



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월04일

(11) 등록번호 10-2186025

(24) 등록일자 2020년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) B01D 53/047 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01) C07C 7/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)

B01D 53/0476 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0047889

(22) 출원일자 2018년04월25일

심사청구일자 2018년04월25일

(65) 공개번호 10-2019-0123945

(43) 공개일자 2019년11월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP4612323 B2*

Chemical Engineering Journal, 2018, Vol. 331,
pp.777-784*

RSC Adv., 2014, Vol. 4, pp. 20230-20233

KR1020160045223 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

배윤상

서울특별시 마포구 월드컵로 207, 15동 1005호(성산동, 성산아파트)

김아름

인천광역시 남동구 포구로 35, 102동 19층 아파트 1904호(논현동, 유호엔시티1단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이소영

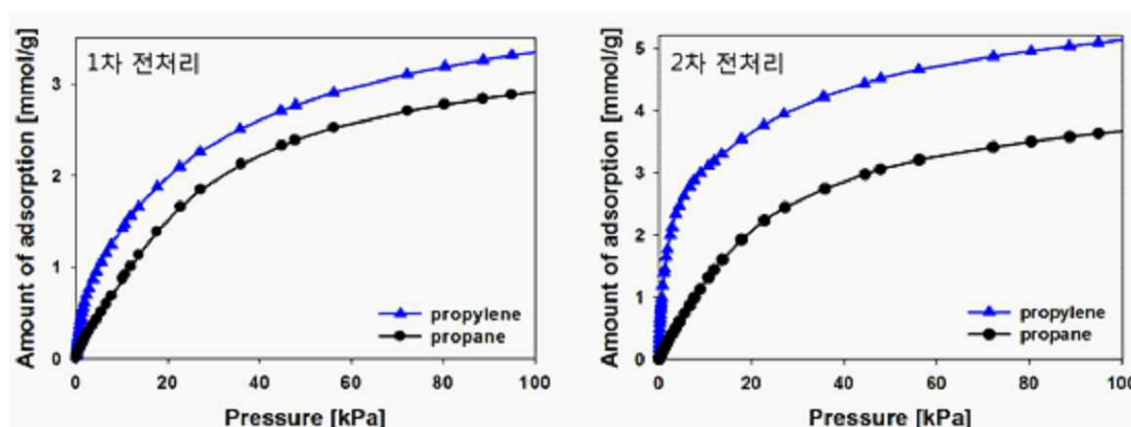
(54) 발명의 명칭 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀의 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 올레핀 선택성 흡착제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀의 분리 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 선택성 흡착제는 제이구리염(II)이 제일구리염(I)로 환원되어 다공성 금속 유기체에 분산된 형태로써, 올레핀과 우수한 π -착화합 결합을 형성할 수 있다.

아울러, 이를 이용한 파이 결합은 단순한 물리적 결합보다 결합력이 강하므로 이중결합을 분자구조에 지니고 있는 올레핀에 대한 선택도를 높일 수 있어서, 올레핀과 파라핀을 함유하는 혼합가스에서 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/32 (2013.01)

C07C 11/02 (2013.01)

C07C 7/12 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

B01D 2257/7022 (2013.01)

B01D 2259/40007 (2013.01)

(72) 발명자

윤태웅

서울특별시 강동구 성내로 80, 104동 1103호(성내동, 올림픽파크한양수자인)

김서율

서울특별시 서대문구 연희로10길 30 (연희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2043449

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro](4세부)유무기 복합 다공체 기반 고효율 CH₄/N₂ 분리용 흡착제 및 흡착분리

공정 개발(1/2단계)(1/3연차)(차세대탄소자원화사업단)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.15 ~ 2018.06.14

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염(II)을 제일구리염(I)으로 환원하여 분산시켜, 흡착제를 제조하는 것으로,

다공성 금속 유기 골격체를 제이구리염(II) 수용액에 침지하는 단계; 및

다공성 금속 유기 골격체를 침지한 수용액을 열처리하는 단계; 를 포함하며,

상기 열처리하는 단계는 다공성 금속 유기 골격체를 침지한 수용액을 100 내지 180℃ 의 온도에서 열처리하는 1차 열처리 단계; 및

상기 1차 열처리한 수용액을 230 내지 300 ℃ 의 온도에서 열처리하는 2차 열처리 단계; 를 포함하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제이구리염(II) 수용액은 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)를 포함하며,

상기 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)의 혼합 비율은 1:2 내지 1:5 중량비 범위인 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

올레핀 선택성 흡착제의 제조방법에 의해 제조된 올레핀 선택성 흡착제는, 다공성 입자 형태이며, 상기 다공성 입자의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제일구리염(I)이 분산된 다공성 금속 유기 골격체를 포함하고,

상기 다공성 금속 유기 골격체는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST) 기준으로, 273 K 내지 353 K 온도, 10 내지 1000 kPa의 압력범위에서 파라핀에 대한 올레핀의 선택도가 1.2 이상인 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

올레핀과 파라핀은

C₂ 내지 C₈의 탄화수소인 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

다공성 금속 유기 골격체는

금속 성분으로 크롬(Cr), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 루비듐(Ru), 로듐(Rh), 몰리브데넘(Mo), 오스뮴(Os), 카드뮴(Cd), 백금(Pt), 인듐(In), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 다공성 금속 유기 골격체는

Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이 불포화 금속 배위자리를 갖는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 7

제3항에 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 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

다공성 금속 유기 골격체는

0.2 내지 10 mmol/g 의 밀도로 불포화 금속 배위 자리를 갖는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법에 의해 제조된 흡착제를 이용하여, 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법으로 수행되는 흡착장치에서 올레핀 및 파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 분리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 압력순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 2 내지 10 기압, 탈착시 1 기압인 것을 특징으로 하는 올레핀의 분리 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 진공순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 2 내지 10 기압, 탈착시 0.1 내지 0.5 기압인 것을 특징으로 하는 올레핀의 분리 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀의 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 정유 및 석유화학 산업에서 올레핀과 파라핀의 분리는 대부분 증류를 이용한다. 그러나, 올레핀과 파라핀의 끓는점이 매우 유사하여 증류를 통해 분리하는 데에는 큰 에너지가 소모되고, 증류탑의 단수가 매우 많이 필요하다. 이에 따라, 설비투자비용 및 운전비용이 크게 들어가는 점이 문제가 되고 있다(에틸렌/에탄: 160단, -25℃, 22기압, 프로필렌/프로판: 220, 40℃, 16기압). 이를 해결하기 위해 설비투자비용 및 운전비용을 절감할 수 있는 흡착분리공정을 통하여 올레핀과 파라핀을 분리하려는 연구가 수십년 전부터 계속되어 연구되고 있다.

