

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 5월 17일 (17.05.2018) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2018/088822 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

C07C 7/12 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

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

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/012684

(22) 국제출원일:

2017년 11월 9일 (09.11.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

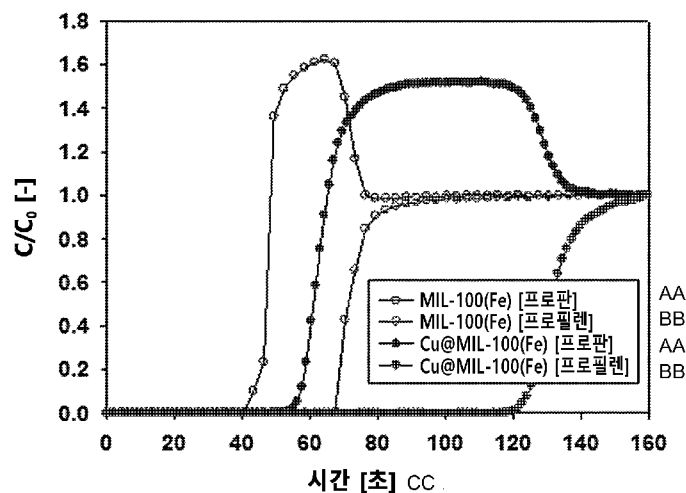
10-2016-0151316 2016년 11월 14일 (14.11.2016) KR

(71) 출원인: 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 03722 서울시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR). 한국화학연구원 (KOREA

(72) 발명자: 배윤상 (BAE, Youn-Sang); 03936 서울시 마포구 월드컵북로 235, 15동 1005호, Seoul (KR). 김아름 (KIM, Ah-Reum); 21673 인천시 남동구 포구로 35, 102동 1904호, Incheon (KR). 윤태웅 (YOON, Tae-Ung); 05393 서울시 강동구 풍성로 128, 201동 804호, Seoul (KR). 이창하 (LEE, Chang-Ha); 07981 서울시 양천구 목동서로 70, 213동 304호, Seoul (KR). 장종산 (CHANG, Jong San); 34875 대전시 중구 수침로 138, 103동 204호, Daejeon (KR). 윤지웅 (YOON, Ji Woong); 34070 대전시 유성구 지족북로 33, 108동 503호, Daejeon (KR). 황영균 (HWANG, Young Kyu); 34083 대전시 유성구 가정로 43, 110동 1406호, Daejeon (KR).

(54) Title: OLEFIN SELECTIVE ADSORBENT USING POROUS BODY HAVING OXIDATION-REDUCTION ACTIVITY, AND METHOD FOR SEPARATING OLEFIN BY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화-환원 활성을 갖는 다공체를 이용한 올레핀 선택성 흡착제 및 이를 이용한 올레핀 분리 방법



AA ... Propane
BB ... Propylene
CC ... Time (sec)

(57) Abstract: The present invention relates to: an olefin selective adsorbent in which a copper (II) salt is reduced to a copper (I) salt and dispersed in coordinatively unsaturated metal sites, of the backbone, on the surface or within the pores of a porous metal organic framework; and a method for separating an olefin from an olefin-paraffin mixture by using the same. The olefin adsorbent of the present invention has a high olefin/paraffin selectivity and a high propylene working capacity and repeated adsorption/desorption ability in an operation condition (1-10 atm) of a pressure swing adsorption (PSA) process or an operation condition (0.1-1 atm) of a vacuum swing adsorption (VSA) process, can separate various olefin/paraffin mixtures such as ethylene/ethane and butylene/butane, and can exhibit

[다음 쪽 계속]



(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 05836 서울시 송파구 법원로
135 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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))

an effect of enabling olefin and paraffin products with a high purity to be produced. The method of the present invention exhibits a high separation effect without high costs, and thus has an effect of enabling the economic feasibility of olefin/paraffin separation to improve.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 금속 유기 골격체의 골격, 표면 또는 세공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염이 제일 구리염으로 환원되어 분산된 것인, 올레핀 선택성 흡착제 및 이를 이용하여 올레핀/파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 올레핀 흡착제는 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 공정의 운전 조건(1~10 기압) 또는 진공순환식흡착(Vacuum Swing Adsorption, VSA) 공정의 운전 조건(0.1~1 기압)에서 높은 올레핀/파라핀 선택도 및 큰 프로필렌 운전용량(working capacity)와 반복흡탈착능력을 가지며, 에틸렌/에탄, 부틸렌/부탄 등 다양한 올레핀/파라핀 혼합물을 분리할 수 있고, 순도 높은 올레핀 및 파라핀 제품을 생산할 수 있는 효과를 나타낼 수 있다. 본 발명의 방법은 고가의 비용이 들지 않으면서도 높은 분리효과를 나타내므로 올레핀/파라핀 분리의 경제성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 산화-환원 활성을 갖는 다공체를 이용한 올레핀 선택성 흡착제 및 이를 이용한 올레핀 분리 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 올레핀/파라핀 혼합기체로부터 올레핀을 분리하기 위한 흡착공정에 사용되는 올레핀 선택성 흡착제 및 이를 이용한 올레핀 분리 방법에 관한 것이다.
- [2] 보다 상세하게는 다공성 금속 유기 골격체(metal organic framework)에 제일구리염이 함침 분산된 올레핀 선택성 흡착제 및 이를 이용한 올레핀 분리 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 올레핀/파라핀 혼합물의 분리는 이들의 유사한 분자 성질로 인해 주로 고압에서 극저온 증류에 의해 수행되어지고 있다. 그러나 극저온 증류 방법은 올레핀과 파라핀이 거의 1에 가까운 낮은 상대 휘발도를 가지기 때문에 분리가 용이하지 않을뿐만 아니라 에너지 소모가 크다는 단점이 있다. 이러한 이유로 기존의 증류 기술을 대체할 새로운 올레핀/파라핀 분리 기술 개발에 대한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재 고려되고 있는 기술들 중 하나인 흡착은 전통적인 증류에 비해 에너지 소비를 획기적으로 줄일 수 있는 분리 기술로, 올레핀/파라핀 분리를 위한 흡착 기술 개발에 대한 연구가 전세계적으로 절실히 요구되고 있다.
- [4] 최근 수십 년간 올레핀/파라핀 분리를 위한 흡착제 개발에 많은 노력이 있어왔지만, 현재까지는 높은 선택도, 큰 운전용량, 상온/상압재생 및 반복흡탈착능력을 동시에 충족하는 흡착제가 개발되지 못했다. 미합중국 특허발명 제 6,315,816호 및 제 6,468,329호에서는 올레핀과 π 결합을 하여 올레핀을 선택적으로 흡착하는 금속이온(Ag^+ , Cu^+ , Fe^{2+} 등)을 비표면적이 넓은 기질 (실리카겔, 알루미나, 중형다공성 물질 등)에 담지시킨 흡착제를 제조하는 방법이 제안된 바 있다.
- [5] 금속 유기 골격체는 무기이온(Cu , Zn , Fe , Mg , Co , Ni 등)과 유기리간드 등의 자기 조합에 의해 합성되어지며, 수많은 무기 이온과 유기리간드의 조합에 의해 무수히 많은 구조를 만들어낼 수 있다. 금속 유기 골격체는 매우 큰 비표면적(~7,000 m^2/g)과 기공체적을 가지고 있을 뿐 아니라, 기공크기와 화학적 성질들을 원하는 형태로 구현할 수 있는 등 매우 흥미로운 성질을 가진다. 따라서 금속 유기 골격체는 이러한 성질들로 인해 여러 기체 분리에 유망한 흡착제로 주목받고 있다. 특히, 원하는 기체 분리를 위해 특정한 무기 이온을 이용해 새로운 구조를 설계할 수 있다는 큰 장점이 있다.
- [6] 다공성 금속 유기 골격체 자체를 이용한 올레핀/파라핀 혼합물 분리 방법은,

한국공개특허 제 10-2016-0045223호; Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 5949-5952; J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 52285231; Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1857-1860 등에 보고된 바 있다.

