(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0136403
(43) 공개일자 2024년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/389 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C07C 19/08* (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01) *C07C 55/06* (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01) *C07F 3/06* (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/389 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027384
(22) 출원일자(국제) 2023년02월21일
심사청구일자 2024년08월14일
(85) 번역문제출일자 2024년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006287
(87) 국제공개번호 WO 2023/157982
국제공개일자 2023년08월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-024980 2022년02월21일 일본(JP)
JP-P-2022-155183 2022년09월28일 일본(JP)

(71) 출원인
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
가부시키가이샤 아토미스
일본 효고켄 고베시 추오쿠 미나토지마 미나미마치 7초메 4반 9
(72) 발명자
가가와 미치루
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
다나카 요시노리
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

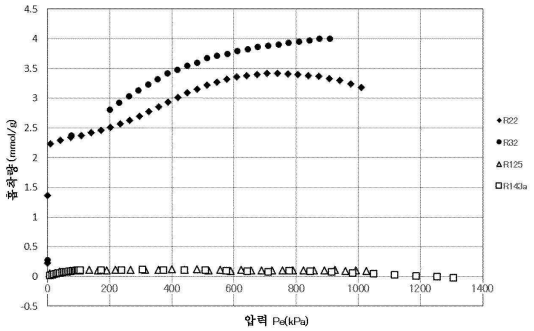
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **분리 방법**

(57) 요 약

본 개시는, 탄소수 1의 플루오로카본을 분리하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시의 플루오로카본의 분리 방법은, 탄소수 n의 플루오로카본과, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 n의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고, 상기 탄소수 1의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시되고, 상기 n은 1 이상의 정수이며, 상기 m은 1 이상의 정수이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01J 20/26 (2013.01)
B01J 20/28 (2013.01)
C07C 19/08 (2013.01)
C07C 19/10 (2013.01)
C07C 55/06 (2013.01)
C07F 1/08 (2013.01)
C07F 3/06 (2013.01)
C07F 5/06 (2013.01)

(72) 발명자
스미다 겐지
일본 6500047 효고켄 고베시 추오쿠 미나토지마 미나미마치 7초메 4반 9 가부시키가이샤 아토미스 내
후지이 유스케
일본 6500047 효고켄 고베시 추오쿠 미나토지마 미나미마치 7초메 4반 9 가부시키가이샤 아토미스 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소수 n의 플루오로카본과, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 n의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고,

상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시되고,

상기 n은 1 이상의 정수이며, 상기 m은 1 이상의 정수인, 플루오로카본의 분리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물과 흡착재의 접촉은 -10℃ 이상 30℃ 이하의 온도에서 실시되는, 분리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 n은 1 이상 2 이하의 정수인, 분리 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 m은 1 이상 3 이하의 정수인, 분리 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소수 n의 플루오로카본이, 디플루오로메탄 및 디플루오로클로로메탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인, 분리 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본이, 탄소수 2 내지 3의 플루오로카본을 포함하는, 분리 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착재는 다공체를 포함하고, 해당 다공체의 유효 세공 직경은 0.46㎚ 이하인, 분리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 다공체는 금속 유기 구조체를 포함하는, 분리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

상기 유기 배위자는, 상기 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는, 분리 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속 유기 구조체는 금속 이온을 포함하는, 분리 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 금속 유기 구조체는 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

상기 유기 배위자는, 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는, 분리 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 금속 이온은 아연을 포함하고, 상기 유기 배위자는 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는, 분리 방법.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착재는 수지를 더 포함하는, 분리 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착재는 분말상, 입상, 플레이크상, 또는 펠릿상인, 분리 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물은, 플루오로카본의 공비 혼합물 또는 의공비 혼합물인, 분리 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리된 탄소수 n의 플루오로카본을 정제하는 것을 더 포함하는, 분리 방법.

청구항 17

금속 유기 구조체와, 탄소수 n의 플루오로카본을 포함하고,

상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

상기 금속 이온은 아연을 포함하고, 상기 유기 배위자는 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하고,

상기 n은 1 이상의 정수인, 복합 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 분리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플루오로카본의 분리 방법으로서, 플루오로카본의 혼합물을 증류하는 방법이 알려져 있다. 특허문헌 1에는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 헥사플루오로프로펜을 포함하는 혼합물과, 추출 용제를 혼합하여 추출용 혼합물을 얻은 후, 이러한 추출용 혼합물을 증류하여, 헥사플루오로프로펜을 주성분으로 하는 유출물과, 2,3,3,3-테

트라플루오로프로펜을 포함하는 관출물을 얻는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2018-002602호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 특허문헌 1에 기재와 같은 증류법에서는, 비점이 근사한 화합물이나, 공비하는 화합물의 분리가 곤란하며, 플루오로카본, 예를 들어 탄소수 1의 플루오로카본을 분리할 때, 충분히 분리할 수 없다고 하는 문제가 발생할 수 있다는 것을 알아내었다.

[0005] 본 개시에 있어서의 과제는, 특정한 탄소수의 플루오로카본을 분리하는 방법을 제공하는 데 있으며, 예를 들어 탄소수 1의 플루오로카본을 분리하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 이하의 양태를 포함한다.

[0007] [1]

[0008] 탄소수 n의 플루오로카본과, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 n의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고,

[0009] 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시되고,

[0010] 상기 n은 1 이상의 정수이며, 상기 m은 1 이상의 정수인, 플루오로카본의 분리 방법.

[0011] [2]

[0012] 상기 혼합물과 흡착재의 접촉은 -10℃ 이상 30℃ 이하의 온도에서 실시되는, [1]에 기재된 분리 방법.

[0013] [3]

[0014] 상기 n은 1 이상 2 이하의 정수인, [1] 또는 [2]에 기재된 분리 방법.

[0015] [4]

[0016] 상기 m은 1 이상 3 이하의 정수인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0017] [5]

[0018] 상기 탄소수 n의 플루오로카본이, 디플루오로메탄 및 디플루오로클로로메탄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0019] [6]

[0020] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본이, 탄소수 2 내지 3의 플루오로카본을 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0021] [7]

[0022] 상기 흡착재는 다공체를 포함하고, 해당 다공체의 유효 세공 직경은 0.46㎚ 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0023] [8]

[0024] 상기 다공체는 금속 유기 구조체를 포함하는, [7]에 기재된 분리 방법.

[0025] [9]

[0026] 상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

[0027] 상기 유기 배위자는, 상기 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는, [8]에 기재된 분리 방법.

[0028] [10]

[0029] 상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온을 포함하는, [8]에 기재된 분리 방법.

[0030] [11]

[0031] 상기 금속 유기 구조체는, 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

[0032] 상기 유기 배위자는, 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는, [8]에 기재된 분리 방법.

[0033] [12]

[0034] 상기 금속 이온은 아연을 포함하고, 상기 유기 배위자는 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는, [9]에 기재된 분리 방법.

[0035] [13]

[0036] 상기 흡착재는 수지를 더 포함하는, [7] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0037] [14]

[0038] 상기 흡착재는 분말상, 입상, 플레이크상, 또는 펠릿상인, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0039] [15]

[0040] 상기 혼합물은, 플루오로카본의 공비 혼합물 또는 의공비 혼합물인, [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0041] [16]

[0042] 상기 분리된 탄소수 n의 플루오로카본을 정제하는 것을 더 포함하는, [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 분리 방법.

[0043] [17]

[0044] 금속 유기 구조체와, 탄소수 n의 플루오로카본을 포함하고,

[0045] 상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하고,

[0046] 상기 금속 이온은 아연을 포함하고, 상기 유기 배위자는 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하고,

[0047] 상기 n은 1 이상의 정수인, 복합 재료.

발명의 효과

[0048] 본 개시에 의하면, 2종 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 특정한 탄소수의 플루오로카본을 분리할 수 있으며, 예를 들어 탄소수 1의 플루오로카본을 분리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은, 실시예 1의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 2는, 실시예 1의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 3은, 비교예 2, 3의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 4는, 실시예 1의 흡착 파과 곡선을 나타낸다.

도 5는, 실시예 2의 흡착 파과 곡선을 나타낸다.

도 6은, 실시예 1의 반복 흡탈착에 있어서의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 7은, 실시예 1의 고온 고습 보존 후의 흡착 등온선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 개시의 분리 방법은, 2종 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 특정한 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고, 해당 특정의 플루오로카본 의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0051] 본 개시의 일 실시 형태에 있어서의 분리 방법은,

[0052] 탄소수 n의 플루오로카본과, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 n의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고,

[0053] 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시된다.

