상기 단계 1에서 주입된 기체로 가스 하이드레이트를 해리시켜 메탄가스를 생산하는 단계(단계 2);를 포함하는 기체를 주입하여 천연가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법을 제공한다.

[66]

[67] 본 발명에 따른 천연가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 상술한 메탄가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 회수하는 방법과 동일한 조건으로 실시한다.

[68]

[69] 나아가, 본 발명은 가스 하이드레이트에서 메탄가스를 생산하는 설비로서,

- [70] 기체압축기;
- [71] 일단부가 상기 기체압축기에 연통되어 있으며, 타단부는 가스 하이드레이트 층에 삽입가능하게 형성된 기체공급관; 및
- [72] 상기 가스 하이드레이트 층으로부터 발생한 메탄가스를 포집하는 메탄가스 포집부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 제공한다.
- [73]
- [74] 본 발명에 따른 설비에 있어서, 상기 기체압축기는 공기 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 영역(기체 하이드레이트 해리영역)의 온도 및 압력 조건을 생성할 수 있는 것을 사용할 수 있다(도 2-3 참조).
- [75]
- [76] 본 발명에 따른 설비에 있어서, 상기 기체공급관은 기체압축기에서 압축된 기체를 해저지층 또는 영구동토층에 묻혀있는 가스 하이드레이트 층에 주입할 수 있도록 연결하는 역할을 한다.
- [77]
- [78] 본 발명에 따른 설비는 기체공급관이 삽입되는 시추공을 형성하는 드릴링 장치를 더 포함할 수 있다.
- [79] 여기서, 상기 드릴링 장치는 가스 하이드레이트 층의 채굴에 필요한 시추작업을 수행하는 역할을 한다. 구체적으로, 드릴링 장치는 해저지층 또는 영구동토층에 기체공급관이 삽입되는 시추공을 형성한다. 또한, 채굴에 필요한 설비가 장착될 수 있도록 다양한 시추작업을 수행할 수 있다.
- [80] 여기서, 상기 드릴링 장치는 시추작업이 수행되는 공간을 형성하는 라이저(riser)를 포함할 수 있다. 상기 라이저는 시추작업 시에 사용되는 드릴 파이프 등을 보호하는 역할을 한다. 그리고, 시추공에 삽입되어 설치되는 기체공급관이 보호되도록, 시추작업 후에는 기체공급관이 라이저 내부에 설치될 수 있다.
- [81]
- [82] 본 발명에 따른 설비에 있어서, 상기 메탄가스 포집부는 가스 하이드레이트층에 기체를 주입하여 발생된 메탄가스를 포집하는 역할을 한다. 여기서, 효율적인 채굴작업을 위하여 메탄가스 포집부에 STL 시스템(Submerged Turret Loading System)을 적용할 수 있다.
- [83]
- [84] 또한, 본 발명은 상기 메탄가스를 생산하는 설비; 및
- [85] 상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박을 제공한다.
- [86]
- [87] 본 발명에 따른 선박에서 상기 메탄가스 포집부는 터릿(Turret), 메탄가스 포집관 및 해저부이(subsea buoy)를 포함한다. 상기 메탄가스 포집관은 해저지층 내의 메탄가스를 포집하는 부분이고, 해저부이는 포집된 메탄가스를 선박에

전달할 수 있도록 선박의 터릿과 연결되는 부분이다. 이를 위해, 해저부이는 메탄가스 포집관과 유체소통이 가능하게 연결되어 있으며, 해수면 아래에서 부유할 수 있도록 형성된다. 이에 따라, 선박을 해저부이 위쪽에 위치시킨 후에, 해저부이와 착탈가능하게 형성된 터릿에 해저부이를 결합시킬 수 있다. 그리고, 선박에 해저부이가 연결되면, 후술할 메탄저장부와 연통된 메탄공급관이 해저부이에 연결되어 포집된 메탄가스가 선박에 저장된다.

[88]

[89] 나아가, 본 발명은 상기 메탄가스를 생산하는 설비; 및

[90] 상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 차량을 제공한다.

[91]

[92] 본 발명에 따른 선박 및 차량에 있어서, 상기 메탄가스 저장부는 상술한 메탄가스 포집부에 의해 모아진 메탄가스를 저장하는 부분이다. 여기서, 메탄가스 저장부는 메탄가스를 액화하는 액화장치와, 액화된 메탄가스를 저장하는 액화메탄 저장부 포함하여 이루어질 수 있다. 액화된 메탄가스는 기체 상태의 메탄에 비해 그 부피가 현저하게 작으므로, 액화장치를 구비한 메탄가스 저장부는 효율적인 메탄의 저장이 가능하다.

[93]

[94] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 메탄가스 생산율을 100%에 달하게 할 수 있고, 빠른 시간 안에 메탄가스 생산이 가능하며, 가스 하이드레이트 부존지역의 온도/압력 조건 및 주입되는 기체의 온도/압력 조건에 구애받지 않고 적용가능하다. 또한, 질소, 산소 및 불활성기체를 사용하므로 예상되는 환경피해를 극복할 수 있으며, 특히 공기를 이용하는 경우 별도의 주입가스를 운반하지 않고 가스 하이드레이트 부존지역 위에서 바로 공기를 포집/압축하여 주입할 수 있으므로 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있으므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로 유용할 수 있다.

[95]

[96] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[97]

[98] <실시예 1> 질소주입에 의한 가스 하이드레이트의 해리 평가

[99] 본 실시예에서는 가스 하이드레이트의 해리 유무를 용이하게 판단하기 위하여, 실험실에서 가스 하이드레이트 샘플 펠렛을 합성한 후, 일정 온도 하에서 질소 기체를 압력별로 주입한 뒤 시간에 따른 해리과정을 관찰하였다.

[100]

[101] 가스 하이드레이트 샘플 펠렛의 준비

[102] 물을 -30°C에서 얼린 뒤 액체질소 하에서 갈아 작은 크기의 얼음입자(~200 μm)로 만든 후, 이를 고압 용기에 저장하고, 120 bar의 압력으로 메탄가스를 주입하여 100 시간 이상 반응시켜 가스 하이드레이트를 제조하였다.

[103] 다음으로, 상압에서의 가스 하이드레이트 해리를 방지하기 위해서 액체질소(-193°C) 하에서 시료를 준비하여, 지름 25 mm, 높이 5 mm의 원통형 가스 하이드레이트 펠렛을 제조하였다.

[104]

[105] 가스 하이드레이트 샘플 펠렛의 해리

[106] 상기에서 준비한 가스 하이드레이트 펠렛을 관측창이 있는 고압셀(cell)에 안치시키고 닫은 후, 3°C 온도로 유지되는 베쓰 안에 넣었다. 다음으로, 미리 3°C 온도로 유지되어 있던 질소를 펠렛이 들어있는 고압셀에 125 bar의 압력으로 주입하였다. 이때, 상기 주입되는 질소의 3°C, 125 bar 조건은 질소 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 질소 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력조건에 해당한다. 도 4는 상기의 과정을 실험 장치와 함께 나타낸 시스템의 모식도이다. 펠렛이 안치되어 있는 고압셀에 공기를 주입하는 시각을 0분으로 하여 실시간으로 비디오 카메라로 동영상을 녹화하여 육안으로 가스 하이드레이트가 해리됨을 관찰하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[107]

[108] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라서 3°C, 125 bar 조건의 질소를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.

[109]

[110] 도 5에 나타난 바와 같이, 가스 하이드레이트 펠렛에 질소 가스가 주입되었을 경우 반응 시간이 3시간 정도 지났을 때, 가스 하이드레이트 펠렛이 완전 해리됨을 확인할 수 있었다.

[111]

[112] 따라서, 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 단독 기체를 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력의 조건으로 주입하여 가스 하이드레이트를 완전히 해리할 수 있으므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로 유용할 수 있다.

[113]

[114] <실시예 2> 주입되는 질소의 온도 및 압력에 따른 가스 하이드레이트의 해리 여부 및 해리 소요시간 평가

[115] 가스 하이드레이트에 주입되는 질소의 온도 및 압력에 따른 가스 하이드레이트의 해리 여부 및 해리 소요시간을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[116] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 펠렛을 하기 표 1에 나타낸 온도 및 압력으로 질소를 주입한 것을 제외하고는 실시예 1에서 사용한 것과

동일한 방법으로 가스 하이드레이트 해리 평가를 하였고, 이에 따라서 가스 하이드레이트가 완전 해리되는지의 여부와 완전 해리되는데 소요되는 시간을 함께 나타내었다.

