

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-226277

(P2009-226277A)

(43) 公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01J 20/22 (2006.01)</b>	B01J 20/22 A	3E172
<b>B01D 53/02 (2006.01)</b>	B01D 53/02 Z	4C050
<b>B01D 53/04 (2006.01)</b>	B01D 53/04 F	4C055
<b>C07C 7/12 (2006.01)</b>	B01D 53/04 B	4D012
<b>C07C 11/24 (2006.01)</b>	C07C 7/12	4G066

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-72711 (P2008-72711)  
 (22) 出願日 平成20年3月21日 (2008. 3. 21)

(71) 出願人 000158301  
 岩谷瓦斯株式会社  
 東京都港区西新橋3丁目21番8号  
 (71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (74) 代理人 100087653  
 弁理士 鈴江 正二  
 (72) 発明者 長谷川 公司  
 滋賀県守山市勝部4丁目5番1号 岩谷瓦斯株式会社内  
 (72) 発明者 北川 進  
 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセチレン吸蔵材料とその製造方法及び高純度アセチレンの供給装置

## (57) 【要約】

【課題】 アセチレンガスを分解爆発を起こさない低い圧力で大量に貯蔵することのできる金属錯体を提供する。

【解決手段】 多孔質金属錯体からなるアセチレン吸蔵材料であって、2価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する2価の陰イオンである第1配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する第2配位子とでアセチレン吸着に適した細孔を有するように構成する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する第 2 配位子とで構成したアセチレン吸着に適した細孔を有する多孔質金属錯体からなるアセチレン吸蔵材料。

## 【請求項 2】

2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する電荷を持たない第 2 配位子とで構成される請求項 1 に記載のアセチレン吸蔵材料。

## 【請求項 3】

多孔質金属錯体を構成する遷移金属陽イオンと第 1 配位子及び第 2 配位子とのモル比が 2 : 2 : 1 である請求項 1 又は 2 に記載のアセチレン吸蔵材料。

## 【請求項 4】

2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子により形成される層状構造を、第 2 配位子が柱状に連結することにより多孔質構造を形成し、第 1 配位子に導入した置換基により細孔径を制御する請求項 1 に記載のアセチレン吸蔵材料。

## 【請求項 5】

2 価の遷移金属陽イオンと、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸誘導体及び 9, 10 - アントラセンジカルボン酸誘導体から選択される第 1 配位子とにより形成される層状構造を、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する第 2 配位子が柱状に連結することにより多孔質構造を形成し、第 1 配位子に導入した置換基により細孔径を制御する、

化学式： $[M_2(L_1)_2(L_2)]_n$

で表される請求項 1 又は 5 に記載のアセチレン吸蔵材料。

(M は 2 価の遷移金属陽イオン、L 1 は第 1 配位子、L 2 は第 2 配位子)

## 【請求項 6】

第 1 配位子が 9, 10 - アントラセンジカルボン酸イオン、第 2 配位子が 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンで、金属が銅又は亜鉛のいずれかである請求項 5 に記載のアセチレン吸蔵材料。

## 【請求項 7】

第 1 配位子が 1, 4 - ナフタレンジカルボン酸イオン、第 2 配位子が 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンで、金属が銅又は亜鉛のいずれかである請求項 5 に記載のアセチレン吸蔵材料。

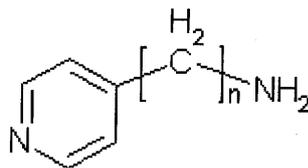
## 【請求項 8】

2 価の遷移金属陽イオンと、2, 3 - ピリジンジカルボン酸、2, 3 - ピラジンジカルボン酸から選択される少なくとも一方を中和して得られる第 1 配位子と、以下の構造式で表されるピリジン誘導体である第 2 配位子とをモル比 2 : 2 : 1 となるように水又は水とメタノールあるいはエタノールの混合溶媒中で混合して反応させることにより得られる化学式： $[M_2(pdc)_2(ap)]_n$

で表される請求項 1 に記載のアセチレン吸蔵材料。

(M は 2 価の遷移金属陽イオン、pdc は 2, 3 - ピリジンジカルボン酸イオン又は 2, 3 - ピラジンジカルボン酸イオン、ap はピリジン誘導体、n = 1 ~ 3)

(M は 2 価の遷移金属陽イオン、pdc は 2, 3 - ピリジンジカルボン酸イオン又は 2, 3 - ピラジンジカルボン酸イオン、ap はピリジン誘導体、n = 1 ~ 3)



## 【請求項 9】

第二銅の塩と、2, 3 - ピラジンジカルボン酸を中和して得られる塩と、4 - アミノメチルピリジンとをモル比 2 : 2 : 1 となるように水中で混合して反応させることにより得