[0004] 이에, 올레핀과 파라핀 분리에 효과를 보이는 여러 흡착제들이 발견 및 개발되어왔다. 그 중 다공성 유무기 혼성체가 있는데, 이는 극단적인 고표면적 및 조정 가능한 구조로 인해 유망한 재료로 여겨지고 있다.

[0005] 보다 구체적으로, 다공성 유무기 혼성체는 광범위한 의미의 용어로서 일반적으로 다공성 배위고분자(porous coordination polymer) 라고도 하며, 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)라고도 한다.

[0006] 상기 다공성 유무기혼성체는 분자배위결합과 재료과학의 접목에 의해 새롭게 발전하기 시작하였다.

[0007] 아울러, 상기 혼성체는 고표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 흡착제, 기체 저장, 센서, 멤브레인 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있다. 또한, 상기 혼성체는 세공크기보다 작은 게스트 분자를 포집하거나 세공을 이용하여 분자들의 크기에 따라 분자들을 분리하는데 사용될 수 있기 때문에 활발히 연구되고 있다.

[0008] 한편, 올레핀/파라핀 분리를 위한 흡착제 개발에 많은 노력이 있어왔지만, 현재까지는 높은 선택도, 큰 운전용량, 상온/상압재생 및 반복 흡탈착능력을 동시에 충족하는 흡착제가 개발되지 못했다.

[0009] 한편, 올레핀/파라핀 분리를 위한 흡착제로, 금속-유기 골격체에 염화구리(copper(I) chloride)를 형성하여 Cu(I)와 올레핀의 π -complexation을 통해 올레핀의 선택도를 향상시켜, 올레핀/파라핀을 분리하는 기술 등이 개발 중이다.

[0010] 그러나, 상기 Cu(I)는 공기 중에 쉽게 Cu(II)로 산화되고, 수용액에는 쉽게 용해되지 않는 특성으로 인하여 그 동안 흡착제에 Cu(I)를 함침시키는 방법에 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0806586호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-0803945호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 올레핀과 파라핀을 용이하게 분리할 수 있도록 올레핀에 대

한 선택적 흡착능을 갖는 올레핀 선택성 흡착제를 제공하고자 한다.

[0014] 아울러, 상기의 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0015] 아울러, 상기의 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제를 이용하여 올레핀의 분리 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0018] 본 발명에 따른 하나의 실시예에서,

[0019] 다공성 입자 형태이며, 상기 다공성 입자의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제일구리염(I)이 분산된 다공성 금속 유기 골격체를 포함하고,

[0020] 상기 다공성 금속 유기 골격체는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST) 기준으로, 273 내지 353 K 온도, 10 내지 1000 kPa의 압력범위에서 파라핀에 대한 올레핀의 선택도가 1.2 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제를 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명의 다른 실시예에서,

[0023] 다공성 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염(II)을 제일구리염(I)으로 환원하여 분산시켜, 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 흡착제를 제조하는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에서,

[0026] 올레핀 선택성 흡착제를 이용하여, 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법으로 수행되는 흡착장치에서 올레핀 및 파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 분리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 선택성 흡착제는 환원된 염화제일구리(I)가 올레핀과 우수한 π -착화합결합을 형성할 수 있다.

[0029] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 선택성 흡착제는 제이구리염(II)을 제일구리염(I)으로 환원되어 다공성 금속 유기체에 분산됨으로써, 올레핀과 우수한 π -착화합결합을 형성할 수 있다.

[0030] 이를 이용한 파이 결합은 단순한 물리적 결합보다 결합력이 강하므로 이중결합을 분자구조에 지니고 있는 올레핀에 대한 선택도를 높일 수 있어서, 올레핀과 파라핀을 함유하는 혼합가스에서 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)에 대하여, 프로필렌 및 프로판 흡착등온선을 20 °C에서 측정한 그래프이다((a) 비교예 1, (b) 실시예 1, (c) 실시예 2, (d) 실시예 3).

도 2는 전처리 조건에 따른 실시예 2의 흡착량을 나타낸 그래프이다((a) 1차 열처리, (b) 2차 열처리

도 3은 실시예 2에서 제조한 Cu@MIL-100(Fe)의 표면을 주사 전자 현미경(Scanning electron micro-scopy, SEM)과 EDX(Energy-dispersive X-ray)로 관찰한 이미지이다.

도 4는 실시예 2(Cu(M)@MIL-100(Fe))에 대한 구리 영역에서의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이다.

도 5은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)의 PXRD(powder X-ray diffraction) 패턴 비교를 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 2과 비교예 1의 흡착제들에 대한 프로필렌/프로판 선택도를 예측한 그래프이다.

도 7은 실험예의 분리장치도의 모식도이다.

