



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0089434
(43) 공개일자 2018년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/651 (2006.01) **C08F 2/00** (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) **C08F 210/14** (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 4/651 (2013.01)
C08F 2/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017206

(22) 출원일자(국제) 2016년11월14일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년06월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/061817

(87) 국제공개번호 WO 2017/087316
 국제공개일자 2017년05월26일

(30) 우선권주장
 62/257,357 2015년11월19일 미국(US)

(71) 출원인
 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000
 킹 애프에이에이치디 유니벌시티 오브 패트로레움
 앤 미네랄스
 사우디아라비아, 31261, 다란

(72) 발명자
 아티큘라 무함마드
 사우디아라비아 31261 다란 포스트 오피스 박스
 691 킹 애프에이에이치디 유니벌시티 오브 패트로
 레움 앤 미네랄스 내
 알-사르키 압델살람
 사우디아라비아 31261 다란 포스트 오피스 박스
 691 킹 애프에이에이치디 유니벌시티 오브 패트로
 레움 앤 미네랄스 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 조성물 및 초고분자량 폴리(알파-올레핀) 드래그 감소제의 제조 방법**

(57) 요 약

초고분자량(UHMW) C₄–C₃₀ α-올레핀 드래그 감소제(DRA)의 제조 방법. 이 방법은 반응기에서 제1 α-올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하여 DRA를 제조하는 단계를 포함한다. 촉매는, 본질적으로 화학식 R¹R²N-아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R¹ 및 R² 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민; 화학식 TiX_m을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m은 2.5 내지 4.0이고 X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및 화학식 AlR_nY_{3-n}을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어진다. 또한, 촉매에는 담체 또는 지지체가 없다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)

C08F 210/14 (2013.01)

C08F 4/6421 (2013.01)

C08F 2500/01 (2013.01)

C08F 2500/03 (2013.01)

(72) 발명자

알-테나얀 파이살 모함메드

사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

알-말키 압둘라 라다드

사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

쉬 웨이

사우디아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

호사엔 안와르

사우디아라비아 31261 다란 포스트 오피스 박스
691 킹 에프에이에이치디 유니벌시티 오브 패트로
레움 앤 미네랄스 내

명세서

청구범위

청구항 1

초고분자량(UHMW) C₄–C₃₀ α-올레핀 드래그 감소제(DRA)의 제조 방법으로서,

반응기에서 제1 α-올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하여 UHMW C₄–C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 촉매가 본질적으로

화학식 R¹R²N-아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R¹ 및 R² 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민;

화학식 TiX_m을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및

화학식 AlR_nY_{3-n}을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어지며,

촉매에는 담체 또는 지지체가 없는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 UHMW C₄–C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 단독중합체, 공중합체, 또는 삼원중합체인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합 단계에 제1 α-올레핀 단량체와 제2 α-올레핀 공단량체를 공중합하는 단계가 관여되며, 상기 제1 α-올레핀 공단량체 및 제2 α-올레핀 공단량체는 상이한 C₄–C₃₀ 올레핀인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 α-올레핀 공단량체 및 상기 제2 α-올레핀 공단량체가 C₆–C₁₂ 올레핀을 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 α-올레핀 공단량체가 1-헥센이고 상기 제2 α-올레핀 공단량체가 1-도데센인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 UHMW C₄–C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 비-결정형 구조를 갖는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 중합 단계를 위해 상기 반응기에 첨가하기 전에 할로겐화티탄 및 조촉매를 활성화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 반응기로의 활성화된 할로겐화티탄 및 조촉매들의 첨가 전에 상기 반응기에 삼차 모노페닐 아민을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중합 단계를 위해 상기 반응기에 첨가하기 전에 할로겐화티탄, 조촉매, 및 삼차 모노페닐

아민을 활성화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 용매가 중합 단계 전에, 중합 단계 전반에 걸쳐, 또는 막대 오름 효과(rod climbing effect)의 초기에 첨가되는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 탄화수소 용매가 막대 오름 효과의 초기에 첨가되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 환원제가 AI인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 할로젠판티탄이 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조촉매가 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로일 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리(2-메틸펜틸) 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소프로일 알루미늄 클로라이드, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 브로마이드, 디에틸 알루미늄 요오다이드, 디-n-프로필 알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸 알루미늄 클로라이드, 및 디이소부틸 알루미늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 삼차 모노페닐 아민이 N,N-디에틸아닐린, N-에틸-N-메틸파라톨릴아민, N,N-디프로필아닐린, N,N-디에틸메시틸아민, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 삼차 모노페닐 아민이 N,N-디에틸아닐린을 포함하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 중합 단계가 실온 이하에서 일어나는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 용매가 직쇄 지방족 화합물, 분기형 탄화수소, 지환족 탄화수소, 및 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 탄화수소 용매가 하나 이상의 방향족 용매를 포함하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 중합 단계가 15 내지 25°C의 반응 온도 및 600 내지 800 rpm의 교반기 속도로 4 내지 6시간의 기간 동안 아르곤 분위기에서 일어나는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 UHMW C₄-C₃₀ α -올레핀 중합체 DRA가 적어도 3.25의 분자량 분포(MWD)를 가지며, MWD는 M_w/M_n로서 정의되고, M_w는 중량 평균 분자량이고 M_n은 수 평균 분자량인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 UHMW C₄-C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 적어도 1.5 x 10⁶ g/mol의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 방법.

