(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0120405
(43) 공개일자 2021년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 8/52 (2006.01) *C07C 59/29* (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01) *E21B 37/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 8/52 (2013.01)
C07C 59/29 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0037066
(22) 출원일자 2020년03월26일
심사청구일자 2020년03월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서용원
울산광역시 남구 대공원로99번길 19, 104동 1101호 (옥동, 울산 옥동 대공원 한신휴플러스)
문희리
울산광역시 남구 문수로409번길 20, 109동 1301호 (신정동, 문수로아이파크1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

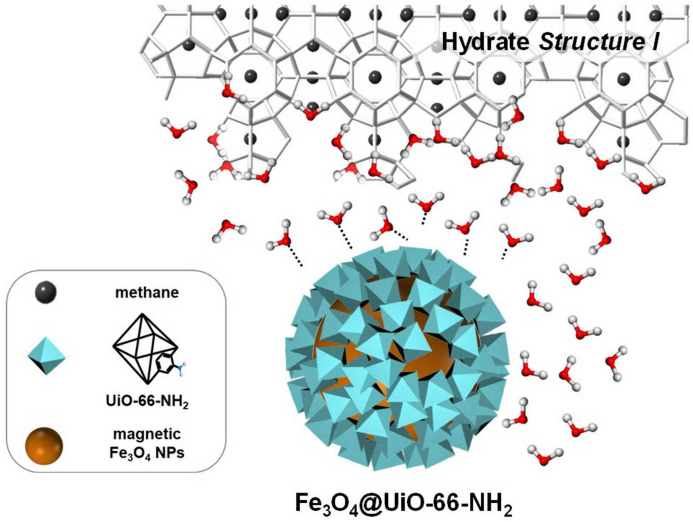
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **회수 및 재사용 가능한 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트의 생성을 억제하는 방법**

(57) 요 약

회수 및 재사용 가능한 하이드레이트 생성 저해제인 금속 유기골격 구조체(metal organic framework: MOF)를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트 생성 억제방법을 제공한다. 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제를 이용하면 기존의 하이드레이트 생성 저해제와 비교하여 하이드레이트가 낮은 온도에서 형성되어 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선된다. 따라서 이를 이용하면 석유 및 가스 시추시에 가스관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성이 향상된다. 또한 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제가 자성 입자를 함유한 경우 재활용이 가능하며, 회수율이 우수하다.

대 표 도



Fe_3O_4@UiO-66-NH_2

(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
C10L 3/107 (2013.01)
E21B 37/06 (2013.01)
C09K 2208/22 (2013.01)
(72) 발명자
이동영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 403동 1301호

정성은
경기도 수원시 영통구 매영로247번길 25, 105동 202호 (원천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2.200183.01
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원자력기술개발사업
연구과제명 클러스레이트의 객체포집 특성을 이용한 방사선 기체의 회수 및 저장
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2.200069.01
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 SRC
연구과제명 다공성 플랫폼 기반 생체모방 촉매
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2.200250.01
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 핵심연구
연구과제명 동위원소 분리용 금속-유기 골격체 기반 시스템 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 유기골격 구조체(metal organic framework: MOF)를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격 구조체는 2족 내지 15족의 금속 이온 또는 2족 내지 15족의 금속 이온 클러스터와, 상기 금속 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 2족 내지 15족 금속 이온은 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 루테늄(Ru), 오스듐(Os), 카드뮴(Cd), 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론듐(Sr), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 레늄(Re), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 인듐(In), 탈륨(Tl), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi) 중에서 선택된 하나 이상이고,

상기 유기 리간드는 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 이미다졸계 화합물, 테트라졸계, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 피라졸, 방향족 술폰산(sulfonic acid), 방향족 인산(phosphoric acid), 방향족 술핀산(sulfinic acid), 방향족 포스핀산(phosphinic acid), 비피리딘, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 메탄디티오산(-CS_2H)기, 메탄디티오산 음이온(-CS_2^-)기, 피리딘기, 피라진기 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 화합물 중에서 선택된 하나 이상에서 유래된 그룹인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 유기골격 구조체는 지르코늄(Zr), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 및 마그네슘(Mg) 중에서 선택된 하나 이상의 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터와, 상기 금속 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 함유하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 유기골격 구조체는 아미노기(NH_2), 할로겐 원자, 니트로기(NO_2), 하이드록시기(OH) 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 유기골격 구조체는 지르코늄(Zr) 이온 또는 지르코늄 이온 클러스터와, 상기 지르코늄 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 포함하며,

상기 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(BDC), 1,3,5-벤젠 트리카르복실산(BCT), ADC(아세틸렌 디카르복실레이트), NDC(나프탈렌 디카르복실레이트), BDC(벤젠 디카르복실레이트), ATC(아다만탄 테트라카르복실레이트), BTC(벤젠 트리카르복실레이트), BTB(벤젠 트리벤조에이트), MTB(메탄 테트라벤조에이트), 2-아미노-1,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 2-니트로-1 ,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실산, 또는 ATB (아다만단 트리벤조에이트)로부터 파생된 그룹을 포함하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 유기골격 구조체는 $Zr_6O_4(OH)_4$과1,4-벤젠디카르복실산(BDC) 링커(linker)를 포함하는 생성물(UiO-66), $Zr_6O_4(OH)_4$과 1, 2-아미노테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-NH2), $Zr_6O_4(OH)_4$과 2-하이드록시테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-OH) 또는 그 조합물인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 유기골격 구조체의 사이즈는 50 내지 1000nm이고, 비표면적은 600 내지 1000 $m^2 g^{-1}$이고, 기공 크기는 0.1 내지 10nm인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제는 자성 입자를 더 포함하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 자성입자의 사이즈는 50 내지 100nm인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 자성 입자는 산화철, 니켈, 코발트, 철 중에서 선택된 하나 이상인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 자성 입자의 함량은 하이드레이트 생성 저해제의 총중량을 기준으로 하여 30 내지 70중량%인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 하이드레이트 생성 저해제는 코어 및 쉘을 포함하며, 코어는 자성입자를 포함하며, 쉘은 금속 유기골격 구조체를 함유하는 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제는 금속 유기골격 구조체를 함유한 쉘과, 산화철을 함유한 코어를 포함하며,

상기 금속 유기골격 구조체는 $Zr_6O_4(OH)_4$과1,4-벤젠디카르복실산(BDC) 링커(linker)를 포함하는 생성물(UiO-66), $Zr_6O_4(OH)_4$과 1, 2-아미노테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-NH2), $Zr_6O_4(OH)_4$과 2-하이드록시테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-OH) 또는 그 조합물인 하이드레이트 생성 저해제.

청구항 15

제1항에 있어서

상기 하이드레이트 생성 저해제의 회수율은 85 내지 99.5%인 하이드레이트 생성

저해제.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 하이드레이트 생성 저해제를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제 조성물이 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 이온성 액체, 아미노산 또는 그 조합물을 더 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 하이드레이트 생성 저해제의 함량은 하이드레이트 생성 저해제 조성물 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 4.0 중량%인 하이드레이트 생성 저해제 조성물.

청구항 19

제16항의 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용하여 가스 하이드레이트 생성을 억제하는 방법

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 하이드레이트 생성 저해제 조성물의 함량은 조성물 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 4.0 중량%인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이드레이트 생성 저해제, 이를 포함하는 조성물 및 이를 이용한 하이드레이트의 생성을 억제하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 유기골격 구조체(Metal-Organic Framework: MOF)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 포함된 저분자 가스 또는 파이프 관 등에 유입된 저분자 가스들이 물 등과 반응하여 고체 상태의 가스 하이드레이트를 형성하게 된다.

[0003] 상기와 같이 파이프 관 등에 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.

[0006] 그러나 최적의 성능을 위해서는 상술한 하이드레이트 생성 저해제를 고농도 (용액 중 40-60 wt %)로 사용해야 하므로 실제 산업 응용 분야에서는 THI의 저장, 주입 및 재생을위한 대규모 시설이 필요하다. 따라서, 저용량 하이드레이트 생성 저해제를 개발하기 위하여 가스 하이드레이트의 핵 형성을 지연시키거나 성장을 지연시킬 수 있는 또 다른 유형의 기체 하이드레이트 저해제, 동적 하이드레이트 생성 저해제 (KHI)가 제안되었다.

[0007] KHI 로서 폴리(N-비닐피롤리돈) (PVP) 및 폴리(N-비닐카프로락탐)과 같은 수용성 중합체가 제안되었다.

[0008] 그런데 이러한 KHI은 환경적 비호환성(environmental incompatibility)을 갖고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하여 회수 가능하고 재활용 가능한 저해제는 물론, 환경 친화적이고 효과적인 하이드레이트 저해제에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 한 측면은 상술한 문제점을 해결하여 회수 및 재사용 가능하며, 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제할 수 있는 하이드레이트 생성 저해제 및 이를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 제공하는 것이다.

