

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/187945 A1

2021 년 9 월 23 일 (23.09.2021) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

B01J 20/22 (2006.01) C07C 7/12 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) C07C 9/06 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01) C07C 9/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/003430

(22) 국제출원일: 2021 년 3 월 19 일 (19.03.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0034089 2020 년 3 월 19 일 (19.03.2020) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 장종산 (CHANG, Jong-San); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 조경호 (CHO, Kyung Ho); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이

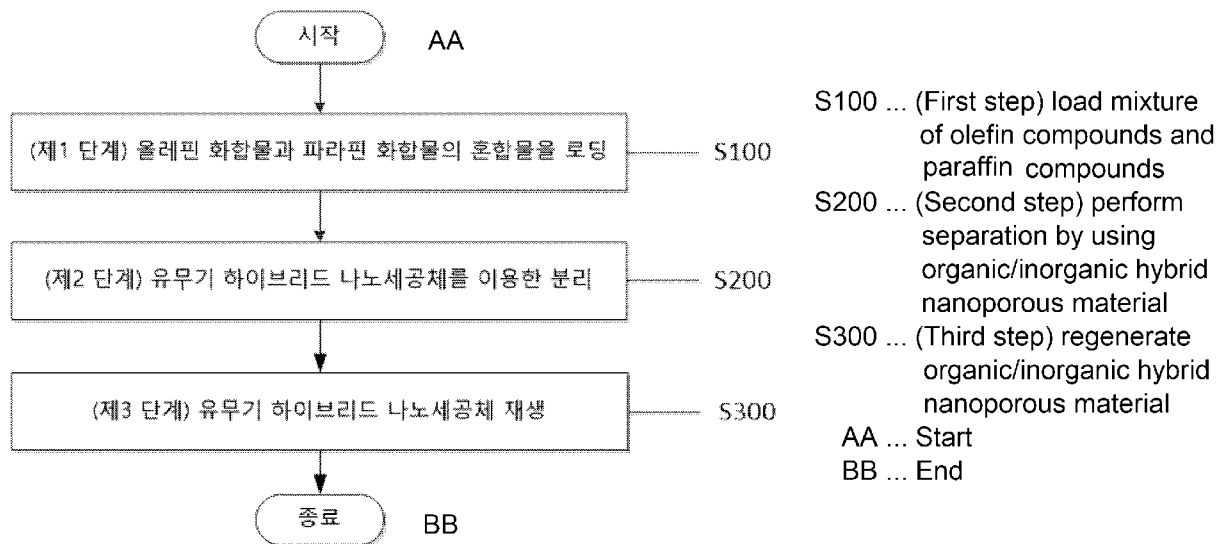
우황 (LEE, U Hwang); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 유지웅 (YOON, Ji Woong); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 황영규 (HWANG, Young Kyu); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이수경 (LEE, Su Kyung); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 조동희 (JO, Donghui); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인한얼 (HANOL INTELLECTUAL PROPERTY AND LAW); 05836 서울시 송파구 법원로 135 6층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: ALUMINUM-BASED ORGANIC/INORGANIC HYBRID NANOPOROUS MATERIAL FOR OLEFIN/PARAFFIN SEPARATION, AND OLEFIN/PARAFFIN SEPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 알루미늄 기반 올레핀/ 파라핀 분리를 위한 유무기 하이브리드 나노세공체 및 이를 이용한 올레핀/파라핀 분리 방법



(57) Abstract: According to one embodiment of the present invention, provided is an organic/inorganic hybrid nanoporous material comprising aluminum ions and organic ligands connected to the aluminum ions, wherein: the organic ligands comprise at least one selected from the group consisting of a polycyclic aromatic compound and a heterocyclic aromatic compound, which comprise at least one carboxylate group coupled to a ring; the aluminum ions and the organic ligands form a crystal structure comprising pores; and the polycyclic aromatic compound or the heterocyclic aromatic compound, which is provided in the crystal structure, selectively adsorbs paraffin compounds from a mixture of olefin compounds and paraffin compounds.

(57) 요약서: 본 발명에 일 실시예에 따르면, 알루미늄 이온; 상기 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함하고, 상기 유기 리간드는 고리 상에 결합한 카복실레이트기를 적어도 하나 이상 포함하는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 알루미늄 이온과 상기 유기 리간드는 기공을 포함하는 결정 구조를 형성하고, 상기 결정 구조에 제공된 상기 폴리사이클릭 아로마틱 화합물 또는 상기 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물은 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착시키는, 유무기 하이브리드 나노세공체가 제공된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/187945 A1



PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 알루미늄 기반 올레핀/파라핀 분리를 위한 유무기 하이브리드 나노세공체 및 이를 이용한 올레핀/파라핀 분리 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 알루미늄 기반 올레핀/파라핀 분리를 위한 유무기 하이브리드 나노세공체 및 이를 이용한 올레핀/파라핀 분리 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재, 정유 및 석유화학 산업에서 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 탄소수 2개에서 4개짜리 올레핀 분자들은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 합성수지와 에틸벤젠, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등의 화학제품 생산에 가장 중요한 원료 가운데 하나로서 석유화학 산업에서 생산량이 가장 많은 화합물로 알려져 있다. 특히 에틸렌과 프로필렌 모노머는 석유화학 및 가스화학 산업에서 전세계적으로 연간 2억톤 규모로 생산되고 있으며, 이들은 현대 산업사회를 지탱하는 가장 중요한 화학제품 가운데 하나로 인식되고 있다. 이러한 올레핀 화합물들은 납사의 열분해 및 촉매분해, 에탄 크래킹, 프로판 탈수소화, 셰일가스의 에탄/프로판 크래킹 및 탈수소화, 메탄올의 올레핀 전환반응, 중질유의 유동층 접촉분해 반응 등의 다양한 원료와 공정에 의해 생산되고 있다. 그러나 고분자 합성수지의 원료로 사용되기 위해서는 99.5% 이상의 순도를 갖는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 모노머가 제조되어야 하기 때문에 반응 공정 이외에도 올레핀, 파라핀 혼합물로부터 고순도 올레핀 모노머를 얻기 위한 분리정제 공정이 매우 중요하다.
- [3] 이러한, 올레핀과 파라핀 혼합물의 분리 기술은 낮은 에너지 효율과 과도한 장치비에도 불구하고 지난 수십년 간 증류 공정에 의해 운전되어 왔다. 그러나 지금 사용 중인 증류 공정의 과도한 에너지 소모로 인해 이에 대한 지속적인 대체 공정의 개발이 요구되어 왔다. 현재 사용되고 있는 올레핀 분리정제 공정은 탄화수소의 탄소수별 분리와 동일 탄소수의 올레핀/파라핀 분리로서 각 탄화수소의 끓는 점 차이를 이용한 다단계 증류법에 의해서 이루어지고 있다. 현재 에틸렌, 프로필렌 생산 공정에서 분리정제 공정의 문제점은 분리하려는 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 분자의 끓는 점이 매우 유사해서 증류로 분리하기 위해서 많은 에너지가 소모되고 증류탑의 단수가 커서 장치비가 많이 소요된다는 점이다.
- [4] 따라서, 에탄/에틸렌 혼합물로부터 에탄을 효과적으로 분리할 수 있는 흡착제의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 알루미늄 기반 올레핀/파라핀 분리를 위한 유무기 하이브리드

나노세공체로서, 특히 에탄과 에틸렌 혼합물로부터 에탄을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [6] 본 발명은 유무기 하이브리드 나노세공체를 이용하여 올레핀과 파라핀을 분리하는 방법으로서, 특히 에탄과 에틸렌 혼합물로부터 에탄을 선택적으로 흡착하여 고순도 에틸렌을 생산할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 알루미늄 이온; 상기 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함하고, 상기 유기 리간드는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 알루미늄 이온과 상기 유기 리간드는 기공을 포함하는 결정 구조를 형성하고, 상기 결정 구조에 제공된 상기 폴리사이클릭 아로마틱 화합물 또는 상기 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물은 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착시키는, 유무기 하이브리드 나노세공체가 제공된다.
- [8] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 리간드는 2,6-나프탈렌디카복실레이트(2,6-Naphthalenedicarboxylate), 4,4'-바이페닐카복실레이트(4,4'-Biphenyldicarboxylate), 3,5-피리딘디카복실레이트(3,5-Pyridinedicarboxylate), 2,5-퓨란디카복실레이트(2,5-Furandicarboxylate), 2,5-싸이오펜디카복실레이트(2,5-Thiophenedicarboxylate), 및 3,5-1H-피라졸디카복실레이트(3,5-1H-pyrazoledicarboxylate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는, 유무기 하이브리드 나노세공체가 제공된다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 1000m²/g 내지 2400m²/g의 비표면적을 갖는, 유무기 하이브리드 나노세공체가 제공된다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유무기 하이브리드 나노세공체는 탄소수가 3 이하인 올레핀 화합물과 탄소수가 3 이하인 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착하고, 상기 유무기 하이브리드 나노세공체는 압력 조건에 따라 탄소수가 3 이하인 올레핀 화합물 흡착량과 탄소수가 3 이하인 파라핀 화합물 흡착량의 차이는 올레핀 화합물의 액화 압력 이하에서 0.5 mmol/g 이상인, 유무기 하이브리드 나노세공체가 제공된다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물을 로딩하는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 로딩되는 상기 혼합물 중 파라핀 화합물을 유무기 하이브리드 나노세공체를 포함하는 복합체를 이용하여 선택적으로 흡착시키는 제2 단계; 및 상기 유무기 하이브리드 나노세공체를 재생하고, 파라핀 화합물과 올레핀 화합물을 분리하는 제3 단계를 포함하고,

상기 유무기 하이브리드 나노세공체는 알루미늄 이온; 상기 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함하고, 상기 유기 리간드는 고리 상에 결합한 카복실레이트기를 적어도 하나 이상 포함하는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 알루미늄 이온과 상기 유기 리간드는 기공을 포함하는 결정 구조를 형성하는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법이 제공된다.

[12] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합체는 상기 유무기 하이브리드 나노세공체와 결합되어 제공되는 고분자 화합물, 무기 화합물을 더 포함하는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법이 제공된다.

[13] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 단계에서 에탄 및 에틸렌의 혼합물 중 상기 유무기 하이브리드 나노세공체에 의하여 에탄이 선택적으로 흡착되거나, 프로판과 프로필렌의 혼합물 중 상기 유무기 하이브리드 나노세공체에 의하여 프로판이 선택적으로 흡착되는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[14] 본 발명에 따르면, 올레핀과 파라핀을 선택적으로 흡착하여 분리할 수 있는 유무기 하이브리드 나노세공체 및 이를 이용한 올레핀과 파라핀의 분리 공정을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀과 파라핀의 분리 방법을 나타낸 순서도이다.

[16] 도 2a 내지 도 2d는 실시예 1에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[17] 도 3a 내지 도 3d는 실시예 2에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[18] 도 4a 내지 도 4c는 실시예 3에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[19] 도 5a 내지 도 5d는 실시예 4에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[20] 도 6a 내지 도 6d는 실시예 5에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[21] 도 7a 내지 도 7d는 실시예 6에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[22] 도 8a 내지 도 8d는 실시예 7에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[23] 도 9a 내지 도 9d는 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

- [24] 도 10a 및 도 10b는 실시예 1에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [25] 도 11a 및 도 11b는 실시예 2에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [26] 도 12a 및 도 12b는 실시예 3에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [27] 도 13은 실시예 4에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [28] 도 14는 실시예 5에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [29] 도 15는 실시예 6에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [30] 도 16은 실시예 7에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [31] 도 17은 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.
- [32] 도 18 내지 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 파과 분리 실험 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [34] 도 1에 따르면, 본 발명에 따른 올레핀/파라핀 분리 방법은 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물을 로딩하는 제1 단계(S100), 제1 단계(S100)에서 로딩되는 혼합물 중 파라핀 화합물을 유무기 하이브리드 나노세공체를 이용하여 선택적으로 흡착시키는 제2 단계(S200)를 포함한다.
- [35] 제1 단계(S100)에서 챔버 내부로 올레핀 화합물 및 파라핀 화합물을 포함하는 혼합물이 로딩된다. 이때 챔버는 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 분리를 수행하기 위한 장치로 다양한 형상으로 구현될 수 있다. 예를 들어, 챔버는 컬럼 형태, 또는 흡착을 위한 유무기 하이브리드 나노세공체가 유동 베드(fluidized bed) 형태로 제공되는 파이프 형태로 제공될 수 있다. 챔버의 형상에는 제한이 없다.
- [36] 제1 단계(S100)에서 혼합물의 로딩은 연속적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 제1 단계(S100)에서 연속적으로 분리를 위한 혼합물이 로딩되고, 로딩된 혼합물은 차례로 분리되어 챔버 밖으로 배출될 수 있다. 따라서, 올레핀/파라핀

분리 공정 전체가 연속 공정일 수 있으며, 이에 따라 전체 공정의 효율이 향상될 수 있다.

- [37] 제1 단계(S100)에서 혼합물을 연속적으로 공급하기 위해, 챔버는 다른 공정의 부재와 연결될 수 있다. 예를 들어, 챔버는 증류 컬럼과 연결될 수 있다. 증류 컬럼은 원유를 공급받아 크래킹 및 분별 증류를 수행하고, 크래킹 및 분별 증류된 생성물 중 일부인 올레핀 화합물 및 파라핀 화합물의 혼합물이 제1 단계(S100)의 챔버로 공급될 수 있다. 따라서, 올레핀 화합물 및 파라핀 화합물은 탄소수가 유사한 물질일 수 있다. 예를 들어, 올레핀 화합물 및 파라핀 화합물은 탄소수가 2 내지 3인 탄화수소일 수 있다. 이러한 물질들은 종래의 끓는점 차이를 이용한 분별 증류로 분리하기 어렵기 때문에 본 발명에 따른 별도의 분리 공정을 필요로 한다.
- [38] 제1 단계(S100)에서 로딩된 혼합물은 제2 단계(S200)에서 선택적으로 흡착되어 분리된다.
- [39] 제2 단계(S200)에서 챔버 내에 제공된 유무기 하이브리드 나노세공체를 이용하여 혼합물에 포함된 올레핀 화합물과 파라핀 화합물을 분리한다. 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 분리는 따라서 흡착 분리 공정을 통해 수행될 수 있다. 흡착 분리 공정은 예를 들어, 압력 순환식 흡착(Pressure Swing Adsorption; PSA) 공정이거나 가압 흡착 또는 상압 흡착일 수 있다.
- [40] 제2 단계(S200)가 상술한 가압 분리 공정을 포함하는 경우, 흡착 챔버에 제2 단계(S200)는 올레핀 화합물의 액화 압력 이하의 압력 조건에서 수행될 수 있다.
- [41] 제2 단계(S200)는 약 273K 내지 약 373K의 온도 조건에서 수행될 수 있다. 상술한 범위에서 제2 단계(S200)를 수행함에 따라 유무기 하이브리드 나노세공체가 열 분해되지 않도록 하면서도 흡착 압력 및 흡착 온도 조절을 통해 흡착제의 파라핀 화합물과 올레핀 화합물의 평형 흡착량을 조절하여 흡착량 차이를 극대화 할 수 있다.
- [42] 제2 단계(S200)에서 올레핀 화합물과 파라핀 화합물은 각각 탄소수가 3 이하인 것일 수 있다. 예를 들어, 올레핀 화합물은 에틸렌 및/또는 프로필렌일 수 있고, 파라핀 화합물은 에탄 및/또는 프로판일 수 있다.
- [43] 제3 단계(S300)는 흡착 후 흡착제의 재생방법으로 감압, 승온 및 가스퍼지 방법 의해 수행될 수 있다. 제3 단계(S300)에서는 유무기 하이브리드 나노세공체를 재생하여 혼합물에 포함된 파라핀 화합물과 올레핀 화합물을 분리할 수 있다. 이때 파라핀 화합물과 올레핀 화합물을 분리한다는 것은 파라핀 화합물과 올레핀 화합물을 완전히 분리하는 것과, 혼합물 중 어느 하나의 종류의 화합물의 농도를 다른 화합물에 비하여 현저히 높이는 것 모두를 포함한다. 예를 들어, 제3 단계(S300) 수행 이후 파라핀 화합물의 함량이 올레핀 화합물의 함량보다 높아진 가스가 회수될 수 있다.
- [44] 제3 단계(S300)의 재생방법 중 감압의 정도는 제2 단계(S200)의 흡착 방법의 가압 정도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 흡착 공정이 1 기압에서 수행될

- 경우 0.3bar 내지 0.5bar 영역에서 감압 공정이 수행할 수 있다. 또한, 흡착 공정이 1 기압 이상에서 수행될 경우 감압 공정은 0.5bar 내지 1bar 범위에서 수행될 수 있다.
- [45] 제3 단계(S300)의 재생방법 중 승온의 정도는 50°C 내지 150°C에서 수행할 수 있다.
- [46] 제 3단계(S300)의 재생방법 중 가스퍼지 방법에 사용되는 가스는 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 또는 생산물로 회수되는 99.5% 이상의 고순도 에틸렌일 수 있다.
- [47] 제 3단계(S300)의 재생방법은 감압, 승온 및 가스퍼지 방법이 복합적으로 사용할 수 있다.
- [48] 상기 흡착을 통한 분리 방법 제1 단계(S100)에서 제3 단계(S300)까지의 공정은 2개 이상의 공정 유닛을 포함할 수 있다. 이에 따라, 하나의 공정 유닛에서 제1 단계(S100) 및 제2 단계(S200) 공정의 흡착이 종료된 후 제 3단계(S300) 단계의 재생 공정이 수행되는 동안, 다른 공정 유닛에서 혼합물의 흡착 공정이 수행될 수 있다. 따라서, 복수 개의 공정 유닛이 번갈아가며 재생될 수 있고, 에틸렌이 연속으로 생산될 수 있다.
- [49] 유무기 하이브리드 나노세공체는 알루미늄 이온 및 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함한다.
- [50] 유기 리간드는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [51] 유기 리간드는 예를 들어,
 2,6-나프탈렌디카복실레이트(2,6-Naphthalenedicarboxylate),
 4,4'-바이페닐카복실레이트(4,4'-Biphenyldicarboxylate),
 3,5-피리딘디카복실레이트(3,5-Pyridinedicarboxylate),
 2,5-퓨란디카복실레이트(2,5-Furandicarboxylate),
 2,5-싸이오펜디카복실레이트(2,5-Thiophenedicarboxylate), 및
 3,5-1H-파이라졸디카복실레이트(3,5-1H-pyrazoledicarboxylate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [52] 유기 리간드가 상술한 물질일 때, 유무기 하이브리드 나노세공체의 기공성이 향상되며 흡착량이 함께 향상될 수 있다. 아울러, 상술한 유기 리간드를 포함하는 유무기 하이브리드 나노세공체는 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착할 수 있다. 이에 따라, 유무기 하이브리드 나노세공체를 이용하여 파라핀의 선택적 흡착을 통한 고순도 올레핀 화합물 생산이 가능하다.
- [53] 종래 기술에 따른 흡착제는 올레핀과 파라핀 중 올레핀을 선택적으로 흡착하는 것이 보통이다. 예를 들어, 중심금속 아연이 이미다졸(imidazole) 계열의 리간드들과 배위결합 형태로 3차원 골격화합물을 형성하는 ZIF-8이라는

하이브리드 나노세공체는 프로판 대비 프로필렌 흡착 선택성을 갖는다고 알려진 흡착제로서 파라핀 화합물보다는 올레핀 화합물을 선택적으로 흡착한다. 이에 따라, ZIF-8과 같은 종래의 기술에 따른 흡착제는 고순도 올레핀 화합물을 생산하는데 부적합하다. 구체적으로, 상술한 종래의 흡착제를 이용할 경우, 흡착된 올레핀 화합물을 흡착제로부터 분리하는 공정을 추가로 수행해야 한다. 또한, 추가 공정 수행 과정에서 불순물이 혼합될 수 있어 고순도 올레핀 화합물을 생산하기 어렵다.

- [54] 아울러, 종래 기술에 따른 흡착제의 경우, 올레핀에 대한 평형 흡착량과 파라핀에 대한 평형 흡착량이 유사하여 압력 순환식 흡착 공정을 운영하는데 어려움이 컸다
- [55] 구체적으로, 화학원료 흡착분리에서 대표적인 올레핀/파라핀 분리 분야를 예로 보면, 신규 분리용 흡착소재로 제올라이트 흡착제가 가장 광범위하게 연구되어 왔으나 지난 수십 년간 프로필렌 작업 흡착용량, 프로필렌 흡착선택성, 프로필렌의 탈착 용이성 문제를 해결하지 못하였다.
- [56] 그 대안으로 새로운 유형의 나노세공체인 배위금속 화합물인 하이브리드 나노세공체 MOF 물질의 흡착제 개발 연구가 2000년대 초중반 이후에 지속적으로 진행되고 있다. 이제까지 MOF 흡착제에서는 주로 골격 내 불포화금속 배위 자리를 흡착자리로 이용하여 선택적으로 올레핀을 흡착하는 연구가 주로 진행되어 왔다. 예를 들어, J.S Chang 연구팀에서 MIL-100(Fe) 물질을 이용한 프로판/프로필렌 분리와 에탄/에틸렌 분리 응용 연구를 발표하였으며, 상기 개념을 적용하여 프로판/프로필렌 분리가능성을 제시하였고, 2012년에 J.R. Long 연구팀에서 MOF-74(Fe)를 파라핀 대비 높은 선택성을 갖는 올레핀 흡착제로 제안하였고, CuBTC(HKUST-1) 물질을 에탄/에틸렌 분리용 흡착제로 사용하여 PSA 공정 적용 가능성을 제시하였다. 2016년에는 KAUST 연구팀에서 NbOFFIVE MOF를 적용하여 "Molecular selective exclusion" 개념에 의한 올레핀 선택적 분리 현상을 발견한 바 있으나, 이 경우 낮은 작업 흡착용량과 고진공 탈착 문제로 실제 공정에 적용은 어려운 상황이다.
- [57] 이와 같이, 에탄/에틸렌 흡착 분리 기술의 대부분은 에틸렌을 흡착하고 다시 흡착된 에틸렌을 회수하기 위해서 질소 가스로 퍼지(purge)하는 방식 또는 진공 탈착으로 하는 방식으로 진행된다. 따라서, 탈착된 에틸렌과 질소에서 다시 에틸렌을 수득해야 하거나 진공으로부터 다시 에틸렌을 회수하는 공정이 필요한데, 이 공정은 이는 에너지 소모가 크고 대개 높은 함량의 에틸렌을 회수해야 하므로 흡착제의 흡착용량이 커야 하고 반복적인 흡탈착 과정을 포함하여 회수해야 고분자 합성용 올레핀 순도 (99.5% 이상)의 올레핀을 회수할 수 있다는 단점이 있다.
- [58] 따라서, 고순도 에틸렌을 수득하기 위해서 50몰% 이하 혹은 소량으로 포함되어 있는 에탄을 에탄/에틸렌 혼합물로부터 에탄을 선택적으로 흡착 회수하는 방식으로 에틸렌의 순도를 높이면 공정 단순화와 흡착제 소모량을

저감할 수 있으며, 이에 따른 에너지 소비량을 감소시킬 수 있다. 하기 표 1은 현재까지 보고된 에탄 선택적 흡착제 물질의 흡착량을 비교한 데이터이며 흡착량 차이는 1 bar 압력에서 흡착된 에탄과 에틸렌의 흡착량 차이를 비교한 것이다.

[59] [표 1]

Adsorbent	Temp. (K)	압력 (bar)	에탄 흡착량 (mmol/g)	에틸렌 흡착량 (mmol/g)	흡착량 차이	-Qst, C ₂ H ₆ (KJ/mol)	-Qst, C ₂ H ₄ (KJ/mol)	비고
ZIF-7	298	1	1.7	≒0	1.7			1
ZIF-8	293	1	2.5	1.3	1.2			2
ZIF-69	293	1	2.2	1.8	0.4	26.0	23.0	3
IRMOF-8	293	1	4.5	3.1	1.4	52.5	49.5	4
MAF-49	316	1	2.6	1.7	0.9	56.7	45.5	5
MIL-142A	298	1	3.8	2.9	0.9	25.1	23.8	6
Basolite A100(MIL-53-bdc)	303	1	2.5	1.6	0.9	29.0	27.0	7
MIL-53-FA	308	1	3.7	3.35	0.35	29.0	27.0	8
Fe ₂ (O ₂)(dobdc)	298	1	3.3	2.6	0.75	66.8	37.0	9
PCN-245	298	1	3.27	2.39	0.88	23.0	20.5	10
PCN-250	298	1	5.21	4.22	0.99	23.6	21.1	11
MUF-15	293	1	4.69	4.15	0.54	37.5	33.0	12
Cu(Qc) ₂	298	1	1.9	0.8	1.1	29.0	25.4	13
ZJU-30	298	1	2.12	1.96	0.16	29.7	28.1	14
UTSA-35a	296	1	2.43	2.16	0.27	29.0	28.9	15
UiO-66-	318	1	0.6	0.5	0.1	28.0	5.0	16

2CF3								
Glc-A carbon	298	1	6.09	5.34	0.75	52.9	36.5	17
C-PDA- 3 carbon	298	1	6.09	5.34	0.75	22.0	21.0	18
A-AC Carbon C-700-3	298	1	7.2	5.9	1.3	30.8	28.9	19
MGA-7 50-3	298	1	7.02	5.68	1.34	28.4	21.8	20
Nibdc(T ED)0.5	273	1	6.9	5.6	1.3	21.5	18.5	21
NiTMB DC(TE D)0.5	298	1	5.45	5.02	0.43	39	32	22
ZJU-12 0a	296	1	4.91	3.93	0.9	27.6	26.5	23

[60] 기존의 에탄 선택적 흡착제로 알려진 Zn 기반의 흡착제인 ZIF-7, ZIF-8, 및 ZIF-69 및 MAF-49 등의 물질은 기공 크기(1.16nm 이하)에 비해 기공 입구의 크기가 (0.5 nm 이하) 상대적으로 작기 때문에 에탄의 흡착량이 2.5 mmol/g으로 상당히 낮다. 반면 높은 에탄 흡착용량을 나타내는 IRMOF-8, Nibdc(TED)0.5, NiTMBDC(TED)0.5, ZJU-120a 흡착제의 경우 4.5 mmol/g 의 성능을 나타내지만 에탄/에틸렌의 흡착량 차이가 상대적으로 낮은 단점이 있다. 또한, 탄소기반의 소재중 에탄 선택적 흡착제로 제시된 소재가 연구되었으며, 에탄과 에틸렌의 흡착량 차이가 1 mmol/g 이상으로 높은 성능을 보이지만 탄소 소재 제조에 사용되는 전구체의 경우 유무기하이브리드 나노세공체의 전구체 가격에 비해 고가이며, 고온 탄화과정에서 분해 생성물이 발생되기 때문에 환경적으로 불리하다.

[61]

[62] 유무기 하이브리드 나노세공체는 상술한 것과 같이 제2 단계(S200)에서 흡착 분리 공정에 사용된다. 흡착 분리 공정은 예를 들어, 압력 순환식 흡착(Pressure Swing Adsorption; PSA) 공정일 수 있다. 압력 순환식 흡착 공정은 예를 들어, 유무기 하이브리드 나노세공체를 포함하는 챔버 내에 올레핀 화합물과 파라핀

화합물을 포함하는 혼합물을 고압 상태로 유입시켜 유무기 하이브리드 나노세공체에 파라핀 화합물이 포화 상태까지 흡착되도록 한다. 파라핀 화합물이 흡착됨으로써, 혼합물 내에는 올레핀 화합물만 남는다. 이에 따라 혼합물로부터 고순도의 올레핀 화합물을 생산할 수 있다. 챔버 내의 파라핀 화합물을 흡착한 유무기 하이브리드 나노세공체에 대해서는 이후 챔버 내 압력을 떨어트림으로써 흡착된 파라핀 화합물이 탈착될 수 있도록 한다.

