



- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007120
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 7일 (07.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0090330 2012년 8월 17일 (17.08.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이주동 (LEE, Ju Dong); 611-751 부산시 연제구 연산 9동 땅미주공아파트 120동 404호, Busan (KR). 강경찬 (KANG, Kyeong Chan); 706-090 대구시 수성구 지산동 1192-20, Daegu (KR). 김종하 (KIM, Jong Ha); 331-737 충청남도 천안시 서북구 불당동 대원칸타빌아파트 602동 604호, Chungcheongnam-do (KR). 임재일 (LIM, Jae Il); 701-760 대구시 동구 신암2동 강남아파트 104동 202호, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울특별시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

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

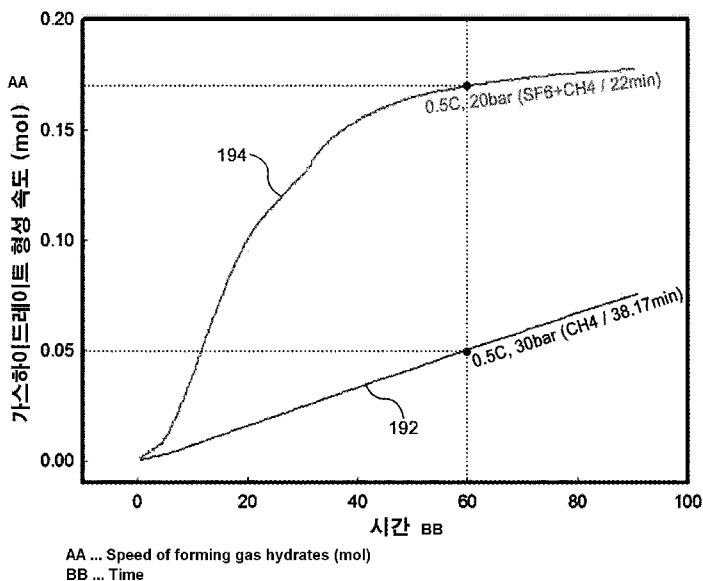
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GAS HYDRATE BY REACTING PLURALITY OF GUEST GASES AND WATER

(54) 발명의 명칭: 복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법



(57) Abstract: A method for producing a gas hydrate by reacting a plurality of guest gases and water, according to the present invention, is characterized by the solubility of a first guest gas in water which is higher than the solubility of a second guest gas in water, and the pressure for producing a gas hydrate of the second gas is lower than the pressure for producing a gas hydrate of the first gas. Existing methods for producing gas hydrates lowered economic feasibility and productivity by reacting a single guest gas with water, but the present invention overcomes these problems thereby improving hydrate production efficiency while facilitating gas hydrate production at a lower pressure.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 복수의 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법은 제 1 게스트 가스의 물에 대한 용해도가 제 2 게스트 가스의 물에 대한 용해도보다 크며, 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력은 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력보다 낮은 것을 특징으로 한다. 종래의 가스하이드레이트 생산 방식에서는 단일한 게스트 가스를 물과 반응하게 함으로써 발생하는 경제성 및 생산성 측면에서의 저하를 가져왔으나, 본 발명은 이런 문제를 극복함으로써 수

화물 제조 효율 향상과 동시에 보다 저압에서 용이하게 가스하이드레이트를 제조할 수 있게 한다.