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

과제의 해결 수단

[0011] 한 측면에 따라, 금속 유기골격 구조체(metal organic framework: MOF)를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제가 제공된다.

[0012] 다른 측면에 따라 상기 하이드레이트 생성 저해제를 함유한 하이드레이트 생성 저해제 조성물이 제공된다.

[0013] 또 다른 측면에 따라 상술한 하이드레이트 생성 저해제 조성물을 이용한 하이드레이트 생성 억제 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제를 이용하면 기존의 하이드레이트 생성 저해제와 비교하여 하이드레이트가 낮은 온도에서 형성되어 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선된다. 따라서 이를 이용하면 석유 및 가스 시추시에 가스관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성이 향상된다. 또한 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제가 자성 입자를 함유한 경우 재활용이 가능하며, 회수율이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일구현 예에 따른 하이드레이트 생성 저해제의 구조 및 그 저해 효과에 대한 모식도를 나타낸 것이다.

도 2a는 제조예 1, 3 및 5에서 제조된 하이드레이트 생성 저해제에 대한 수증기 흡착 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 2b는 고압 오토클래브에서 제조예 1, 3 및 5에서 제조된 하이드레이트 생성 저해제를 이용한 경우, CH_4 하이드레이트의 개시온도 (Tonset)를 나타내는 것이다.

도 2c는 제조예 1, 3 및 5에서 제조된 하이드레이트 생성 저해제, 순수 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 이용한 경우의 CH_4 하이드레이트 개시온도 (Tonset)를 나타낸 것이다.

도 2d는 제조예 1 내지 4에서 제조된 하이드레이트 생성 저해제를 이용한 경우의 CH_4 하이드레이트 개시온도 (Tonset)를 나타낸 것이다.

도 3a는 순수에서 CH_4 하이드레이트의 실시간 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3b는 UiO-66-NH2의 존재하에, 8MPa 및 279.5K에서 물에 대한 실시간 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3c는 구조 I 하이드레이트의 구조를 나타낸 것이다.

도 4a는 제조예 7의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4b는 제조예 7의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 Fe EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

도 4c는 제조예 7의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 Zr EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 제조예 5의 UiO-66-NH_2, 제조예 6의 Fe_3O_4 나노입자 및 제조예 7의 코어-쉘 타입의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 XRPD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 물, 제조예 1의 UiO-66, 제조예 3의 UiO-66-NH_2, 제조예 7의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 및 리사이클(recycled) Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 하이드레이트 개시온도를 나타낸 것이다.

도 7a는 각각 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 함유 용액을 나타낸 사진이다.

도 7b는 도 7a의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 함유 용액에서 기체 하이드레이트 분리 후 막대 자석을 사용하여 용액으로부터 분리한 후의 상태를 나타낸 사진이다.

도 7c는 회수된 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2에 대한 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 8a 내지 도 8c는 각각 제조예 1의 UiO-66, 제조예 3의 UiO-66-OH 및 제조예 5의 UiO-66-NH_2에 대한 전자주사현미경 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 하이드레이트 생성 저해제 및 그 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0017] 금속 유기골격 구조체(Metal-Organic Framework: MOF)를 포함하는 하이드레이트 생성 저해제가 제공된다.

[0018] 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.

[0019] 그러나 기존의 하이드레이트 억제제들은 가스 하이드레트의 생성을 충분하게 억제하지 못하거나 또는 가스 하이드레이트 생성을 억제하기 위하여 너무 많은 양의 억제제를 필요로 하였다. 대부분 회수하기가 어려운 물성 및 공정을 갖고 있어 환경 보호 차원에서 바람직하지 않다. 따라서, 효율적으로 가스 하이드레이트의 생성을 억제할 수 있는 새로운 억제제가 요구되고 있다.

[0020] 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 해결하여 하이드레이트 생성 억제 효과가 개선되고 경제적이고 재활용이 가능한 하이드레이트 생성 저해제를 제공한다.

[0021] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 동적 하이드레이트 생성 저해제(kinetic hydrate INHIBITOR: KHIs)중의 하나이다.

[0022] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제 분자는 하이드레이트 표면의 흡착과 물 분자와의 결합 형성을 통해 하이드레이트의 핵형성을 지연 및/또는 성장을 지연시킬 수 있다.

[0023] 가스 하이드레이트의 형성에 있어 동적 저해제(kinetic hydrate inhibitor)란 가스 하이드레이트의 평형 온도 또는 압력을 변화시키는 것 없이 특정 압력 하에서 가스 하이드레이트의 개시 온도를 저하시킬 수 있는 물질을 의미한다. 즉, 특정 온도 및 압력 하에서 가스 하이드레이트의 생성 유도시간을 지연시킬 수 있는 물질이다.

[0024] 본 발명의 가스 하이드레이트 생성 저해제는 특정 압력하에서 상기 가스 하이드레이트 개시 온도를 약 5.0K 정도 저하시킬 수 있으며, 또한 상기 가스 하이드레이트 생성 유도시간을 측정 온도 및 압력 하에서 지연시킬 수 있다. 그리고 작은 함량을 사용하면서 회수되어 재활용가능하여 환경적으로나 경제적으로 매우 유리하다.

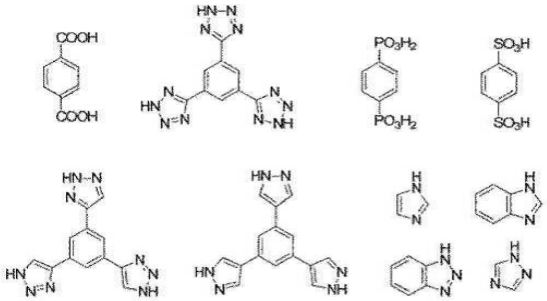
[0025] 상기 금속-유기 골격 구조체는 2족 내지 15족의 금속 이온 또는 2족 내지 15족의 금속 이온 클러스터와, 상기 금속 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 포함한다. 2족 내지 15족 금속 이온은 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 루테늄(Ru), 오스듐(Os), 카드뮴(Cd), 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론듐(Sr), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 레늄(Re), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 인듐(In), 탈륨(Tl), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi) 중에서 선택된 하나 이상이다.

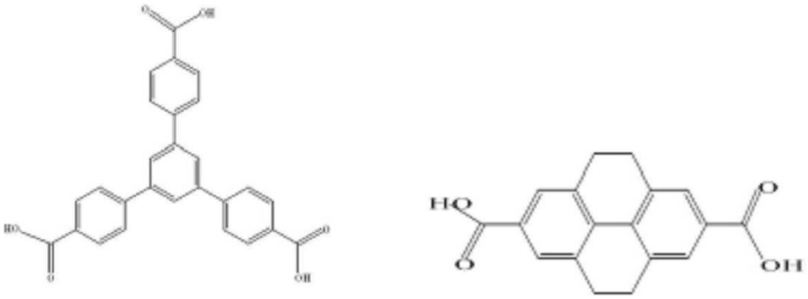
[0026] 상기 유기 리간드는 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 이미다졸계 화합물, 테트라졸계, 1,2,3-트리

아졸, 1,2,4-트리아졸, 피라졸, 방향족 술폰산(sulfonic acid), 방향족 인산(phosphoric acid), 방향족 술핀산(sulfinic acid), 방향족 포스핀산(phosphinic acid), 비피리딘, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 메탄디티오산($-CS_2H$)기, 메탄디티오산 음이온($-CS_2^-$)기, 피리딘기, 피라진기 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 화합물 중에서 선택된 하나 이상에서 유래된 그룹이다.

[0027] 상술한 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산 등으로는 벤젠디카르복실산, 벤젠트리카르복실산, 비페닐디카르복실산, 트리페닐디카르복실산 등을 들 수 있다.

[0028] 상술한 유기 리간드는 구체적으로 하기 화학식으로 표시되는 화합물로부터 유래된 그룹일 수 있다.

[0029] 

[0030] 

[0031] 본 발명의 금속 유기골격 구조체는 지르코늄(Zr), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 및 마그네슘(Mg) 중에서 선택된 하나 이상의 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터와, 상기 금속 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 함유한다.

[0032] 상기 금속 유기골격 구조체는 아미노기(NH_2), 할로겐 원자(Br, 또는 I), 니트로기(NO_2), 하이드록시기(OH) 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는다. 이러한 작용기는 물 분자와 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0033] 상기 금속 유기골격 구조체는 지르코늄(Zr) 이온 또는 지르코늄 이온 클러스터와, 상기 지르코늄 이온 또는 금속 이온 클러스트에 화학결합된 유기 리간드를 포함하며, 상기 유기 리간드는 1,4-벤젠디카르복실산(BDC), 1,3,5-벤젠 트리카르복실산(BCT), ADC(아세틸렌 디카르복실레이트), NDC(나프탈렌 디카르복실레이트), BDC(벤젠 디카르복실레이트), ATC(아다만탄 테트라카르복실레이트), BTC(벤젠 트리카르복실레이트), BTB(벤젠 트리벤조에이트), MTB(메탄 테트라벤조에이트), 2-아미노-1,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 2-니트로-1,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실산, 또는 ATB (아다만단 트리벤조에이트)로부터 파생된 그룹을 포함한다.

