

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 5 月 14 日 (14.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/093877 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 7/12 (2006.01) C07C 11/14 (2006.01)
C07C 9/08 (2006.01) C07C 11/22 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/113067

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 24 日 (24.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811332100.9 2018 年 11 月 9 日 (09.11.2018) CN

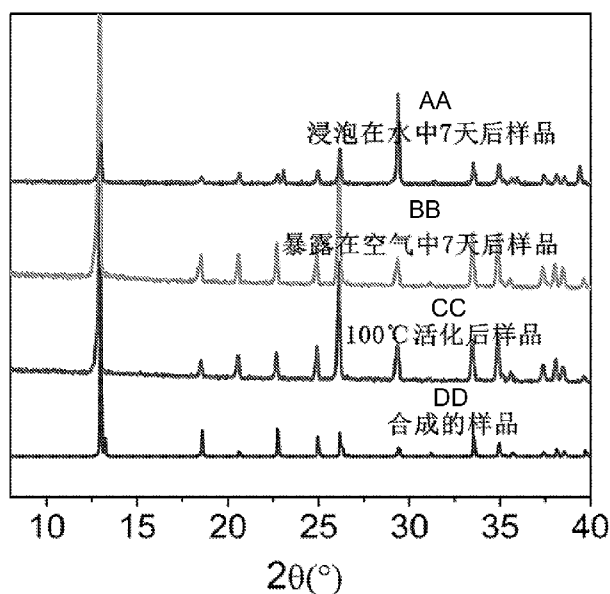
(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 鲍宗必(BAO, Zongbi); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 李良英(LI, Liangying); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 任其龙(REN, Qilong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 张治国(ZHANG, Zhiguo); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 杨亦文(YANG, Yiwen); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 杨启炜(YANG, Qiwei); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司(HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省

(54) Title: METHOD FOR ADSORPTION SEPARATING PROPYLENE, PROPYNE, PROPANE AND PROPADIENE

(54) 发明名称: 一种吸附分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的方法



AA SAMPLE AFTER SOAKING IN WATER FOR 7 DAYS
BB SAMPLE AFTER EXPOSURE TO AIR FOR 7 DAYS
CC SAMPLE AFTER ACTIVATION AT 100°C
DD SYNTHESIZED SAMPLE

图 1

(57) Abstract: Disclosed by the present invention is a method for separating propylene, propyne, propane and propadiene from a mixed gas, the method comprising the following steps: using a metal organic framework material as an adsorbent, and separating and obtaining each single-component gas from a mixed gas containing propylene, propyne, propane and propadiene; the structural general formula of the metal organic framework material is $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$, and in the formula, M is a metal ion, and a three-dimensional network structure is formed by transition metal ions or alkaline earth metal ions and squaric acid by means of coordinate bonds or intermolecular forces. The metal organic framework material of the present invention has excellent adsorption separation

杭州市西湖区竞舟路1号筑品金座501室, Zhejiang 310013 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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, 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) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

selectivity for propylene, propyne, propane and propadiene. The raw materials for synthesizing the described material are cheap and easy to obtain, the material preparation process is simple, and costs are low; moreover, the material has good performance in regeneration and repeatability, the original adsorption effect may be maintained after undergoing vacuum or heat regeneration, and prospects in industrial application are broad.

(57) 摘要: 本发明公开了一种从混合气中分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的方法, 包括如下步骤: 以金属有机框架材料为吸附剂, 从含丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的混合气中分离得到各单一组分的气体; 金属有机框架材料结构通式为 $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$, 式子中M为金属离子, 由过渡金属离子或碱土金属离子与方酸通过配位键或者分子间作用力形成的三维网络结构。本发明的金属有机框架材料对丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯有优异的吸附分离选择性。合成该材料的原料廉价易得, 材料制备工艺简单、成本低; 且材料的再生和重复性能良好, 经过真空或加热再生后仍能维持原来的吸附效果, 具有广阔的工业应用前景。

一种吸附分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的方法

技术领域

本发明涉及吸附材料以及能源的技术领域，尤其涉及一种在丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯吸附分离的方法。