[0054] 본 개시의 분리 방법에 의하면, 탄소수 n의 플루오로카본이 흡착재에 흡착됨으로써, 혼합물로부터 탄소수 n의 플루오로카본을 분리할 수 있다. 하나의 양태에 있어서, 상기 혼합물은, 가스(기체)의 상태에서, 이러한 흡착재와 접촉된다.

[0055] 하나의 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은,

[0056] 탄소수 1의 플루오로카본과, 탄소수 2 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 1의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고,

[0057] 상기 탄소수 1의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0058] 다른 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은,

[0059] 탄소수 2의 플루오로카본과, 탄소수 3 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 2의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고,

[0060] 상기 탄소수 2의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0061] 또 다른 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은,

[0062] 탄소수 1의 플루오로카본과, 탄소수 3 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 탄소수 1의 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고,

[0063] 상기 탄소수 1의 플루오로카본의 분리는, 상기 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0064] (혼합물)

[0065] 상기 혼합물은, 탄소수 n의 플루오로카본을 포함한다. 상기 n은 1 이상의 정수이며, 바람직하게는 1 이상 2 이하이다.

[0066] 하나의 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.30㎚ 이상 0.430㎚ 이하, 바람직하게는 0.320㎚ 이상 0.420㎚ 이하이다. 또한, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.300㎚ 이상, 바람직하게는 0.320㎚ 이상이며, 예를 들어 0.430㎚ 이하, 바람직하게는 0.420㎚ 이하이다.

[0067] 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.300㎚ 이상 0.460㎚ 이하, 바람직하게는 0.320㎚ 이상 0.440㎚ 이하이다. 또한, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.300㎚ 이상, 바람직하게는 0.320㎚ 이상이며, 예를 들어 0.460㎚ 이하, 바람직하게는 0.440㎚ 이하이다.

[0068] 또 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.480㎚ 이상 1.0㎚ 이하, 바람직하게는 0.490㎚ 이상 0.980㎚ 이하이다. 또한, 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.480㎚ 이상, 바람직하게는 0.490㎚ 이상이며, 예를 들어 1.0㎚ 이하, 바람직하게는 0.800㎚ 이하이다.

[0069] 상기 분자 직경은, 이하의 식에 의해 산출되는 값이다.

[0070] $$d = (ma / (3 \times 2^{1/2} \eta \pi))^{1/2} \quad \cdots (x1)$$

[0071] 단, 식 (x1) 중, d는 분자 직경, m은 분자 1개의 질량, a는 분자 속도, η는 점성 계수를 나타낸다.

[0072] a는, 이하의 식에 의해 산출된다.

[0073] $$a = (\gamma RT/M)^{1/2} \quad \cdots (x2)$$

[0074] 여기서, γ는 비열비이며, 1.333로서 근사한다. 또한, R은 기체 상수, T는 절대 온도이며, M은 몰 분자 질량이다.

[0075] 또한, η는, 모세관법에 의해 측정해도 된다.

[0076] 상기 탄소수 n의 플루오로카본의 비점은, 예를 들어 -80℃ 이상 -20℃ 이하여도 되고, 또한 -60℃ 이상 -30℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 상기 혼합물 중, 탄소수 n의 플루오로카본은, 가스(기체)로서 존재한다.

[0077] 상기 탄소수 n의 플루오로카본으로서는, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본을 들 수 있다. 상기 하이드로클로로플루오로카본으로서는, 클로로디플루오로메탄을 들 수 있고, 상기 하이드로플루오로카본으로서는, 디플루오로메탄을 들 수 있다. 또한, 본 개시에 있어서, 탄소수 n의 플루오로카본을 흡착질이라고도 한다.

[0078] 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 1종 또는 2종 이상의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 탄소수 n의 플루오로카본이 2종 이상의 화합물을 포함하는 경우, 각각의 화합물이, 상기 분자 직경 및 비점의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0079] 상기 혼합물에 있어서의 탄소수 n의 플루오로카본의 함유율은, 혼합물의 전체에 있어서, 예를 들어 0.1몰% 이상 50몰% 이하여도 되며, 또한 0.5몰% 이상 20몰% 이하여도 된다.

[0080] 상기 혼합물은, 탄소수 n+m의 플루오로카본을 포함한다. 상기 m은 1 이상의 정수이며, 바람직하게는 1 이상 3 이하, 보다 바람직하게는 1 이상 2 이하이다.

[0081] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본에 있어서의 탄소수 2 내지 3의 플루오로카본 함유율은, 예를 들어 50몰% 이상 100몰% 이하여도 되며, 80몰% 이상 100몰% 이하여도 된다.

[0082] 하나의 양태에 있어서, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.430㎚ 초과이며, 0.440㎚ 이상 2.00㎚ 이하여도 되며, 0.440㎚ 이상 1.00㎚ 이하여도 된다. 또한, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.430㎚ 초과, 바람직하게는 0.440㎚ 이상이며, 예를 들어 2.00㎚ 이하, 바람직하게는 1.00㎚ 이하이다.

[0083] 다른 양태에 있어서, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.460㎚ 초과이며, 0.470㎚ 이상 2.00㎚ 이하여도 되며, 0.470㎚ 이상 1.00㎚ 이하여도 된다. 또한, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 카본의 분자 직경은, 예를 들어 0.460㎚ 초과, 바람직하게는 0.470㎚ 이상이며, 예를 들어 2.00㎚ 이하, 바람직하게는 1.00㎚ 이하이다.

[0084] 또 다른 양태에 있어서, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 분자 직경은, 예를 들어 1.0㎚ 초과이며, 1.10㎚ 이상 2.00㎚ 이하여도 되며, 1.10㎚ 이상 1.50㎚ 이하여도 된다. 또한, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 카본의 분자 직경은, 예를 들어 1.0㎚ 초과, 바람직하게는 1.10㎚ 이상이며, 예를 들어 2.00㎚ 이하, 바람직하게는 1.50㎚ 이하이다.

[0085] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 비점은, 예를 들어 -80℃ 이상 -20℃ 이하여도 되고, 또한 -60℃ 이상 -30℃ 이하여도 되고, 특히 -50℃ 이상 -30℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 상기 혼합물 중, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본은, 가스(기체)로서 존재한다.

[0086] 또한, 탄소수 n의 플루오로카본의 비점과 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 비점의 차는, 예를 들어 0℃ 이상 20℃ 이하여도 되고, 또한 0℃ 이상 10℃ 이하여도 된다. 본 개시의 분리 방법에 의하면, 탄소수 n의 플루오로카본과 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본 비점이 근사한 경우라도, 탄소수 n의 플루오로카본을 분리할 수 있다.

[0087] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본은, 포화 플루오로카본 또는 불포화 플루오로카본이어도 되며, 바람직하게는 포화 플루오로카본이다.

[0088] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본으로서는, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본을 들 수

있다. 상기 하이드로클로로플루오로카본으로서는, 클로로트리플루오로에탄 등의 탄소수 2의 하이드로클로로플루오로카본 등을 들 수 있다. 상기 하이드로플루오로카본으로서는, 디플루오로에탄(예를 들어, 1,1-디플루오로에탄, 1,2-디플루오로에탄, 특히 1,1-디플루오로에탄), 트리플루오로에탄(예를 들어, 1,1,1-트리플루오로에탄, 1,1,2-트리플루오로에탄, 특히 1,1,1-트리플루오로에탄), 테트라플루오로에탄(예를 들어, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 특히 1,1,1,2-테트라플루오로에탄), 펜타플루오로에탄 등의 탄소수 2의 하이드로플루오로카본; 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로프로펜 등의 탄소수 3의 하이드로플루오로카본 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본은, 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 된다.

[0089] 바람직한 양태에 있어서, 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본은, 예를 들어 탄소수 2 내지 5의 플루오로카본이어도 되며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 3의 플루오로카본이어도 된다.

[0090] 상기 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본은, 1종 또는 2종 이상의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본이 2종 이상의 화합물을 포함하는 경우, 각각의 화합물의 분자 직경 및 비점이, 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0091] 상기 혼합물에 있어서의 탄소수 n의 플루오로카본 및 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본의 함유율은, 상기 혼합물의 전체에 있어서, 바람직하게는 90몰% 이상 100몰% 이하, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이다.

[0092] 상기 혼합물은, 플루오로카본의 공비 혼합물 또는 의공비 혼합물이어도 된다. 본 개시의 분리 방법에 의하면, 공비 혼합물 또는 의공비 혼합물이어도, 특정한 탄소수의 플루오로카본을 분리할 수 있다. 이러한 공비 혼합물 또는 의공비 혼합물로서는, 예를 들어 분리 대상의 플루오로카본(본 실시 형태에 있어서, 탄소수 n의 플루오로카본)의 비점과, 그 이외의 플루오로카본(본 실시 형태에 있어서, 탄소수 n+m의 플루오로카본)의 비점과의 차가, 1℃ 이상 20℃ 이하, 또한 3℃ 이상 18℃ 이하인 혼합물을 들 수 있다.