[0034] 본 발명의 MOF는 내부에 기공을 갖고 있어 흡착 기능이 우수하며 물 분자와 강하게 상호 작용하는 작용기를 도입하면 회수 가능한 KHI를 이용될 수 있다. 이러한 작용기를 가지면 MOF의 친수성이 향상되고 물과의 수소 결합이 강해진다. 상술한 작용기는 수소(H), 아미노기(NH_2), 할로겐 원자(Br, 또는 I), 니트로기(NO_2), 또는 하이드록시기(OH)와 같은 작용기가 있다.

[0035] 본 발명의 MOF는 예를 들어 Zr6O4(OH)4 nodes 및 1,4-벤젠디카르복릭(BDC) 링커를 포함하는 생성물(UiO-66) 또는 UiO-66 유도체가 있다. UiO-66는 화학식 $Zr_6O_4(OH)_4(O_2CC_4H_3(OH)CO_2)_6$로 표시된다.

[0036] UiO-66 유도체는 예를 들어 아미노기로 치환된 BDC 링커를 갖는 UiO-66-NH2, 하이드록시기로 치환되며 BDC 링커

를 갖는 UiO-66-OH 또는 그 조합물이 있다.

[0037] *UiO-66*-OH는 구조식 $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(OH\text{-}BDC)_6]_n$ (n은 0 보다 큰 수이고, 예를 들어 1 내지 1000, 1 내지 900, 1 내지 800, 1 내지 700, 1 내지 500, 1 내지 300, 1 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 30, 1 내지 20또는 1 내지 10의 수)로 표시되며, $Zr_6O_4(OH)_4$ nodes 및 2-하이드록시테레프탈산 링커로 이루어지며, UiO-66-NH2는 구조식 $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(NH_2\text{-}BDC)_6]n$ (n은 0 보다 큰 수이고 예를 들어 1 내지 1000, 1 내지 900, 1 내지 800, 1 내지 700, 1 내지 500, 1 내지 300, 1 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 30, 1 내지 20또는 1 내지 10의 수)이며, $Zr_6O_4(OH)_4$ nodes 및 2-아미노테레프탈산 링커로 이루어진다.

[0038] 본 발명의 금속 유기골격 구조체는 예를 들어 $Zr_6O_4(OH)_4$과 1,4-벤젠디카르복실산(BDC) 링커(linker)를 포함하는 생성물(UiO-66), $Zr_6O_4(OH)_4$과 1-아미노테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-NH2), $Zr_6O_4(OH)_4$과 2-하이드록시테레프탈산 링커를 포함하는 생성물(UiO-66-OH) 또는 그 조합물이다. 이러한 Zr계 MOF는 열적, 수성, 물리적 및 화학적 안정성이 매우 우수하다.

[0039] MOF의 사이즈는 수십 나노미터부터 수백 마이크로미터, 예를 들어 200 내지 600nm이다. 사이즈는 MOF가 구형인 경우 평균입경을 나타내고 비구형인 경우에는 장축길이를 나타낸다. 그리고 MOF는 0.1 내지 10nm의 기공 크기 분포를 갖는다.

[0040] 도 1은 본 발명의 하이드레이트 생성저해제의 구조를 나타낸 것이다. 도 1에서 청색, 적색, 흰색 및 흑색 볼은 각각 질소, 산소, 수소 및 메탄을 각각 나타낸 것이고, 점선은 수소 결합을 표시한다.

[0041] 이를 참조하면, 하이드레이트 생성저해제는 산화철 코어와 UiO-66-NH2 쉘의 구조를 갖는다. 이러한 하이드레이트 생성저해제는 성능 저하 없이 재사용이 가능하다.

[0042] 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.

[0043] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제는 물, 에틸렌글리콜에 용해 또는 분산되어 사용될 수 있다.

[0044] 다른 측면에 따라 상술한 하이드레이트 생성저해제를 함유한 하이드레이트 생성저해제 조성물을 제공한다.

[0045] 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.

[0046] 본 발명에서, 하이드레이트 생성저해제는 약 0.01 중량% 내지 약 30.0 중량%의 농도로 용해될 수 있다. 4.0 중량% 이하로 사용시 가스 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제할 수 있으며, 경제적으로도 바람직하다. 하지만. 하이드레이트 생성저해제의 농도가 4.0 중량% 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 중량% 내지 약 30 중량%의 농도로 용해될 수 있으며, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 4.0 중량%로 사용하는 것이 옳다

[0047] 상기 조성물은 추가적으로 다른 가스 하이드레이트 생성 억제제를 더 사용할 수 있다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 포름산염 칼륨, 메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 염화나트륨, 폴리비닐리돈, 이온성 액체, 아미노산 또는 이들의 혼합물이 등이 함께 사용될 수 있다.

[0048] 아미노산은 예를 들어 L-프롤린, L-세린, 글라이신, L-알라닌 및 L-발린으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 2 이상이다.

[0049] 이온성 액체는 예를 들어 N-하이드록시에틸-N-메틸피롤리디늄 클로라이드, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 테트라플로로보레이트, N-하이드록시에틸-N-메틸피롤리디늄 테트라플로로보레이트일 수 있다.

[0050] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제 조성물에서 하이드레이트 생성 저해제의 함량은 조성물 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 100 중량%, 0.1 내지 99중량%, 예를 들어 5 내지 98 중량%이다. 나머지는 일반적인 하이드레이트 생성 저해제, 기타 첨가제, 용매 등일 수 있다.

[0051] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제는 자성 입자를 더 포함할 수 있다. 자성 입자를 함유한 하이드레이트 생성 저해제를 외부 자력을 이용하여 쉽게 분리할 수 있다.

[0052] 자성입자는 예를 들어 산화철, 니켈, 코발트, 철 중에서 선택된 하나

[0053] 이상을 들 수 있다. 그리고 자성입자의 함량은 하이드레이트 생성 저해제의 총중량을 기준으로 하여 30 내지 70 중량%이다. 자성 입자의 사이즈는 10 내지 500nm 또는 50 내지 150nm이다. 자성 입자의 함량이 상기 범위일 때 성능 저하 없는 하이드레이트 생성 저해제를 우수한 회수율로 얻을 수 있다.

[0054] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제가 자성 입자를 갖는 경우 코어 및 쉘 구조를 가질 수 있다. 코어는 자성입자를 함유하며 쉘은 MOF을 함유한다.

[0055] 본 발명에서 하이드레이트 생성 저해제의 회수율은 90% 이상 이다. 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 상술한 바와 같이 성능 저하 없이 높은 회수율을 가져 재사용이 가능하므로 경제적이다. 회수율이 우수한 하이드레이트 생성 저해제는 예를 들어 Fe3O4 @ UiO-66-NH2이다.

[0056] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제는 (용액 당 들어 있는 생성 저해제)를 기준으로 하여 0.1 내지 4 중량%의 함량을 사용하고서도 하이드레이트 형성 억제 효과가 우수하다. 이러한 효과는 하이드레이트 형성의 개시 온도로부터 알 수 있다.

[0057] 다른 측면에 따라 본 발명은 상술한 하이드레이트 생성 저해제를 함유한 조성물을 이용하여 하이드레이트 생성을 억제하는 방법을 제공한다.

[0058] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제의 제조방법을 살펴 보면 다음과 같다.

[0059] 먼저 MOF 전구체를 함유한 혼합물과 혼합하고, 이를 반응하여 얻을 수 있다. 상기 반응은 MOF 전구체의 종류 등에 따라 그 조건이 달라질 수 있다.

[0060] MOF 전구체가 지르코늄계 MOF 전구체인 경우 상기 반응은 60 내지 150℃에서 열처리할 수 있다. 열처리후 실온으로 냉각해서 용매로 세정해서 고체 상태로 얻을 수 있다.

[0061] 지르코늄 MOF 전구체는 예를 들어 지르코늄 함유 염과 유기 리간드 함유 화합물을 포함한다.

[0062] 지르코늄 함유 염으로는 지르코늄 클로라이드, 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate), 지르코늄 아크릴레이트(zirconium acrylate), 지르코늄 카르복실레이트(zirconium carboxylate), 지르코늄 설페이트(zirconium sulfate), 지르코늄 하이드록사이드(zirconium hydroxide), 지르코늄 나이트레이트(zirconium nitrate), 지르코늄 옥시나이트레이트(zirconium oxynitrate), 지르코늄 옥사이드(zirconium oxide), 지르코늄 옥시클로라이드(zirconium oxychloride) 등을 들 수 있다.