10

20

30

40

50

られ、化学式： $[Cu_2(pzdc)_2(4-amp)]_n$   
で表される請求項 1 に記載のアセチレン吸蔵材料。

(pzdc は 2, 3 - ピラジンジカルボン酸イオン、4 - amp は 4 - アミノメチルピリジン)

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載したアセチレン吸蔵材料を内部に充填したアセチレンを貯蔵するアセチレン貯蔵容器。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載したアセチレン吸蔵材料を内部に充填したアセチレン貯蔵容器と、容器を減圧してアセチレンガスを脱着させる圧力操作機構とで構成した高純度アセチレンガスの供給装置。

10

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載したアセチレン吸蔵材料を吸着分離材として充填した塔と、圧力操作機構と温度操作機構との少なくとも一方とで構成した高純度アセチレンの精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アセチレンを安全に貯蔵するアセチレン吸蔵材料とその製造方法、及びその吸蔵材料を使用したアセチレン貯蔵容器、並びにその吸蔵材料を使用したアセチレンの供給装置とその吸蔵材料を使用するアセチレン精製装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、アセチレンを含むガスを貯蔵するものとして、2 価の金属イオンと、剛直な骨格の利用末端に前記 2 価の金属イオンに配位可能な窒素原子を有する 2 座配位可能な有機配位子と、2, 3 - ピラジンジカルボン酸とにより構成された有機金属錯体(特許文献 1)や、2 価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する 2 座配置可能な有機配位子(Ligand)及び 2, 3 - ピラジンジカルボン酸(pyzdc)からなる

化学式： $Cu_2(Ligand)(pyzdc)_2$

で表される三次元構造を有する有機金属錯体(特許文献 2)等が知られている。

30

【特許文献 1】特許第 3746321 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 210559 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来有機金属錯体では、その結晶構造中に空間を有し、その空間の大きさと構成成分の特性に応じてガス成分を吸着・貯蔵するようにしているが、前記した従来有機金属錯体では、アセチレンガスの貯蔵量を充分確保することができないという問題を残していた。

【0004】

本発明は、このような点に着目してなされたもので、アセチレンガスを分解爆発を起こさない低い圧力で大量に貯蔵することのできる金属錯体を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上述の目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明では、2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する第 2 配位子とで構成したアセチレン吸着に適した細孔を有することを特徴としている。また、請求項 2 に記載の発明は、2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する電荷を持たない第 2 配位子とで構成されていることを特徴としている。

50

## 【0006】

さらに、請求項5に記載の発明では、2価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する2価の陰イオンである第1配位子により形成される層状構造を、第2配位子が柱状に連結することにより多孔質構造を形成し、第1配位子に導入した置換基により細孔径を制御することを特徴としている。

## 【0007】

本発明では、2価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する2価の陰イオンである第1配位子と、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する第2配位子とでアセチレン吸着に適した細孔を構成しているので、分解爆発を起こさない低い圧力でアセチレンガスを大量に貯蔵することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

2価の遷移金属陽イオンとして塩化銅や硝酸銅等の第二銅の塩を使用し、金属に配位結合可能な部位を有する2価の陰イオンである第1配位子として2,3-ピラジンジカルボン酸を使用し、両末端に金属に配位結合可能な部位を有する電化を持たない第2配位子として非対称な構造の物質である4-アミノメチルピリジン(4-amp)を用いることにより高い貯蔵量と、貯蔵・放出に適した圧力特性とを両立する多孔質金属錯体が得られる。

## 【0009】

なお、この電化を持たない第2配位子としては、上述の4-アミノメチルピリジン(4-amp)に変えて、4-(2-アミノエチル)ピリジンや4-(3-アミノプロピル)ピリジン等のアミノ基が結合する炭素鎖を2つ以上に増加させたものであってもよい。

## 【0010】

上述の多孔質金属錯体の合成手順は、まず、各原料を以下のモル比となるように計量する。

	硝酸銅(II)三水和物	H <sub>2</sub> pzdc	炭酸水素ナトリウム	4-amp
化学式	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
分子量	241.6	168.11	84.01	108.14
モル比	1	: 1	: 2	: 0.5

## 【0011】

ついで、第1配位子である2,3-ピラジンジカルボン酸(H<sub>2</sub>pzdc)を容器内で水に溶解し、炭酸水素ナトリウムを加えて2,3-ピラジンジカルボン酸を中和する。中和後の溶液に第2配位子である4-アミノメチルピリジン(4-amp)を加えて攪拌・混合する。

## 【0012】

配位子の混合溶液に、硝酸銅水溶液を徐々に滴下する。この硝酸銅水溶液の滴下により、粉末状沈殿が生成し始める。滴下終了後しばらくは攪拌を継続する。沈殿物を吸引濾過して回収する。このとき、吸引しながら水及びアルコール(メタノール又はエタノール)で沈殿物を洗浄した後に風乾して収量を測定する。