청구항 23

촉매로서, 상기 촉매는 본질적으로, 화학식 R^1R^2N -아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민;

화학식 TiX_m 을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및

화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어지며,

담체 또는 지지체가 없는 촉매.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 조촉매가 $AlCl_3$ 인 촉매.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 할로겐화티탄이 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 인 촉매.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 조촉매가 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로일 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리(2-메틸펜틸) 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소프로일 알루미늄 클로라이드, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 브로마이드, 디에틸 알루미늄 요오다이드, 디-n-프로필 알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸 알루미늄 클로라이드, 및 디이소부틸 알루미늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 촉매.

청구항 27

제23항에 있어서, 상기 삼차 모노페닐 아민이 N,N-디에틸아닐린, N-에틸-N-메틸파라톨릴아민, N,N-디프로필아닐린, N,N-디에틸메시틸아민, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 삼차 모노페닐 아민이 N,N-디에틸아닐린을 포함하는 촉매.

청구항 29

도판에서 드래그(drag)의 감소 방법으로서,

반응기에서 제1 α-올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하여 UHMW C₄-C₃₀ α-올레핀 공중합체 DRA를 제조하는 단계로서, 상기 촉매가 본질적으로

화학식 R^1R^2N -아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민;

화학식 TiX_m 을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및

화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어지는 단계; 및

UHMW C₄~C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA를 도관 내로 도입하여 도관에서 드래그를 감소시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 UHMW C₄~C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 비-결정형 구조를 갖는 방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 UHMW C₄~C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 적어도 3.25의 분자량 분포(MWD)를 가지며, MWD는 M_w/M_n으로서 정의되고, M_w는 중량 평균 분자량이고 M_n은 수 평균 분자량인 방법.

청구항 32

제29항에 있어서, 상기 UHMW C₄~C₃₀ α-올레핀 중합체 DRA가 적어도 1.5×10^6 g/mol의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 교차 참고

[0002]

본 출원은 2015년 11월 19일에 출원된 미국 특허 가출원 제62/257,357호를 우선권으로 청구하며, 그 전문은 본 원에 참고로 포함된다.

[0003]

기술 분야

[0004]

본 개시의 구현예는 일반적으로 탄화수소 도관에서 사용하기 위한 드래그 감소제의 제조에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 초고분자량 폴리(α-올레핀) 드래그 감소제의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

석유 산업에서, 탄화수소액은 매우 높은 유속으로 도관을 통해 수송된다. 이는 다량의 난류 및 벽 마찰을 생성하여, 유체 유압의 강하를 유도한다. 이러한 압력 강하를 극복하기 위해, 다량의 기계적 에너지가 요구된다. 따라서, 탄화수소액의 수송은 경제적인 난제이다. 드래그 감소제(DRA) 형태의, 초고분자량(UHMW, 분자량(MW) 10^6 이상) 폴리(α-올레핀) 단독중합체 및 공중합체가 이러한 난제를 해결하기 위해 사용되었다. DRA는 난류-매개 마찰 및 와류를 감소시키며, 이는 다시 압력 강하를 감소시킨다. 구체적으로, 파이프라인을 통해 흐르는 탄화수소액 스트림 내로 주입되는 경우, DRA는 파이프라인 벽으로부터 액체 상에서의 드래그 효과를 감소시킴으로써 스트림의 흐름을 증강시킨다. 이는 다시, 파이프에서의 흐름에서 더 우수한 능률화를 일으키며, 에너지 보존을 증가시키고, 파이프라인 운송 비용을 감소시킨다.

[0006]

DRA는 전이 금속 촉매 중합 방법을 사용하여 제조된다; 그러나, 통상적 촉매로부터의 촉매 활성은 충분하지 못하다. 또한, 다른 DRA 합성 방법은 중합이 극저온에서 수행되는 것을 필요로 하며, 이것은 또한 고비용이 소요되며 비효율적이다. 또한, 필요한 드래그 감소 정도를 갖는 DRA를 수득하는 것도 난제가 되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0007]