도 8은 본 발명의 프로필렌/프로판 혼합물을 실시예 및 비교예의 흡착제로 각각 충전된 흡착탑들에 통과시킨 후

시간에 따른 출구에서의 프로필렌 및 프로판의 농도 변화를 나타내는 분리능 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0034] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0035] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0036] 본 발명에서, “포함한다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 본 발명은 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 올레핀 선택성 흡착제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀의 분리 방법에 관한 것이다.
- [0039] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산화-환원 활성을 가지는 다공성 금속 유기 골격체를 분산이 용이한 제이구리염(II) 수용액에 침지시킨 후, 환원성을 가진 불포화 금속 배위 자리를 활용하여 제이구리염(II)을 제일구리염(I)으로 환원하는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 선택성 흡착제는 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 것으로, 금속 유기 골격체 자체의 불포화 금속배위자리의 환원성을 이용하여 금속 유기 골격체에 환원된 제일구리염(I)을 분산시킨 것이다. 참고로, 제일구리염(I)은 염화제일구리(I) 형태로 분산될 수 있다.
- [0042] 본 발명에서 "올레핀 선택성 흡착제"는 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 가짐으로써, 올레핀과 파라핀을 분리할 수 있는 흡착제를 의미하는 것으로, 유무기 하이브리드 입자로 이루어질 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 "금속 유기 골격체"는 중심 금속 이온 및 이에 배위결합한 유기 리간드를 포함하여 형성된 다공성의 결정성 유무기 고분자 화합물로서, 하이브리드 나노세공체, 유무기 혼성체 또는 MOF(Metal-Organic Framework)와 같은 의미이다. 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 방향족 화합물 그룹이 공존하므로 친수성과 소수성을 동시에 지닐 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 "빈금속자리"란 금속 유기 골격체에서 물 또는 유기용매가 제거된 금속의 배위가능 자리로서 유기 금속화합물이 공유 결합 또는 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다.
- [0046] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0048] 본 발명은 일 실시예에서,
- [0049] 다공성 입자 형태이며, 상기 다공성 입자의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제일구리염(I)이 분산된 다공성 금속 유기 골격체를 포함하고,
- [0050] 상기 다공성 금속 유기 골격체는 다성분계 흡착등온식(ideal adsorbed solution theory, IAST) 기준으로, 273 내지 353 K 온도, 10 내지 1000 kPa의 압력범위에서 파라핀에 대한 올레핀의 선택도가 1.2 이상인 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제를 제공한다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 다공성 금속 유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 다공성 배위 고분자(porous coordination polymers) 라고도 하며, 하이브리드 나노세공체, 또는 유무기 혼성체로도 지칭되고 있다.
- [0052] 이러한, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 빈금속자리(Open metal site, OMS)를 가짐을 특징으로 한다. 빈금속 자리란 불포화 금속 자리(Coordinatively unsaturated site, CUS)라고도 하며, 구체적으로, 금속 유기 골격체에서 물 또는 유기용매가 제거된 금속의 배위가능 자리로서 유기금속화합물이 공유 결합 또는 배위결합을 형성

할 수 있는 위치를 의미한다. 한편, 상기 금속 유기 골격체의 빈금속 자리를 확보하기 위하여, 빈금속 자리에 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 사용 가능하다. 도 1은 금속 유기 금속 골격체에 빈금속자리가 확보되는 것을 나타내는 개요도를 나타낸다.

- [0053] 도 1을 참조하면, 금속 유기 골격체를 150℃의 온도로 열처리를 해줌으로써 물이 탈수되어 그 자리에 빈금속자리(OMS)가 확보됨을 살펴볼 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 열처리를 통해 빈금속자리가 확보될 수 있는 금속 유기 골격체의 상기 금속 성분으로 크롬(Cr), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 니켈(Ni), 몰리브데넘(Mo), 아연(Zn) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 제한하지 않는다. 일 예로 상기 금속 유기 골격체는 탄소수 6 내지 18의 방향족 구조에 금속 또는 금속을 함유하는 작용기가 치환된 구조일 수 있다. 한편, 상기 금속 이온은 배위화합물을 잘 만드는 전이금속이 적당할 수 있다.
- [0055] 일 예로, 상기 금속 유기 골격체는 MIL-100(MIL-Materials of Institut Lavoisier)일 수 있으며, 바람직하게는 MIL-100(M=Fe, Al, Cr) 또는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이 불포화 금속 배위자리를 갖는 MIL-100(M=Fe) 일 수 있다.
- [0056] 구체적으로, 상기 다공성 금속 유기 골격체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0058] [화학식 1]
- [0059] $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_{1-y}(\text{OH})_y\text{X}[\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CO}_2)_3]_2$
- [0060] 상기 화학식 1에서, X = Cl, Br, I 또는 F; $0 \leq y \leq 1$ 이다.
- [0062] 아울러, 본 발명에서 금속-유기 골격체의 또 하나의 구성원소인 유기 리간드는 유기물을 의미하는 것일 수 있다. 이러한 유기물은 링커(linker)라고도 하며, 배위할 수 있는 작용기를 가진 어떠한 유기물도 가능하다.
- [0063] 한편, 배위할 수 있는 작용기는 카르복실기(-COOH), 카르복실산 음이온기(-COO-), 아민기(-NH₂) 및 이미노기(-NH), 니트로기(-NO₂), 히드록시기(-OH), 할로젠기(-X) 및 술폰산기(-SO₃H) 등이 예시될 수 있다. 보다 안정한 금속-유기 골격체를 유도하기 위해서는 배위할 수 있는 자리가 2개 이상인, 예를 들면 바이덴테이트 또는 트리덴테이트인 유기물일 수 있다.
- [0064] 일 예로, 유기물로서 1-4-벤젠디카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 2-5-디히드록시테레탈산, 2-6-나프탈렌디카르복실산, 아조벤젠테트라카르복실산 또는 이들의 유도체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에서는 MIL-100(Fe)를 제이구리염(II)에서킨 뒤 제일구리염(I)으로 환원시켰다.
- [0066] 구체적으로, MIL-100(Fe)는 Fe로 이루어진 옥타헤드론 트리머(Octahedral trimers)와 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzenetricarboxylic acid) 리간드로 구성된 철 벤젠트리카르복실레이트이다. 이들은 기본적으로, Fe^{3+} 의 불포화 금속 배위자리를 가지지만, 200℃ 이상의 헬륨 분위기나 진공조건에서 Fe^{2+} 의 CUS를 가질 수 있다.
- [0068] 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제는 상술한 바와 같이, 다공성 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리(Coordinatively unsaturated metal site; CUS)에 제일구리염(I)이분산된 것을 특징으로 한다.
- [0069] 상기 제일구리염(I)은 다공성 금속 유기 골격체를 제이구리염(II) 수용액에 침지시킴으로써, 다공성 금속 유기 골격체의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염(II)이 제일구리염(I)으로 환원되어 분산된 것일 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 제이구리염(II) 수용액은 염화제이구리(II)와 아세트산구리(II)를 포함하며, 이때, 상기 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)의 혼합 비율은 1:2 내지 1:5 중량비 범위 일 수 있으며, 또는 1:4의 비율일 수 있다. 한편, 염화제이구리(II) 수용액과 아세트산구리(II) 중량 혼합비일 수 있다.
- [0071] 특히, 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)의 혼합 비율에서, 염화제이구리(II) 1 중량비 대비, 아세트산구리(II) 2 중량비 미만이거나, 아세트산구리(II)가 5 중량비를 초과하게 되면, 제일구리염의 생성율이 감소하여 파라핀에 대한 올레핀의 선택도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0073] 이때, 염화제이구리(II) 수용액의 농도는 0.1 내지 5 M 일 수 있으며, 아세트산구리(II) 수용액의 농도는 0.1 내지 5 M 일 수 있다. 염화제이구리(II) 수용액의 농도가 0.1 M 미만인 경우 올레핀 선택성 흡착제 기공 내 염

화제이구리가 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있으며, 5 M을 초과하는 경우에는 pH 가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다. 아울러, 아세트산구리(II) 도 상기 염화제이구리(II) 와 마찬가지로, 수용액의 농도 0. 1 M 미만인 경우, 올레핀 선택성 흡착제 기공 내 아세트산구리(II) 가 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있으며, 5 M 를 초과하게 되면, pH 가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다.