[117] 참조로, 하기 표 1 및 표 2에 기재한 샘플들은 모두 질소 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 질소 하이드레이트 해리영역의 해리온도 및 해리압력을 채택하고 있다.

[118] 나아가, 15°C, 178 bar 조건(샘플 번호 6)의 질소를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진을 도 6에 나타내었다.

[119]

[120] 표 1

[Table 1]

샘플 번호	해리 온도(°C)	해리 압력(bar)	해리여부	해리 소요시간(min))
1	3	35	완전해리	25
2(도 5)	3	125	완전해리	180
3	3	150	완전해리	198
4	15	50	완전해리	10
5	15	100	완전해리	15
6(도 6)	15	178	완전해리	40
7	15	200	완전해리	25
8	20	150	완전해리	15
9	20	230	완전해리	24

[121]

[122] 도 3은 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산할 수 있는 영역을 나타낸 그래프이다(여기서, "주입 기체"는 주입되는 기체 하이드레이트의 상평형도를 나타낸다. 주입되는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 조건에서 가스 하이드레이트의 해리가 일어난다).

[123]

[124] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라서 15°C, 178 bar 조건의 질소를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.

[125]

[126] 상기 표 1 및 도 6에 나타난 바와 같이, 모든 샘플(3-20°C, 압력 35-230 bar)이 완전해리됨을 알 수 있었다. 여기서, 완전해리됨은 메탄가스 회수율이 100%가

됨을 의미한다. 한편, 샘플 번호 2(3 °C, 125 bar)의 경우 가스 하이드레이트가 완전 해리까지의 소요시간은 180분이 필요하였고, 샘플 번호 6(15 °C, 178 bar)의 경우 40분 만에 완전 해리가 진행되는 것을 확인하였고, 이를 통해 온도가 높을수록 해리가 빨리 진행됨을 알 수 있었다. 본 실시예에서는 최대 온도를 20 °C까지만 설정하였으나 이보다 높은 온도에서 가스 하이드레이트를 더욱 쉽게 해리시킬 수 있으므로, 본 발명은 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 전체 범위로 확장 적용 가능하다.

[127]

[128] 또한, 질소의 압력이 낮을수록 해리가 빨리 일어남을 알 수 있었다. 본 실시예에서는 최소 해리압력을 35 bar, 최대 해리압력을 230 bar까지만 설정하였으나, 이보다 높거나 낮은 압력 범위에서도 가스 하이드레이트를 쉽게 해리시킬 수 있으므로, 본 발명은 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 압력 전체 범위로 확장 적용 가능하다.

[129]

[130] 온도 및 압력에 따른 차이를 정량적으로 확인하기 위해 온도/압력 곡선을 시간에 따라 기록하여 나타낸 결과를 도 7과 도 8에 나타내었다.

[131] 도 7은 상온 5°C, 상온 10°C의 두 가지 대조군 시료에 동일한 압력인 100 bar의 질소 압력을 주입하였을 때 측정된 압력변화 그래프이다. 전체 실험 과정이 일정한 부피의 반응기에서 일어나기 때문에 가스 하이드레이트가 해리됨에 따라 메탄가스의 압력이 발생하게 되고, 이는 전체 압력의 증가를 초래하여 압력의 변화 곡선을 통해 간접적으로 가스 하이드레이트의 해리 종료 시점을 결정할 수 있다.

[132] 도 7에 따르면, 온도가 높을수록 가스 하이드레이트의 해리에 따른 압력 변화가 일정해지는데 걸리는 시간이 상온 5°C에서는 약 190분, 상온 10°C에서는 약 70분으로 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 즉, 온도가 높아질수록 기체 주입에 의한 메탄가스의 생산시간이 짧아짐을 알 수 있다. 도 8은 반대로 온도를 상온 5도로 유지한 상태에서 주입된 질소 기체의 압력을 56 bar, 100 bar으로 조정했을 때 나타나는 압력 변화 그래프이다. 온도가 주는 영향과는 다르게 압력이 높아질 경우에는 가스 하이드레이트의 해리에 걸리는 시간이 56 bar에서는 30분, 100 bar에서는 190분으로 늘어나는 현상을 관찰했다. 종합하면, 기체를 주입하여 메탄 가스를 가스 하이드레이트로부터 생산하는 방법은 온도가 높을수록/압력이 낮을수록 그 효율이 극대화됨을 알 수 있다.

[133]

[134] 나아가, 실제로 해저지층 또는 영구동토층에 부존되어 있는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산할 경우에, 주입되는 질소의 온도와 가스 하이드레이트층에 도달하여 반응하는 질소의 온도가 상이할 수 있다. 이러한

주입 질소와 가스 하이드레이트층에 도달한 질소의 온도가 상이한 경우에도 메탄가스 생산이 가능한지 알아보기 위하여, 주입되는 질소의 온도와 해리가 일어나는 반응기 내부의 온도를 다르게 하여 실험하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[135]

[136] 표 2

[Table 2]

샘플 번호	질소주입 온도 (°C)	해리 온도 (°C)	해리 압력 (bar)	해리여부	해리 소요시간(min)
10	-70	1	100	완전해리	210
11	-30	1	100	완전해리	170
12	1	1	100	완전해리	75

[137]

[138] 상기 표 2에서, 샘플번호 '12'번은 상기 표 1의 조건과 같이 주입되는 질소의 온도와 해리가 일어나는 반응기 내부의 온도를 같게 만들어 측정한 결과이고, 샘플번호 '10'번과 '11'번은 주입되는 질소의 온도를 각각 -70°C 및 -30°C로 고정하여 주입한 후 1°C로 유지된 반응기 내부에서 100 bar의 압력조건하에서 가스 하이드레이트 해리를 진행시킨 결과이다.

[139]

[140] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 주입되는 질소의 온도가 매우 낮더라도 가스 하이드레이트의 완전해리가 발생하지만, 온도가 낮아짐에 따라 소요되는 해리시간이 늘어남을 알 수 있다. 이는 낮은 온도로 주입된 질소의 온도가 반응기의 온도인 1°C까지 상승하는 과정과 동시에 가스 하이드레이트의 해리가 진행되기 때문에 전체 소요시간이 늘어나는 것으로 해석할 수 있다.

[141]

[142] <실시예 3> 공기주입에 의한 가스 하이드레이트의 해리 평가

[143] 본 실시예에서는 질소와 같은 단독 기체를 사용하는 것이 아닌, 질소와 산소 그리고 미량의 기타 기체가 혼합되어있는 공기와 같은 혼합 기체를 이용할 경우에 가스 하이드레이트의 해리능력에 대해 평가하였다. 질소 가스 대신 고압으로 압축된 공기를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 실험과정과 동일하게 실시하였다.

[144]

[145] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따라서 3 °C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.

[146]

[147] 도 9에 나타난 바와 같이, 가스 하이드레이트 펠렛에 공기 가스가 주입되었을 경우 반응 시간이 3시간 정도 지났을 때, 넣은 펠렛이 완전 해리됨을 확인할 수 있었다.

[148]

[149] 따라서, 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 공기와 같은 혼합 기체를 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력의 조건으로 주입하여 가스 하이드레이트를 완전히 해리할 수 있고, 특히 공기를 주입 기체로 사용할 경우에는 가스 하이드레이트 부존지역에서 바로 공기를 포집/압축하여 사용할 수 있으므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 비용이 절감되므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로 유용할 수 있다.

[150]

[151] <실시예 4> 주입되는 공기의 온도 및 압력에 따른 가스 하이드레이트의 해리 여부 및 해리 소요시간 평가

[152] 가스 하이드레이트에 주입되는 공기의 온도 및 압력에 따른 가스 하이드레이트의 해리 여부 및 해리 소요시간을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[153] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 펠렛을 하기 표 3에 나타난 온도 및 압력으로 공기를 주입한 것을 제외하고는 실시예 2에서 사용한 것과 동일한 방법으로 가스 하이드레이트 해리 평가를 하였고, 이에 따라서 가스 하이드레이트가 완전 해리되는지의 여부와 완전 해리되는데 소요되는 시간을 함께 나타내었다.

