



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0063492
(43) 공개일자 2025년05월08일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/06 (2006.01) C07C 13/18 (2006.01)
C07C 15/06 (2006.01) C07C 7/00 (2006.01)
C07C 7/08 (2006.01) C07C 7/144 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 7/06 (2013.01)
C07C 13/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0149070
(22) 출원일자 2023년11월01일
심사청구일자 2023년11월01일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
서용원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김성우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 무한</p> |
|--|---|

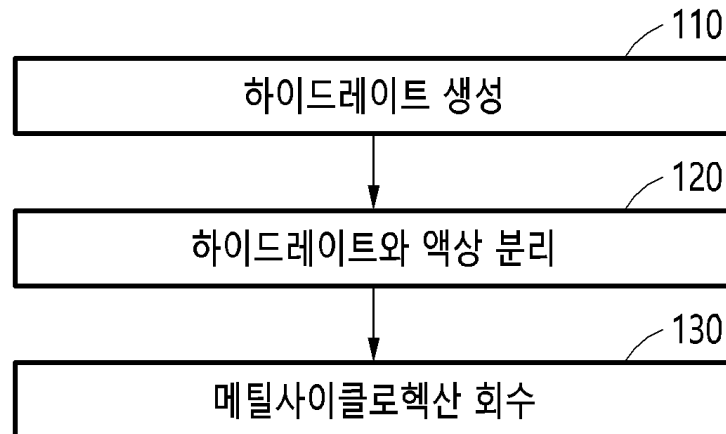
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은, 도움 가스(help gas) 존재 하에서 메틸사이클로헥산(Methylcyclohexane; MCH)-톨루엔(Toluene; Tol) 혼합물을 물에 접촉시켜 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계; 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계; 및 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 해리하여 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 15/06 (2013.01)

C07C 7/005 (2013.01)

C07C 7/08 (2013.01)

C07C 7/144 (2013.01)

(72) 발명자

목정훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

임준규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

교우진

서울특별시 관악구 관악로 1, 34동 314호 (신림동)

명세서

청구범위

청구항 1

도움 가스(help gas) 존재 하에서 메틸사이클로헥산(Methylcyclohexane; MCH)-톨루엔(Toluene; Tol) 혼합물을 물에 접촉시켜 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계;

상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계; 및

상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 해리하여 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계;

를 포함하는,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도움 가스는,

CH_4 ; CHF_3 ; CH_2F_2 ; CH_3F 및 Xe으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도움 가스 : 상기 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 몰비는 1:1 내지 1:10인 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는,

272 K 내지 303 K의 온도 범위에서 수행되는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는,

0.1 MPa 내지 5 MPa의 압력 조건에서 수행되는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계는,

여과(filtration), 세정(washing), 과립화(pelletizing), 원심분리(centrifuge)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계는,

272 K 내지 303 K의 온도 범위 조건에서 수행되는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계는,

0.1 MPa 내지 5 MPa의 압력 조건에서 수행되는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계에서 방출되는 도움 가스는, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계에서 도움 가스로 재사용하는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 하이드레이트에 포집되지 않은 반응물에 포함되는 톨루엔을 회수하는 단계;

를 더 포함하는,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 각각 회수된 메틸사이클로헥산 및 톨루엔은,

화학공학 공정, 석유화학 공정 또는 액상유기수소운반체(Liquid Organic Hydrogen Carrier; LOHC) 공정에 이용되는 것인,

가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지방족 고리화합물이라 불리는 메틸사이클로헥산(Methylcyclohexane; MCH)은 화학공학 및 석유화학 공정에서 매우 중요한 물질 중 하나이다. 메틸사이클로헥산은 나일론, 페인트, 제약 등의 분야에서 활용될 뿐 아니라 합성 수지와 뷰틸 고무의 용매로도 사용되고 있다.

