

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4578063号
(P4578063)

(45) 発行日 平成22年11月10日 (2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日 (2010.9.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 7/12 (2006.01)
C O 7 C 11/18 (2006.01)
B O 1 D 53/02 (2006.01)
B O 1 J 20/22 (2006.01)
C O 7 F 15/06 (2006.01)

C O 7 C 7/12
C O 7 C 11/18
B O 1 D 53/02 Z
B O 1 J 20/22 A
C O 7 F 15/06

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-122867 (P2003-122867)
(22) 出願日 平成15年4月25日 (2003.4.25)
(65) 公開番号 特開2004-323455 (P2004-323455A)
(43) 公開日 平成16年11月18日 (2004.11.18)
審査請求日 平成18年4月21日 (2006.4.21)

(73) 特許権者 503154547
北川 進
大阪府寝屋川市寿町45番19号
(73) 特許権者 000134637
株式会社ナード研究所
兵庫県尼崎市西長洲町2丁目6番1号
(74) 代理人 100075409
弁理士 植木 久一
(74) 代理人 100067828
弁理士 小谷 悦司
(72) 発明者 北川 進
大阪府寝屋川市寿町45番19号
(72) 発明者 植村 卓史
京都府京都市左京区北白川久保田町57-106

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソプレンガスの選択的吸着剤およびその製法、並びにイソプレンガスの分離法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C o (N C S)₂ (N - [2 - (4 - ピリジル) エチル] イソニコチンアミド)₂ または
C o (N C S)₂ (N - [3 - (4 - ピリジル) プロピル] イソニコチンアミド)₂ を基本
構成単位とする多孔質配位高分子錯体からなることを特徴とするイソプレンガスの選択的
吸着剤。

【請求項2】

前記多孔質配位高分子錯体が、(5 . 5 ~ 6 . 0) × (3 . 5 ~ 4 . 0) Å の空隙を有
するものである請求項1に記載の吸着剤。

【請求項3】

C o のチオシアン酸塩と、N - [2 - (4 - ピリジル) エチル] イソニコチンアミドま
たはN - [3 - (4 - ピリジル) プロピル] イソニコチンアミドとを溶剤中で反応させ、
生成する沈澱から溶剤を揮発除去することを特徴とするイソプレンガスの選択的吸着剤の
製法。

【請求項4】

前記請求項1または2に記載の吸着剤を使用し、C₄ ~ C₆系炭化水素からイソプレンガ
スを吸着分離することを特徴とするイソプレンガスの分離法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、分子中にC oおよび／またはC uを含む特定の分子構造を有する多孔質配位高分子錯体からなり、イソプレンガスに対して特有の選択的吸着作用を示す吸着剤とその製法、並びに該吸着剤を用いたイソプレンガスの分離法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油留分として得られるC₄～C₆系炭化水素から特定の炭化水素を分離する方法としては、蒸留精製法、溶剤抽出法、あるいはゼオライトや活性炭などの吸着剤を用いた吸着分離法などが古くから実用化されている（特許文献1～3など）。しかしこれらの方法は、エネルギー効率や精製効率、製品純度などの点で必ずしも満足し得るものとは言えず、改善すべき点も多い。

10

【0003】

【特許文献1】

特開昭50-112304号公報

【特許文献2】

特公昭45-19682号公報

【特許文献3】

特公昭47-41323号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、C₄～C₆系炭化水素のうち特にイソプレンガスを、効率よく選択的に分別取得することのできる選択吸着性に優れた多孔質配位高分子錯体からなる吸着剤とその製法を提供すると共に、該吸着剤を用いたイソプレンガスの効率的な分離法を提供することにある。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明にかかるイソプレンガスの選択的吸着剤とは、ピリジンまたはピラジン誘導体を配位子とするC oおよび／またはC u錯体を基本構成単位とする多孔質配位高分子錯体からなるところに要旨が存在する。

【0006】

本発明に係る上記多孔質配位高分子錯体は、サイズが(5.5～6.0) × (3.5～4.0) Åの空隙を無数に有しており、これらがイソプレンガスに対して優れた吸着サイトとして作用することで、イソプレンガスに対して優れた選択的吸着性を発揮する。