背景技术

丙烯 (C_3H_6) 作为最基本的化工原料已广泛应用于生产各类化学品，如聚丙烯的生产总量在 2013 年已达到 8500 万吨，仅次于聚乙烯的产量。目前，丙烯一般通过石油和多碳的碳氢化合物裂解获得，但是裂解产物往往成分复杂，通常含有微量 (1000~2000 ppm) 的丙炔 (C_3H_4) 和丙二烯等。为了获得聚合级的丙烯用于生产，丙炔、丙二烯的量必须降低到 5 ppm 甚至是 1 ppm，但是由于丙烯/丙炔相似的结构、相近的分子动力学尺寸以及极痕量的含量，使得丙烯/丙炔/丙二烯的分离极具挑战性。

工业上常用部分氢化法对丙炔进行选择性的加氢以去除丙烯中残留的丙炔 (如 Teschner D, Borsodi J, Wootsch A, et al. Science, 2008, 320(5872): 86-89.)，但是该方法通常以 Pd 等贵金属为有效催化成分，价格昂贵，并且会有部分丙烯被加氢转化为附加值很低的丙烷，导致丙烯产量下降。通过精馏方法分离丙烯/丙烷以此获得聚合级的丙烯是非常困难的，因为丙烯和丙烷的相对挥发度仅差 0.1，而精馏所需的温度和压力条件极苛刻，需在 244-327 K 和 1.7-30 bar 下实现，现在工业上聚合级的丙烯需要在超过 200 块塔板的精馏装置上实现，精馏过程中巨大的能耗和对中小规模设备的不友好限制了它的普及和运用。因此，目前仍亟需一种更加经济节能的分离手段来纯化分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯。相比，吸附分离法具有操作简便、能耗小、成本低等特点，但丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的吸附分离最关键的是选择具有可观吸附量和高吸附选择性的吸附剂。常用的吸附剂包括活性炭、粘土、分子筛、硅胶等，但是由于此类材料的内部孔结构不均一导致吸附的容量和选择性并不能达到工业应用水平。

金属有机框架材料具有极高的比表面积和孔容，并且通过改变金属离

子和配体种类,以及合成条件能够得到具有不同孔道形状和孔径大小的多孔结构,其在气体分离领域具有十分广阔的应用前景。现阶段金属有机骨架材料对于丙烯/丙炔的分离研究的还较少,如 Xing 等人 (Yang L, Cui X, Yang Q, et al. Adv. Mater., 2018, 30(10): 1705374.) 研究的阴离子柱撑的材料 SIFSIX-1-Cu, SIFSIX-2-Cu-i, SIFSIX-3-Ni, SIFSIX-3-Zn, NbOFFIVE-1-Ni 对丙炔/丙烯具有高效的吸附分离性能。对基于吸附平衡影响的丙烯/丙烷分离而言,最有效的分离手段即通过不饱和的烃类与开放的金属位点之间形成 π -电子络合物,比如 MOF-74, MIL-100 和 Cu-BTC 等 (Bloch E D, Queen W L, Krishna R, et al. Science, 2012, 335(6076): 1606-1610. Yoon J W, Seo Y K, Hwang Y K, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(34): 5949-5952. He Y, Krishna R, Chen B. Energy Environ. Sci., 2012, 5(10): 9107-9120.)。同时,基于气体分子尺寸大小,依靠分子的扩散动力学不同来分离,如 Li 团队报道的 ZIF-8 通过气体分子在材料孔道内的扩散差异使丙烯/丙炔可以高效分离 (Li K, Olson D H, Seidel J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(30): 10368-10369.)。

然而,大多数金属有机框架材料的水热稳定性较差且制备成本较高,不仅配体价格较高,而且在整个合成过程需要在有机溶剂中进行反应,有机溶剂诸如 N,N-二甲基甲酰胺或者 N,N-二甲基乙酰胺等,同时材料后续的纯化过程产生大量的有机废液。如何低成本制备得到良好稳定性、可观的气体吸附量以及高水平的吸附分离选择性的金属有机框架材料是一个十分具有挑战性的技术难题。

发明内容

为克服现有技术存在的问题,本发明提供一种金属有机框架材料的新应用,从混合气中分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯。

一种金属有机框架材料在分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯中的应用,所述金属有机框架材料的结构通式为 $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$, 式子中 M 为金属离子。

一种从混合气中分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的方法,包括如下步骤:

以金属有机框架材料为吸附剂,从含丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的混

合气中吸附分离提纯获得单一气体；所述金属有机框架材料的结构通式为 $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ ，式子中 M 为金属离子，所述金属有机框架材料的孔道为正方形或菱形，孔道尺寸在 3.2~4.5 埃。

所述金属有机框架材料由过渡金属离子或碱土金属离子与方酸通过配位键或者分子间作用力形成的三维网络结构。

本发明的吸附分离过程简单，将一定压力下的混合气，通过装填有该吸附剂的吸附塔或者吸附柱即可，进一步地，吸附塔也可以由一个或多个组成，采用现有的变压吸附或者真空变压吸附或者变温吸附实现分离。

优选地，所述吸附分离的温度为 $-5 \sim 50^\circ\text{C}$ ，混合气的总压为 100~1000kPa；进一步优选地，吸附分离的温度为 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ ，混合气的总压为 100~400 kPa；最优选地，吸附分离的温度为 25°C ，混合气的总压为 100kPa。

优选地，所述金属离子为钙、钼、铬、铁、钴、镍、铜、镁或锰离子。进一步优选地，所述金属离子为钙、钴或镍。

优选地，所述金属有机框架材料的形状为立方体、棒状、颗粒或柱状。

本发明吸附分离的原理：该类金属有机框架材料孔道为正方形或菱形，孔道尺寸在 3.2~4.5 埃，该尺寸与上述待分离气体具有相近的分子尺寸，具有很好的分离效果，并且在增加碱作为反应试剂时，该材料结构中含有氢氧根参与配位，有诱导极化的未完全配位的氧原子作用，使得分子极化率较大的气体能更快进入孔道且与材料孔表面的功能基团发生强烈的相互作用，而分子极化率较小的气体则与材料孔表面的功能基团的相互作用较弱。热力学和动力学两方面因素使得两个气体在材料表面的吸附量有显著差异，在混合气通过吸附塔时，气体与材料的作用弱且吸附容量小，最先从塔出口流出，而气体与材料的作用强且吸附容量大，从塔出口流出所需的时间更长，从而实现上述待分离气体的高效吸附分离。

优选地，所述金属有机框架材料由如下方法制备：

(1) 将无机盐、方酸、碱、去离子水按比例混合，搅拌溶解后，投入常压或者高压反应釜中进行反应；所述无机盐为金属离子的氯化盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐、硫酸盐或高氯酸盐。

(2) 水热反应结束后，用去离子水洗涤数次，然后真空干燥即得。

该金属有机框架材料的制备过程中是以方酸为有机配体，与一系列金

属无机盐在纯水中进行反应，无需使用有毒、易挥发的有机溶剂，制备材料的原料价格低、合成条件温和、操作简单、后处理容易、材料合成成本低。本发明的方法中，金属有机框架材料对甲烷和氮气有很高的吸附分离选择性，且材料结构和吸附性能稳定，耐水性好，具有良好的工业化应用前景。

本发明所采用的吸附剂吸附饱和后只需在真空或氮气惰性氛条件下控温在 25~150℃，保持 10~48 小时即可实现再生。温度过高或者时间过长会导致吸附剂结构破坏；温度过低或者时间过短，吸附剂内残留的吸附质将无法全部脱除。

本发明中上述优选方法制备的吸附剂结构性能稳定，颗粒形状规则，孔径尺寸合适，对丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的吸附分离有着较高的选择性和可观的吸附容量。

优选地，所述无机盐、方酸和碱的摩尔比为 1:(0.5~3):(0~5)。水作为溶剂，在后续的干燥过程中被蒸发。进一步优选地，无机盐为钴盐、镍盐或钼盐时，所述无机盐、方酸和碱的摩尔比为 1:(1~1.5):(2~4)；无机盐为钙盐时，碱的加入量为 0，无机盐和方酸的摩尔比为 1:1。

改变金属盐、方酸和碱的配比会改变晶体的大小、晶型，规整度等，同时还会影响该材料对甲烷和氮气的吸附量和选择吸附分离性能。最优选地，无机盐为钙盐时，碱的加入量为 0，无机盐和方酸的摩尔比为 1:1。