- [7] 그러나, 현재까지는 높은 선택도, 큰 운전용량, 상온/상압 재생 및 반복흡탈착능력을 동시에 충족하는 다공성 금속 유기 골격체 기반의 올레핀 흡착제가 개발되지 못했다. 몇몇의 금속 유기 골격체 기반 흡착제들은 높은 올레핀 선택도를 보였지만, 흡착제와 올레핀 사이의 강한 인력에 의해 매우 작은 운전용량을 가질 뿐 아니라 재생시 진공을 뽑아야 하는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 올레핀/파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하기 위한 올레핀 흡착제로 제일구리화합물, 예를 들어 제일구리염을 분산시킨 고체물질을 사용할 수 있다. 제일구리염을 고체물질에 분산시키는 방법은 첫 번째로, 수용액상의 제이구리염을 고체 물질에 침착시키고 제일구리 상태로 환원 과정을 거치는 방법이 있는데, 이는 적절한 세기의 환원제를 찾아야 하는 번거로움이 있다. 두 번째로, 고체상 지지체를 고체상 제일구리염과 물리적으로 혼합한 후 그 혼합물을 고온에서 열처리하는 방법 및 제일구리염을 기화시켜 고체상 지지체의 내부 표면에 침착시키는 방법이 있는데, 이 방법은 제일구리염의 분산이 고르게 이루어지지 않는 문제점이 있다.
- [9] 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 예의 노력한 바, 본 발명자들은, 산화-환원 활성을 가지는 다공성 금속 유기 골격체에 제이구리염을 침착시켜 제일구리염 상태로 환원시켜 얻은 제일구리염이 함침 분산된 산화-환원 활성을 가지는 다공성 금속 유기 골격체가 올레핀에 대해 높은 선택적 흡착력을 가질 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 종래 올레핀/파라핀 분리를 위한 극저온 증류 방법에서 제기되고 있는 저효율 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로, 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 또는 진공순환식흡착(Vacuum Swing Adsorption, VSA) 공정을 사용하여 혼합 기체로부터 올레핀을 높은 효율로 분리하기 위한 흡착제를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은, 다공성 금속 유기 골격체의 산화-환원 활성을 이용하여 제일구리염을 안정적으로 고체 지지체의 표면에 분산시켜 올레핀의 선택성이 향상된 흡착제를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 다른 목적은 PSA 공정의 운전 조건(1~10기압) 또는 VSA 공정의 운전 조건(0.1~1기압)에서 높은 올레핀/파라핀 선택도 및 큰 올레핀 운전용량(working capacity)와 반복흡탈착능력을 가진 흡착제를 제공하는 것이다. 바람직하게는 진공 펌프를 사용하지 않는 PSA 공정의 운전 조건에서

사용 가능한 흡착제를 제공하는 것이다.

발명의 효과

- [13] 본 발명의 올레핀 흡착제는 다공성 금속 유기 골격체 자체의 불포화 금속 배위자리의 환원성을 이용하여 추가적인 환원제의 사용 및 고온 소성 없이 제일구리염을 제일구리염으로 환원시켜 분산시킨 것으로, 환원된 제일구리염이 올레핀과 π -착화합결합을 하는 특성을 이용하여 높은 올레핀/파라핀 선택도를 가질 수 있다.
- [14] 본 발명의 올레핀 흡착제는 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 공정의 운전 조건(1~10기압) 또는 진공순환식흡착(Vacuum Swing Adsorption, VSA) 공정의 운전 조건(0.1~1기압)에서 높은 올레핀/파라핀 선택도 및 큰 프로필렌 운전용량(working capacity)와 반복흡탈착능력을 가지며, 에틸렌/에탄, 부틸렌/부탄 등 다양한 올레핀/파라핀 혼합물을 분리할 수 있고, 순도 높은 올레핀 및 파라핀 제품을 생산할 수 있는 효과를 나타낼 수 있다.
- [15] 본 발명의 올레핀 흡착제를 사용하는 올레핀 분리 방법은 고가의 비용이 들지 않으면서도 높은 분리효과를 나타내므로 올레핀/파라핀 분리의 경제성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)에 대한 50 °C에서의 프로필렌 및 프로판 등온선(흡착제 질량 당 흡착량)의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [17] 도 2는 Cu@MIL-100(Fe)의 표면을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)과 EDX(Energy-dispersive X-ray)로 관찰한 이미지이다.
- [18] 도 3은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)에 대한 50 °C에서의 프로필렌 및 프로판 등온선(흡착제 비표면적 당 흡착량)의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [19] 도 4는 0.6Cu@MIL-100(Fe)에 대한 구리 영역에서의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이다.
- [20] 도 5는 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)의 PXRD(powder X-ray diffraction) 패턴 비교를 나타낸 도이다.
- [21] 도 6은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)에 대한 50 °C에서의 프로필렌/프로판 선택도의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 7은 50 °C에서 0.6Cu@MIL-100(Fe)의 5기압까지의 고압에서의 프로필렌 및 프로판 흡착 등온선 및 프로필렌/프로판 선택도를 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 8은 본 발명의 실시예 2의 분리장치도의 모식도이다.
- [24] 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 프로필렌/프로판 등물 혼합물을 MIL-100(Fe) 및 0.6Cu@MIL-100(Fe) 흡착제로 각각 충전된 흡착탑들에 통과시킨 후 시간에 따른 출구에서의 프로필렌 및 프로판의 농도 변화를 나타내는 분리능 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 유기리간드와 결합하여 형성된 다공성 금속 유기 골격체로 정의될 수 있으며, 골격구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다.
- [26] 다공성 금속 유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 다공성 배위 고분자(porous coordination polymers)라고도 하며, 하이브리드 나노세공체, 또는 유무기 혼성체로도 지칭되고 있다. 상기 금속 유기 골격체는 결정성 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함할 수 있다. 예컨대, 결정성 골격에 극성의 금속이온 및 카르복실산 산소 음이온을 함유하는 동시에 비극성의 리간드 방향족 화합물 그룹이 공존하므로 친수성과 소수성을 동시에 지닐 수 있다.
- [27]
- [28] 상기 다공성 금속 유기 골격체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [29]
- [30] [화학식 1]
- [31] $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_{1-y}(\text{OH})_y\text{X}[\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CO}_2)_3]_2$
- [32] 상기 화학식 1에서, X = Cl, Br, I 또는 F; $0 \leq y \leq 1$ 이다.
- [33]
- [34] 상기 다공성 금속 유기 골격체는 불포화 금속 배위자리(Coordinatively unsaturated metal site; CUS)를 가져 산화-환원 활성을 갖는다. 불포화 금속 배위자리는 골격에 형성될 수도 있고, 금속 유기 골격체의 표면이나 세공 내에 존재하는 금속 이온이나 유기금속 화합물에 형성될 수도 있다. 불포화 금속 배위자리란 금속 유기 골격체의 금속 이온에 배위되어 있는 리간드, 대표적으로 물 또는 유기용매 등이 제거된 금속의 배위 가능 자리로서 다른 리간드가 다시 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다. 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리를 확보하기 위하여, 불포화 금속 배위자리에 결합된 물 또는 용매성분을 제거하는 전처리 단계를 진행하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 전처리는 금속 유기 골격체의 변형을 유발하지 않고 물 또는 용매성분을 제거할 수 있으면 어떠한 방법도 사용가능하며, 예컨대, 감압 하에 100°C 이상의 온도로 가열하여 달성할 수 있으며, 바람직하게는 150°C 이상의 온도로 가열하여 달성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또는 당업계에 공지된 용매 제거 방법인 진공처리, 용매교환, 초음파 처리 등의 방법을 제한 없이 이용하여 수행될 수 있다.
- [35] 바람직하게, 상기 금속 유기 골격체는 0.2 mmol/g 내지 10 mmol/g의 밀도로 불포화 금속 배위자리를 갖는 것일 수 있다. 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리의 밀도가 0.2 mmol/g 미만일 경우 분산되는 제일구리염의 함량이 낮아 올레핀에 대한 흡착 선택성이 낮아 올레핀 함유 기체에 대한 분리의 공정효율이 감소한다. 한편, 10 mmol/g 을 초과하는 경우 구조상 금속 유기 골격체를 형성하기 어려울 뿐만 아니라 실험적으로도 달성하기 어려운 밀도이다.
- [36] 상기 불포화 금속 배위자리를 갖는 금속 유기 골격체는 중심금속으로서 2가의