[154] 또한, 도 3에 공기 하이드레이트의 상평형도에서 본 발명의 메탄가스를 생산하는 방법에 사용가능한 해리온도 및 해리압력을 붉은색 음영을 넣어 표시하였다. 참조로, 하기 표 3 및 표 4에 기재한 샘플들은 모두 공기 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 공기 하이드레이트 해리영역의 해리온도 및 해리압력을 채택하고 있다.

[155] 나아가, 15 °C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진을 도 10에 나타내었다.

[156]

[157] 표 3

[Table 3]

샘플 번호	해리 온도 (°C)	해리 압력(bar)	해리여부	해리 소요시간 (min)
13	3	35	완전해리	35
14	3	100	완전해리	110
15(도 6)	3	150	완전해리	200
16	15	50	완전해리	12
17	15	100	완전해리	18
18(도 7)	15	150	완전해리	25
19	15	200	완전해리	30
20	20	150	완전해리	20
21	20	230	완전해리	28

[158]

[159] 도 3은 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산할 수 있는 영역을 나타낸 그래프이다(여기서, "주입 기체"는 주입되는 기체 하이드레이트의 상평형도를 나타낸다. 주입되는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 조건에서 가스 하이드레이트의 해리가 일어난다).

[160]

[161] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 15 °C, 150 bar 조건의 공기를 가스 하이드레이트에 주입시킬 경우 시간경과에 따른 해리과정을 촬영한 사진이다.

[162]

[163] 상기 표 3 및 도 9-10에 나타난 바와 같이, 모든 샘플(3-20 °C, 압력 35-230 bar)이 완전해리 됨을 알 수 있었다. 여기서, 완전 해리됨은 메탄가스 회수율이 100%가 됨을 의미한다. 한편, 샘플 번호 15(3 °C, 150 bar)의 경우 가스 하이드레이트가 완전 해리까지의 소요시간은 200분이 필요하였고, 샘플 번호 18(15 °C, 150 bar)의 경우 25분 만에 완전 해리가 진행되는 것을 확인하였고, 이를 통해 온도가 높을수록 해리가 빨리 진행됨을 알 수 있었다. 본 실시예에서는 최대 온도를 20 °C까지만 설정하였으나 이보다 높은 온도에서 가스 하이드레이트를 더욱 쉽게 해리시킬 수 있으므로, 본 발명은 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 전체 범위로 확장 적용 가능하다.

[164]

[165] 또한, 공기의 압력이 낮을수록 해리가 빨리 일어남을 알 수 있었다. 본 실시예에서는 최소 해리압력을 35 bar, 최대 해리압력을 230 bar까지만

설정하였으나, 이보다 높거나 낮은 압력 범위에서도 가스 하이드레이트를 쉽게 해리시킬 수 있으므로, 본 발명은 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 압력 전체 범위로 확장 적용 가능하다.

[166]

[167] 나아가, 실제로 해저지층 또는 영구동토층에 부존되어 있는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산할 경우에, 주입되는 공기의 온도와 가스 하이드레이트층에 도달하여 반응하는 공기의 온도가 상이할 수 있다. 이러한 주입공기와 가스 하이드레이트층에 도달한 공기의 온도가 상이한 경우에도 메탄가스 생산이 가능한지 알아보기 위하여, 주입되는 공기의 온도와 해리가 일어나는 반응기 내부의 온도를 다르게 하여 실험하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[168]

[169] 표 4

[Table 4]

샘플 번호	공기주입 온도 (°C)	해리 온도 (°C)	해리 압력 (bar)	해리여부	해리 소요시간 (min)
22	-70	1	100	완전해리	250
23	-30	1	100	완전해리	200
24	1	1	100	완전해리	90

[170]

[171] 상기 표 4에서, 샘플번호 '24'번은 상기 표 1의 조건과 같이 주입되는 공기의 온도와 해리가 일어나는 반응기 내부의 온도를 같게 만들어 측정한 결과이고, 샘플번호 '22'번과 '23'번은 주입되는 공기의 온도를 각각 -70°C 및 -30°C로 고정하여 주입한 후 1°C로 유지된 반응기 내부에서 100 bar의 압력조건하에서 가스 하이드레이트 해리를 진행시킨 결과이다.

[172]

[173] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 주입되는 공기의 온도가 매우 낮더라도 가스 하이드레이트의 완전해리가 발생하지만, 온도가 낮아짐에 따라 소요되는 해리시간이 늘어남을 알 수 있다. 이는 낮은 온도로 주입된 공기의 온도가 반응기의 온도인 1°C까지 상승하는 과정과 동시에 가스 하이드레이트의 해리가 진행되기 때문에 전체 소요시간이 늘어나는 것으로 해석할 수 있다.

[174]

[175] 결론적으로, 주입되는 기체의 온도가 매우 낮더라도 해리 소요시간이 늘어나긴 하지만 가스 하이드레이트의 완전 해리를 유도하여 메탄가스 생산이 가능하다. 따라서, 알래스카와 같은 영구동토층에 묻혀있는 가스 하이드레이트로부터

메탄가스를 생산할 경우에도 영하 이하의 온도에서 본 발명에 따른 질소주입법을 이용하더라도 훌륭한 효율로 메탄가스를 생산할 것으로 기대된다.

[176]

[177] 따라서, 본 발명에 따른 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법은 0 °C 이상의 온도 및 20-300 bar의 압력하에 존재하는 가스 하이드레이트를 주입하는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 전체 범위에서 주입되는 가스에 의해 가스 하이드레이트를 해리할 수 있으므로, 메탄가스 생산율을 100%에 달하게 할 수 있고, 빠른 시간 안에 생산이 가능하며, 질소, 산소 및 기타 불활성 기체를 주입하므로 주변 환경에 피해가 발생하지 않는 장점이 있으며, 특히 공기를 이용하면 별도의 주입가스를 운반하지 않고 가스 하이드레이트 부존지역 위에서 바로 공기를 포집/압축하여 주입할 수 있어 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있으므로, 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법으로 유용할 수 있다.

