(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0005345
(43) 공개일자 2022년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 8/52 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
E21B 37/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 8/52 (2013.01)
C10L 3/107 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0083090
(22) 출원일자 2020년07월06일
심사청구일자 2020년07월06일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
서용원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이동영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

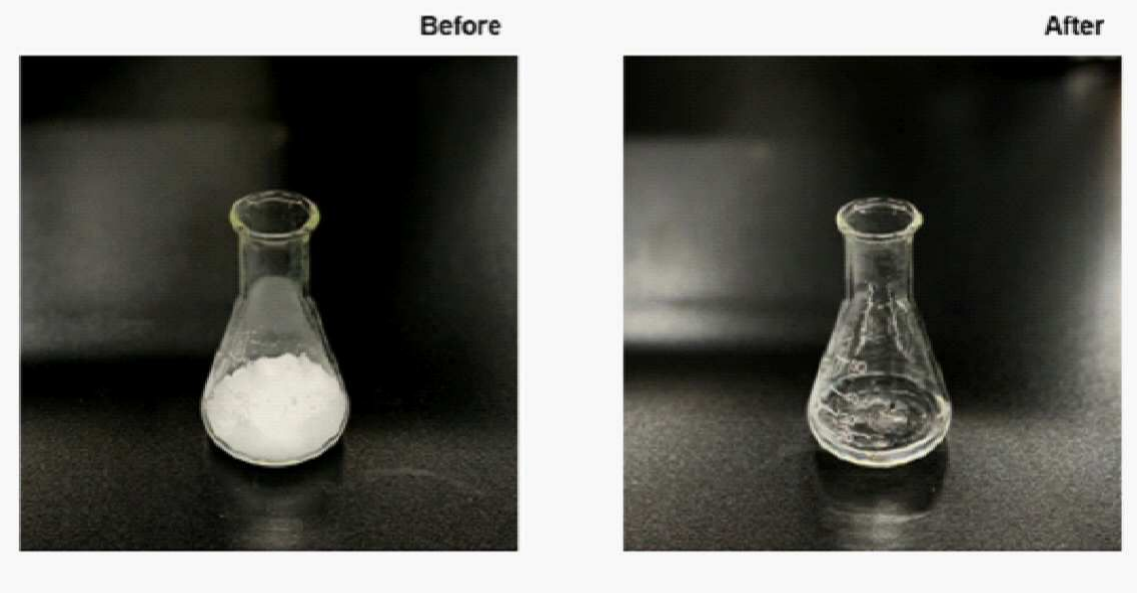
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **깊은 공융용매를 이용한 가스 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트의 생성을 억제하는 방법**

(57) 요 약

염화콜린과 우레아를 포함하는 깊은 공융 용매(Deep eutectic solvent)를 함유한 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트 생성 억제방법을 제공한다. 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 열역학적 생성 저해제로서 이를 이용하면 메탄 하이드레이트의 상평형을 낮은 온도 및 낮은 압력 조건으로 이동시켜 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선된다. 따라서 이를 이용하면 석유 및 가스 시추시에 가스관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성이 향상된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
E21B 37/06 (2013.01)
C09K 2208/22 (2013.01)
(72) 발명자
고우진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오정민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김기섭
충청북도 충주시 창현로 1336, 101동 418호(용관동, 쉼터리버타운아파트)
조인솔
충청북도 충주시 대소원면 첨단산업4로 24, 105동 801호(충주코아루퍼스트아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711103767
과제번호 2019M2D2A1A02054875
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원자력기술개발사업
연구과제명 클러스레이트의 객체포집 특성을 이용한 방사성 기체의 회수 및 저장
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345306681
과제번호 2018R1D1A1A02085828
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구 한국형SGER
연구과제명 소수성 및 친수성 이온성 액체를 이용한 메탄하이드레이트 형성 억제 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국교통대학교
연구기간 2019.11.01 ~ 2020.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

염화콜린과 우레아를 포함하는 깊은 공융 용매(Deep eutectic solvent)를 함유한 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 염화콜린과 우레아의 혼합몰비는 1:1 내지 1:3인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염화콜린과 우레아의 혼합몰비는 1:2인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 깊은 공융 용매(Deep eutectic solvent)의 녹는점은 275.2 K와 305.2 K 인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성저해제의 평형온도 시프트(shift)는 2 내지 3K인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제가 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈, 이온성 액체, 아미노산, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 말론산(malonic acid), 벤조산(benzoic acid), 글리세린(glycine), TBAB(테트라부틸암모늄 브로마이드), TBAC(테트라부틸암모늄 클로라이드), Et2(EtOH)ACl(diethylethanolammonium chloride) 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 더 포함하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 물질의 함량은 하이드레이트 생성 저해제의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량부인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 8

염화콜린과 우레아의 혼합하여 혼합물을 얻고 이 혼합물을 열처리하여 깊은 공융 용매를 제조하는 단계를 포함하여,

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 하이드레이트 생성 저해제를 제조하는 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 열처리가 40 내지 90℃인 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 염화콜린과 우레아의 혼합몰비는 1:1 내지 1:3인 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 혼합물에 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈, 이온성 액체, 아미노산, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 말론산(malonic acid), 벤조산(benzoic acid), 글리세린(glycine), TBAB(테트라부틸암모늄 브로마이드), TBAC(테트라부틸암모늄 클로라이드), Et2(EtOH)ACl(diethylethanolammonium chloride) 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 더 부가하는 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 하이드레이트 생성 저해제를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제 조성물이 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈, 이온성 액체, 아미노산, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 말론산(malonic acid), 벤조산(benzoic acid), 글리세린(glycine), TBAB(테트라부틸암모늄 브로마이드), TBAC(테트라부틸암모늄 클로라이드), Et2(EtOH)ACl(diethylethanolammonium chloride) 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물.