명세서

발명의 명칭: 복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 가스하이드레이트 형성조건(상평형조건)이 상이한 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 물에 대한 용해도가 큰 제 1 게스트 가스 및 저압 반응이 용이한 제 2 게스트 가스를 동시에 반응기에 주입하여 반응하게 함으로써 비교적 저압 상태에서 고속으로 상평형조건이 상이한 복수의 게스트 가스를 이용하여 가스하이드레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)란 호스트(host) 분자들이 수소 결합을 통해 형성하는 3차원 격자 구조에 게스트(guest) 분자들을 화학적인 결합을 하지 않고 물리적으로 포획하여 가둔 결정성 화합물을 말한다. 호스트 분자가 물 분자이고, 게스트 분자가 메탄이나 에탄, 프로판, 또는 이산화탄소와 같이 저분자 가스 분자들인 경우 가스하이드레이트(gas hydrate)라고 한다.
- [3] 가스하이드레이트는 1810년 영국의 Humphry Davy경에 의해 처음 발견되었다. 그는 영국의 왕립협회를 대상으로 하는 Bakerian Lecture에서 chlorine과 물을 반응시킬 때 얼음과 유사한 형태의 화합물이 생기지만 그 온도가 0°C보다 높다는 것을 발표하였다. 1823년 Michael Faraday가 10개의 물 분자에 대하여 1개의 chlorine 분자가 반응하여 가스하이드레이트가 생성되는 것을 최초로 밝혀냈다. 이후 현재에 이르기까지 가스하이드레이트는 상변화물질(phase change material, PCM) 중의 하나로 학문적인 연구가 계속되고 있으며 주요 연구내용으로 상평형과 생성/해리 조건, 결정 구조, 다결정의 공존현상, 동공 내의 경쟁적 조성 변화 등을 들 수 있으며, 이외에도 다양한 미시 또는 거시적 측면에서의 세밀한 연구가 진행되고 있다.
- [4] 가스하이드레이트에 포획될 수 있는 게스트 분자는 현재까지 약 130여 종이 알려지고 있으며, 그 예시로서 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , SF_6 등이 있다. 또한 가스하이드레이트 결정구조(crystal structure)들은 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동(cavity)으로 구성되어 있으며 가스분자의 종류와 생성 조건에 따라 체심 입방 구조 I(body-centered cubic structure I, sI), 다이아몬드형 입방 구조 II(diamond cubic structure II, sII)와 육방 구조 H(hexagonal structure H, sH)의 결정구조로 이루어져 있다. sI과 sII는 객체분자의 크기에 의해 결정되며, sH에서는 객체분자의 크기와 형태가 중요한 요소가 된다.
- [5] 심해와 영구동토지역에 자연적으로 부존하는 가스하이드레이트의 게스트 분자는 대부분 메탄이며 이러한 메탄은 연소시 이산화탄소(CO_2) 발생이 적어

친환경적 청정 에너지원으로 각광받고 있다. 구체적으로 가스하이드레이트는 기존 화석 연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 사용될 수 있으며, 하이드레이트 구조를 이용한 천연 가스 고체화 저장 및 수송에 사용될 수 있으며, 온난화 방지를 위한 CO₂의 격리/저장에 사용될 수 있으며, 가스 또는 수용액의 분리기술로서 특히 해수 담수화장치에도 사용될 수 있어서 그 활용도는 매우 높다.

- [6] 또한, 가스하이드레이트는 이를 이용한 천연가스 고체화 저장 및 수송, 해수담수화 응용 기술 등에 있어서 비교적 저압에서 고속으로 가스하이드레이트를 제조하는 방법이 상용화에 있어서 중요한 요소가 된다.
- [7] 종래의 경우에는 가스하이드레이트 생성을 촉진하기 위해서 반응기 내에 별도로 투여되는 촉진제, 반응기 내외에 설치되는 교반기, 냉각 자켓 등을 통한 열교환 효율을 증가시켜 유입된 물질 간의 반응을 촉진시키지만 이는 촉진제를 투여하거나 별도의 장치를 사용함으로써 추가 경비가 소모되며, 여전히 저압에서 경제성 및 생산성을 만족할 정도의 가스하이드레이트 생성 속도를 유지하는 것이 현실적으로 용이하지 않다는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서, 가스하이드레이트 형성조건(상평형조건)이 상이한 2개의 게스트 가스를 주입하여 물과 반응하게 함으로써, 고속으로 가스하이드레이트를 제조할 수 있는 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 구체적으로는 제 1 게스트 가스는 물에 대한 용해도가 우수하며, 제 2 게스트 가스는 제 1 게스트 가스 보다 낮은 압력에서 가스하이드레이트를 형성하여 비교적 저압에서 고속으로 가스하이드레이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 제공되는 본 발명에 따른 제 1 게스트 가스, 제 2 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법에서, 상기 복수의 게스트 가스는 제 1 게스트 가스 및 상기 제 1 게스트 가스와는 하이드레이트 생성 조건이 상이한 제 2 게스트 가스를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [11] 상기 제 1 게스트 가스의 표준상태(STP)에서의 물에 대한 용해도는 동일한 조건에서 상기 제 2 게스트 가스의 물에 대한 용해도보다 크고, 상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력은 상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력보다 낮은 것이 바람직할 수 있다.
- [12] 상기 제 1 게스트 가스의 물에 대한 용해도는 표준상태(STP)에서 0.5 내지 10 g/L인 것이 바람직할 수 있다.