[0004] 이러한 메틸사이클로헥산은 주로 톨루엔(Toluene; Tol)에 수소를 첨가하는 방식으로 만들어지는데, 고순도 메틸사이클로헥산을 회수하기 위해서는 반드시 미반응한 톨루엔을 제거해야 한다.

[0005] 그러나, 메틸사이클로헥산과 톨루엔은 상당히 비슷한 끓는 점을 보여서(MCH: 101 °C, Tol: 110 °C) 일반적인 증류로는 분리하기 어렵다.

[0006] 현재 공비 혼합물을 분리하기 위해 가장 많이 활용되고 있는 방법은 공비 증류 혹은 추출 증류인데, 두 방식 모두 많은 에너지와 제3 성분 투입을 필요로 하기 때문에 공정 운용 비용 증가와 공정의 복잡함이라는 단점을 보유하고 있다.

[0007] 전술한 배경기술은 발명자가 본 발명의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 메틸사이클로헥산과 톨루엔의 선택적 분리가 가능하고, 종래 추출 증류 방식보다 효율적이고 친환경적으로 운전할 수 있는 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은, 도움 가스(help gas) 존재 하에서 메틸사이클로헥산(Methylcyclohexane; MCH)-톨루엔(Toluene; Tol) 혼합물을 물에 접촉시켜 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계; 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계; 및 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 해리하여 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계;를 포함한다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스는, CH₄; CHF₃; CH₂F₂; CH₃F 및 Xe으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계에서,

상기 도움 가스 : 상기 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 몰비는 1:1 내지 1:10인 것일 수 있다.

- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는, 272 K 내지 300 K의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는, 0.1 MPa 내지 5 MPa의 압력 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계는, 여과(filtration), 세정(washing), 과립화(pelletizing), 원심분리(centrifuge)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산의 해리는, 272 K 내지 300 K의 온도 범위 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산의 해리는, 0.1 MPa 내지 5 MPa의 압력 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 하이드레이트에 포집되지 않은 반응물에 포함되는 톨루엔을 회수하는 단계;를 더 포함한다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계에서 방출되는 도움 가스는, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계에서 도움 가스로 재사용하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 회수된 메틸사이클로헥산 및 톨루엔은, 화학공학 공정, 석유화학 공정 또는 액상유기수소반체(Liquid Organic Hydrogen Carrier; LOHC) 공정에 이용되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시예에 따른 메틸사이클로헥산은, 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법에 의해 분리된 것이다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은 하이드레이트를 활용함으로써 효율적이고 친환경적으로 메틸사이클로헥산 및 톨루엔의 선택적 분리가 가능하다. 특히, 메틸사이클로헥산 및 톨루엔은 화학공학 및 석유화학 공정뿐 아니라 최근 주목받고 있는 액상유기수소반체(Liquid Organic Hydrogen Carrier; LOHC) 공정에서도 이용되는 물질이기 때문에 분리로 얻을 수 있는 가치가 크다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법의 개략적인 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는