청구항 14

제12항의 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용하여 가스 하이드레이트 생성을 억제하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 하이드레이트 생성 저해제 조성물의 함량은 조성물 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5.0 mol%인 가스 하이드레이트 생성을 억제하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가스 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 조성물 및 하이드레이트의 생성을 억제하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 깊은 공융용매(Deep eutectic solvent:DES)를 이용한 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트의 생성을 억제하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 석유 산업의 경우, 심해에서 석유를 채취하고 이를 이송하는 파이프 관 등이 바다 속의 저온 고압 환경 하에 장시간 놓이게 되며, 이송되는 석유 속에 포함되거나 파이프 관을 통해 유입된 저분자 가스들이 물과 반응하여 고체 상태의 가스 하이드레이트를 형성하게 된다.

[0003] 상기와 같이 파이프 관에 형성된 가스 하이드레이트는 파이프 관을 막거나 후속 파열로 이어져 석유 등의 이송을 방해한다. 또한 한번 발생한 하이드레이트를 제거하는데 많은 비용과 시간이 소요되며, 상기 가스 하이드레이트를 제거하는 동안 작업이 중지되는 바, 석유 산업에 있어 상기 가스 하이드레이트의 발생을 억제하기 위하여 많은 노력이 행해지고 있다.

[0004] 또한 가스 운송시 해저 다상(기름-가스-물) 파이프 라인의 가스 하이드레이트는 파이프 라인 막힘 및 후속 파열로 이어질 수 있으며 (막대한 경제적 및 환경적 피해를 초래할 수 있다.

[0005] 상술한 가스 하이드레이트 형성을 방지하기 위해 하이드레이트 생성 저해제를 파이프 라인으로 주입하는 것이 알려져 있다. 하이드레이트 생성 저해제로서 메탄올 및 모노 에틸렌 글리콜과 같은 열역학적 하이드레이트 저해제(THI)가 널리 사용되어 가스 하이드레이트의 평형 곡선을 저온 및 고압 영역으로 이동시킬 수 있다. 이러한 열역학적 하이드레이트 저해제의 농도는 약 60 wt%로서 만약 독성이 있는 물질의 경우 생태계에 심각한 영향을 초래할 수 있다.

[0006] 상술한 문제점을 해결하여 환경 친화적이며 효과적이고 경제적인 가스 하이드레이트 저해제에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한 측면은 상술한 문제점을 해결하여 가스 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제할 수 있는 가스 하이드레이트 생성 저해제를 제공하는 것이다.

[0008] 다른 측면은 상술한 가스 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또 다른 측면은 상술한 가스 하이드레이트 생성 저해제를 포함하여 효율적으로 가스 하이드레이트의 생성을 억제할 수 있는 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 또 다른 한 측면은 상술한 가스 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용하여 하이드레이트 생성을 억제하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 한 측면에 따라,

[0012] 염화콜린과 우레아를 포함하는 깊은 공융 용매를 함유한 하이드레이트 생성 저해제가 제공된다.

[0013] 다른 측면에 따라 상기 하이드레이트 생성 저해제를 함유한 하이드레이트 생성 저해제 조성물이 제공된다.

[0014] 또 다른 측면에 따라 염화콜린과 우레아의 혼합하여 혼합물을 얻고 이 혼합물을 열처리하여 깊은 공융 용매를 제조하는 단계를 포함하여,

[0015] 상술한 하이드레이트 생성 저해제를 제조하는 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법이 제공된다.

[0016] 또 다른 측면에 따라 상술한 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용한 하이드레이트 생성 억제 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 가스 하이드레이트 생성 저해제를 이용하면 기존의 하이드레이트 생성 저해제와 비교하여 가스하이드레이트 생성 억제 효과가 개선된다. 따라서 이를 이용하면 석유 및 가스 시추시에 가스관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 제조예 1에 따라 깊은 용융 용매를 제조할 때 출발물질(before) 및 목적물(After)의 상태를 나타낸 것이다.

도 2는 고압 미세시차주사 열량계(high-pressure micro-differential scanning calorimeter) (HP m-DSC)를 이용한 깊은 공융용매의 녹는점을 나타낸 그래프이다.

도 3은 극성 영역 및 비극성 영역에서 염화콜린(ChCl), 우레아, 깊은 공융용매, 및 물의 σ-프로파일(profiles)을 나타낸 것이다.

도 4a는 염화콜린(3.0 mol%), 우레아(urea)(3.0 mol%) 및 깊은 공융 용매(3.0 mol%)의 존재하에서의 CH_4 하이드

레이트의 상변화(Phase equilibria)를 나타낸 것이다.

도 4b는 염화콜린(1.0 mol%, 3.0 mol%, and 5.0 mol%)의 존재하에서의 CH_4 하이드레이트의 상변화(Phase equilibria)를 나타낸 것이다.

도 4c는 우레아(1.0, 3.0, and 5.0 mol%)의 존재하에서의 CH_4 하이드레이트의 상변화(Phase equilibria)도를 나타낸 것이다.

도 5는 8.0 MPa에서 CH_4 하이드레이트와, CH_4 + 저해제(inhibitor) (3.0 mol%) 하이드레이트의 평형온도차이를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 하이드레이트 생성 저해제 및 그 제조방법과, 상기 하이드레이트 생성 저해제를 함유한 하이드레이트 생성 저해제 조성물과, 상술한 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용한 하이드레이트 생성 억제 방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0020] 염화콜린과 우레아를 포함하는 깊은 공융 용매를 함유한 하이드레이트 생성 저해제가 제공된다.

[0021] 깊은 공융 용매는 두가지 이상의 염 혹은 이온성 물질로 구성된 혼합물로서, 각 구성성분의 융점보다 공융용매를 구성했을 때 융점이 저하되어 비교적 낮은 온도에서 활용이 가능한 물질을 통칭한다. 대표적인 예로 염화콜린 (수소 결합 받개)과 자연 유래 물질인 우레아 (수소 결합 주개)를 혼합하여 생성된 깊은 공융 용매는 녹는점이 원료 물질인 기존 4차 암모늄염과 수소 결합 주개 물질에 비해 상당히 낮게 나타난다.