[0093] 하나의 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 탄소수 1의 플루오로카본일 수 있고, 상기 탄소수 n+m의 플루오로카본은, 탄소수 2 이상의 플루오로카본일 수 있다.

[0094] 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 탄소수 2의 플루오로카본일 수 있고, 상기 탄소수 n+m의 플루오로카본은, 탄소수 3 이상의 플루오로카본일 수 있다.

[0095] 또 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 탄소수 1의 플루오로카본일 수 있고, 상기 탄소수 n+m의 플루오로카본은, 탄소수 3 이상의 플루오로카본일 수 있다.

[0096] 또 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 탄소수 1의 플루오로카본일 수 있고, 상기 탄소수 n+m의 플루오로카본은, 탄소수 4 이상의 플루오로카본일 수 있다.

[0097] 또 다른 양태에 있어서, 상기 탄소수 n의 플루오로카본은, 탄소수 2의 플루오로카본일 수 있고, 상기 탄소수 n+m의 플루오로카본은, 탄소수 5 이상의 플루오로카본일 수 있다.

[0098] 상기 혼합물은, 탄소수 n의 플루오로카본 및 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본 이외에, 다른 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이러한 다른 화합물의 비점은, 예를 들어 -100℃ 이하여도 되고, -150℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 이러한 다른 화합물은, 기체(가스)로서 상기 혼합물에 포함된다.

[0099] 상기 그 밖의 화합물로서는, 질소, 산소, 이산화탄소, 물 등을 들 수 있다.

[0100] (흡착재)

[0101] 상기 흡착재는 탄소수 n의 플루오로카본을 흡착할 수 있다. 대표적으로는, 상기 흡착재는 탄소수 n의 플루오로카본을 흡착하고, 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본을 흡착하지 않는다. 그 때문에, 탄소수 n의 플루오로카본 및 탄소수 n+m 이상의 플루오로카본과 포함하는 혼합물과, 흡착재를 접촉시킴으로써, 해당 혼합물로부터 탄소수 n의 플루오로카본을 분리할 수 있다.

[0102] 상기 흡착재는 흡착매로서, 세공을 갖는 다공체를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 세공에 탄소수 n의 플루오로카본이 흡착됨으로써, 상기 혼합물로부터 탄소수 n의 플루오로카본을 분리할 수 있다.

[0103] 바람직하게는, 상기 다공체의 유효 세공 직경은, 탄소수 n+m의 플루오로카본의 분자 직경보다도 작다. 상기 유효 세공 직경이, 탄소수 n+m의 플루오로카본의 분자 직경보다도 작으면, 탄소수 n의 플루오로카본을 보다 확실하게 분리할 수 있다.

[0104] 여기서, 유효 세공 직경은, 다공체와 흡착질을 접촉시킨 경우에 있어서, 해당 흡착질의 흡착의 정도와 분자 직경으로부터 결정되는 다공체의 세공 직경이며, 구체적으로는, Horvath-Kawazoe법을 이용하여, 질소 흡착 등온선의 상대압을 유효 세공 직경으로 환산함으로써 구할 수 있다. 환산식으로서는, J. Chem. Eng. Jpn., 1983, 16, 6, 470-475에 기재된 계산식을 이용해도 되고, 환산식 중의 파라미터값으로서는, 카본과 질소의 조합에 기초하는 값을 사용해도 된다.

[0105] 상기 다공체의 유효 세공 직경은, 예를 들어 0.30㎚ 이상 0.46㎚ 이하, 바람직하게는 0.32㎚ 이상 0.44㎚ 이하이다. 하나의 양태에 있어서, 상기 다공체의 유효 세공 직경은, 예를 들어 0.30㎚ 이상, 바람직하게는 0.32㎚ 이상이며, 예를 들어 0.46㎚ 이하, 바람직하게는 0.44㎚ 이하이다.

[0106] 상기 다공체의 비표면적은, 예를 들어 40㎡/g 이상, 바람직하게는 100㎡/g 이상, 보다 바람직하게는 300㎡/g 이상일 수 있으며, 예를 들어 2,000㎡/g 이하여도 되고, 1, 000㎡/g이하여도 된다. 상기 다공체의 비표면적은, 질소 가스의 흡착 등온선으로부터, BET법을 이용하여 산출된다.

[0107] 상기 다공체에 있어서의, 탄소수 n의 플루오로카본의 평형 흡착량은, 온도 303K, 압력 0.4Pa 내지 1MPa의 범위에서 측정한 경우, 예를 들어 1g/10g 이상이어도 되고, 100g/10g 이하여도 된다.

[0108] 상기 다공체는, 분말상(입자상), 막상, 입상, 성형체(펠릿상 등) 등이어도 되며, 성형체인 것이 바람직하고, 펠릿상인 것이 더욱 바람직하다. 펠릿은, 원주상이어도 구상이어도 된다. 원주상의 경우, 해당 원기둥의 반경은 1.6㎜ 이상 6㎜ 이하인 것이 바람직하고, 해당 원기둥의 두께는 2㎜ 이상 6㎜ 이하인 것이 바람직하다. 구상의 경우, 진구가 아닌 것도 포함하고, 해당 구의 반경은 4㎜ 이상 12㎜ 이하인 것이 바람직하다.

[0109] 상기 다공체는, 예를 들어 제올라이트, 활성탄, 실리카겔 및 금속 유기 구조체(PCP: Porous Coordination Polymer, 또는 MOF: Metal-Organic Framework)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 대표적으로는, 금속 유기 구조체를 포함한다.

[0110] 상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과, 1종 또는 2종 이상의 유기 배위자를 포함하는 것이 바람직하다. 유기 배위자는, 대표적으로는, 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는 것이 바람직하다. 유기 배위자가 금속 이온에 배위함으로써, 규칙성이 높고, 3차원적으로 연속한 구조(예를 들어, 네트워크 구조)가 형성되고, 금속 이온 및 유기 배위자의 사이에 세공이 형성된다. 이러한 3차원 구조에 있어서, 금속 이온의 종류와 유기 배위자를 조합함으로써, 금속 유기 구조체의 유효 세공 직경이나 유연성, 금속 유기 구조체와 흡착질과의 상호 작용을 제어할 수 있다.

[0111] 또한, 금속 유기 구조체는, 흡착질의 흡착과 탈착을 반복한 후라도 흡착량 (최대 흡착량)이 저하되지 않아, 반복 내구성이 높다. 또한, 금속 유기 구조체는, 온도(열)나 습도의 영향을 받기 어렵고, 고온 고습하에서 장시간 보존한 경우라도, 흡착량이 저하되지 않아, 고온 고습 내구성이 높다.

[0112] 상기 금속 이온은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 Ia족, IIa족, IIIa족, IVa 내지 VIII족, Ib 내지 VIb족에서 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 이온이다. 이러한 금속은, 바람직하게는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ro, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, TI, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, En, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는, Zn, Cu, Ti, Co, Mn, Al, Ca, Zr 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0113] 구체적으로는, 이러한 금속 이온은, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, Ln^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, V^{4+}, V^{3+}, V^{2+}, Nb^{3+}, Ta^{3+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, W^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Re^{3+}, Re^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ru^{3+}, Ru^{2+}, Os^{3+}, Os^{2+}, Co^{3+}, Co^{2+}, Rh^{2+}, Rh^{+}, Ir^{2+}, Ir^{+}, Ni^{2+}, Ni^{+}, Pd^{2+}, Pd^{+}, Pt^{2+}, Pt^{+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, TI^{3+}, Si^{4+}, Si^{2+}, Ge^{4+}, Ge^{2+}, Sn^{4+}, Sn^{2+}, Pb^{4+}, Pb^{2+}, As^{5+}, As^{3+}, As^{+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{+}, Bi^{5+}, Bi^{3+}, Bi^{+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, En^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 및 Yb^{3+}로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Ti^{4+}, Ti^{3+}, Co^{3+}, Co^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Zr^{4+} 및 Mg^{2+}로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0114] 상기 금속 이온은, 1종만이어도 2종 이상이어도 된다. 바람직하게는, 상기 금속 이온은 1종이다.

[0115] 바람직한 양태에 있어서, 상기 금속 이온은, Zn 이온이며, 바람직하게는 Zn^{2+}이다.

[0116] 상기 유기 배위자는, 금속 이온에 배위 결합할 수 있는 기를 1 분자 중에 2개 이상 포함하는 것이면 특별히 한정되지는 않는다. 상기 배위 결합은, 예를 들어 금속 이온과 배위 결합을 형성할 수 있는 관능기에 의해 형성된다.