## 【0013】

このとき、2価の遷移金属塩としては、第1～第3系列の遷移金属元素の2価の陽イオンを含み、対イオンとして金属に2座以上のキレート配位をしない化学種を含むものが望ましく、具体的には、塩化物イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオンなどである。

## 【0014】

なお、配位子が酸性物質であるときには、他の原料と混合する前に単独の溶液としてから、塩基を加えて中和する。中和後の溶液には金属又は第1・第2配位子と強固な配位結合を形成して目的の多孔質錯体の生成を妨げる可能性のある不純物が含まれないことが望ましい。この点から、中和の際にはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなど)を塩基

10

20

30

40

50

として用いることが最も望ましい。また、中和後の塩を結晶化して単離精製してもよい。

【0015】

さらに、溶媒としては、水のみではなく、水と完全混合する極性有機溶媒(メタノール・エタノールなどのアルコール、アセトン、N, N'-ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホキシド、1, 4-ジオキサン等の極性溶媒)、あるいはそれらを予め混合した溶媒を、各原料の溶解性に応じて適宜用いてもよい。水と分相する有機溶媒は原料物質が均一に混合しないため好ましくない副反応を併発する。

【0016】

そして、混合の順番としては、あらかじめ第1配位子と第2配位子とを混合した溶液を調整し、この混合溶液と金属塩とを反応させることが適切である。単独の配位子と金属塩とを混合することは、それらの組み合わせによっては目的物が得られなくなるため、避けるべきである。

【実施例1】

【0017】

(1) 三角フラスコ中に第1配位子として、0.297g(1.8mmol)の2, 3-ピラジンジカルボン酸を水100mLに溶解し、淡褐色の水溶液をえた。

(2) 溶液に0.296g(3.5mmol)の炭酸水素ナトリウムを加え、2, 3-ピラジンジカルボン酸を中和した。中和の確認は二酸化炭素の発泡を目視することで行った。

(3) 中和後の溶液に第2配位子として、0.100g(0.9mmol)の4-アミノメチルピリジンを加えて、溶解した。

(4) 配位子の混合溶液を攪拌しながら、第二銅の塩として0.405g(1.7mmol)の硝酸銅三水和物を水100mLに溶解して得られた淡青色水溶液を少量ずつ滴下した。滴下を続けると、青色粉末状沈殿が生成した。滴下終了後約1時間攪拌を継続した。

(5) 生成物をブフナー漏斗により吸引濾過することで固液分離して沈殿を回収した。未反応物を除去するために吸引を続けながら水及びアルコール(メタノール又はエタノール)を注いで沈殿を洗浄した。これを風乾し、目的錯体とした。

(6) 25において、アセチレン吸着を測定したところ大気圧付近で、錯体1g当たり67mLの吸着量が得られた。

【0018】

前記実施例1で得られた錯体について、元素分析と熱重量分析を行った結果、得られた錯体の組成は、下表に示すように金属と配位子の比がCu : pzdc(第1配位子) : 4-amp(第2配位子)が1 : 1 : 0.5 (= 2 : 2 : 1)でCu1原子あたり水が2分子取り込まれているとして計算した値とよく一致した。

Calc.	[Cu · (pzdc) · (amp)0.5]	C,	38.10	:	H,	2.13	:	N,	14.81
Calc.	[Cu · (pzdc) · (amp)0.5] + 2H <sub>2</sub> O	C,	33.81	:	H,	3.15	:	N,	13.14
found		C,	33.2	:	H,	2.8	:	N,	12.7

【0019】

また、熱重量分析の結果を図1に示す。この図1から、100までに約11.5%の重量減少を示し、この値は、元素分析で水2分子を吸着しているとした値(11.3%)とよく一致した。

【0020】

[比較例1]

(1) 三角フラスコ中に第1配位子として、0.375g(2.27mmol)の2, 3-ピラジンジカルボン酸を水100mLに溶解し、淡褐色の水溶液をえた。

(2) 溶液に0.296g(3.5mmol)の炭酸水素ナトリウムを加え、2, 3-ピラジンジカルボン酸を中和した。中和の確認は二酸化炭素の発泡を目視することで行った。

(3) 中和後の溶液に第2配位子として、0.100g(0.9mmol)のピラジンを加えて

、溶解した。

(4) 配位子の混合溶液を攪拌しながら、第二銅の塩として0.405 g (1.7 mmol)の硝酸銅三水和物を水100 mLに溶解して得られた淡青色水溶液を少量ずつ滴下した。滴下を続けると、青色粉末状沈殿が生成した。滴下終了後約1時間攪拌を継続した。

(5) 生成物をブフナー漏斗により吸引濾過することで固液分離して沈殿を回収した。未反応物を除去するために吸引を続けながら水及びアルコール(メタノール又はエタノール)を注いで沈殿を洗浄した。これを風乾し、目的錯体とした。