요약

- [0008] 따라서, 개선된 DRA뿐만 아니라 DRA를 합성하기 위한 개선된 방법 및 개선된 촉매계에 대한 지속적 필요성이 존재한다.
- [0009] 하나의 구현예에서, 초고분자량(UHMW) C_4-C_{30} α -올레핀 드래그 감소제(DRA)의 제조 방법이 제공된다. 이 방법은 반응기에서 제1 α -올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하여 UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 DRA를 제조하는 단계를 포함한다. 촉매는 본질적으로 화학식 R^1R^2N -아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민; 화학식 TiX_m 을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및 화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어진다. 또한, 촉매에는 담체 또는 지지체가 없다.
- [0010] 다른 구현예에서, 촉매가 제공된다. 이 촉매는 본질적으로 화학식 R^1R^2N -아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민; 화학식 TiX_m 을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및 화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어진다. 또한, 촉매에는 담체 또는 지지체가 없다.
- [0011] 다른 구현예에서, 도관에서의 드래그 감소 방법이 제공된다. 이 방법은 반응기에서 제1 α -올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하여 UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 공중합체 DRA를 제조하는 단계를 포함한다. 촉매는 본질적으로 화학식 R^1R^2N -아릴을 갖는 적어도 하나의 삼차 모노페닐 아민으로서, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하는 삼차 모노페닐 아민; 화학식 TiX_m 을 갖는 적어도 하나의 할로겐화티탄으로서, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X는 할로겐 함유 모이어티인 할로겐화티탄; 및 화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 적어도 하나의 조촉매로서, 식 중 R은 탄화수소 라디칼이고, Y는 할로겐 또는 수소이고, n은 1~20인 조촉매로 이루어진다. 이 방법은 또한 UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 DRA를 도관 내로 도입하여 도관에서 드래그를 감소시키는 단계를 포함한다.
- [0012] 기재된 구현예의 추가 특징 및 장점을 후술되는 상세한 설명에 나타낼 것이며, 부분적으로는 그 설명으로부터 당업자에게 용이하게 자명하거나, 후술되는 상세한 설명, 청구범위뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는 기재된 구현예의 실시에 의해 인식될 것이다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0013] 도 1은 본 개시의 하나 이상의 구현예에 따른 DRA의 제조 방법을 도시하는 순서도이며; 및
도 2는 본 개시의 DRA 구현예에 의해 달성되는 드래그 감소를 평가하기 위해 사용된 실험 설비 설정의 모식도이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0014] 본 개시의 구현예는 유동 탄화수소액에 대해 개선된 드래그 감소 백분율을 가지는 (UHMW) C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 드래그 감소제(DRA)를 합성하는 개선된 촉매계 및 중합 방법에 대한 것이다.
- [0015] UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 DRA를 제조하기 위한 방법 구현예는 반응기에서 제1 α -올레핀 단량체를 촉매 및 탄화수소 용매의 존재 하에 중합하는 단계를 포함할 수 있다. UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 DRA는 단독중합체, 공중합체, 또는 삼원중합체를 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, UHMW C_4-C_{30} α -올레핀 중합체 DRA는 제1 α -올레핀 단량체를 제2 α -올레핀 공단량체와 공중합하여 제조되는 공중합체이다.
- [0016] 제1 α -올레핀 및 제2 α -올레핀 공단량체는 C_4-C_{30} α -올레핀, 또는 C_4-C_{20} α -올레핀, 또는 C_6-C_{12} 올레핀을 포

함할 수 있다. 하나의 구현예에서, 제1 α -올레핀 및 제2 α -올레핀 공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 및 이의 조합으로부터 선택되는 상이한 α -올레핀이다.

[0017] 탄화수소 중 DRA의 용해도는 DRA의 효율에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 이론에 구애받지 않고, 단쇄 α -올레핀(예를 들어, C_2 - C_6 α -올레핀) 및 장쇄 α -올레핀(예를 들어, C_8 - C_{12} α -올레핀)의 조합으로 제조되는 DRA는 탄화수소 중 개선된 용해도 및 이에 따라 개선된 드래그 감소 효율을 실증하였다. 하나의 구현예에서, 제1 α -올레핀 공단량체는 1-헥센이며 제2 α -올레핀 공단량체는 1-도데센이다. 제1 α -올레핀 및 제2 α -올레핀 공단량체에 있어서 다양한 몰비가 고려된다. 하나의 구현예에서, α -올레핀 단량체는 1:4 내지 4:1 몰비, 또는 1:2 내지 2:1 몰비, 또는 1:1 몰비로 존재하는 1-헥센 및 1-도데센이다.

[0018] 중합에서 사용되는 본 발명의 촉매의 구현에는 삼차 모노페닐 아민, 할로겐화티탄, 및 조촉매를 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 본 발명의 촉매는 삼차 모노페닐 아민, 할로겐화티탄, 및 조촉매로 이루어지거나 이로 본질적으로 이루어진다. 추가 구현예에서, 촉매에는 담체 또는 지지체가 없다.

[0019] 삼차 모노페닐 아민은 화학식 R^1R^2N -아릴을 가질 수 있으며, 식 중 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, R^1 및 R^2 는 각각 수소, 알킬, 또는 사이클로알킬기일 수 있고, 단 R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 적어도 하나의 탄소 원자를 함유한다. 아릴기는 치환될 수도 치환되지 않을 수도 있다. 삼차 모노페닐 아민의 예는 비제한적으로 N,N -디에틸아닐린, N -에틸- N -메틸파라톨릴아민, N,N -디프로필아닐린, N,N -디에틸메시틸아민, 및 이의 조합을 포함할 수 있다. 하나의 구현예에서, 삼차 모노페닐 아민은 N,N -디에틸아닐린이다.

[0020] 할로겐화티탄은 화학식 TiX_m 을 가지며, 식 중 m 은 2.5 내지 4.0이고, X 는 할로겐 함유 모이어티이다. 하나의 구현예에서, 할로겐화티탄 촉매는, 예를 들어, 다음 복합체 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 에서의 결정형 삼염화티탄이며, 이는 사염화티탄($TiCl_4$)을 금속 알루미늄(Al)으로 환원시켜 제조된다.

[0021] 조촉매는 화학식 AlR_nY_{3-n} 을 갖는 유기 알루미늄 화합물일 수 있고, 식 중 R 은 탄화수소 라디칼이고, Y 는 할로겐 또는 수소이고, n 은 1~20이다. 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있는 이러한 유기 알루미늄 화합물의 대표예는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리- n -프로필 알루미늄, 트리- n -부틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리- n -헥실 알루미늄, 트리(2-메틸펜틸) 알루미늄, 트리- n -옥틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소프로일 알루미늄 클로라이드, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 브로마이드, 디에틸 알루미늄 요오다이드, 디- n -프로필 알루미늄 클로라이드, 디- n -부틸 알루미늄 클로라이드, 및 디이소부틸 알루미늄 클로라이드이다. 하나의 구현예에서, 조촉매는 디에틸 알루미늄 클로라이드이다.