- [0074] 이때, 최종 분산된 제일구리염(I)인 염화제일구리(I) 의 양은 금속 유기 골격체의 100 중량부 대비, 10 내지 150 중량부 일 수 있다. 또는 금속 유기 골격체의 100 중량부 대비, 20 내지 130 중량부, 또는 50 내지 110 중량부, 또는 60 내지 100 중량부 일 수 있다.
- [0075] 여기서, 염화제일구리(I)의 양이 금속 유기 골격체의 100 중량부 대비 10 중량부 미만이면, 올레핀에 대한 선택도가 미흡할 수 있으며, 150 중량부 를 초과하면, 올레핀 선택성 흡착제의 흡착용량이 현저히 떨어질 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에서, 올레핀과 파라핀을 함유하는 혼합가스의 올레핀과 파라핀은 탄소수가 2 내지 8 범위인 C₂ 내지 C₈의 탄화수소일 수 있다. 보다 구체적으로, 올레핀과 파라핀을 함유하는 혼합가스의 올레핀과 파라핀은 C₂ 탄화수소인 에틸렌과 에탄, C₃ 탄화수소인 프로필렌과 프로판, C₄ 탄화수소인 부텐과 부탄일 수 있다.
- [0079] 아울러, 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제는 금속 유기 골격체에 분산된 환원된 제일구리염(I)인 염화제일구리(I)가 올레핀과 π -착화합결합을 함으로써, 높은 올레핀/파라핀 선택도를 가질 수 있다.
- [0080] 구체적으로, 올레핀 선택성 흡착제의 올레핀/파라핀 선택도는 1.2 이상일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, Cu@MIL-100(Fe) 는 전체 압력 범위에서, MIL-100(Fe) 보다 훨씬 큰 프로필렌과 프로판의 흡착량 차이를 보였다(도 1 참조).
- [0082] 아울러, 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제는 큰 기공 내에 염화제일구리(I) 가 형성됨으로써 올레핀에 대한 선택성을 보이면서 너무 강하지 않은 인력을 가지게 되어 큰 운전용량, 상온/상압 재생 및 반복흡탈착 성능을 동시에 가질 수 있다.
- [0083] 본 발명의 올레핀 선택성 흡착제의 운전용량은 PSA 공정 조건(2 내지 10기압 흡착, 1기압 탈착) 또는 VSA 공정 조건(2 내지 10 기압 흡착, 0.1 내지 0.5 기압 탈착)에서 0.5 mmol/g 내지 3.0 mmol/g인 것이 바람직하다.
- [0085] 이하, 상기 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.
- [0086] 본 발명의 다른 실시예에 따른 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법은,
- [0087] 다공성 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 제이구리염(II)을 제일구리염(I)으로 환원하여 분산시켜, 흡착제를 제조하는 것을 특징으로 하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0089] 구체적으로, 다공성 금속 유기 골격체를 제이구리염(II) 수용액에 침지하는 단계; 및
- [0090] 다공성 금속 유기 골격체를 침지한 수용액을 열처리하는 단계; 를 포함하는 올레핀 선택성 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0092] 여기서, 제이구리염(II) 수용액은 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)를 포함하며, 상기 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)의 혼합 비율은 1:2 내지 1:5 중량비 범위일 수 있다.
- [0093] 즉, 다공성 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)를 염화제일구리(I)로 환원하여 분산시켜, 올레핀에 대한 선택적 흡착능을 갖는 올레핀 선택성 흡착제를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0095] 상술한 바와 같이, 본 발명의 다공성 금속 유기 골격체는 빈금속자리(OMS)를 가짐을 특징으로 한다. 이때, 상기 빈 금속자리(OMS)인 불포화 금속 배위자리에서 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II)를 염화제일구리(I) 로 환원되는 것을 특징으로 한다.
- [0096] 즉, 상기 빈금속자리를 갖는 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내의 불포화 금속 배위자리에서 염화제일구리(I)가 분산됨으로써, 기능화된 올레핀 선택성 흡착제를 제조할 수 있다. 한편, 올레핀 선택성 흡착제는 상술한 유무기 하이브리드 입자를 의미할 수 있다.
- [0097] 그리고, 빈금속자리가 활성화된 다공성 금속 유기 골격체를 염화제이구리(II) 및 아세트산구리(II) 수용액에 침지하는 단계를 포함한다.
- [0098] 한편, 다공성 금속 유기 골격체의 표면 또는 기공 내에 염화제일구리(I)를 분산시키기 위하여, 염화제이구리

(II) 만을 염화제일구리(I)로 환원시켜 다공성 금속 유기 골격체에 분산시킬 수 있으나, 보다 높은 환원율을 가지는 이유에 있어서, 염화제이구리(II)와 아세트산구리(II)를 함께 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 이때, 염화제이구리(II) 수용액의 농도는 0.1 내지 5 M 일 수 있으며, 아세트산구리(II) 수용액의 농도는 0.1 내지 5 M 일 수 있다. 염화제이구리(II) 수용액의 농도가 0.01 M 미만인 경우 올레핀 선택성 흡착제 기공 내 염화제이구리가 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있으며, 5 M을 초과하는 경우에는 pH가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다. 아울러, 아세트산구리(II)도 상기 염화제이구리(II)와 마찬가지로, 수용액의 농도 0.01 M 미만인 경우, 올레핀 선택성 흡착제 기공 내 아세트산구리(II)가 용이하게 들어가지 못하고 표면에 응집될 수 있으며, 5 M를 초과하게 되면, pH가 낮아 흡착제의 결정성을 떨어뜨릴 수 있다.