이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0032] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0034] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0036] 이하, 본 발명의 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은, 도움 가스(help gas) 존재 하에서 메틸사이클로hexan(Methylcyclohexane; MCH)-톨루엔(Toluene; Tol) 혼합물을 물에 접촉시켜 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계; 상기 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 해리하여 메틸사이클로hexan을 회수하는 단계; 및 상기 하이드레이트에 포집되지 않은 반응물에 포함되는 톨루엔을 회수하는 단계;를 포함한다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법을 나타내는 순서도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은, 하이드레이트 생성 단계 (110), 하이드레이트와 액상 분리 단계 (120) 및 메틸사이클로hexan 회수 단계 (130)를 포함한다.
- [0041] 상기 하이드레이트 생성 단계 (110)는, 도움 가스 존재 하에서 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물을 물에 접촉시켜 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 것이다.
- [0042] 가스 하이드레이트는 물 분자가 특정 객체(guest)와 접촉하면서 특정 온도와 압력 조건에서 수소결합에 의한 3차원 동공(cavity or cage)을 만들고 이 내부에 객체가 물리적으로 포집되면서 생성되는 결정 화합물이다.
- [0043] 본 발명은 기체 간 분리에 주목했던 종래의 하이드레이트 기반 기술과는 다르게 액상 분리에 주목한 기술이다. 적절한 온도, 압력 조건 및 객체 분자와 물이 존재하는 환경에서 하이드레이트는 자연적으로 형성된다. 메틸사이클로hexan은 다른 객체 분자와는 다르게 도움 가스(help gas)가 존재할 때 하이드레이트를 형성하는 분자로 잘 알려져 있다. 반면에, 톨루엔은 하이드레이트를 형성하지 않는 분자로 알려져 있다. 따라서, 하이드레이트에 포집될 수 있는 메틸사이클로hexan과 포집되지 않는 톨루엔을 하이드레이트의 포집 특성을 이용해 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로hexan이 포집된 가스 하이드레이트를 생성하는 단계에서, 상기 도움 가스 : 상기 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 몰비는 1:1 내지 1:10인 것일 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 도움 가스 : 상기 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 몰비는 1:7 이상인 것일 수 있다.

- [0046] 하이드레이트 형성 특성 상 이론적으로 가스의 몰 수가 더 많은 경우 적절한 열역학적 조건 하에서는 모든 물을 하이드레이트로 전환시킬 수 있다. 즉, 최소 비율보다 가스의 비율이 커지는 것은 문제가 되지 않는다. 다만, 용액의 비율이 과도할 경우 기체의 부족으로 인해 미전환된 용액이 남을 수 있다. 이는 전환율 저하를 의미하며 하이드레이트 형성으로 인한 MCH 회수율을 낮추는 요인이 될 수 있다. 다만, 등적 조건이 아닌 등압조건 하에서는 기체와 용액의 비율이 큰 문제가 되지 않는다.