最优选地，所述无机盐为氯化钴，金属盐、方酸、碱的配比为 1mmol: 1.5mmol: 4mmol。

所述的搅拌步骤为：在 500~1000 转/分钟下搅拌适当时间将溶液混合均匀。混合不均匀会导致反应得到的晶体晶型不规整。

进一步优选地，所述水热反应的反应温度为 100~220℃，反应时间为 12~112 小时；进一步优选地，120~220℃反应 24~100 小时。反应温度影响晶体的生成，过高或过低都会导致无法生成晶体。

水热反应后的产品经水洗涤离心若干次，置换掉孔道内残留的配体、碱溶液和残留的无机盐。

进一步优选地，真空干燥的温度为 25~150℃、时间为 10~24 小时。

优选地，所述混合气不仅限于含有丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯，也可以含有其它如二氧化碳、甲烷、氮气、氩气、氧气等气体。本发明的原料

气组成范围很宽，各种浓度都可以适用，各气体含量可以从 5% 到 85%。

本发明所用金属有机框架材料可以通过不同的加工工艺制备成球形、柱状、颗粒等吸附分离材料或按照现有常规技术制成膜材料用于丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的膜分离。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

本发明所涉及的金属有机框架材料制备所用金属盐在自然界中含量丰富，尤其是矿物储量中大量存在的碳酸钙作为金属资源，有机配体方酸廉价易得，合成条件温和，纯化步骤简单，易于操作和放大。本发明所涉及的金属有机框架材料结构稳定，性能稳定，对具丙烯/丙炔/丙烷/丙二烯有非常高的吸附选择性，并且多次反复吸附-再生后，吸附性能仍然保持原有效果。在该混合气体的吸附分离方面，本发明制备的吸附剂远优于绝大多数固体吸附剂。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的金属有机框架材料稳定性考察的 XRD 图。

图 2 为实施例 2 制备的金属有机框架材料稳定性考察的 XRD 图。

图 3 为实施例 3 制备的金属有机框架材料稳定性考察的 XRD 图。

具体实施方式

下面的实施实例对本发明作进一步的说明，但本发明的内容完全不限于这些实例。

实施例 1

将 0.151 mmol 碳酸钙、0.151 mmol 方酸、20 mL 去离子水混合，放入 25 mL 水热反应釜中，搅拌 30 分钟后于 120°C 下反应 24 小时。反应完成后，待反应釜冷却，用纯水洗涤多次得到纯化后的金属有机框架材料。将纯化后的吸附剂在 100°C 真空脱气 12 小时得到去溶剂的吸附剂，随后进行气体吸附。

使用上述吸附剂进行了丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的单组份吸附等温线。取适量吸附剂，吸附温度为 0 度和 25 度。在 0°C 和 1 bar 时，丙烯的吸附量达到 2.9 mmol/g，丙炔的吸附量为 3.3 mmol/g，丙烷的吸附容量为 2.7 mmol/g，丙二烯的吸附容量为 3.5 mmol/g，此体系在 0°C 和 0.01 bar；

丙烯的吸附量达到 1.3 mmol/g，丙炔的吸附量为 2.8 mmol/g，丙烷的吸附容量为 0.3 mmol/g，丙二烯的吸附容量为 3.0 mmol/g；在低压下，该材料对各类气体的吸附容量差异明显，说明该材料对这四类气体有很好的吸附分离效果。在 25°C 和 1 bar 时，丙烯的吸附量达到 2.6 mmol/g，丙炔的吸附量为 3.1 mmol/g，丙烷的吸附容量为 2.3 mmol/g，丙二烯的吸附容量为 3.3 mmol/g，此体系在 25°C 和 0.01 bar；丙烯的吸附量达到 0.6 mmol/g，丙炔的吸附量为 2.6 mmol/g，丙烷的吸附容量为 0.3 mmol/g，丙二烯的吸附容量为 2.8 mmol/g。经 IAST 计算，当丙烯/丙烷体积比为 50:50 时，0.01bar 下该吸附剂对两种气体的吸附选择性在 0°C 和 25°C 下分别为 10.6 和 8.1；当丙烯/丙炔体积比为 50:50 时，0.01bar 下该吸附剂对两种气体的吸附选择性在 0°C 和 25°C 下分别为 52.1 和 26.0；当丙烷/丙炔体积比为 50:50 时，0.01bar 下该吸附剂对两种气体的吸附选择性在 0°C 和 25°C 下分别为 365.8 和 136.3；当丙烯/丙二烯体积比为 50: 50 时 0.01bar 下该吸附剂对两种气体的吸附选择性在 0°C 和 25°C 下分别为 25.2 和 16.3。