[0102] 다음으로, 다공성 금속 유기 골격체를 침지한 수용액을 열처리하는 단계를 포함한다.

[0103] 열처리하는 단계에서는 1차 열처리 및 2차 열처리 단계로 나뉘지게 된다.

[0104] 먼저, 1차 열처리에 의해서, 염화제이구리(II)를 염화제일구리(I)로 1차 환원할 수 있다. 이때, 열처리 온도는 평균 130 내지 170℃ 일 수 있으며, 135 내지 165℃, 140 내지 160℃ 또는 150℃일 수 있다.

[0105] 여기서, 1차 열처리 온도가 130℃ 미만인 경우, 온도가 너무 낮아 1차 환원율이 적은 문제가 발생할 수 있으며, 200℃를 초과하게 되면, 온도가 너무 높아 2차 환원과정인 Fe^{2+} 에 의한 환원이 먼저 일어나는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 1차 열처리 온도는 130 내지 170℃가 바람직하다.

[0107] 다음으로, 1차 열처리가 완료된 후에 2차 열처리를 진행한다.

[0108] 보다 구체적으로, 2차 열처리는 진공상태에서 진행될 수 있으며, 다공성 금속 유기 골격체의 금속 성분이 환원됨으로써, 1차 열처리시 환원되지 않은 제이구리(II)를 염화제일구리(I)로 환원시켜주는 환원제로 작용할 수 있다.

[0109] 일 예로, 2차 열처리 단계에서 MIL-100(Fe) 구조체의 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원된다. 이때, 상기 환원된 Fe^{2+} 는 일부 구리(II) 이온을 구리(I) 이온으로 환원시켜주는 환원제로 작용하게 된다.

[0110] 이때, 2차 열처리 온도는 평균 230 내지 270℃ 일 수 있으며, 235 내지 265℃, 240 내지 260℃ 또는 250℃일 수 있다. 여기서, 2차 열처리 온도가 230℃ 미만인 경우, 온도가 너무 낮아 Fe^{2+} 생성율이 적은 문제가 발생할 수 있으며, 270℃를 초과하게 되면, 온도가 너무 높아 흡착제의 구조가 무너질 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 2차 열처리 온도는 230 내지 270℃가 바람직하다.

[0111] 아울러, 1차 열처리 시간은 480 내지 720 분이 바람직하며, 2차 열처리 시간은 480 내지 720 분이 바람직하다.

[0113] 본 발명의 또 다른 실시예에서,

[0114] 올레핀 선택성 흡착제를 이용하여, 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법으로 수행되는 흡착장치에서 올레핀 및 파라핀 혼합물로부터 올레핀을 분리하는 것을 특징으로 하는 올레핀의 분리 방법을 제공한다.

[0116] 여기서, 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, 진공순환흡착법(Vacuum swing adsorption, VSA)은 PSA의 범주에 속한다.

[0117] 아울러, PSA에서는, 혼합가스 중 흡착질의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하거나, 혼합가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있다.

[0119] 본 발명에서 압력순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 2 내지 10 기압, 탈착시 1 기압일 수 있다. 진공순환흡착법 수행시 압력 조건은 흡착시 1 기압, 탈착시 0.1 내지 0.5 기압일 수 있다.

[0120] 본 발명에서 압력순환흡착법 또는 진공순환흡착법 수행시 구동온도는 0 내지 80℃인 것이 바람직하다. 0℃ 미만인 경우, 탈착이 어려울 수 있으며, 80℃를 초과하는 온도에서는 만족할만한 선택도와 흡착량을 얻기 힘들기 때문이다.

[0122] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0123] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되

는 것은 아니다.

<실시예>

실시예 1 올레핀 선택성 흡착제의 제조

1-1. MIL-100(Fe)의 제조

실시예에서 다공성 유-무기 하이브리드 MIL-100(Fe)을 제조하였다.

먼저, 테프론 반응기에 철(iron powder; Fe^0)과 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-benzentricarboxylic acid; 1,3,5-BTC) 및 증류수 등을 가하여 반응물의 최종 몰비가 $\text{Fe}^0 : 1,3,5\text{-BTC} : \text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.67 : 0.6 : 2.0 : 277$ 이 되도록 하였다.

그리고, 상기 반응물을 상온에서 30분간 교반하여 균일한 반응물이 되도록 하였으며, 상기 반응물을 함유한 반응기를 150°C 에서 12시간 동안 유지하여 결정화 반응을 수행하였다. 실온으로 냉각시키고 증류수로 세척한 후, 에탄올 및 암모늄 플루오라이드용액으로 정제한 후 건조하여 다공성 금속 유기 골격체 MIL-100(Fe) 을 수득하였다.

1-2. Cu@MIL-100(Fe)의 제조

상기 다공성 금속 유기 골격체를 30분간 염화제이구리(CuCl_2) 0.2 M 수용액 과 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.2 M 수용액이 혼합된 수용액에 침지한 후 열처리하여 제일구리염(I)이 분산된 다공성 금속 유기 골격체인 올레핀 선택성 흡착제를 얻었다.

한편, 이때, 염화제이구리(CuCl_2) 수용액과 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액의 혼합비는 1:4 중량비로 혼합하였다. 그리고, 상기 열처리는 1, 2차로 나뉘서 진행하였으며, 구체적으로, 각각 150°C 및 250°C 에서 열처리를 진행하였다. 이때, 1차 열처리는 150°C 의 온도에서, 720 분 동안 진행 하였으며, 2차 열처리는 250°C 의 온도에서, 480 분 동안 진행하였다.

열처리 이후 제일구리염(I)이 분산된 다공성 금속 유기 골격체가 제조되었으며, 이때, 상기 다공성 금속 유기 골격체의 기공 또는 표면에 분산된 염화제일구리(CuCl)는 금속 유기 골격체 100 중량부 대비 60 중량부 였다.

아울러, 흡착공정 실험에 사용하기 전에 헬륨기체를 흘려주면서 대기압 또는 대기압 이하에서 150°C 이상으로 가열하거나, 진공상태에서 8시간 동안 가열하였다.