[0022] 깊은 공융 용매는 점도, 휘발성, 밀도와 같은 물리화학적 성질이 이온성 액체와 유사하다. 상기 깊은 공융 용매는 분자 스크리닝과 하이드레이트 생성 실험 및 상평형 측정 등을 통하여 가스 하이드레이트의 열역학적 생성 저해제로 매우 유용하다.

[0023] 가스나 원유 이송시 이송관에서 하이드레이트와 같은 침전물이 형성되어 가스나 원유의 이송을 방해한다. 하이드레이트는 물 분자와, 에탄, 메탄, 질소, 이산화탄소, 황화수소, 프로판과 같은 탄화수소계 분자들이 물리적으로 결합하면서 저온 및 고압 조건, 예를 들어 약 25℃ 이하, 26 bar 이상의 압력 조건에서 생성된다.

[0024] 그러나 기존의 하이드레이트 생성 저해제들은 가스 하이드레트의 생성을 충분하게 억제하지 못하거나 또는 가스 하이드레이트 생성을 억제하기 위하여 너무 많은 양의 생성 저해제를 필요로 하였다. 대부분 회수하기가 어려운 물성 및 공정을 갖고 있어 환경 보호 차원에서 바람직하지 않다. 따라서, 효율적으로 가스 하이드레이트의 생성을 억제할 수 있는 새로운 생성 저해제가 요구되고 있다.

[0025] 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 해결하여 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선되고 경제적인 하이드레이트 생성 저해제를 제공한다.

[0026] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 열역학적 하이드레이트 생성 저해제(thermodynamic hydrate INHIBITOR: THIs)중의 하나이다.

[0027] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제를 이용하면, 가스 하이드레이트의 평형 온도 및/또는 압력을 각각 낮은 온도 및 높은 압력 조건으로 변화시켜 하이드레이트 생성을 억제하는 물질이다. 그리고 이러한 하이드레이트 생성 저해제는 작은 함량을 사용하고서도 하이드레이트 생성 억제 효과가 우수하다.

[0028] 본 발명의 가스 하이드레이트 생성 저해제는 특정 압력하에서 상기 가스 하이드레이트 개시 온도를 저하시킬 수 있다. 또한 상기 가스 하이드레이트 생성 유도시간을 측정 온도 및 압력 하에서 지연시킬 수 있다. 그리고 작은 함량을 사용할 수 있어 환경적으로나 경제적으로 매우 유리하다.

[0029] 상기 하이드레이트 생성저해제의 평형온도 시프트(shift)는 2 내지 3K, 또는 2.2 내지 2.8K, 또는 2.5K이다. 본 명세서에서 평형온도 시프트는 약 8.0MPa에서의 CH_4 하이드레이트의 평형온도와 약 8.0MPa에서의 CH_4 하이드레이트와 하이드레이트 생성 저해제의 평형온도의 차이를 말한다. 여기에서 하이드레이트 생성 저해제의 함량은 1.0 내지 5.0 mol%, 예를 들어 3.0 mol%이다.

[0030] 깊은 공융 용매의 녹는점은 예를 들어 275.2 K 내지 305.2 K인 범위를 갖는다.

[0031] 본 발명의 가스 하이드레이트 생성 저해제는 동일 압력하에서 상기 가스 하이드레이트 생성 온도를 저하시킬 수

있으며, 또한 상기 가스 하이드레이트 생성 시간을 동일 온도 및 압력 하에서 상당히 지연시킬 수 있다.

[0032] 깊은 공융 용매는 점도, 휘발성, 밀도와 같은 물리화학적 성질이 이온성 액체와 매우 유사하고 친환경적이다. 따라서, 이러한 물리화학적 성질은 가스 하이드레이트의 열역학적 생성 저해제로 적용 가능하며, 실제 계산적, 실험적 결과를 통해 분석해 볼 때 깊은 공융 용매는 메탄 하이드레이트의 상평형을 낮은 온도, 높은 압력 조건으로 이동시켜 하이드레이트 생성 자체를 억제하면서 하이드레이트 생성 억제가 지속적으로 유지하는 효과가 우수하다.

[0033] 깊은 공융 용매의 함량은 가스 하이드레이트와 깊은 공융 용매의 총합(100 mol%)를 기준으로 하여 1 내지 10 mol %, 1 내지 5 mol %, 예를 들어 1.2 내지 3.5 mol %이다. 깊은 공융 용매의 함량이 상기 범위일 때 실제로 작업에 적용 시 너무 많은 비용이 소요될 수 있으며, 파이프 관 등에 적용되는 경우, 관의 부식이나 거품(foam) 발생, 관 표면에의 침적 등을 초래하는 것이 없이 하이드레이트 생성 억제 효과가 우수하다.

[0034] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈, 이온성 액체, 아미노산, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 말론산(malonic acid), 벤조산(benzoic acid), 글리세린(glycine), TBAB(테트라부틸암모늄 브로마이드), TBAC(테트라부틸암모늄 클로라이드), Et2(EtOH)ACl(diethylethanolammonium chloride) 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 더 포함할 수 있다.

[0035] 아미노산은 예를 들어 L-프롤린, L-세린, 글라이신, L-알라닌 및 L-발린으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 2 이상이다.

[0036] 이온성 액체는 예를 들어 N-하이드록시에틸-N-메틸피롤리디늄 클로라이드, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 테트라플로로보레이트, N-하이드록시에틸-N-메틸피롤리디늄 테트라플로로보레이트일 수 있다.

[0037] 여기에서 상기 물질의 함량은 하이드레이트 생성 저해제의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량부이다.

[0038] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제를 더 사용하여 가스 하이드레이트 생성 억제 효과가 우수하다.