- [63] 특히, 유무기 하이브리드 나노세공체를 이용하여 고순도의 올레핀 화합물을 생산하는 공정은 흡착 공정의 조건과 탈착 공정의 조건을 조절함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 흡착이 수행되는 공정의 압력 조건에 따라 탈착을 수행하는 감압 공정의 압력이 달라질 수 있다. 또한, 감압 공정에서는 가열을 통한 승온, 불활성 가스 퍼지 등이 추가로 수행될 수 있다. 이를 통해 흡착제에 선택적으로 더 많이 흡착된 파라핀과 일부 흡착된 올레핀 화합물을 회수 할 수 있다. 상술한 방법을 통하여 파라핀 화합물 및/또는 올레핀 화합물의 회수율을 높일 수 있다.
- [64] 본 발명에 있어서, 생산되는 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 순도를 높이기 위하여, 여러 번에 걸쳐 분리 공정을 반복할 수 있다.

[65]

- [66] 유무기 하이브리드 나노세공체를 상술한 압력 순환식 흡착 공정에서 이용하기 위해서는 동일 흡착조건에서 올레핀에 대한 평형 흡착량과 파라핀에 대한 평형 흡착량의 차이가 커야 한다. 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체는 동일 흡착조건에서 파라핀에 대한 평형 흡착량이 올레핀에 대한 평형 흡착량보다 크기 때문에, 압력 순환식 흡착 공정을 이용하여 효율적으로 파라핀 화합물을 올레핀 화합물로부터 분리할 수 있다.

- [67] 유무기 하이브리드 나노세공체는 실시예에 따라, 탄소수 3 이하의 올레핀 화합물과 탄소수 3 이하의 파라핀 화합물을 흡착 분리하는데 사용될 수 있다. 이 경우, 유무기 하이브리드 나노세공체는 에탄 및 에틸렌의 혼합물에서 에탄을 흡착할 수 있고, 프로판과 프로필렌의 혼합물 중 프로판을 흡착할 수 있다. 이때 유무기 하이브리드 나노세공체의 탄소수 3 이하의 올레핀 화합물에 대한 흡착량과 탄소수 3 이하의 파라핀 화합물에 대한 흡착량의 차이는 약 0.5 mmol/g 이상일 수 있다. 유무기 하이브리드 나노세공체가 상술한 정도의 흡착량 차이를 가짐에 따라 압력 순환식 흡착 공정 등의 흡착 분리 공정을 이용하여 올레핀과 파라핀을 효과적으로 분리할 수 있다.

- [68] 유무기 하이브리드 나노세공체는 약 1000m²/g 내지 약 2400m²/g의 비표면적을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체는 상술한 것과 같이 높은 비표면적을 갖는다. 이에 따라, 유무기 하이브리드 나노세공체는 흡착 용량이 큰 장점이 있다. 또한, 알루미늄 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성에 있어서 120도 미만의 온도에서 수월하게 합성이 가능하고 합성 전구체로 사용되는 알루미늄 전구체 및 유기리간드의 가격이 저가이고 상업적으로 대량생산되는 장점이 있기 때문에 흡착제 가격적인 측면에서도 유리하다. 특히,

물 용매 기반의 흡착제의 경우 친환경적인 합성 방법과 간단한 환류반응 시스템으로 제조가 가능하기 때문에 상업적 이용 측면에서 장점을 갖는다.

[69]

[70] 이상에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체와 이를 이용한 올레핀/파라핀 분리 공정에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 실시예와 비교예를 통하여 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 유리한 효과에 대하여 구체적으로 살펴보려고 한다.

[71]

[72] 유무기 하이브리드 나노세공체의 합성

[73] 실시예 1. CAU-3-NDCA의 제조

[74] 본 실시예에서는 CAU-3-NDCA 구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 수행하였다. 합성용액 제조를 위해서 1L 용기의 테프론라인-오토클레이브 반응기에 20.485 g의 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 4.586 g의 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid (NDCA)를 넣어준 후 441g의 메탄올(99.5% 순도)을 넣어 교반하였다. 이 후 상기 반응용액에 2.8의 가성소다 (NaOH)를 넣어 추가 교반하였다. 상온에서 20분 교반 한 후 상기 오토클레이브 반응기를 밀폐한 후 130도에서 6시간 반응하여 CAU-3-NDCA 유무기 하이브리드 나노세공체를 제조하였다. 반응종료 후 반응용액에서 형성된 결정물질을 1차 필터한 후 미반응 잔유 분술물을 제거하기 위해서 메탄올 용액에 재분산 한 후 3시간 교반하여 2차 필터를 실시하였다. 상기 수득된 결정을 100도에서 12시간 건조하여 CAU-3-NDCA 유무기 하이브리드 결정분말을 회수하였다.

[75]

[76] 실시예 2. MIL-53-NDCA의 제조

[77] MIL-53-NDCA 결정구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 수행하였다. 합성용액 제조를 위해 10.5g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 5.19g의 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid를 565 g의 N,N-Dimethyleformamide 용매에 용해하였다. 상기 용액을 테프론라인-오토클레이브 반응기에 넣은 후 120도에서 24시간 반응을 수행하였다. 반응 종료 후 반응 용액에 생성된 결정을 1차 필터한 후 N,N-Dimethyleformamide 용액에 재분산하여 3시간 동안 정제를 수행하였다. 정제를 통해 회수한 결정을 100도에서 12시간 건조하여 MIL-53-NDCA 유무기 하이브리드 결정분말을 회수하였다.

[78]

[79] 실시예 3. MIL-53-BPDC의 제조

[80] MIL-53-BPDC 결정구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 수행하였다. 합성용액 제조를 위해 10.5g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 5.19g의 4,4'-Biphenyldicarboxylic acid를 565 g의 N,N-Dimethyleformamide 용매에 용해하였다. 상기 용액을 테프론라인-오토클레이브 반응기에 넣은 후 120도에서 24시간 반응을 수행하였다. 반응 종료 후 반응 용액에 생성된 결정을 1차 필터한

후 N,N-Dimethyleformamide 용액에 재분산하여 3시간 동안 정제를 수행하였다. 정제를 통해 회수한 결정을 100도에서 12시간 건조하여 MIL-53-BPDC 유무기 하이브리드 결정분말을 회수하였다.

[81]

[82] **실시예 4. Al-Pyridinedicarboxylate의 제조 (Al-PDC)**

[83] Al-Pyridinedicarboxylate 결정구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 위해서, 135 g의 증류수에 16.663 g의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 금속전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 135 g의 증류수에 6.0 g의 가성소다(NaOH)를 용해한 후 8.356 g의 3,5-Pyridinedicarboxylic acid를 추가 투입하여 리간드 전구체 용액을 제조하였다. 상기 금속전구체 용액을 둥근 플라스크에 넣은 후 리간드 전구체 용액을 천천히 첨가하여 합성용액을 제조하였다. 이후, 환류냉각장치가 구비된 오일베스에 둥근플라스크를 장착한 후 120도로 승온 한 후 15시간 동안 유지시킨 후 반응을 완료하였다. 반응용액을 냉각한 후 상기 둥근플라스크에 생성된 Al-Pyridinedicarboxylate 유무기 하이브리드 나노세공체 결정을 증류수와 에탄올로 각각 1회 세척한 후 100도 온도에서 12시간 건조하여 결정분말을 수득하였다.

[84]

[85] **실시예 5. Al-Furanedicarboxylate의 제조 (Al-FDC)**

[86] 유무기 하이브리드 나노세공체 Al-Furanedicarboxylate는 다음과 같이 합성되었다. 먼저, 100 mL 크기의 둥근 바닥 플라스크에 4.683 g의 2,5-Furandicarboxylic acid, 7.243 g의 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.20 g의 NaOH 및 60 g의 증류수를 넣고 상온에서 3시간 동안 서로 혼합한 후 100°C로 가열하면서 24시간 동안 환류 교반하여 합성하였다. 그런 다음 용액으로 상온으로 냉각시킨 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 정제한 후 원심 분리하여 생성물을 회수하였다.

[87]

[88] **실시예 6. Al-Thiophenedicarboxylate의 제조 (Al-TDC)**

[89] 유무기 하이브리드 나노세공체 Al-Furanedicarboxylate는 다음과 같이 합성되었다. 먼저, 100 mL 크기의 둥근 바닥 플라스크에 5.013 g의 2,5-Thiophenedicarboxylic acid, 7.243 g의 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.20 g의 NaOH 및 60 g의 증류수를 넣고 상온에서 3시간 동안 서로 혼합한 후 테프론라인-오토클레이브 반응기에 장착한 후, 120°C로 가열하면서 18시간 동안 환류교반하여 합성하였다. 그런 다음 용액으로 상온으로 냉각시킨 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 정제한 후 원심 분리하여 생성물을 회수하였다.

[90]

[91] **실시예 7. Al-Pyrazoledicarboxylate의 제조 (Al-PDA)**

[92] Al-Pyrazoledicarboxylate 결정구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 위해서, 167 g의 증류수에 4.83 g의 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 금속전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 167 g의 증류수에 1.21 g의 가성소다

(NaOH)를 용해한 후 3.48 g의 3,5-1H-pyrazoledicarboxylic acid를 추가 투입하여 리간드 전구체 용액을 제조하였다. 상기 금속전구체 용액을 둥근 플라스크에 넣은 후 리간드 전구체 용액을 천천히 첨가하여 합성용액을 제조하였다. 이후, 오일베스에 둥근플라스크를 장착한 후 환류 냉각장치를 연결하여 120도로 승온한 후 15시간 동안 유지시킨 후 반응을 완료하였다. 반응용액을 냉각한 후 상기 둥근플라스크에 생성된 Al-Pyrroledicarboxylate 유무기 하이브리드 나노세공체 결정을 증류수와 에탄올로 각각 1회 세척한 후 100도 온도에서 12시간 건조하여 결정분말을 수득하였다.

[93]

[94] **비교예. Al-Isophthalate의 제조 (Al-IPA)**

[95] Al-isophthalate 결정구조를 갖는 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체 합성을 위해서, 33.7 g의 증류수에 11.48 g의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 금속전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 113g의 증류수에 3.8 g의 가성소다(NaOH)를 용해한 후 7.55 g의 Isophthalic acid를 추가 투입하였다. 상기 용액에 0.96g의 NaAlO_2 를 추가 투입하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 금속전구체 용액을 둥근 플라스크에 넣은 후 전구체 용액을 천천히 첨가하여 합성용액을 제조하였다. 이후, 오일베스에 둥근 플라스크를 장착한 후 환류 냉각장치를 연결하여 120도로 승온한 후 6시간 동안 유지시켜 반응을 완료하였다. 반응용액을 냉각한 후 상기 둥근플라스크에 생성된 Al-Isophthalate 유무기 하이브리드 나노세공체 결정을 증류수와 에탄올로 각각 1회 세척한 후 100도 온도에서 12시간 건조하여 결정분말을 수득하였다.

[96]

[97] **유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성 분석**

[98] 위에서 합성한 실시예 및 비교예의 화합물에 대하여 구조 및 물성을 분석하여 평가하였다. 분석 방법은 아래와 같다.

[99] 실시예와 비교예에 따른 Al 기반의 유무기 하이브리드 나노세공체의 결정구조 분석은, X-선 회절 패턴을 이용하여 용이하게 수행할 수 있다. 본 발명에서 사용한 장비는 X-선 회절분석기(Rigaku Diffractometer D/MAX IIIB, Ni-filtered Cu $K\alpha$ -radiation)를 이용하여 측정하였다.

[100] 또한, 시료의 열 안정성 분석은 열 중량분석기 (N-1000, 신코(주)) 장비를 이용하여 30 ml/min의 질소흐름하에서 5°C/min의 승온속도로 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정하였다.

[101] 질소 흡착 등온선은 약 0.15g의 시료를 150 내지 200도의 온도의 고진공 ($\sim 10^{-6}$ torr) 조건에서 150도 12시간 전처리 한 후 Tristar 3020 (Micromeritics) 장비를 이용하여 -196도의 액체질소 온도에서 측정하였으며, 시료의 표면적을 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 계산하였다.

[102] 주사전자현미경 이미지는 고진공 챔버에서 Pt 코팅 후 Carl Zeiss, Sigma HD를 사용하여 측정하였다.

[103]

[104] **시험예 1-1. CAU-3-NDCA의 구조 및 물성을 평가**

[105] 도 2a 내지 도 2d는 실시예 1에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[106] 상기 실시예 1로부터 제조한 시료의 X-선 회절분석 결과, 도 2a에서 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 CAU-3-NDCA 구조가 제조된 것을 확인할 수 있었다. 도 2d에 제시된 주사전자현미경 이미지를 통해 결정의 크기는 100nm 수준인 것을 확인하였다. 또한, 도 2b에 제시한 열 중량분석에서는 250-350도 영역에서 무게감소가 관찰되었으며, 이는 구조에 배위결합된 -OCH₃(메톡시)의 분해에 의한 무게감소이며, 이후 500도 이상의 온도에서 NDCA 유기링크의 분해에 의해 구조가 붕괴되는 것을 확인할 수 있었다. 아울러 도 2c를 참고하면, 질소흡착등온선으로부터 계산한 표면적은 2290 m²/g 으로 매우 높은 값을 나타냈다.

[107]

[108] **시험예 1-2. MIL-53-NDCA의 구조 및 물성을 평가**

[109] 도 3a 내지 도 3d는 실시예 2에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[110] 상기 실시예 2로부터 제조한 시료의 X-선 회절분석 결과, 도 3a에서 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 MIL-53-NDCA 구조가 제조된 것을 확인할 수 있었다. 도 3d에 제시된 주사전자현미경 이미지를 통해 결정의 크기는 100nm 수준인 것을 확인하였다. 또한, 도 3b에 제시한 열 중량분석에서는 500도 이상의 온도에서 구조가 붕괴되는 것을 확인할 수 있었다. 아울러 도 3c를 참고하면, 질소흡착등온선으로부터 계산한 표면적은 1670 m²/g 으로 높은 표면적 값을 나타냈다.

[111]

[112] **시험예 1-3. MIL-53-BPDC의 구조 및 물성을 평가**

[113] 도 4a 내지 도 4c는 실시예 3에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[114] 상기 실시예 3로부터 제조한 시료의 X-선 회절분석 결과, 도 4a에서 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 MIL-53-BPDC 구조가 제조된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 4b에 제시한 열 중량분석에서는 500도 이상의 온도에서 구조가 붕괴되는 것을 확인할 수 있었다. 아울러 도 4c를 참고하면, 질소흡착등온선으로부터 계산한 표면적은 1780 m²/g 으로 높은 표면적 값을 나타냈다.

[115]

[116] **시험예 1-4. Al-PDC의 구조 및 물성을 평가**

[117] 도 5a 내지 도 5d는 실시예 4에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

- [118] 상기 실시예 4로부터 제조한 Al-PDC의 X-선 회절분석 결과, 도 5a에 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 Al-PDC가 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 5d의 주사전자현미경 이미지로부터 생성된 결정이 마이크로미터 수준의 크기로 합성된 것을 확인하였다. 도 5b의 열 중량분석 결과에서 상기 Al-PDC의 열 안정성은 500도 까지 안정한 것을 확인할 수 있었으며, 도 5c의 질소흡착등온선 결과로부터 계산된 표면적은 1030 m²/g 이었다.
- [119]
- [120] **시험예 1-5. Al-FDC의 구조 및 물성을 평가**
- [121] 도 6a 내지 도 6d는 실시예 5에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.
- [122] 상기 실시예 5로부터 제조한 Al-FDC의 X-선 회절분석 결과, 도 6a에 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 Al-FDC가 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 6d의 주사전자현미경 이미지로부터 생성된 결정이 1 μ m 수준의 크기로 합성된 것을 확인하였다. 도 6b의 열 중량분석 결과에서 상기 Al-FDC의 열 안정성은 450도 까지 안정한 것을 확인할 수 있었으며, 도 6c의 질소흡착등온선 결과로부터 계산된 표면적은 1260 m²/g 이었다.
- [123]
- [124] **시험예 1-6. Al-TDC의 구조 및 물성을 평가**
- [125] 도 7a 내지 도 7d는 실시예 6에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.
- [126] 상기 실시예 6으로부터 제조한 Al-TDC의 X-선 회절분석 결과, 도 7a에 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 Al-TDC가 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 7d의 주사전자현미경 이미지로부터 생성된 결정이 100 nm 수준의 크기로 합성된 것을 확인하였다. 도 7b의 열 중량분석 결과에서 상기 Al-TDC의 열 안정성은 450도 까지 안정한 것을 확인할 수 있었으며, 도 7c의 질소흡착등온선 결과로부터 계산된 표면적은 1200 m²/g 이었다.
- [127]
- [128] **시험예 1-6. Al-PDA의 구조 및 물성을 평가**
- [129] 도 8a 내지 도 8d는 실시예 7에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.
- [130] 상기 실시예 7로부터 제조한 Al-PDA의 X-선 회절분석 결과, 도 8a에 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 Al-PDA가 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 8d의 주사전자현미경 이미지로부터 생성된 결정이 100-300 nm 수준의 크기로 합성된 것을 확인하였다. 도 8b의 열 중량분석 결과에서 상기 Al-PDA의 열 안정성은 450도 까지 안정한 것을 확인할 수 있었으며, 도 8c의 질소흡착등온선 결과로부터 계산된 표면적은 1380 m²/g 이었다.
- [131]
- [132] **비교 시험예 1. Al-IPA의 구조 및 물성을 평가**

[133] 도 9a 내지 도 9d는 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조 및 물성을 평가한 그래프와 사진이다.

[134] 상기 실시예 4로부터 제조한 AI-IPA의 X-선 회절분석 결과, 도 9a에 제시한 바와 같이 높은 결정성을 갖는 AI-IPA가 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 9d의 주사전자현미경 이미지로부터 생성된 결정이 2 μm 이상의 크기로 합성된 것을 확인하였다. 도 9b의 열 중량분석 결과에서 상기 AI-IPA의 열 안정성은 550도 까지 안정한 것을 확인할 수 있었으며, 도 9c의 질소흡착등온선 결과로부터 계산된 표면적은 670m²/g 이었다.

[135]

[136] 따라서, 실시예와 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 구조를 비교한 결과, 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체는 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체에 비하여 결정 크기는 상대적으로 작지만, 비표면적은 오히려 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체는 같은 부피 내에 더 많이 제공할 수 있으며, 비표면적도 더 크기 때문에 흡착 용량이 우수함을 알 수 있다.

[137]

[138] 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험

[139] 위의 비교 실험을 통하여 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체가 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체에 비하여 구조적 특징이 우수함을 확인하였다. 이하에서는 올레핀/파라핀 분리와 관련하여, 실시예와 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 성능에 대하여 확인하고자 한다.

[140] 올레핀/파라핀 분리 성능 시험은 다음과 같이 에탄, 에틸렌, 프로판, 및 프로필렌 흡착 성능을 확인함으로써 수행하였다. 에탄, 에틸렌, 프로판, 및 프로필렌의 흡착 등온선은 약 0.15g의 실시예와 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체 시료를 150 내지 200도의 온도의 고진공 ($\sim 10^{-6}\text{torr}$) 조건에서 150도 12시간 전처리 한 후 Micromeritics사의 Tristar 3020 장비를 이용하여 측정하였으며, 1bar 이상의 고압 영역의 경우 HIDEN사의 Intelligent Gravimetric analyzer (IGA)의 장비를 이용하여 측정하였다.

[141]

[142] 시험예 2-1. CAU-3-NDCA의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험

[143] 도 10a 및 도 10b는 실시예 1에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[144] 에탄/에틸렌 또는 프로판/프로필렌의 흡착 등온선 측정을 통해 상기 발명으로부터 제조된 AI 기반의 흡착제의 흡착 선택성을 확인하였다. 실시예 1로부터 제조된 CAU-3-NDCA 구조의 유무기 하이브리드 나노세공체의 경우 293-313K의 흡착온도에서 0.01-12 bar로 흡착 압력을 변화시켜 에탄/에틸렌 흡착량을 측정하였다. 도 10a의 결과에서 상기 흡착제는 에틸렌에 비해 에탄의

흡착량이 높았으며, 최대 1.5 mmol 이상의 흡착량 차이가 관찰되었다. 또한, 도 10b에서 측정한 프로판/프로필렌의 흡착 결과에서, 303K 이상의 온도에서 0.01-1 bar 영역에서 프로판이 더 많이 흡착되는 것을 확인 할 수 있으며, 303K 이하의 온도에서는 저압 영역에서는 프로판이 더 많이 흡착되나, 특정압력 이상에서는 프로필렌의 흡착량이 증가되는 결과가 관찰되었다.

[145]

[146] **시험예 2-2. MIL-53-NDCA의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[147] 도 11a 및 도 11b는 실시예 2에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[148] 상기 실시예 2로부터 제조한 MIL-53-NDCA의 경우, 도 11a에서 제시한 바와 같이 모든 온도조건에서 에탄의 흡착량이 에틸렌보다 많았으며, 최대 1.5 mmol/g의 차이가 관찰되었다. 상기 흡착제의 경우 상대적으로 저온의 흡착 온도(273K)에서 에탄과 에틸렌의 흡착제의 차이가 증가되었다. 도 11b의 프로판/프로필렌 흡착 결과에서는 프로판과 프로필렌의 흡착량 차이가 0.5 mmol/g 이하로 관찰되었으며, 저압영역에서 (0.4 bar 이하) 프로판 선택적인 특성이 관찰되었고, 고압 영역에서는 프로필렌의 흡착량이 프로판보다 높게 관찰되었다. 상기 흡착제는 특정한 압력 온도 조건에서 에탄, 프로판의 흡착량이 에틸렌, 프로필렌보다 더 높은 특성이 관찰된 것이 확인되었다.

[149]

[150] **시험예 2-3. MIL-53-BPDC의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[151] 도 12a 및 도 12b는 실시예 3에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[152] 상기 실시예 3으로부터 제조한 MIL-53-BPDC의 경우, 도 12a에서 제시한 에탄/에틸렌 흡착 등온선 결과에서 측정 온도에서 모두 에탄의 흡착량이 높게 관찰되었으며, 최대 흡착량 차이는 1.25 mmol/g으로 관찰되었다. 상기 흡착제의 경우 측정 영역에서 에탄 또는 에틸렌에 의해 포화되지 않았기 때문에, 고압 영역에서 더 많은 흡착량 차이를 보일 수 있는 가능성이 있다. 도 12b의 프로판/프로필렌 흡착 등온선 결과에서 프로판의 흡착량이 더 높게 관찰되는 압력 범위는 0.2-0.8 bar 영역으로 관찰되었으며, 흡착량 차이는 0.5 mmol/g 수준으로 관찰되었다.

[153]

[154] **시험예 2-4. Al-PDC의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[155] 도 13은 실시예 4에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[156] 도 13의 실시예 4로부터 제조한 Al-PDC의 경우 리간드의 벤젠링에 도입된 질소에 의해 에탄의 흡착량 증가가 관찰되었다. 또한, 에탄의 흡착량 증가가 상대적으로 낮은 압력 영역에서 관찰되었다. 에탄과 에틸렌의 흡착량 차이는 0.8 mmol/g 수준으로 높게 관찰되었다.

[157]

[158] **시험예 2-5. Al-FDC의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[159] 도 14는 실시예 5에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[160] 도 14의 실시예 5으로부터 제조된 Al-FDC 흡착제의 에탄/에틸렌 흡착 등은 실험 결과에서도 에탄의 흡착량이 에틸렌보다 높게 관찰되었으며, 303K에서 에탄의 흡착량은 4.0 mmol/g 수준으로 높게 관찰되었으며, 상기 흡착제의 에탄과 에틸렌의 최대 흡착량 차이는 0.7 mmol/g 으로 관찰되었다.

[161]

[162] **시험예 2-6. Al-TDC의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[163] 도 15는 실시예 6에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[164] 실시예 6로부터 제조한 Al-TDC 흡착제의 경우 293-303K에서는 에탄이 에틸렌보다 높은 흡착량을 나타냈지만, 283K 온도에서는 0.7 bar 이하의 압력영역에서 에탄이 더 많은 흡착량을 나타냈으며 그 이상의 압력에서는 에틸렌의 흡착량이 에탄보다 높게 관찰되었다.

[165]

[166] **시험예 2-7. Al-PDA의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[167] 도 16은 실시예 7에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[168] 실시예 7로부터 제조한 Al-PDA의 경우 매우 우수한 흡착량을 나타냈다. 또한, 293-303K의 온도에서는 0.01-1 bar의 압력 범위에서 에탄의 흡착량이 높게 관찰되었다. 283K의 온도에서는 0.7 bar 이하의 영역에서 에탄 흡착량이 에틸렌보다 높게 관찰되었다. 상기 흡착제의 흡착량 차이는 0.8 mmol/g으로 높게 관찰되었다.

[169]

[170] **비교 시험예 2. Al-IPA의 올레핀/파라핀 분리 성능 시험**

[171] 도 17은 비교예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체의 올레핀/파라핀 분리 성능을 실험한 결과 그래프이다.

[172] 상기 비교예의 Al-IPA 흡착제의 에탄/에틸렌 흡착결과를 도 17에 나타냈다. Al-IPA 흡착제의 경우 283-303K의 온도 영역에서 에탄이 에틸렌보다 더 많이 흡착하는 특성을 보였으나, 흡착량의 차이가 0.3mmol/g 이하로 관찰되었다. 303K에서 에탄의 흡착량은 약 3 mmol/g으로 관찰되었다.

[173]

[174] 올레핀/파라핀 분리를 위해 실시한 상기 실시예와 비교예의 가스별 흡착량 차이 결과로부터 본 발명에서 개발한 흡착제가 특정 영역의 압력 또는 온도조건에서 파라핀 흡착 선택성을 갖는 것을 알 수 있다. 특히, 에탄/에틸렌 분리에 있어서 실시예에 따른 유무기 하이브리드 나노세공체에서 더 많은

흡착량 차이가 관찰되었다. 구체적으로, 비교예에 따르면 에탄과 에틸렌의 흡착량 차이가 약 0.3 mmol/g 이하로 에탄/에틸렌을 분리하기에는 흡착량 차이가 부족하였다. 실시예에 따르면 에탄과 에틸렌의 흡착량 차이가 약 0.7 mmol/g 내지 약 1.5 mmol/g으로 비교예에 비하여 약 2배 이상의 성능 차이를 보였다.

[175] 따라서, 상기 흡착제를 이용하면 기존의 에탄을 에탄/에틸렌 혼합물로부터 효과적으로 분리할 수 있다.

[176]

[177] **시험예 3-1. MIL-53-NDCA 흡착제의 파과 분리 실험 (50% 에탄 혼합물_고농도)**

[178] MIL-53-NDCA 흡착제를 펠렛형태로 제조하여 에탄/에틸렌 혼합물 분리성능을 확인하기 위해서 파과실험을 수행하였다. 1g의 흡착제를 흡착컬럼에 로딩한 후 150도의 온도에서 질소 가스를 흘려주어 표면의 흡착된 불순물 가스 및 수분을 제거하여 흡착제를 활성화 시켰다. 그 후, 273K의 온도로 흡착컬럼 온도를 고정한 후, 가스 조성 1:1 에탄/에틸렌 몰비로 흡한된 에탄/에틸렌 가스를 1bar 조건에서 4.4 ml/min 유량으로 흘려주어 흡착제를 통과시켰다. 이 때, 흡착제를 통과하여 배출되는 가스를 가스크로마토그래피 (GC)에 연결하여 실시간으로 배출 가스의 농도를 측정하였다. 이 후, 상기 활성화 과정을 반복하여 흡착 압력을 3-7bar 영역에서 조절하여 동일한 파과곡선을 얻었다.