실시예 2 올레핀 선택성 흡착제의 제조

실시예 1-1에서 제조한 금속 유기 골격체를 염화제이구리(CuCl_2) 0.2 M 수용액과 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0.2 M 수용액을 혼합한 제이구리염 수용액에 침지한 것을 제외하곤, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

이때, 상기 다공성 금속 유기 골격체의 기공 또는 표면에 분산된 염화제일구리(CuCl)는 금속 유기 골격체 100 중량부 대비 80 중량부 였다.

실시예 3 올레핀 선택성 흡착제의 제조

실시예 1-1에서 제조한 금속 유기 골격체를 염화제이구리(CuCl_2) 0.2 M 수용액과 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0.2 M 수용액을 혼합한 제이구리염 수용액에 침지한 것을 제외하곤, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

이때, 상기 다공성 금속 유기 골격체의 기공 또는 표면에 분산된 염화제일구리(CuCl)는 제조된 흡착제의 총 중량을 기준으로 평균 100 중량부 였다.

<비교예>

비교예 1. MIL-100(Fe) 제조

실시예 1의 다공성 금속 유기 골격체를 염화제이구리(CuCl_2) 수용액과 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액의 혼합 용액에 침지하는 과정을 제외하고, 동일한 조건을 적용하여 올레핀 선택성 흡착제를 제조하였다.

<실험예>

- [0151] **실험예 1: Cu@MIL-100(Fe), MIL-100(Fe) 에 대한 프로필렌, 프로판 흡착 등온선 비교**
- [0152] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 Cu@MIL-100(Fe), MIL-100(Fe) 흡착제들에 대하여 프로필렌, 프로판 흡착등온선을 20℃에서 측정하였다.
- [0153] 그리고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1은 구리이온 함침 전후의 흡착제들에 대하여, 프로필렌 및 프로판 등온선을 비교한 그래프이다((a) 비교예 1, (b) 실시예 1, (c) 실시예 2, (d) 실시예 3))
- [0154] 도 1을 참조하면, 전체 압력 범위에서 실시예 1 내지 3에서 제조한 흡착제가 비교예 1보다 훨씬 큰 프로판과 프로필렌의 흡착량 차이를 보였다.
- [0155] 그리고, 전처리 조건에 따른 실시예 2의 흡착량을 비교하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2(a)는 실시예 2의 흡착제의 제조시 150 ℃ 에서 1차 열처리한 후의 흡착제의 흡착량을 나타낸 것이고, 도 2(b)는 실시예 2의 흡착제의 제조시 250 ℃ 에서 2차 열처리한 후의 흡착제의 흡착량을 나타낸 것이다.
- [0156] 도 2의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, 2차 열처리한 후의 흡착제가 propylene 및 propane 의 분리 흡착 성능이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0158] 도 3은 실시예 2에서 제조한 Cu@MIL-100(Fe)의 표면을 주사 전자 현미경(Scanning electron micro-scopy, SEM)과 EDX(Energy-dispersive X-ray)로 관찰한 이미지이다.
- [0159] 도 3을 참조하면, Cu@MIL-100(Fe)의 결정 내부에 구리염이 균일하게 함침되었음을 확인할 수 있다.
- [0161] 도 4는 실시예 2(Cu(M)@MIL-100(Fe)) 에 대한 구리 영역에서의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이며, 도 5은 구리 이온 함침 전후의 MIL-100(Fe)의 PXRD(powder X-ray diffraction) 패턴 비교를 나타낸 도면이다.
- [0162] 도 4와 5의 XPS, PXRD 결과에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)에 함침된 제이구리염이 제일염화구리염으로 성공적으로 환원되었기 때문에 설명될 수 있다. 환원된 제일염화구리염이 프로필렌과 π -착화합결합을 함으로써 높은 프로필렌 선택도를 주는 것으로 보인다. 이러한 결과로부터 는 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.
- [0164] **실험예 2: Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe)에 대한 프로필렌/프로판 선택도 비교**
- [0165] 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 검증된 바 있다. 따라서, 이러한 이상흡착용액이론을 이용하여 상기 실험예 1에서 측정한 프로필렌 및 프로판 흡착등온선으로부터 실시예 2(Cu@MIL-100(Fe))과 비교예 1(MIL-100(Fe)) 흡착제들에 대한 프로필렌/프로판 선택도를 예측하였다.
- [0166] 아울러, 1차 열처리 때의 선택도를 측정하였으며, 2차 열처리 때의 선택도를 계산하였다.
- [0167] 그리고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0168] 도 6을 참조하면, 전체 압력 영역에서, 실시예 2(Cu@MIL-100(Fe))이 비교예 1(MIL-100(Fe))에 비해 높은 프로필렌/프로판 선택도를 보였다.
- [0169] 구체적으로, 실시예 2이 293 K 에서, 100 kPa 의 압력에서 선택도가 9 인 반면, 비교예 1의 경우 선택도가 4 미만이었다.
- [0170] 이는 Cu@MIL-100(Fe) 내부에서 환원된 염화제일구리에 프로필렌에 대해 선택적인 흡착을 하기 때문인 것으로 설명될 수 있다.
- [0172] **실험예 3: Cu@MIL-100(Fe) 및 MIL-100(Fe)의 충전탑 혼합물 파파 실험에 의한 프로필렌/프로판 분리 성능 비교**
- [0173] 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 파파(breakthrough) 곡선을 측정함에 의해 혼합물 조건에서 프로필렌과 프로판을 분리할 수 있는지 여부를 확인하여