- [13] 주어진 온도 조건에서 상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력은 상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력보다 낮은 것이 바람직할 수 있다.
- [14] 상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건은 0 내지 15°C의 온도 및 10 기압 초과 70 기압 이하의 압력인 것이 바람직할 수 있다.
- [15] 상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건은 0 내지 15°C의 온도 및 1 기압 이상 10 기압 미만의 압력인 것이 바람직할 수 있다.
- [16] 상기 제 1 게스트 가스는 CH₄ 또는 천연가스 이고, 상기 제 2 게스트 가스는 SF₆, HFCs 및 PFCs 중 어느 하나인 것이 바람직할 수 있다.
- [17] 상기 제 1 게스트 가스는 CO₂ 또는 CH₄ 이고, 상기 제 2 게스트 가스는 SF₆ (Hexafluorosulfide), HFCs(Hydrofluorocarbons) 및 PFCs(Perfluorocarbons) 중 어느 하나인 것이 바람직할 수 있다.
- [18] 상기 제 1 게스트 가스는 메탄, 천연가스 및 CO₂ 중 어느 하나이고, 상기 제 2 게스트 가스는 프로판(C₃H₈)인 것이 바람직할 수 있다.

발명의 효과

- [19] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법은 물에 대한 용해도가 상대적으로 큰 제 1 게스트 가스 및 저압 반응이 용이한 제 2 게스트 가스를 반응기에 주입하고 물과 반응하게 함으로써 종래보다는 저압 상태에서 고속으로 가스하이드레이트를 제조할 수 있게 된다.
- [20] 즉, 종래의 가스하이드레이트 생산 방식에서는 단일한 게스트 가스를 물과 반응하게 함으로써 발생하는 경제성 및 생산성 측면에서의 저하를 가져왔으나, 본 발명은 이런 문제를 극복함으로써 수화물 제조 효율 향상과 동시에 보다 저압에서 가스하이드레이트를 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명에 따라 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법이 적용되는 가스하이드레이트 반응 공정의 전체 구성도,
- [22] 도 2는 일 실시예에 따라 단일의 게스트 가스를 반응기에 투입한 경우와 본 발명에 따라 복수의 게스트 가스를 투입한 경우를 비교한 그래프, 및
- [23] 도 3은 다른 실시예에 따라 단일의 게스트 가스를 반응기에 투입한 경우와 본 발명에 따라 복수의 게스트 가스를 투입한 경우를 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 본 발명의 상기와 같은 목적, 특징 및 다른 장점들은 첨부도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명함으로써 더욱 명백해질 것이다. 기술되는 실시예는 발명의 설명을 위해 예시적으로 제공되는 것이며, 본 발명의 기술적 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [25] 본 발명은 가스하이드레이트의 생성 속도의 증가를 요하는 것으로서

가스하이드레이트의 제조가 가능한 모든 종류의 가스하이드레이트 반응장치에 적용이 가능하다. 본 발명인 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법에 사용될 수 있는 가스하이드레이트 반응장치는 필요에 따라 일체형으로 제조되거나 각각 분리되어 제조될 수 있다. 또한, 사용 형태에 따라 일부 구성요소를 생략하여 사용이 가능하다.

- [26] 본 발명이 적용되는 가스하이드레이트 반응장치는 일반적인 수처리 공정, NGH(Natural Gas Hydrates) 공정, 분리정제공정, 오염가스 제거 공정, 온실가스 분리 저장 공정, 수소저장 공정 및 수송 및 히트펌프응용 공정 및 기기에 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 수처리 공정은 해수 담수화 공정, 폐수 처리 공정, 기수 담수화 공정, 수질 정화 공정, 수중자원농축 공정, 제약 분리 농축 및 비타민 정제 공정 등에서 사용이 가능하다.
- [27] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예에 따른 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법을 상세히 설명하기로 한다.
- [28] 이하에서 '가스'는 가스하이드레이트의 게스트 분자를 의미하며, 해수 중의 물은 호스트 분자를 의미한다. 가스하이드레이트 생성에 있어서 가스가 될 수 있는 분자는 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , 및 SF_6 등 다수 존재한다.
- [29] 가스하이드레이트 반응장치를 적용함에 의해 중간 생성된 결과물을 가스 수화물 또는 펠릿화된 가스하이드레이트(이하, 가스하이드레이트)로 지칭하며, 가스하이드레이트를 펠릿화하는 공정을 펠릿타이징(pelletizing)이라 지칭한다.
- [30] 본 발명은 가스하이드레이트 반응 공정 상에서 요구되는 압력을 저하시키는 동시에 반응속도를 증가함으로써 가스하이드레이트 중에 함유된 불순물을 빠르게 제거하는 동시에 수율을 높일 수 있다. 상기의 과정에서 가스하이드레이트 펠릿을 제조할 수 있음은 물론이다.