[179]

[180] **시험예 3-2. MIL-53-NDCA 흡착제의 파과 분리 실험(10% 에탄 혼합물_저농도)**

[181] 상기 시험예 3-1의 과정에서 에탄/에틸렌 혼합물의 몰비를 1:9로 조절하고, 에탄/에틸렌 혼합 가스 유량을 22 ml/min으로 조절한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파과실험을 수행하였다.

[182]

[183] 시험예 3-1 내지 3-2의 실험결과를 도 18내지 도 20에 나타내었다. 도 18의 1-7 bar 압력에서 1:1 몰비의 에탄/에틸렌 혼합물을 흡착제를 통과시킬 경우 에틸렌이 가스크로마토그래피 분석기를 통해 검출되고 이후 에탄이 검출되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 1:1 몰비의 에탄/에틸렌 혼합물에서 에탄이 더 많은 흡착을 하기 때문에 에틸렌이 먼저 검출되는 것으로 상기 흡착제가 에탄 선택적 흡착제인 것을 의미한다. 1bar 압력의 경우 28분에서 99.5% 이상의 에틸렌이 흡착제를 통과한 후 생산되기 시작하며 에탄이 검출되기 시작하는 34분까지 약 6분 동안 고순도 에틸렌을 생산할 수 있음을 의미한다. 또한 압력을 1bar에서 3-7bar 증가시킨 경우에도 에탄이 더 많은 흡착을 하며 상기 MIL-53-NDCA의 흡착제를 이용하여 에탄과 에틸렌을 효과적으로 분리할 수 있다.

[184] 도 19의 결과는 1:9 몰비 조건의 에탄/에틸렌 혼합물을 이용한 흡착 실험으로 가스 유속을 증가시켜 수행한 결과이다. 마찬가지로 흡착제를 통과하여

배출되는 가스의 농도 곡선을 보면 모든 압력 범위에서 에틸렌의 배출이 먼저 이루어진 것으로부터 저농도의 에탄이 혼합된 가스로부터 고순도 에틸렌을 생산할 수 있다.

- [185] 상기 실험예 3-1 내지 3-2로부터 수행한 파과실험 결과로부터 흡착제 무게당 생산 가능한 99.5% 이상의 고순도 에틸렌 생산성을 계산하였고 도 20에 나타냈다. 상기 흡착제의 경우 1:9 몰비의 에탄/에틸렌 혼합물을 이용하여 흡착분리 할 경우 흡착제 단위 무게당 20 L/kg 높은 생산성을 나타냈으며 흡착 압력의 변화에 큰 차이가 관찰되지 않았다. 이러한 특성은 흡착제가 다양한 범위의 압력에서도 에탄을 효과적으로 제거함을 의미한다. 에탄/에틸렌 혼합가스 비율이 5:5일 경우에는 압력 증가에 따라서 에틸렌의 생산성이 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 특성은 혼합물 가스 조성에 에탄이 고농도로 존재할 경우 고압 흡착 압력에서 흡착제가 선택적으로 에탄을 제거하는 능력이 점차 감소되기 때문이다. 하지만, 5:5 혼합 가스를 이용한 흡착 분리에서 상기 흡착제의 고순도 에틸렌 생산성은 5bar 이하의 압력에서도 17L/kg 수준을 유지하기 때문에 에틸렌을 효과적으로 생산 가능하다.

[186]

- [187] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

- [188] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

청구범위

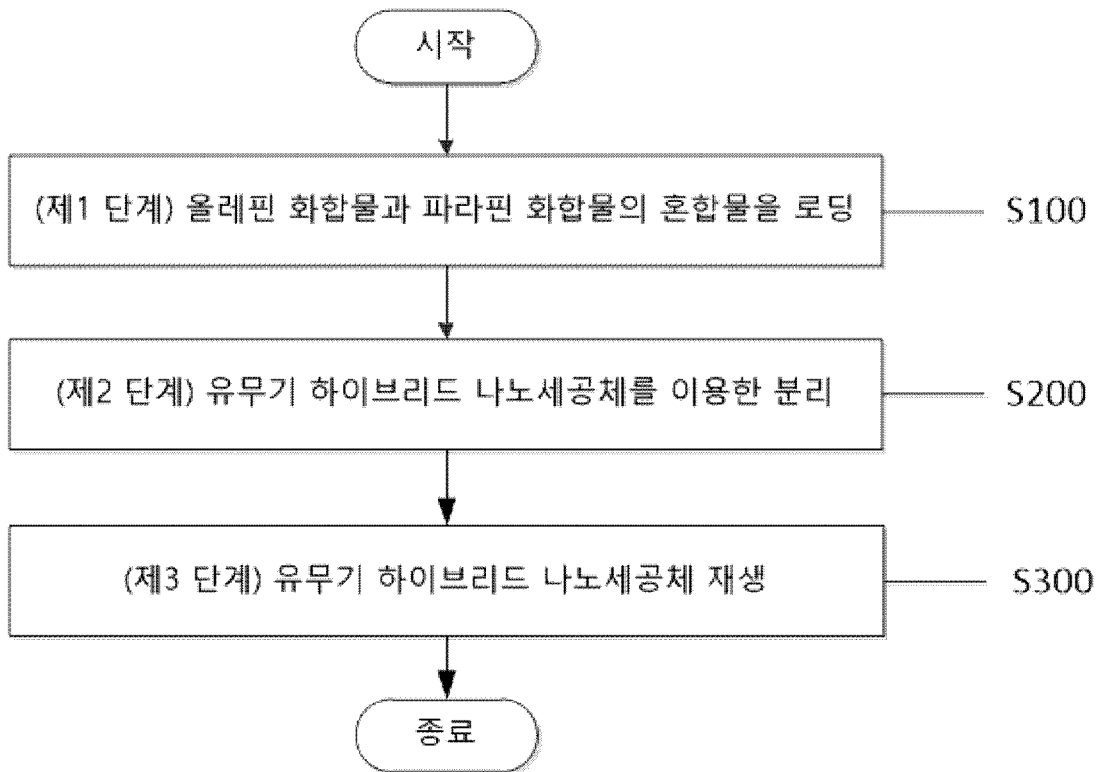
- [청구항 1] 알루미늄 이온;
 상기 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함하고,
 상기 유기 리간드는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고,
 상기 알루미늄 이온과 상기 유기 리간드는 기공을 포함하는 결정 구조를 형성하고,
 상기 결정 구조에 제공된 상기 폴리사이클릭 아로마틱 화합물 또는 상기 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물은 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착시키는, 유무기 하이브리드 나노세공체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 유기 리간드는
 2,6-나프탈렌디카복실레이트(2,6-Naphthalenedicarboxylate),
 4,4'-바이페닐카복실레이트(4,4'-Biphenyldicarboxylate),
 3,5-피리딘디카복실레이트(3,5-Pyridinedicarboxylate),
 2,5-퓨란디카복실레이트(2,5-Furandicarboxylate),
 2,5-싸이오펜디카복실레이트(2,5-Thiophenedicarboxylate), 및
 3,5-1H-파이라졸디카복실레이트(3,5-1H-pyrazoledicarboxylate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는, 유무기 하이브리드 나노세공체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 1000m²/g 내지 2400m²/g의 비표면적을 갖는, 유무기 하이브리드 나노세공체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 유무기 하이브리드 나노세공체는 탄소수가 3 이하인 올레핀 화합물과 탄소수가 3 이하인 파라핀 화합물의 혼합물 중 파라핀 화합물을 선택적으로 흡착하고,
 상기 유무기 하이브리드 나노세공체는 압력 조건에 따라 탄소수가 3 이하인 올레핀 화합물 흡착량과 탄소수가 3 이하인 파라핀 화합물 흡착량의 차이는 올레핀 화합물의 액화 압력 이하에서 0.5 mmol/g 이상인, 유무기 하이브리드 나노세공체.
- [청구항 5] 올레핀 화합물과 파라핀 화합물의 혼합물을 로딩하는 제1 단계;
 상기 제1 단계에서 로딩되는 상기 혼합물 중 파라핀 화합물을 유무기 하이브리드 나노세공체를 포함하는 복합체를 이용하여 선택적으로 흡착시키는 제2 단계; 및

상기 유무기 하이브리드 나노세공체를 재생하고, 파라핀 화합물과 올레핀 화합물을 분리하는 제3 단계를 포함하고,
 상기 유무기 하이브리드 나노세공체는
 알루미늄 이온;
 상기 알루미늄 이온과 연결된 유기 리간드를 포함하고,
 상기 유기 리간드는 고리 상에 결합한 카복실레이트기를 적어도 하나 이상 포함하는 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(Polycyclic aromatic compound) 및 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(Heterocyclic aromatic compound)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고,
 상기 알루미늄 이온과 상기 유기 리간드는 기공을 포함하는 결정 구조를 형성하는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법.

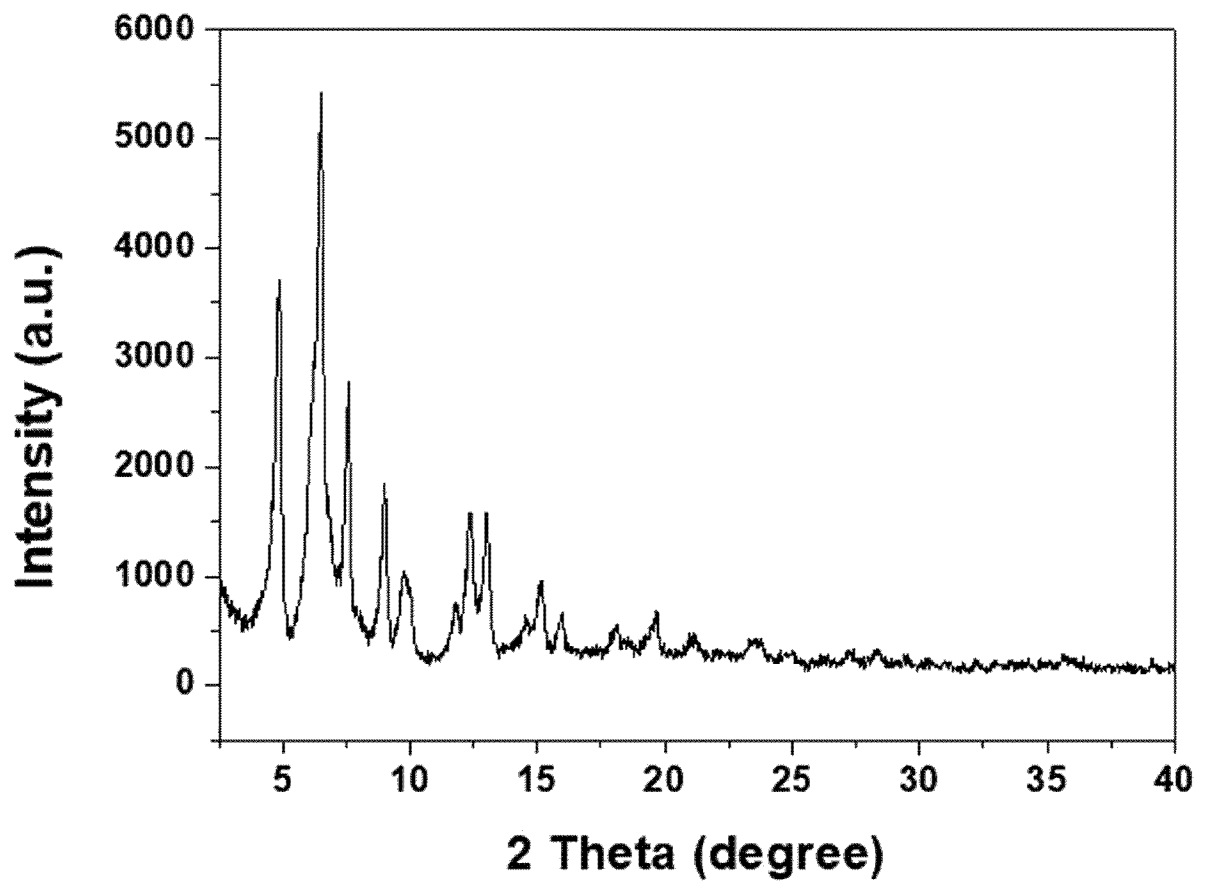
[청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 복합체는 상기 유무기 하이브리드 나노세공체와 결합되어 제공되는 고분자 화합물, 무기 화합물을 더 포함하는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
 상기 제2 단계에서 에탄 및 에틸렌의 혼합물 중 상기 유무기 하이브리드 나노세공체에 의하여 에탄이 선택적으로 흡착되거나, 프로판과 프로필렌의 혼합물 중 상기 유무기 하이브리드 나노세공체에 의하여 프로판이 선택적으로 흡착되는, 올레핀과 파라핀의 분리 방법.

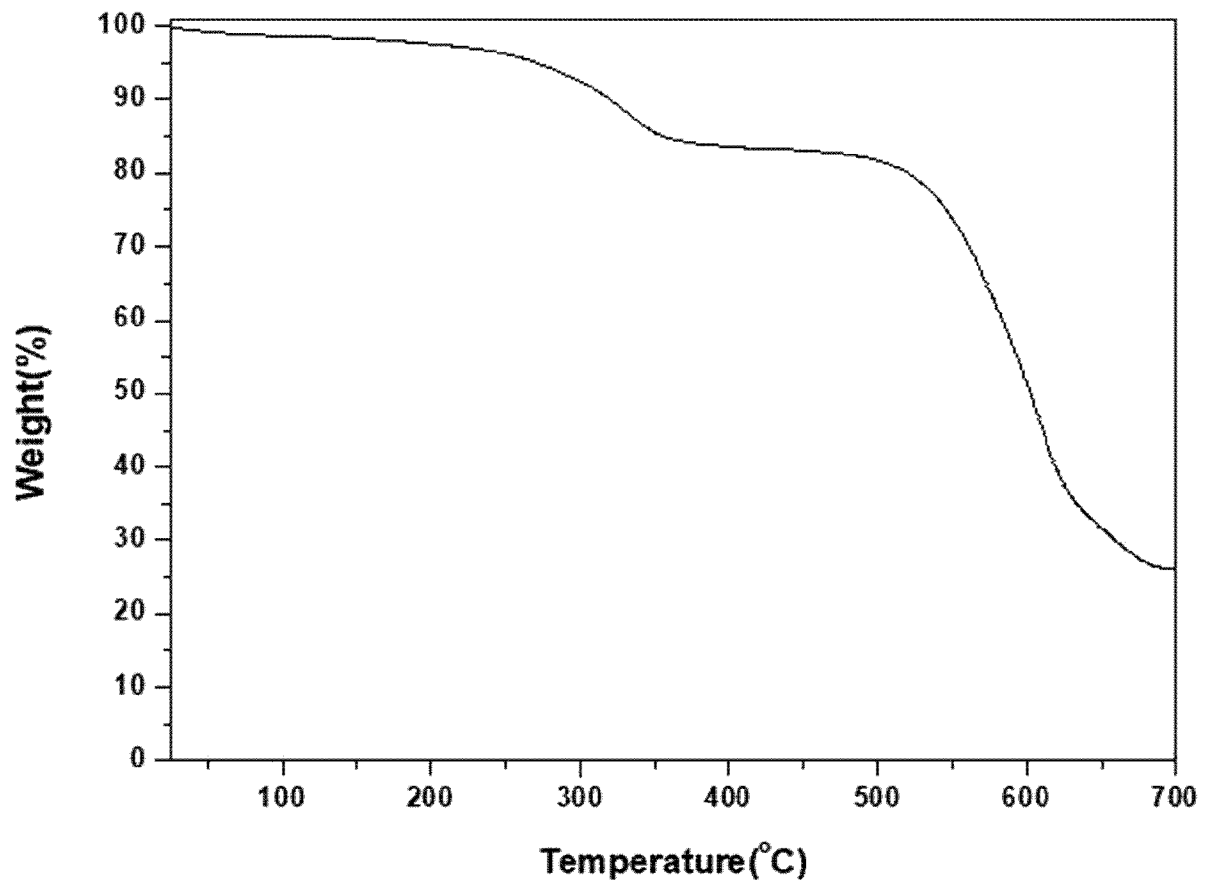
[도1]



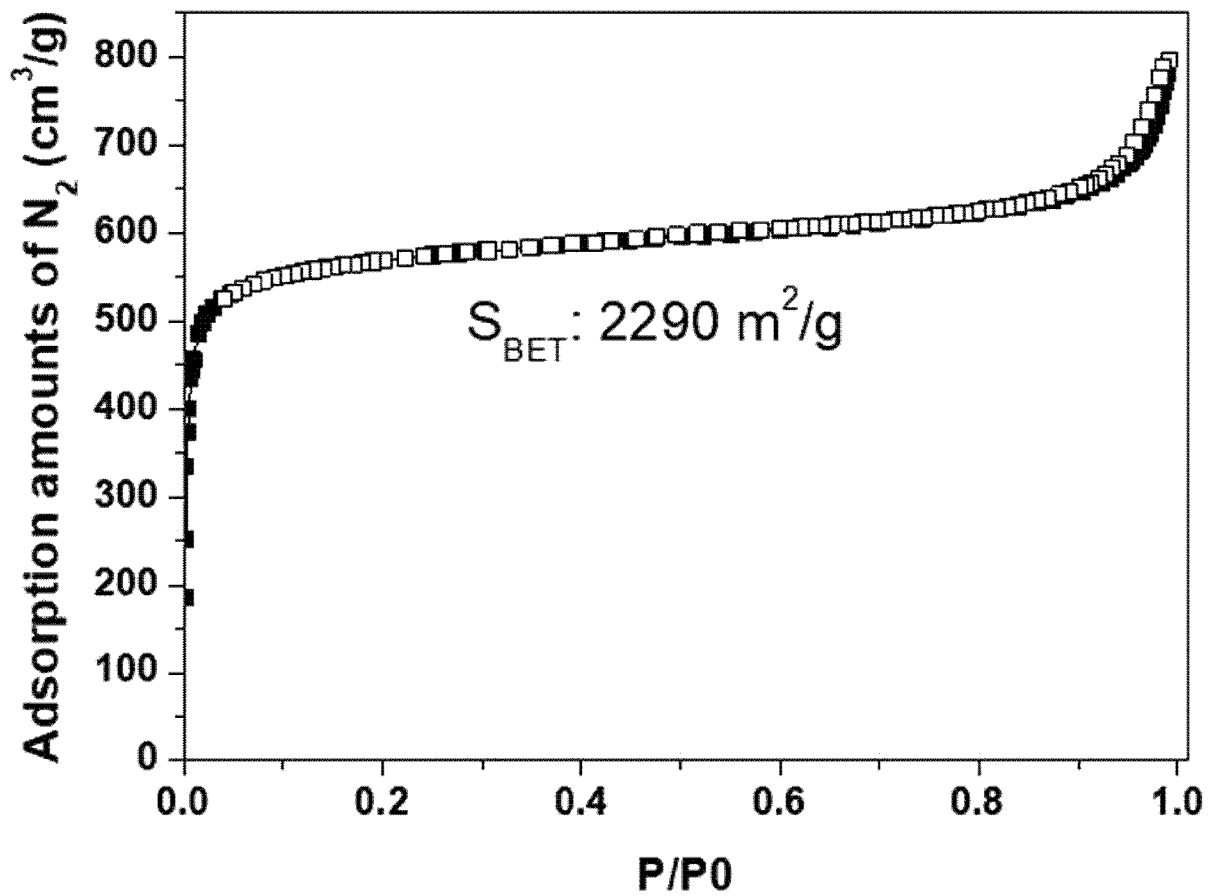
[도2a]



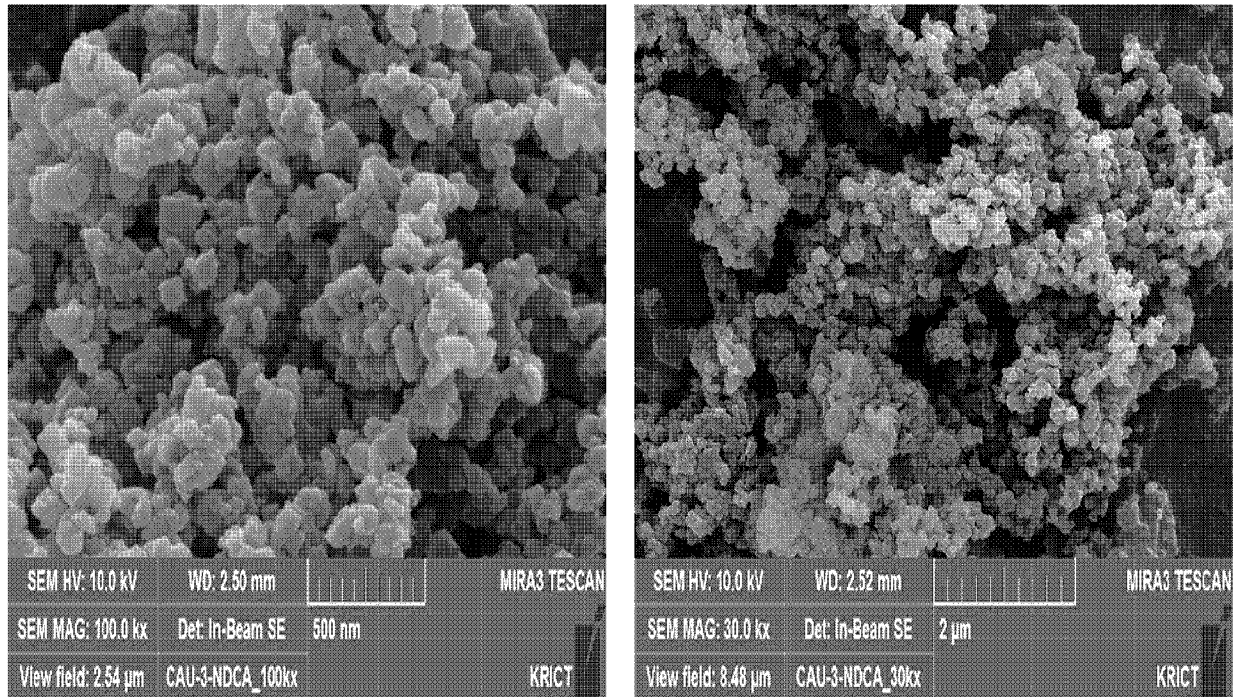
[도2b]



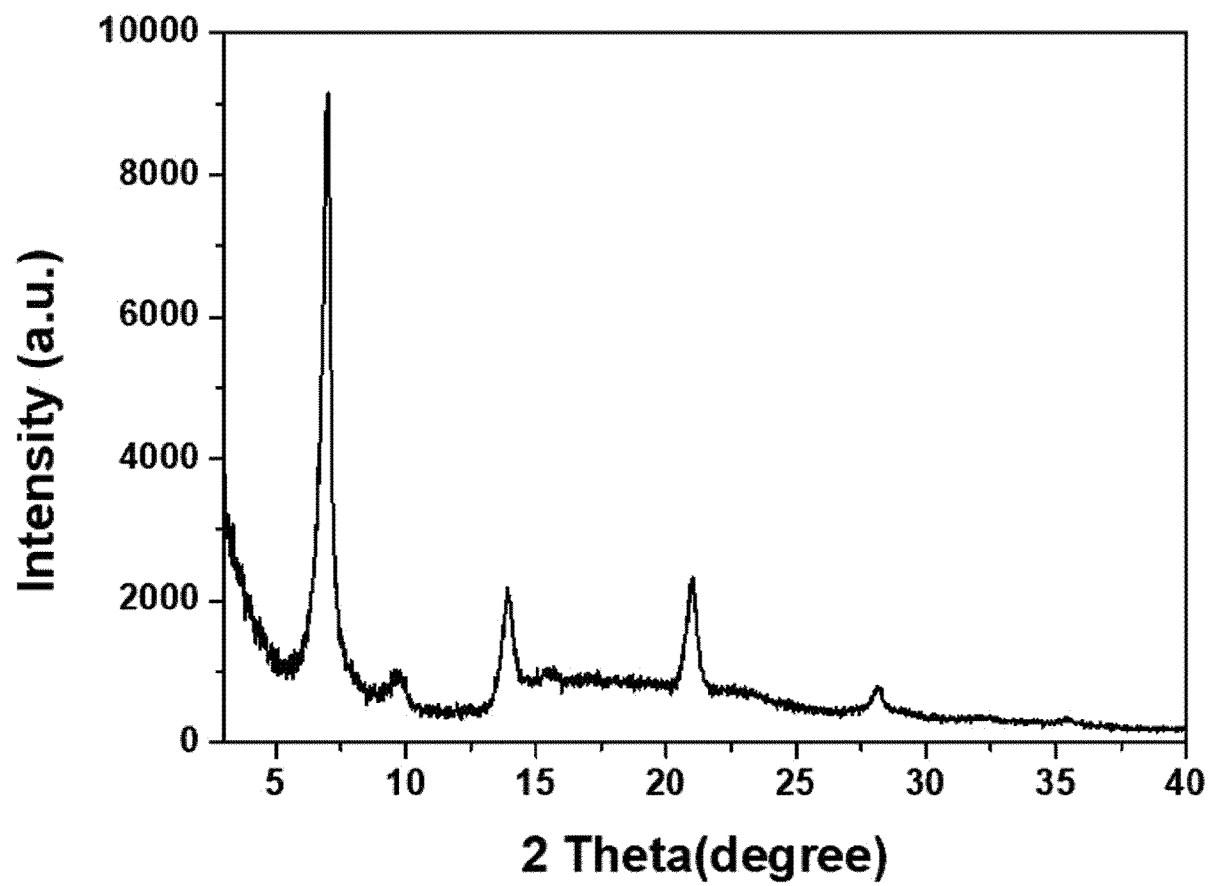
[도2c]



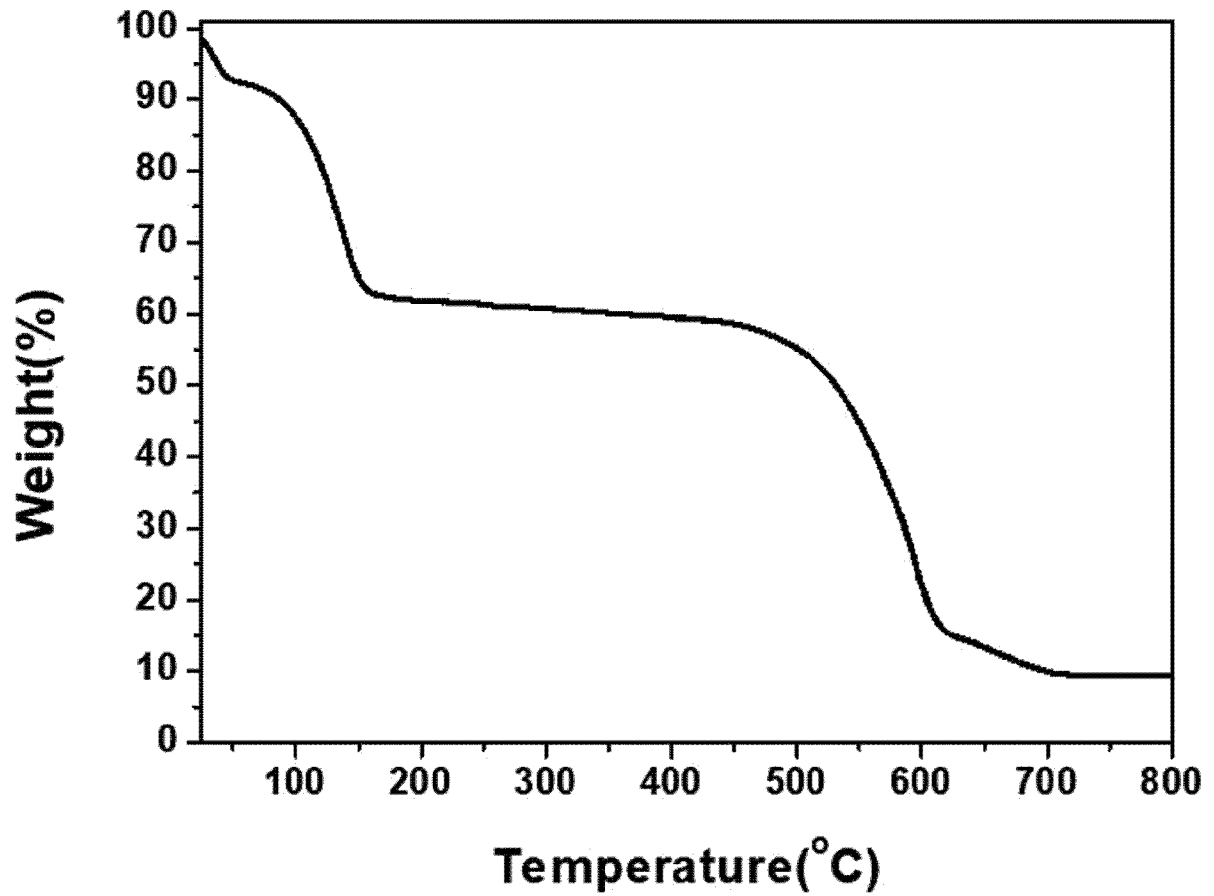
[도2d]