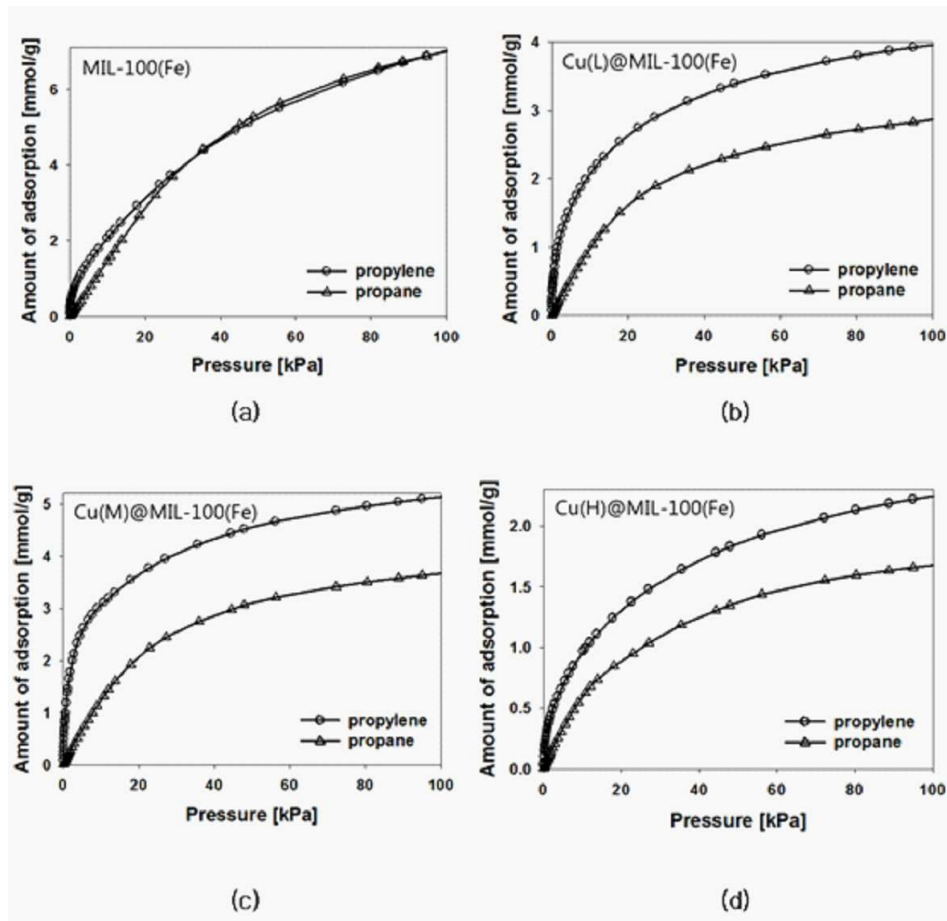
야 한다.

[0174] 본 실험에서는 도 7에 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/프로판 분리를 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.

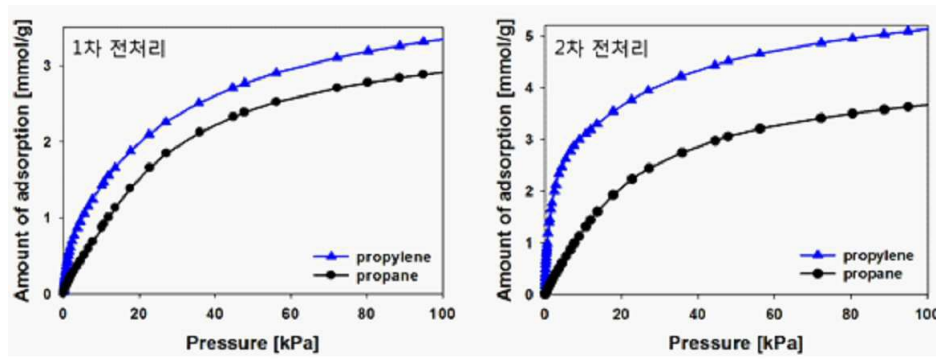
[0175] 도 8에서 볼 수 있듯이, Cu@MIL-100(Fe)이 MIL-100(Fe)에 비해 훨씬 좋은 프로필렌/프로판 분리 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 파과곡선으로부터 계산된 프로필렌/프로판 선택도는 Cu@MIL-100(Fe)의 경우 4.234로 MIL-100(Fe)의 2.124 보다 훨씬 컸다. 이는 Cu@MIL-100(Fe)이 프로필렌/프로판 분리용 PSA 공정에 적용 가능한 유망한 흡착제임을 보여주는 결과이다.