[0022] 촉매 성분에 있어서 다양한 양이 고려된다. 예를 들어, 삼차 모노페닐 아민은 0.1밀리몰($mmol$) 내지 2 $mmol$, 또는 0.25 $mmol$ 내지 1 $mmol$, 또는 0.4 $mmol$ 내지 0.8 $mmol$, 또는 0.5 $mmol$ 의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 할로겐화티탄은 0.1밀리몰($mmol$) 내지 1 $mmol$, 또는 0.2 $mmol$ 내지 0.8 $mmol$, 또는 0.2 $mmol$ 내지 0.5 $mmol$, 또는 0.25 $mmol$ 의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 조촉매는 0.2밀리몰($mmol$) 내지 5 $mmol$, 또는 0.5 $mmol$ 내지 2.5 $mmol$, 또는 0.8 $mmol$ 내지 1.5 $mmol$, 또는 1.0 $mmol$ 의 양으로 존재할 수 있다. 조촉매 대 할로겐화티탄의 몰비는 1:1 내지 10:1, 또는 2:1 내지 8:1, 또는 3:1 내지 5:1, 또는 4:1일 수 있다. 대안적으로, 조촉매 대 삼차 모노페닐 아민의 몰비는 1:1 내지 5:1, 또는 2:1 내지 4:1, 또는 2:1일 수 있다.

[0023] 탄화수소 용매는 다양한 용매 조성물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 할로겐화 탄화수소 용매, 예컨대 에틸렌 디클로라이드가 탄화수소 용매에 대해 고려된다. 또한, 탄화수소 용매는 방향족 용매, 예컨대 톨루엔, 또는 쿠멘을 포함할 수 있다. 적합한 방향족 용매의 상업적 예는 Koch Sure Sol® 100 및 KOCH Sure Sol® 150을 포함한다. 다른 용매는 직쇄 지방족 화합물(예를 들어, 헥산 및 햅탄), 분기형 탄화수소, 고리형 탄화수소, 및 이의 조합을 포함할 수 있다. 후술되는 단락에 기재될 바와 같이, 용매의 첨가 및 용매 첨가 시점은 DRA의 최종 특성에 영향을 미칠 수 있다.

[0024] 도 1에 도시된 구현예를 참고하여, DRA의 제조 방법(100)은 제1 건조 α -올레핀 단량체 및 선택적으로 제2 α -올레핀 단량체를 반응기 또는 일련의 반응기에 전달하는 단계(110)를 포함한다. 특정 구현예에서, 반응기는 교반 막대 또는 유사한 진탕 장치를 포함할 수 있다. 여러 구현예에서, 반응기는 연속식, 회분식, 또는 반-회분식 교반 탱크 반응기이다. 이들 올레핀 단량체는 용매의 존재 하에 및 선택적으로 스캐빈저, 예컨대 트리이소부틸

알루미늄(TIBA)의 존재 하에 포함될 수 있다. 특정 구현예에서, 반응기는 불활성 기체로 처리될 수 있다. 예를 들어, 제1 α -올레핀 단량체 및 제2 α -올레핀은 아르곤 흐름 하에 반응기로 전달될 수 있다.

[0025] 다시 도 1을 참고하여, 촉매는 반응기로의 전달 전에 활성화될 수 있다. 하나의 구현예에서, 활성화 단계(120)에는 반응기로의 전달 전에 가열에 의해 할로겐화티탄 및 조촉매를 활성화하는 단계가 관여될 수 있다. 다양한 온도, 예를 들어 30 내지 60°C, 또는 40°C가 고려된다. 다른 구현예에서, 삼차 모노페닐 아민은 활성화 단계 동안 할로겐화티탄 및 조촉매와 혼합된다. 대안적으로, 삼차 모노페닐 아민은 활성화된 할로겐화티탄 및 조촉매의 반응기로의 첨가 전에 또는 후에 할로겐화티탄 및 조촉매와 별도로 반응기에 첨가될 수 있다.

[0026] 다음으로, 활성화된 촉매를 반응기에 첨가하여(130) 중합을 개시할(150) 수 있다. 중합은 상온 이하에서 일어날 수 있다. 특정 구현예에서, 중합은 상온에서 일어날 수 있다. 특정 장점에 제한되지 않고, 상온에서의 중합 수행은 극저온 조건 하에 작동하는 다른 통상적 방법에 비해 공정 비용을 감소시킨다.

[0027] 다른 구현예에서, 중합은 15 내지 25°C의 반응 온도로 4 내지 6시간의 기간 동안 아르곤 분위기에서 일어날 수 있다. 적어도 하나의 구현예에서, 아르곤에서의 중합은 -20 내지 30°C의 반응 온도로 일어날 수 있다. 또한, 적어도 하나의 구현예에서, 아르곤에서의 중합 시간은 30분 내지 12시간의 기간 동안으로 연장될 수 있다. 전술된 바와 같이, 반응기는 기계적 교반 장치에 의해 진탕될 수 있다. 예를 들어, 교반 속도는 분 당 400 내지 900회 전(rpm), 600 내지 800 rpm, 또는 700 rpm일 수 있다.