청구범위

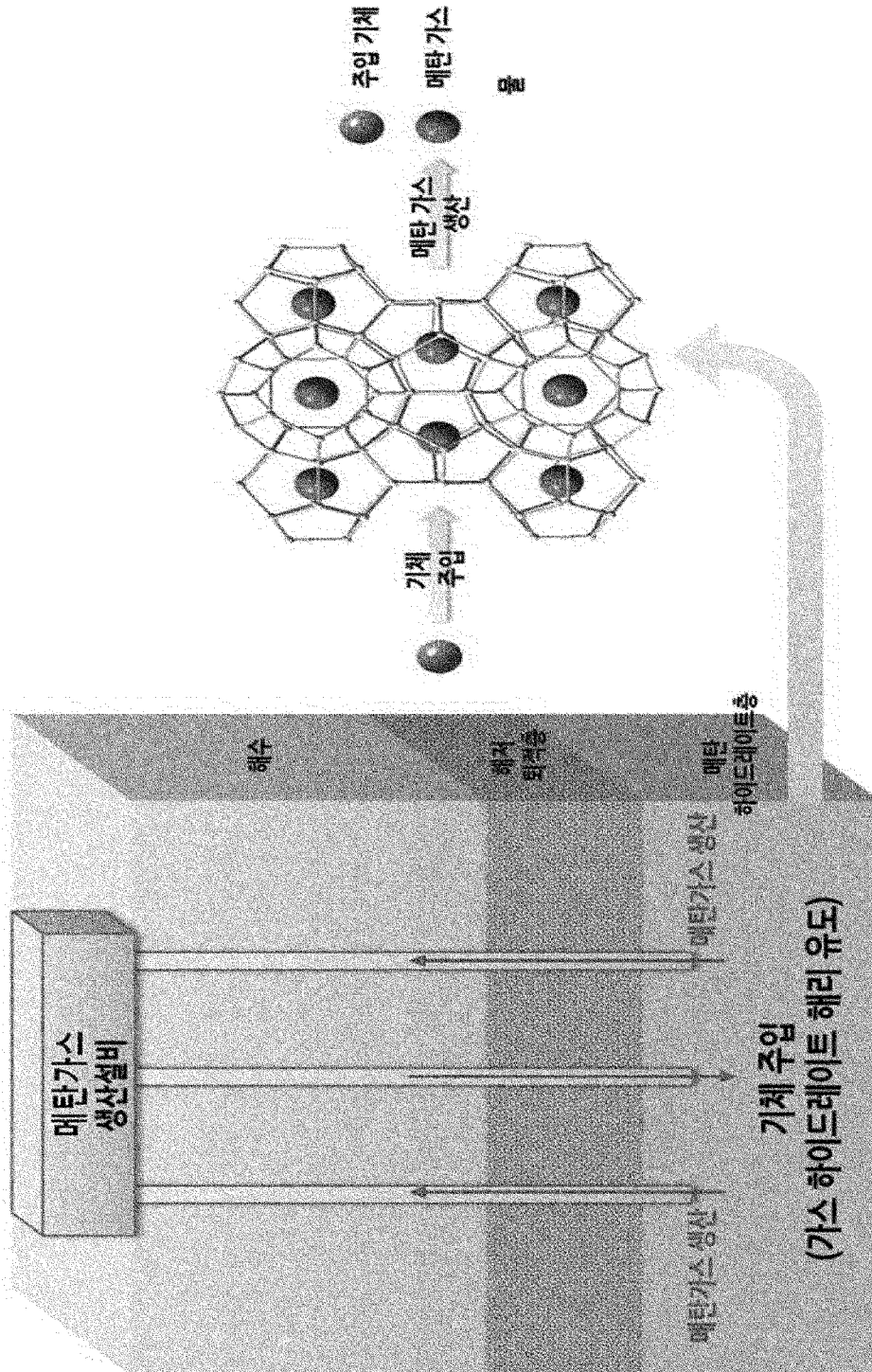
- [청구항 1] 가스 하이드레이트에 기체를 주입하여 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 기체는 질소, 산소 및 불활성 기체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 기체는 질소, 산소 또는 불활성 기체를 단독으로 이용하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 기체는 질소, 산소 및 불활성 기체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 기체는 질소 75-80 부피% 및 산소 19-24 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 기체는 질소 78%, 산소 21% 및 기타 가스 1%를 포함하는 일반 대기중의 공기인 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 기체는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 조건하에 주입되는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 기체의 온도는 -50 - 100 °C이고, 압력은 10-350 bar이되, 상기 기체의 온도 및 압력의 범위는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력의 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 방법은 가스 하이드레이트에 기체를 주입하여 가스 하이드레이트를 해리시켜 메탄가스를 분리하는 것을 특징으로

- 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 가스 하이드레이트는 메탄을 포함하되,
에탄, 프로판, 부탄 및 펜탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 더 포함될 수 있는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 천연가스 하이드레이트 층은 해저지층 또는 영구동토층에 존재하는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 12] 천연가스 하이드레이트 층에 기체를 주입하는 단계(단계 1); 및
상기 단계 1에서 주입된 기체로 가스 하이드레이트를 해리시켜 메탄가스를 생산하는 단계(단계 2);를 포함하는 기체를 주입하여 가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 기체는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 기체 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력 조건하에 주입되는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 기체의 온도는 $-50 - 100^{\circ}\text{C}$ 이고, 압력은 10-350 bar이되, 상기 기체의 온도 및 압력의 범위는 해당 기체 하이드레이트의 상평형 곡선 아래에 위치하는 해당 하이드레이트 해리영역의 온도 및 압력의 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 가스 하이드레이트 층으로부터 메탄가스를 생산하는 방법.
- [청구항 15] 가스 하이드레이트층에서 메탄가스를 생산하는 설비로서,
기체압축기;
일단부가 상기 기체압축기에 연통되어 있으며, 타단부는 해저지층 또는 영구동토층에 매장된 가스 하이드레이트 층에 삽입가능하게 형성된 기체공급관; 및
상기 가스 하이드레이트 층으로부터 발생한 메탄가스를 포집하는 메탄가스 포집부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 설비는 기체공급관이 삽입되는 시추공을 형성하는 드릴링 장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 드릴링장치는 시추작업이 수행되는 공간을 형성하는

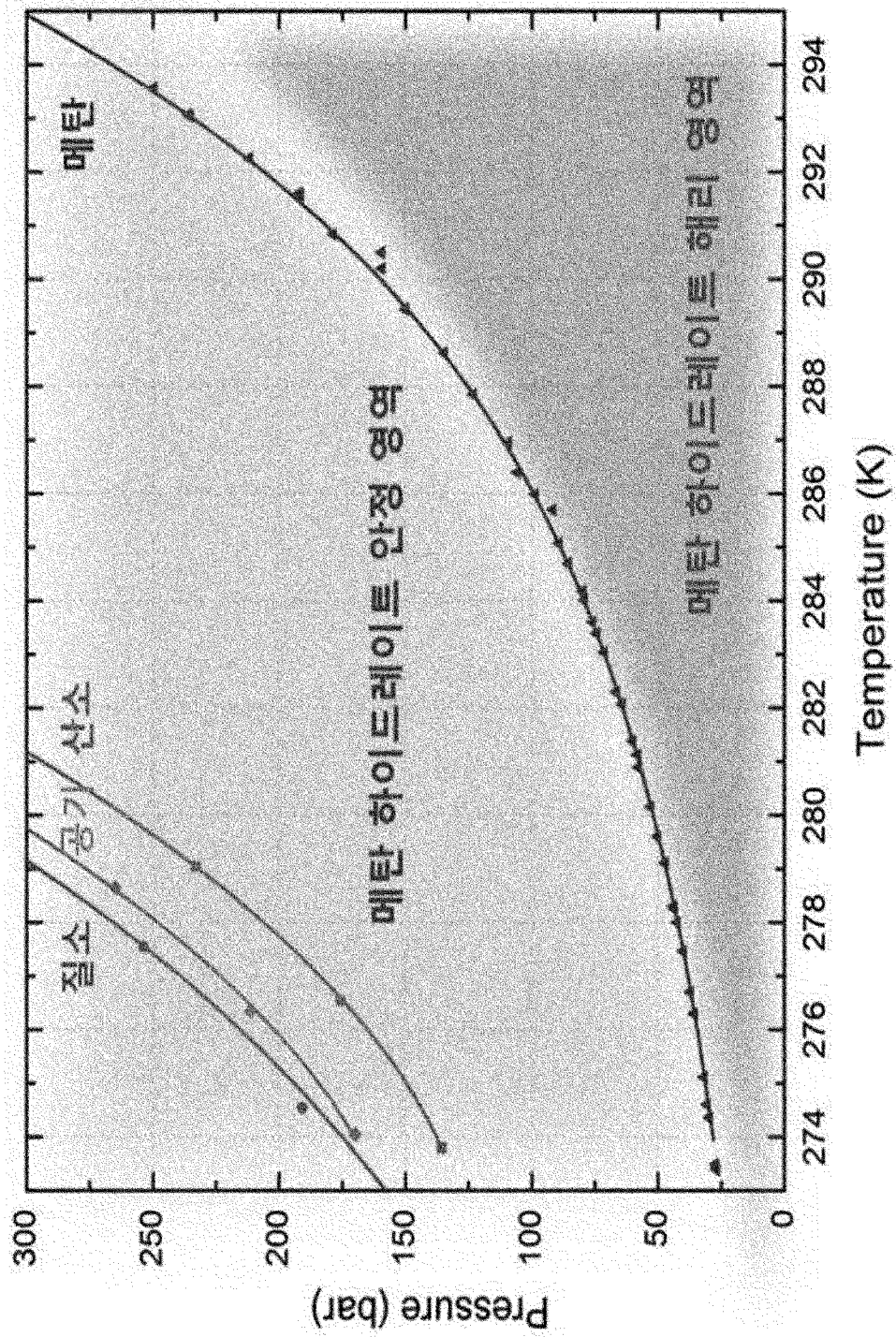
- 라이저(riser)를 포함하고,
상기 공기공급관은 상기 라이저 내부에 설치되는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 기체압축기는 기체의 온도를 -50 - 100 °C로 조절하고, 10-350 bar로 압축하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비.
- [청구항 19] 제15항의 메탄가스를 생산하는 설비; 및
상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 메탄가스 포집부는,
상기 해저지층 또는 영구동토층에 매장된 가스 하이드레이트 내의 메탄가스를 포집하는 메탄가스 포집관;
상기 메탄가스 포집관과 유체소통이 가능하게 연결되어 있으며,
해수면 아래에서 부유하는 해저부이(subsea buoy); 및
상기 해저부이와 착탈가능한 터릿(turret);을 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박.
- [청구항 21] 제19항에 있어서,
상기 메탄가스 포집부는 상기 해저지층에 매장된 가스 하이드레이트 내의 메탄가스를 포집하는 메탄가스 포집관에 연결된 해저부이와 착탈이 가능한 터릿을 포함하며,
상기 해저부이와 상기 메탄가스 저장부를 연통시키는 메탄가스 공급관을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박.
- [청구항 22] 제19항에 있어서,
상기 메탄가스 저장부는,
메탄가스를 액화하는 액화장치; 및
상기 액화된 메탄을 저장하는 액화메탄 저장부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 선박.
- [청구항 23] 제15항의 메탄가스를 생산하는 설비; 및
상기 설비의 메탄가스 포집부와 연통되고 메탄가스를 저장하는 메탄가스 저장부;를 포함하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 차량.
- [청구항 24] 제23항에 있어서,
상기 메탄가스 저장부는,
메탄가스를 액화하는 액화장치; 및
상기 액화된 메탄을 저장하는 액화메탄 저장부;를 포함하는 것을