30

【0007】

上記多孔質配位高分子錯体を構成する基本構成単位の中でも特に好ましいのは、C o (NCS)₂ (イソニコチン-4-アミノエチルピリジン)₂、C o (NCS)₂ (イソニコチン-4-アミノプロピルピリジン)₂またはC u₂ (2, 3-ピラジンジカルボキシレート)₂ (L) (Lはピラジンまたは4, 4-ビピリジンを表す)を基本構成単位とするものである。

【0008】

また本発明の製法は、上記要件を満たす選択的吸着剤の有用な製法として位置付けられるもので、C o化合物および／またはC u化合物とピリジン誘導体またはピラジン誘導体とを溶剤中で反応させ、生成する沈澱から溶剤を揮発除去するところに特徴を有している。その際に使用するピリジン誘導体としては、イソニコチン-4-アミノエチルピリジンまたはイソニコチン-4-アミノプロピルピリジンなどが、またピラジン誘導体として、2,3-ピラジンジカルボキシレートが好ましく使用される。

40

【0009】

そして本発明に係る上記吸着剤は、特にイソプレンガスに対して優れた選択的吸着性を有しているので、この吸着剤を使用すれば、C₄～C₆系炭化水素からイソプレンガスを選択的に効率よく吸着分離することができる。

【0010】

50

【発明の実施の形態】

上記の様に本発明における第一の特徴点は、ピリジン誘導体またはピラジン誘導体を配位子とするC oおよび／またはC u錯体を基本構成単位とする多孔質配位高分子錯体であり、該多孔質配位高分子錯体（具体例として[C o (N C S)₂(イソニコチン-4-アミノエチルピリジン)₂]_n）は図1に示す様な立体構造単位を有しているものと思われる。

【0011】

即ち、本発明の選択的吸着剤を構成する上記分子構造の多孔質配位高分子錯体は、ピリジンまたはピラジン誘導体を配位子とし、これにC oおよび／またはC uが結合した基本構造を有する多孔質配位高分子錯体であり、上記ピリジン誘導体の好ましい具体例としては、イソニコチン-4-アミノエチルピリジン (N-[2-(4-ピリジル)エチル]イソニコチンアミド) または イソニコチン-4-アミノプロピルピリジン (N-[3-(4-ピリジル)プロピル]イソニコチンアミド) 等が、また上記ピラジン誘導体の好ましい例としては2, 3-ピラジンジカルボキシレート等が例示される。

【0012】

従って、多孔質配位高分子錯体を構成する基本構成単位的具体例としては、C o (N C S)₂ (イソニコチン-4-アミノエチルピリジン)₂ (C o (N C S)₂ (N-[2-(4-ピリジル)エチル]イソニコチンアミド)₂)、空隙サイズは4. 4×4. 8 Å) や C o (N C S)₂ (イソニコチン-4-アミノプロピルピリジン)₂ (C o (N C S)₂ (N-[3-(4-ピリジル)プロピル]イソニコチンアミド)₂)、空隙サイズは5. 0×5. 5 Å) 等が好ましい例として挙げられる。また、該多孔質配位高分子錯体を構成する基本構成単位の他の好ましい例としては、C u₂ (2, 3-ピラジンジカルボキシレート)₂ (L) (Lはピラジンまたは4, 4-ビピリジンを表す) が挙げられる。

【0013】

これらの多孔質配位高分子錯体内に存在する上記無数の空隙は、イソプレンガスに対し好適な吸着サイトとなり、イソプレンガスに対し優れた吸着活性を示すものと考えられる。

【0014】

該多孔質配位高分子錯体の製法は追って詳述していくが、合成後に反応溶剤を揮発除去すると多孔質の粉末状として得ることができ、この粉末は、そのまま使用してもよく、或は必要によりバインダーや賦形剤、担体などを併用してペレット状や顆粒状に加工し、場合によっては押出し法などでハニカム状などに成形して使用することも可能である。

【0015】

本発明に係る上記多孔質配位高分子錯体の製造には、原料としてC o化合物および／またはC u化合物とピリジン誘導体またはピラジン誘導体を使用し、これらを反応溶剤中で反応させる方法が採用される。