철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [37] 상기 금속 유기 골격체는 유기물로서 1,4-벤젠디카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아조벤젠테트라카르복실산 또는 이들의 유도체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [38]
- [39] 본 발명의 일 실시예에서는 MIL-100(Fe)에 제이구리움을 침착시킨 뒤 제일구리움으로 환원시켰다.
- [40] MIL-100(Fe)은 Fe로 이루어진 옥타헤드론 트리머(Octahedral trimers)와 1,3,5-benzenetricarboxylic acid(1,3,5-BTC) 리간드로 구성된 철 벤젠트리카복실레이트이다. 이들은 기본적으로 Fe^{3+} 의 불포화 금속 배위자리를 가지지만, 150°C 이상의 헬륨 분위기나 진공조건에서 Fe^{2+} 의 CUS를 가질 수 있다(Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 5949-5952).
- [41]
- [42] 본 발명의 흡착제는 다공성 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리(Coordinatively unsaturated metal site; CUS)에 제일구리움이 분산된 것을 특징으로 한다.
- [43] 상기 제일구리움은 다공성 금속 유기 골격체를 제이구리움 수용액에 침지시킴으로써 다공성 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리움이 제일구리움으로 환원되어 분산된 것일 수 있다.
- [44] 상기 제이구리움 수용액의 농도는 0.1 ~ 5 M인 것이 바람직하다. 제이구리움 수용액의 농도가 0.1 M 미만인 경우 흡착제 기공 내 제이구리움이 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있으며, 5 M를 초과하는 경우에는 pH가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다.
- [45] 상기 분산된 제일구리움의 양은 흡착제 총 중량을 기준으로 10 내지 130 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 제일구리움의 양이 10 중량% 미만이면 올레핀 선택도가 미흡할 수 있으며, 130 중량%를 초과하면 흡착제의 흡착용량이 현저히 떨어질 수 있다.
- [46]
- [47] 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제는 금속 유기 골격체에 분산된 환원된 제일구리움이 올레핀과 π -착화합결합을 함으로써 높은 올레핀/파라핀 선택도를 가질 수 있다.
- [48] 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제의 올레핀/파라핀 선택도는 1.2 내지 1,000 일 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시예에서 Cu@MIL-100(Fe) 은 전체 압력 범위에서 MIL-100(Fe)보다 훨씬 큰 프로필렌과 프로판의 흡착량 차이를 보였다(도 1).
- [50]
- [51] 또한, 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제는 큰 기공 내에 제일구리움이

형성됨으로써 올레핀에 대한 선택성을 보이면서도 너무 강하지 않은 인력을 가지게 되어 큰 운전용량, 상온/상압 재생 및 반복흡탈착 성능을 동시에 가질 수 있다.

[52] 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제의 운전용량은 PSA 공정 조건(2~10기압 흡착, 1기압 탈착) 또는 VSA 공정 조건(1기압 흡착, 0.1~0.5기압 탈착)에서 0.5 mmol/g 내지 3.0 mmol/g인 것이 바람직하다.

[53] 본 발명의 일 실시예에서 Cu@MIL-100(Fe)은 PSA 공정에서 5기압 흡착, 1기압 탈착 시에 1.21 mmol/g의 큰 프로필렌 운전용량을 보였다(실험예 3). 본 발명의 흡착제가 기존의 흡착제들에 비해 높은 프로필렌 운전용량을 보이는 것은 큰 기공을 가지는 MIL-100(Fe) 내부에 제일구리염이 형성됨으로써 프로필렌에 대한 선택성을 보이면서도 너무 강하지 않은 인력을 가지기 때문이다. 본 발명의 흡착제는 5기압 흡착, 1기압 탈착 시에 1.21 mmol/g의 큰 프로필렌 운전용량을 보였기 때문에, 진공 펌프를 사용하지 않는 PSA 공정에 적용할 수 있다.

[54] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 Cu@MIL-100(Fe)는 3 cycle까지 프로필렌 및 프로판 흡착량이 거의 동일하게 유지되었고, 상온에서 열처리 없이 30분 정도의 진공을 뽑아주는 정도로도 흡착제가 거의 완벽하게 재생되었다(도 1 및 도 3).

[55]

[56] 본 발명은 다공성 금속 유기 골격체의 골격, 표면 또는 세공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염을 제일구리염으로 환원하여 분산시키는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[57] 상기 제조방법은 다공성 금속 유기 골격체를 제이구리염 0.1 ~ 5 M 수용액에 침지하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 0.1 M 미만의 묽은 제이구리염 수용액을 사용할 경우, 흡착제 기공 내 제이구리염이 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있다. 반면 5 M를 초과하는 고농도의 제이구리염 수용액은 pH가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다.

[58] 침지시간은 10 초 내지 1 시간이 바람직하며, 보다 바람직하게는 30분 이내이다.

[59]

[60] 본 발명은 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법으로 수행되는 흡착장치에서 본 발명의 제1양태의 올레핀 흡착제를 이용하여 올레핀/파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 방법을 제공한다.

[61] 압력순환흡착법(Pressure Swing adsorption, PSA)은 혼합가스로부터 특정 가스를 고순도로 정제하기 위해 압력이 높은 상태에서 흡착질을 흡착시켜 제거하는 공정 기술로, 흡착질을 탈착시켜 재생할 때에는 압력을 낮추게 된다. 압력이 고압에서 저압으로 주기적으로 변환하여 Pressure Swing이라고 한다. 한편, VSA(Vacuum swing adsorption)는 PSA의 범주에 속한다.

[62] PSA에서는, 혼합가스 중 흡착질의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하거나, 혼합가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있다.

[63]

[64] 본 발명에서 압력순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 2~10기압, 탈착시 1기압일 수 있다. 진공순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 1기압, 탈착시 0.1~0.5기압일 수 있다.

[65] 본 발명에서 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법 수행시 구동온도는 0~80 °C인 것이 바람직하다. 80 °C 를 초과하는 온도에서는 만족할만한 선택도와 흡착량을 얻기 힘들기 때문이다.

[66]

[67] 흡착제는 고정층반응기에 충전하여 사용할 수도 있고, 유동층 또는 이동층 반응기에 사용될 수도 있다.

[68] 본 발명의 올레핀 분리 방법은 다양한 올레핀/파라핀 혼합물의 분리에 응용될 수 있으며, 구체적으로는 C₂~C₈ 올레핀과 C₁~C₈ 파라핀 혼합물의 분리에 응용될 수 있다.

[69] 특히, 본 발명의 올레핀/파라핀 분리 방법은 에틸렌/에탄, 부틸렌/부탄 등의 분리에 효율적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[70] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[71]

[72] 실시예 1: 금속 유기 골격체 Cu@MIL-100(Fe)의 제조

[73] 테프론 반응기에 철(iron powder; Fe⁰)과

1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; 1,3,5-BTC) 및 증류수 등을 가하여 반응물의 최종 몰비가 Fe⁰ : 1,3,5-BTC : HNO₃ : HF : H₂O = 1.0 : 0.67 : 0.6 : 2.0 : 277 이 되도록 하였다. 상기 반응물을 상온에서 30분간 교반하여 균일한 반응물이 되도록하였다. 상기 반응물을 함유한 반응기를 160 °C 에서 12 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행하였다. 실온으로 냉각시키고 증류수로 세척한 후, 에탄올 및 암모늄플루오라이드용액으로 정제한 후 건조하여 다공성 금속 유기 골격체 MIL-100(Fe)을 수득하였다.