특징으로 하는 메탄가스를 생산하는 설비를 구비한 차량.

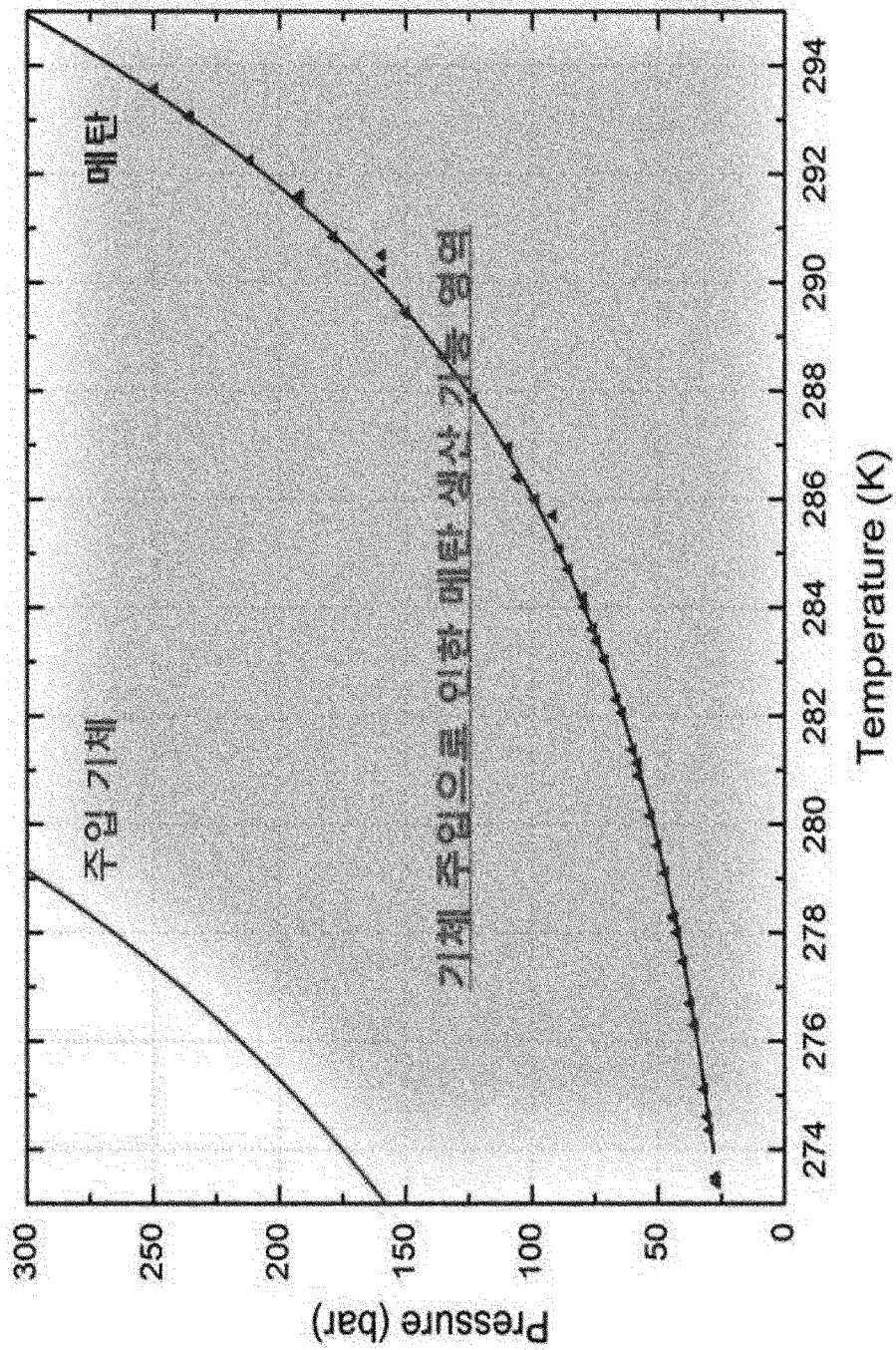
[Fig. 1]



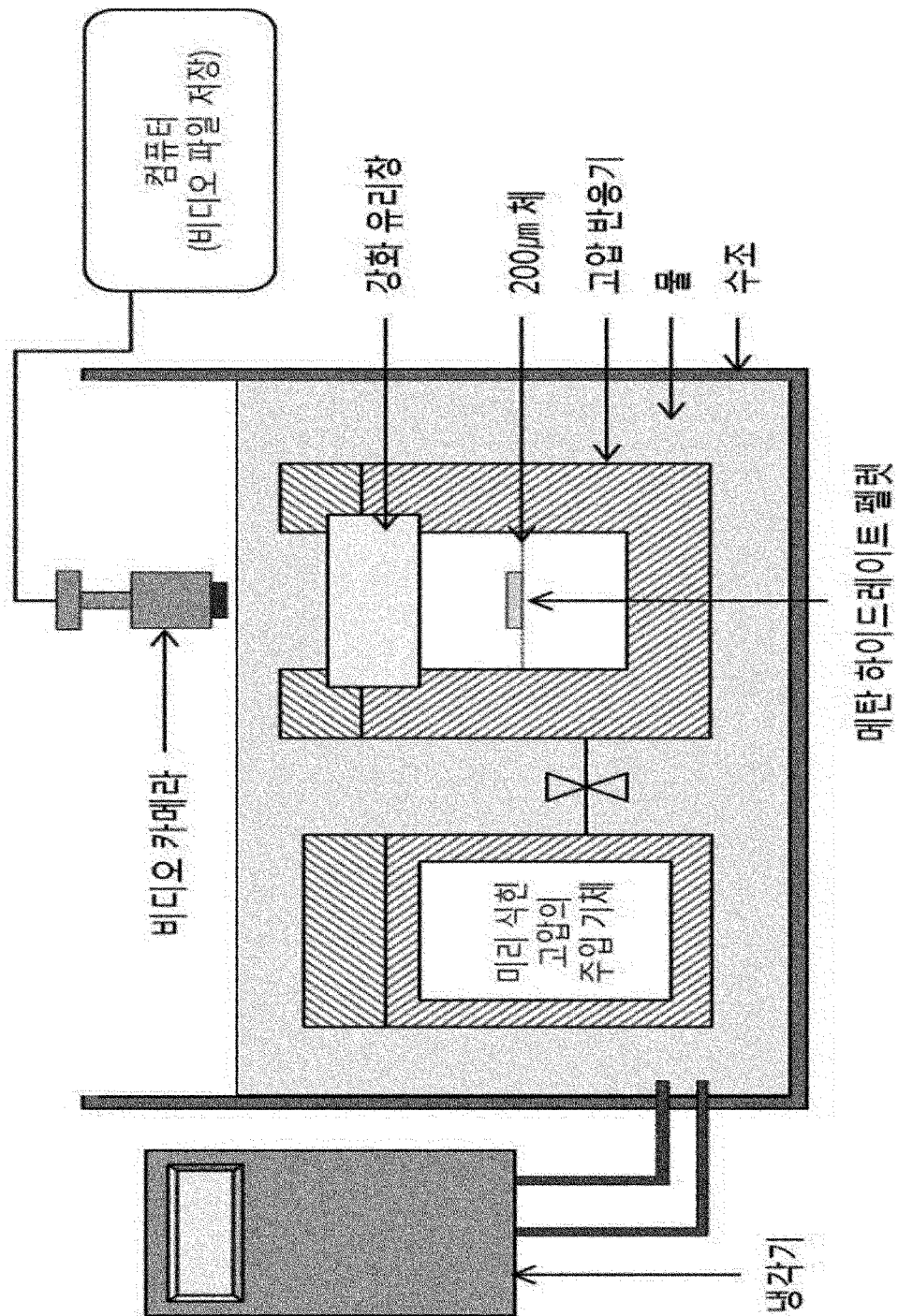
[Fig. 2]