[0063] 유기 리간드 함유 화합물로는 테레프탈산, 2-아미노테레프탈산, 2-하이드록시테레프탈산, 1,4-벤젠디카르복실산(BDC), 1,3,5-벤젠 트리카르복실산(BCT), ADC(아세틸렌 디카르복실레이트), NDC(나프탈렌 디카르복실레이트), BDC(벤젠 디카르복실레이트), ATC(아다만탄 테트라카르복실레이트), BTC(벤젠 트리카르복실레이트), BTB(벤젠 트리벤조에이트), MTB(메탄 테트라벤조에이트), 2-아미노-1,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 2-니트로-1 ,4-벤젠 디카르복실산, 1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실산, 또는 ATB (아다만단 트리벤조에이트) 등을 들 수 있다.

[0064] 유기 리간드 함유 화합물의 함량은 지르코늄 함유 염 1몰을 기준으로 하여 1 내지 1.5몰이다.

[0065] 상기 반응에는 아세트산, 염산 등의 산(acid)이 부가될 수 있다.

[0066] 본 발명의 하이드레이트 생성 저해제가 자성 입자를 함유한 경우, 자성입자를 함유한 혼합물을 MOF 전구체를 함유한 혼합물과 혼합하고, 이를 반응하여 얻을 수 있다. 상기 반응은 자성입자 및 MOF 전구체의 종류 등에 따라 그 조건이 달라질 수 있다.

[0067] 자성입자가 산화철이고 MOF 전구체가 지르코늄 MOF 전구체인 경우 상기 반응은 60 내지 150℃에서 열처리할 수 있다. 열처리후 실온으로 냉각해서 용매로 세정해서 고체 상태로 얻을 수 있다.

[0068] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제는 진공에서 100 내지 180℃, 또는 150℃에서 열처리하는 활성화단계를 거칠 수 있다. 이와 같이 활성화단계를 거치면 기공안에 존재하는 용매 등이 제거되어 하이드레이트 생성 저해효과가 더 개선된다.

[0069] 본 발명의 하이드레이트 생성저해제를 이용하면, 석유 및 가스 시추시에 가스관 또는 수도관에서 하이드레이트 생성을 효과적으로 억제하여 파이프관 흐름 안정성을 도와줄 수 있다.

[0070] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0071] (MOF의 제조)

[0072] 제조예 1: UiO-66(사이즈: 600 nm)의 합성

[0073] $ZrCl_4$ (466 mg, 2 mmol) 및 테레프탈산 (320 mg, 2 mmol)을 실험실 병 (500 mL 용량)에서 200 mL DMF와 혼합한 다음 30 mL의 아세트산을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고 24 시간 동안 120 ℃의 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 원심 분리에 의해 수득 하였다. DMF로 세척한 후, 고체를 물 및 메탄올로 세척하였다. 마지막으로, UiO-66 나노 결정을 150 ℃에서 6 시간 동안 진공에서 활성화시켰다.

[0074] 제조예 2: UiO-66(사이즈: 200 nm)의 합성

[0075] $ZrCl_4$ (466 mg, 2 mmol), 테레프탈산 (320 mg, 2 mmol) 및 벤조산 (3.66 g, 30 mmol)을 바이알 (100 mL 용량)에서 36 mL DMF와 혼합한 다음 0.33 mL의 37%을 첨가하였다 HCl의 %. 바이알을 밀봉하고 48 시간 동안 120 ℃의 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 백색 침전물을 원심 분리에 의해 수득 하였다. DMF로 세척한 후, 고체를 물 및 메탄올로 세척하였다. 마지막으로, UiO-66 나노 결정을 150 ℃에서 6 시간 동안 진공에서 활성화시켰다.

[0076] 제조예 3: UiO-66-NH_2(사이즈: 600 nm)의 합성

[0077] $ZrCl_4$ (25.8 mg, 0.11 mmol) 및 2-아미노 테레프탈산 (14.5 mg, 0.08 mmol)을 바이알 (20 mL 용량)에서 10 mL DMF와 혼합한 다음 1.372 mL의 아세트산을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고 24 시간 동안 120℃의 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 원심 분리에 의해 수득 하였다. DMF로 세척한 후, 고체를 물 및 메탄올로 세척 하였다. 마지막으로, UiO-66-NH2 나노 결정을 진공에서 150 ℃에서 6 시간 동안 활성화시켰다.

[0078] 제조예 4: UiO-66-NH_2(사이즈: 200 nm)의 합성

[0079] $ZrCl_4$ (51.6 mg, 0.22 mmol) 및 2-아미노테레프탈산 (14.5 mg, 0.08 mmol)을 바이알 (20 mL 용량)에서 10 mL DMF와 혼합한 다음 1.372 mL의 아세트산을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고 24 시간 동안 110℃의 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 원심 분리에 의해 수득 하였다. DMF로 세척한 후, 고체를 물 및 메탄올로 세척하였다. 마지막으로, UiO-66-NH2 나노 결정을 진공에서 150℃에서 6 시간 동안 활성화시켰다.

[0080] 제조예 5: UiO-66-OH(사이즈: 600 nm)의 합성

[0081] $ZrCl_4$ (14.6 mg, 0.08 mmol) 및 2-하이드록시테레프탈산 (25.8 mg, 0.11 mmol)을 바이알 (10 mL 용량)에서 10 mL DMF와 혼합한 다음 1.4 mL의 아세트산을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고 24 시간 동안 120 ℃의 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 원심 분리에 의해 수득하였다. DMF로 세척한 후, 고체를 물 및 메탄올로 세척하였다. 마지막으로, UiO-66-OH 나노 결정을 150 ℃에서 6 시간 동안 진공에서 활성화시켰다.

[0082] 제조예 6: Fe_3O_4 나노입자(사이즈: 100nm)의 제조

[0083] 0.54 g의 FeCl3·6H2O를 20 mL의 에틸렌 글리콜에 완전히 용해시켜 초음파 하에서 균일한 용액을 형성한 다음, 0.192 g의 폴리 아크릴산, 1.5 mL의 탈 이온수 및 1.2 g의 우레아를 연속적으로 첨가하였다. 혼합물을 10 분 동안 초음파 처리한 다음 테프론 라이닝 된 스테인레스 스틸 오토 클레이브 (20 mL 용량)로 밀봉하였다. 오토 클레이브를 200 ℃에서 12 시간 동안 가열한 다음 실온으로 냉각시켰다. 흑색 생성물을 탈 이온수 및 에탄올로 수회 세척하여 유기 및 무기 불순물을 제거하고 7830 rpm에서 10 분 동안 원심 분리하여 수집하였다. 마지막으로, Fe_3O_4 나노 입자를 6 시간 동안 150 ℃에서 진공에서 활성화시켰다.

[0084] 제조예 7: Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 합성

[0085] 제조예 6에 따라 얻은 25 mg의 Fe3O4 나노 입자를 10 mL의 DMF에 첨가하고 30 분 동안 초음파 처리를 실시하였다. 이어서, 수득된 분산액을 37.5 mg의 ZrCl4 및 29 mg의 NH2-BDC 및 9 mL의 DMF를 함유하는 UiO-66-NH2 전구체의 DMF 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 80 ℃에서 12 시간 동안 예열 된 오븐에 넣은 후 100 ℃에서 24

시간 동안 유지시켰다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 갈색 고체를 탈 이온수 및 에탄올로 수회 세척하고 10 분 동안 7830 rpm에서 원심 분리하여 수집하였다. 마지막으로, Fe3O4와 UiO-66-NH2를 함유하며 코어/쉘 구조를 갖는 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2를 150℃에서 6 시간 동안 진공에서 활성화시켰다.

[0086] 평가예 1:전자주사현미경

[0087] 제조예 1의 UiO-66, 제조예 3의 UiO-66-OH 및 제조예 5의 UiO-66-NH2에 대한 전자주사현미경 분석을 실시하였다. 전자현미경 분석은 Quanta 200 microscope (FEI)를 이용하였고, 19 kV에서 실시하였다. 그 결과는 도 8a 내지 도 8c에 나타난 바와 같다.

[0088] 분석 결과, 제조예 1의 UiO-66, 제조예 3의 UiO-66-OH 및 제조예 5의 UiO-66-NH2의 입자 사이즈가 600nm인 것을 알 수 있었다. 여기에서 사이즈는 장축길이를 나타낸다.

[0089] 평가예 2: 수증기 흡착 테스트

[0090] 물 분자에 대한 MOF의 친화력은 하이드레이트 생성 저해에 중요한 특징이므로, 제조예 1의 UiO-66, 제조예 3의 UiO-66-OH 및 제조예 5의 UiO-66-NH2에 대한 후술하는 수증기 흡착 실험이 수행되었다.