- [0047] 상기 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물의 각 메틸사이클로hexan 및 톨루엔의 몰% 함량 수치는 상한 제한이 없을 수 있다. 이는 하이드레이트의 장점으로 작용될 수 있는데, 두 혼합물 간의 비율이 변수로 작용하는 타 공정과는 달리 두 혼합물 간의 비율과 무관하게 메틸사이클로hexan만을 선택적으로 포집할 수 있기 때문이다. 메틸사이클로hexan과 반응할 수 있는 물이 다 소모된다면 메틸사이클로hexan은 액상으로 남아 존재할 수 있다. 당연한 이치로 메틸사이클로hexan의 비율이 너무 낮아진다면 여타 공정과 마찬가지로 회수율 역시 감소할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 가스 하이드레이트 기반의 분리 방법은 순수한 물을 사용하기 때문에 친환경적이며, 다른 기술과의 연계성이 좋다. 메틸사이클로hexan과 톨루엔의 분리는 필수적임에도 두 물질이 비슷한 물성치를 가져 종래 증류 방식으로는 분리가 까다로웠지만 하이드레이트를 활용함으로써 친환경적으로 두 물질 간의 선택적 분리가 가능하다.
- [0049] 종래 공비 증류 및 추출 증류에 추가로 투입되는 제3 성분들은 대부분 유독한 화학물질들이었으나 하이드레이트 기반 기술은 순수한 물을 첨가한다.
- [0050] 상기 메틸사이클로hexan-톨루엔 혼합물 중 메틸사이클로hexan은 하이드레이트 동공에 포집되는 물질이고 톨루엔은 포집되지 않기 때문에 두 물질 간의 완벽한 선택적 분리가 가능하다.
- [0051] 또한, 메틸사이클로hexan과 톨루엔의 비율에 따라 공비점(azeotrope)이 달라지는 종래 증류와는 다르게 두 물질이 어떠한 비율로 존재해도 메틸사이클로hexan만을 선택적으로 포집할 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는, CH_4 ; CHF_3 ; CH_2F_2 ; CH_3F 및 Xe으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 도움 가스(help gas) 존재 하에 수행되는 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명에서는, 열역학적으로 마일드(mild)한 상평형을 가지는 열역학 촉진 가스를 활용해 하이드레이트 형성 공정의 조건을 보다 상온 및 상압에 가까운 조건으로 진행할 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 다른 기체에 비해 월등히 낮은 압력에서 하이드레이트를 형성할 수 있기 때문에 상기 도움 가스는, 불소를 포함하는 가스를 사용하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 도움 가스는 공정에서 발생한다는 기체나 정유 과정에서 발생하는 기체를 활용한다면 공정 가능성 및 효율성이 증가할 것이다.
- [0057] 하이드레이트의 특성 상 어떤 기체를 사용하는지에 따라 생성 온도 및 압력 범위가 달라진다. 또한, 하이드레이트 형성을 위해서는 통상적으로 낮은 온도 및 높은 압력이 요구된다. 즉, 형성온도를 낮추면 압력을 낮출 수 있고 형성온도를 높이면 압력 또한 높여주어야 형성이 가능하다.
- [0058] 하이드레이트의 형성 조건을 파악할 때 "상평형"이라는 개념을 사용한다. 상평형 내에서는 하이드레이트가 열역학적으로 안정하기 때문에 그 구조를 형성하고 유지할 수 있으나 상평형 밖에서는 하이드레이트가 열역학적으로 불안정해 그 구조를 유지할 수 없다. 즉, 하이드레이트를 형성하기 위해서는 상평형 안의 온도와 압력 조건이 요구된다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는, 272 K 내지 303 K; 272 K 내지 290 K; 272 K 내지 280 K; 280 K 내지 303 K; 280 K 내지 290 K; 또는 290 K 내지 303 K;의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로hexan이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계는, 0.1 MPa 내지 5 MPa; 3 MPa 내지 4 MPa; 2 MPa 내지 4 MPa; 2 MPa 내지 3 MPa; 1 MPa 내지 2 MPa; 1 MPa 내지 1.5 MPa; 0.5 MPa 내지 1 MPa; 또는 0.1 MPa 내지 0.5 MPa의 압력 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0061] 따라서, 하이드레이트 상평형은 상평형 '선(line)' 개념도 중요하지만 형성의 개념에서 보았을 때 그 '선' 내부

