

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5134473号  
(P5134473)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 J 20/02 (2006.01)  
C O 1 B 31/18 (2006.01)B O 1 J 20/02  
C O 1 B 31/18A  
B

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2008-226712 (P2008-226712)  
 (22) 出願日 平成20年9月4日 (2008.9.4)  
 (65) 公開番号 特開2010-58056 (P2010-58056A)  
 (43) 公開日 平成22年3月18日 (2010.3.18)  
 審査請求日 平成23年8月19日 (2011.8.19)

(73) 特許権者 000195661  
 住友精化株式会社  
 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1  
 (74) 代理人 100086380  
 弁理士 吉田 稔  
 (74) 代理人 100103078  
 弁理士 田中 達也  
 (74) 代理人 100115369  
 弁理士 仙波 司  
 (74) 代理人 100130650  
 弁理士 鈴木 泰光  
 (74) 代理人 100135389  
 弁理士 白井 尚  
 (74) 代理人 100161274  
 弁理士 土居 史明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】吸着剤の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハロゲン化銅(II)と金属銅とを酸および担体の存在下で25～50にて反応させ、得られるハロゲン化銅(I)を該担体に担持することを特徴とする吸着剤の製造方法。

## 【請求項 2】

ハロゲン化銅(II)および酸を溶媒に溶解し、得られた溶液に担体を添加した後、さらに金属銅の粉体を添加して、ハロゲン化銅(II)と金属銅とを25～50にて反応させることよりハロゲン化銅(I)を生成し、次いで前記溶媒を除去して乾燥することにより、生成したハロゲン化銅(I)を前記担体に担持することを特徴とする吸着剤の製造方法。

10

## 【請求項 3】

ハロゲン化銅(II)が、塩化銅(II)であり、ハロゲン化銅(I)が塩化銅(I)である請求項1または2に記載の吸着剤の製造方法。

## 【請求項 4】

担体が、活性炭である請求項1～3のいずれかに記載の吸着剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、主に一酸化炭素やプロピレン等の分離精製に用いられる吸着剤の製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

鉄鋼業において発生する高炉ガスは、一酸化炭素、二酸化化炭素、窒素および水素等の混合ガスであり、回収されて加熱設備で燃料として利用する場合、発熱量の観点から一酸化炭素等の可燃性ガスと、その他の不燃性ガスを分離することが望ましい。また、天然ガスなどの炭化水素やメタノール等を改質して得られる改質ガスには、一酸化炭素、二酸化炭素および水素等が含まれ、一酸化炭素を分離精製することにより、ポリカーボネートおよびポリウレタン等の樹脂原料並びに酢酸およびアルデヒド類等の化成品原料として使用することができる。

## 【0003】

10

一酸化炭素等の分離精製に用いられる吸着剤としては、塩化銅(I)を担体に担持した吸着剤が知られ、このような吸着剤について、種々の製造方法が提案されている。

## 【0004】

塩化銅(I)を担体に担持させる方法としては、例えば、塩化銅(I)または酸化銅(I)の塩酸溶液中に活性炭を浸漬し、該溶液から取り出した後、乾燥させる方法(特許文献1)、塩化銅(I)または塩化銅(II)と塩化アルミニウムとを塩酸等の溶媒に溶解して、活性炭等を浸漬させた後、当該溶媒を留去し、80℃以上の温度、不活性ガスまたは還元性ガス流通下で処理する方法(特許文献2)、塩化銅(II)及びカルボン酸銅(II)を混合して担体に担持し、減圧下、不活性ガス雰囲気下または還元性ガス雰囲気下で加熱処理する方法(特許文献3)等が提案されている。

20

## 【0005】

【特許文献1】特開昭62-114646

【特許文献2】特開昭62-237942

【特許文献3】特開2005-289761

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献1および特許文献2に記載の方法によると、酸化され易い塩化銅(I)を原料として用いるため、その取り扱いへの配慮が必要である。また、特許文献2に記載の方法において、塩化銅(II)を用いる場合、得られた吸着剤中の塩化銅(II)を還元して塩化銅(I)とするためには、約400℃の高温処理が必要である場合があり、工業的に有利であるとは言い難い。また、特許文献3に記載の方法は、比較的高価なカルボン酸銅等を用いることから、工業的に有利な方法であるとは言い難い。

30

## 【0007】

本発明の課題は、高温処理することなく、容易で安価に塩化銅(I)を担持させた吸着剤を製造する方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、ハロゲン化銅(II)と金属銅とを酸および担体の存在下で20~50℃にて反応させて得られるハロゲン化銅(I)を当該担体に担持することを特徴とする吸着剤の製造方法を提供する。