[0028] 도 1을 참고하여, 탄화수소 용매(140)는 방법 동안 1회, 점진적으로, 또는 다회 첨가될 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 용매는 중합 단계(150) 전에 벌크(142)로 첨가될 수 있다. 대안적으로, 탄화수소 용매는 중합 방법에 걸쳐 점진적으로, 또는 "막대 오름 효과(rod climbing effect)"(160)의 시작 후에 첨가될 수 있다. 막대 오름 효과는 (i) 반응 혼합물의 점도가 소정 임계 값을 초과하고, 및 (ii) 반응 혼합물의 표면에 대한 법선력이 대응하는 접선력을 초과하는 경우, 반응기에서의 기계적 교반으로 생성되어 혼합물이 교반 막대로 상승하거나 오르도록 유도하는 현상을 지칭한다.

[0029] 다시 도 1을 참고하여, 반응기는 메탄올로 켄칭됨으로써(170) 중합 방법을 적어도 부분적으로 종료시킬 수 있다. 이 시점에서, UHMW C₄-C₃₀ α -올레핀 DRA가 제조된다(180). 특정 구현예에서, DRA는 비-결정형 또는 무정형 구조를 가질 수 있다. 대안적 켄칭 절차가 중합 방법을 종료하기 위한 대안적 절차로서 고려된다.

[0030] 이론에 구애받지 않고, 추가 분기화, 예를 들어, 장쇄 분기화는 DRA의 용해도를 증강시킬 수 있다. 이러한 증가된 분기화는 부분적으로 분자량 분포(MWD) 계측에 의해 정량화될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, UHMW C₄-C₃₀ α -올레핀 공중합체 드래그 감소제는 적어도 2.0의 MWD를 가질 수 있고, 여기서 MWD는 M_w/M_n으로서 정의되며, M_w는 중량 평균 분자량이고 M_n은 수 평균 분자량이다. 다른 구현예에서, MWD는 적어도 3.25일 수 있다. 또한, UHMW C₄-C₃₀ α -올레핀 중합체 드래그 감소제는 적어도 1.5×10^6 g/mol, 또는 적어도 2.0×10^6 g/mol, 또는 적어도 2.5×10^6 g/mol의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다. 다분산성 지수(PDI)는 적어도 2.0일 수 있다.

[0031] 본 개시의 구현예에 관한 추가 상세사항에 대해, 다음 실시예가 제공된다.

실시예

[0033] 모든 합성 절차 및 조작은 아르곤, 표준 Schlenk 기법, 및 글러브 박스를 사용해서 불활성 환경 하에 수행하였다. 톨루엔, 1-헥센(C₆), 및 1-도데센(C₁₂)은 하룻밤 동안 실온에서 활성화된 4A 분자체와 접촉시켜 건조하였다. 분자체는 230°C에서 활성화하였다.

참고예

[0035] 1-헥센(C₆) 및 1-도데센(C₁₂)을 컴퓨터-인터페이스의, AP-Miniplant GmbH 실험실-규모 반응기 설정을 사용해서 공중합하였다. 반응기는 고정된 상부 헤드 및 1-리터 자켓보유 Buechi 유리 오토클레이브로 이루어진다. 유리 반응기를 120°C에서 2시간(h) 동안 베이킹하였다. 이어서, 이를 동일한 온도에서 4회 질소로 퍼징하였다. 반응기를 120°C부터 실온까지 냉각하였다.

[0036] 구체적으로, 건조 n-헥산 200밀리리터(ml) 및 1.0 M 트리이소부틸알루미늄(TIBA) 1.0 ml 중에 용해된 원하는 부피의 1-헥센(C₆), 도데센(C₁₂), 및 건조 톨루엔을 온화한 아르곤 흐름 하에 반응기로 옮겼다.

- [0037] 건조 톨루엔 중에 용해된 요구되는 양의 고체 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 을 30분(min) 동안 40°C에서 가열하여 Schlenk 플라스크에서 계산된 양의 디에틸 알루미늄 클로라이드(DEALC)로 사전-활성화하였다.
- [0038] 사전-활성화된 촉매 용액의 전체 부피를 온화한 아르곤 흐름 하에 반응기 내로 사이펀 흡입시켜 각각 20°C 및 700 rpm으로 설정된 반응 온도 및 교반기 속도로 5시간 동안 중합을 시작하였다. 추가적으로, 막대 오름 효과가 시작되었을 때 200 mL의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 강력히 진탕하며 메탄올을 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭하였다.
- [0039] 전술된 바와 같은 중합 시도의 완료 시, 반응기를 개방하고, 생성된 꿀-유사 반응 혼합물을 병에 보관하고, 그 중량을 결정하였다. 다음 시도를 위해 기술적 등급 톨루엔을 사용하여 유리 반응기 용기를 세정하였다.
- [0040] 합성된 C_6-C_{12} 참고 공중합체를 고온 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(Polymer Lab GPC 220, UK)를 사용하여 중량 평균 분자량 M_w 의 측면에서 특성규명하였다.
- [0041] 다음 표는 앞의 참고예뿐만 아니라 추가 실시예에 의해 제조된 DRA의 특성을 기재한다. 전이 금속-촉매 올레핀 중합에서, M_w 및 촉매 생산성은 대략 역의 상관관계를 갖는다. 그러나, 촉매 생산성은 열역학, 동역학, 및 물질 전달 한계와 조합되는 단량체 및 공단량체 농도, 거시-혼합 및 미시-혼합, 그리고 온도의 복합 함수이다. 바람직하게는, M_w 를 1×10^6 g/mol 초과로 유지하면서 촉매 생산성을 최대화한다.