[0117] 상기 배위 결합을 형성할 수 있는 관능기로서는, 예를 들어 -COOH, $-CS_2H$, $-NO_2$, $-B(OH)_2$, $-SO_3H$, $-Si(OH)_3$, $-Ge(OH)_3$, $-Sn(OH)_3$, $-Si(SH)_4$, $-Ge(SH)_4$, $-Sn(SH)_3$, $-PO_3H$, $-AsO_3H$, $-AsO_4H$, $-P(SH)_3$, $-As(SH)_3$, $-CH(RSH)_2$, $-C(RSH)_3$, $-CH(RNH_2)_2$, $-C(RNH_2)_3$, $-CH(ROH)_2$, $-C(ROH)_3$, $-CH(RCN)_3$ 및 $-C(RCN)_3$을 들 수 있다. 상기 식 중, R은, 단결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기(예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, i-프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, tert-부틸렌 또는 n-펜틸렌기), 탄소수 6 내지 14의 2가의 방향족기(예를 들어, 예를 들어 페닐렌) 또는 상기 알킬렌기와 방향족기의 조합(예를 들어, -페닐렌-알킬렌-페닐렌-)이다. 또한, 상기 배위 결합을 형성할 수 있는 관능기는, 복소환 중에 포함되는 헤테로 원자(예를 들어, N, O, S, B, P, Si, Al)여도 되며, 바람직하게는 복소환 중에 포함되는 질소 원자여도 된다.

[0118] 바람직한 양태에 있어서, 상기 배위 결합을 형성할 수 있는 관능기는, -COOH 및 복소환에 포함되는 질소 원자 등일 수 있다.

[0119] 상기 유기 배위자는, 바람직하게는 2자리 이상이 되도록 상기 관능기를 갖는다. 이러한 유기 배위자에 있어서, 관능기 이외의 부분은, 유기 배위자가 금속 이온과 배위 결합을 형성 가능한 한, 한정되지는 않는다.

[0120] 하나의 양태에 있어서, 상기 유기 배위자는, 포화 혹은 불포화의 지방족 화합물 또는 방향족 화합물에서 유래한다. 또한, 상기 배위자는, 이러한 지방족 화합물과 방향족 화합물이 결합한 화합물(이하, 「지방족 방향족 화합물」이라고도 함)에서 유래하고 있어도 된다.

[0121] 상기 지방족 화합물 또는 지방족 방향족 화합물의 지방족 부분은, 직쇄, 분지쇄 또는 환상이어도 된다. 지방족 부분은, 환상인 경우, 복수의 환을 갖고 있어도 된다. 상기 지방족 화합물 또는 지방족 방향족 화합물의 지방족 부분은, 바람직하게는 1 내지 15개의 탄소 원자를 갖고, 보다 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 탄소 원자를 갖는다. 바람직한 양태에 있어서, 상기 지방족 부분은, 메탄, 아다만탄, 아세틸렌, 에틸렌 또는 부타디엔에서 유래한다.

[0122] 상기 방향족 화합물 또는 방향족 지방족 화합물의 방향족 부분은, 1개 이상의 환, 예를 들어 2, 3, 4 또는 5개의 환을 갖고 있어도 된다. 이들 환은, 축합하고 있어도, 축합하지 않고 있어도 된다. 상기 방향족 화합물 또는 지방족 방향족 화합물의 방향족 부분은, 바람직하게는 1, 2 또는 3개, 보다 바람직하게는 1 또는 2개의 환을 갖는다. 또한, 상기 화합물의 각 환은, 환 중에 적어도 1종의 헤테로 원자, 예를 들어 N, O, S, B, P, Si, Al, 바람직하게는 N, O 또는 S를 갖고 있어도 된다. 방향족 화합물 또는 방향족 지방족 화합물의 방향족 부분은, 탄소수 6의 환을 1 또는 2개 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 부분은, 2개인 경우, 이러한 2개의 환은 축합하고 있어도, 축합하고 있지 않아도 된다. 바람직한 양태에 있어서, 이러한 방향족 부분은, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 비피리딜 또는 피리딜에서 유래한다.

[0123] 하나의 양태에 있어서, 상기 유기 배위자는, 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산에서 유래한다.

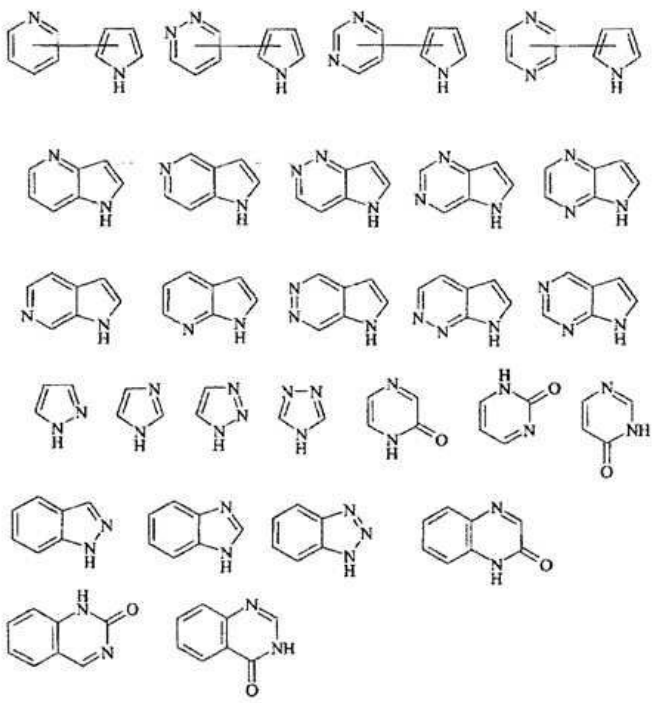
[0124] 상기 디카르복실산으로서는, 예를 들어 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 말레산, 1,4-부탄디카르복실산, 1,4-부텐디카르복실산, 4-옥소피란-2,6-디카르복실산, 1,6-헥산디카르복실산, 데칸디카르복실산, 1,8-헵타데칸디카르복실산, 1,9-헵타데칸디카르복실산, 헵타데칸디카르복실산, 아세틸렌디카르복실산, 1,2-벤젠디카르복실산, 1,3-벤젠디카르복실산, 2,3-피리딘디카르복실산, 피리딘-2,3-디카르복실산, 1,3-부타디엔-1,4-디카르복실산, 1,4-벤젠디카르복실산, p-벤젠디카르복실산, 이미다졸-2,4-디카르복실산, 2-메틸퀴놀린-3,4-디카르복실산, 퀴놀린-2,4-디카르복실산, 퀴녹살린-2,3-디카르복실산, 6-클로로퀴녹살린-2,3-디카르복실산, 4,4'-디아미노페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 퀴놀린-3,4-디카르복실산, 7-클로로-4-히드록시퀴놀린-2,8-디카르복실산, 디이미드디카르복실산, 피리딘-2,6-디카르복실산, 2-메틸이미다졸-4,5-디카르복실산, 티오펜-3,4-디카르복실산, 2-이소프로필이미다졸-4,5-디카르복실산, 테트라하이드로피란-4,4-디카르복실산, 페릴렌-3,9-디카르복실산, 페릴렌디카르복실산, 플루리올 E200-디카르복실산, 3,6-디옥사옥탄디카르복실산, 3,5-시클로 헥사디엔-1,2-디카르복실산, 옥탄디카르복실산, 펜탄-3,3-디카르복실산, 4,4'-디아미노-1,1'-비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 벤지딘-3,3'-디카르복실산, 1,4-비스(페닐아미노)벤젠-2,5-디카르복실산, 1,1'-비나프틸디