【0016】

ここで用いられるC o化合物やC u化合物としては、後述する溶剤に可溶で且つピリジン誘導体またはピラジン誘導体と錯体を形成し得るものであれば特に制限されないが、好ましいものとしてはC o (S C N)₂, C u C l₂, C u (B F₄)₂などが挙げられる。

【0017】

またピリジン類としては、イソニコチン-4-アミノエチルピリジン (N-[2-(4-ピリジル)エチル]イソニコチンアミド) や イソニコチン-4-アミノプロピルピリジン (N-[3-(4-ピリジル)プロピル]イソニコチンアミド) など、ピラジン類としては、2, 3-ピラジンジカルボキシレート等を使用することもできる。

【0018】

反応溶剤としては、上記C o化合物やC u化合物およびピリジン誘導体やピラジン誘導体を溶解し得るものであれば特に制限なく使用することができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系溶剤；クロロホルムや四塩化炭素、テトラヒドロフランが単独溶剤として、或は任意の混合溶剤として使用できるが、これらの中でも特に好ましいのはアセトン等の低級ケトン系溶剤やメチルアルコール等の低級アルコール系溶剤などである。

【0019】

反応条件にも格別の制限はないが、好ましいのは、C o 化合物の酸化変質を防止するためアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で攪拌しつつ、室温、もしくは50～60℃程度に加熱する方法である。この反応で、原料として用いたC o 化合物やC u 化合物とピリジン誘導体やピラジン誘導体類との反応が進行し、例えば[C o (N C S)₂(C₁₃H₁₃N₃O)₂]_nや[C u (2,3-ピラジンジカルボキシレート)₂(ピラジン)]_nなどを基本構成単位とする図1に示した様な立体構造を有する多孔質配位高分子錯体が不溶性の沈澱として析出してくるので、これを濾過や遠心分離など任意の方法で反応溶剤から分離し、乾燥して反応溶剤を揮発除去すると、粉末状の多孔質配位高分子錯体からなるイソプレンガスの選択的吸着剤を得ることができる。

10

【0020】

なお、後記実施例にも記載する如く、上記反応によって生成する沈澱は、上記錯体が反応溶剤を分子中に取り込んで一体化した複合化合物として生成していると思われ、生成した沈澱を300℃程度まで加熱すると溶剤が徐々に離脱し、最後には熱分解してC o 酸化物やC u 酸化物のみが残存する。本発明では、溶剤を取り込んだ該複合化合物から溶剤を離脱除去した後の多孔質配位高分子錯体の状態で、目的とするイソプレンガスに対する選択的吸着能を発揮するので、反応によって得られる溶剤を含んだ錯体沈澱から溶剤を離脱させる必要がある。

【0021】

この溶剤離脱条件も特に制限されないが、当然のことながら錯体の熱分解温度未満の温度で行う必要があり、通常は真空下に100～230℃、好ましくは150～200℃の温度で30分～3時間加熱することによって行われる。

20

【0022】

溶剤を離脱させることによって得られる多孔質配位高分子錯体粉末は、前述した如く錯体分子中にサイズが(5.5～6.0)×(3.5～4.0) Åの微細空隙を無数に有する多孔質粉末であり、該空隙がイソプレンガスに対する選択的吸着サイトとなって、イソプレンガスを選択的に効率よく吸着捕捉する。従って、この粉末をそのまま、若しくは必要により顆粒状やペレット状、ハニカム状などに2次加工することにより、イソプレンガスの選択的吸着剤として有効に活用できる。

【0023】

また、イソプレンガスを飽和状態まで吸着した該吸着剤を150～200℃に加熱処理すると、吸着したイソプレンガスが離脱してイソプレンガスに対する選択的吸着活性を回復するので、該吸着と脱着再生を繰り返すことにより長期的に繰返し使用できる。

30

【0024】

上記の様に本発明に係るイソプレンガスの選択的吸着剤は、特定サイズの微細空隙を無数に有する多孔質配位高分子錯体粉末として卓越したイソプレンガスに対する選択的吸着能を有している。従って、この多孔質配位高分子錯体粉末を例えばC₄～C₆系の炭化水素混合ガスからイソプレンガスのみを選択的に取り出すことができ、イソプレンガスの分離精製に有効に活用できる。