[0039] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적은 600 내지 1000 $m^2 g^{-1}$, 또는 750 내지 900$m^2 g^{-1}$이다. 이와 같이 비표면적이 크다.

[0040] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제는 물, 에틸렌글리콜에 용해 또는 분산되어 사용될 수 있다.

[0041] 다른 측면에 따라 상술한 하이드레이트 생성저해제를 함유한 하이드레이트 생성저해제 조성물을 제공한다.

[0042] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제는 용매에 용해시켜 사용될 수 있다. 상기 용매로는 물, C4 내지 C6의 알코올, C4 내지 C6의 글리콜, C4 내지 C10의 에테르, C3 내지 C10의 에스테르, C3 내지 C10의 케톤 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물을 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명에서, 하이드레이트 생성저해제는 약 0.01 wt% 내지 약 30.0 wt%의 농도로 용해될 수 있다. 4.0 wt% 이하로 사용시 가스 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제할 수 있으며, 경제적으로도 바람직하다. 하지만. 하이드레이트 생성저해제의 농도가 4.0 wt% 이상일 때 실제 작업에 적용 시 너무 많은 비용이 소요될 수 있으며, 파이프 관 등에 적용하는 경우, 관의 부식이나 거품 (foam) 발생, 관 표면에의 침적 등을 초래할 수 있다. 따라서 상기 하이드레이트 생성저해제는 약 0.01 wt% 내지 약 30 wt%의 농도로 용해될 수 있으며, 바람직하게는 약 0.01 wt% 내지 약 4.0 wt%로 사용하는 것이 옳다

[0044] 다른 측면에 따라 본 발명은 상술한 하이드레이트 생성 저해제를 함유한 조성물을 이용하여 하이드레이트 생성을 억제하는 방법을 제공한다.

[0045] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

[0046] 염화콜린(ChCl)과 요소를 혼합하고 이를 열처리하여 깊은 공융 용매를 제조할 수 있다.

[0047] 염화콜린(ChCl)과 요소의 혼합몰비는 1:1 내지 1:3 또는 1:2이다. 열처리는 40 내지 90℃, 또는 70 내지 85℃에서 실시한다. 열처리가 상기 범위일 때, 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선된다.

[0048] 깊은 공융 용매는 물 흡수력을 갖고 있고 물 흡수된 정도에 따라 녹는점이 달라진다. 깊은 공융 용매의 녹는점은 10 내지 20℃, 12 내지 18℃, 또는 13 내지 16℃이다.

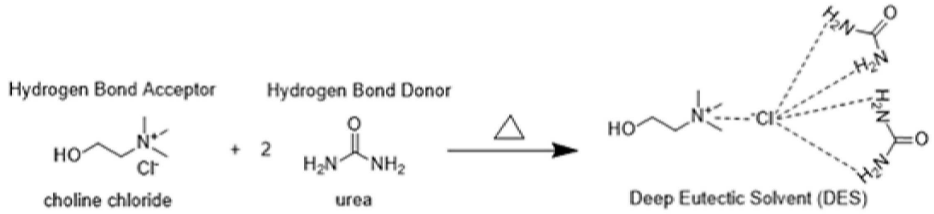
[0049] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제를 이용하면, 석유 및 가스 시추시에 가스관 또는 수도관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성을 도와줄 수 있다.

[0050] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0051] 실시예 1: 깊은 공융 용매의 제조

[0052] 하기 반응식 1을 참조하여 염화콜린(Choline chloride: ChCl)과 요소(ChCl:우레아 = 1:2의 몰비)를 혼합하고 353K(80℃)에서 가열하여 깊은 공융 용매를 제조하였다.

[0053] [반응식 1]

[0054] 

[0055] 도 1은 제조예 1에 따라 깊은 용융 용매를 제조할 때 출발물질(before) 및 목적물(After)의 상태를 나타낸 것이다.

[0056] 이를 참조하여 출발물질로부터 목적물인 깊은 공융 용매의 형성을 확인할 수 있었다.

[0057] 실시예 2: 깊은 공융 용매의 제조

[0058] 염화콜린(Choline chloride: ChCl)과 요소의 몰비가 1:1로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 깊은 공융 용매를 제조하였다.

[0059] 실시예 3: 깊은 공융 용매의 제조

[0060] 염화콜린(Choline chloride: ChCl)과 요소의 몰비가 1:3로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 깊은 공융 용매를 제조하였다.

[0061] 평가예 1: 가스 하이드레이트 생성 저해제의 σ-프로파일(profiles)

[0062] 실시예 1에 따라 제조된 깊은 공융 용매, 염화콜린, 및 요소의 σ-프로파일과 물의 σ- 프로파일은 COSMO-RS 소프트웨어(Software for Chemistry & Materials B.V., the Netherlands)를 사용하여 얻었다. 여기에서 염화콜린, 및 요소는 깊은 공융 용매와의 결과 비교를 위하여 함께 평가하였다.

[0063] 염화콜린, 요소 및 깊은 공융 용매의 구조는 ADFjobs 소프트웨어를 사용하여 TZVP (Triple-zeta valence polarization) 기본 세트 및 Becke-Perdew (BP) hybrid functional 으로 최적화되었다. 지오메트리(geometry) 최적화 후, 두 분자의 3D 분자 표면은 p(σ) 히스토그램(histogram)을 이용하여 처리되어 각 분자의 σ-프로파일을 보여준다. 극성 (HBD 및 HBA) 및 비극성 영역에 위치한 물질에 대한 σ- 프로파일 패턴의 분포와 σ-프로파일 패턴의 유사성을 조사하여 THI로서의 유용성을 평가할 수 있다.

[0064] 하이드레이트 생성 저해제의 σ-프로파일에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

[0065] 극성 및 비극성 영역에서 염화콜린, 요소, 깊은 공융 용매 및 물의 σ 프로파일을 도 3에 나타냈다.