[74] 상기 다공성 금속 유기 골격체를 30분간 제이염화구리염 0.1 ~ 5 M 수용액에 침지한 후 탈용매화시켜 제일구리염이 분산된 다공성 금속 유기 골격체인 올레핀 흡착제를 얻었다. 분산된 제일구리염의 양은 흡착제 총 중량의 20, 40, 60, 80 wt%이었다. 흡착공정 실험에 사용하기 전에 헬륨기체를 흘려주면서 대기압 혹은 대기압 이하에서 150 °C 이상으로 가열하거나, 진공상태에서 8시간 동안 가열하였다.

[75]

[76] 비교예 1: 금속 유기 골격체 MIL-100(Fe)의 제조

- [77] 제조예 1에서 제이염화구리염을 침지하는 과정을 제외하고, 동일한 조건을 적용하여 흡착제를 제조하였다. 테프론 반응기에 철 (iron powder; Fe⁰)과 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid; 1,3,5-BTC) 및 증류수 등을 가하여 반응물의 최종 몰비가 Fe⁰ : 1,3,5-BTC : HNO₃ : HF : H₂O = 1.0 : 0.67 : 0.6 : 2.0 : 277 이 되도록 하였다. 상기 반응물을 상온에서 30분간 교반하여 균일한 반응물이 되도록 하였다. 상기 반응물을 함유한 반응기를 160 °C 에서 12 시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행하였다. 실온으로 냉각시키고 증류수로 세척한 후, 에탄올 및 암모늄플루오라이드용액으로 정제한 후 건조하여 다공성 금속 유기 골격체 MIL-100(Fe)을 수득하였다. 흡착공정 실험에 사용하기 전에 헬륨기체를 흘려주면서 대기압 혹은 대기압 이하에서 150 °C 이상으로 가열하거나, 진공상태에서 8시간 동안 가열하였다.
- [78]
- [79] 실험예 1: Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe)에 대한 프로필렌, 프로판 흡착등온선 비교
- [80] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe) 흡착제들에 대하여 프로필렌, 프로판 흡착등온선을 50°C에서 측정하였다. 프로필렌 및 프로판 흡착등온선을 흡착제 질량당 흡착량으로 비교해보았을 경우(도 1), 전체 압력 범위에서 Cu@MIL-100(Fe)가 MIL-100(Fe)보다 훨씬 큰 프로필렌과 프로판의 흡착량 차이를 보였다. 고압에서는 Cu@MIL-100(Fe)의 프로필렌 및 프로판 흡착량이 MIL-100(Fe)에 비해 낮았는데, 이는 기공 내 구리염의 함침으로 인해 Cu@MIL-100(Fe)이 MIL-100(Fe)에 비해 낮은 비표면적(Cu@MIL-100(Fe): 1,490 m²/g; MIL-100(Fe): 2,266 m²/g)을 가지기 때문이다. 도 2의 SEM-EDX 결과에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)의 결정 내부에 구리염이 균일하게 함침되었음을 확인하였다.
- [81] 비표면적의 차이에 의한 영향을 제거해주기 위해 프로필렌 및 프로판 흡착등온선을 흡착제 비표면적당 흡착량으로 변환하여 비교해보았을 경우(도 3), 전체 압력 범위에서 Cu@MIL-100(Fe)이 MIL-100(Fe)보다 큰 프로필렌 흡착량을 보인 반면 프로판 흡착량에는 큰 차이가 없었다. 이는 도 4와 도 5의 XPS와 PXRD 결과에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)에 함침된 제이염화구리염이 제일염화구리염으로 성공적으로 환원되었기 때문으로 설명될 수 있다. 환원된 제일염화구리염이 프로필렌과 π -착화합결합을 함으로써 높은 프로필렌 선택도를 주는 것으로 보인다. 이러한 결과로부터는 추가적인 환원제의 사용 및 고온 소성 없이 금속 유기 골격체 자체의 불포화 금속 배위자리의 환원성을 이용하여 금속 유기 골격체에 환원된 제일구리염을 분산시킨 올레핀 선택성 흡착제를 도출하였다.
- [82] 또한 Cu@MIL-100(Fe)의 경우 3 cycle 반복 흡탈착 실험을 수행하였는데, 도 1 및 도 3에서 볼 수 있듯이 3 cycle까지 프로필렌 및 프로판 흡착량이 거의 동일하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 주목할만한 점은 상온에서 열처리 없이

30분 정도의 진공을 뽑아주는 정도로도 흡착제가 거의 완벽하게 재생되었다는 점이다.

[83]

[84] 실험예 2: Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe)에 대한 프로필렌/프로판 선택도 비교

[85] 이상흡착용액이론(ideal adsorbed solution theory, IAST)는 실험적으로 측정한 순수성분 흡착등온선으로부터 혼합물 조건에서의 선택도를 예측하기 위한 방법으로서 잘 알려진 이론이다. 이미 여러 연구들을 통해 제올라이트와 금속 유기 골격체 등의 다양한 흡착제의 혼합물에서의 선택도를 정확하게 예측할 수 있는 것으로 검증된바 있다. 따라서, 이러한 이상흡착용액이론을 이용하여 상기 실험예 1에서 측정한 프로필렌 및 프로판 흡착등온선으로부터 Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe) 흡착제들에 대한 프로필렌/프로판 선택도를 예측해보았다. 도 6에서 볼 수 있듯이, 전체 압력 영역에서 Cu@MIL-100(Fe)가 MIL-100(Fe)에 비해 높은 프로필렌/프로판 선택도를 보였다. 이 역시 Cu@MIL-100(Fe) 내부에서 환원된 제일염화구리염이 프로필렌에 대해 선택적인 흡착을 하기 때문으로 설명될 수 있다.

[86]

[87]

[88] 실험예 3: Cu@MIL-100(Fe)를 이용한 고압에서의 프로필렌/프로판 분리

[89] 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 분리공정은 일반적으로 고압 흡착(예: 5기압) 및 1기압 탈착을 반복하게 된다. 따라서 실시예 1에 의한 Cu@MIL-100(Fe)의 PSA 공정에서의 적용 가능성을 타진하기 위해서는 5기압까지의 고압에서의 프로필렌 및 프로판 흡착등온선을 측정하여야 한다. 도 7에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)는 5기압까지 전 압력 영역에서 프로필렌 흡착량이 프로판 흡착량에 비해 월등히 높았다. 또한, 흡착등온선이 5기압에서도 완전히 saturation 되지 않았기 때문에 5기압 흡착, 1기압 탈착 시의 프로필렌 운전용량이 1.21 mmol/g에 달할 정도로 컸다. 뿐만 아니라, 이상용액흡착이론에 의해 예측한 프로필렌/프로판 선택도가 5기압에서 12에 달할 정도로 매우 컸다. 이는 현재까지 보고된 금속 유기 골격체 중에 프로필렌/프로판 분리에 가장 뛰어나다고 알려진 HKUST-1 보다 훨씬 우수한 성능이다. HKUST-1은 동일한 조건에서 4의 프로필렌/프로판 선택도, 0.45 mmol/g의 프로필렌 운전용량을 보인다 [*Chemical Engineering Science* 2009, 64, 3246-3259]. 또한 이는 현재까지 보고된 흡착제 중에 프로필렌/프로판 분리에 가장 뛰어나다고 알려진 제올라이트 13X 보다도 우수한 성능이다. 제올라이트 13X는 동일한 조건에서 Cu@MIL-100(Fe) 보다 약간 높은 프로필렌/프로판 선택도(14)를 보이지만 Cu@MIL-100(Fe)에 비해 훨씬 낮은 프로필렌 운전용량(0.14 mmol/g)을 보인다 [*Separation and Purification Technology* 2013, 103, 60-70].