为了测试样品的稳定性，将样品暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天和浸泡在纯水中 7 天后再进行各条件下吸附剂 XRD 的测定。XRD 曲线图见附件图 1。从结果来看，无论是浸泡在水中 7 天后还是暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天，吸附剂的 XRD 与刚合成的一致，说明该材料极好的稳定性。

实施例 2

将 1.93 mmol 六水合氯化钴、2.88 mmol 方酸、7.72 mmol 氢氧化钾、7 ml 去离子水混合，放入 25mL 水热反应釜中，搅拌 30 分钟，然后加热至 220°C 下反应 48 小时。反应完成后，待反应釜冷却，反应所得固体用纯水洗涤多次得到纯化后的金属有机框架材料。将纯化后的吸附剂在 120°C 真空脱气 12 小时得到去溶剂的吸附剂，随后进行气体吸附。

为了测试样品的稳定性，将样品暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天和浸泡在纯水溶剂中 7 天后再进行各条件下的样品 XRD 测定。XRD 曲线图见附件图 2。从结果来看，无论是浸泡在水中 7 天后还是暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天，吸附剂的 XRD 与刚合成的一致，说明该材料极好的稳定性。

实施例 3

将 1.93 mmol 六水氯化镍、2.88 mmol 方酸、7.72 mmol 氢氧化钾、7 mL 去离子水混合，放入 25 mL 水热反应釜中，搅拌 30 分钟后于 220°C 下反应 48 小时。反应完成后，待其冷却，用纯水洗涤多次得到纯化后的金属有机框架材料。将纯化后的吸附剂在 120°C 真空脱气 12 小时得到去溶剂的吸附剂，随后进行气体吸附。

为了测试样品的稳定性，将样品暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天和浸泡在纯水中 7 天后再进行各条件下吸附剂 XRD 的测定。XRD 曲线图见附件图 3。从结果来看，无论是浸泡在水中 7 天后还是暴露在相对湿度为 60% 的空气中 7 天，吸附剂的 XRD 与刚合成的一致，说明该材料极好的稳定性。

以上所述仅为本发明专利的具体实施案例，但本发明专利的技术特征并不局限于此，任何相关领域的技术人员在本发明的领域内，所作的变化或修饰皆涵盖在本发明的专利范围之中。

权 利 要 求 书

1、一种金属有机框架材料在分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯中的应用，所述金属有机框架材料的结构通式为 $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ ，式子中 M 为金属离子。

2、一种从混合气中分离丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的方法，其特征在于，包括如下步骤：

以金属有机框架材料为吸附剂，从含丙烯、丙炔、丙烷和丙二烯的混合气中吸附分离提纯获得单一气体；所述金属有机框架材料的结构通式为 $[M(C_4O_4)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ ，式子中 M 为金属离子；所述金属有机框架材料的孔道为正方形或菱形，孔道尺寸在 3.2~4.5 埃。

3、根据权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述吸附分离的温度为 -5~50℃。

4、根据权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述混合气的总压为 100~1000kPa。

5、根据权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述金属离子为钙、钼、铬、铁、钴、镍、铜、镁或锰离子。

6、根据权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述金属有机框架材料的形状为立方体、棒状、颗粒或柱状。

7、根据权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述金属有机框架材料由如下方法制备：

(1) 将无机盐、方酸、碱、去离子水按比例混合，搅拌溶解后，投入常压或者高压反应釜中进行反应；所述无机盐为金属离子的氯化盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐、硫酸盐或高氯酸盐。