도면

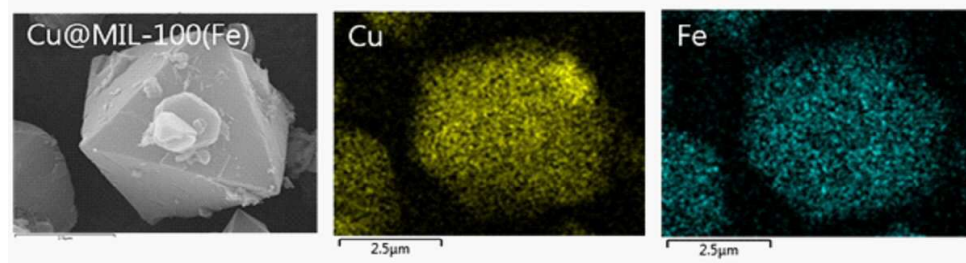
도면1



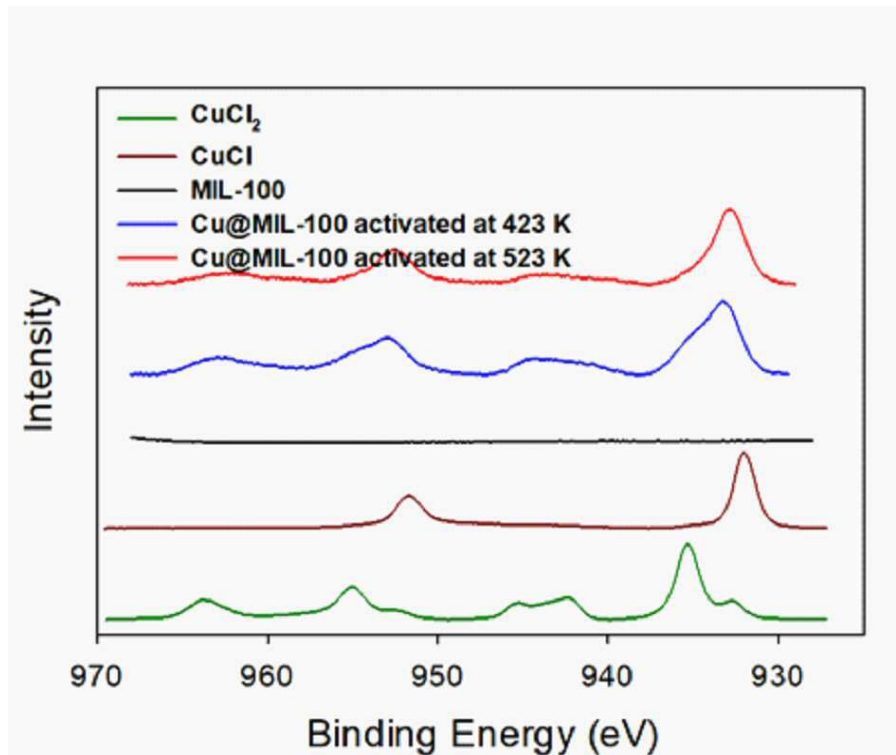
도면2



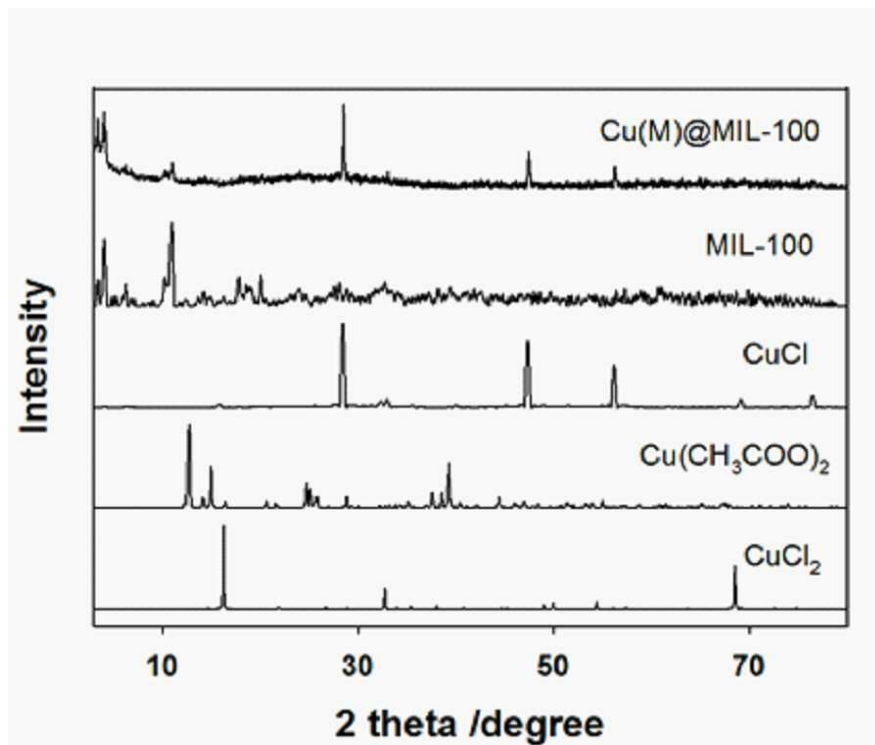
도면3



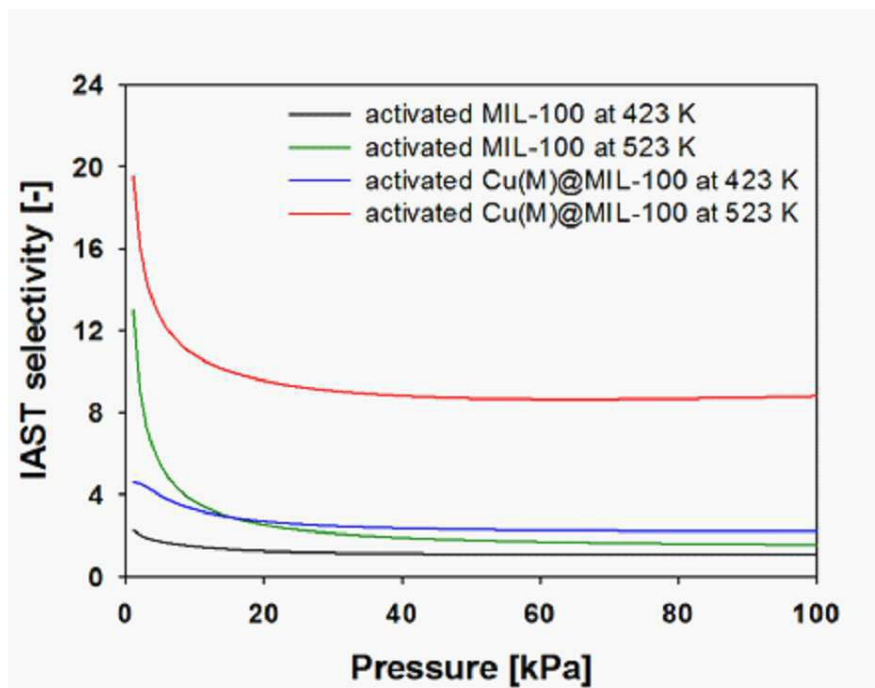
도면4



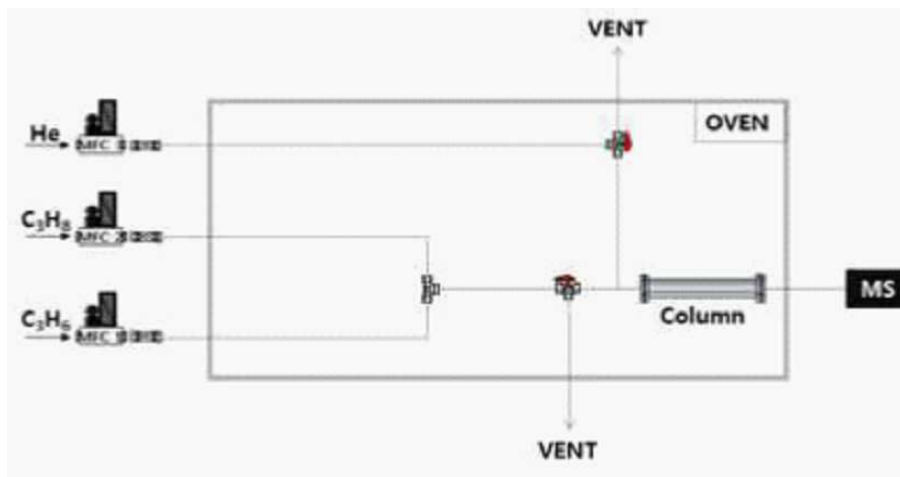
도면5



도면6



도면7



도면8