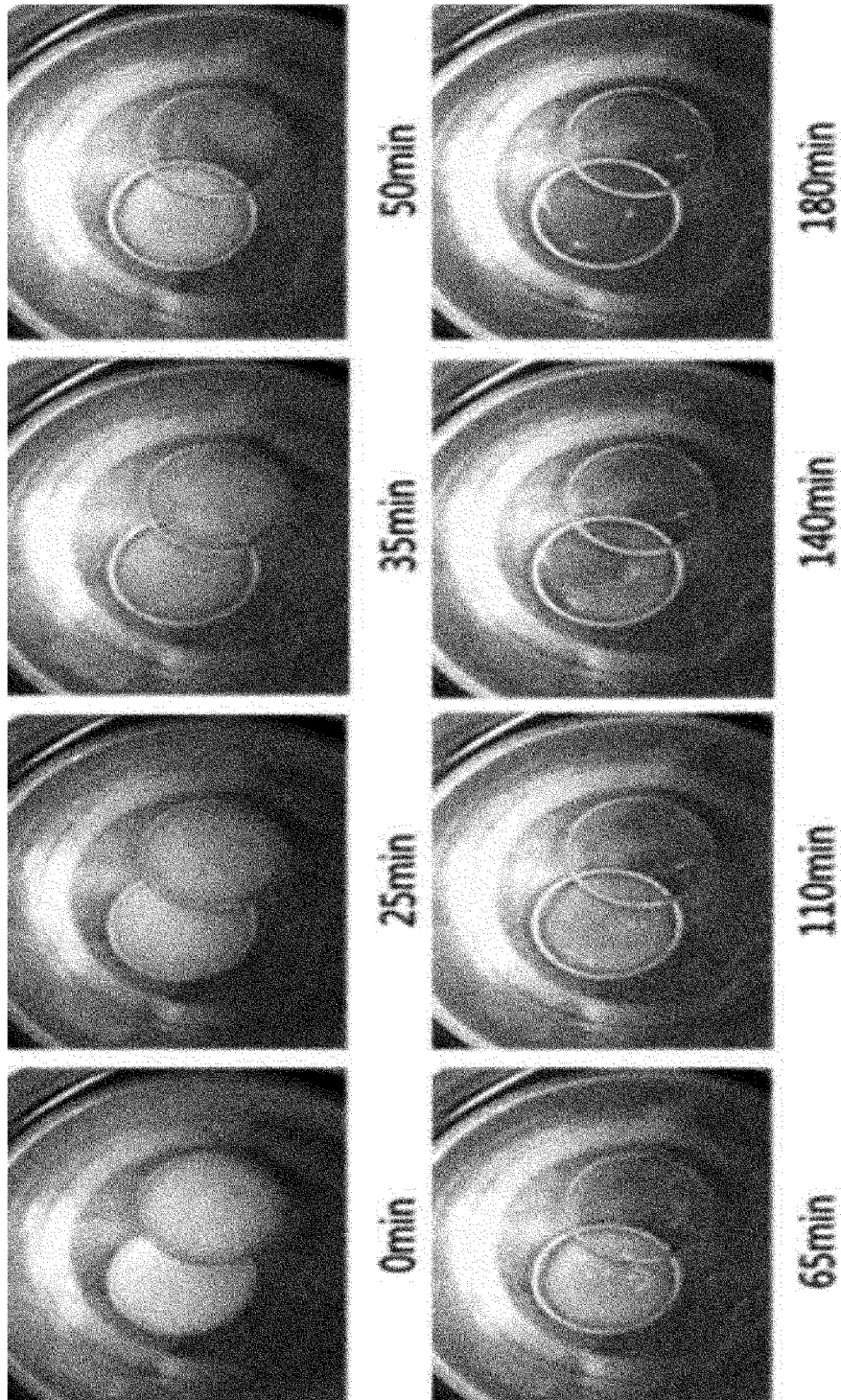
[Fig. 3]



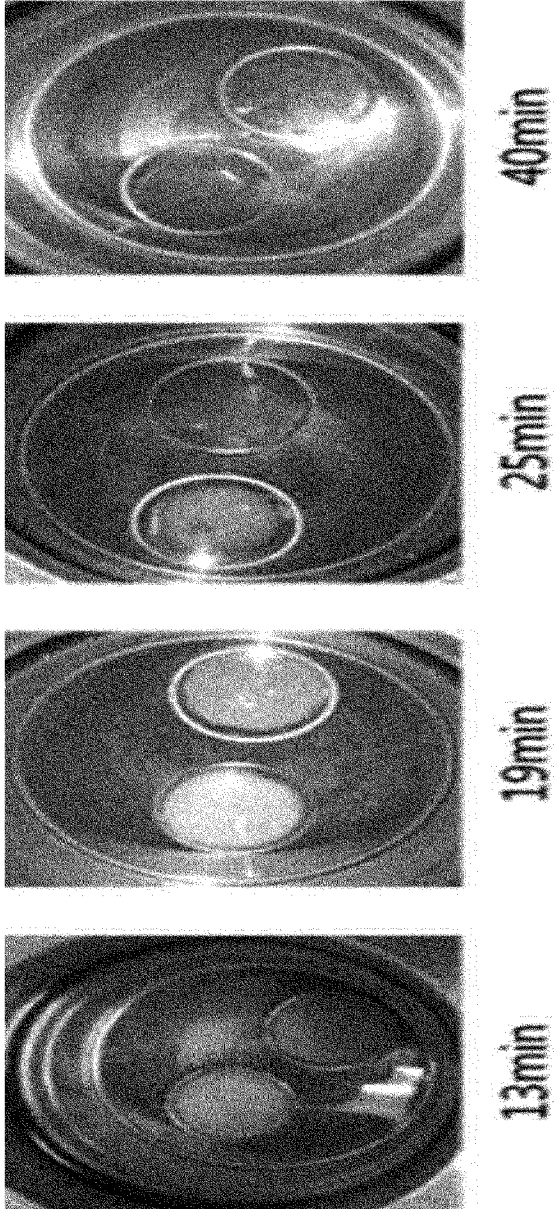
[Fig. 4]