카르복실산, 7-클로로-8-메틸퀴놀린-2,3-디카르복실산, 1-아닐리노-안트라퀴논-2,4'-디카르복실산, 폴리테트라히드로푸란250-디카르복실산, 1,4-비스(카르복시메틸)피페라진-2,3-디카르복실산, 7-클로로퀴놀린-3,8-디카르복실산, 1-(4-카르복시)페닐-3-(4-클로로)페닐피라졸린-4,5-디카르복실산, 1,4,5,6,7,7-헥사클로로-5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 페닐인단디카르복실산, 1,3-디벤질-2-옥소이미다졸리딘-4,5-디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 나프탈렌-1,8-디카르복실산, 2-벤조일벤젠-1,3-디카르복실산, 1,3-디벤질-2-옥소이미다졸리딘-4,5-cis-디카르복실산, 2,2'-비퀴놀린-4,4'-디카르복실산, 피리딘-3,4-디카르복실산, 3,6,9-트리옥사운데칸디카르복실산, 히드록시벤조페논디카르복실산, 플루리올 E300-디카르복실산, 플루리올 E400-디카르복실산, 플루리올 E600-디카르복실산, 피라졸-3,4-디카르복실산, 2,3-피라진디카르복실산, 5,6-디메틸-2,3-피라진디카르복실산, 4,4'-디아미노(디페닐에테르)디이미드디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄디이미드디카르복실산, 4,4'-디아미노(디페닐술폰)디이미드디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 8-메톡시-2,3-나프탈렌디카르복실산, 8-니트로-2,3-나프탈렌디카르복실산, 8-술포-2,3-나프탈렌디카르복실산, 안트라센-2,3-디카르복실산, 2',3'-디페닐-p-터페닐-4,4"-디카르복실산, (디페닐에테르)-4,4'-디카르복실산, 이미다졸-4,5-디카르복실산, 4(1H)-옥소티오크로멘-2,8-디카르복실산, 5-tert-부틸-1,3-벤젠디카르복실산, 7,8-퀴놀린디카르복실산, 4,5-이미다졸디카르복실산, 4-시클로헥센-1,2-디카르복실산, 헥사트리아콘탄디카르복실산, 테트라데칸디카르복실산, 1,7-헵탄디카르복실산, 5-히드록시-1,3-벤젠디카르복실산, 2,5-디히드록시-1,4-디카르복실산, 피라진-2,3-디카르복실산, 푸란-2,5-디카르복실산, 1-노넨-6,9-디카르복실산, 에이코센 디카르복실산, 4,4'-디히드록시디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 1-아미노-4-메틸-9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-2,3-디카르복실산, 2,5-피리딘디카르복실산, 시클로헥센-2,3-디카르복실산, 2,9-디클로로플루오르빈-4,11-디카르복실산, 7-클로로-3-메틸퀴놀린-6,8-디카르복실산, 2,4-디클로로벤조페논-2',5'-디카르복실산, 1,3-벤젠디카르복실산, 2,6-피리딘디카르복실산, 1-메틸피롤-3,4-디카르복실산, 1-벤질-1H-피롤-3,4-디카르복실산, 안트라퀴논-1,5-디카르복실산, 3,5-피라졸디카르복실산, 2-니트로벤젠-1,4-디카르복실산, 헵탄-1,7-디카르복실산, 시클로부탄-1,1-디카르복실산, 1,14-테트라데칸디카르복실산, 5,6-데히드로노르보르난-2,3-디카르복실산, 5-에틸-2,3-피리딘디카르복실산 및 캄포디카르복실산을 들 수 있다.

[0125] 상기 트리카르복실산으로서는, 예를 들어 2-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실산, 7-클로로-2,3,8-퀴놀린트리카르복실산, 1,2,3-, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 2-포스포노-1,2,4-부탄트리카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 4,4',4"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스벤조산, 1-히드록시-1,2,3-프로판트리카르복실산, 4,5-디히드로-4,5-디옥소-1H-피롤로[2,3-F]퀴놀린-2,7,9-트리카르복실산, 5-아세틸-3-아미노-6-메틸벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 3-아미노-5-벤조일-6-메틸벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 1,2,3-프로판트리카르복실산 및 오린트리카르복실산을 들 수 있다.

[0126] 상기 테트라카르복실산으로서는, 1,1-디옥시드페릴로[1,12-BCD]티오펜-3,4,9,10-테트라카르복실산, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 또는 (페릴렌-1,12-술폰)-3,4,9,10-테트라카르복실산 등의 페릴렌테트라카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 또는 메소-1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 등의 부탄테트라카르복실산, 데칸-2,4,6,8-테트라카르복실산, 1,4,7,10,13,16-헥사옥사시클로옥타데칸-2,3,11,13-테트라카르복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산, 1,2,11,12-도데칸테트라카르복실산, 1,2,5,6-헥산테트라카르복실산, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 1,2,9,10-데칸테트라카르복실산, 벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 테트라히드로푸란테트라카르복실산 및 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 등의 시클로펜탄테트라카르복실산을 들 수 있다.

[0127] 하나의 양태에 있어서, 상기 유기 배위자는, 환 헤테로 원자에 의해 배위 결합을 형성할 수 있는 복소환에서 유래한다. 이러한 복소환으로서는, 이하의 복소환을 들 수 있다. 해당 복소환은, 비치환이어도 치환되어 있어도 된다.



[0128]

[0129] 하나의 양태에 있어서, 유기 배위자는, 디아졸, 트리아졸 등의 아졸에서 유래하고, 바람직하게는 트리아졸에서 유래한다.

[0130] 바람직한 양태에 있어서, 상기 유기 배위자는, 디카르복실산에서 유래하는 유기 배위자 및 아졸에서 유래하는 유기 배위자를 포함하고, 바람직하게는 옥살산에서 유래하는 유기 배위자 및 1,2,4-트리아졸에서 유래하는 유기 배위자를 포함한다.

[0131] 바람직한 양태에 있어서, 상기 유기 배위자는, 1,4-벤젠디카르복실산, 1,2-벤젠디카르복실산, 말레산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 4,4',4"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스벤조산, 옥살산, 4,4'-비피리딘, 트리아졸, 이미다졸, 3,3'-비피라졸, 벤즈이미다졸 및 3,5-피리딘디카르복실산에서 선택된다.

[0132] 상기 유기 배위자는, 1종만이어도, 2종 이상이어도 된다.

[0133] 또한, 본 개시에 있어서 「화합물에서 유래하는」것에는, 화합물 자체인 것 에 더하여, 이러한 화합물의 일부가 프로톤화한 형태의 것이나, 완전히 프로톤화한 형태의 것인 것이 포함된다.

[0134] 상기 금속 유기 구조체는, 금속 이온과 유기 배위자를 접촉시킴으로써 제조할 수 있다.

[0135] 이러한 금속 이온과 유기 배위자의 접촉은, 용매의 존재하에서 실시해도 된다. 상기 용매로서는, 물, 에탄올, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 메탄올, 클로로벤젠, 디에틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 물, 과산화수소, 메틸아민, 수산화나트륨 용액, N-메틸피롤리돈에테르, 아세토니트릴, 염화벤질, 트리에틸아민, 혹은 에틸렌글리콜 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0136] 상기 금속 이온과 유기 배위자의 접촉은, 가압하에서 실시해도 되고, 상압하에서 실시해도 된다. 또한, 이러한 접촉을 실시할 때의 온도는, 예를 들어 10 내지 200℃여도 되고, 10 내지 150℃여도 된다. 또한, 이러한 접촉을 실시할 때, 교반을 행해도 된다.

[0137] 금속 이온이 Zn^{2+}를 포함하고, 유기 배위자가 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 경우, 이러한 금속 이온과 유기 배위자의 접촉 시, 용매로서 물 및 에탄올의 혼합액을 사용하고, 상압하, 예를 들어 10 내지 30℃의 온도에서 교반함으로써 금속 유기 구조체를 제조할 수 있어, 생산성이 양호하다.

[0138] 상기 흡착재에 있어서의 다공체의 함유율은, 예를 들어 50질량% 이상 100질량% 이하, 바람직하게는 70질량% 이상 100질량% 이하, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상 100질량% 이하이다.

[0139] 흡착재는 상기 다공체 외에, 수지를 포함하고 있어도 된다. 이러한 수지로서는, 수지로서는, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 염화비닐 수지, 스티렌 수지, 비닐에테

르 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리카르보네이트 수지 및 폴리술폰 수지 등을 들 수 있다.

[0140] 상기 흡착재는 유화제, 소포제, 계면 활성제, 레벨링제, 증점제, 점탄성 조정제, 소포제, 습윤제, 분산제, 방부제, 가소제, 침투제, 향료, 살균제, 살진드기제, 곰팡이 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 대전 방지제, 난연제, 염료, 안료 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또한, 상기 흡착재는 분말상, 입상, 플레이크상 또는, 펠릿상이어도 된다.

[0141] (혼합물과 흡착재의 접촉)

[0142] 상기 혼합물과 상기 흡착재를 접촉시킴으로써, 혼합물에 포함되는 탄소수 n의 플루오로카본이 흡착재에 흡착되고, 혼합물로부터 탄소수 n의 플루오로카본을 분리할 수 있다. 하나의 양태에 있어서, 이러한 혼합물과 흡착재의 접촉 시, 혼합물은, 가스(기체)로서 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0143] 혼합물과 흡착재의 접촉은, 예를 들어 배치법 또는 칼럼법에 의해 실시해도 된다. 배치법은, 밀폐 가능한 용기에 흡착재와 혼합물을 넣고, 소정 온도 및 소정 압력의 조건하에서, 일정 시간 정치함으로써, 혼합물과 흡착재를 접촉시키는 방법이다. 또한, 칼럼법은, 흡착재를 용기(칼럼)에 충전하고, 혼합물을 해당 용기(칼럼) 내에 흘림으로써, 혼합물과 흡착재를 접촉시키는 방법이다.