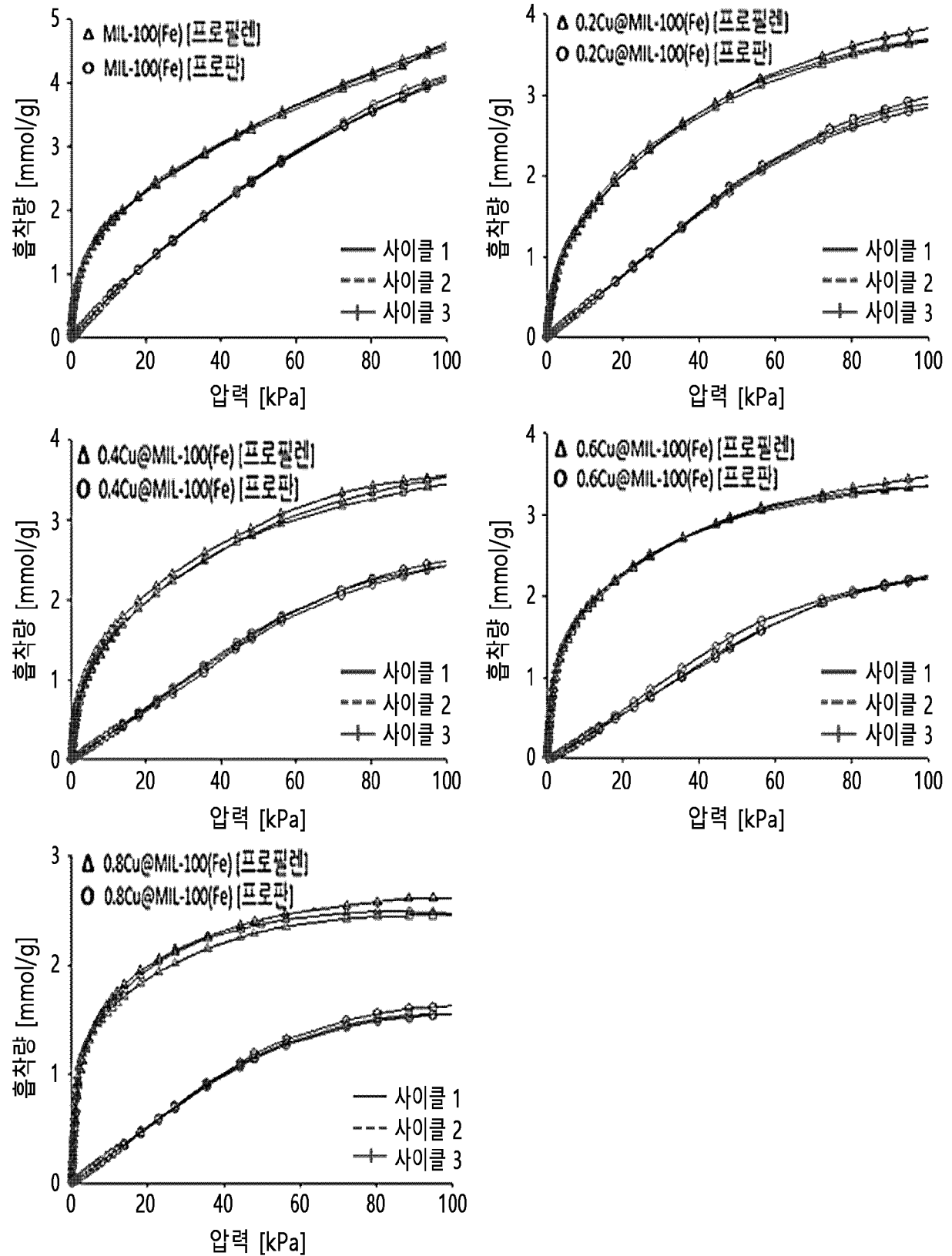
- [90] Cu@MIL-100(Fe)이 기존의 흡착제들에 비해 높은 프로필렌 운전용량을 보인 이유는 큰 기공을 가지는 MIL-100(Fe) 내부에 제일구리염이 형성됨으로써 프로필렌에 대한 선택성을 보이면서도 너무 강하지 않은 인력을 가지게 되는 것으로 설명될 수 있다. 특히 주목할만한 점은 Cu@MIL-100(Fe)이 5기압 흡착, 1기압 탈착 시에 1.21 mmol/g의 큰 프로필렌 운전용량을 보였기 때문에, 진공 펌프를 사용하지 않는 PSA 공정에 적용 가능한 유망한 흡착제로서 간주될 수 있다는 점이다.
- [91]
- [92] 실험예 4: Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe)의 충전탑 혼합물 파과 실험에 의한 프로필렌/프로판 분리 성능 비교
- [93] 압력순환식흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 분리공정은 흡착제를 충전탑에 충전한 뒤에 혼합물 조건에서 연속적으로 프로필렌과 프로판을 분리하는 공정이다. 따라서, 흡착제의 PSA 공정 적용 가능성을 타진하기 위해서는 고정탑에 흡착제를 충전한 뒤에 혼합물을 흘려주면서 출구에서의 프로필렌 및 프로판의 파과(breakthrough) 곡선을 측정함에 의해 혼합물 조건에서 프로필렌과 프로판을 분리할 수 있는지 여부를 확인하여야 한다.
- [94] 본 실험에서는 도 8에 도시된 파과 분리장치를 사용하였다. 각각의 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 정밀하게 조절하였다. 흡착제를 통과한 가스의 조성을 MS(Mass Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 프로필렌/프로판을 분리하기 위해 특별히 제조된 튜브(tube)형 고정탑(직경 = 1/4 인치, 길이 15 cm)를 사용하였고, 실시예 1의 Cu@MIL-100(Fe) 및 비교예 1의 MIL-100(Fe) 분말 0.3 g을 각각 펠렛화한 뒤 고정탑에 충전하였다. 고정탑을 전처리 후, 프로필렌/프로판/헬륨 혼합물(25/25/50의 몰비)을 40 ml/min의 속도로 일정하게 흘려주었다.
- [95] 도 9에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)이 MIL-100(Fe)에 비해 훨씬 좋은 프로필렌/프로판 분리 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 파과곡선으로부터 계산된 프로필렌/프로판 선택도는 Cu@MIL-100(Fe)의 경우 4.234로 MIL-100(Fe)의 2.124 보다 훨씬 컸다. 이는 Cu@MIL-100(Fe)이 프로필렌/프로판 분리를 PSA 공정에 적용 가능한 유망한 흡착제임을 보여주는 결과이다.