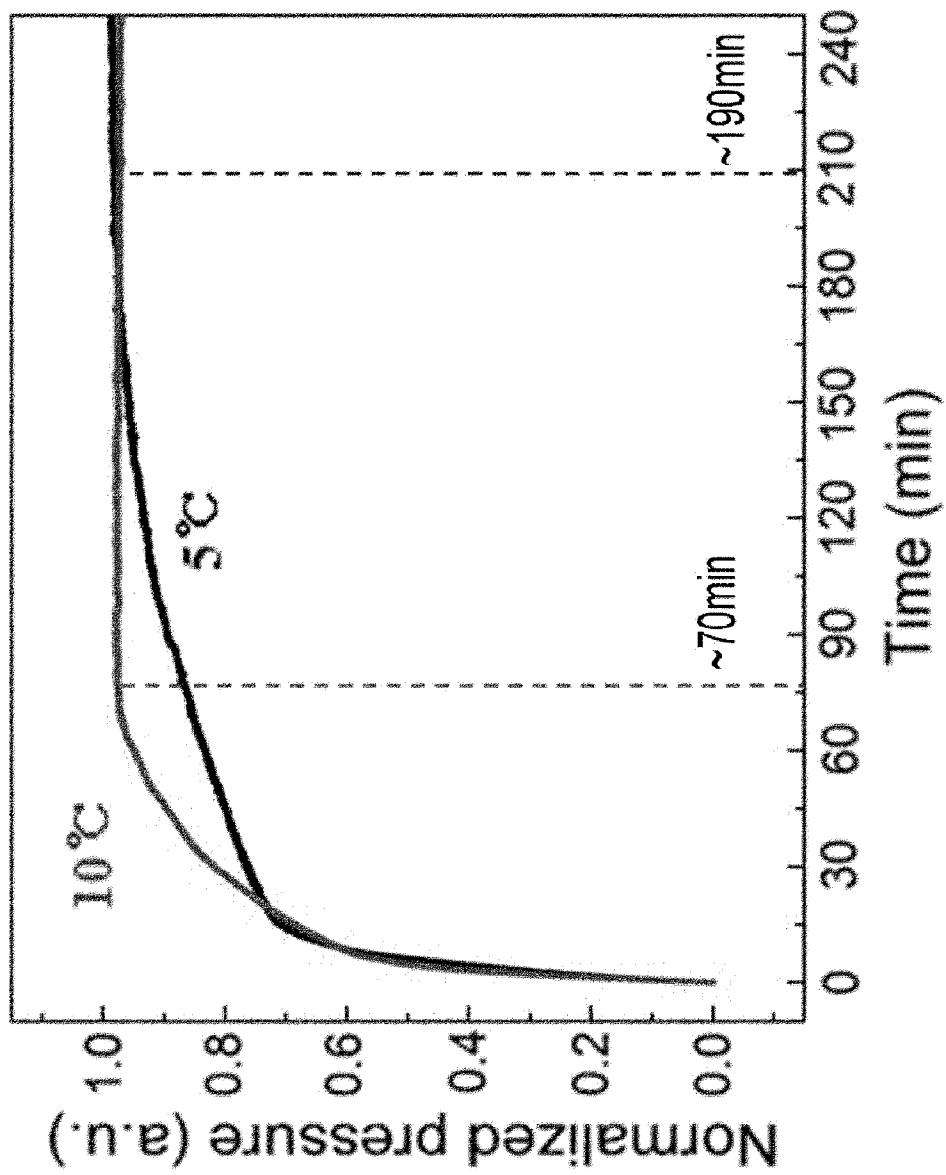
[Fig. 5]



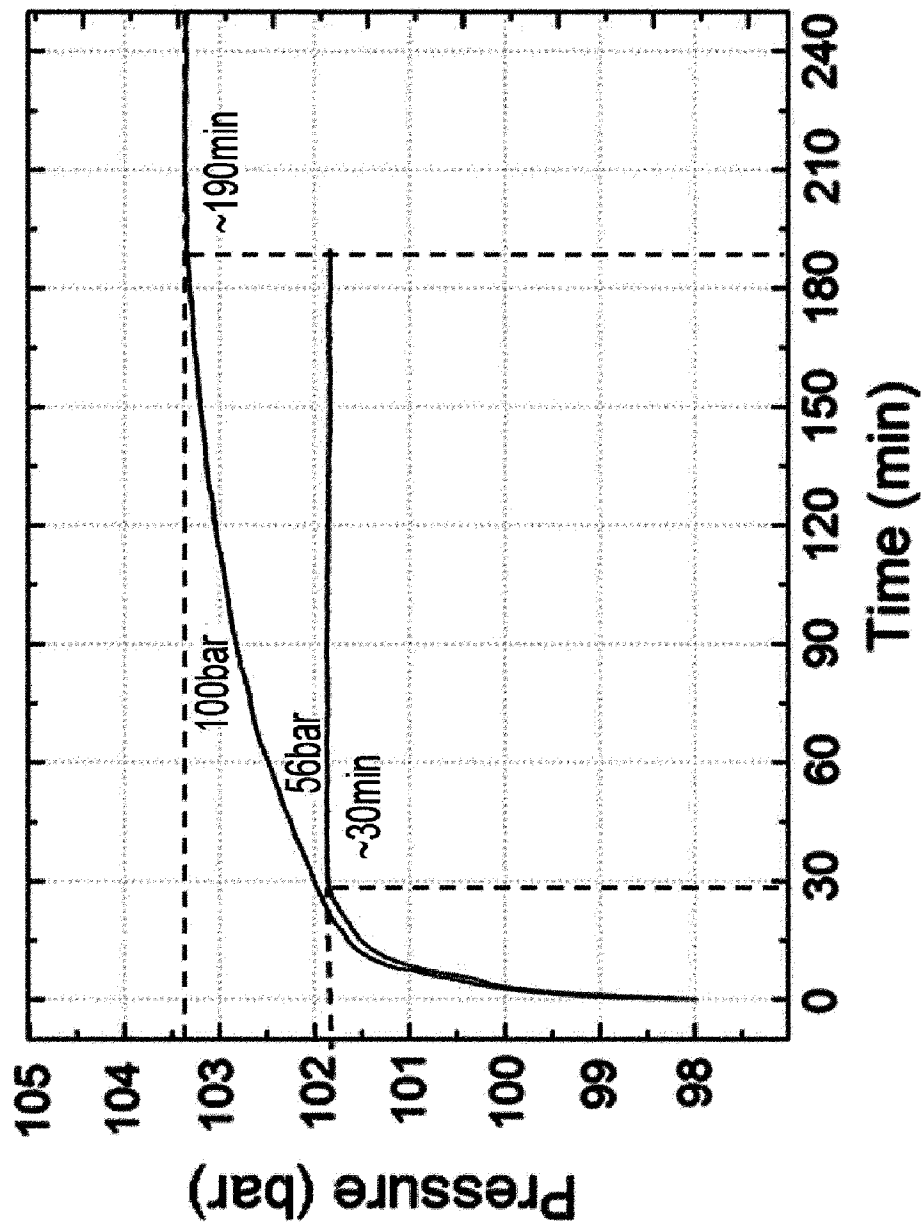
[Fig. 6]



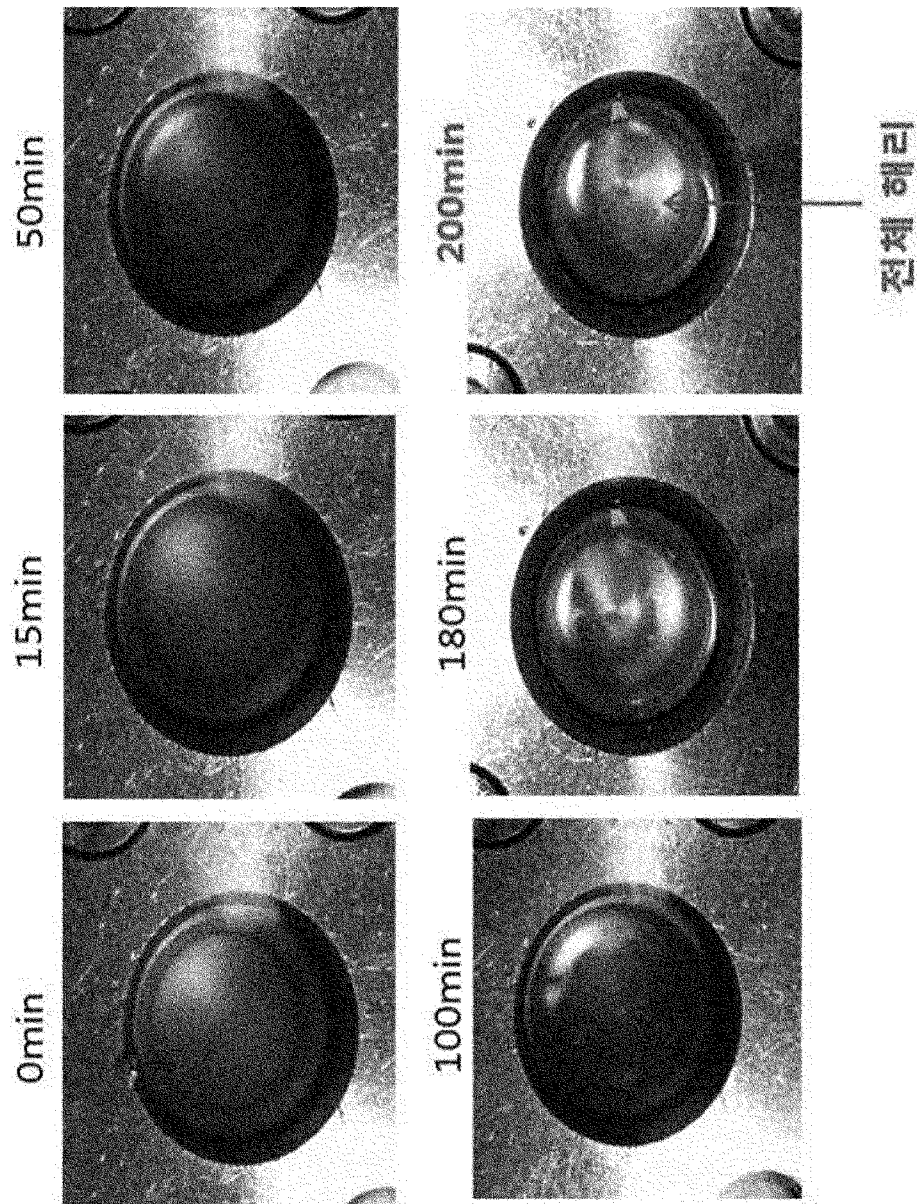
[Fig. 7]