[31]

[32] 가스하이드레이트 반응장치(100)의 전체적인 구성 설명

- [33] 먼저, 도 1을 참조하여 본 발명에 사용되는 가스하이드레이트 반응장치(100)의 전체적인 구성을 살핀다.
- [34] 본 발명에 따른 가스하이드레이트 반응장치(100)는 각각의 반응기/공급원/탱크 상에는 온도 센서 및 압력 센서가 위치하고, 상기 센서들은 제어부와 연결되어 제어될 수 있으나, 이러한 센서 및 제어부는 설명을 위해 본 도면에서 생략한다.
- [35] 또한, 사용자가 작동 파라미터를 입력하고 가스하이드레이트 반응장치(100)의 작동을 제어하기 위한 컨트롤 유닛이 상기 제어부에 연결될 수 있으나, 역시 설명을 위해 본 도면에서 생략한다.
- [36] 또한, 본 도면은 본 발명에 따른 가스하이드레이트 반응장치(100)의 일 실시예를 설명하기 위한 간략한 개념도일 뿐이며, 본 발명의 범위는 도면에 도시된 각각의 구성요소의 위치, 배치, 연결 방식 등에 제한되지 않음은 물론이다.

[37]

- [38] 가스하이드레이트 반응장치(100)는 공급된 물 및 복수의 게스트 가스로부터 가스하이드레이트가 생성되는 반응기(110), 반응기(110)로부터 생성되는 가스하이드레이트 슬러리를 압착 처리하여 결정화된 가스하이드레이트를 제조하는 탈수 탱크(120), 탈수 탱크(120)에서 배출되는 결정화된 가스하이드레이트로부터 일부의 게스트 가스 및 불순물 성분을 분리하는 저장탱크(130), 반응기(110)로 가스를 공급하는 가스 공급원(160), 가스 공급원(160)과 반응기(110) 사이의 관로에 배치되는 가스조절밸브(170), 및 반응기(110)로 물을 공급하는 호스트 분자 공급원(180)을 포함한다. 가스 공급원(160)은 제 1 게스트 가스 공급원(162) 및 제 2 게스트 가스 공급원(164)을 포함하고, 가스조절밸브(170)는 제 1 게스트 가스 조절밸브(172) 및 제 2 게스트 가스 조절밸브(174)를 포함한다. 호스트 분자 공급원(180)과 반응기(110) 사이의 관로에는 호스트 분자 조절밸브(182)가 배치된다.
- [39] 본 발명은 가스하이드레이트의 생성 능력 향상을 주 특징으로 하는 것으로서, 반응기(110)를 제외한 탈수 탱크(120) 및 해리 탱크(130) 등의 구성요소들은 가스하이드레이트 제조 공정상 생략할 수 있다.
- [40] 반응기(110)는 불순물이 함유된 처리수 및 복수의 게스트 가스가 유입되어져 처리수 중의 순수 성분 및 복수의 게스트 가스가 반응함으로서 소정 형태의 결정으로 가스하이드레이트가 생성된다. 한편, 도면에는 도시되지 않지만 반응기(110) 내에 투입된 물질들을 교반하기 위한 별도의 교반 장치(미도시), 센서(미도시) 및 상기의 투입 물질이 동결(freezing)된 경우 이를 녹이기 위한 히터(미도시) 등을 더 포함할 수 있다.
- [41] 반응기(110)에 투입되는 복수의 게스트 가스는 물 성분과의 반응과정에서 고속으로 용해되어야 하므로 압력 범위에 큰 관계없이 기본적으로 물에 대한 용해도가 큰 물리적 성질을 갖는 제 1 게스트 가스가 포함되어져야 한다. 이는 제 1 게스트 가스가 물에 빨리 용해되어지는 만큼 상대적으로 기체와 액체와의 빠른 반응을 유도하여 가스하이드레이트 신속하게 형성시킬 수 있기 때문이다.
- [42] 일반적으로, 가스하이드레이트가 제조되는 반응기 내의 물리적 상태는 0 내지 15°C 의 온도 범위를 유지하는 동시에 70 기압 이하의 압력 범위를 유지하므로 상기 상태에서 원활하게 용해가 가능한 제 1 게스트 가스의 사용이 요구된다. 바람직하게는, 표준상태(STP)에서 물에 대해 0.5 내지 10 g/L 정도의 용해도를 갖는 제 1 게스트 가스가 사용될 수 있다.
- [43] 상기의 물에 대한 용해도가 큰 제 1 게스트 가스와는 별도로 저압 상태에서 호스트 분자와의 용이한 반응이 가능하게 함으로써 상대적으로 낮은 압력에서 가스하이드레이트를 생성하게 하는 제 2 게스트 가스가 요구된다. 본 발명에서 요구되는 제 2 게스트 가스의 하이드레이트 형성조건은 0 내지 15°C의 온도범위에서 1 기압 이상 10 기압 미만의 압력인 것이 바람직할 수 있다. 상기 제 2 게스트 가스는 반응기의 운용압력을 낮추게 함으로써 투입되는 에너지 비용을 절감하게 한다.