표 1

DRA 합성(중합) 시도의 요약

| 합성예 | 중합 조건 | 총 단량체 전 환율(%) | 촉매 생산성 DRA g/(촉매 g h) | DRA $M_w \times 10^6$ (g/mol) | MWD |
|-------|--|---------------|-----------------------|-------------------------------|------|
| 참고예 | <ul style="list-style-type: none"> $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ (전-촉매)를 30분 동안 가열에 의해 DEALC 조촉매로 활성화하여 몰비가 1 초과인 DEALC:$TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$을 달성하였다. 회석 전 전체 반응 부피 = 200 mL. 또한, 막대 오름 효과가 발생하기 시작함이 관찰되었을 때인 반응 30분 후 200 mL의 건조 톨루엔을 첨가하였다. 1-헥센(C_6)을 $C_6:C_{12}$의 주어진 몰비로 20 °C에서 도데센(C_{12})과 공중합하였다. 1 mL TIBA를 스캐빈저로서 사용하였다. 반응기 교반기 속도 = 700 rpm. 중합 시도 기간 = 5 h | 38.46 | 56 | 2.37 | 3.81 |
| 실시예 1 | 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린을 전-촉매의 활성화 동안 사용한 것을 제외하고, 이 실시예를 참고예와 동일하게 수행하였다. | 53.15 | 77 | 1.70 | 3.39 |
| 실시예 2 | 이 실시예를 실시예 1과 동일하게 수행하였다; 그러나, 막대 오름 효과가 발생하기 시작함이 관찰되었을 때 중합 시도 전반에 걸쳐 200 mL의 건조 톨루엔을 적가하였다. | 35.93 | 52 | 3.42 | 3.48 |
| 실시예 3 | 이 실시예를 다음 차이를 가지고 실시예 1과 동일하게 수행하였다; 반응 막대 오름 효과가 발생하기 시작함이 관찰되었을 때인 반응 30분 후 30 mL의 쿠멘(점도 감소제) 및 170 mL의 톨루엔을 첨가하였다. | 54.38 | 79 | 2.43 | 3.82 |
| 실시예 4 | <ul style="list-style-type: none"> $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 및 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린을 먼저 30분 동안 활성화하였다. 이어서, 중합 반응기 내로의 공급 전 30분 동안 DEALC를 첨가하고 활성화하였다. 중합을 참고예에 예시된 바와 같이 수행하였다. | 45.83 | 67 | 2.23 | 2.63 |

| | | | | | |
|-------|---|-------|----|----------------|------|
| 실시예 5 | · 중합 반응기 내로의 공급 전 30분 동안 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$, 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린, 및 DEALC를 활성화하였다. · 중합을 참고예에 예시된 바와 같이 수행하였다. | 33.90 | 49 | 2.50 | 2.08 |
| 실시예 6 | · 이 실시예를 실시예 1과 동일하게 수행하였다; 그러나 30분 후(막대 오름 효과가 발생하기 시작함이 관찰되었을 때), 0.5 mmol의 벤조페논(루이스 염기)을 반응기에 첨가하였다. · 마지막으로, 다시 5분 후, 190 mL의 전조 톨루엔을 반응기에 공급하였다. | 21.48 | 39 | 2.63 | 3.02 |
| 실시예 7 | · 단계 1: 0.5 mmol의 벤조페논을 30분 동안 DEALC와 반응시켰다. · 단계 2: 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린을 30분 동안 벤조페논/DEALC 반응 혼합물과 반응시킨다. · 단계 3: 단계 2 반응 혼합물을 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 과 30분 동안 반응시켜 최종 촉매를 제형화하였다. · 중합을 참고예에 예시된 바와 같이 수행하였다. | 21.59 | 16 | 3.85 | 2.18 |
| 실시예 8 | · 단계 1: 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린을 30분 동안 DEALC와 반응시켰다. · 단계 2: 0.5 mmol의 벤조페논을 30분 동안 단계 1 반응 혼합물과 반응시켰다. · 단계 3: 단계 2 반응 혼합물을 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 과 30분 동안 반응시켜 최종 촉매를 제형화하였다. · 단계 4: 중합을 참고예에 예시된 바와 같이 수행하였다. | 11.53 | 17 | 1.85 | 2.36 |
| 실시예 9 | · 단계 1: 0.5 mmol의 벤조페논 및 0.5 mmol의 N,N-디에틸아닐린을 30분 동안 DEALC와 반응시켰다. · 단계 2: 단계 1 반응 혼합물을 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 과 30분 동안 반응시켜 최종 촉매를 제형화하였다. · 단계 3: 중합을 참고예에 예시된 바와 같이 수행하였다. | 11.18 | 16 | 2.60 | 2.58 |
| DRA1 | Scientific Products Inc., 카탈로그 번호: 040D로 이용 가능한 상업적으로 합성된 상태의 폴리이소부틸렌(PIB). | | | 2.8 (점도 평균) | 3.02 |
| DRA2 | ConocoPhillips LP 100: 폴리(1-데센) UHMW 중합체 | | | 2.20 | 2.33 |