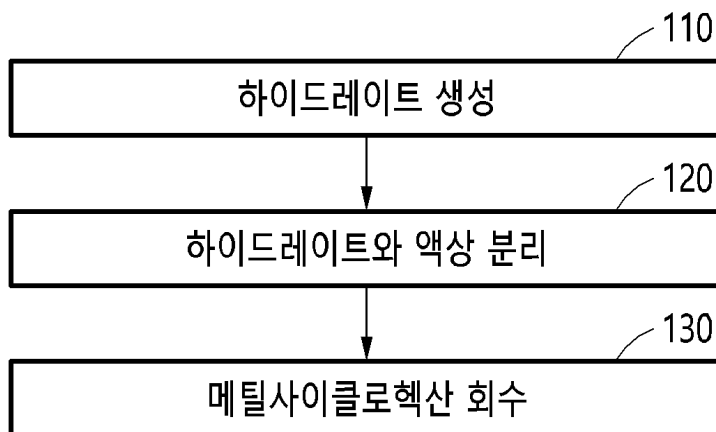
의 '면(face)'의 개념 또한 중요하다.

- [0062] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 마일드한 상평형을 가지는 제논(Xe)의 상평형 그래프이다.
- [0063] 도 2를 참조하면, 네모로 표시한 Xe의 경우 네모 내부 (도 2의 (a)) 영역에서는 하이드레이트 형성이 가능한 것을 의미하고 네모 외부 (도 2의 (b))에서는 하이드레이트 형성이 불가능한 것을 의미한다. 즉, 0.45 °C (273.6 K) 내지 5.85 °C (279 K)의 온도 조건에서 0.15 MPa 내지 0.27 MPa 보다 높은 압력을 주었을 때 형성 가능한 것을 알 수 있다.
- [0064] 이러한 마일드한 열역학적 조건에서 도움 가스와 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물 내 메틸사이클로헥산만이 선택적으로 포집된 하이드레이트를 생성할 수 있다.
- [0065] 상기 하이드레이트와 액상 분리 단계 (120)는, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 것이다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 액상을 분리하는 단계는, 여과(filtration), 세정(washing), 과립화(pelletizing), 원심분리(centrifuge)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 방법을 포함하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 메틸사이클로헥산은 물과는 섞이지 않기 때문에 톨루엔과의 분리만 수행한다면 물과 메틸사이클로헥산의 분리는 수월하게 수행될 수 있다.
- [0068] 상기 메틸사이클로헥산 회수 단계 (130)는, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 해리하여 메틸사이클로헥산을 회수하는 것이다.
- [0069] 상기 도움 가스 및 메틸사이클로 헥산이 각각 포집된 하이드레이트와 나머지 액상 간 분리를 수행하고 하이드레이트를 해리시키면 순수한 메틸사이클로헥산과 물을 회수할 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산의 해리는, 272 K 내지 303 K; 272 K 내지 290 K; 272 K 내지 280 K; 280 K 내지 303 K; 280 K 내지 290 K; 또는 290 K 내지 303 K;의 온도 범위 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산의 해리는, 0.1 MPa 내지 5 MPa; 3 MPa 내지 4 MPa; 2 MPa 내지 4 MPa; 2 MPa 내지 3 MPa; 1 MPa 내지 2 MPa; 1 MPa 내지 1.5 MPa; 0.5 MPa 내지 1 MPa; 또는 0.1 MPa 내지 0.5 MPa;의 압력 조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계에서 방출되는 도움 가스는, 상기 도움 가스 및 메틸사이클로헥산이 각각 포집된 하이드레이트를 생성하는 단계에서 도움 가스로 재사용하는 것일 수 있다.
- [0073] 추가적으로, 상기 메틸사이클로헥산을 회수하는 단계 이후에, 상기 하이드레이트에 포집되지 않은 반응물에 포함되는 톨루엔을 회수하는 단계(미도시);를 더 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 톨루엔은 하이드레이트를 형성하지 않으므로, 상기 하이드레이트에 포집되지 않은 반응물에 포함되는 톨루엔을 쉽게 회수하는 것이다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 각각 회수된 메틸사이클로헥산 및 톨루엔은, 화학공학 공정, 석유화학 공정 또는 액상유기수소운반체(Liquid Organic Hydrogen Carrier; LOHC) 공정에 이용되는 것일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법은 하이드레이트를 활용함으로써 효율적이고 친환경적으로 메틸사이클로헥산 및 톨루엔의 선택적 분리가 가능하다.
- [0078] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0080] **[실시예]**
- [0081] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 가스 하이드레이트 기반 메틸사이클로헥산-톨루엔 혼합물의 고순도 분리 방법의 개략적인 도면이다.