[44] 복수의 게스트 가스를 사용한 경우의 가스하이드레이트 수율 설명

[45] 다음으로, 도 2의 그래프를 참조하여 복수의 게스트 가스를 사용함으로써 저압 하에서 가스하이드레이트 생성 속도가 증가함을 설명한다. 도 2는 반응 시간을 가로축으로 설정하고, 가스하이드레이트 형성 속도를 세로축으로 설정한다.

[46] 본 발명은 반응기(110) 내부에 호스트 분자에 대한 용해도가 큰 제 1 게스트 가스 및 저압 하에서 호스트 분자와 반응이 용이한 제 2 게스트 가스를 포함한 복수의 게스트 가스를 주입하여 고속 반응을 가능하게 한다.

[47] 구체적으로, 복수의 게스트 가스가 반응기에 수용된 상태에서 물에 대한 용해도가 큰 제 1 게스트 가스는 0 내지 15 °C의 온도범위 및 10 기압 초과 70 기압 이하의 압력 범위에서 단독적으로 호스트 분자와 반응할 수 있는데, 이 경우 상기 제 1 게스트 가스의 물에 대한 용해도는 표준상태(STP)에서 0.5 내지 10 g/L 일 수 있다. 한편, 비교적 저압에서 가스하이드레이트를 형성할 수 있는 제 2 게스트 가스는 1 기압 이상 10 기압 이하의 압력 범위에서 단독적으로 호스트 분자와 반응할 수 있다.

[48] 상기와 같이 본 발명은 복수의 게스트 가스가 동일한 반응기(110) 내에 수용된 상태에서 압력 변수에 따라 각각 독립적으로 호스트 분자와 반응하게 되는데, 이는 복수의 게스트 가스가 열역학적으로 반응기(110) 내에서 평형을 이루므로써 안정적으로 거동할 수 있게 된다.

[49]

[50] 도 2의 그래프 상에서 직선 형태를 이루는 제 1 선도(192)는 반응기 내에 호스트 분자 및 단일의 게스트 가스인 CH_4 가스를 주입하고 0.5°C, 30 기압 하에서 반응하게 한 것으로서 종래의 일반적인 가스하이드레이트 제조 공정으로 볼 수 있다. 상기 제 1 선도(192)에서는 최초로 가스하이드레이트 핵이 생성되는 시간(유도시간)이 38.17 이 소요되는 것을 확인할 수 있다.

[51] 그래프 상에서 곡선 형태를 이루는 제 2 선도(194)는 반응기 내에 호스트 분자 및 복수의 게스트 가스인 CH_4 와 SF_6 가스를 주입하고 0.5°C, 20 기압 하에서 반응하게 한 것으로서 본 발명의 특징적인 가스하이드레이트 제조 공정이다. 상기 제 2 선도(194)에서는 최초로 가스하이드레이트 핵이 생성되는 시간(유도시간)이 단일 게스트 가스를 사용할 때 보다 줄어든 22분임을 확인할 수 있다.