[0043] 실시예 1을 참고예와 비교할 때, 실시예 1에서 삼차 모노페닐 아민(N,N-디에틸아닐린)의 첨가가 단량체 전환율 및 촉매 생산성을 개선함이 명확하다. 또한, 실시예 2를 실시예 3과 비교할 때, 실시예 3에서와 같이 막대 오름 효과의 시작 시 탄화수소 용매, 예컨대 쿠멘 및 톨루엔의 첨가는 탄화수소 용매가 방법 전반에 걸쳐 적가되어 포함되는 실시예 2에 비해 단량체 전환율 및 촉매 생산성이 더 우수함이 명확하다. 또한, 실시예 1, 3, 및 4를 참고예와 비교할 때, 촉매 생산성의 증가가 관찰된다. 이론에 구애받고자 하지 않고, 참고예에 비해 실시예 1, 3, 및 4에서의 더 높은 촉매 생산성은 전촉매 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 과 N,N-디에틸아닐린의 상호작용 및 복합화의 결과인 것으로 여겨진다. N-N-디에틸아닐린은 입체적으로 그리고 전자적으로 장애를 받는다. 입체 장애는 N 혼테로원자 상의 에틸 치환체로부터 기인한다. 유사하게, 전자-인출 치환체인 폐닐기는 염기성 N 혼테로원자 상에서 전자 밀도를 감소시키며 전자 효과를 도입한다. 이러한 응집성 및 조합된 입체 및 전자 효과가 촉매 촉진제의 역할을 담당함으로써 참고예에 비해 촉매 생산성을 증가시킨다. 증가된 촉매 생산성은 더 큰 생산 부피를 생성하며 상응하는 제조 비용의 감소를 허용한다.

[0044] 공정 파라미터에 대한 조절은 또한 촉매 생산성에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로, 실시예 5에서 전촉

매 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$, N,N-디에틸아닐린, 및 DEALC를 모두 함께 접촉시켰다. 이는 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 및 DEALC 둘 다와 동시에 배위될 수 있는 루이스 염기(N,N-디에틸아닐린)를 생성한다. 이는 DEALC에 의한 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 의 알킬화, 및 티타늄에서의 개방 배위 부위의 후속 생성에 불리하게 영향을 미쳐, 촉매 생산성 강하를 일으키는 활성 부위를 형성한다. 또한, 막대 오름 효과가 주지되자마자 톨루엔을 단일 볼루스로 첨가한 참고예 및 실시예 1, 3, 및 4에서와 달리 실시예 2에서는 200 mL의 톨루엔을 중합 시도 전반에 걸쳐 적가하였다. 적가는 중합이 미반응 단량체를 갖는 활성 센터를 함유하는 성장 중합체의 요망되는 거시혼합 및 미시혼합을 제한하는 고점성으로 변하도록 허용한다. 이는 촉매 생산성의 상당한 감소를 일으킨다. 마지막으로, 실시예 6~9에서는 벤조페논을 첨가하였다. 벤조페논은 전파 및 종료 속도를 모두 감소시키지만, 종료 속도가 전파보다 더 감소되어 촉매 생산성의 전체 감소를 일으켰다. 그러나, 촉매 생산성의 감소는 드래그 감소 성능의 상응하는 개선을 일으킬 수 있다. 이와 같이, 공정 조절을 통해, 원하는 드래그 감소 성능 및 허용 가능한 촉매 생산성을 갖는 DRA의 형성 방법이 달성될 수 있다.

[0045] 드래그 감소 평가

C_6-C_{12} 참고 UHMW 공중합체의 드래그 감소 성능을 도 2에 나타낸 실험 설정을 사용하여 평가하였다. 이는 0.5인치 외부 지름(OD = 0.01270 m) 및 0.4인치 내부 지름(ID = 0.01016 m)의 수평 스테인리스 스틸 파이프라인으로 이루어진다. 제1 압력 센서(220)를 케로센 탄화수소액 입구(216)로부터 약 4미터(m)에 배치하였다. 제2 압력 센서(222)를 제1 압력 센서(220)로부터 1.5 m에 배치하였다. DRA 주입 지점(218)을 케로센 유체 입구(216)로부터 20 cm에 배치한다. 압력 구배를 제조업체에서 언급하는 0.065% 미만 오차를 갖는 고정확도 압력차 변환장치(224)(Siemens)를 사용하여 측정하였다. 처음에 탱크(200)에 보관된 케로센 유체의 흐름은 볼 벨브(202, 209), 펌프(204), 및 유량 제어 벨브(206)에 의해 전달하고 제어하였다. 케로센의 유속을 제조업체에서 언급하는 2% 미만 오차를 갖는 고정확도 볼텍스 유량계(208)를 사용하여 측정하였다. 액체의 온도를 평가 섹션 끝에 배치된 저항 온도 검출기(RTD) 온도 센서(226)를 사용하여 측정하였다. 온도 센서(226)의 하류에, 일부 DRA 주입 케로센 유체를 분할장치(230)에서 분리하여 일부는 폐기물 탱크(234)에 폐기하고, 다른 일부는 케로센 탱크(200)로 재활용하였다.