(2) 水热反应结束后，用去离子水洗涤数次，然后真空干燥即得。

8、根据权利要求 7 所述方法，其特征在于，所述无机盐、方酸和碱的摩尔比为 1:(0.5~3):(0~5)。

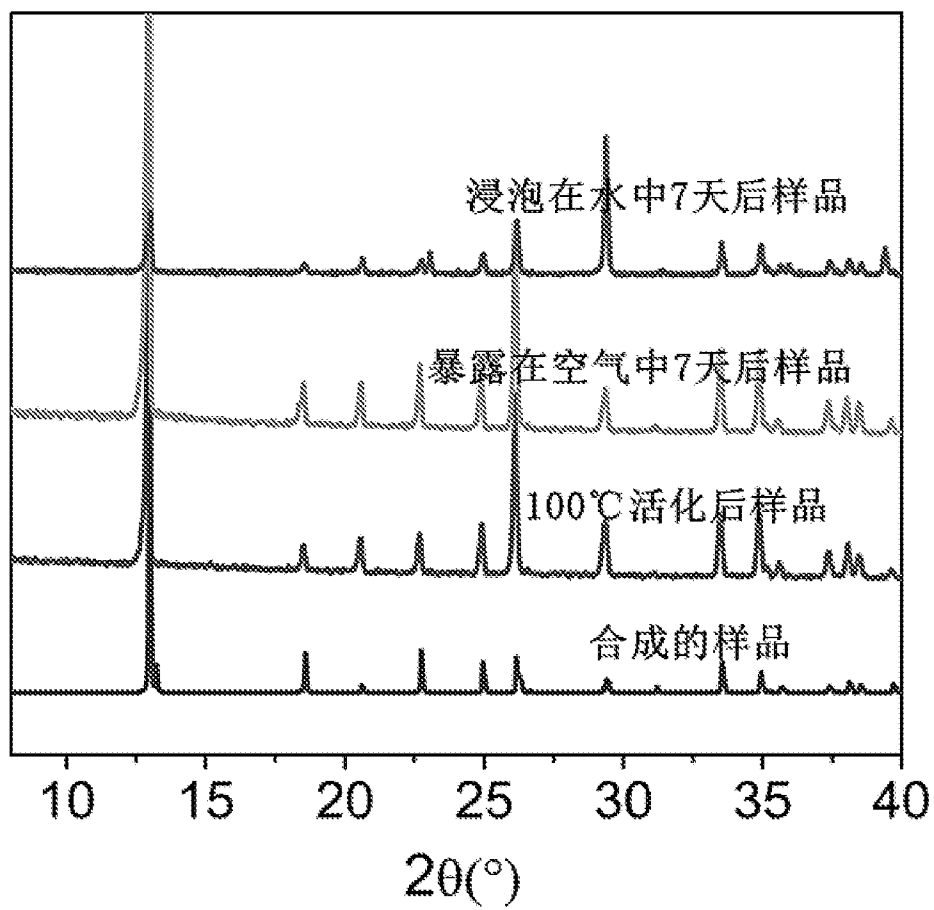


图 1

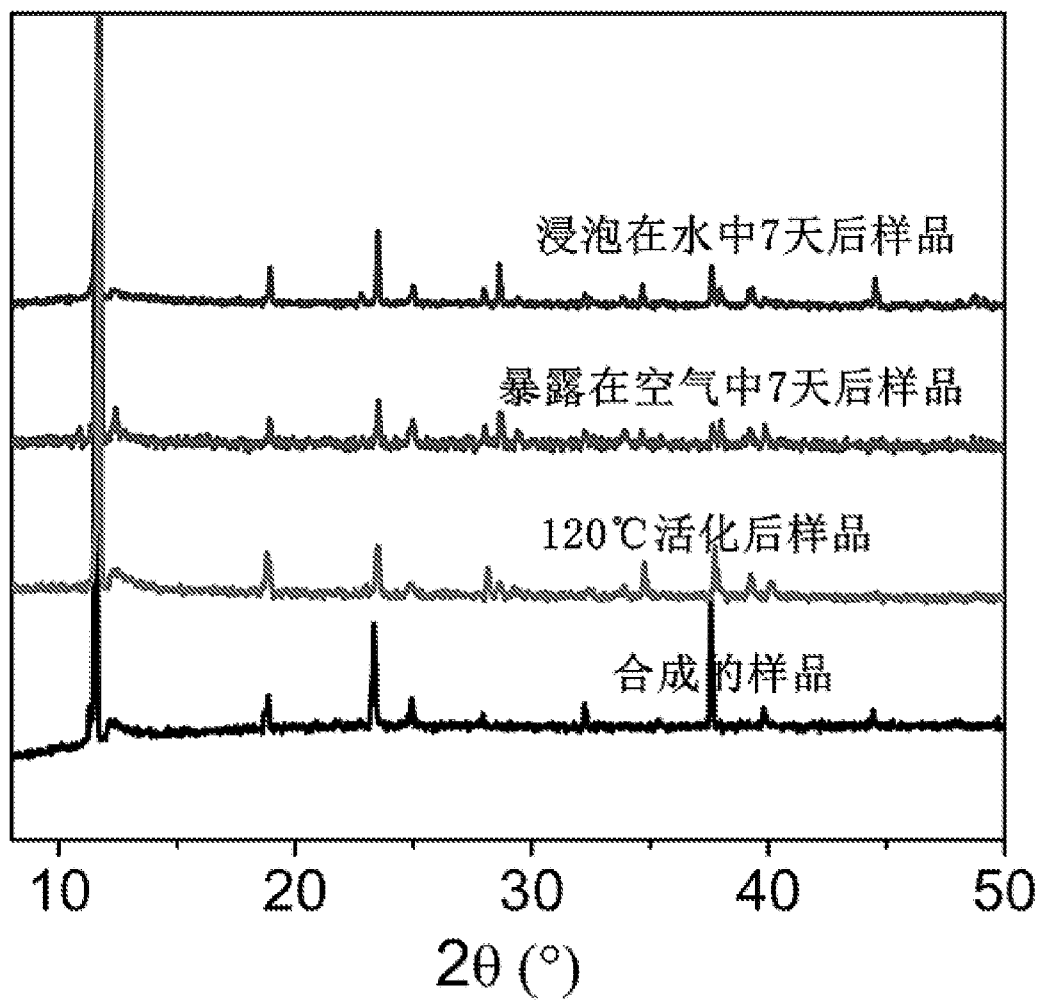


图 2

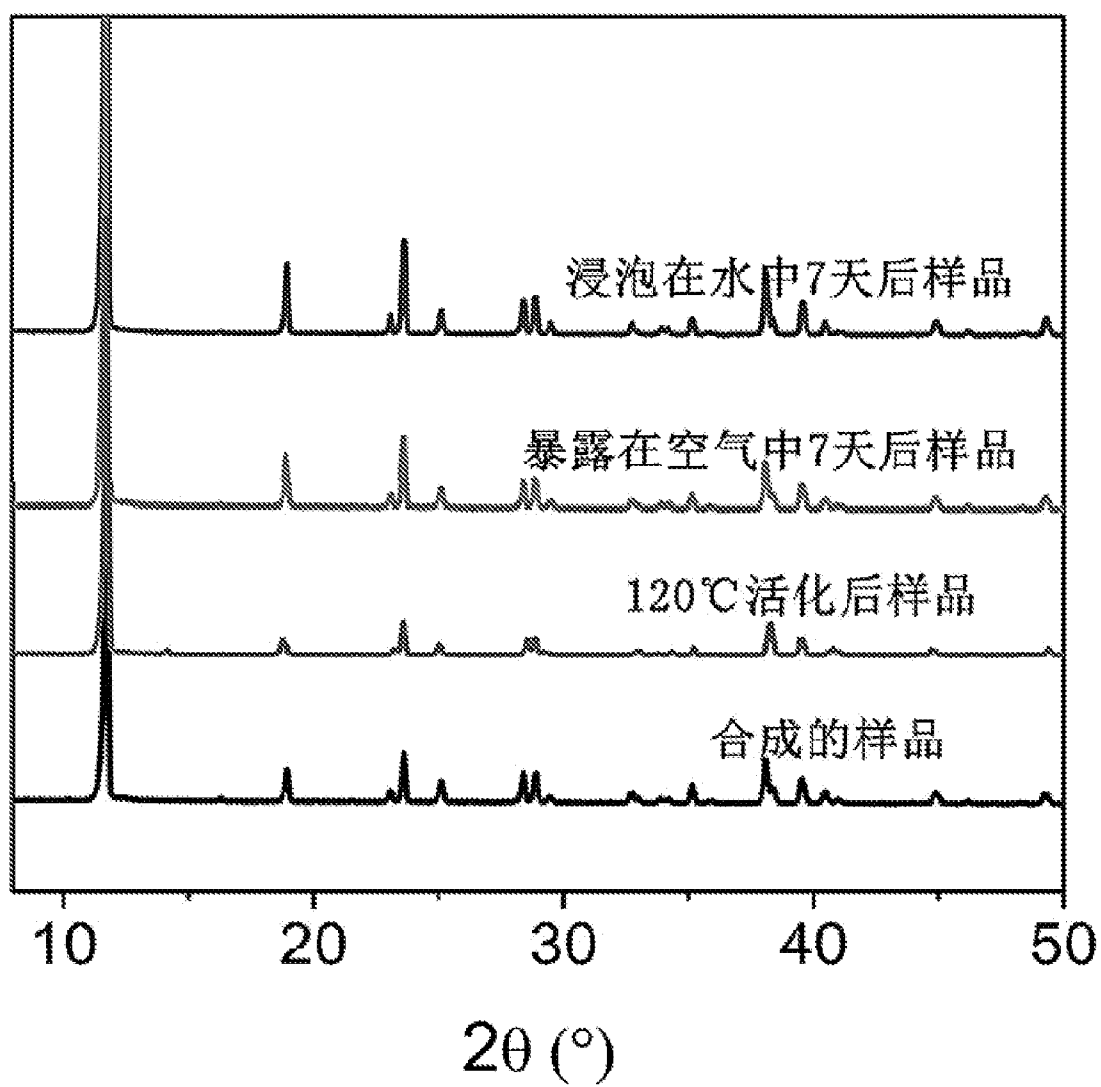


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/113067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/12(2006.01)i; C07C 9/08(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/14(2006.01)i; C07C 11/22(2006.01)i;
B01J 20/26(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)

C07C7, C07C11, C07C9, B01J20

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

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

CNKI, CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CAPLUS: 吸附, 金属有机骨架, 丙烯, 丙炔, 丙烷, 丙二烯, adsorb+, absorp+, propane, propylene, propyne, MOFs, metal organic frame

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109293467 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 01 February 2019 (2019-02-01) claims 1-8	1-8
A	CN 101454260 A (BASF SE) 10 June 2009 (2009-06-10) entire document	1-8
A	CN 108727607 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 02 November 2018 (2018-11-02) entire document	1-8