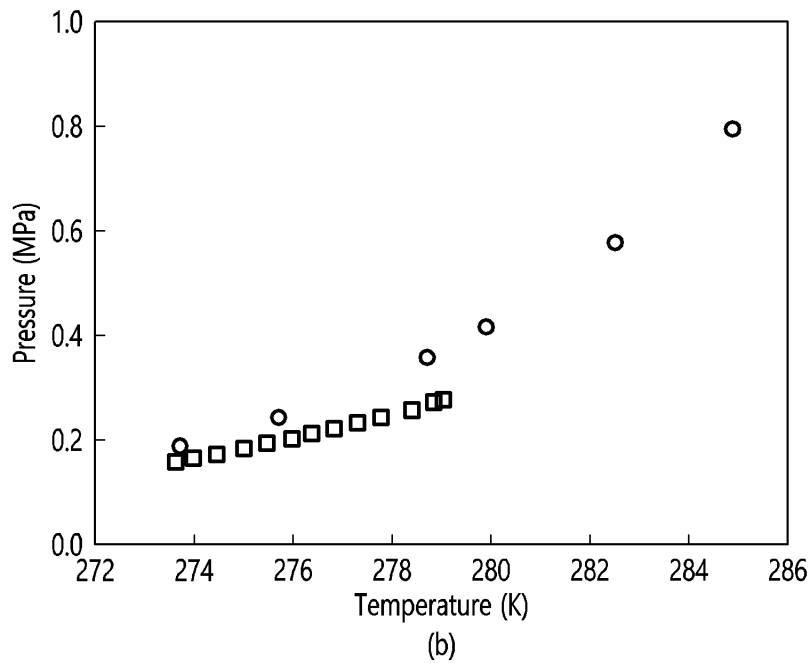
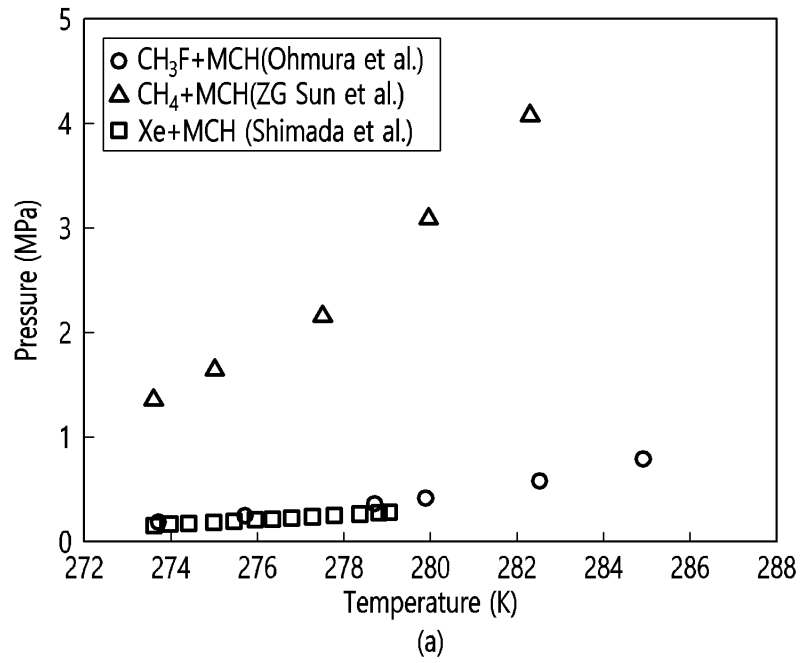
- [0082] MCH, 톨루엔, 물 및 CH_4 가스를 교반을 통해 형성한 하이드레이트를 온도 276.15 K 및 압력 3 MPa 조건에서 형성하였다. MCH와 톨루엔의 비율은 1 : 1로 설정했다. 메탄을 사용한 이유는 NMR 분석의 용이함을 위해서이다.
- [0083] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 하이드레이트의 NMR 분석 결과이다.
- [0084] 도 4를 참조하면, NMR을 통해 고상 유기용매의 피크와 하이드레이트의 피크를 확인할 수 있다. MCH + 톨루엔 + CH_4 하이드레이트의 피크를 확인해보면 각 고상 피크 및 MCH 포집 피크, CH_4 포집 피크 외에는 다른 피크가 발견되지 않았다. 즉, 톨루엔은 하이드레이트 내부에 포집되지 않음을 확인하였다. 이를 통해 이론적으로 MCH와 톨루엔 간 100% 분리가 달성 가능함을 알 수 있다. 실제로 반응 종결 후 반응기를 열어보면 톨루엔만이 액상으로 남아 있는 것을 확인하였다. 그리고 나서, 의도적으로 톨루엔 고상 피크 측정을 위해 하이드레이트 형성 후 포집되지 않은 톨루엔 액상과 함께 샘플링 하였다.
- [0085] 형성 과정 종결 후 하이드레이트와 나머지 액상 간 분리를 여과 공정을 수행하여 하이드레이트를 해리시키면 순수한 메틸사이클로헥산과 물을 회수하였다. 해리되면서 방출되는 기체는 재사용하였다.
- [0086] 상술한 과정을 통해 최종 분리 및 정제된 메틸사이클로헥산은 순도 99.54% 및 회수율 99.2%였고, 상기 반응하지 않은 99.4%의 톨루엔이 회수되었다.
- [0088] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0089] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