[0066] 이를 참조하면, σ = -0.079 e/Å^2 및 0.079 e/Å^{2}에 위치한 2 개의 점선 수직선은 각각 비극성 영역과 2 개의 극성(HBD 및 HBA) 영역 사이의 경계를 나타낸다.

[0067] -0.03<σ<-0.079 e/Å^2 범위 또는 0.079 <σ <0.03 e/Å^2 범위에서 피크가 표시된 물질은 각각 HBD 또는 HBA로 작용할 수 있어 물에 대한 상호 작용이 강하다.

[0068] 요소는 표준 HBD인 반면 염화콜린은 주지된 HBA이다. 따라서, 요소는 HBD 영역에서 p (σ)의 피크 (-0.03<σ<-0.079 e/Å^2)를 갖는 반면, 염화콜린은 HBA 영역 (0.079 <σ<0.03 e/Å^2)에서 p(σ)의 강한 피크를 나타냈다.

[0069] 그러나 깊은 공융 용매의 σ-프로파일 패턴은 도 3에서 보여주고 있듯이 각 물질(요소 및 염화콜린)의 패턴과 상당히 다른 패턴을 나타냈다. 깊은 공융 용매는 요소 및 염화콜린의 경우와 달리 HBD (-0.03 <σ <-0.079 e/Å^2) 및 HBA (0.079 <σ <0.03 e/Å2) 영역에서 뚜렷한 피크를 나타냈다.

[0070] 깊은 공융용매에 대한 σ-프로파일 패턴으로부터 깊은 공융 용매와 물의 강한 친화력을 갖는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 깊은 공융 용매가 물에 대한 강한 친화력을 갖기 때문에 이를 하이드레이트 생성 저해 기능이 매우 우수하다. 그리고 깊은 공융 용매는 물과 수소결합을 통해 하이드레이트 결정성을 방해하므로, 저온 고압 조건의 하이드레이트 생성조건을 요구한다.

[0071] 평가예 2: 하이드레이트 안정성 평가

[0072] 하이드레이트 생성 저해제로서 염화콜린, 우레아 또는 실시예 1의 깊은 공융 용매과 내부 부피가 약 150cm^{3}으로 설계된 평형 셀을 갖는 고압 오토 클레이브를 사용하여 CH_4 하이드레이트의 3상 (H-Lw-V) 평형을 평가하였다. 초기에 35 cm^{3}의 하이드레이트 생성 저해제 용액으로 충전된 평형 셀을 CH_3 가스로 적어도 3 회 퍼지하여 셀 내부의 잔류 공기를 제거하였다. 압력이 원하는 실험 조건에 도달할 때까지 CH_4 가스를 평형 셀에 주입하고 나서, 시스템의 온도를 1.0 K/h으로 천천히 낮추어 하이드레이트 핵 생성을 유도하였다.

[0073] 하이드레이트 형성으로 인해 CH_4 하이드레이트가 형성되기 시작할 때 급격한 압력 강하가 발생하였다. 시간이 경과된 후, CH_4 하이드레이트 해리를 위해 온도를 단계적으로 0.1K/90분으로 천천히 상승시켰다. 3상 (H-Lw-V) 평형점(equilibrium point)은 하이드레이트 해리와 열팽창선 사이의 교차점에 의해 결정되었다. 8.0 MPa에서 CH_4 하이드레이트, CH_4 + 하이드레이트 저해제의 평형온도 차이는 이에 상응하는 H-LW-V 평형 곡선으로부터 내삽법에 의해 얻어졌다.

[0074] 평가예 3: 깊은 공융 용매의 녹는점 측정

[0075] 실시예 1의 깊은 공융용매의 녹는점은 고압 미세-차동 주사 열량계(high-pressure micro-differential scanning calorimeter) (HP m-DSC VII Evo, Setaram Inc., France)를 사용하여 측정되었다. 228.15K ~ 393.15K의 온도 범위에서 작동되었다. 깊은 공융 용매 약 10mg를 샘플 셀에 넣고 온도를 303.15K에서 233.15K로 0.5K /의 속도로 낮추었다. 최소이고 1.0 K / 분의 속도로 233.15 K에서 308.15 K로 가열되었다.

[0076] HP m-DSC를 사용하면 특정 물질의 상전이 동안 열 흐름의 변화를 효과적으로 모니터링 할 수 있다. 열전도 곡선으로부터 흡열 또는 발열 피크의 출현에 의해 상 전이가 검출될 수 있다.

[0077] 염화콜린 및 우레아로부터 형성된 깊은 공융 용매는 염화콜린 (575 K) 및 우레아 (406 K)보다 낮은 녹는점을 갖는다.

[0078] 도 2를 통하여 열흐름 곡선의 기울기의 급격한 변화함 (녹는점)을 통해 깊은 공융 용매의 생성을 확인하였으며, 이 값은 기존 염화콜린, 우레아보다 매우 낮음을 확인하였다.

[0079] 평가예 4: CH_4 하이드레이트의 열역학적 안정성에 대한 생성 저해제의 영향

[0080] 분자 스크리닝을 통해 깊은 공융 용매가 깊은 공융 용매를 형성하는 단독 물질만큼 가스 하이드레이트 억제 성능이 있는 것을 알 수 있었다. 이를 실제적으로 확인하기 위해 고압 스테인리스 반응기를 이용해 가스 하이드레이트를 생성시키고 상평형을 관찰하였다. 하이드레이트 상평형점은 하이드레이트 해리 곡선(hydrate dissociation line)과 열팽창 곡선 (thermal expansion line) 이 맞나는 지점으로 측정하였다.

[0081] 고압 반응기의 온도 조절은 항온 순환 수조를 이용하였고, 각 실험마다 반응기 내부에 물과 생성 저해제, 그리고 메탄을 주입한 뒤, 온도와 압력을 조절하여 가스 하이드레이트의 상평형 특성을 고압 오토 클레이브를 이용하여 평가하였다.