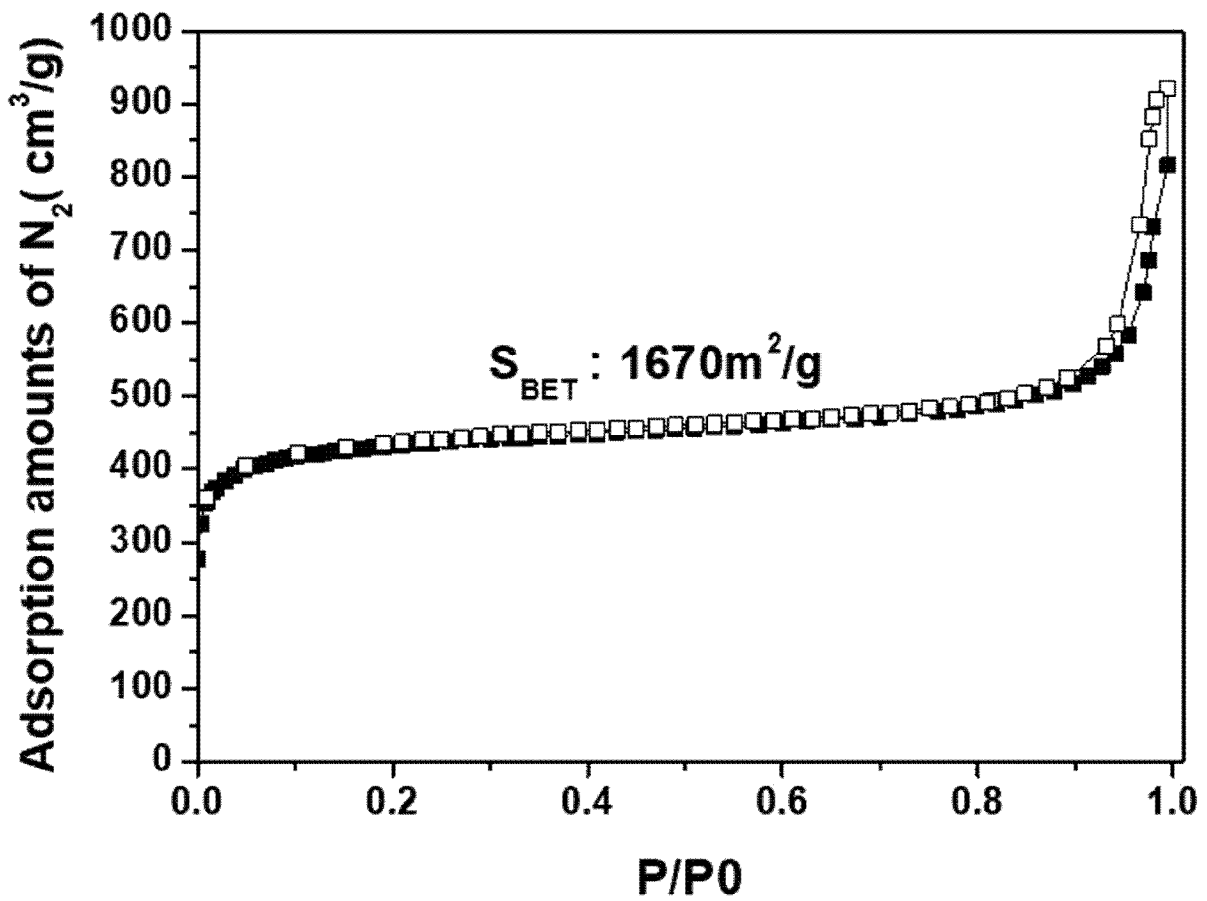
[도3a]



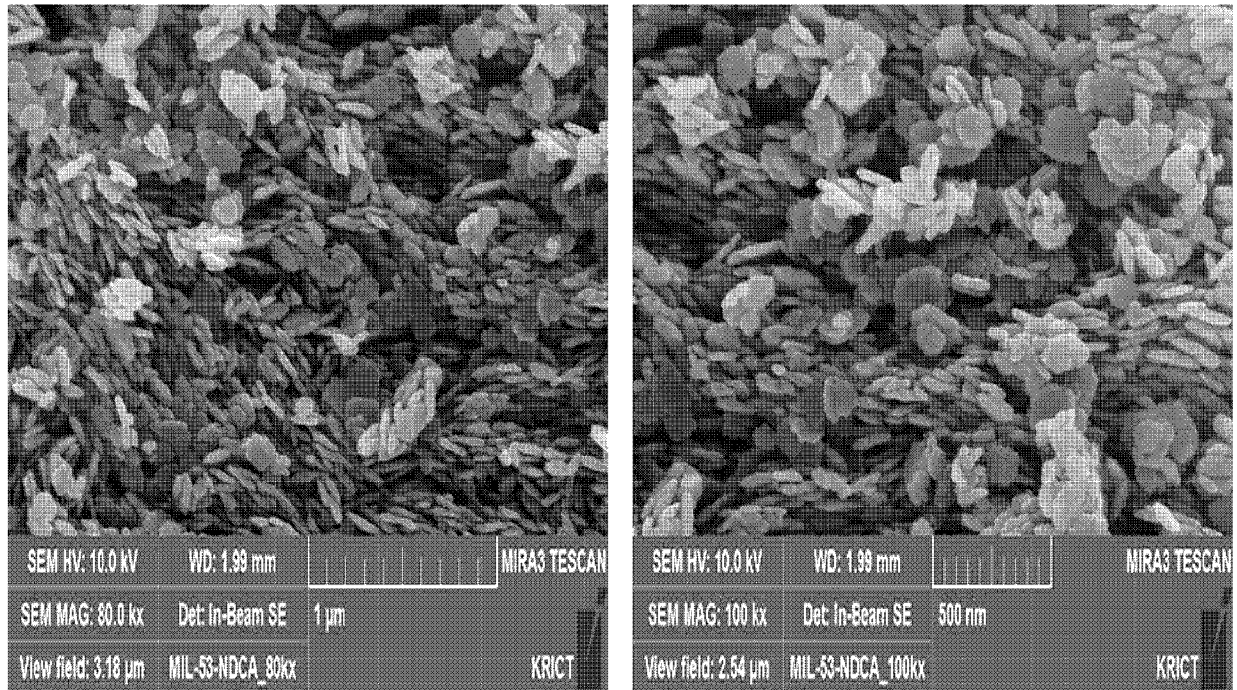
[도3b]



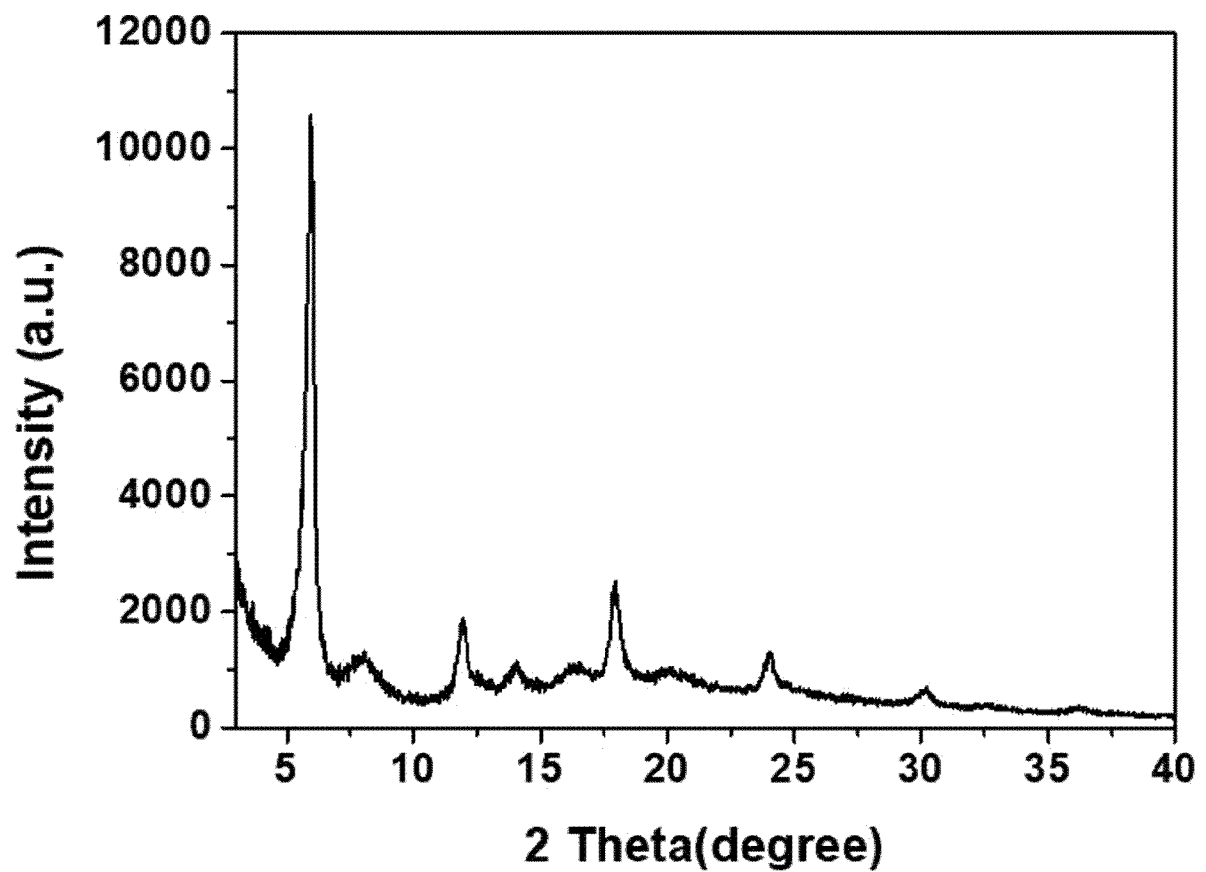
[도3c]



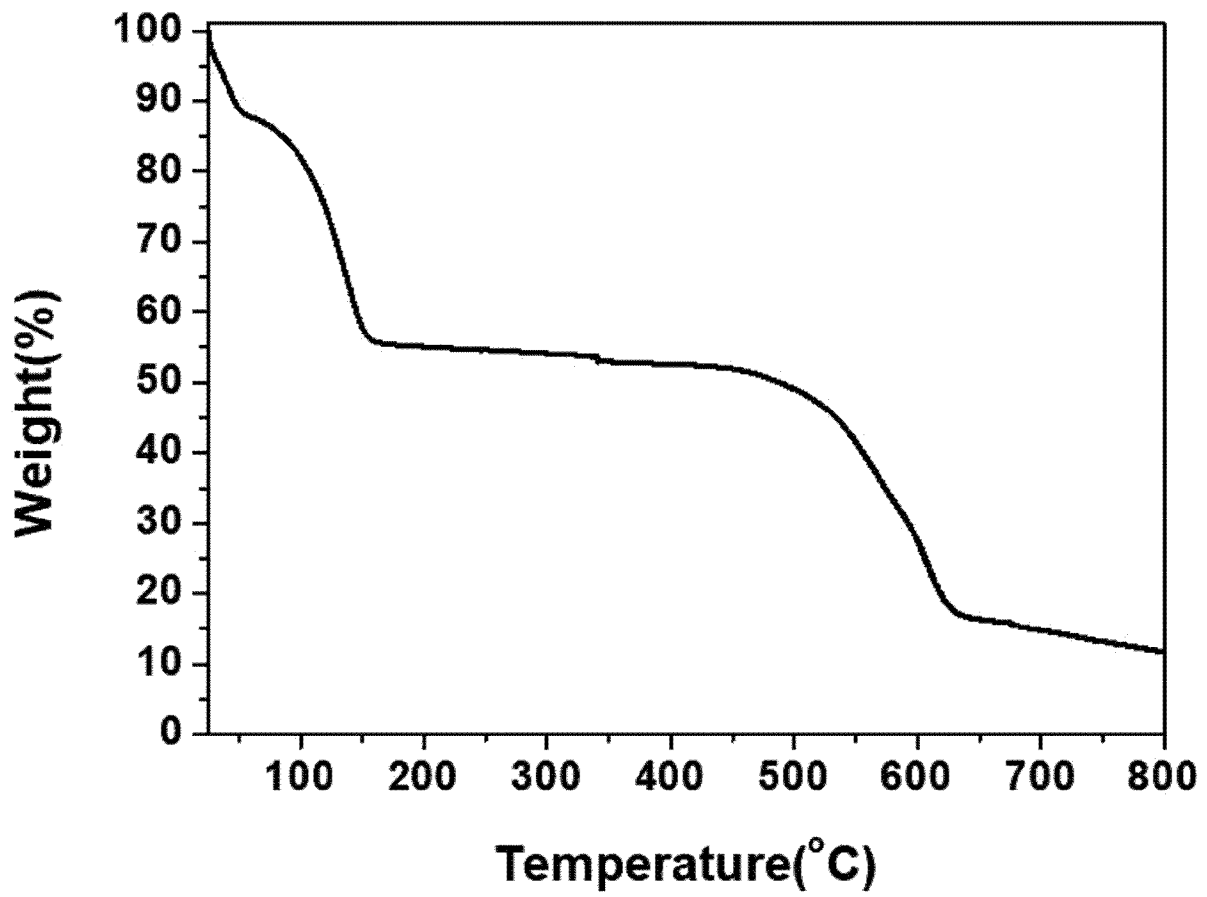
[도3d]



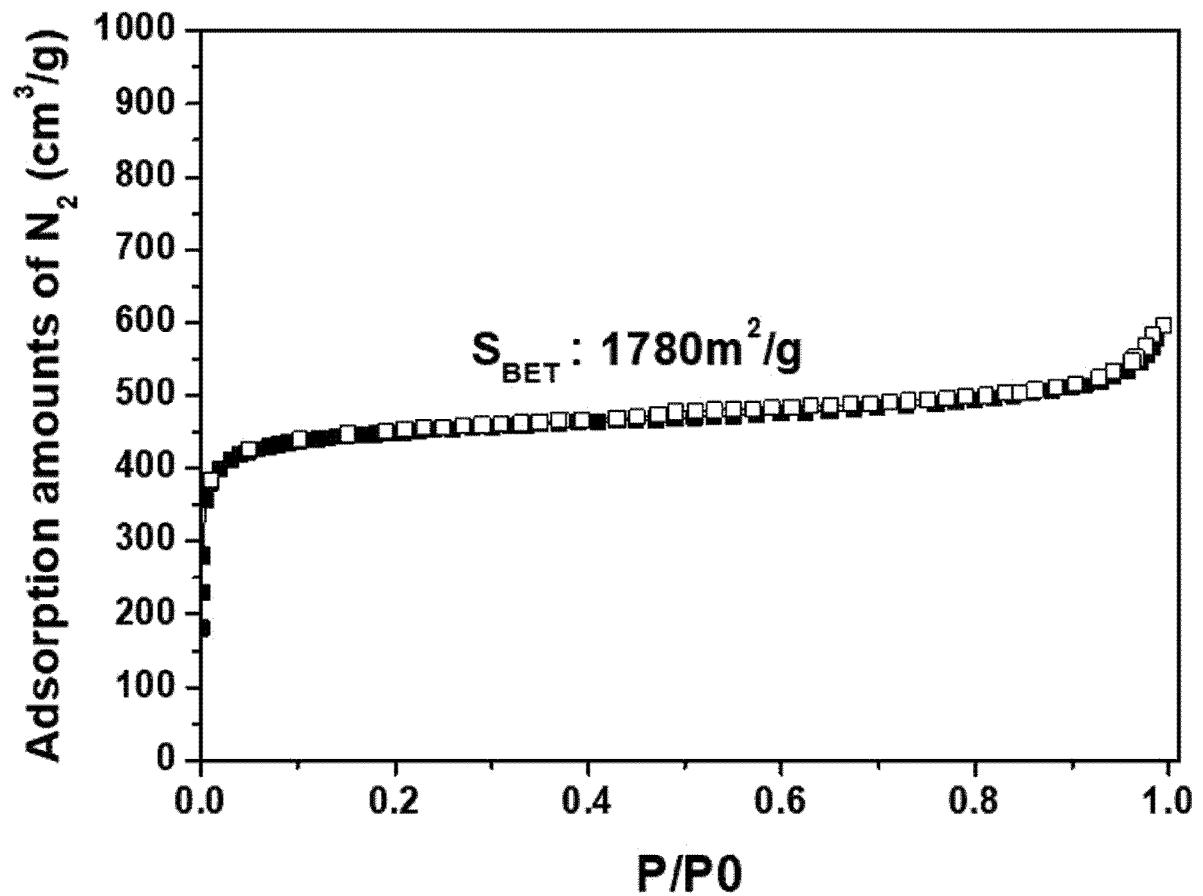
[도4a]



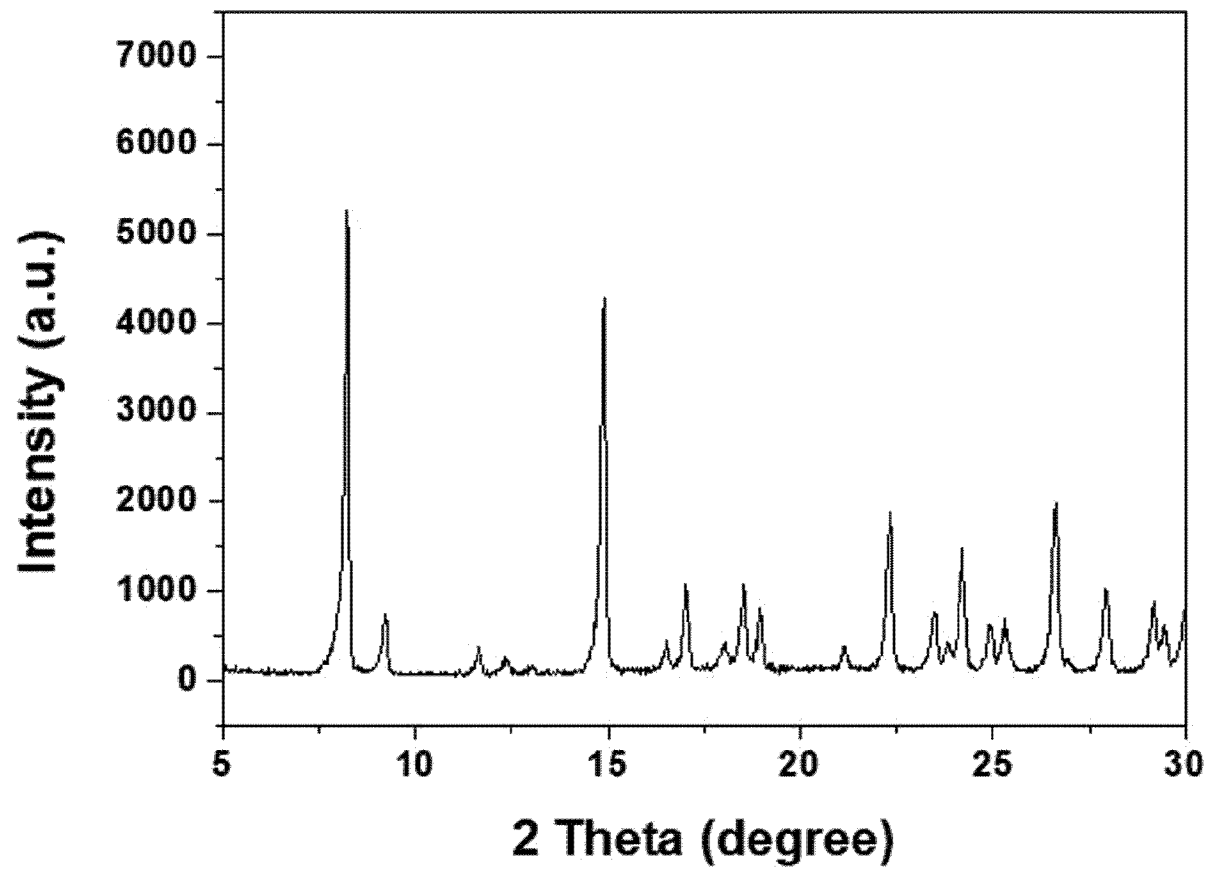
[도4b]



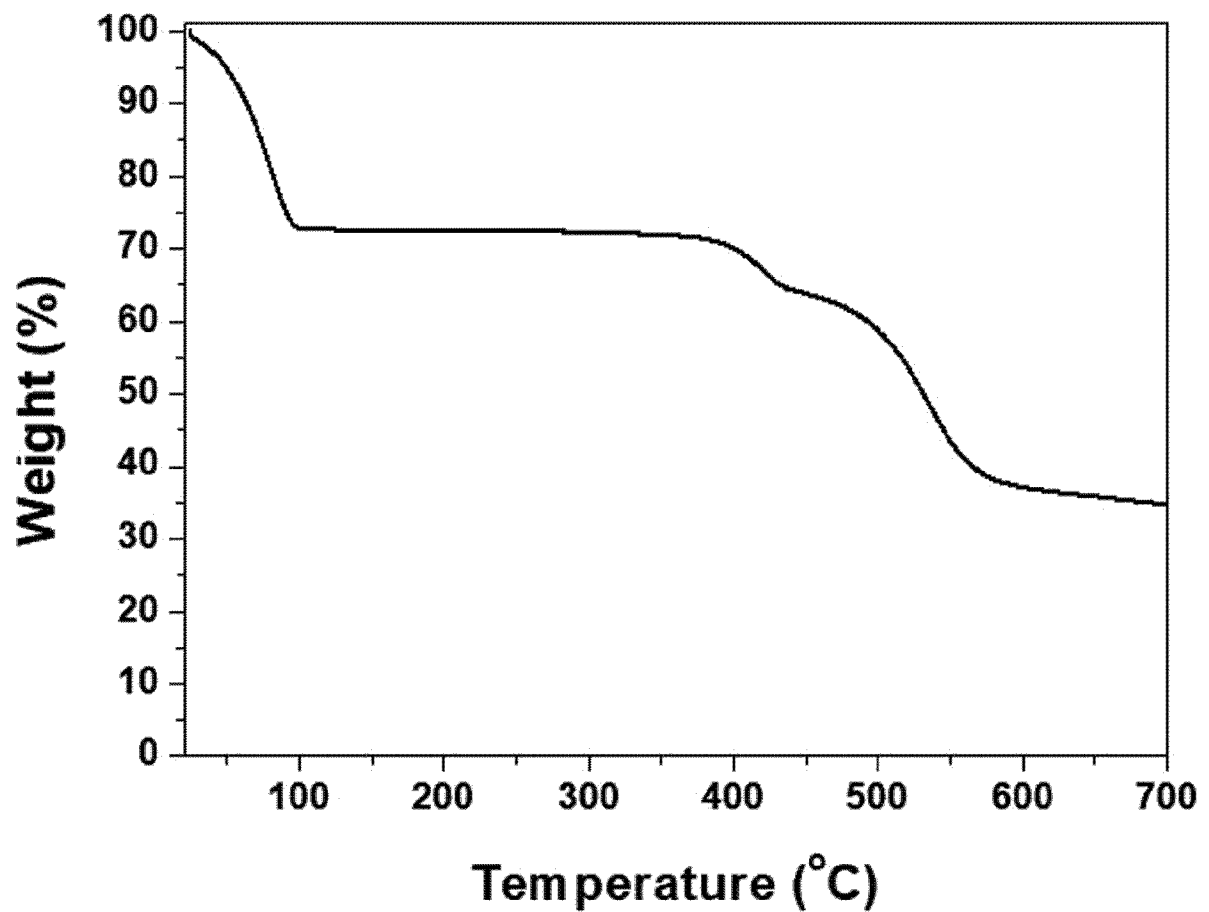
[도4c]



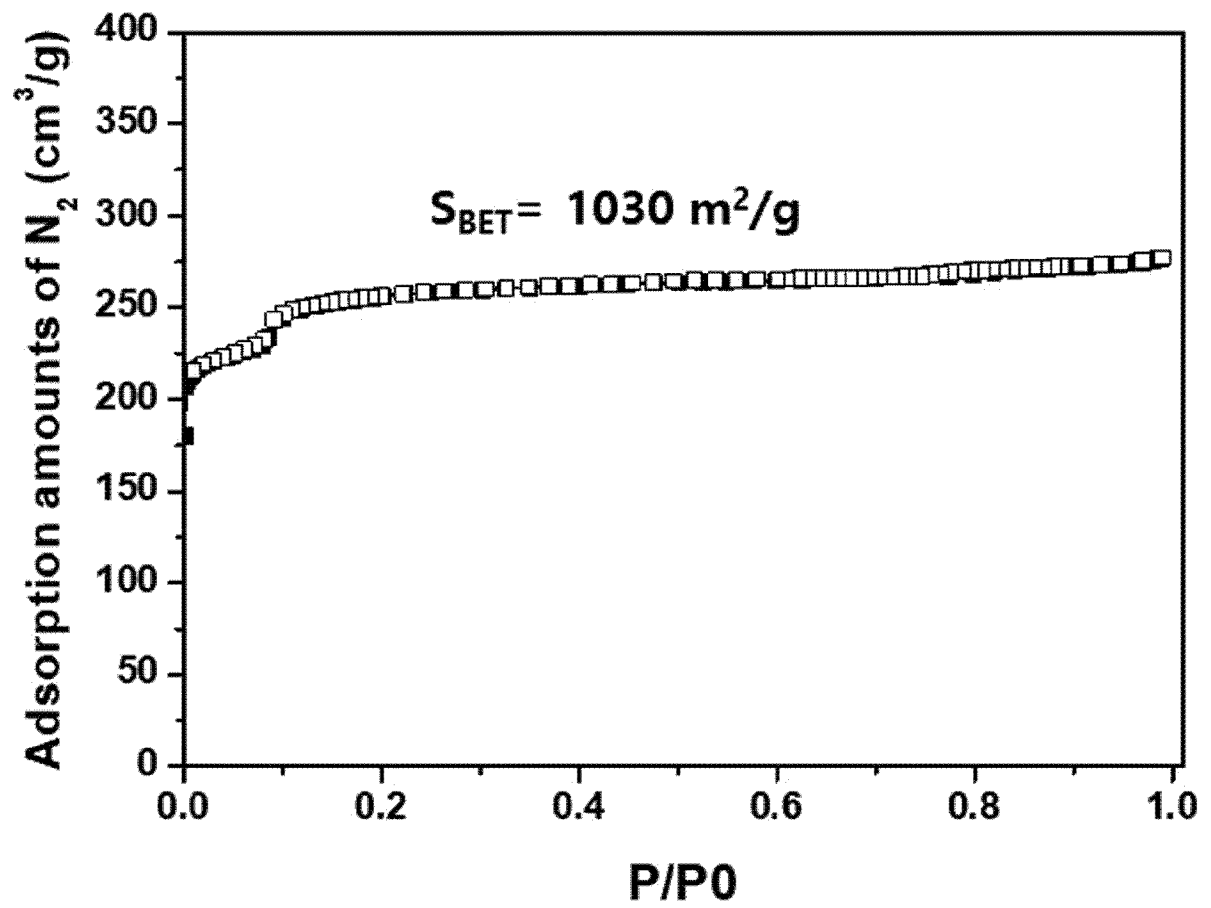
[도5a]