청구범위

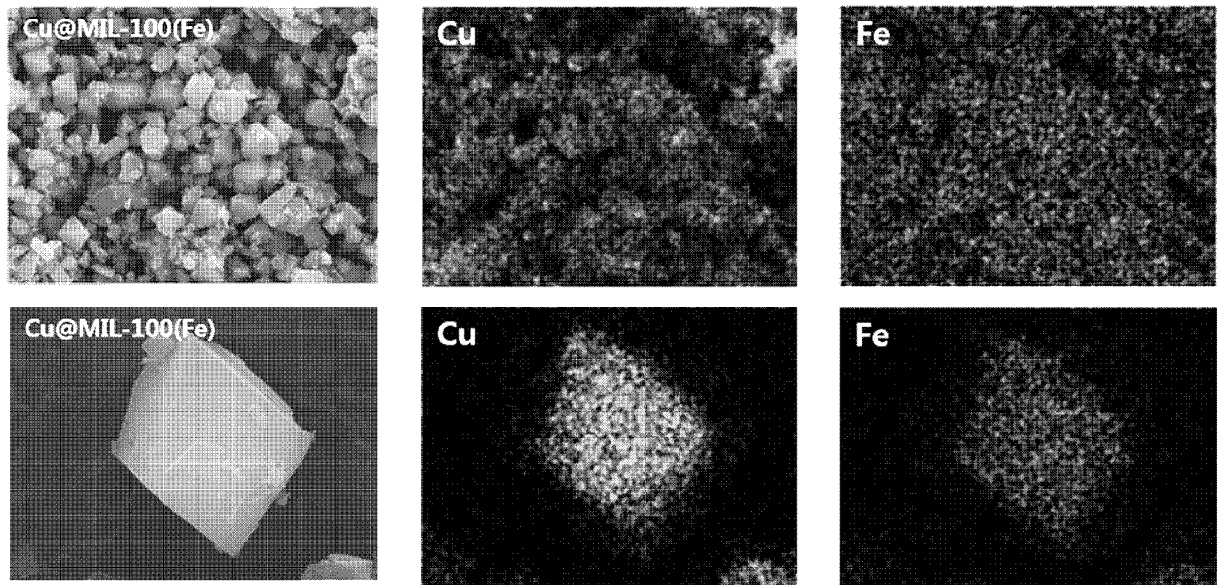
- [청구항 1] 다공성 금속 유기 골격체의 골격, 표면 또는 세공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염이 제일구리염으로 환원되어 분산된 것인, 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 중심 금속으로서 2가의 철, 3가의 철 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 0.2 mmol/g 내지 10 mmol/g의 밀도로 불포화 금속 배위자리를 갖는 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 유기물로서 1,4-벤젠디카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아조벤젠테트라카르복실산 또는 이들의 유도체를 포함하는 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 혼합물의 불포화 금속 배위자리를 갖는 MIL-100(Fe)인 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제일구리염은 흡착제 총 중량을 기준으로 10 내지 130 중량%의 함량으로 분산되는 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 흡착제의 올레핀/파라핀 선택도는 1.2 내지 1,000 인 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 올레핀 선택성 흡착제의 운전용량은 2~10기압 흡착 및 1기압 탈착의 PSA 공정 조건, 또는 1기압 흡착 및 0.1~0.5기압 탈착의 VSA 공정 조건에서 0.5 mmol/g 내지 3.0 mmol/g인 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 흡착제는 상온 및 상압, 또는 진공 조건에서 재생되는 것인 올레핀 선택성 흡착제.
- [청구항 10] 다공성 금속 유기 골격체의 골격, 표면 또는 세공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염을 제일구리염으로 환원하여 분산시키는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 다공성 금속 유기 골격체를 제이구리염 0.1 ~ 5 M 수용액에 침지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.
- [청구항 12] 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법으로 수행되는 흡착장치에서 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 올레핀 흡착제를 이용하여 올레핀/파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 압력순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 2~10기압, 탈착시 1기압이고, 상기 진공순환흡착법 수행시 압력 조건은

- 흡착시 1기압, 탈착시 0.1~0.5기압인 것인 올레핀을 분리하는 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 올레핀/파라핀 혼합물은 $C_2 \sim C_8$ 올레핀과 $C_1 \sim C_8$ 파라핀 혼합물인 것인 올레핀을 분리하는 방법.
- [청구항 15] 제12항의 올레핀/파라핀 분리 방법을 이용하여 정제된 올레핀의 제조방법.

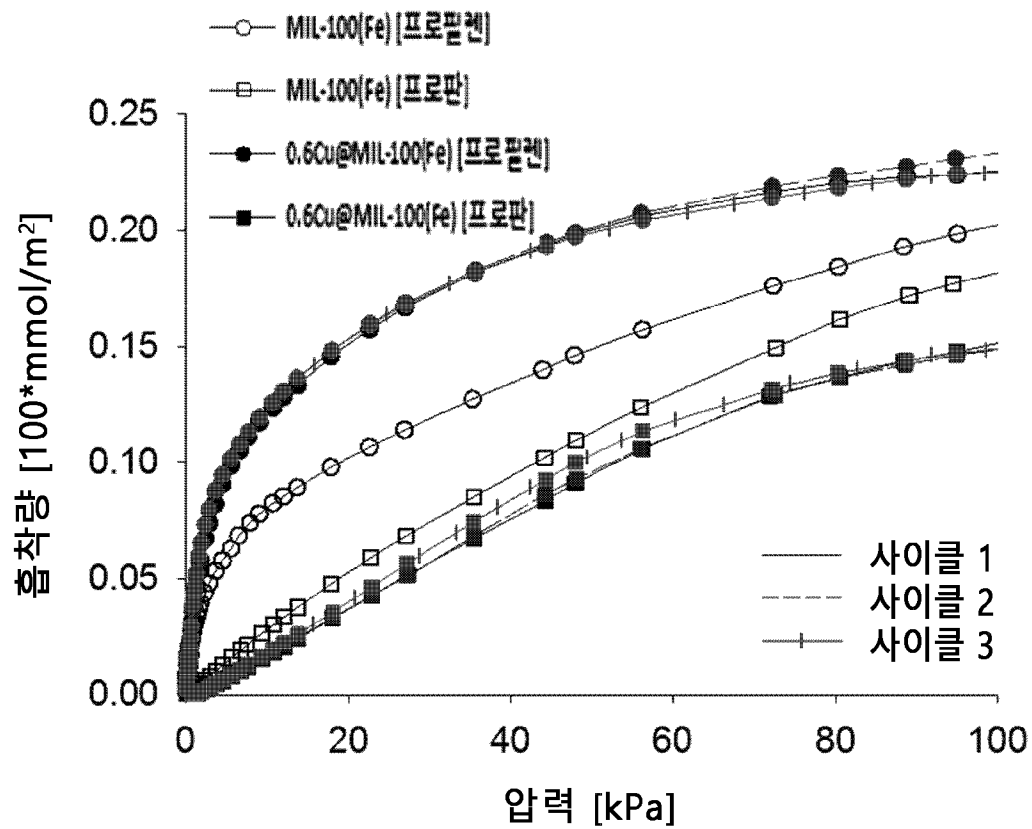
[도 1]



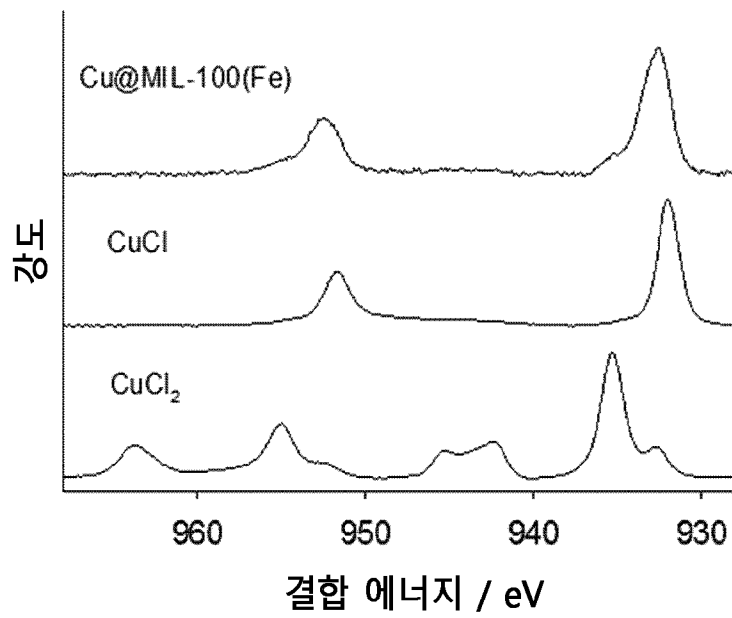
[도2]