[0082] CH_4 + 하이드레이트 생성 저해제(1.0, 3.0 및 5.0 mol %) + 물 혼합물의 3 상 평형도(H-Lw-V)를 도 4a 내지 도 4c에 나타냈고, 그 분석 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[0083] 하기 표 1은 CH_4 + inhibitor (1.0, 3.0, 5.0 mol%) + water system(Standard uncertainties *u* are *u*(T) = 0.1

K and u(P) = 0.02 MPa)에 대한 하이드레이트 상 평형 데이터(Hydrate phase equilibrium data)를 나타낸다.

표 1

[0084]

비교예1						비교예 2						실시예1	
ChCl						Urea						DES	
1.0mol%		3.0mol%		5.0mol%		1.0mol%		3.0mol%		5.0mol%		3.0mol%	
T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)	T(K)	P (MPa)
275.0	3.41	273.8	3.96	274.0	5.34	274.9	3.29	274.6	3.62	274.6	4.10	274.9	3.70
276.3	3.94	276.1	5.00	275.3	6.18	276.9	4.00	277.5	4.99	277	5.25	277.7	4.98
278.3	4.96	278.1	6.28	276.2	7.10	278.9	4.98	279.5	6.08	278.4	6.26	279.9	6.21
280.4	6.18	279.7	7.24	277.4	8.01	281.1	6.18	281.2	7.21	279.5	7.28	280.8	7.08
282.1	7.35	281.1	8.86	278.5	8.84	282.8	7.49	282.9	8.71	281.2	8.68	282.2	8.61
284.1	9.05					284.3	8.78						

[0085] 도 4b 및 도 4c에서, CH_4 + 염화콜린 및 CH_4 + 우레아 하이드레이트의 평형 곡선은 CH_4 하이드레이트에 비해 생성 저해제 농도에 따라 더 높은 압력 및 더 낮은 온도로 표시되는 억제 영역으로 이동하였다.

[0086] 도 4a를 참조하여, 3.0 mol%의 THI가 첨가될 때, 염화콜린이 요소보다 CH_4 하이드레이트에 대해 더 강한 THI 임에도 불구하고, 염화콜린 및 우레아 둘 모두가 효과적인 THI로서 작용할 수 있다.

[0087] 염화콜린은 호스트 물 프레임 워크의 수소 결합을 방해하는 일종의 이온성 액체이며, 요소는 2개의 작용기(-NH2 및 -C=O)를 가지며, 이러한 작용기는 호스트 물 분자와 수소 결합을 형성할 수 있어 높은 압력 및 저온 조건에서 하이드레이트 격자 구조를 유지할 수 있다. 염화콜린 및 우레아의 첨가는 H-Lw-V 평형 곡선을 더 열악한 조건 (저온, 고압)으로 이동시켰다.

[0088] CH_4 + 깊은 공융 용매 하이드레이트의 평형 곡선은 CH_4 + 염화콜린 하이드레이트의 평형 곡선과 CH_4 + 우레아 하이드레이트의 평형 곡선 사이에 위치하였다. 이로부터 깊은 공융 용매가 효과적인 THI로서 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

[0089] 8.0 MPa에서 평형 온도의 시프트 정도를 조사하여 각 생성 저해제의 억제 효과를 조사하였다. 즉, 8.0 MPa에서 CH_4 하이드레이트와 CH_4 + 생성 저해제 (3.0 mol %) 하이드레이트의 평형 온도 시프트를 도 5에 나타내었다. 염화콜린, 요소 및 깊은 공융 용매는 CH_4 하이드레이트의 평형 곡선을 억제 영역으로 크게 이동시키는 데 기여하여 세 물질 모두가 CH_4 하이드레이트에 대한 강력한 THI로서 기능하였다. 깊은 공융 용매의 억제 성능은 요소의 억제 성능보다 약간 높았으며, 이는 메탄올의 성능과 비교할 만하다.

[0090] 도 5에 나타난 바와 같이 깊은 공융 용매를 이용한 경우 하이드레이트의 평형온도차이가 2.5K로서 메탄올 및 우레아를 이용한 경우와 비교하여 하이드레이트의 평형온도차이가 더 크다. 이와 같이 하이드레이트 평형온도차이가 더 크다는 것은 하이드레이트 생성 억제효과가 더 개선됨을 의미한다.

[0091] 깊은 공융 용매는 열역학적 억제 효과 (염화콜린), 친환경 특성 (우레아) 및 우수한 물리적 특성 (깊은 공융 용매)이 우수하기 때문에 THI로서 매우 우수한 특성을 갖고 있다.

[0092] 본 발명의 깊은 공융 용매가 CH_4 하이드레이트 생성을 열역학적으로 억제하는 염화콜린, 우레아 및 이들의 혼합물(DES)의 열역학적 억제 효과는 실험적 방법 및 계산적 방법으로 모두 확인되었다. 깊은 공융 용매의 CH_4 하이드레이트 생성 억제 효과와의 비교를 위하여 염화콜린 및 우레아에 대한 것을 함께 평가하였다.

[0093] 실험적 방법으로는 염화콜린 및 우레아로부터 깊은 공융 용매의 형성은 HP -DSC를 통해 그의 녹는점(285.7 K)을 측정함으로써 확인되었다. 그리고 계산적 방법으로는, COSMO-RS 소프트웨어를 이용하여 물질의 σ 프로파일을 평가하여 THI로 적용가능성을 스크리닝하였다.

[0094] 염화콜린은 HBA 영역에서 p(σ)의 강한 피크를 보인 반면, 요소는 HBD 영역에서 p (σ)의 높은 피크를 나타냈다. 깊은 공융 용매는 물 분자와 유사한 σ-프로파일 패턴 인 HBA 및 HBD 영역에서 피크를 모두 나타냈다. 염화콜린, 요소 및 깊은 공융 용매의 p(σ) 패턴은 이러한 물질이 THI로 사용될 가능성이 크다는 것

을 나타낸다.