40

## 【0009】

本発明に用いられるハロゲン化銅(II)としては、例えば、塩化銅(II)、臭化銅(II)およびヨウ化銅(II)等が挙げられる。中でも、経済性の観点から、塩化銅(II)が好ましく用いられる。これらハロゲン化銅(II)は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0010】

本発明において、金属銅は、例えば、粉体のものを用いることができる。金属銅粉体の粒度としては、ハロゲン化銅(II)との反応効率の観点から、例えば、200μm以下が好ましく、80μm以下がより好ましい。

50

**【0011】**

本発明において用いられる酸としては、例えば、塩化水素、臭化水素、無水硫酸、硝酸、蟻酸および酢酸などが挙げられる。これらの中でも、塩化水素が好ましく用いられる。

**【0012】**

本発明に用いられる担体としては、例えば、活性炭、ゼオライト、アルミナ、シリカ並びにポリスチレンおよびポリエチレンゴム等の樹脂等が挙げられる。これらの中でも、得られる吸着剤の吸着性能の観点から、活性炭、ゼオライト、アルミナおよびシリカが好ましく、活性炭がより好ましく用いられる。活性炭としては、ヤシ殻、石炭、木材等を原料にしたもの用いることができ、形状は粒状や粉状のものを用いることができる。

**【0013】**

本発明において、ハロゲン化銅（II）の使用量としては、担体100重量部に対して、得られる吸着剤の吸着性能の観点から、10～80重量部が好ましく、40～70重量部がより好ましい。

**【0014】**

また、金属銅の使用量としては、経済性の観点から、例えば、ハロゲン化銅（II）1モルに対して、0.8～1.2モルであることが好ましい。

**【0015】**

酸の使用量としては、例えば、金属銅1モルに対して、反応効率の観点から、0.1～100モルが好ましく、0.1～20モルがより好ましい。

**【0016】**

前記ハロゲン化銅（II）と金属銅とを反応させ、ハロゲン化銅（I）を担体に担持させる際に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノールおよびiso-ブロパノール等のアルコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-iso-ブロピルエーテルおよびジオキサン等のエーテル並びに水等を挙げることができる。これらの中でも、反応効率の観点から水およびエタノールを用いることが好ましい。これら溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

**【0017】**

また、溶媒の使用量としては、ハロゲン化銅（II）100重量部に対し、100～200重量部であることが好ましい。

**【0018】**

本発明において、ハロゲン化銅（II）と金属銅とを反応させて得られるハロゲン化銅（I）を担体に担持する具体的方法としては、特に限定されるわけではないが、例えば、ハロゲン化銅（II）および酸を溶媒に溶解し、担体を添加した後、金属銅の粉体を添加する方法等を挙げることができる。

**【0019】**

ハロゲン化銅（II）と金属銅とを反応させ、ハロゲン化銅（I）を担持させる際の雰囲気としては、不活性ガスまたは還元性ガスであることが好ましい。前記不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンおよびヘリウム等が挙げられ、還元性ガスとしては、水素、一酸化炭素、硫化水素およびホルムアルデヒド等を挙げることができる。これらの中でも、窒素が好ましく用いられる。

**【0021】**

本発明にかかる吸着剤は、前記反応後、例えば、前記溶媒をろ過して除去した後、好ましくは不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気の常圧下でまたは減圧下で乾燥することにより得ることができる。

**【0022】**

乾燥温度としては、20～150が好ましく、30～120がより好ましい。

**【0023】**

なお、溶媒をろ過した場合、ろ液に溶媒、酸、ハロゲン化銅（II）、金属銅および担体をさらに加えることによって、本発明の吸着剤の製造に再利用することができる。

10

20

30

40

50

**【0024】**

本発明によると、高温処理することなく、比較的低温条件にて、活性の高い吸着剤を得ることができる。

**【0025】**

本発明にかかる吸着剤は、一酸化炭素、一酸化窒素、エチレン、プロピレン、1-ブテン、iso-ブテン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの電子を有する化合物の吸着性能に優れるため、その分離精製に使用することができ、特に一酸化炭素およびプロピレンの吸着剤として有用である。また、再度、熱処理することなく吸脱着を繰り返しても、高い吸着性能を維持することができる。

**【発明の効果】**

10

**【0026】**

本発明によると、特に一酸化炭素やプロピレン等の分離に適した吸着剤を容易で安価に得ることができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0027】**

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれら実施例により限定されるものではない。

**【0028】****実施例1**

20

攪拌機、ガス導入管、温度計を備えた1000ml容の4つ口フラスコに、塩化銅(I)二水和物85.2gと36重量%塩酸400mlを仕込んだ後、活性炭(日本エンバイロケミカル社製、G2C8/14)100gを添加した。次に、窒素雰囲気下、金属銅(粒度230メッシュ以下)31.8gを添加し、25℃で3時間、攪拌した。その後、窒素雰囲気下、ろ過し、減圧下、110℃で乾燥することによって、塩化銅(I)を担持した吸着剤を得た。