[0144] 하나의 양태에 있어서, 상기 접촉 시의 온도는, 예를 들어 10℃ 이상 40℃ 이하여도 되고, 또한 15℃ 이상 35℃ 이하여도 된다. 다른 양태에 있어서, 상기 접촉 시의 온도는, 예를 들어 -10℃ 이상 30℃ 이하여도 되고, 0℃ 이상 30℃ 이하여도 되고, 15℃ 이상 30℃ 이하여도 된다. 또한, 상기 접촉 시의 압력(게이지압)은, 0.2MPaG 이상 2MPaG 이하여도 되고, 0.4MPaG 이상 1.5MPaG 이하여도 된다. 접촉 시의 압력이 상기 범위에 있음으로써, 흡착질이 흡착매에 흡착되기 쉬워져서 분리 효율이 향상될 수 있음과 함께, 흡착매의 세공 구조를 유지할 수 있다.

[0145] 상기 접촉을 칼럼법에 의해 실시하는 경우, 상기 혼합물의 유량은, 50mL/분 이상 1,000mL/분 이하여도 되고, 100mL/분 이상 500mL/분 이하여도 된다.

[0146] 흡착재에 흡착된 탄소수 n의 플루오로카본은, 감압, 승온 등에 의해 흡착재로부터 탈리할 수 있다. 이에 의해, 흡착재를 재생하고, 탄소수 n의 플루오로카본을 회수할 수 있다.

[0147] (정제)

[0148] 본 개시의 분리 방법은, 분리된 탄소수 n의 플루오로카본을 정제하는 것을 더 포함하고 있어도 된다. 이에 의해, 탄소수 n의 플루오로카본을 재이용하는 것이 가능하다.

[0149] 일 양태에 있어서, 상기 정제는, 증류 또는 정류에 의해 실시할 수 있다. 이러한 증류는, 일반적으로 사용되는 증류탑, 예를 들어 충전탑 또는 붕단탑을 사용하여 실시해도 된다. 증류탑의 탑정부로부터, 정제물이 유출물로서 유출되고, 잔부가 증류탑의 탑저부로부터, 관출물로서 유출된다. 증류탑의 이론단수는, 예를 들어 1 내지 100단이어도 된다. 증류 또는 정류 시의 압력(게이지압)은, 0MPaG 이상 5MPaG 이하여도 된다. 또한, 증류탑의 탑정부의 온도는, 예를 들어 -60℃ 이상 100℃ 이하여도 되고, 증류탑의 탑저부의 온도는, 예를 들어 50℃ 이상 200℃ 이하여도 된다. 증류 시, 추출 용제를 공존시켜도 된다.

[0150] 상기 유출물을 다시 증류하는 조작(2회 이상의 증류를 하는 조작)을 행함으로써, 정류를 실시할 수 있다.

[0151] (복합 재료)

[0152] 흡착재와, 탄소수 n의 플루오로카본을 포함하는 복합 재료도, 본 개시의 기술적 범위에 포함된다. 이러한 복합 재료에 있어서, 흡착재로서는, 상기에서 설명한 것을 어느 것이나 다 사용할 수 있고, 금속 유기 구조체를 포함하는 것이 바람직하다. 금속 유기 구조체에 있어서의 금속 이온은, 아연을 포함하는 것이 바람직하고, 유기 배위자는 옥살산 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 것이 바람직하다.

[0153] 복합 재료에 있어서, 탄소수 n의 플루오로카본의 함유량은, 흡착재 100질량부에 대하여 예를 들어 1질량부 이상 100질량부 이하, 바람직하게는 10질량부 이상 50질량부 이하이다.

[0154] 하나의 실시 양태에 있어서, 본 개시의 분리 방법은, 서로 분자 직경이 다른 2종 이상의 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고, 해당 특정의 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0155] 바람직한 양태에 있어서, 본 개시의 분리 방법은, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본과, 그 이외의 플루오

로카본을 포함하는 혼합물로부터, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본을 분리하는 것을 포함할 수 있고, 해당 특정의 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0156] 하나의 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은, 분자 직경이 0.300㎚ 이상 0.430㎚ 이하인 플루오로카본과, 분자 직경이 0.430㎚ 초과인 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 분자 직경이 0.30㎚ 이상 0.430㎚ 이하인 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고, 상기 분자 직경이 0.30㎚ 이상 0.430㎚ 이하인 플루오로카본의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시된다.

[0157] 다른 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은, 분자 직경이 0.300㎚ 이상 0.460㎚ 이하인 플루오로카본과, 분자 직경이 0.460㎚ 초과인 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 분자 직경이 0.30㎚ 이상 0.460㎚ 이하인 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고, 상기 분자 직경이 0.30㎚ 이상 0.460㎚ 이하인 플루오로카본의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시된다.

[0158] 또 다른 양태에 있어서, 이러한 분리 방법은, 분자 직경이 0.300㎚ 이상 1.0㎚ 이하인 플루오로카본과, 분자 직경이 1.0㎚ 초과인 플루오로카본을 포함하는 혼합물로부터, 분자 직경이 0.30㎚ 이상 1.0㎚ 이하인 플루오로카본을 분리하는 것을 포함하고, 상기 분자 직경이 0.30㎚ 이상 1.0㎚ 이하인 플루오로카본의 분리는, 해당 혼합물과 흡착재를 접촉시킴으로써 실시된다.

[0159] 상기 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 분자 직경은, 하나의 양태에 있어서, 0.300㎚ 이상 0.430㎚ 이하일 수 있고, 다른 양태에 있어서, 0.300㎚ 이상 0.460㎚ 이하일 수 있고, 또 다른 양태에 있어서, 0.300㎚ 이상 1.0㎚ 이하일 수 있다.

[0160] 본 실시 형태에 있어서, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 비점은, 예를 들어 -80℃ 이상 -20℃ 이하여도 되고, 또한 -60℃ 이상 -30℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 상기 혼합물 중, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본은, 가스(기체)로서 존재한다.

[0161] 본 실시 형태에 있어서, 상기 혼합물에 있어서의, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 함유율은, 상기 혼합물의 전체에 있어서, 예를 들어 0.1몰% 이상 50몰% 이하여도 되며, 또한 0.5몰% 이상 20몰% 이하여도 된다.

[0162] 본 실시 형태에 있어서, 상기 그 이외의 플루오로카본의 비점은, 예를 들어 -80℃ 이상 -20℃ 이하여도 되고, 또한 -60℃ 이상 -30℃ 이하여도 되며, 특히 -50℃ 이상 -30℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 상기 혼합물 중, 상기 그 이외의 플루오로카본은, 가스(기체)로서 존재한다.

[0163] 본 실시 형태에 있어서, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본 및 그 이외의 플루오로카본으로서는, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본을 들 수 있고, 소정의 분자 직경을 갖는 1종 또는 2종 이상을 선택할 수 있다.

[0164] 상기 하이드로클로로플루오로카본으로서는, 클로로디플루오로메탄, 클로로트리플루오로에탄을 들 수 있다.

[0165] 상기 하이드로플루오로카본으로서는, 디플루오로메탄; 디플루오로에탄(예를 들어, 1,1-디플루오로에탄, 1,2-디플루오로에탄, 특히 1,1-디플루오로에탄), 트리플루오로에탄(예를 들어, 1,1,1-트리플루오로에탄, 1,1,2-트리플루오로에탄, 특히 1,1,1-트리플루오로에탄), 테트라플루오로에탄(예를 들어, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 특히 1,1,1,2-테트라플루오로에탄), 펜타플루오로에탄 등의 탄소수 2의 하이드로플루오로카본; 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로프로펜, 헵타플루오로프로판, 헥사플루오로프로판 등의 탄소수 3의 하이드로플루오로카본을 들 수 있다.

[0166] 이러한 실시 형태에 있어서, 상기 혼합물에 있어서의 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본과 그 이외의 플루오로카본의 합계 함유율은, 상기 혼합물의 전체에 있어서, 바람직하게는 90몰% 이상 100몰% 이하, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이다.

[0167] 상기 혼합물은, 플루오로카본 이외의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이러한 화합물의 비점은, 예를 들어 -100℃ 이하여도 되고, -150℃ 이하여도 된다. 하나의 양태에 있어서, 이러한 다른 화합물은, 기체(가스)로서 상기 혼합물에 포함된다. 이러한 화합물로서는, 질소, 산소, 이산화탄소, 물 등을 들 수 있다.

[0168] 본 실시 형태에 있어서, 흡착재, 혼합물과 흡착재의 접촉은, 상기 실시 형태에 있어서의 구성과 마찬가지의 구성을 채용할 수 있다. 본 실시 형태에서는, 상기 정제를 더 실시해도 된다.