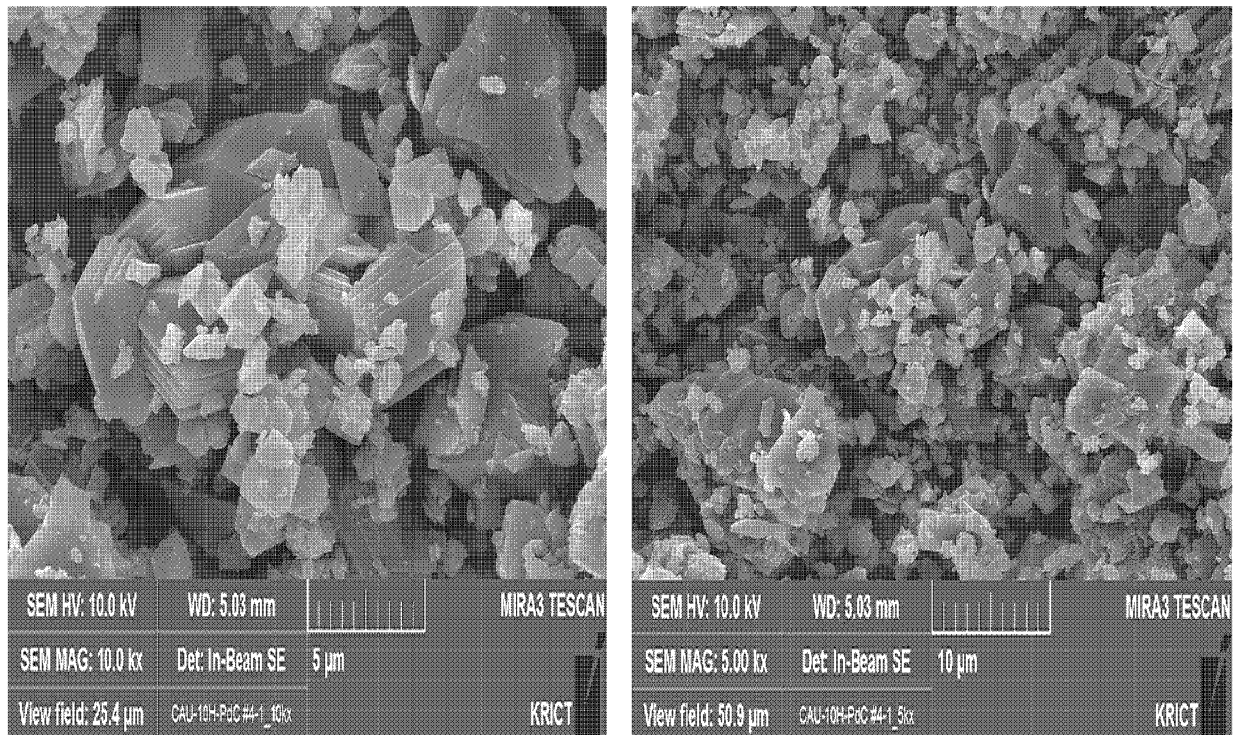
[도5b]



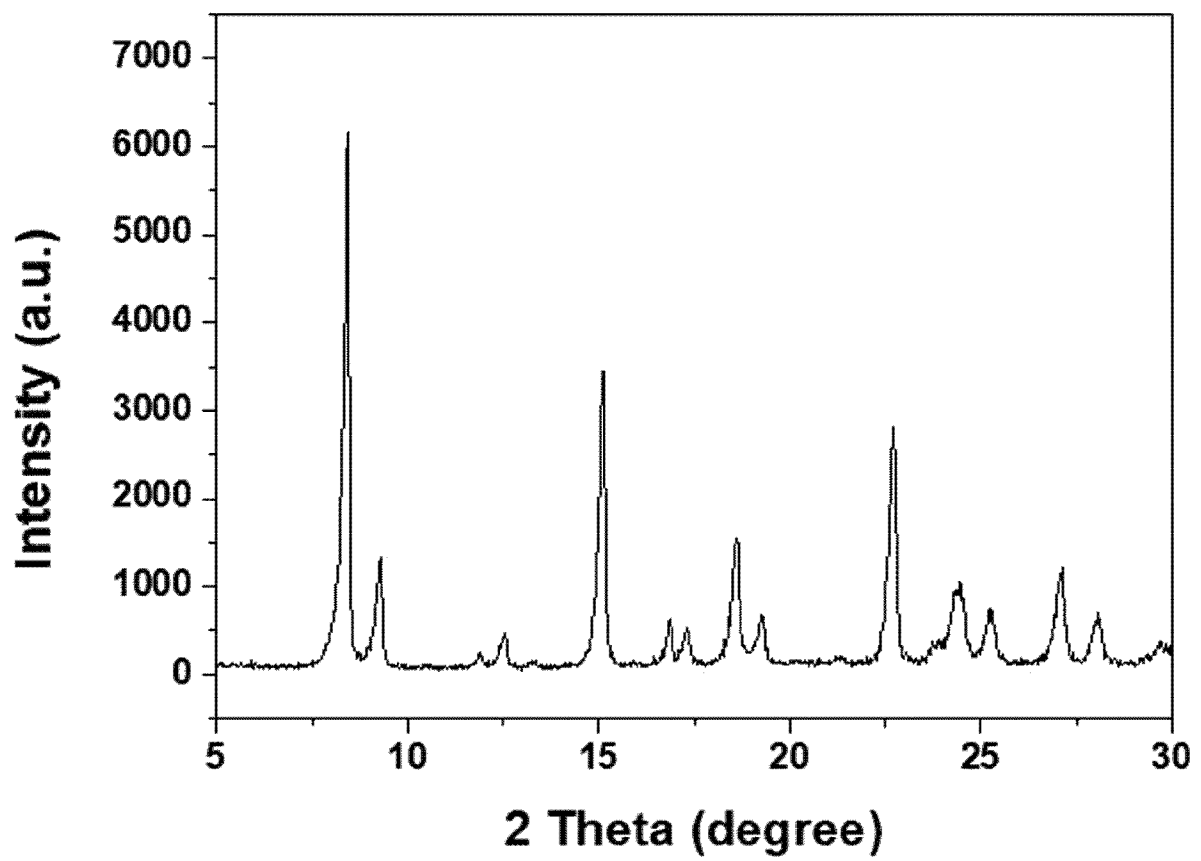
[도5c]



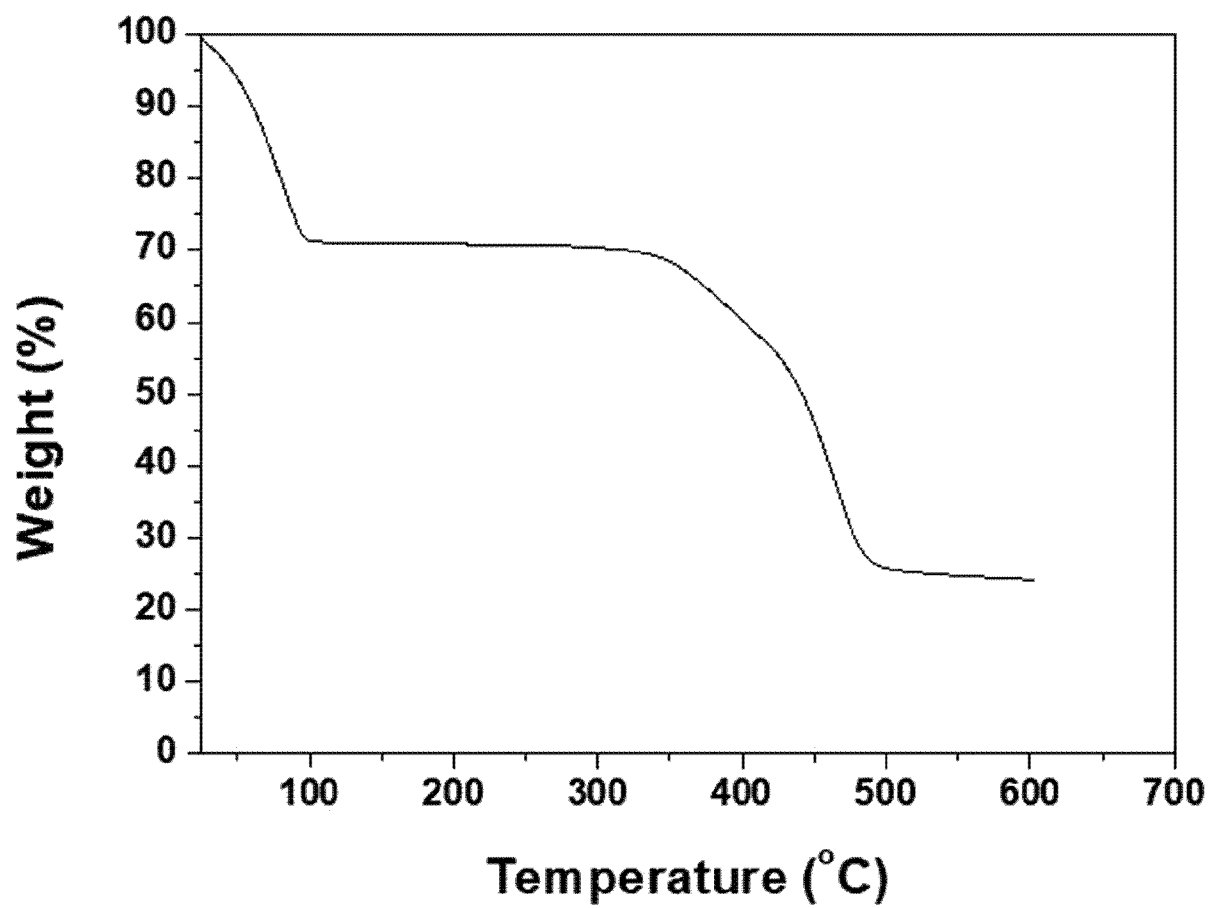
[도5d]



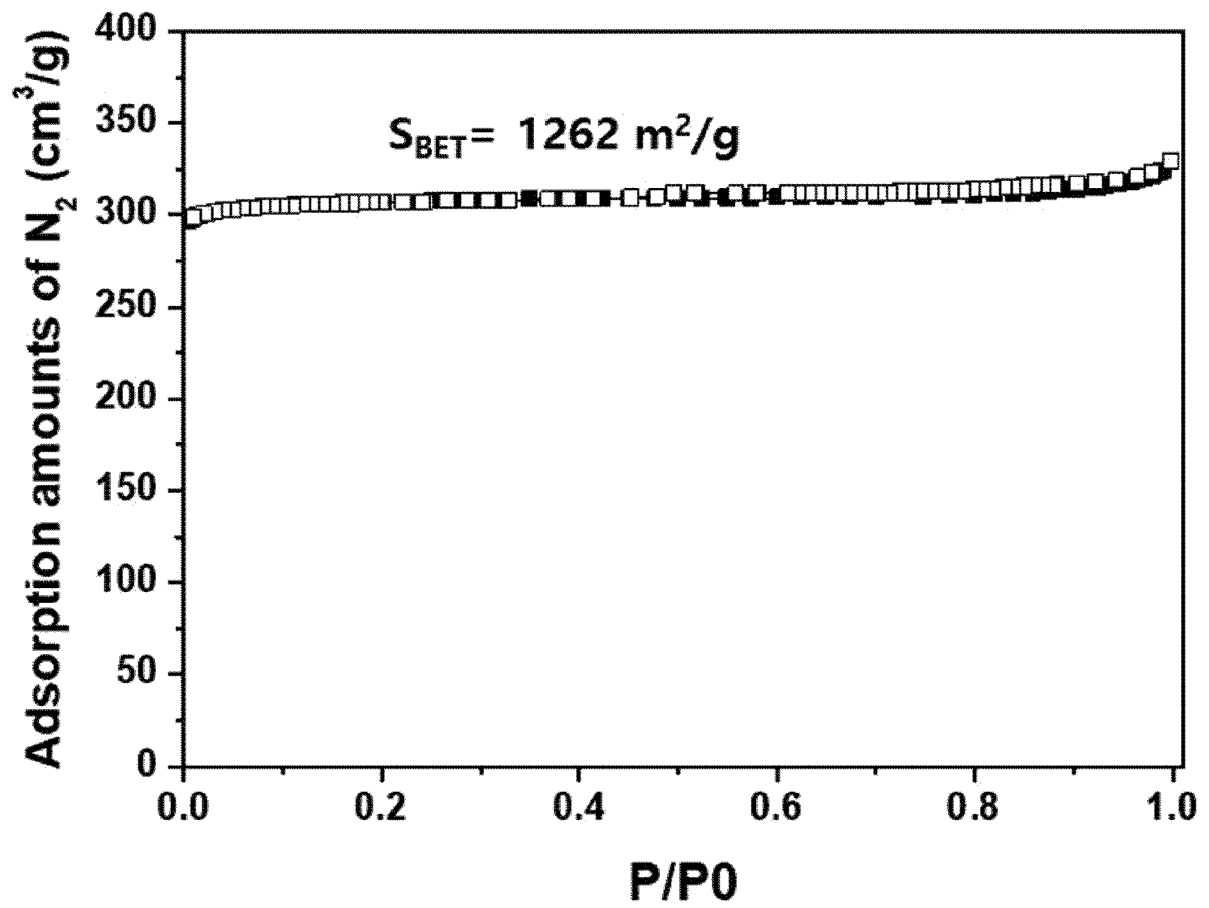
[도6a]



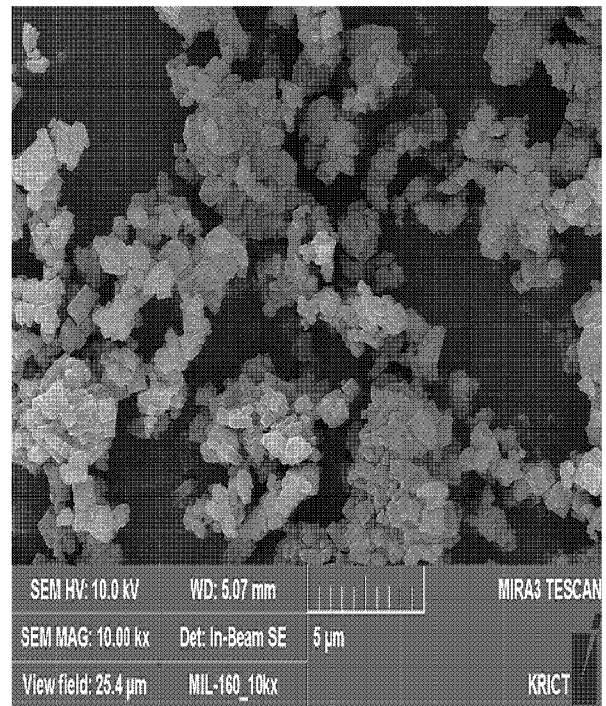
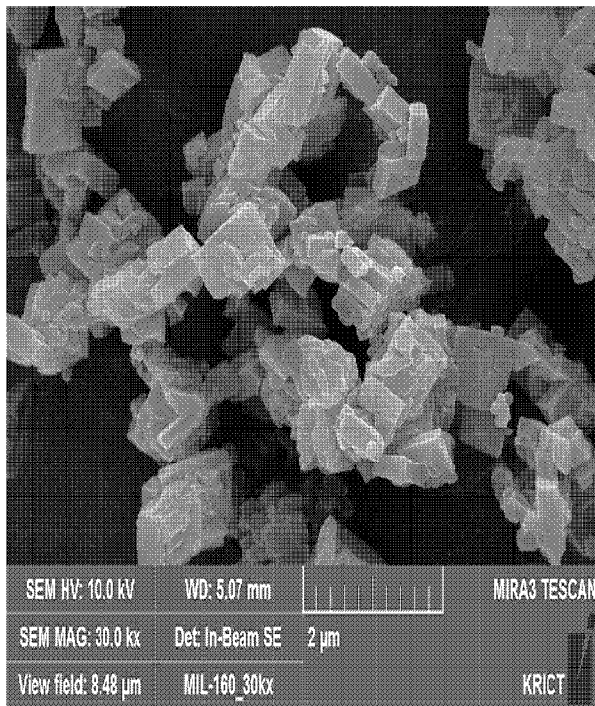
[도6b]



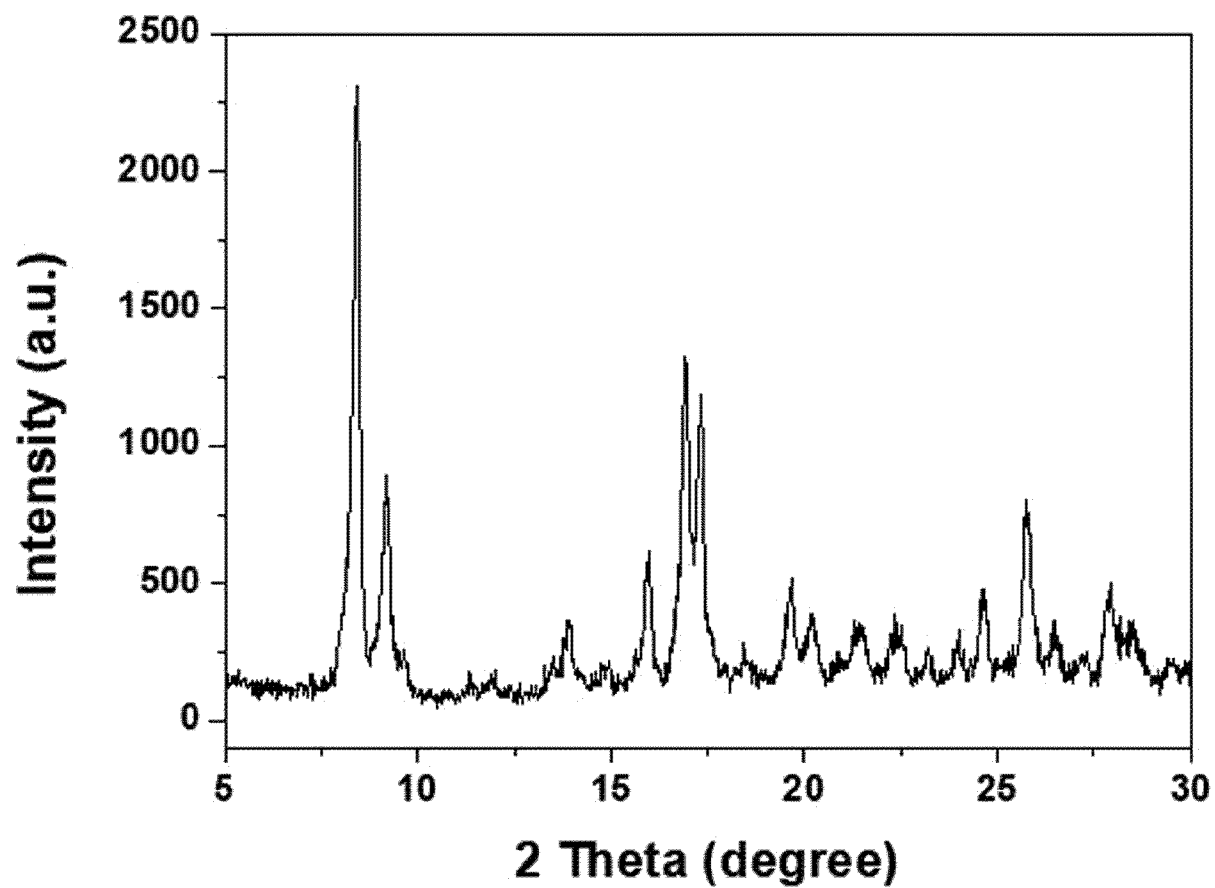
[도6c]



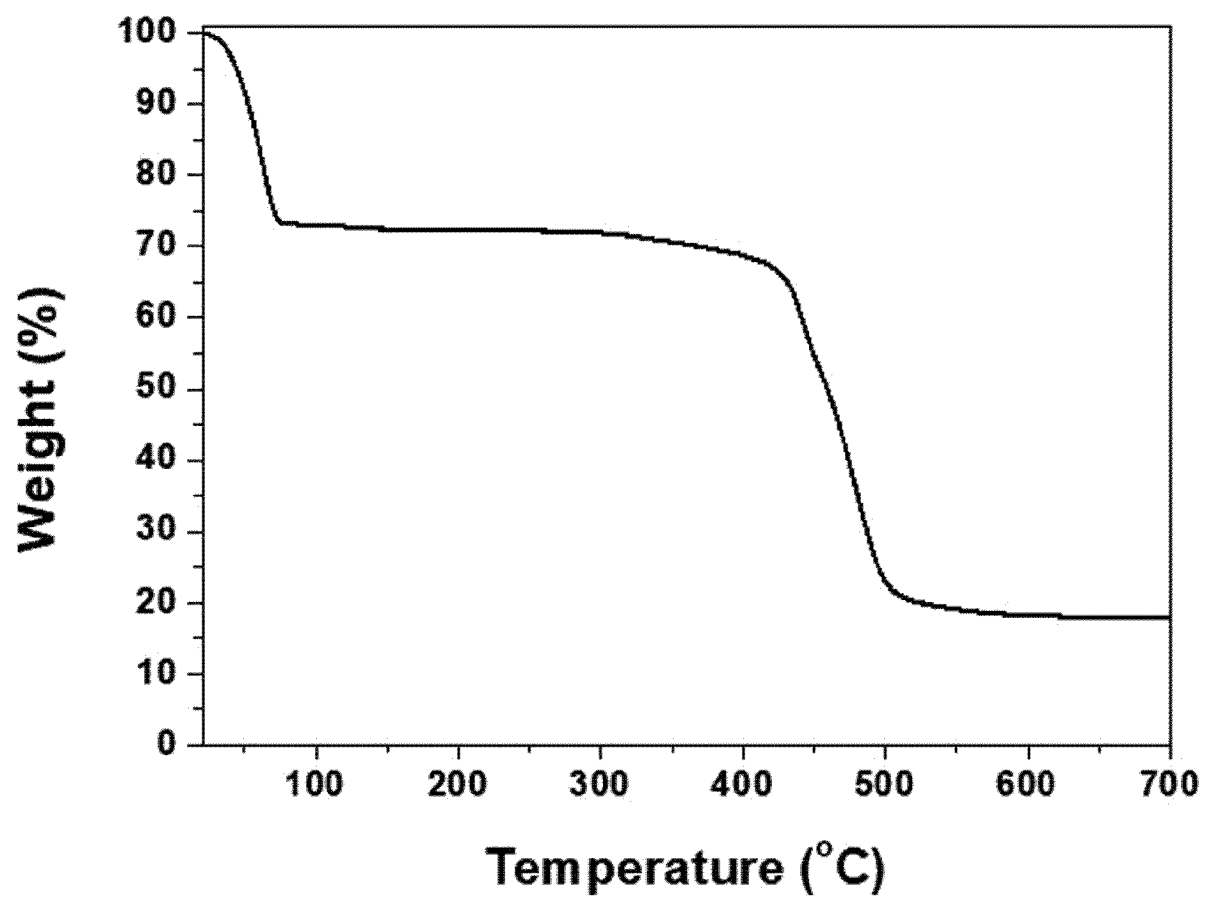
[도6d]



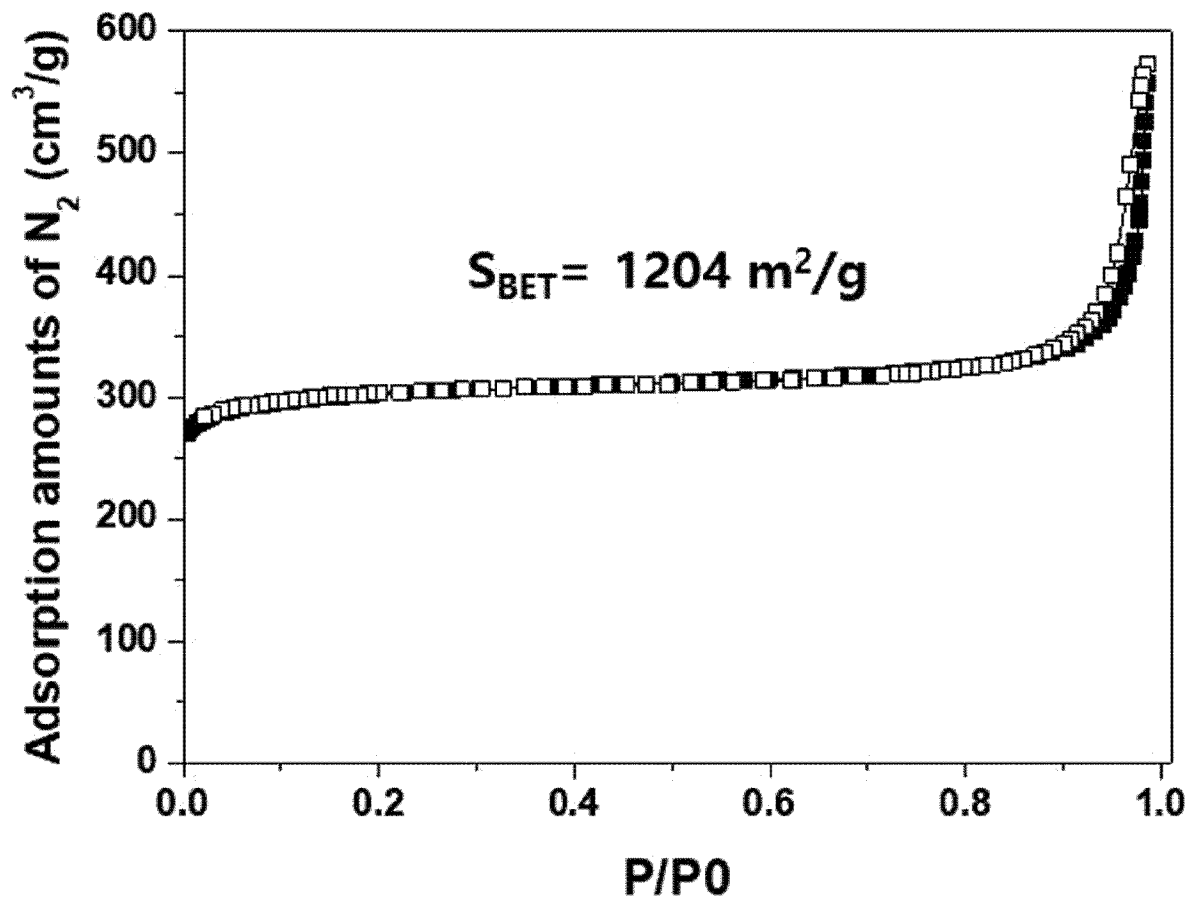
[도7a]