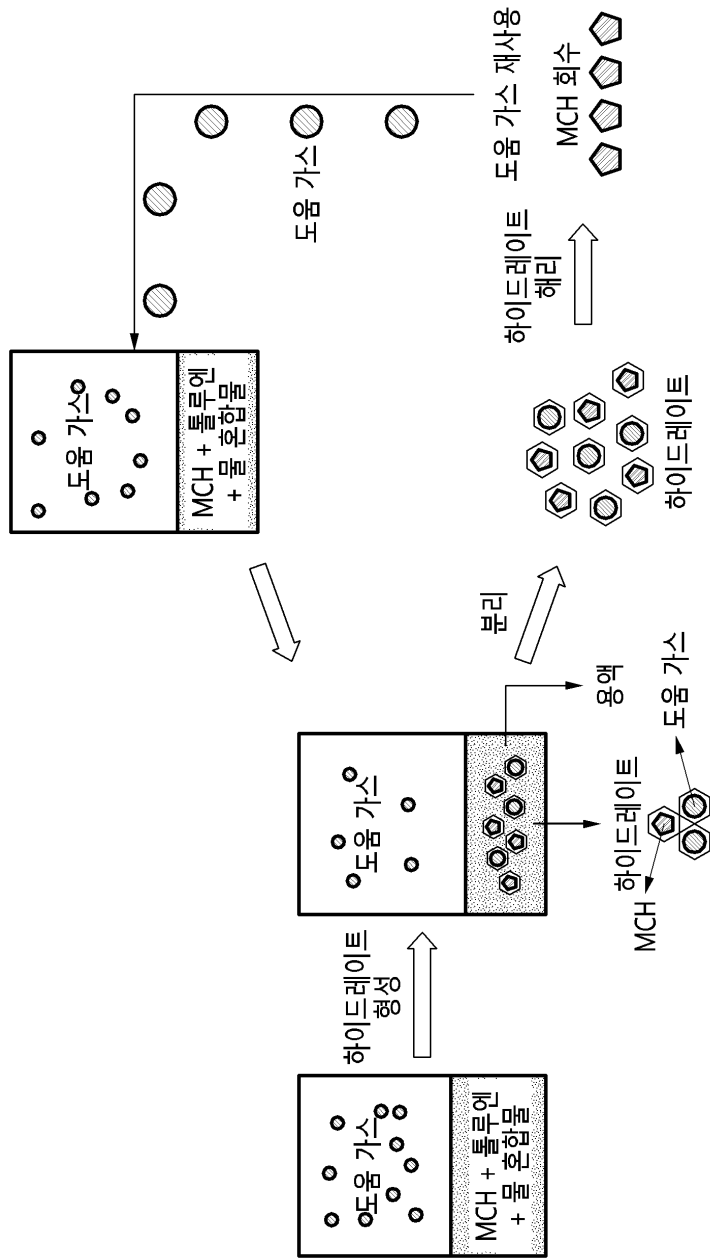
도면1



도면2



도면3



도면4