[0169] 본 실시 형태에는, 흡착재와 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본을 포함하는 복합 재료도 포함된다. 이러한

복합 재료에 있어서, 특정한 분자 직경을 갖는 플루오로카본의 함유량은, 흡착재 100질량부에 대하여 예를 들어 1질량부 이상 100질량부 이하, 바람직하게는 10질량부 이상 50질량부 이하이다.

[0170] **실시예**

[0171] 이하의 실시예에 의해 본 개시를 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들에 한정되지는 않는다.

[0172] 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3

[0173] 흡착재로서, 표 1, 3에 나타내는 금속 유기 구조체 1(CALF-20, Atomis사 제조), 금속 유기 구조체 2(NEJSAY, Atomis사 제조), 금속 유기 구조체 3(MIL-120, Atomis사 제조), 금속 유기 구조체 4(ZIF-8, Atomis사 제조), 제올라이트 1(MS-4A, 유니온쇼와사 제조), 제올라이트 2(MS-13X, 유니온쇼와사 제조)를 사용하였다. 사용하는 흡착재의 전처리로서, 110℃에서, 12h 진공 처리하였다.

[0174] (비표면적 측정)

[0175] 전처리를 행한 금속 유기 구조체(PCP) 1 내지 3에 대하여, 비표면적의 측정을 행하였다. 비표면적은, 마이크로트랙·벨(주) 제조의 자동 비표면적/세공 분포 측정 장치 「BELSORP-mini II」를 사용하여 측정하고, BET법에 의해 산출하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0176]

	약칭	중심 금속	BET(m^2/g)
실시예 1	CALF-20	Zn	400
실시예 2	NEJSAY	Cu	110
실시예 3	MIL-120	Al	50

[0177] (흡착량 측정)

[0178] 상술한 바와 같이 전처리를 행한 실시예 1 내지 3의 금속 유기 구조체(PCP) 1 내지 3에 대하여, 303K에 있어서, 클로로디플루오로메탄(R22) 및 펜타플루오로에탄(R125)의 흡착량의 측정을 행하였다. 흡착량 측정 장치로서, 측정 압력 범위에 따라서 하기의 표에 나타내는 2종의 장치를 사용하였다.

[0179] 또한, 전처리를 행한 금속 유기 구조체(PCP) 1 내지 4, 제올라이트 1, 2에 대하여, 흡착량을 측정하고, 흡착 등온선을 취득하였다. 흡착 등온선 취득 시의 흡착량은, 마이크로트랙·벨(주) 제조의 자동 비표면적/세공 분포 측정 장치 「BELSORP-max」 또는 「BELSORP-HP」를 사용하여 측정하였다.

표 2

[0180]

	명칭	측정 압력 범위
장치 1	마이크로트랙·벨(주) 제조 고정밀도 가스/상기 흡착량 측정 장치 [BELSORP-max]	0.4Pa 내지 100kPa
장치 2	마이크로트랙·벨(주) 제조 고압 가스 흡착량 측정 장치 [BELSORP-PH]	1kPa 내지 1MPa

[0181] 도 1에, 실시예 1의 금속 유기 구조체(PCP) 1(분말상)에 대하여, 303K에 있어서 측정한, 클로로디플루오로메탄(R22), 디플루오로메탄(R32), 펜타플루오로에탄(R125), 1,1,1-트리플루오로에탄(R143a)의 흡착 등온선을 나타낸다. 도 1로부터, 탄소수 1의 플루오로카본인 R22, R32는 금속 유기 구조체 1에 흡착하고, 탄소수 2의 플루오로카본인 R125, R143a는 거의 흡착하지 않았음을 알 수 있다.

[0182] 도 2에, 실시예 1의 금속 유기 구조체(PCP) 1(분말상)에 대하여, 283K, 293K, 303, 313K에 있어서 측정한, R22의 흡착 등온선을 나타낸다. 도 2로부터, 283K에서의 흡착량이 가장 많고, 293 내지 313K의 흡착량에 거의 차가 없다는 것을 알 수 있다. 측정에는, 「BELSORP-max」를 사용하였다.

[0183] 실시예 2, 3의 금속 유기 구조체(PCP) 2, 3, 비교예 1의 금속 유기 구조체(PCP)4, 비교예 2, 3의 제올라이트 1, 2(분말상)에 대해서도, 마찬가지로, R22, R125의 흡착 등온선을 취득하고, 평형에 도달한 흡착량을 표 3에 기재하였다. 측정에는, 「BELSORP-HP」를 사용하였다.

표 3

	약칭	R22 흡착량 (mmol)	R125 흡착량 (mmol)	세공 직경 (nm)	개구 직경 (nm)
실시예 1	CALF-20	2.15	0	0.44	0.29
실시예 2	NEJSAY	0.35	0	0.45	0.37
실시예 3	MIL-120	0.65	0	0.44	0.37
비교예 1	ZIF-8	0.25	0.23	1.14	0.34
비교예 2	MS-4A	0.23	0.15	0.4	-
비교예 3	MS-13X	2.9	3.6	13	-

[0184]

[0185] 도 3에 흡착재(다공체)로서, 비교예 2의 MS-4A, 비교예 3의 MS-13X에 대하여, 303K에 있어서 측정한 R22, R125의 흡착 등온선을 나타낸다. 측정에는, 「BELSORP-HP」를 사용하였다.

[0186] (혼합 가스의 흡착 파과 측정)

[0187] 도 4에 R125/R22=98mol%/2mol% 혼합 가스를 실시예 1의 CALF-20(펠릿상)을 충전한 흡착탑으로, 전체압 0.6MPaG, 온도 298K, 유량 250mL/min으로 유통시키고, 흡착탑 출구의 R22, R125 농도를 계측한 흡착 파과 곡선을 나타낸다. 흡착 파과 곡선으로부터 얻어진 R22 흡착량은 0.223g/g이며, 흡착 등온선의 평형 흡착량과 거의 동일한 값을 나타내었다. R125의 분자 직경은 0.446nm, R22의 분자 직경은 0.418nm였다.

[0188] 도 5에 R125/R32=92mol%/8mol% 혼합 가스를 실시예 1의 CALF-20(펠릿상)을 충전한 흡착탑으로, 전체압 0.6MPaG, 온도 298K, 유량 320mL/min으로 유통시키고, 흡착탑 출구의 R32, R125 농도를 계측한 흡착 파과 곡선을 나타낸다. 흡착 파과 곡선으로부터 얻어진 R32 흡착량은 0.129g/g이며, 흡착 등온선의 평형 흡착량과 거의 동일한 값을 나타내었다. R32의 분자 직경은 0.363nm였다.

[0189] (금속 유기 구조체의 반복 흡탈착 내구성 시험)

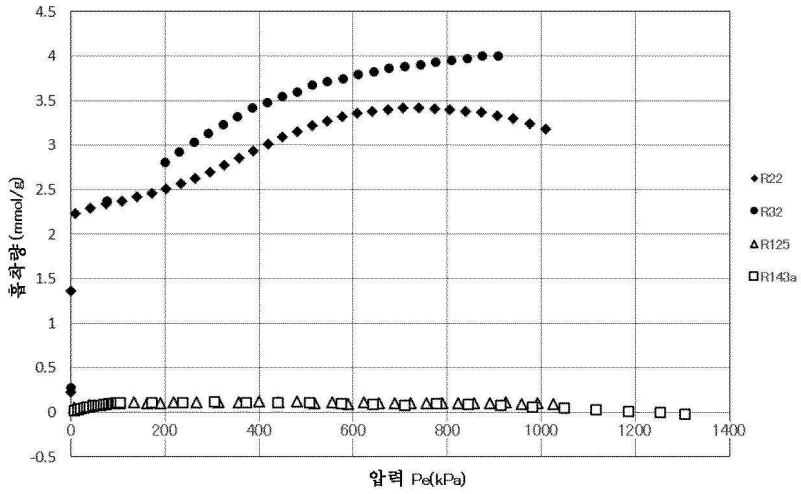
[0190] 도 6에, 실시예 1의 금속 유기 구조체(PCP) 1에 대하여, 온도 303K에 있어서, 클로로디플루오로메탄(R22)의 흡착과 탈착을 반복하고, 흡착량을 측정하여 얻어진 흡착 등온선을 나타낸다. 측정에는, 「BELSORP-HP」를 사용하였다. 300회의 반복 시험을 행한 후에 있어서도 최대 흡착량에 저하가 없어, 반복 흡탈착에 있어서, 내구성이 높다고 할 수 있다.