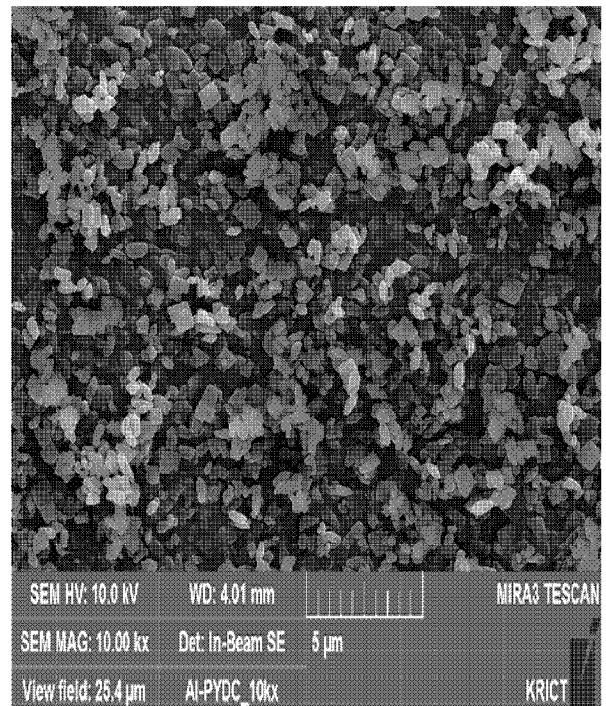
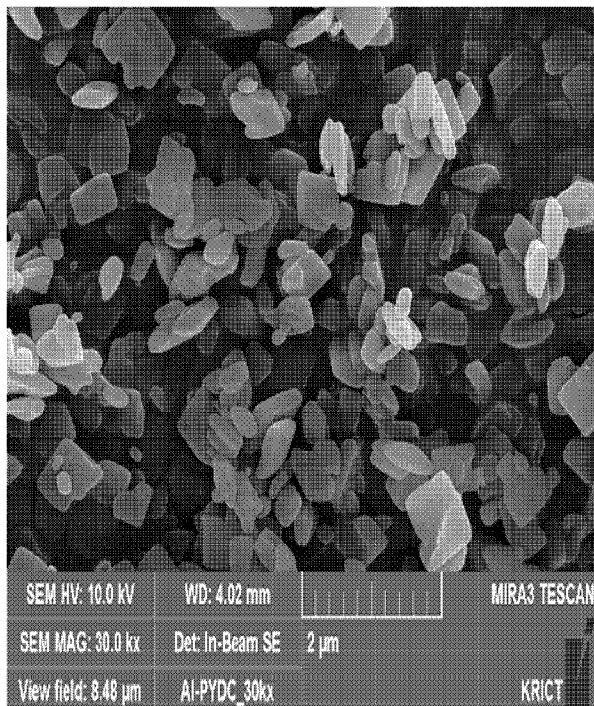
[도7b]



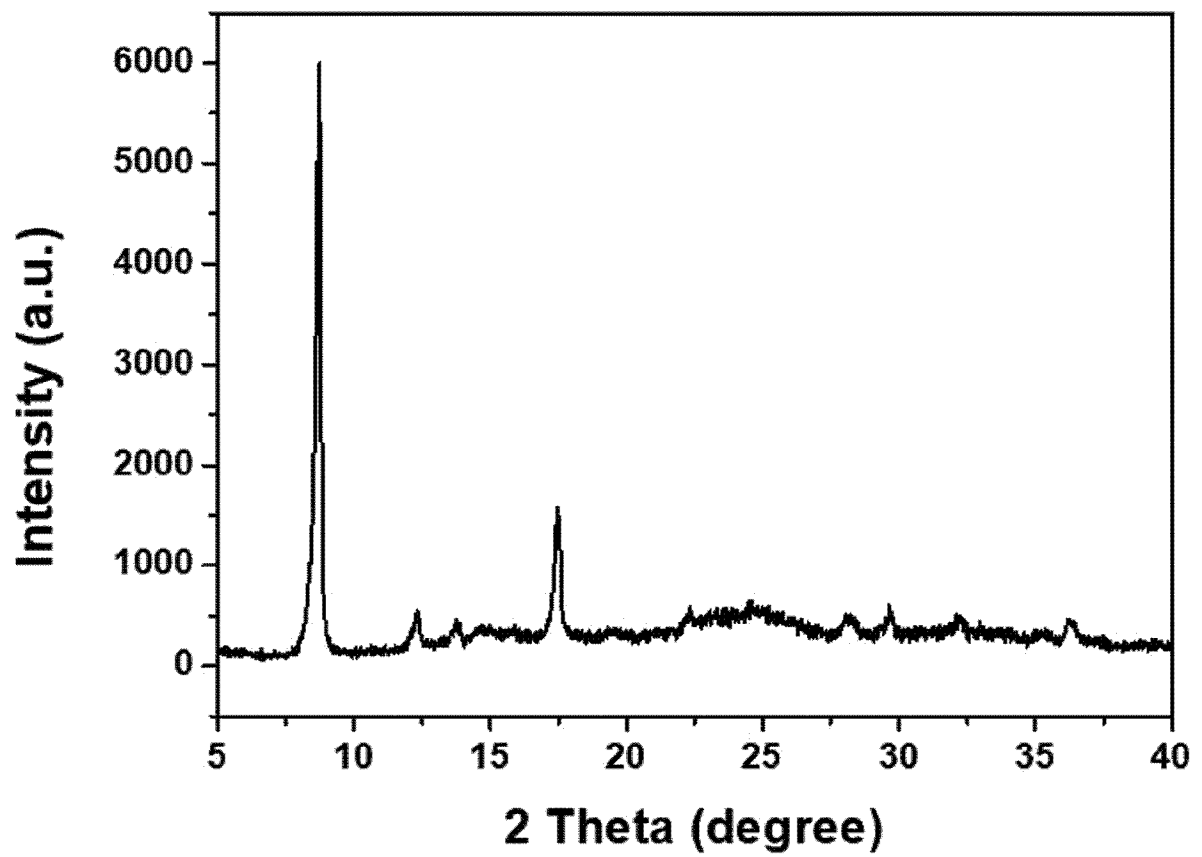
[도7c]



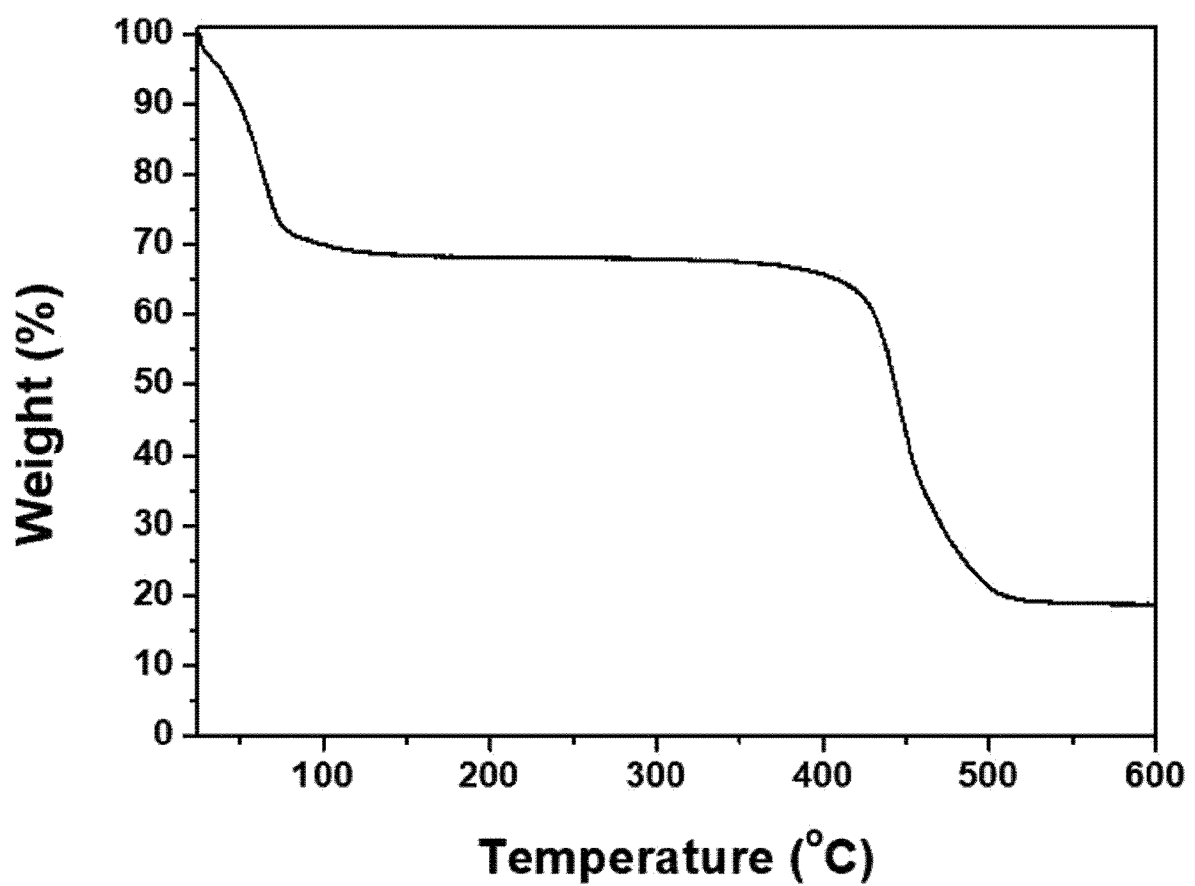
[도7d]



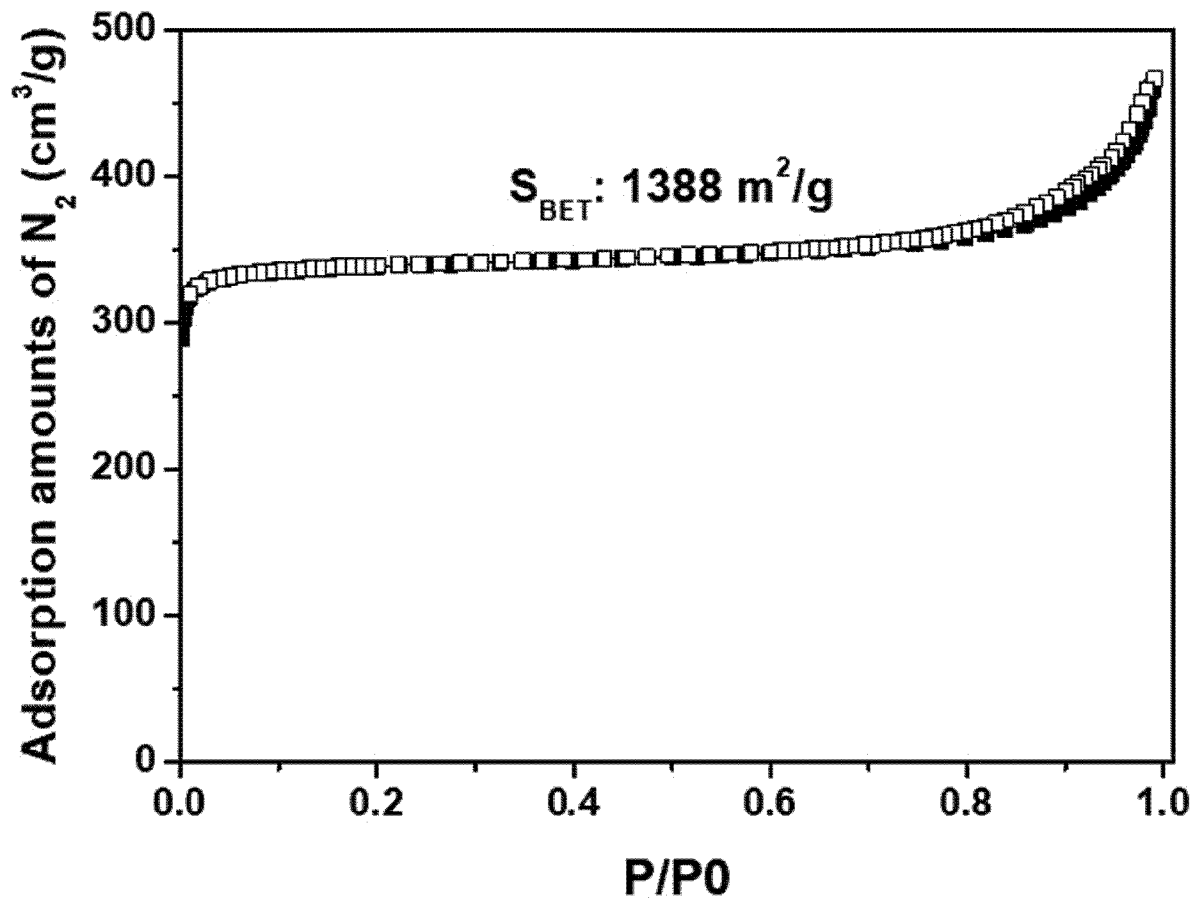
[도8a]



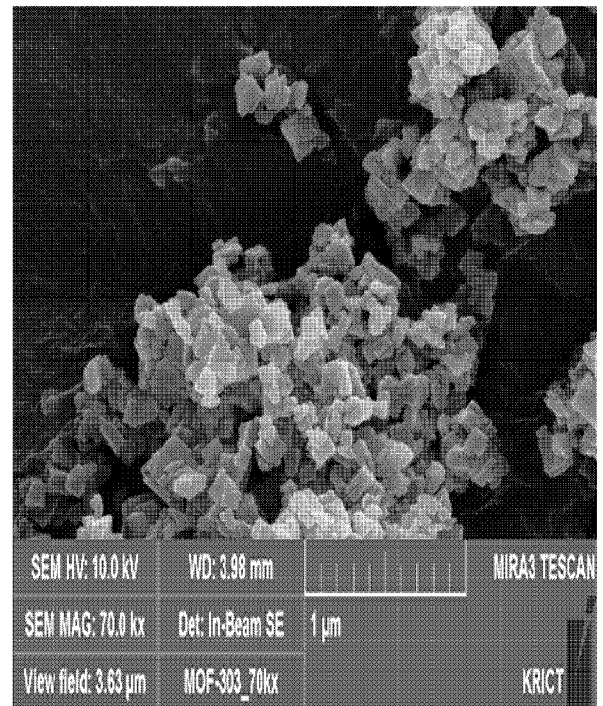
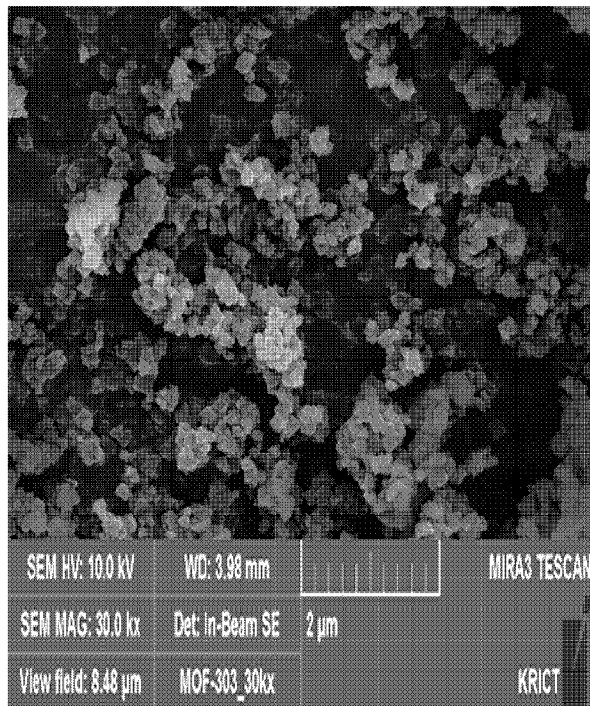
[도8b]



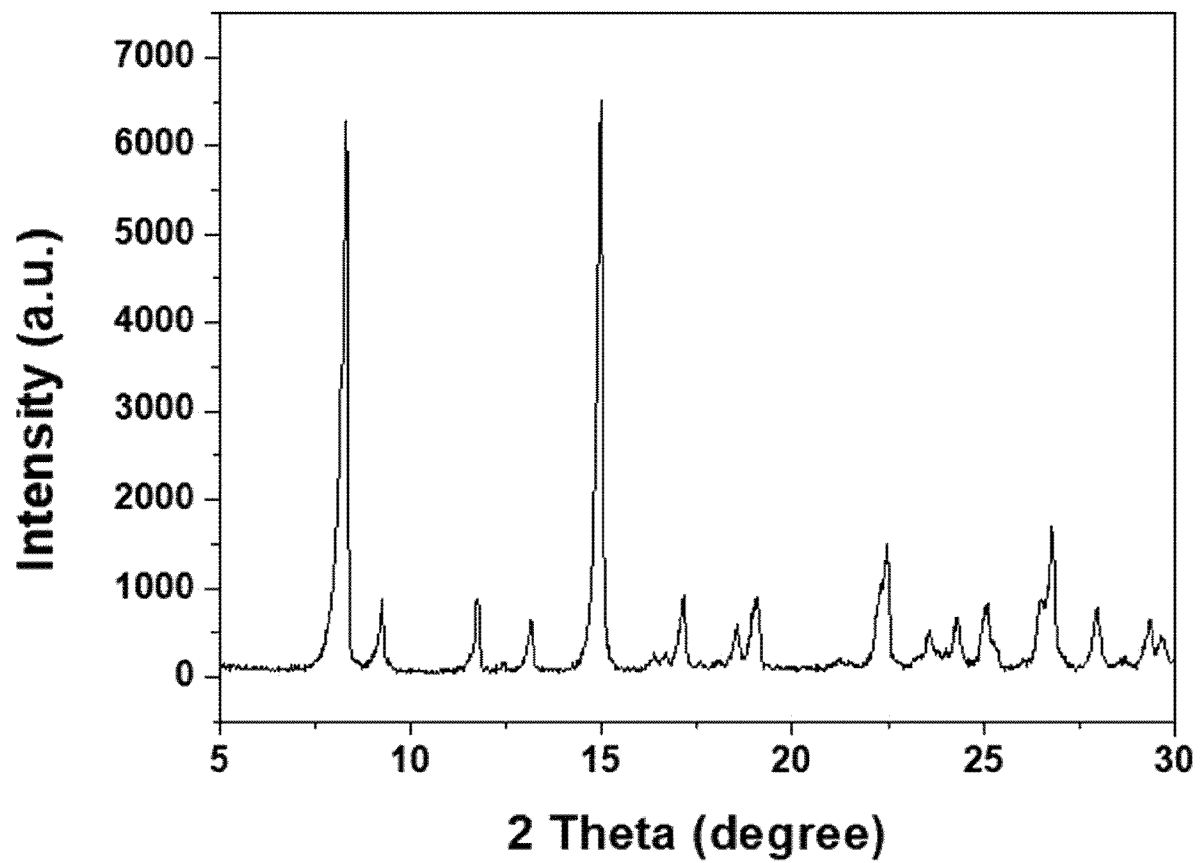
[도8c]



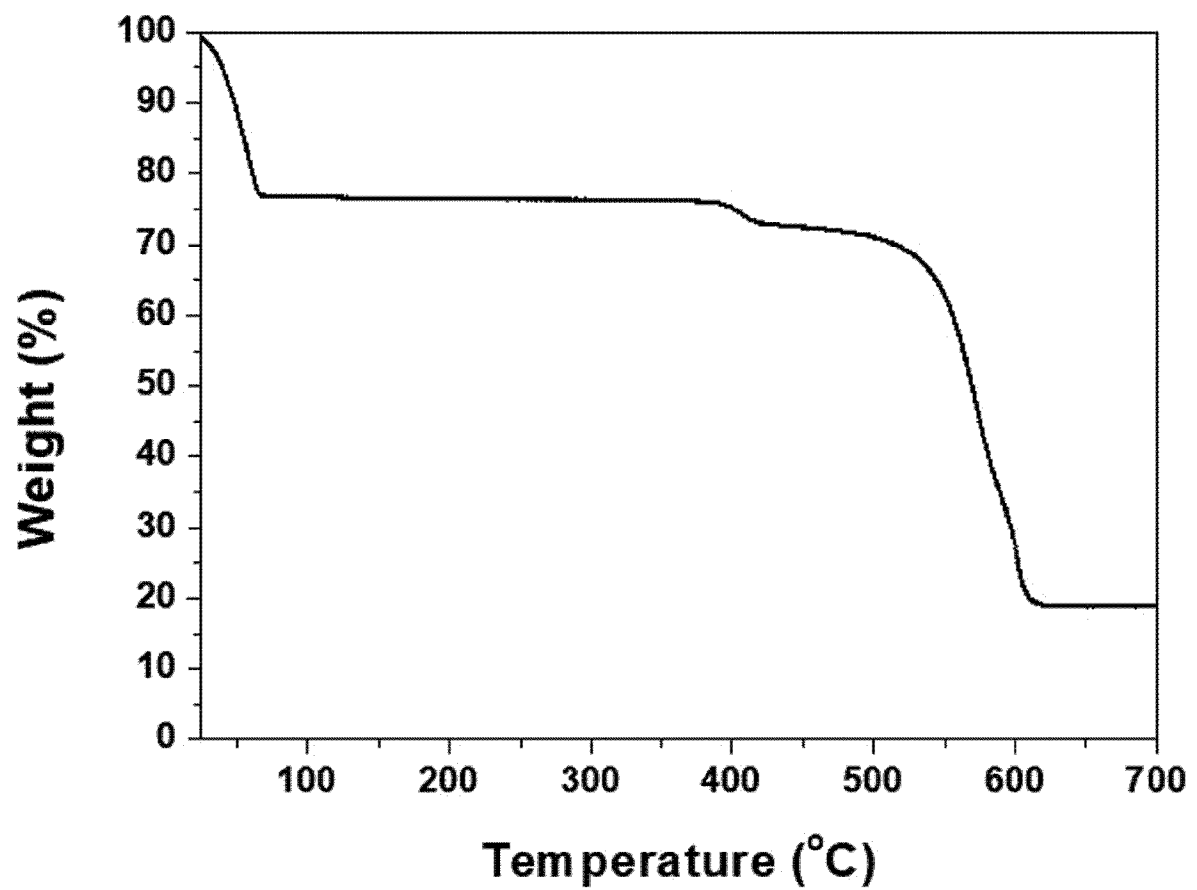
[도8d]



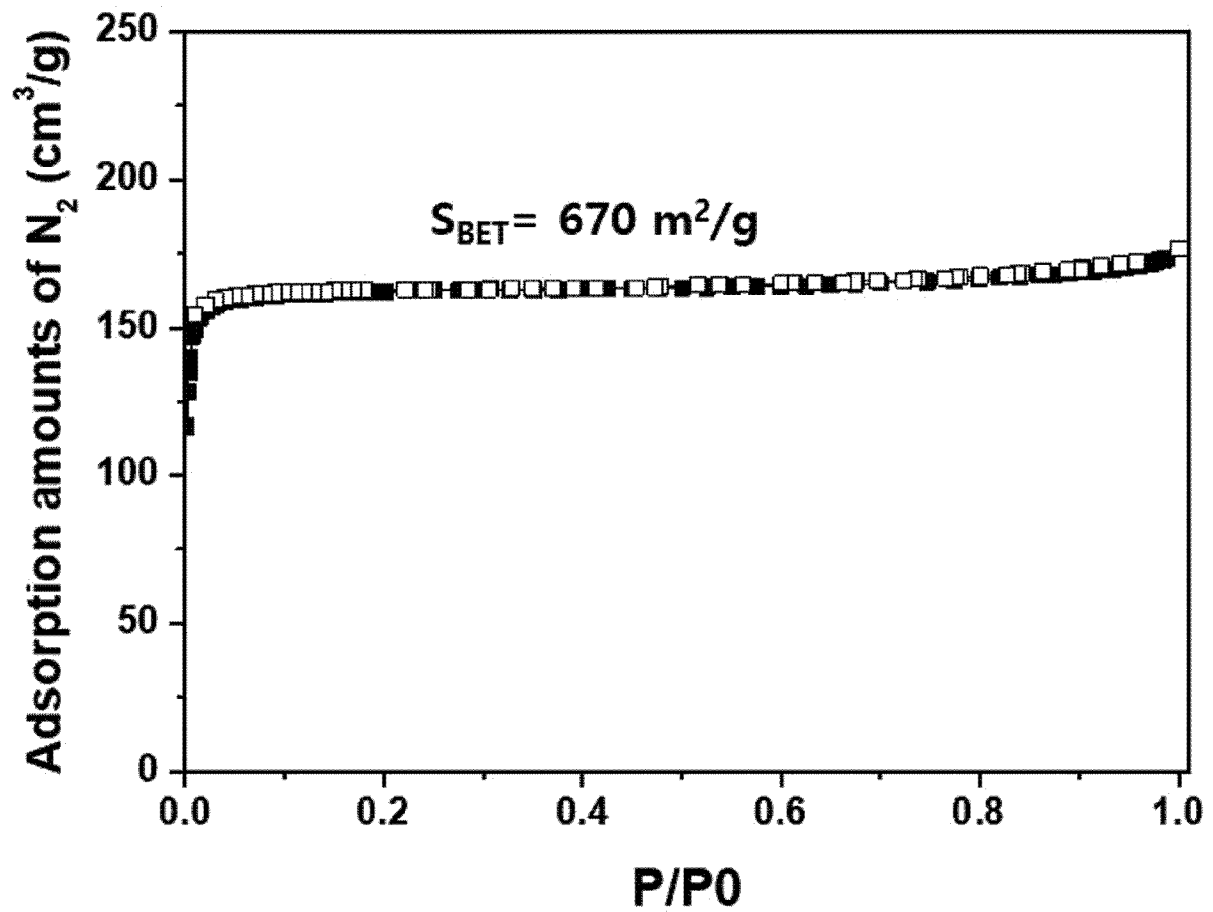
[도9a]



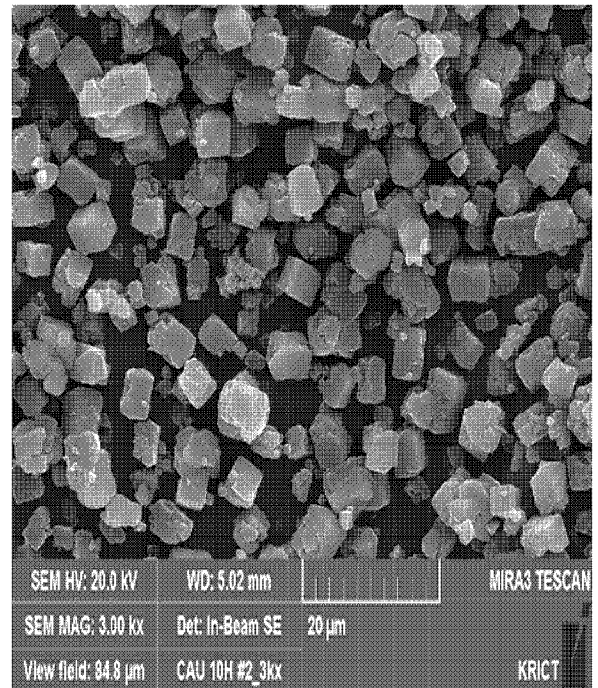
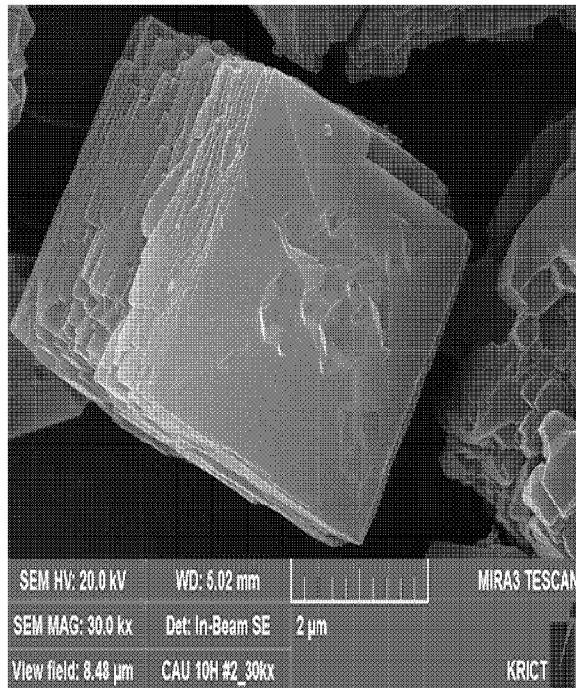
[도9b]