[52] 도 2를 전체적으로 보면, 동일한 반응 온도인 0.5°C 하에서 단일의 게스트 가스를 주입한 경우에 비해 복수의 게스트 가스인 CH_4 와 SF_6 를 주입한 경우에 보다 낮은 압력에서도 2 내지 3배 정도의 빠른 가스하이드레이트의 형성 속도의 향상을 가져오는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 가로축 상에 도시된 반응 시간 60 을 경과한 경우에 제 1,2 선도(192,194)에서의 게스트 가스 소모율을 보면 제 1 선도(192)에서는 약 0.05 mol인 반면에 제 2 선도(194)에서는 0.15 mol을 초과하는 소모율을 보임으로써 약 3배 가량의 CH_4 소모율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[53]

[54] 한편, 도 3의 그래프 상에서 직선 형태를 이루는 제 3 선도(196)는 반응기 내에 호스트 분자 및 단일의 게스트 가스인 CO_2 가스를 주입하고 0.5°C , 30 기압 하에서 반응하게 한 것으로서 종래의 일반적인 가스하이드레이트 제조 공정으로 볼 수 있다. 상기 제 3 선도(196)에서는 최초로 가스하이드레이트 핵이 생성되는 유도시간은 18분이 소요되는 것을 확인할 수 있다.

[55] 그래프 상에서 곡선 형태를 이루는 제 4 선도(198)는 반응기 내에 호스트 분자 및 복수의 게스트 가스인 CO_2 와 HFC 가스를 주입하고 0.5°C , 20 기압 하에서 반응하게 한 것으로서 본 발명의 특징적인 가스하이드레이트 제조 공정이다. 상기 제 4 선도(198)에서는 최초로 가스하이드레이트 핵이 생성되는 시간(유도시간)이 15분으로 단일 CO_2 가스를 사용할 때보다 더 빨리 가스하이드레이트가 생성됨을 확인할 수 있다.

[56] 상기 도 3에서도, 동일한 반응 온도인 0.5°C 하에서 단일의 게스트 가스를 주입한 경우에 비해 복수의 게스트 가스인 CO_2 와 HFC 를 주입한 경우에 보다 낮은 압력에서 반응이 가능한 동시에 2 내지 3배 정도의 반응 시간의 향상을 가져오는 것을 알 수 있다. 더불어, CO_2 와 HFC 를 주입한 경우가 CH_4 와 SF_6 를 주입한 경우보다 상대적으로 가스하이드레이트의 생성 속도가 큰 것을 확인할 수 있다.

[57]

[58] 상기의 결과는 기존의 게스트 가스로서 CH_4 또는 CO_2 를 단독으로 사용하는 경우보다 복수의 게스트 가스를 동시에 반응기에 주입하여 반응하게 하는 것이 반응 압력을 낮추는 동시에 반응 속도를 증가하게 하여 최종적으로는 가스하이드레이트의 생성량을 증가하게 한다. 이렇게 함으로써 증가된 가스하이드레이트의 생성량은 생산성 및 경제성 차원에서 긍정적 작용을 한다.

[59] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 복수의 게스트 가스를 이용한 가스하이드레이트 제조 방법은 물에 대한 용해도가 상대적으로 큰 제 1 게스트 가스 및 저압 반응이 용이한 제 2 게스트 가스를 반응기에 주입하고 호스트 분자와 반응하게 함으로써 종래보다는 저압 상태에서 고속으로 가스하이드레이트를 제조할 수 있다.

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

청구범위

- [청구항 1] 복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법으로서,
상기 복수의 게스트 가스는 제 1 게스트 가스 및 상기 제 1 게스트 가스와는 생성 조건이 상이한 제 2 게스트 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스의 표준상태(STP)에서의 물에 대한 용해도는 동일한 조건에서 상기 제 2 게스트 가스의 물에 대한 용해도보다 크고, 상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력은 상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력보다 낮은 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스의 표준상태(STP)에서의 물에 대한 용해도는 0.5 내지 10 g/L 이고, 상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력은 상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건의 압력보다 낮은 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건은 0 내지 15°C의 온도 및 10 기압 초과 70 기압 이하의 압력이고,
상기 제 2 게스트 가스의 가스하이드레이트의 생성 조건은 0 내지 15°C의 온도 및 1 기압 이상 10 기압 미만의 압력인 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를 제조하는 방법.
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스는 CH₄ 또는 천연가스 이고, 상기 제 2 게스트 가스는 SF₆, HFCs 및 PFCs 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를

제조하는 방법.