[0091] CH4 하이드레이트 형성에 대한 KHI로서 UiO-66 물질의 효과는 저항 온도 검출기 센서 및 압력 변환기가 장착된 평형 셀을 사용하여 하이드레이트 개시온도 (Tonset)를 측정하여 평가될 수 있다. 하이드레이트 개시온도는 가스 하이드레이트의 핵이 생성되어 자라기 시작하는 온도이며, 하이드레이트 형성시 급격한 압력 강하가 감지되었다(도 2b). 하이드레이트 개시온도가 낮을수록 하이드레이트 생성 저해제로 더 나은 성능을 나타낸다. 1 wt % 저해제의 존재 또는 부재하에 30 cm3의 물로 충전되고 CH4로 10 MPa로 가압된 셀의 압력을 0.02 K min-1에서 285.8에서 272.7 K로 냉각하는 동안 모니터링하였다.

[0092] 도 2a에 도시된 바와 같이, UiO-66에 의한 상당한 물 흡수가 상대습도 약 0.4 이상에서 발생하는 동안, UiO-66-OH 및 UiO-66-NH2에 의한 물 흡착은 훨씬 더 낮은 상대습도인 P/Po = 0.01에서 시작되었다. 하프 수분 흡착용량(half water sorption capacity)을 나타내는 α 값은 총 물 흡착량의 1/2에 해당하고 재료의 친수성을 나타내는 상대습도를 나타내며, α 값은 UiO-66, UiO-66-OH 및 UiO-66-NH2에 대해 각각 0.44, 0.29 및 0.25로 계산되었다. 따라서, UiO-66 내로 하이드록시기 및 아민 그룹의 도입은 친수성을 증가시킨다.

[0093] 순수한 물의 Tonset은 도 2b 및 도 2c에 도시 된 바와 같이, 284.5K이지만 UiO-66을 첨가하면 CH4 하이드레이트의 생성을 현저히 지연시켰고(Tonset = 281.7K), 기존 KHI인 PVP와 유사한 개시온도(Tonset = 281.1K)를 나타냈다. 특히, -OH 및 -NH2와 같은 관능기를 UiO-66에 도입하면 Tonset이 현저하게 더 낮아졌다 (UiO-66-OH의 경우 Tonset은 279.7K, UiO-66-NH2의 경우 Tonset은 279.6K). 이와 같이 하이드레이트 개시온도가 감소되는 것은 MOF의 친수성 향상 및 물과의 수소 결합 강도 증가에 기인하여 CH4 하이드레이트의 형성을 억제하였다.

[0094] KHI 입자 크기의 영향을 살펴보기 위하여 상이한 입자사이즈를 갖는 제조예 1 및 2의 UiO-66과 제조예 1 및 2의 UiO-66-NH2 입자의 성능을 비교하여 이들의 N_2 흡착용량, 수분 흡착용량 및 α value을 조사하여 하기 표 1에 나타냈다. α 값은 하프 수분 흡착용량(half water sorption capacity)에 대응하는 상대적인 습도이며 이 수치가 작을수록 친수성이 크다.

[0095] 또한 하이드레이트 개시온도를 하기 표 2에 나타냈다. 하이드레이트 개시온도를 후술하는 평가예 3의 하이드레이트 개시온도 평가방법과 동일하다.

표 1

[0096]

구분		N_2 흡착용량(sorption capacity) ($cm^3\ g^{-1}$)	수분 흡착용량(Water sorption capacity) ($cm^3\ g^{-1}$)	α value
제조예 1	UiO-66 (600 nm)	295.1	604.5	0.44
제조예 2	UiO-66 (200 nm)	291.3	605.4	0.42
제조예 5	UiO-66-OH (600 nm)	265.4	583.3	0.29
제조예 3	UiO-66-NH_2 (600 nm)	284.8	591.1	0.25
제조예 4	UiO-66-NH_2 (200 nm)	296.0	586.9	0.26

표 2

[0097]

저해제(Inhibitors)	Raw data (K)					평균개시온도(Average onset temperature) (K)	순수물과 저해제 시스템의 평균개시온도 차이 (K)
Pure water	284.3	284.7	284.5	284.4	284.5	284.5 ± 0.14	0
PVP	280.9	281.1	281.0	281.2	281.2	281.1 ± 0.13	3.4
UiO-66 (600 nm)	282.0	281.7	281.3	281.4	282.2	281.7 ± 0.38	2.8
UiO-66 (200 nm)	281.8	281.9	282.2	282.0	282.6	282.1 ± 0.31	2.4
UiO-66-OH (600 nm)	279.2	280.0	280.1	279.9	279.5	279.7 ± 0.37	4.8
UiO-66-NH_2 (600 nm)	279.5	279.6	280.0	279.6	279.4	279.6 ± 0.24	4.9
UiO-66-NH_2 (200 nm)	279.8	280.0	279.8	279.8	279.9	279.9 ± 0.11	4.6
Fe_3O_4@UiO-66-NH_2	280.1	279.2	279.9	279.8	280.1	279.8 ± 0.38	4.7
Recycled Fe_3O_4@UiO-66-NH_2	279.5	279.3	279.2	279.7	279.6	279.5 ± 0.19	5.0

[0098] 상기 표 2에서 Recycled Fe_3O_4@UiO-66-NH_2는 4회 재사용한 것이다.

[0099] 표 1을 참조하여, 각 MOF의 표면적, 수분 흡착 용량 및 친수성이 유사하게

[0100] 나타났다. MOF 외부 표면이 전적으로 하이드레이트 억제를 담당하는 경우, 더 작은 MOF 입자는 다 우수한 억제 성능을 나타낼 것으로 예상된다.

[0101] 그러나, 표 2, 도 2c 및 도 2d에 나타난 바와 같이, 작은 입자 사이즈(200nm) 및 큰 입자 사이즈(600nm)를 갖는 MOF의 Tonset값은 거의 동일하다.

[0102] 수분 흡착 테스트에서 확인된 바와 같이, MOF 공극은 물 분자에 대한 용이한 접근을 허용하기 때문에, 내부 공극 환경은 가스 하이드레이트 형성을 위한 수소 결합된 물 분자 네트워크를 파괴시키는 데 더 큰 영향을 미친다.

[0103] 평가예 3: 고압 오토 클레이브 및 실시간 라만 분광계(*in-situ* Raman spectrometer)를 사용한 하이드레이트 개시온도 및 형성 거동(formation behavior) 측정

[0104] 내부 부피가 70 cm3 인 평형 셀(316 스테인레스 스틸)을 이용하여 제조예 1 내지 4에 따라 얻은 하이드레이트 생성 저해제를 이용한 경우의 CH4 하이드레이트의 개시온도를 후술하는 방법에 따라 측정하였다.

[0105] 평형 셀내에 99.95 %의 순도의 CH4 가스 (MS Gas Co., 대한민국)를 로 3회 이상 플러싱하여 셀 내의 잔류 공기를 제거하였다. 반응기의 온도는 ±0.02K의 정확도로 ASTM 63C (HB Instrument Company, USA)를 사용하여 교정된 저항온도 검출기 센서에 의해 측정되었다. 또한, 반응기 압력은 압력 변환기 (S-10, WIKA, Germany) (미국 위스콘신 주 소재)을 이용하여 측정하였고 압력 변환기의 최대 오차 ± 0.02 MPa 내에서 Heise Bourdon 튜브 압력 게이지 (CMM, Ashcroft, Inc, USA)를 사용하여 교정하였다.

[0106] 하이드레이트 생성 저해제의 존재하, CH4 하이드레이트의 개시 온도를 측정하기 위해, 평형 셀(equilibrium cell)에 1 wt %의 하이드레이트 생성 저해제의 존재 또는 부재하에 30 cm3의 용액을 충전하고 285.8 K에서 10 MPa로 압력을 가하였다. 이어서, 셀의 온도를 285.8 K에서 272.7 K로 냉각시켰다.

[0107] 개시온도(onset temperature)는 냉각 공정 동안 CH_4 하이드레이트 형성에 의해 야기된 급격한 압력 강하가 발생하는 지점으로 정의된다. CH_4 하이드레이트 형성 동안의 케이지-충전 거동은 다중 채널 공랭식 CCD 검출기 및 1,800 그루브/mm 격자를 갖는 인시 튜 섬유 결합 라만 분광계(in-situ fiber-coupled Raman spectrometer) (SP550, 프랑스 호리바)를 사용하여 조사되었다. 광섬유 라만 프로브(fiber-optic Raman probe)는 자켓형 반응기(내부 부피: 150 cm3)에 부착되었고 UIO-66의 유무에 관계없이 실린지 펌프(syringe pump, ISCO 500D,

Teledyne, USA)의 일정한 압력 모드, 279.9K (ÄT = 4K) 및 8.0MPa에서 sI 하이드레이트의 small 5^{12} 및 large $5^{12}6^{2}$ cages에 포획된 CH4 분자에 대한 시간 의존 라만 스펙트럼을 얻었다.