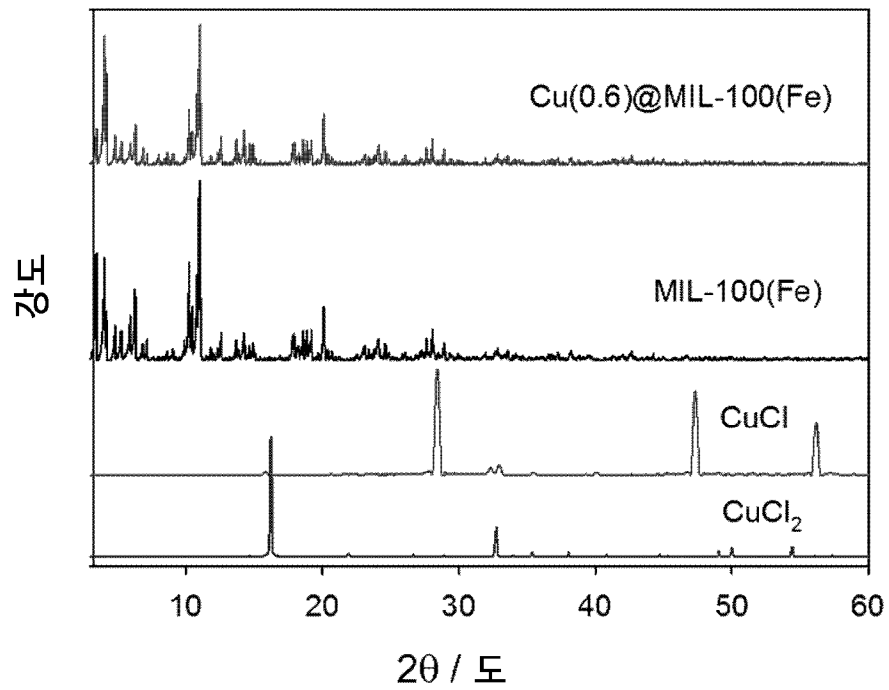
[도3]



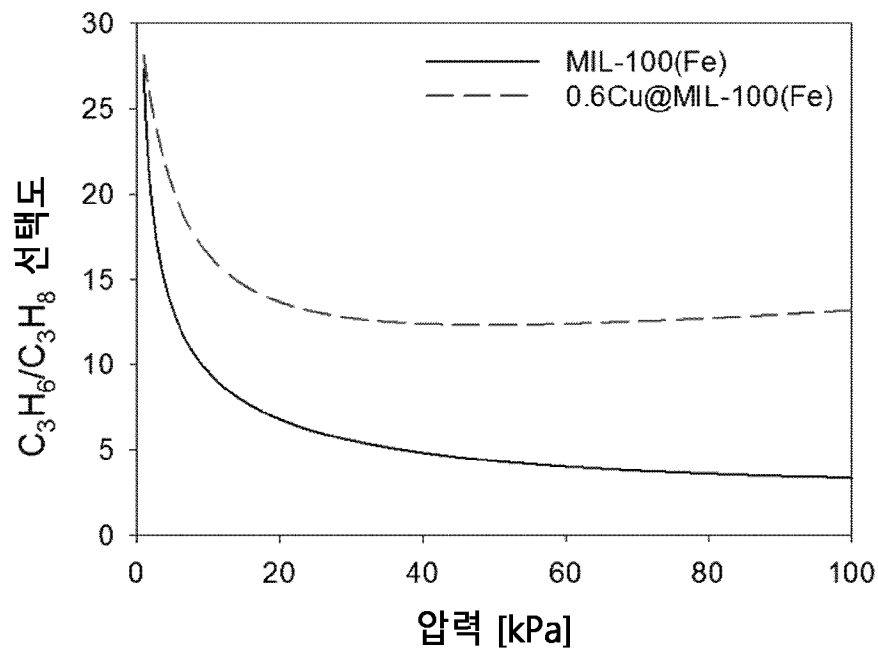
[도4]



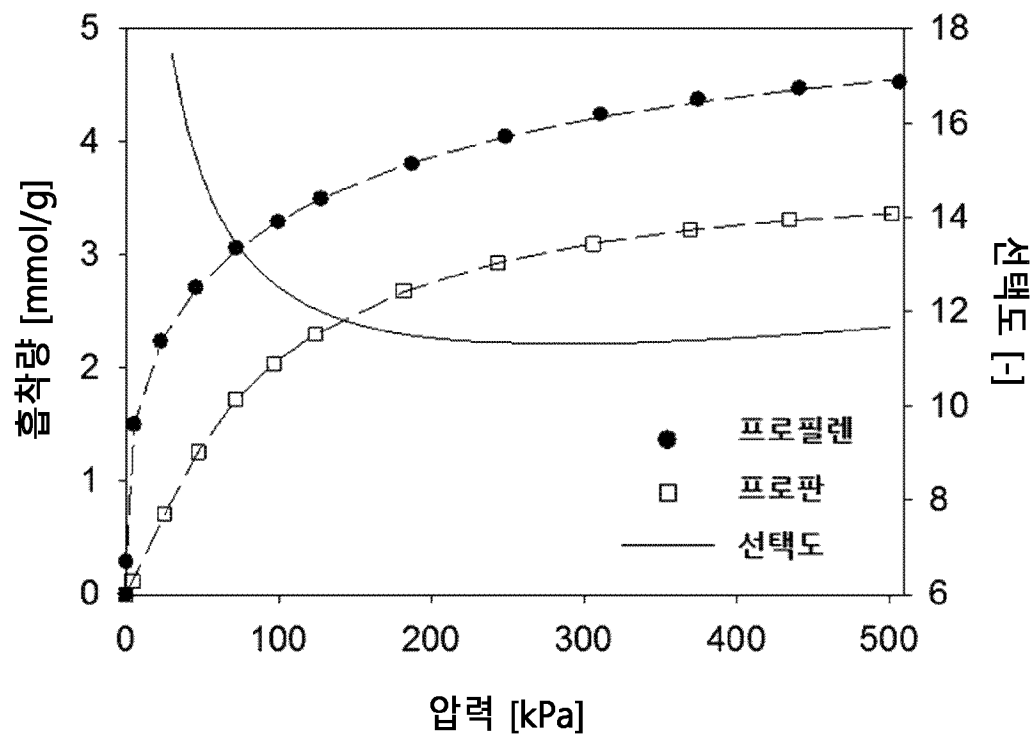
[도5]



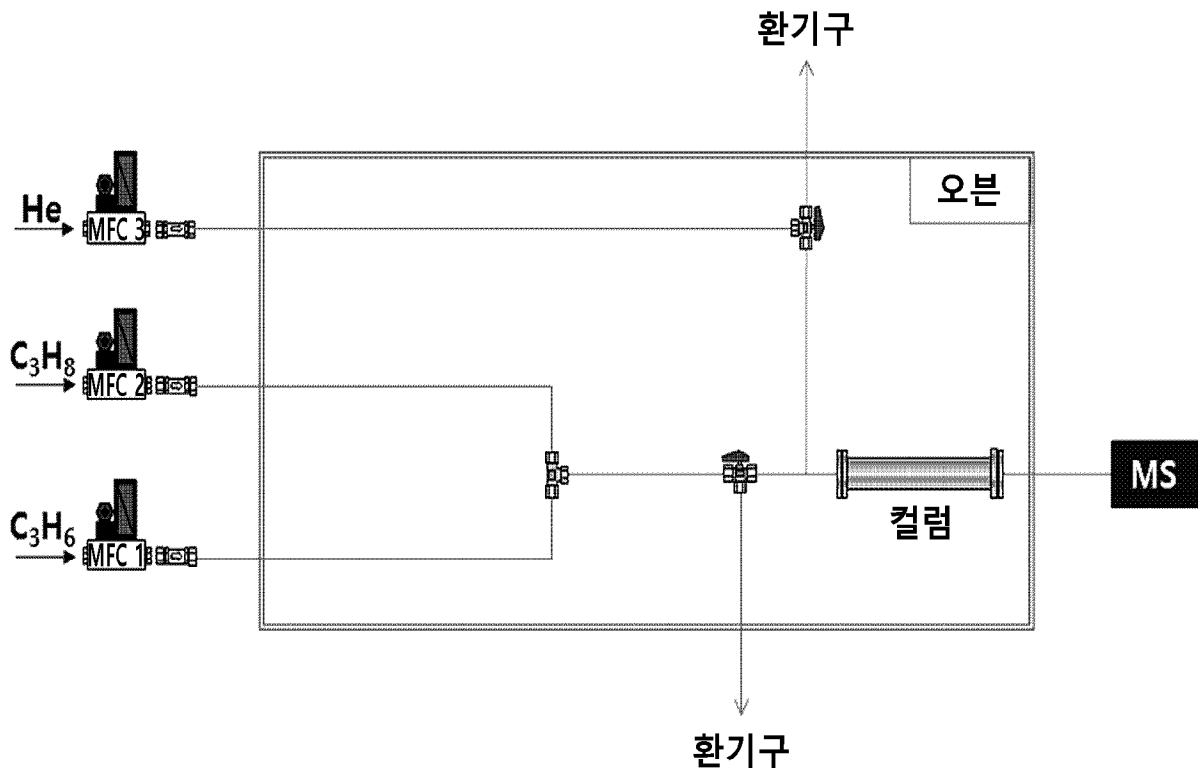
[도6]