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
 “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

20 January 2020

Date of mailing of the international search report

01 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/113067

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109293467	A	01 February 2019	None			
CN	101454260	A	10 June 2009	WO	2007113118	A1	11 October 2007
				BR	PI0710208	A2	24 May 2011
				RU	2008142555	A	10 May 2010
				EP	2001825	A1	17 December 2008
				KR	20080114821	A	31 December 2008
CN	108727607	A	02 November 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/113067

A. 主题的分类 C07C 7/12(2006.01)i; C07C 9/08(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; C07C 11/14(2006.01)i; C07C 11/22(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C7, C07C11, C07C9, B01J20 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CAPLUS: 吸附, 金属有机骨架, 丙烯, 丙炔, 丙烷, 丙二烯, adsorb+, absorp+, propane, propylene, propyne, MOFs, metal organic frame														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109293467 A (浙江大学) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-8</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101454260 A (巴斯夫欧洲公司) 2009年 6月 10日 (2009 - 06 - 10) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108727607 A (浙江大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109293467 A (浙江大学) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-8	1-8	A	CN 101454260 A (巴斯夫欧洲公司) 2009年 6月 10日 (2009 - 06 - 10) 全文	1-8	A	CN 108727607 A (浙江大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN 109293467 A (浙江大学) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 权利要求1-8	1-8												
A	CN 101454260 A (巴斯夫欧洲公司) 2009年 6月 10日 (2009 - 06 - 10) 全文	1-8												
A	CN 108727607 A (浙江大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-8												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期 2020年 1月 20日		国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 1日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 贾晓 电话号码 62084571												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/113067

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109293467	A	2019年 2月 1日	无			
CN	101454260	A	2009年 6月 10日	WO	2007113118	A1	2007年 10月 11日
				BR	PI0710208	A2	2011年 5月 24日
				RU	2008142555	A	2010年 5月 10日
				EP	2001825	A1	2008年 12月 17日
				KR	20080114821	A	2008年 12月 31日
CN	108727607	A	2018年 11月 2日	无			