[0108] 상기 실시간 라만 스펙트럼은 도 3a 및 도 3b에 나타난 바와 같다. sI CH_4 하이드레이트는 도 3 c에 나타난 바와 같이 유닛 셀($46H_2O$)에서 2개의 small 5^{12} 및 6개의 large $5^{12}6^{2}$ cages으로 구성되며, CH4 분자는 하이드레이트 cage에 포획된다로 바꾸려고 합니다.

[0109] 평가예 4: TEM-EDS 및 XRPD 분석제조예 7에 따라 얻은 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 TEM 분석을 JEOL JTEM-2100F microscope를 이용하여 실시하였다. 그리고 제조예 7에 따라 얻은 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 TEM-EDS 분석은 TEI Tecnai G2 F20 X-Twin TEM 및 JEOL JTEM-2100 F microscope을 이용하여 실시하여 실시하였다. 그리고 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 화학적 조성 분석은 유도결합플라즈마-질량 분광법(inductively coupled plasma-mass spectrometry: ICP-MS, PerkinElmer, ELAN DRC--e)를 이용하여 실시하였고, 제조예 7의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2, 제조예 6의 Fe_3O_4, 제조예 5의 UiO-66-NH_2 및 제조예 1의 시뮬레이티드(simulated) UiO-66에 대한 XRPD(X-ray powder diffraction)은 Bruker D2 phaser diffractometer(30 kV 및 10 mA for Cu Kα (λ = 1.54050 Å)를 이용하여 실시하였다.

[0110] TEM 분석 및 TEM-EDS 맵핑 분석 결과는 각각 도 4a 내지 도 4c에 나타난 바와 같다. 그리고 XRPD 분석 결과는 각각 도 5에 나타내었다.

[0111] UiO-66-NH2는 쉘 MOF로 선택되었으며, 이는 용매 열 반응을 통해 코어로 100nm Fe3O4 NPs에서 성장했다(도 4a). Fe 및 Zr의 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS) 원소 매핑 및 XRPD 패턴 결과, Fe3O4 @ UiO-66-NH2에서 코어-쉘 구조의 형성을 확인했다(도 4b 및 도 5). Fe3O4 @ UiO-66-NH2에서 Fe_3O_4 NP의 양은 유도 결합 플라즈마 질량 분석법에 의해 확인된 바와 같이 68 중량%였다.

[0112] 도 5를 참조하여, 3 개의 UiO-66 유도체 (UiO-66, UiO-66-OH 및 UiO-66-NH2, 사이즈: 600nm)를 X-선 분말 회절 (XRPD)에 의해 확인되었으며, 이는 동일한 구조를 갖는 순수한 상의 형성을 나타냈다.

[0113] 평가예 5: 하이드레이트 개시온도

[0114] CH4 하이드레이트에 대한 회수 가능한 코어-쉘-형 물질의 억제 효과를 결정하기 위해, 평가예 2와 동일한 방법에 따라 동일하게 실시하여 1 중량 % (UiO-66-NH_2에 기초하여) 제조예 6의 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2를 사용하여 하이드레이트 개시온도를 측정하였다(도 6). 도 6에서 Recycled Fe_3O_4@UiO-66-NH_2는 4회 재사용한 것이다.

[0115] Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 존재 하에서, 하이드레이트 개시온도는 UiO-66-NH_2를 사용하는 것과 유사한 결과를 나타냈다. 또한 도 6에서 알 수 있듯이 Recycled Fe_3O_4@UiO-66-NH_2는 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2와 유사한 하이드레이트 개시온도를 나타냈다. 이로부터 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2는 성능 저하없이 우수한 하이드레이트 생성 억제 효과를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0116] 평가예 6: 회수 능력 분석

[0117] 하이드레이트 생성저해제의 재활용성을 테스트하기 위해, 회수된 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2를 사용하여 Tonset을 측정하였다. 그 측정 결과는 상기 표 2에 나타난 바와 같다.

[0118] 코어-쉘-형 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 복합체로부터 기체 하이드레이트 분리 후 막대 자석을 사용하여 용액으로부터 분리하였고, 사용된 하이드레이트 생성 저해제의 회수율은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0119]

저해제	Before (g)	After (g)	회수율 (%)
UiO-66-NH_2	0.305	0.003	0.88 (± 0.002)
	0.303	0.002	
	0.301	0.003	

Fe_3O_4 NPs	0.303	0.299	99.01 (± 0.003)
	0.305	0.303	
	0.308	0.305	
Fe_3O_4@UiO-66-NH_2	0.302	0.300	99.34 (± 0.007)
	0.305	0.299	
	0.301	0.298	

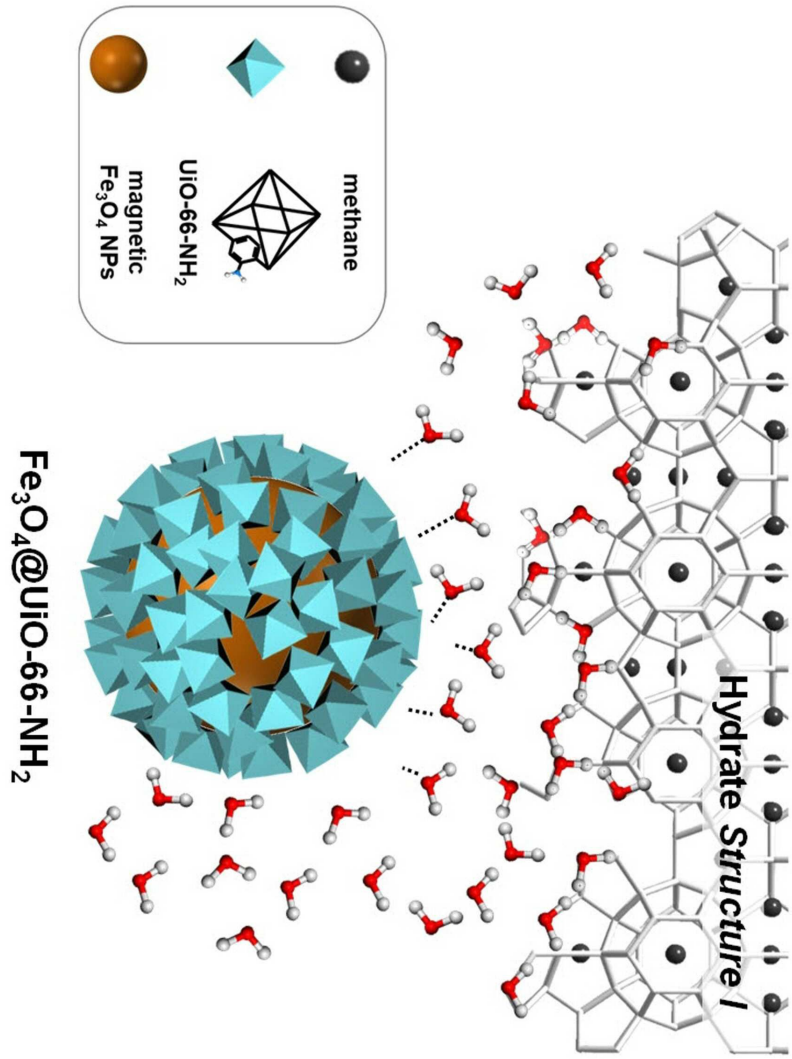
[0120] 회수되어 재활용된 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2의 억제 성능은 UiO-66-NH2 (279.6K) 및 프레쉬 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2(279.8K)의 개시온도(Tonset 세트 = 279.5K)와 비교하여 유사한 결과를 나타냈다. 또한 코어-쉘-형 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 복합체는 도 7a 및 7b에 도시된 바와 같이 기체 하이드레이트 분리 후 막대 자석을 사용하여 용액으로부터 쉽게 분리되었다. 사용된 하이드레이트 생성 저해제의 회수율은 표 3에 나타난 바와 같이 99.3%였다.

[0121] 회수된 Fe_3O_4@UiO-66-NH_2에 대한 TEM 분석을 실시하였다. 그 TEM 이미지는 도 7c에 나타난 바와 같다. 이를 참조하여, 코어-쉘 형태가 하이드레이트 형성 실험 후에도 잘 유지되었다. 또한 물에 남아있는 물질이 없음을 확인할 수 있었다. 그 결과 Fe_3O_4상의 MOF 코아-쉘 구조에서 Fe_3O_4 나노입자는 손상되지 않았다.