[0191] (고온 고습 내구성 시험)

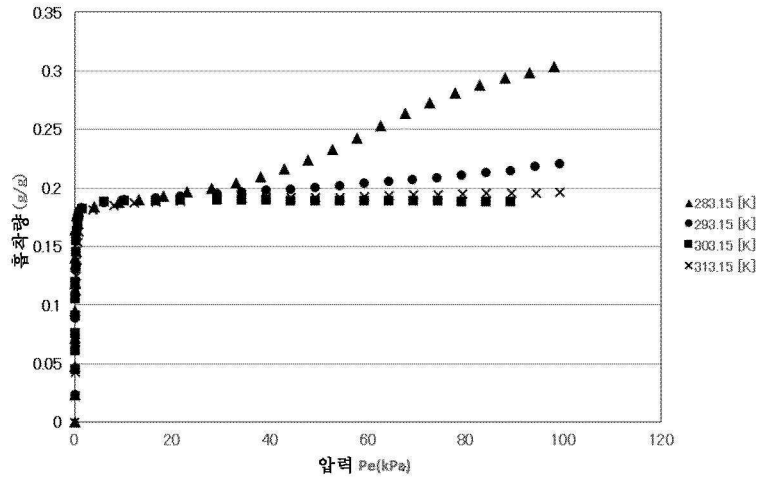
[0192] 도 7에, 실시예 1의 금속 유기 구조체(PCP) 1과, 실시예 1의 금속 유기 구조체(PCP) 1을, 온도 85℃, 습도 95% RH의 조건하에서 14일, 28일, 42일, 56일 보존한 각 시료에 대하여, 303K에 있어서, 클로로디플루오로메탄(R22)의 흡착량을 측정한 흡착 등온선을 나타낸다. 흡착 등온선 측정에는, 「BELSORP-HP」를 사용하였다. 고온 고습하에서 보존한 후의 시료에 있어서, 고온 고습하에서 보존하지 않은 경우와 비교하여도 흡착량의 저하가 억제되어 있어, 고온 고습 내구성이 양호하다고 할 수 있다.

도면

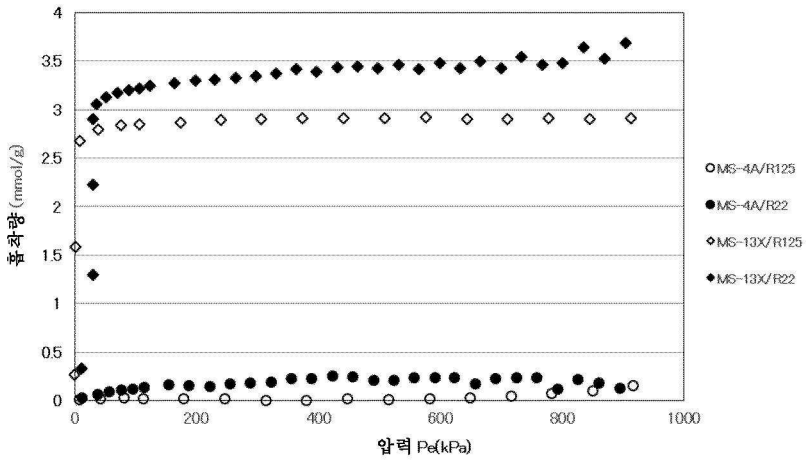
도면1



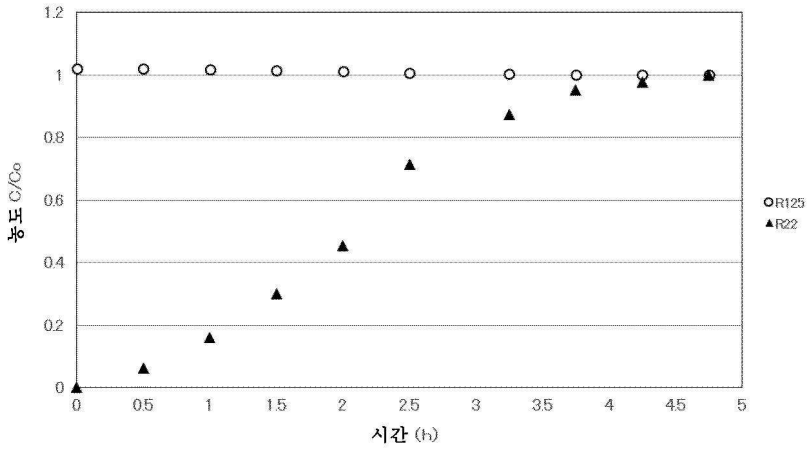
도면2



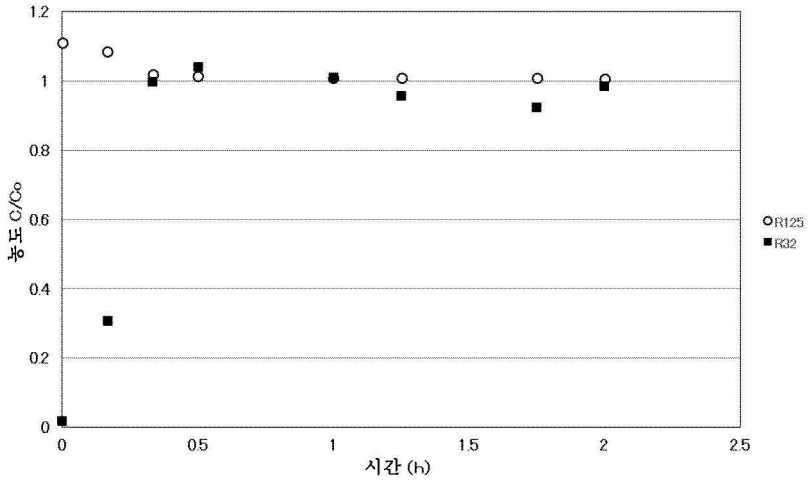
도면3



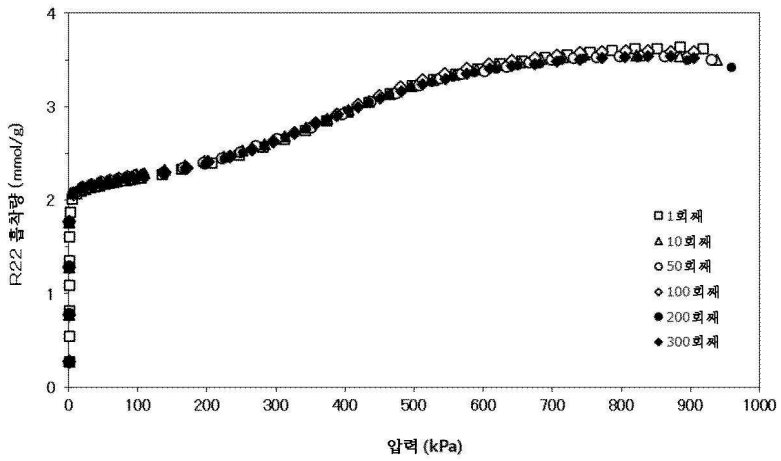
도면4


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
농도 C/Co
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
시간 (h)
R125
R22

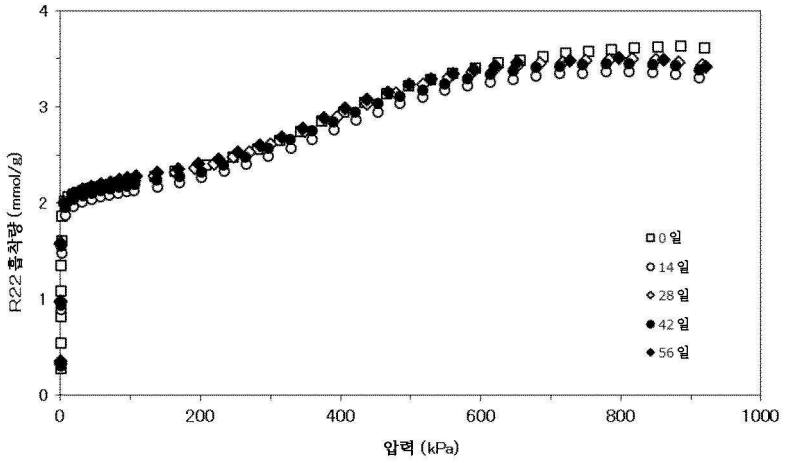
도면5


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
농도 C/Co
0
0.5
1
1.5
2
2.5
시간 (h)
R125
R32

도면6


4
3
2
1
0
R22 흡착량 (mmol/g)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
압력 (kPa)
1회째
10회째
50회째
100회째
200회째
300회째

도면7


R22 흡착량 (mmol/g)
압력 (kPa)
0
1
2
3
4
0
200
400
600
800
1000
0 일
14 일
28 일
42 일
56 일