[0095] 염화콜린, 우레아 및 깊은 공융 용매의 첨가는 CH_4 하이드레이트의 평형 곡선이 억제 영역으로 유의하게 이동하여 CH_4 하이드레이트에 대한 THI로서 효과적으로 작용할 수 있음을 알 수 있다. 나타낸다.

[0096] 염화콜린은 THI로서 가장 강력한 억제 효과를 보였으며, 깊은 공융 용매의 억제 성능은 요소의 것보다 약간 높았으며, 이는 메탄올과 비교할 만하다.

[0097] 염화콜린은 고체 형태이므로 적용성에 한계가 있고, 같은 mol%을 wt%으로 변경시 깊은 공융 용매 보다 훨씬 많은 양을 필요로 한다. 또한 이온성 액체의 종류 임으로 관 부식에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 깊은 공융 용매는 염화콜린 에 하이드레이트 생성 저해제로서 더 유리한 특성을 갖고 있다.

[0098] 도 4a 내지 도 4c를 참조하여, 하이드레이트 생성 저해제의 첨가로 인한 메탄 하이드레이트의 상평형 이동을 살펴보기로 한다.

[0099] 염화콜린의 농도가 3.0 mol%일 때 가장 큰 효과가 나타났다. 그리고 요소 3.0 mol%일 때 가장 적은 상평형 이동 효과를 보였다.

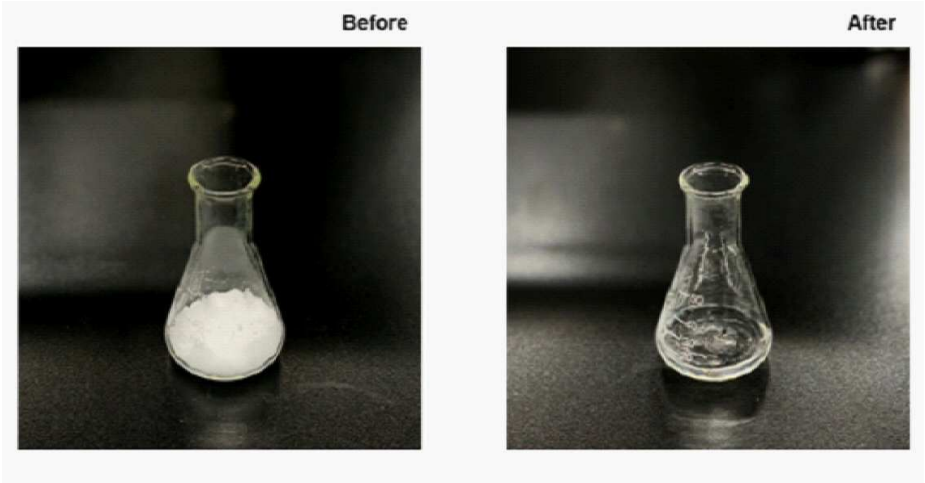
[0100] 깊은 공융 용매(요소 2.0 mol%+염화콜린 1.0 mol%)의 첨가도 메탄 하이드레이트의 상평형 이동, 즉 하이드레이트의 열역학적 저해 효과가 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0101] 실시예 1의 깊은 공융 용매를 이용하면 특히 현재 상용화 되어있는 메탄올(3.0 mol%)보다 개선된 하이드레이트 저해 효과를 나타냈다.

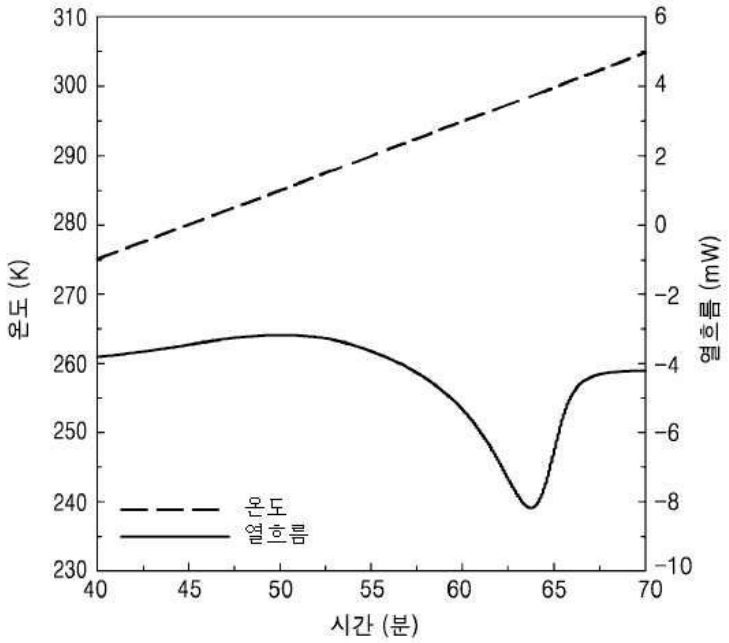
[0102] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