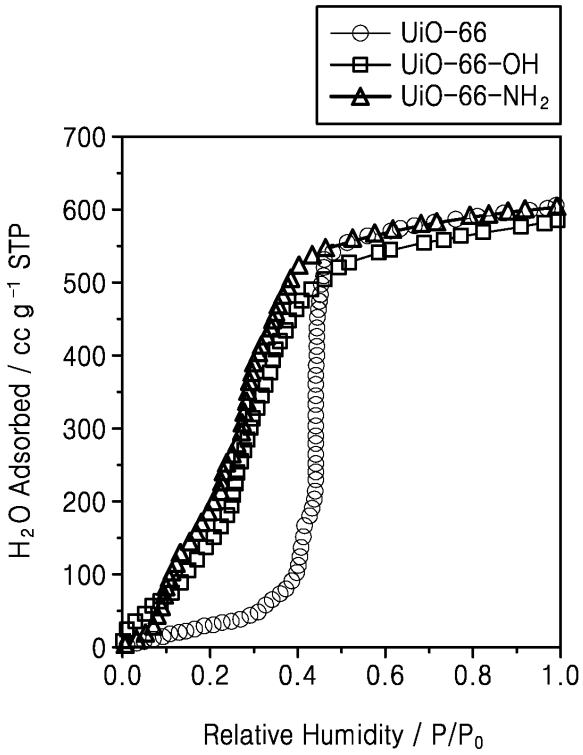
[0122] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

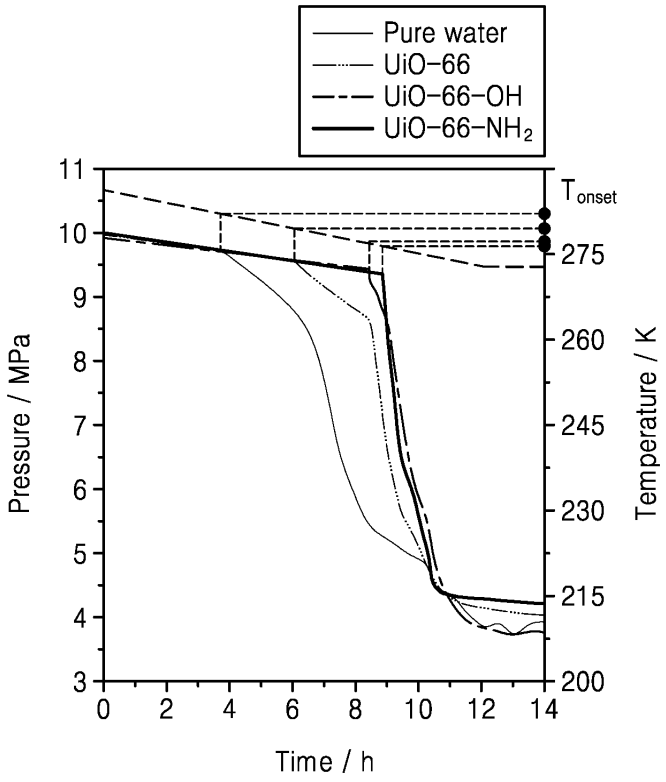
도면1


methane
UiO-66-NH2
magnetic
Fe3O4 NPs
Fe3O4@UiO-66-NH2
Hydrate Structure I

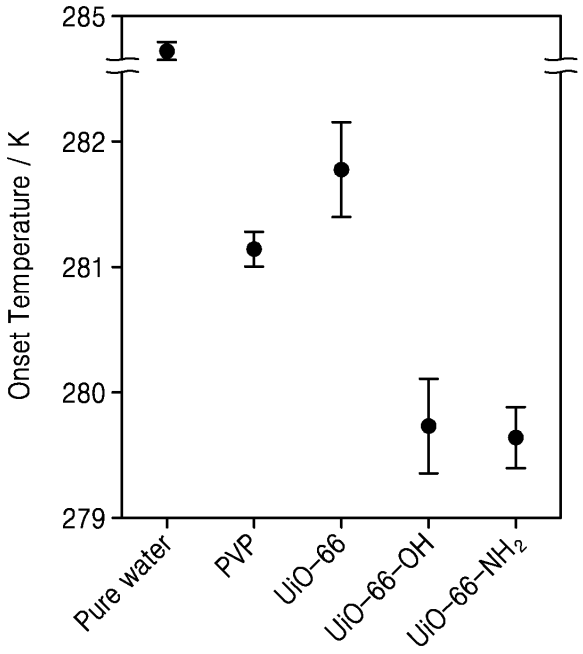
도면2a


UiO-66
UiO-66-OH
UiO-66-NH2
H2O Adsorbed / cc g-1 STP
Relative Humidity / P/P0
0
100
200
300
400
500
600
700
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

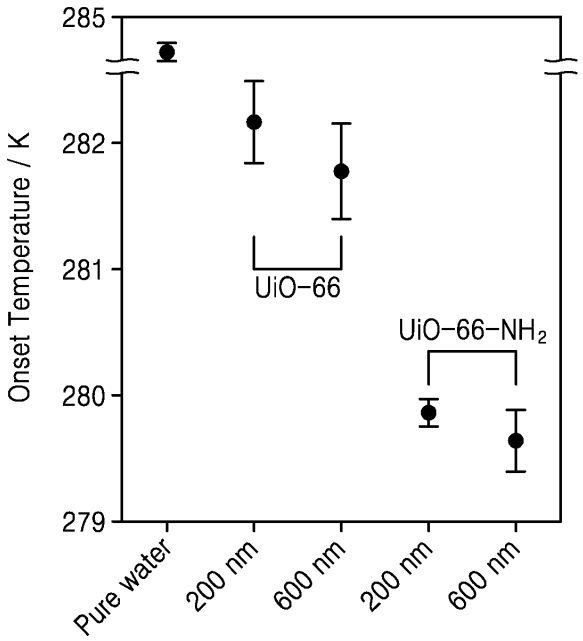
도면2b


Pure water
UiO-66
UiO-66-OH
UiO-66-NH2
Pressure / MPa
Temperature / K
Time / h
Tonset
3
4
5
6
7
8
9
10
11
200
215
230
245
260
275
0
2
4
6
8
10
12
14

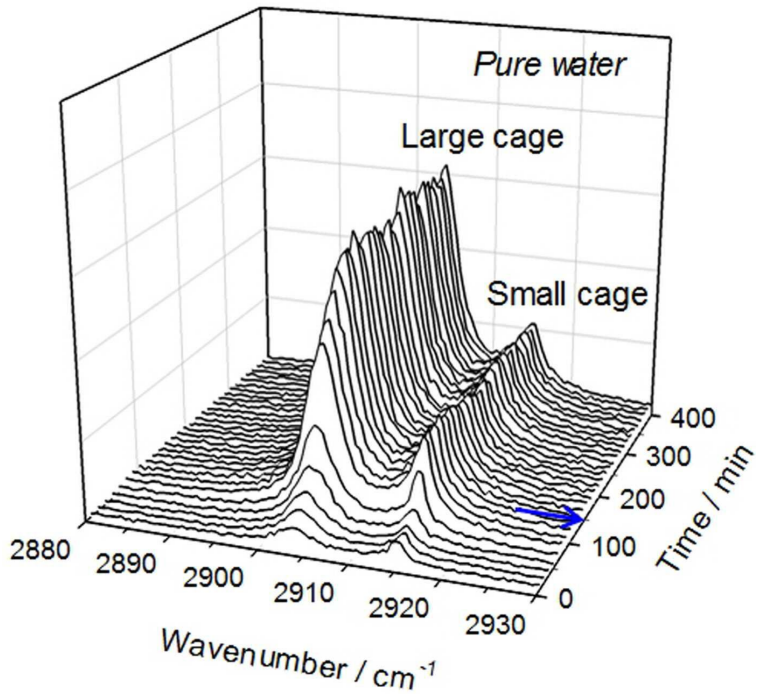
도면2c


285
282
281
280
279
Onset Temperature / K
Pure water
PVP
UiO-66
UiO-66-OH
UiO-66-NH2

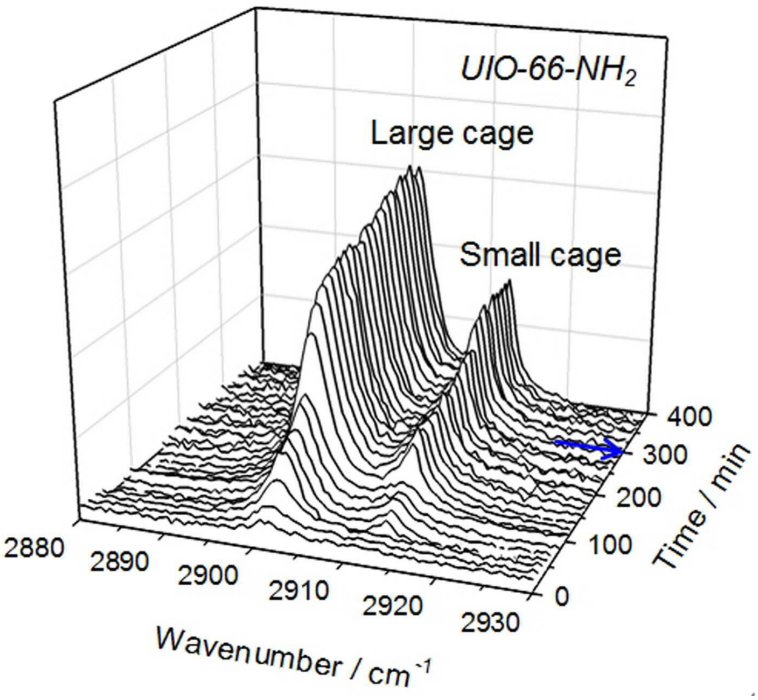
도면2d


285
282
281
280
279
Onset Temperature / K
UiO-66
UiO-66-NH2
Pure water
200 nm
600 nm
200 nm
600 nm