**【0029】**

得られた吸着剤について、一酸化炭素、プロピレン、水素の吸着試験を実施した。

**【0030】**

30

**吸着試験方法**

あらかじめ重量を測定した吸着剤をサンプル管に入れる。温度200℃、減圧0.1Pa程度の条件下で2時間真空排気を実施したのち、サンプル管の空間容積をHeガスを用いて測定する。

**【0031】**

サンプル管の空間容積の測定方法は、次の手順による。まず、所定の容積を有する基準容器にHeガスを導入し圧力を測定する。次に真空にしておいたサンプル管に、基準容器のHeを導入し、圧力の減少値を測定する。そして減少した圧力値を用いて、サンプル管の空間容積を気体方程式から算出する。

**【0032】**

40

このようにしてサンプル管の空間容積を求めた後、測定吸着ガスを上記基準容器に導入し、圧力値を測定する。上記と同様にして真空にしておいたサンプル管に、基準容器から測定吸着ガスを導入し、圧力減少値を測定する。そして上記で求めたサンプル管の空間容積を用いて、気体方程式からガス吸着量を計算する。このガス吸収量をサンプル管に入れた吸着剤の重量で割ることによって、吸着量を算出する。なお、ガス吸着量は25における測定値である。

**【0033】**

試験結果を表1に示す。

**【0034】****実施例2**

攪拌機、ガス導入管、温度計を備えた1000ml容の4つ口フラスコに、実施例1の吸着剤の製造において、ろ過して得られたろ液240g、塩化銅(II)二水和物41.

50

3 g および 3.6 重量% 塩酸 200 ml 仕込んだ後、活性炭（日本エンバイロケミカル社製、G 2 C 8 / 14）100 g を添加した。次に、窒素雰囲気下、金属銅（粒度 230 メッシュ以下）15.4 g を添加し、25℃で3時間、攪拌した。その後、窒素雰囲気下、ろ過し、減圧下、110℃で乾燥することによって、塩化銅（I）を担持した吸着剤を得た。得られた吸着剤について、実施例1と同様にして、一酸化炭素、プロピレンおよび水素の吸着試験を実施した。試験結果を表1に示す。

#### 【0035】

##### 実施例3

実施例1において、3.6 重量% 塩酸 400 ml に代えて、3 重量% 塩酸 400 ml を用いた以外は実施例1と同様にして塩化銅（I）を担持した吸着剤を得た。得られた吸着剤について、実施例1と同様にして、一酸化炭素、プロピレンおよび水素の吸着試験を実施した。試験結果を表1に示す。

10

#### 【0036】

##### 実施例4

実施例1において、塩化銅（II）二水和物 85.2 g に代えて、無水塩化銅（II）67.2 g を、また、3.6 重量% 塩酸 400 ml に代えて、3.6 重量% 塩化水素エタノール溶液 400 ml を用いた以外は、実施例1と同様にして塩化銅（I）を担持した吸着剤を得た。得られた吸着剤について、実施例1と同様に、一酸化炭素、プロピレンおよび水素の吸着試験を実施した。試験結果を表1に示す。

#### 【0037】

##### 実施例5

実施例4において、3.6 重量% 塩化水素エタノール溶液 400 ml に代えて、3 重量% 塩化水素エタノール溶液 400 ml を用いた以外は、実施例4と同様にして塩化銅（I）を担持した吸着剤を得た。得られた吸着剤について、実施例1と同様に、一酸化炭素、プロピレンおよび水素の吸着試験を実施した。試験結果を表1に示す。

20

#### 【0038】

##### 【表1】

	一酸化炭素 吸着量 (ml/g)	プロピレン 吸着量 (ml/g)	水素 吸着量 (ml/g)
実施例1	5.1	6.0	0.30
実施例2	4.9	6.0	0.29
実施例3	4.8	5.8	0.31
実施例4	4.0	4.5	0.30
実施例5	4.5	5.5	0.32

30

#### 【0039】

表1の結果より、実施例1～5の吸着剤は、一酸化炭素やプロピレン等の電子を有する化合物に対する吸着性能に優れていることがわかる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100168099  
弁理士 鈴木 伸太郎  
(74)代理人 100168044  
弁理士 小淵 景太  
(72)発明者 中谷 光利  
兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1 住友精化株式会社内  
(72)発明者 坂本 純一  
兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1 住友精化株式会社内  
(72)発明者 畑 啓之  
兵庫県加古郡播磨町宮西 346番地の1 住友精化株式会社内

審査官 北村 龍平

(56)参考文献 特開昭62-237942(JP,A)  
特開2005-289761(JP,A)  
特開昭57-170825(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 20/00 - 20/34