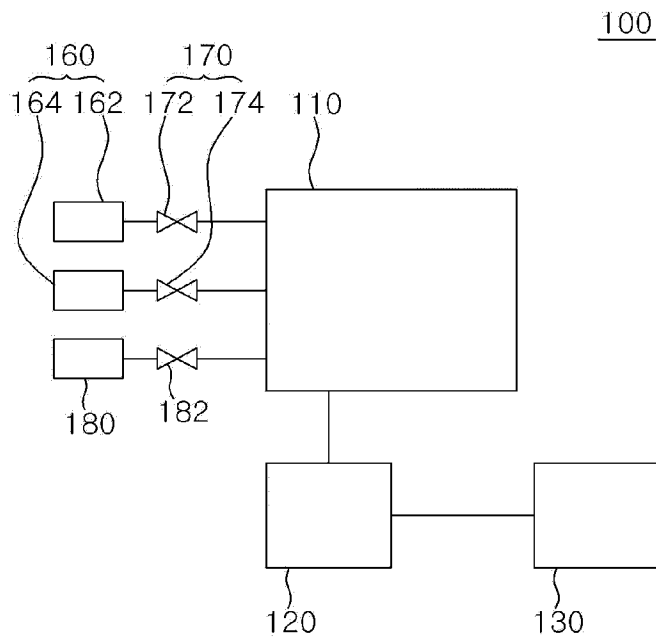
[청구항 6]

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스는 CO_2 이고, 상기 제 2 게스트 가스는 HFC_s
또는 PFC_s 및 SF_6 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를
제조하는 방법.

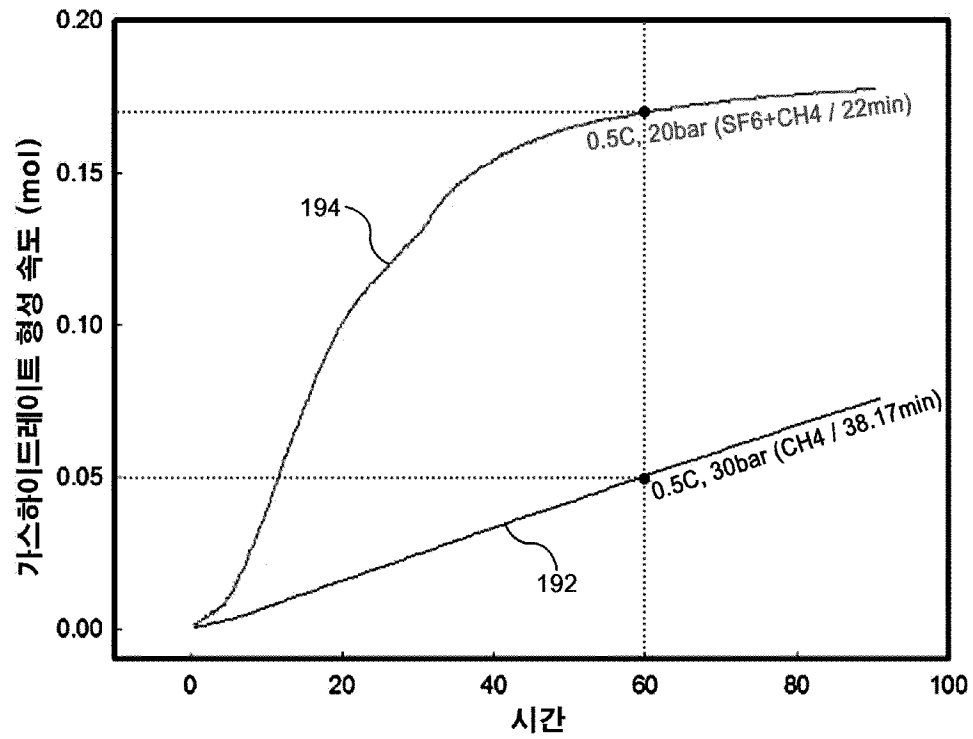
[청구항 7]

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 제 1 게스트 가스는 메탄, 천연가스 및 CO_2 중 어느 하나이고,
상기 제 2 게스트 가스는 프로판(C_3H_8)인 것을 특징으로 하는,
복수의 게스트 가스 및 물을 반응시켜 가스하이드레이트를
제조하는 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