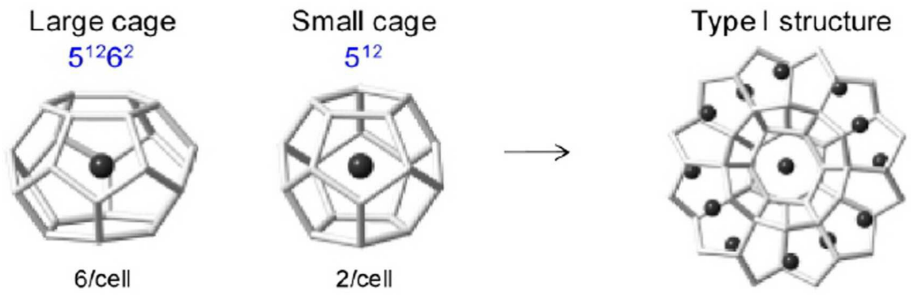
도면3a


Pure water
Large cage
Small cage
400
300
200
100
0
Time / min
2880
2890
2900
2910
2920
2930
Wavenumber / cm-1

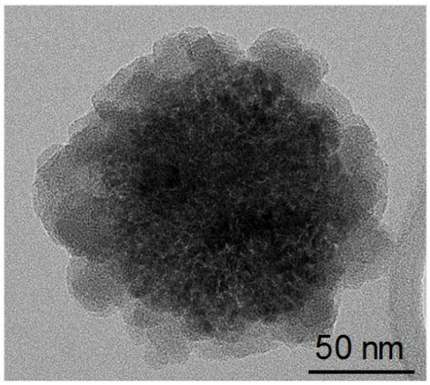
도면3b


UIO-66-NH2
Large cage
Small cage
400
300
200
100
0
Time / min
2880
2890
2900
2910
2920
2930
Wavenumber / cm-1

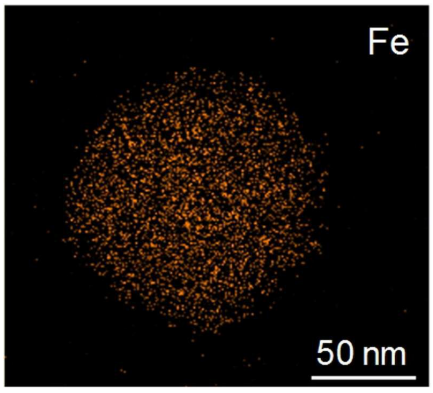
도면3c



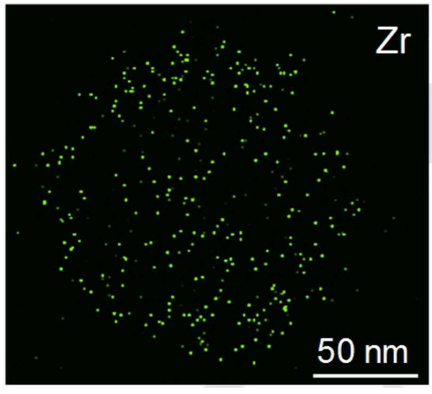
도면4a



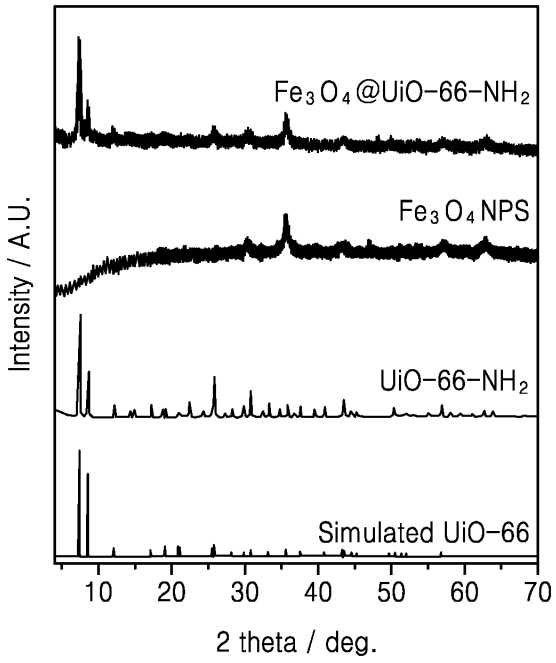
도면4b



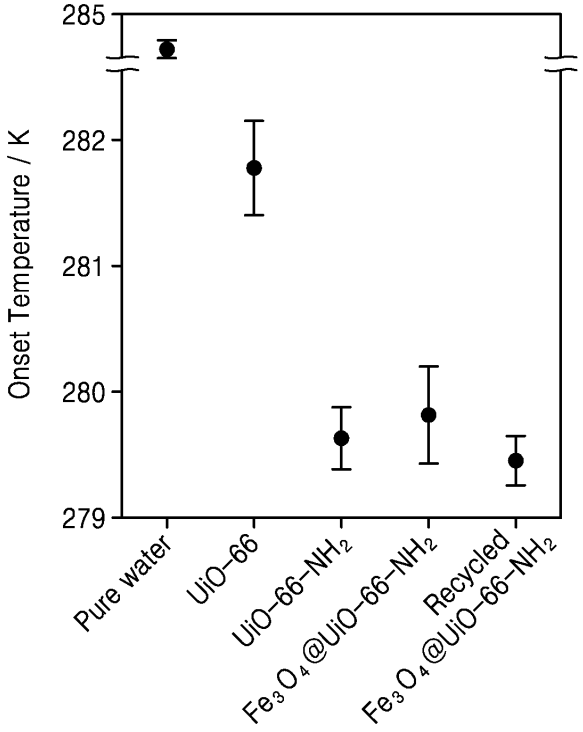
도면4c



도면5


Fe3O4@UiO-66-NH2
Fe3O4 NPS
UiO-66-NH2
Simulated UiO-66
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
2 theta / deg.

도면6


285
282
281
280
279
Onset Temperature / K
Pure water
UiO-66
UiO-66-NH2
Fe3O4@UiO-66-NH2
Recycled
Fe3O4@UiO-66-NH2

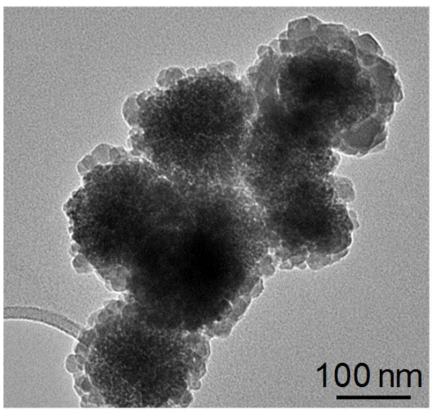
도면7a



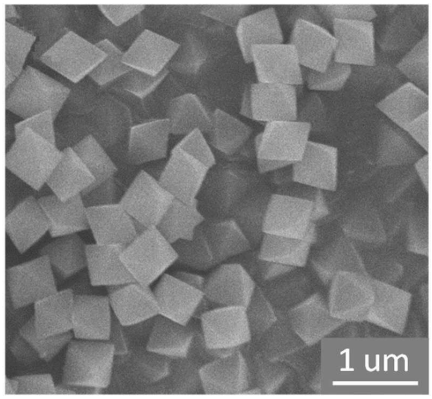
도면7b



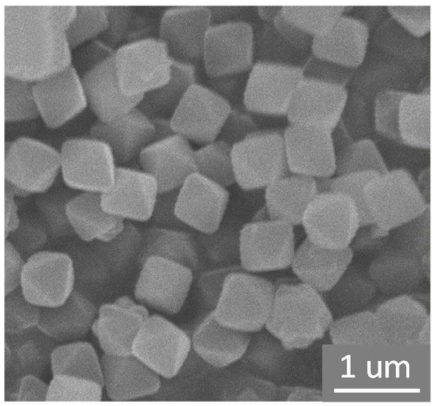
도면7c



도면8a



도면8b



도면8c