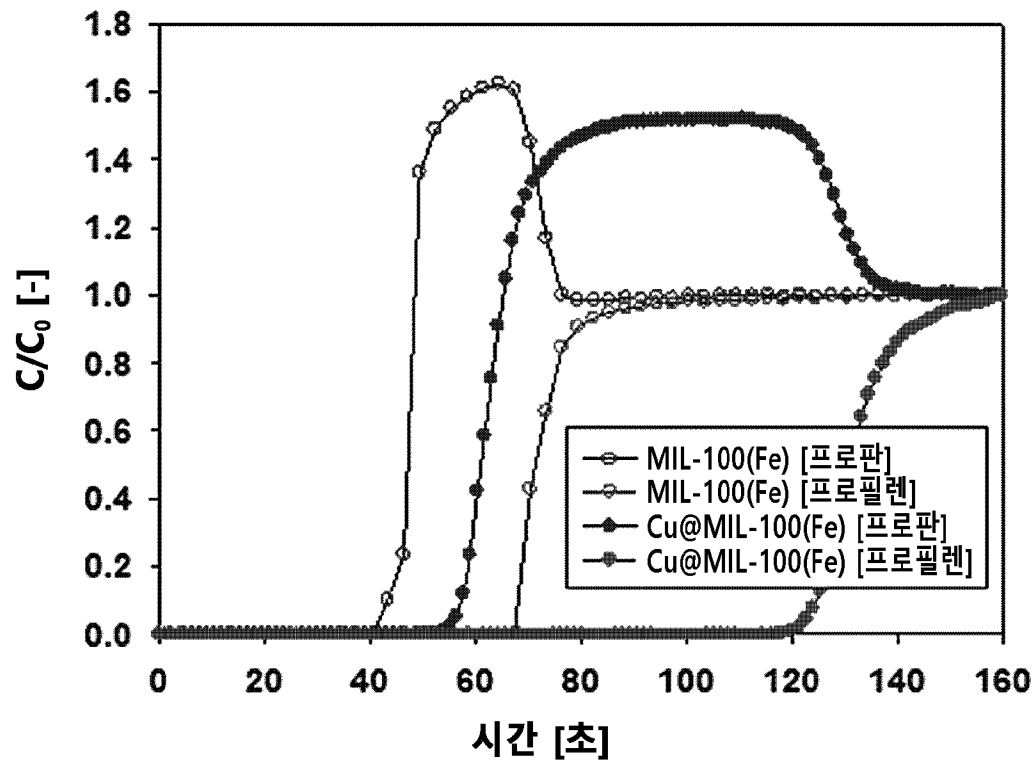
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012684**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 20/22(2006.01)i, B01J 20/30(2006.01)i, B01J 20/32(2006.01)i, C07C 7/12(2006.01)i, C07C 11/02(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; B01D 53/047; B01J 20/30; B01J 20/32; C07C 7/12; C07C 11/02

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), Google Scholar & Keywords: porous metal organic framework, MIL-101, copper, olefin, pressure swing adsorption, vacuum swing adsorption

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHANG, G. et al., "Fabrication of Cuprous Nanoparticles in MIL-101: an Efficient Adsorbent for the Separation of Olefin-paraffin Mixtures", RSC Advances., 2014, vol. 4, pages 20230-20233 See page 20230, right column, lines 28-34.	1-15
Y	PENG, J. et al., "A Supported Cu(I)/MIL-100(Fe) Adsorbent with High CO Adsorption Capacity and CO/N ₂ Selectivity", Chemical Engineering Journal, 2015, vol. 270, pages 282-289 See abstract; and page 283, section 2.2.	1-15
Y	KR 10-2016-0045223 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 27 April 2016 See paragraphs [0058], [0086]; claims 1, 14; and example 4.	8,9,12-15
A	KHAN, N. A. et al., "Low-temperature Loading of Cu ⁺ Species over Porous Metal-organic Frameworks (MOFs) and Adsorptive Desulfurization with Cu ⁺ -loaded MOFs", Journal of Hazardous Materials, 2012, vols. 237-238, pages 180-185 See abstract; and page 181, section 2.2.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 FEBRUARY 2018 (09.02.2018)	Date of mailing of the international search report 09 FEBRUARY 2018 (09.02.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALI, A. et al., "Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal-organic Framework: a Double Solvents Approach", Journal of American Chemical Society, 2012, vol. 134, no. 34, pages 13926-13929 See abstract; and page 13927, left column, lines 12-24.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0045223 A	27/04/2016	KR 10-2016-0073954 A	27/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/22(2006.01)i, B01J 20/30(2006.01)i, B01J 20/32(2006.01)i, C07C 7/12(2006.01)i, C07C 11/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/22; B01D 53/047; B01J 20/30; B01J 20/32; C07C 7/12; C07C 11/02

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), Google Scholar & 키워드: 다공성금속유기골격체, MIL-101, 구리, 올레핀, 압력순환 흡착, 진공순환흡착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	CHANG, G. 등, "Fabrication of cuprous nanoparticles in MIL-101: an efficient adsorbent for the separation of olefin-paraffin mixtures," RSC Advances., 2014년, 4권, 페이지 20230-20233 페이지 20230, 우측 칼럼, 라인 28-34 참조.	1-15
Y	PENG, J. 등, "A supported Cu(I)@MIL-100(Fe) adsorbent with high CO adsorption capacity and CO/N ₂ selectivity," Chemical Engineering Journal, 2015년, 270권, 페이지 282-289 요약; 및 페이지 283, 항목 2.2. 참조.	1-15
Y	KR 10-2016-0045223 A (한국화학연구원) 2016.04.27 단락 [0058], [0086]; 청구항 1, 14; 및 실시예 4 참조.	8, 9, 12-15
A	KHAN, N. A. 등, "Low-temperature loading of Cu ⁺ species over porous metal-organic frameworks (MOFs) and adsorptive desulfurization with Cu ⁺ -loaded MOFs," Journal of Hazardous Materials, 2012년, 237-238권, 페이지 180-185 요약; 및 페이지 181, 항목 2.2. 참조.	1-15

☒ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 02월 09일 (09.02.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 02월 09일 (09.02.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	AIJAZ, A. 등, "Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal-organic framework: a double solvents approach," Journal of American Chemical Society, 2012년, 134권, 34호, 페이지 13926-13929 요약; 및 페이지 13927, 좌측 칼럼, 라인 12-24 참조.	1-15

국제출원번호
PCT/KR2017/012684

공개일

2016/06/27