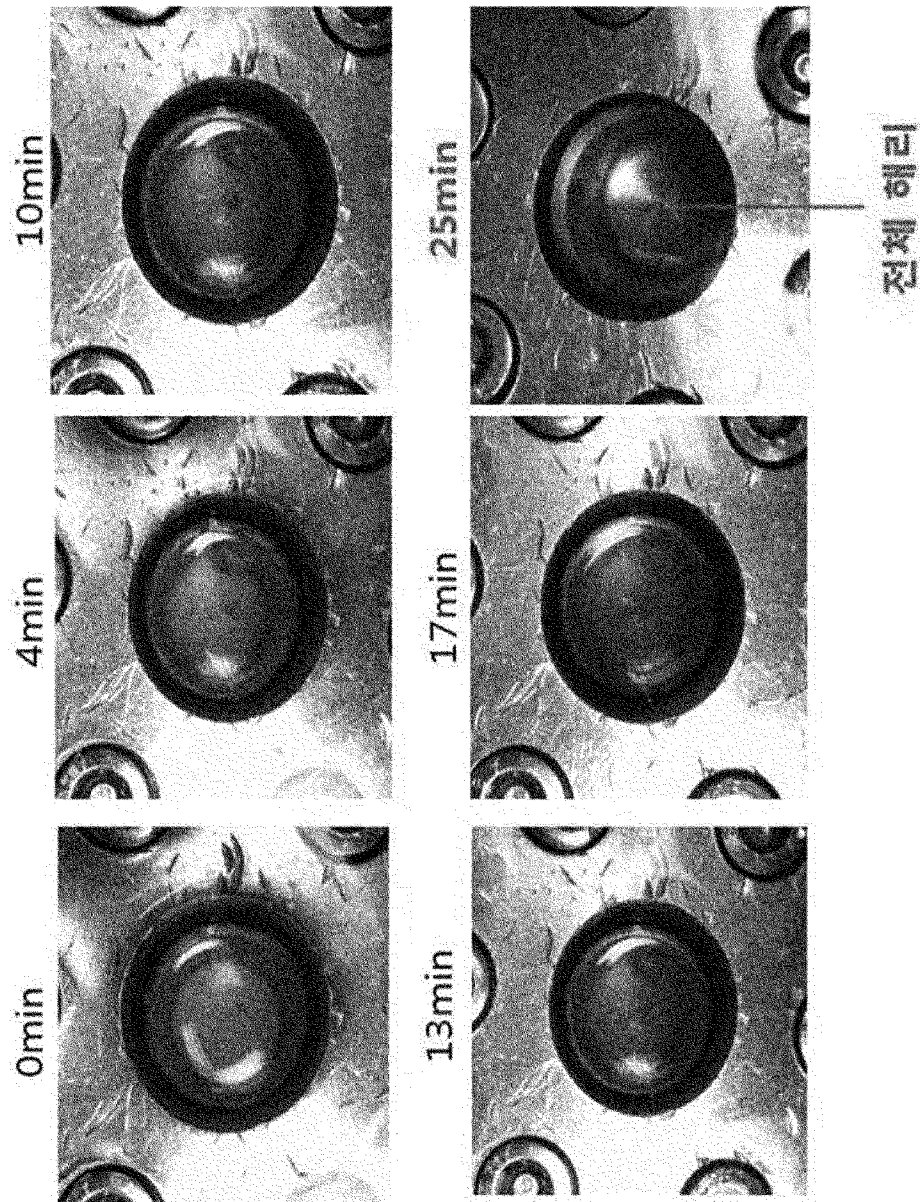
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/010971**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****E21B 43/00(2006.01)i, E21B 43/11(2006.01)i, B63B 35/44(2006.01)i, B63B 27/24(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)

E21B 43/00

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: hydrate, methane, injection, collection, phase equilibrium.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0012321 A1 (WALLMANN, Klaus et al.) 19 January 2012	1-11
Y	See abstract, paragraphs [0015]-[0023], all claims and figure 3.	12-24
Y	KR 10-2010-0122734 A (SAMSUNG HEAVY IND. CO.,LTD) 23 November 2010	12-24
A	See abstract, paragraphs [0016]-[0027], all claims and figure 1.	1-11
A	KR 10-0735841 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 July 2007	1-24
	See abstract, all claims and figure 1.	
A	JP 06-071161A (CHIYODA CORP et al.) 15 March 1994	1-24
	See abstract, paragraphs [0005]-[0013] and claim 1.	



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

05 JUNE 2013 (05.06.2013)

Date of mailing of the international search report

10 JUNE 2013 (10.06.2013)

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 SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/010971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0012321 A1	19.01.2012	CA 2754356 A1 CN 102264997 A DE 102009007453 A1 DE 102009007453 B4 EP 2394021 A2 JP 2012-516954 A KR 10-2011-0125630 A WO 2010-088874 A2	12.08.2010 30.11.2011 12.08.2010 17.02.2011 14.12.2011 26.07.2012 21.11.2011 12.08.2010
KR 10-2010-0122734 A	23.11.2010	NONE	
KR 10-0735841 B1	06.07.2007	JP 04-668933 B2 JP 2008-031413 A US 2008-0022594 A1 US 7988750 B2	21.01.2011 14.02.2008 31.01.2008 02.08.2011
JP 06-071161A	15.03.1994	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

E21B 43/00(2006.01)i, E21B 43/11(2006.01)i, B63B 35/44(2006.01)i, B63B 27/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

E21B 43/00

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: 하이드레이트, 메탄, 주입, 회수, 상평형.

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2012-0012321 A1 (WALLMANN KLAUS 외 2명) 2012.01.19 요약, 단락 [0015]-[0023], 청구항 전항 및 도면 3 참조.	1-11
Y		12-24
Y	KR 10-2010-0122734 A (삼성중공업 주식회사) 2010.11.23 요약, 단락 [0016]-[0027], 청구항 전항 및 도면 1 참조.	12-24
A		1-11
A	KR 10-0735841 B1 (한국과학기술원) 2007.07.06 요약, 청구항 전항 및 도면 1 참조.	1-24
A	JP 06-071161A (CHIYODA CORP 외 3명) 1994.03.15 요약, 단락 [0005]-[0013] 및 청구항 1 참조.	1-24

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 06월 05일 (05.06.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 06월 10일 (10.06.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

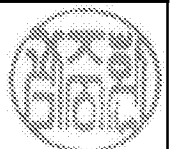
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

곽중환

전화번호 82-42-481-8279



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0012321 A1	2012.01.19	CA 2754356 A1 CN 102264997 A DE 102009007453 A1 DE 102009007453 B4 EP 2394021 A2 JP 2012-516954 A KR 10-2011-0125630 A WO 2010-088874 A2	2010.08.12 2011.11.30 2010.08.12 2011.02.17 2011.12.14 2012.07.26 2011.11.21 2010.08.12
KR 10-2010-0122734 A	2010.11.23	없음	
KR 10-0735841 B1	2007.07.06	JP 04-668933 B2 JP 2008-031413 A US 2008-0022594 A1 US 7988750 B2	2011.01.21 2008.02.14 2008.01.31 2011.08.02
JP 06-071161A	1994.03.15	없음	