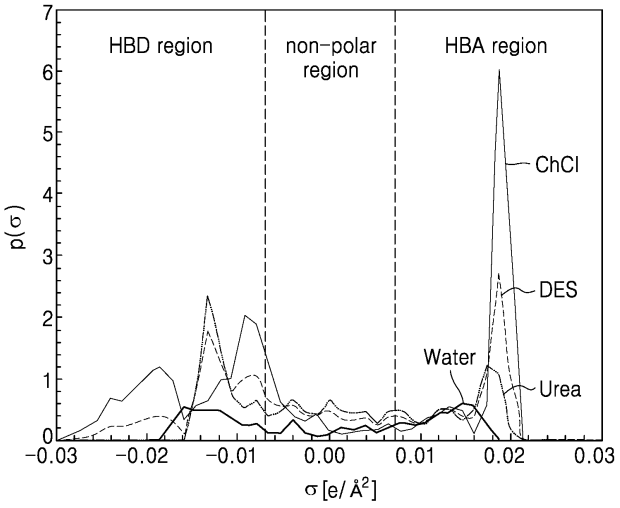
도면1



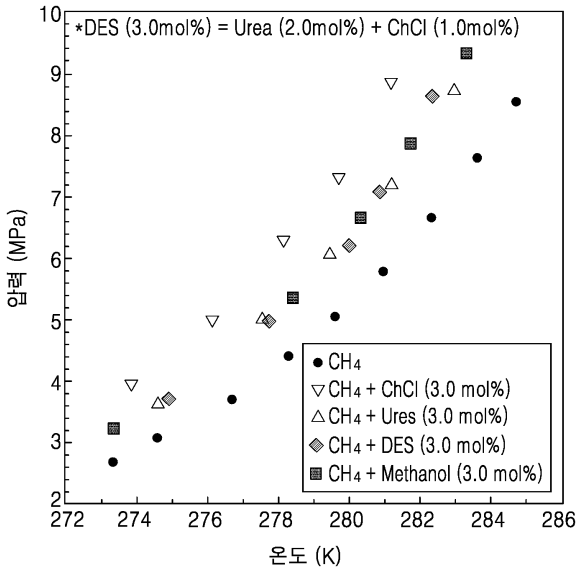
도면2


310
300
290
280
270
260
250
240
230
온도 (K)
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
열흐름 (mW)
40
45
50
55
60
65
70
시간 (분)
온도
열흐름

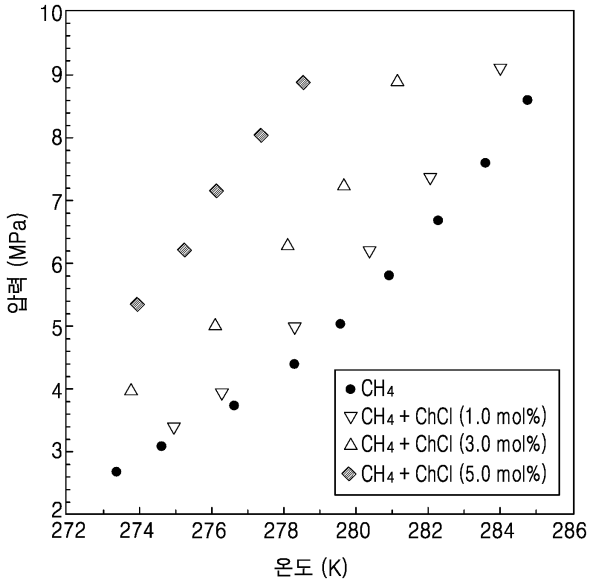
도면3


HBD region
non-polar region
HBA region
ChCl
DES
Water
Urea
p(σ)
σ [e/Å²]
-0.03
-0.02
-0.01
0.00
0.01
0.02
0.03

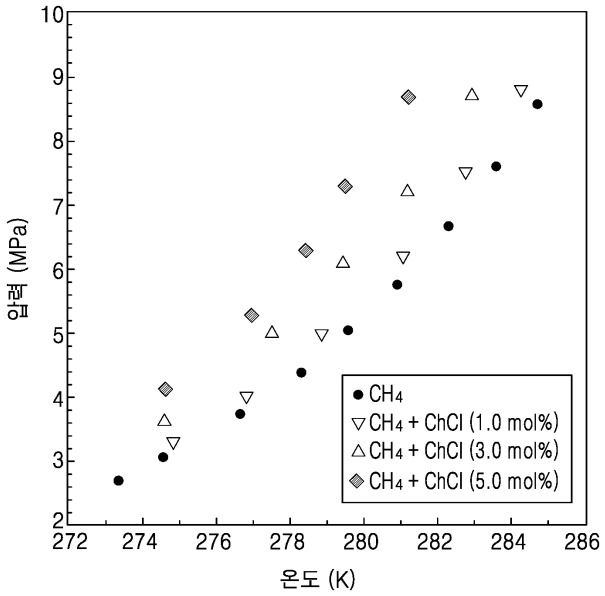
도면4a


*DES (3.0mol%) = Urea (2.0mol%) + ChCl (1.0mol%)
압력 (MPa)
온도 (K)
CH4
CH4 + ChCl (3.0 mol%)
CH4 + Ures (3.0 mol%)
CH4 + DES (3.0 mol%)
CH4 + Methanol (3.0 mol%)

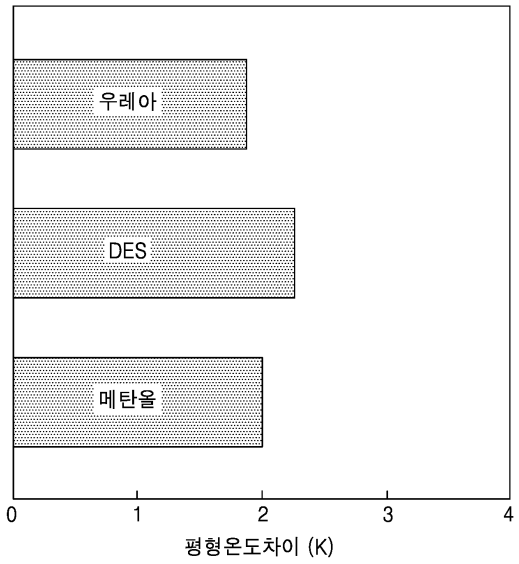
도면4b


압력 (MPa)
온도 (K)
CH4
CH4 + ChCl (1.0 mol%)
CH4 + ChCl (3.0 mol%)
CH4 + ChCl (5.0 mol%)

도면4c


압력 (MPa)
온도 (K)
CH4
CH4 + ChCl (1.0 mol%)
CH4 + ChCl (3.0 mol%)
CH4 + ChCl (5.0 mol%)

도면5


우레아
DES
메탄올
평형온도차이 (K)