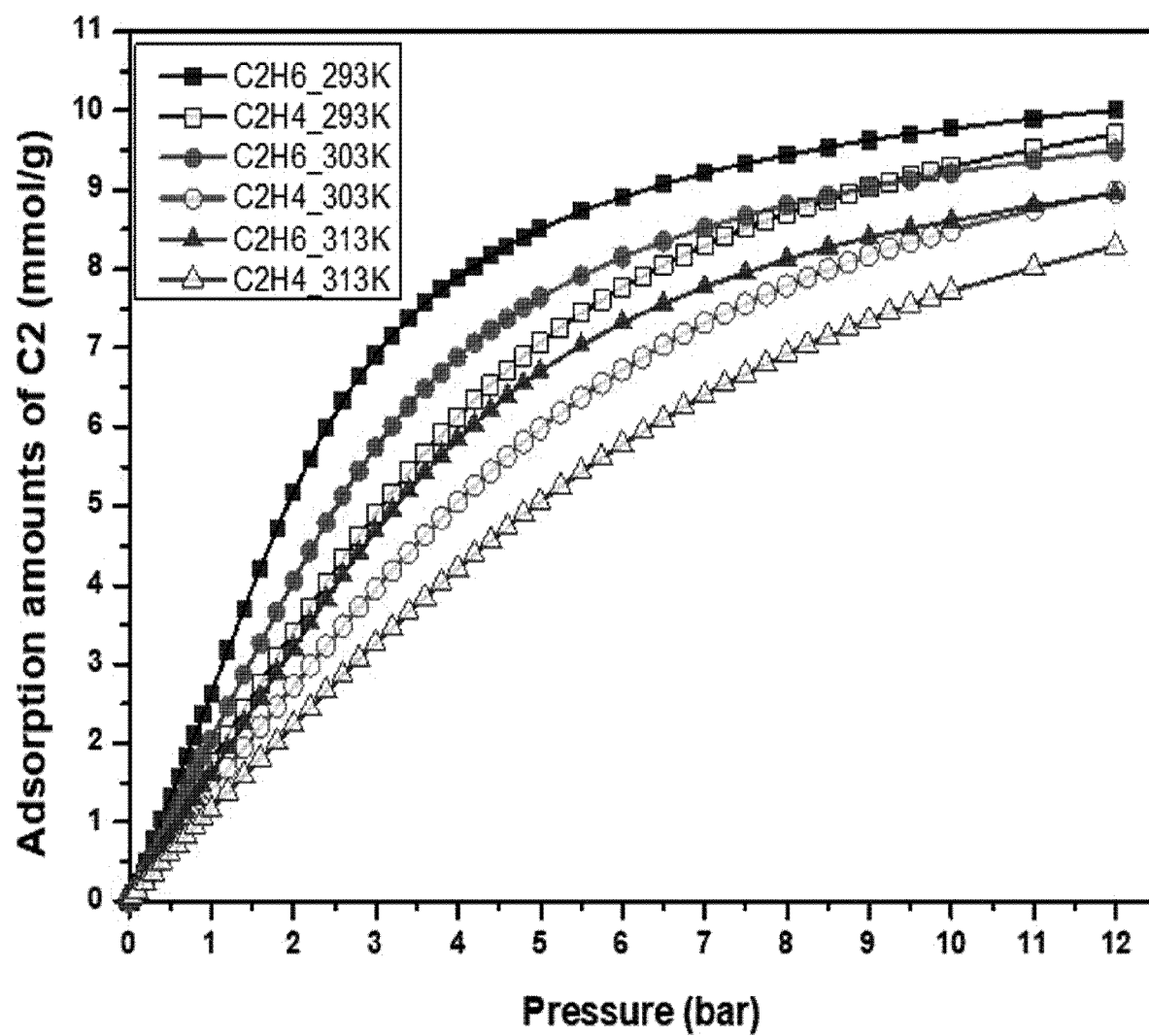
[도9c]



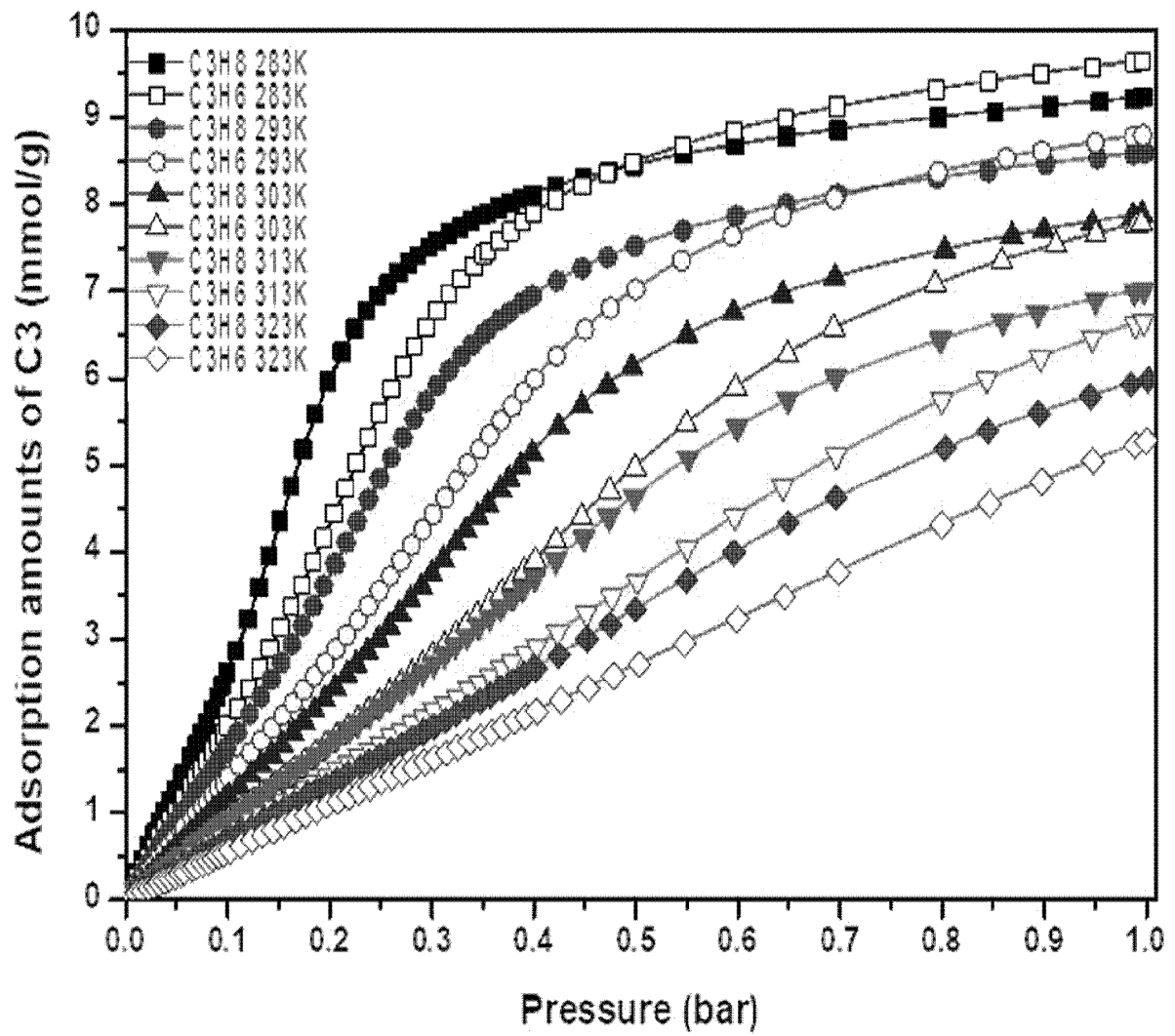
[도9d]



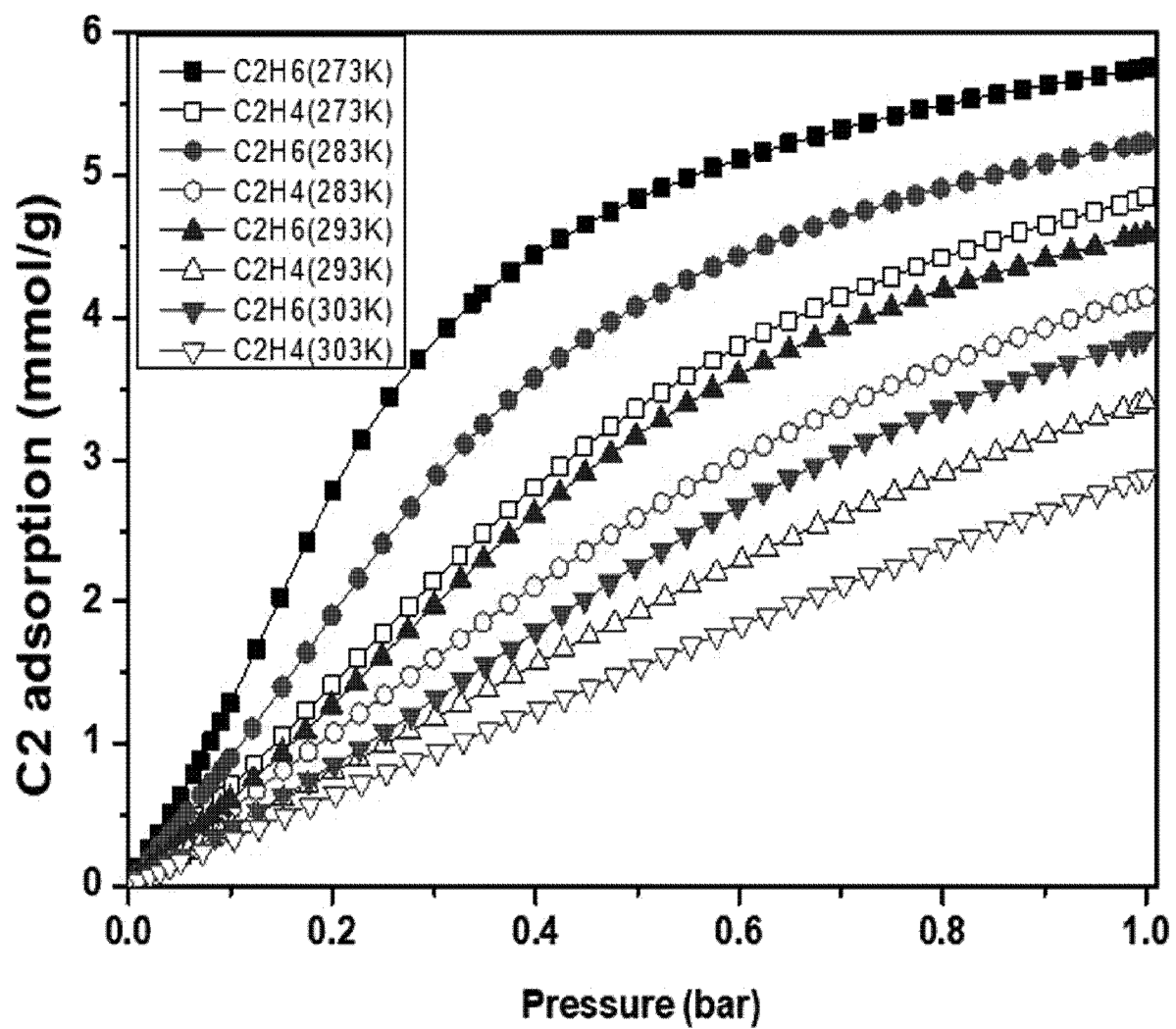
[도10a]



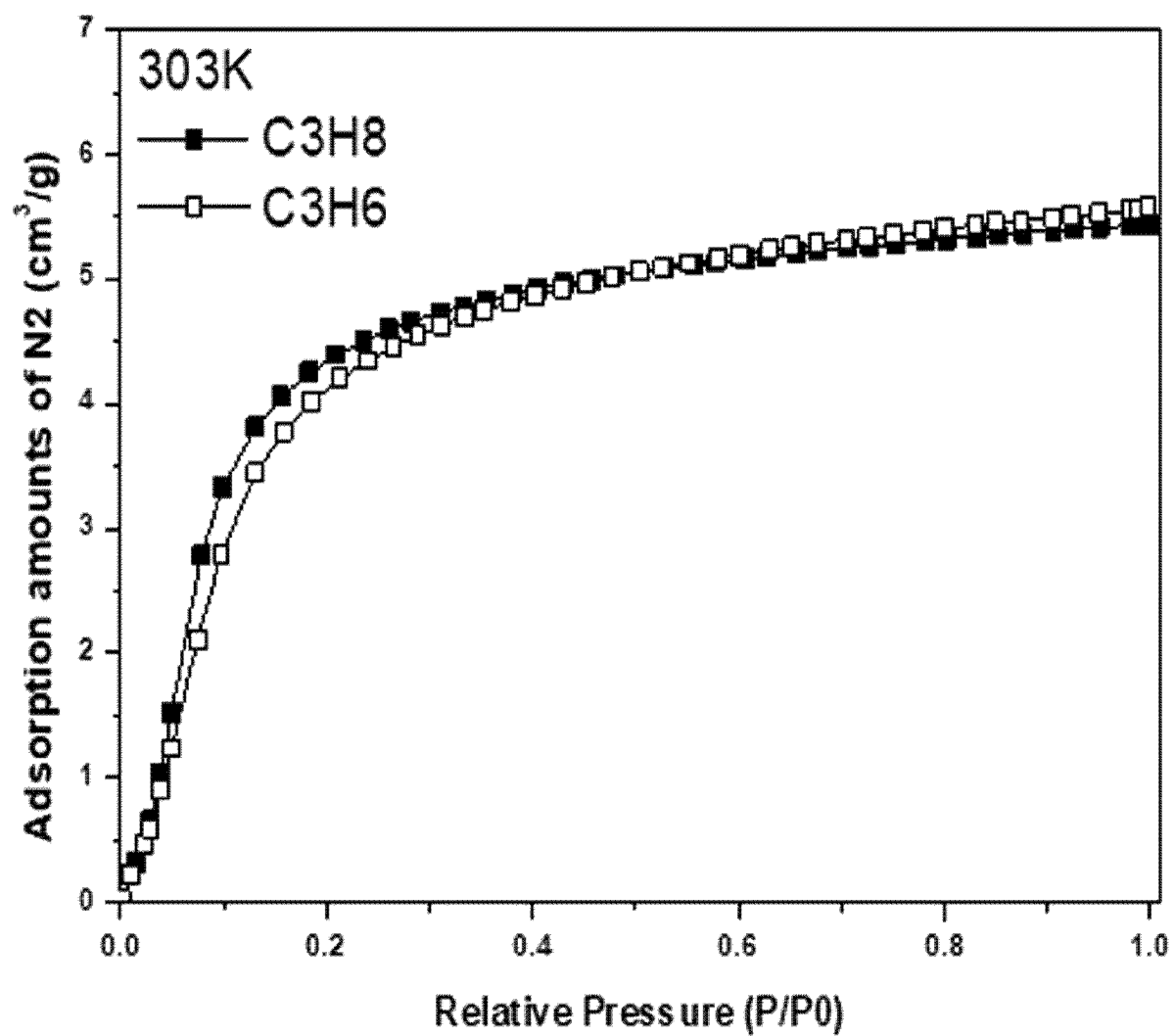
[도10b]



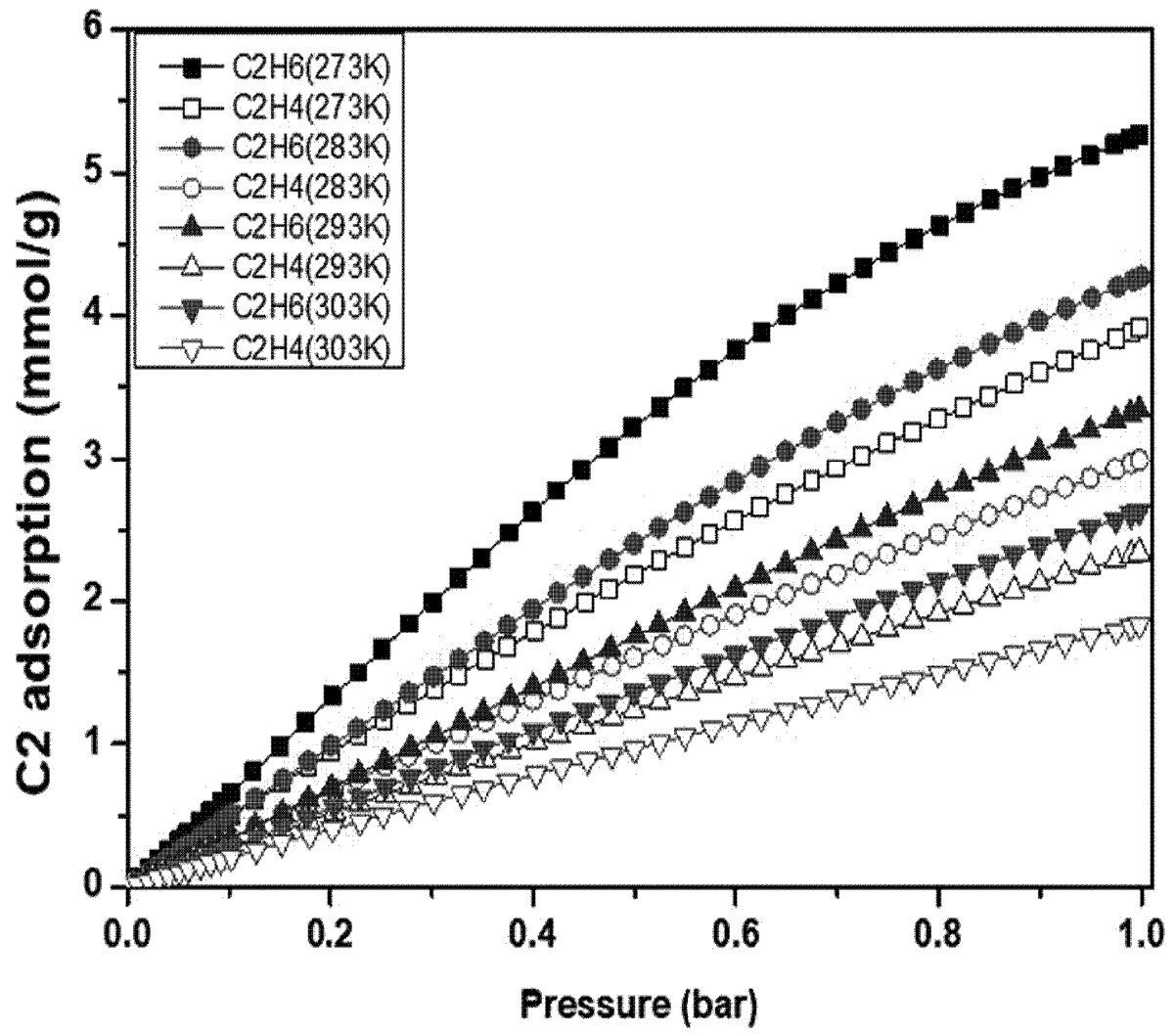
[도11a]



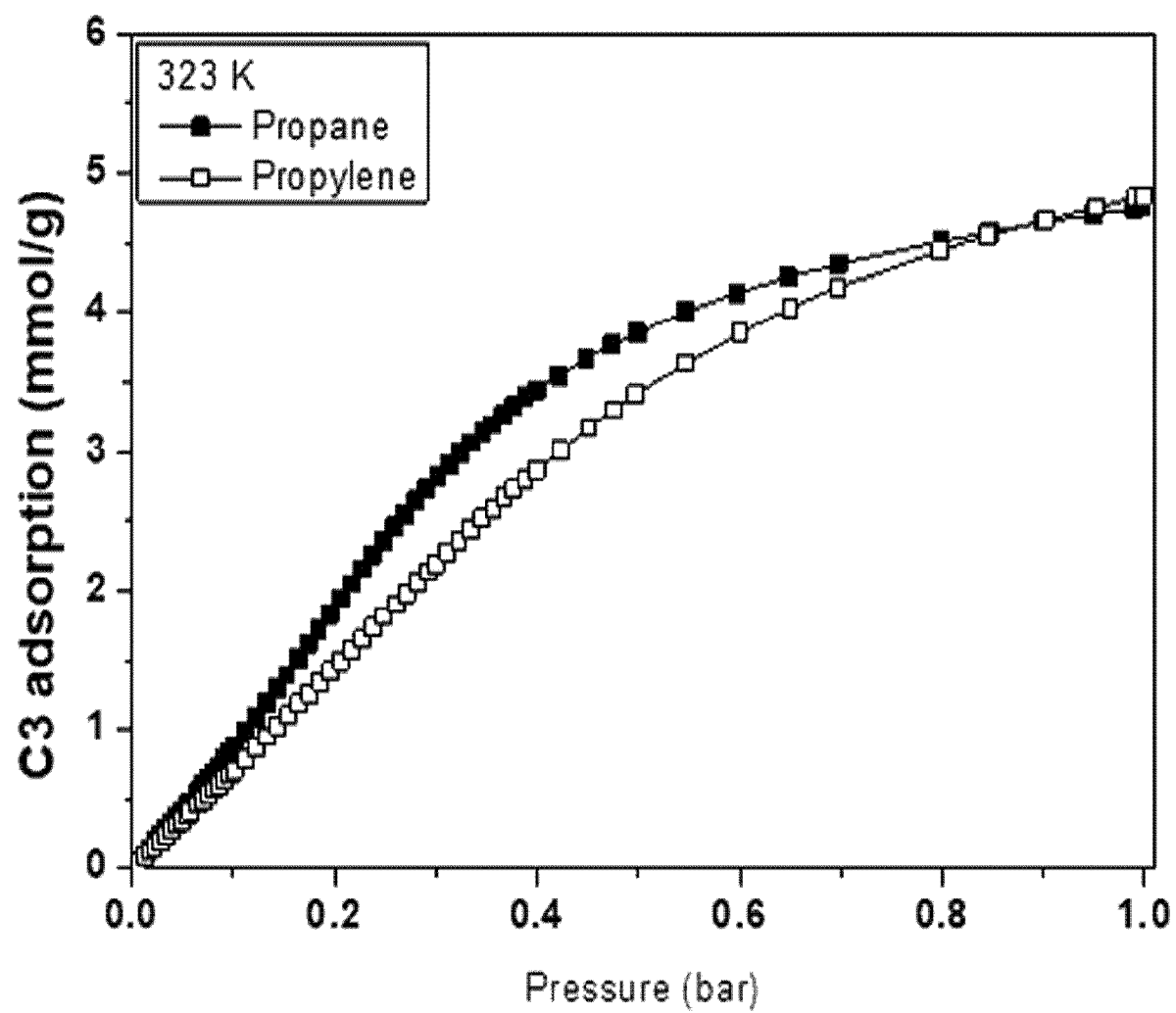
[도11b]



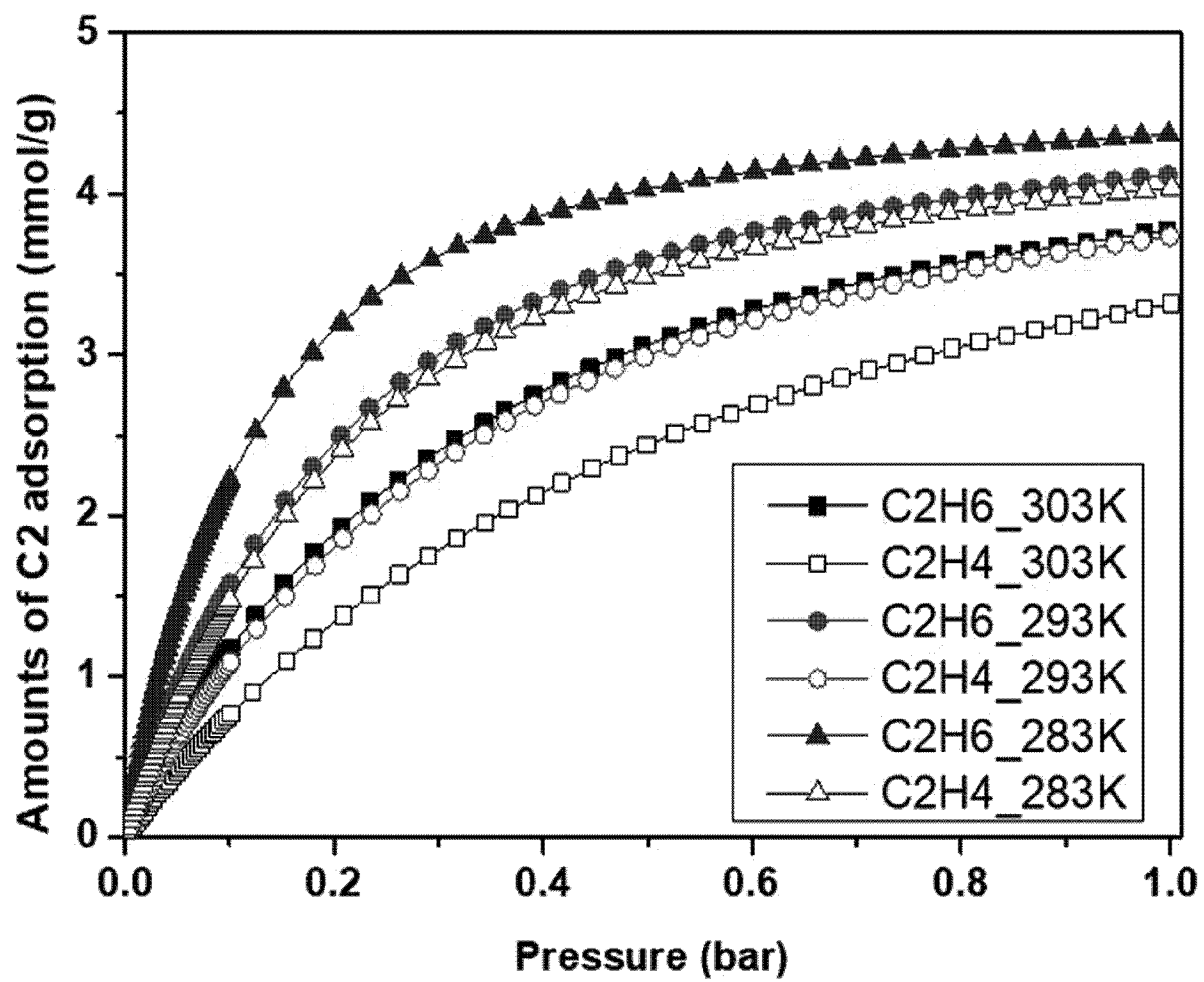
[도 12a]