【0025】

40

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは何れも本発明の技術的範囲に包含される。

【0026】

実施例1

アルゴン雰囲気下で、容量300mlのナス型フラスコにチオシアン酸コバルト525mg (3.00mmol)を入れ、これに反応溶媒として120mlのアセトンを加えて溶解させる。これに、イソニコチン-4-アミノエチルピリジン1362mg (6.00mmol)を60mlのアセトンに溶かした溶液を加えてから室温(25℃)で1時間攪拌し、生成する沈殿を濾取して乾燥すると、ピンク

50

色の錯体1600mgが得られる。この錯体を構造解析したところ、図1に示した様な $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O})_2]_n$ であることが確認された（空隙のサイズは $5.7 \times 3.8 \text{ \AA}$ ）。また、この錯体粉末を熱重量分析すると、 300°C 付近までは溶媒の離脱に伴うなだらかな重量減少が見られた後、該錯体粉末は熱分解する。

【0027】

この錯体を真空下に 200°C で2時間加熱して溶剤を離脱除去した後、得られる乾燥粉末16gを、イソプレンガスが充満した内容量1リットルの容器内に装入し、 25°C で24時間放置する。その後、錯体粉末を取り出して熱重量分析を行ったところ、錯体粉末1g当たり0.25gのイソプレンガスを吸着していることが確認された。

【0028】

他方、上記と同様にしてペンタンガスを充満させた容器に上記錯体粉末を装入し、同様に 25°C で24時間放置してから熱重量分析を行ったところ、ペンタンガスの脱着は殆ど認められず、ペンタンガスは吸着していないことが確認された。

【0029】

更に、上記と同様にして、イソプレンガス；50体積%とペンタンガス；50体積%を含む混合ガスを充満させた容器に上記錯体粉末を装入し、同様に 25°C で24時間放置した後、熱重量分析を行ったところ、イソプレンガスの脱着のみが確認され、ペンタンガスの吸着は殆ど認められなかった。

【0030】

これらの実験から、上記で得た錯体粉末は、イソプレンガスに対して優れた選択吸着性を有していることが分る。

【0031】

【発明の効果】

本発明は以上のように構成されており、ピリジンまたはピラジン誘導体を配位子とするCoおよび／またはCu錯体を基本構成単位とする多孔質配位高分子錯体からなる有用なイソプレンガスの選択的吸着剤とその製造技術を提供すると共に、該吸着剤を用いたイソプレンの分離精製法を提供し得ることになった。

【図面の簡単な説明】

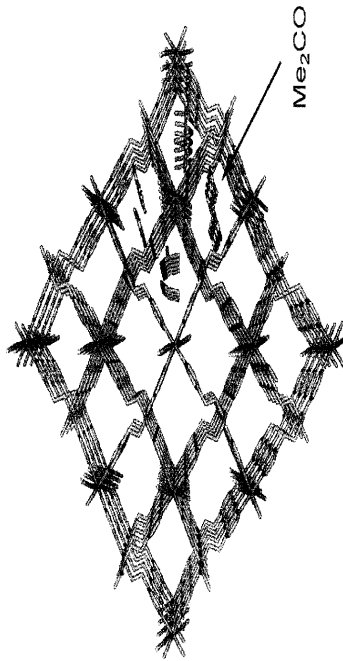
【図1】本発明の吸着剤を構成する多孔質配位高分子錯体の基本構成単位を例示する立体モデルである。

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 植村 一広
京都市左京区北白川山の元町20 第1双葉荘1号室
- (72)発明者 荒川 守正
兵庫県尼崎市西長洲町2丁目6番1号 株式会社ナード研究所内
- (72)発明者 田邊 進
兵庫県尼崎市西長洲町2丁目6番1号 株式会社ナード研究所内

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開昭61-218531 (JP, A)
特開平09-227571 (JP, A)
特開平09-227572 (JP, A)
特開2000-109485 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 7/12
C07C 11/18
B01D 53/02
B01J 20/22
C07F 1/08
C07F 15/06
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)