다시 도 2를 참고하여, 표 1에 기재된 실시예에서 제조된 DRA인 액체 케로센을 용매로서 포함하는 DRA 중합체 용액을 격막 투여 펌프(212)를 사용하여 평가 파이프 내로 주입하였다. 반응 혼합물에서의 중합체 함량을 사용하여 DRA 중합체 용액 농도를 결정하고 혼합 후 평가 파이프에서 DRA 백만분의 120부(ppm)가 되도록 설정되었다. DRA 중합체 용액의 유속을 펌프(212)가 라인-업된 가변 속도 드라이브(214)로 제어하였다. 상이한 속도를 사용한 각각의 실험 전에 펌프(212)를 검정하였다. 펌프 속도는 0 내지 1,400 rpm으로 변하였다. 펌프 유속을 2~4%의 정확도로 0.01 내지 2 L/분으로 변화시켰다. DRA 중합체 용액을 케로센 입구(216)의 상류 20 cm에 배치된, 2 mm 지름을 갖는 파이프 상부 단일 구멍인 DRA 주입 지점(218)에서 케로센 공급물 내로 도입하였다.

10 L/분의 케로센 유속을 사용하여 C_6-C_{12} 참고 UHMW 공중합체의 드래그 감소 성능 평가를 수행하였다. 이는 파이프 내 케로센의 평균 속도를 레이놀드(Reynolds)수 약 18,850을 갖는 약 2.1 m/s(6.8 ft/s)로 만들며, 이는 높은 난류 흐름을 시사한다.

드래그 감소 효과를 다음과 같이 드래그-감소%(DR%)로 표현한다:

$$DR\% = (1)$$

식 중 및 는 각각 드래그-감소제를 포함하는 및 포함하지 않는 압력 강하이다.

아래의 표 2는 표 1의 실시예에 대한 드래그 감소를 요약한다.

표 2

DRA 성능 시도의 요약

| DRA 시도 | 파이프라인에서의 DRA 농도(ppm) | 드래그 감소 수준 [*] (DR%) |
|--------|----------------------|------------------------------|
| 참고예 | 120 | 56.5 |
| 실시예 1 | 120 | 44.0 |
| 실시예 2 | 120 | 58.5 |
| 실시예 3 | 120 | 36.0 |

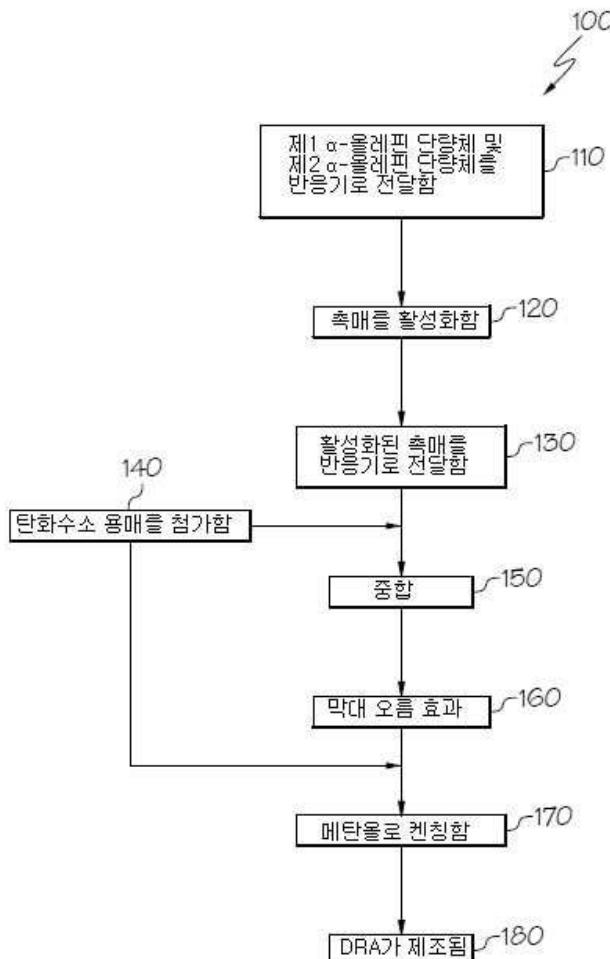
| | | |
|-------|-----|------|
| 실시예 4 | 120 | 34.0 |
| 실시예 5 | 120 | 39.0 |
| 실시예 6 | 120 | 43.0 |
| 실시예 7 | 120 | 54.5 |
| 실시예 8 | 120 | 51.0 |
| 실시예 9 | 120 | 49.5 |
| DRA1 | 120 | 28.0 |
| DRA2 | 120 | 47.8 |

[0054] 실시예 1 내지 9 및 참고예를 상업적으로 이용 가능한 DRA1과 비교할 때, 드래그-감소%에서의 명확한 개선이 뚜렷하다. 유사하게, 상업적으로 이용 가능한 DRA2와 비교되는 경우에도 실시예 2 및 7 내지 9는 드래그-감소%의 명확한 개선을 나타낸다. 드래그 감소 수준의 개선은 요구되는 펌핑 에너지의 감소 그리고 전력 및 연관된 비용에서 상응하는 절감을 일으킨다.

[0055] 당업자에게는 청구되는 요지 사안의 정신 및 범위에서 벗어나지 않고, 기재되는 구현예에 다양한 변형 및 변이가 수행될 수 있음이 자명하다. 따라서 본 명세서는 다양한 기재된 변형 및 변이가 첨부되는 청구범위 및 이의 균등부의 범위 내인 한, 이러한 구현예의 변형 및 변이를 포괄하려는 것이다.

도면

도면1



도면2