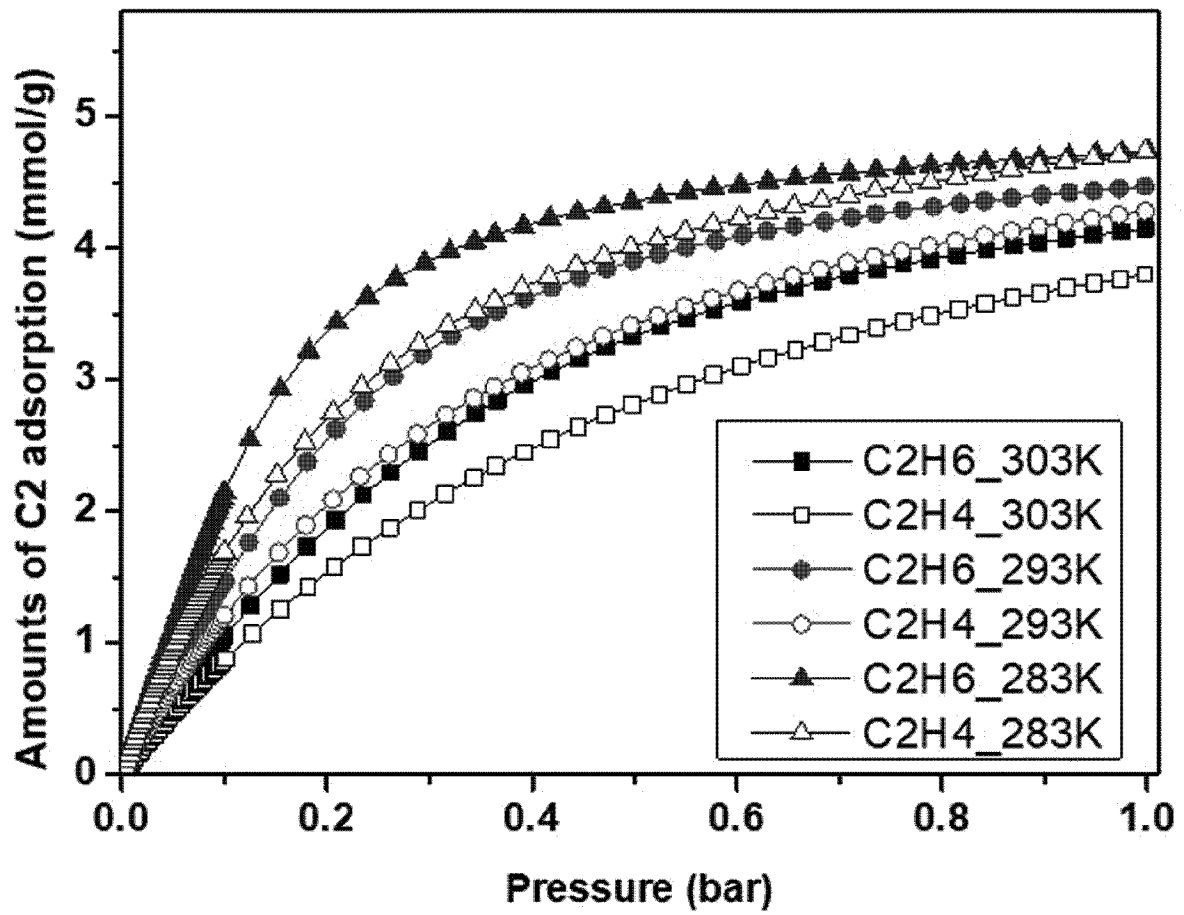
[도 12b]



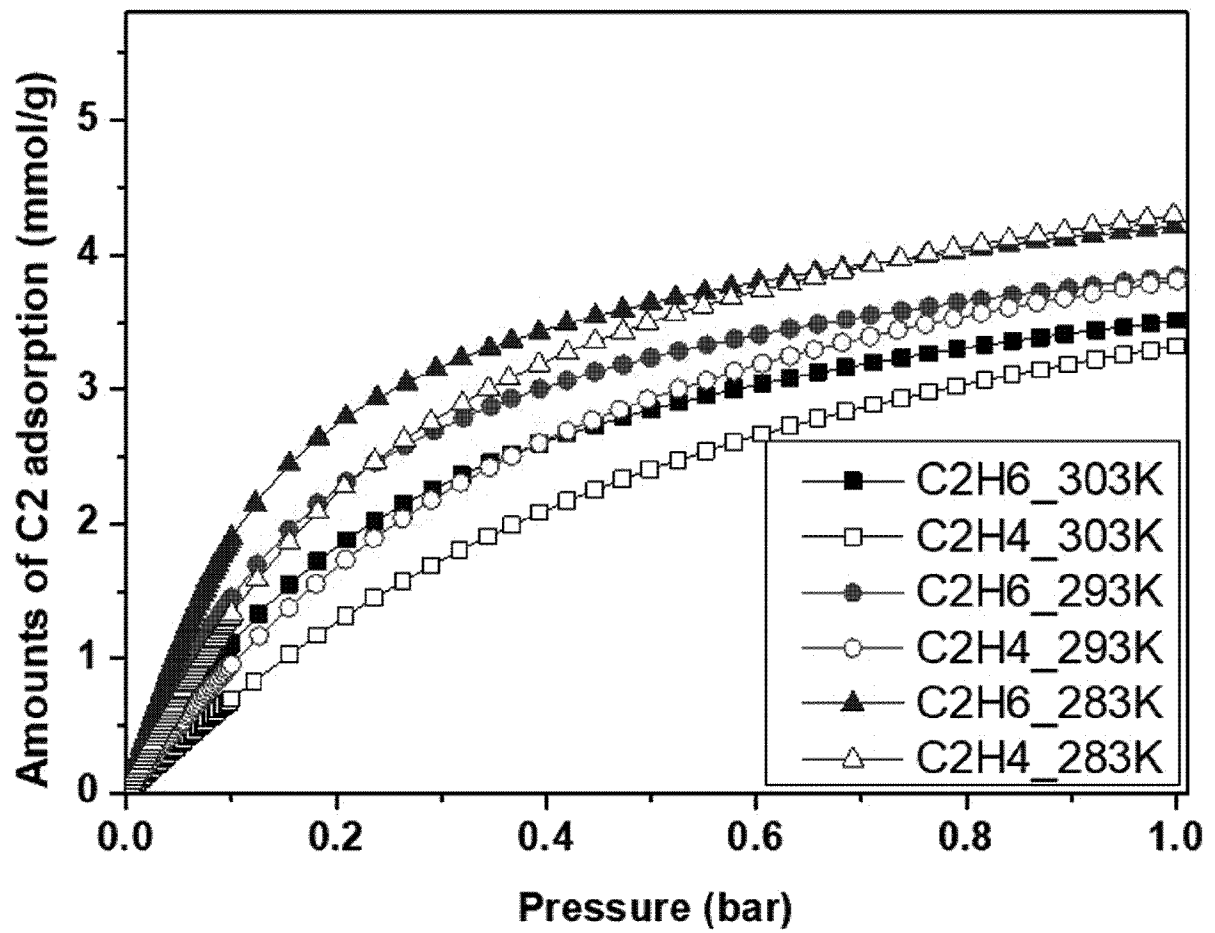
[도13]



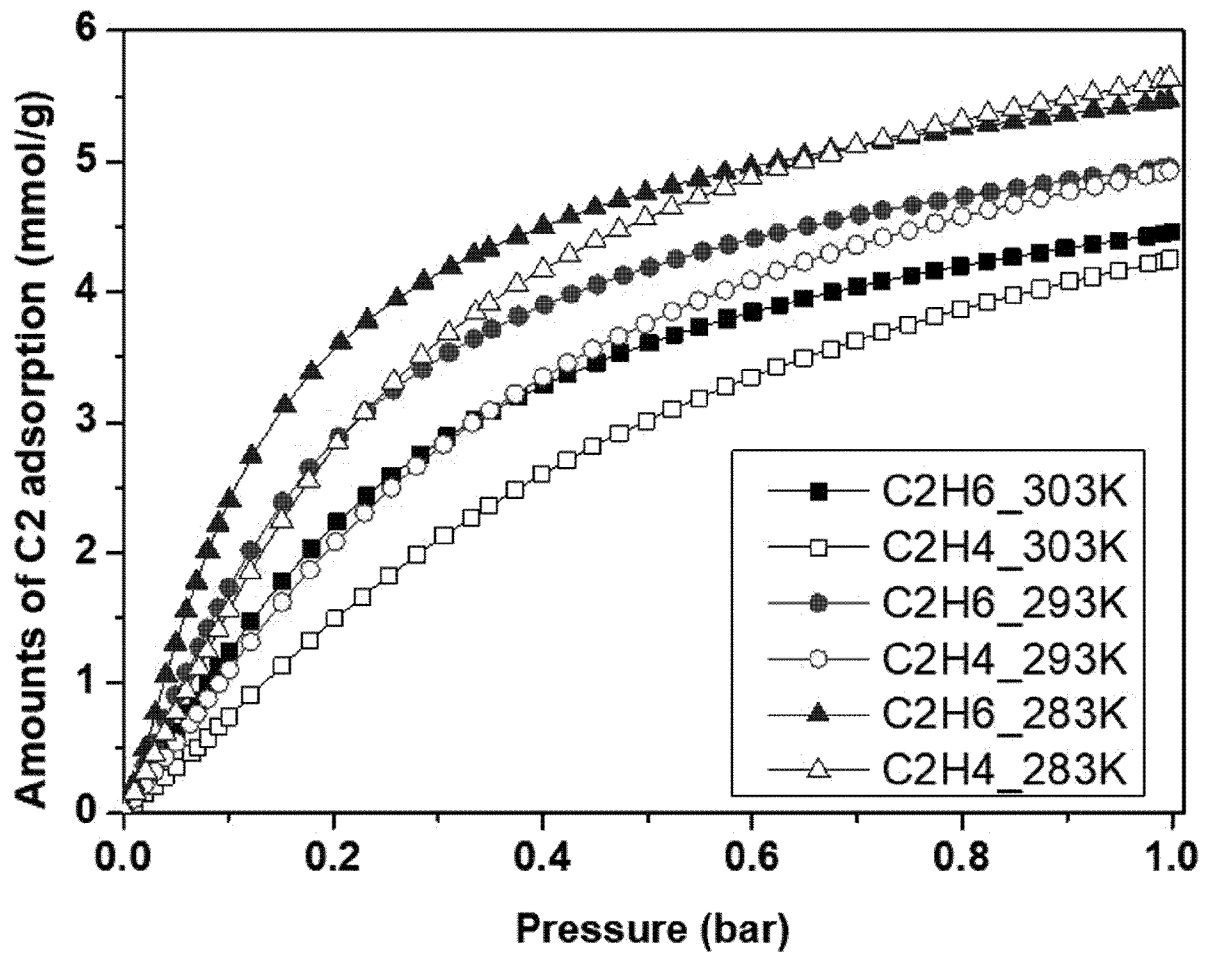
[도14]



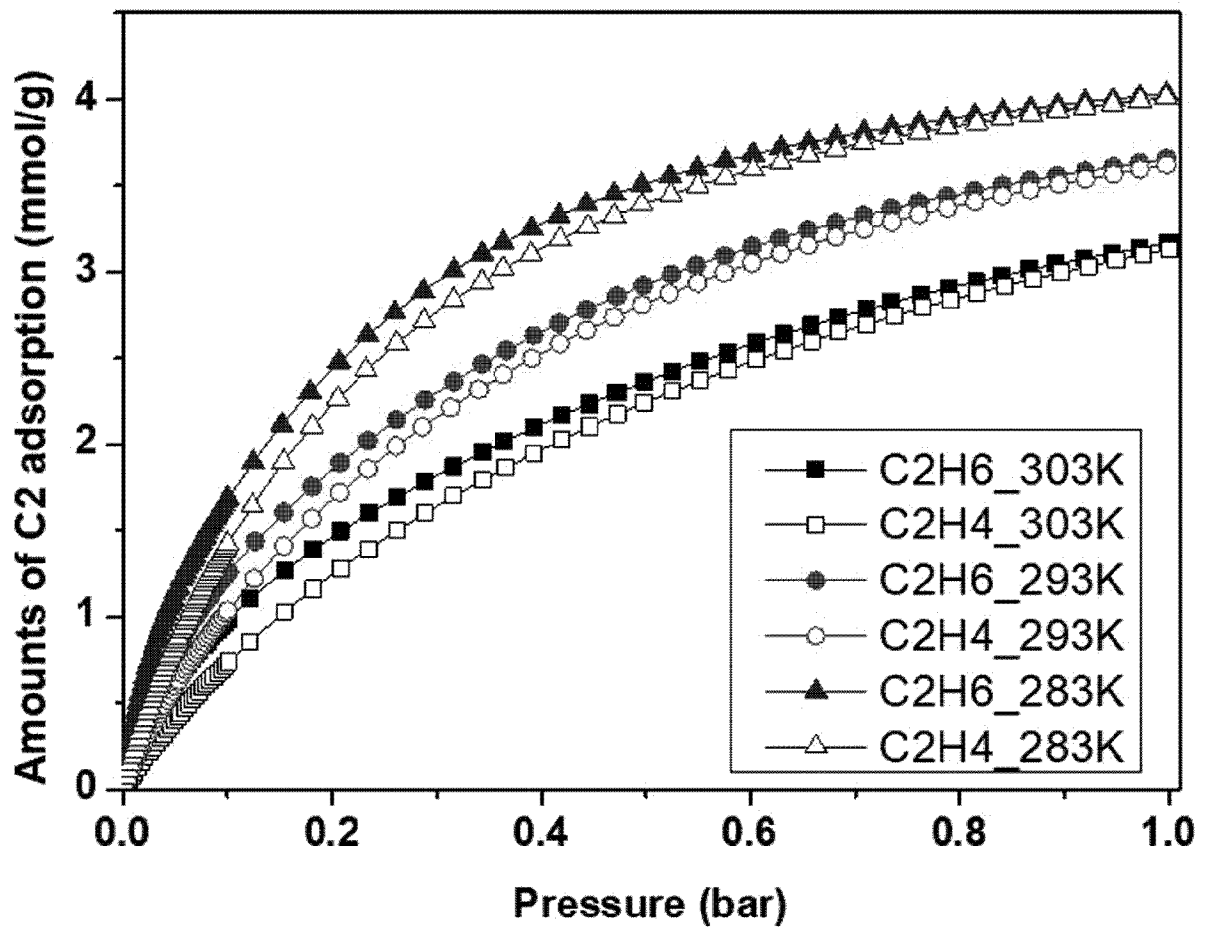
[도15]



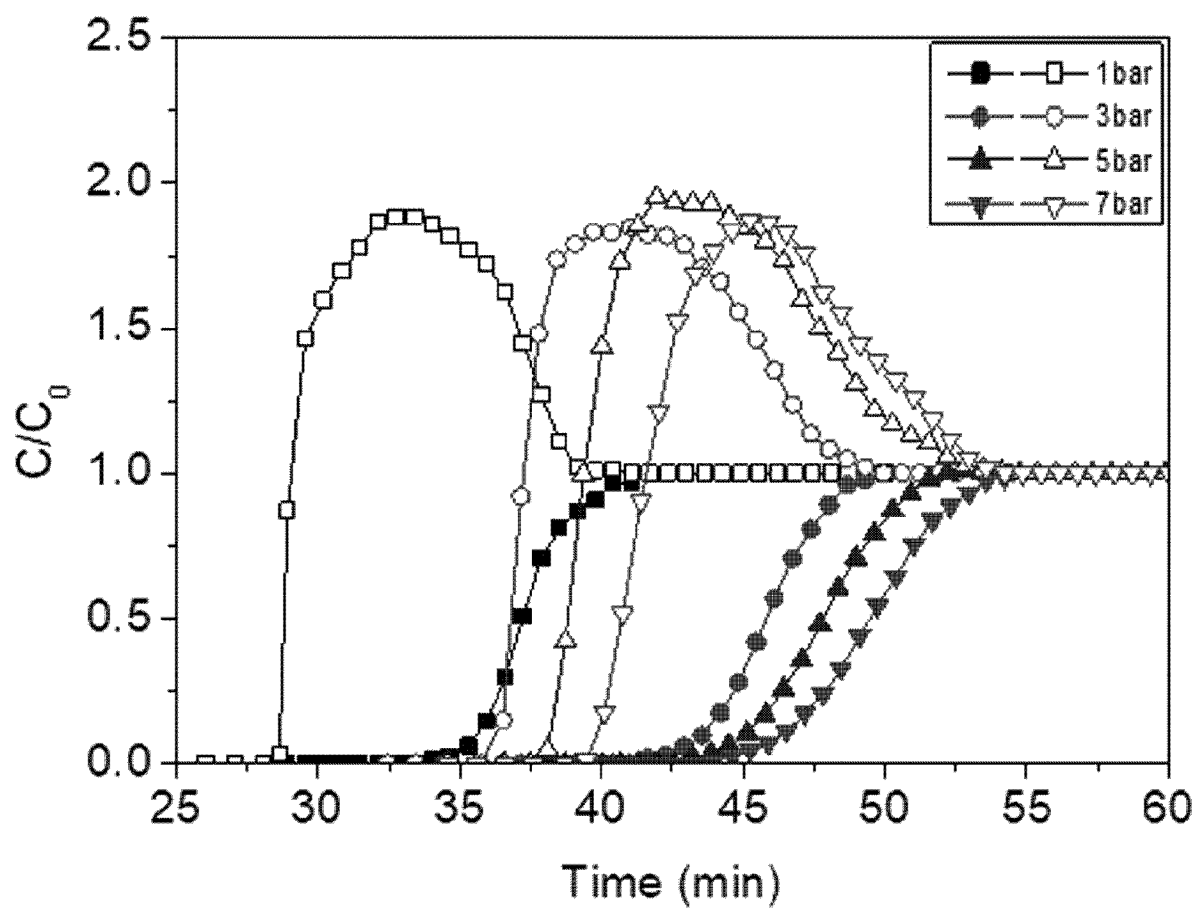
[도16]



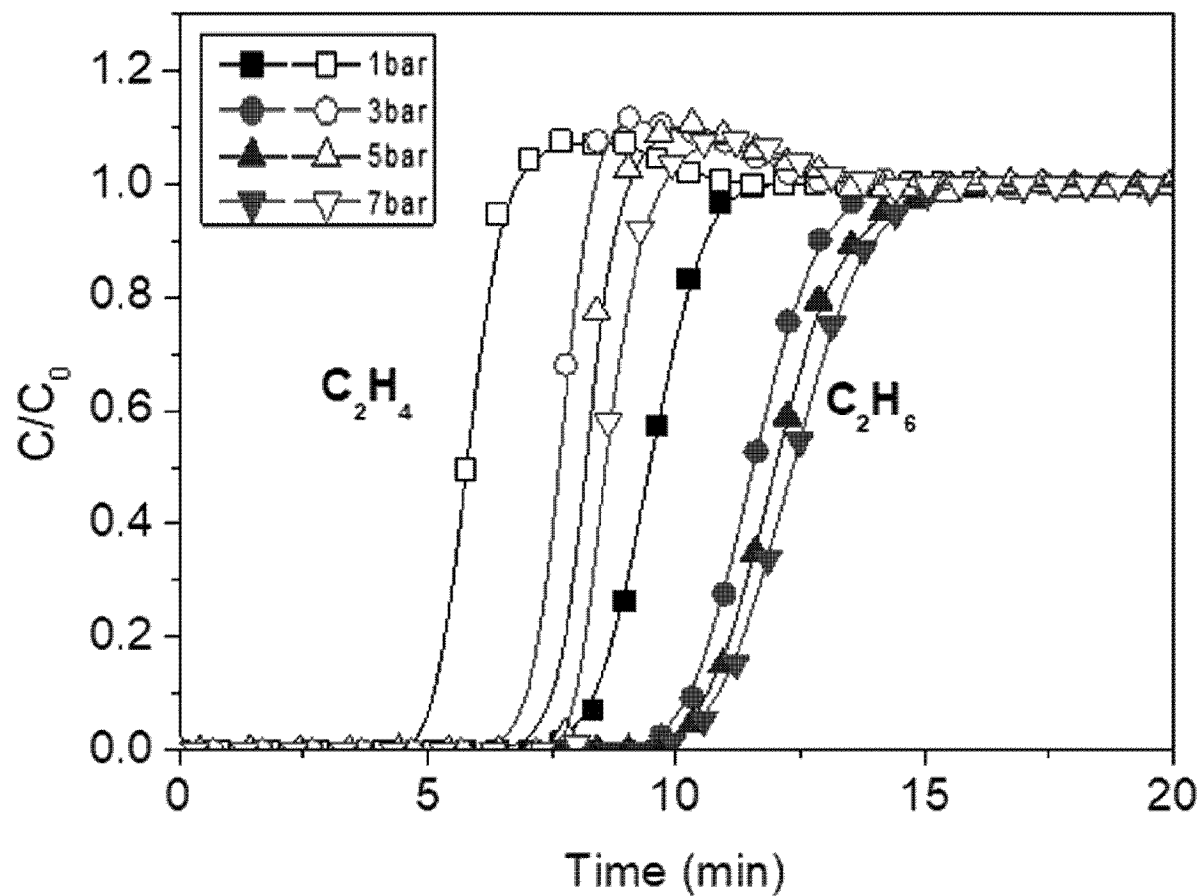
[도17]



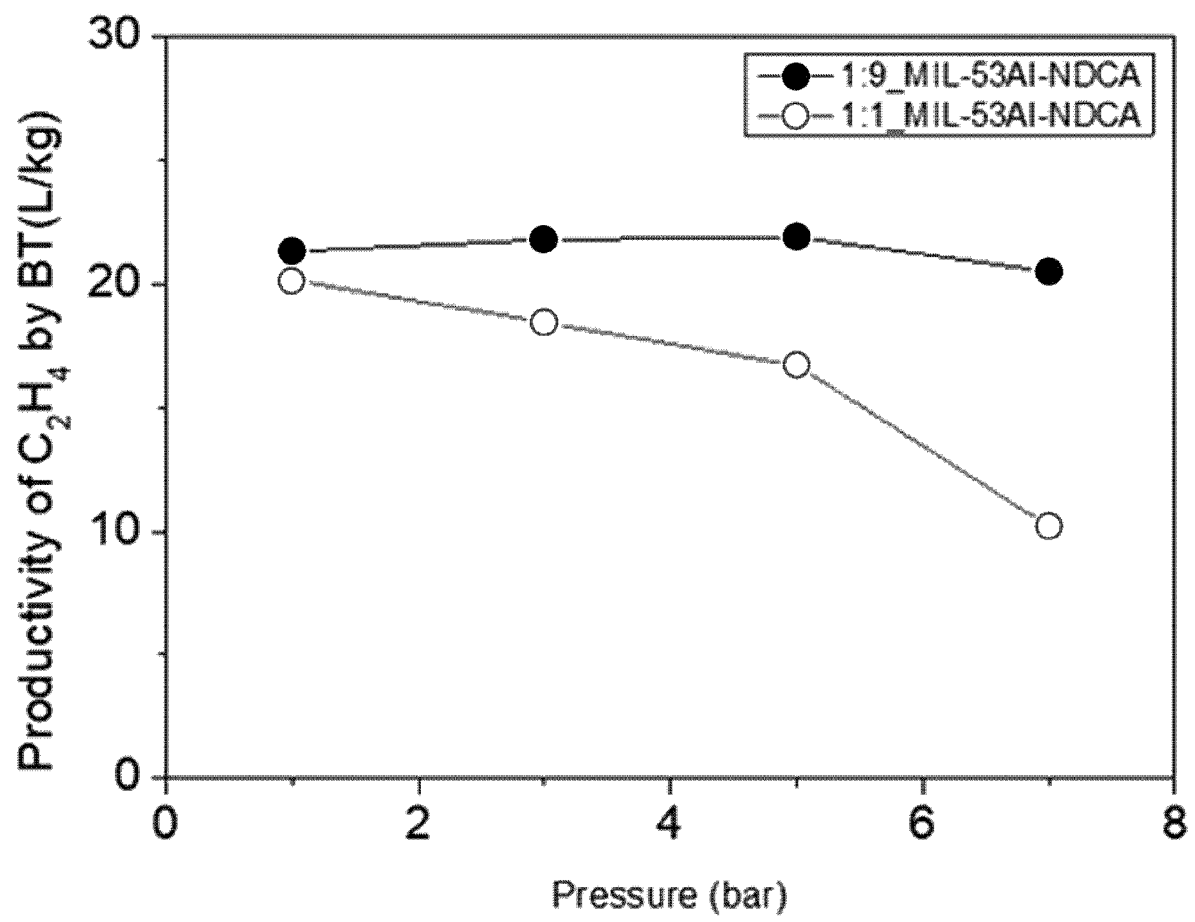
[518]



[도 19]



[도20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/22(2006.01)i; **B01J 20/28**(2006.01)i; **B01J 20/34**(2006.01)i; **C07C 7/12**(2006.01)i; **C07C 9/06**(2006.01)i;
C07C 9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/22(2006.01); B01D 53/04(2006.01); B01D 53/047(2006.01); B01J 20/28(2006.01); C07C 7/12(2006.01);
C10G 25/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 알루미늄(aluminum), 올레핀(olefins), 파라핀(paraffins), 폴리사이클릭 아로마틱
화합물(polycyclic aromatic compounds), 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(heterocyclic aromatic compounds)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RIBEIRO, R. P. et al. Experimental and computational study of ethane and ethylene adsorption in the MIL-53 (Al) metal organic framework. Microporous and Mesoporous Materials. 2016, vol. 230, pp. 154-165. See pages 154-163; and figure 15.	1-7
Y	KR 10-2019-0123945 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 04 November 2019 (2019-11-04) See claims 1-2 and 5; and paragraphs [0043], [0062] and [0064].	1-7
A	KR 10-2018-0125813 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 26 November 2018 (2018-11-26) See entire document.	1-7
A	KR 10-1725756 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 14 April 2017 (2017-04-14) See entire document.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2021

Date of mailing of the international search report

28 July 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003430**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2028140 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 02 October 2019 (2019-10-02) See entire document.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/003430

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0123945	A	04 November 2019	KR	10-2186025	B1	04 December 2020
KR	10-2018-0125813	A	26 November 2018	KR	10-1958997	B1	15 March 2019
				WO	2018-212594	A1	22 November 2018
KR	10-1725756	B1	14 April 2017	None			
KR	10-2028140	B1	02 October 2019	WO	2020-180046	A1	10 September 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 20/34(2006.01)i; C07C 7/12(2006.01)i; C07C 9/06(2006.01)i; C07C 9/08(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/22(2006.01); B01D 53/04(2006.01); B01D 53/047(2006.01); B01J 20/28(2006.01); C07C 7/12(2006.01); C10G 25/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알루미늄(aluminum), 올레핀(olefins), 파라핀(paraffins), 폴리사이클릭 아로마틱 화합물(polycyclic aromatic compounds), 헤테로사이클릭 아로마틱 화합물(heterocyclic aromatic compounds)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	RIBEIRO, R. P. 등, "Experimental and computational study of ethane and ethylene adsorption in the MIL-53 (Al) metal organic framework.", Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 제 230권, 페이지 154-165. 페이지 154-163; 도면 15	1-7
Y	KR 10-2019-0123945 A (연세대학교 산학협력단) 2019.11.04 청구항 1-2, 5; 단락 [0043], [0062], [0064]	1-7
A	KR 10-2018-0125813 A (한국화학연구원) 2018.11.26 전문	1-7
A	KR 10-1725756 B1 (한국화학연구원) 2017.04.14 전문	1-7
A	KR 10-2028140 B1 (한국화학연구원) 2019.10.02 전문	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년07월28일(28.07.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년07월28일(28.07.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/003430

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0123945 A	2019/11/04	KR 10-2186025 B1	2020/12/04
KR 10-2018-0125813 A	2018/11/26	KR 10-1958997 B1	2019/03/15
		WO 2018-212594 A1	2018/11/22
KR 10-1725756 B1	2017/04/14	없음	
KR 10-2028140 B1	2019/10/02	WO 2020-180046 A1	2020/09/10