(6) 25 において、アセチレン吸着量を測定したところ大気圧付近で、錯体1 g当たり42 mLの吸着量が得られた。

【0021】

[比較例2]

(1) 三角フラスコ中に第1配位子として、0.468 g (2.8 mmol)の2,3-ピラジンジカルボン酸を水50 mLに溶解し、淡褐色の水溶液をえた。

(2) 溶液に0.0470 g (5.6 mmol)の炭酸水素ナトリウムを加え、2,3-ピラジンジカルボン酸を中和した。中和の確認は二酸化炭素の発泡を目視することで行った。

(3) 中和後の溶液に第2配位子として、0.217 g (1.4 mmol)の4,4'-ピピリジルをエタノール50 mLに溶解したものを加えて混合した。

(4) 配位子の混合溶液を攪拌しながら、第二銅の塩として0.683 g (2.8 mmol)の硝酸銅三水和物を水100 mLに溶解して得られた淡青色水溶液を少量ずつ滴下した。滴下を続けると、青色粉末状沈殿が生成した。滴下終了後約1時間攪拌を継続した。

(5) 生成物をブフナー漏斗により吸引濾過することで固液分離して沈殿を回収した。未反応物を除去するために吸引を続けながら水及びアルコール(メタノール又はエタノール)を注いで沈殿を洗浄した。これを風乾し、目的錯体とした。

(6) 25 において、アセチレン吸着量を測定したところ大気圧付近で、錯体1 g当たり58 mLの吸着量が得られた。

【0022】

[比較例3]

実施例1と同じ原料を用いて、第2配位子が過剰となるよう、Cu: pzdc (第1配位子): 4-amp (第2配位子)のモル比が1:1:2の条件で同様に合成を行った。

(1) 三角フラスコ中に第1配位子として、0.491 g (2.9 mmol)の2,3-ピラジンジカルボン酸を水100 mLに溶解し、淡褐色の水溶液をえた。

(2) 溶液に0.492 g (5.9 mmol)の炭酸水素ナトリウムを加え、2,3-ピラジンジカルボン酸を中和した。中和の確認は二酸化炭素の発泡を目視することで行った。

(3) 中和後の溶液に第2配位子として、0.631 g (5.8 mmol)の4-アミノメチルピリジンを加えて、溶解した。

(4) 配位子の混合溶液を攪拌しながら、第二銅の塩として0.703 g (2.9 mmol)の硝酸銅三水和物の淡青色水溶液を少量ずつ滴下した。滴下を続けると、青色粉末状沈殿が生成した。滴下終了後約1時間攪拌を継続した。

(5) 生成物をブフナー漏斗により吸引濾過することで固液分離して沈殿を回収した。未反応物を除去するために吸引を続けながら水及びアルコール(メタノール又はエタノール)を注いで沈殿を洗浄した。これを風乾し収量を測定したところ0.861 gであった。

(6) この生成物は真空化で130 に加熱すると、褐色に変色し、不安定なものであることが確認された。

【0023】

これにより、同じ原料を用いても、第2配位子が過剰量となるようにすると、実施例1とは異なる生成物が得られることを確認した。この生成物は吸着した水分などを除去するための加熱真空脱気中に分解し、ガスの吸着材として使用するには不適當なものであった。

【0024】

実施例1と比較例1及び2での錯体において25、大気圧付近でのアセチレン吸着量

10

20

30

40

50

の測定結果を次表に示す。

	化学式	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 吸着量(cc/g. at 1atm)
実施例	[Cu <sub>2</sub> (pzdc) <sub>2</sub> (4-amp)]	6.7
比較例 1	[Cu <sub>2</sub> (pzdc) <sub>2</sub> (pyz)]	4.2
比較例 2	[Cu <sub>2</sub> (pzdc) <sub>2</sub> (bpy)]	5.8

この表からも分かるように、実施例 1 で示す本発明の錯体は、従来技術として例示した比較例 1 及び 2 で得られる錯体に比して、15 ~ 59% のアセチレン吸着量の向上が見られる。

【0025】

また、各錯体の圧力と吸着量との関係は、図 2 に示す通りであった。

【0026】

さらに、実施例 1 で示す本発明の錯体、及び従来技術として例示した比較例 1 で得られる錯体について、多孔質材料の表面積・細孔容積・細孔径等の物性を評価する手法として一般的に行われる、液化窒素温度における窒素ガス吸着量を測定した結果を図 3 に示す。

比較例 1 の手法で得られた錯体はごく低い圧力から吸着等温線が急激に立ち上がり、直径 2 nm 以下のミクロ孔と呼ばれる細孔を有する多孔質材料に特徴的な挙動を示した。一方、本発明(実施例 1)の手法で得られた錯体は、低圧部の立ち上がりのない緩やかな曲線を示した。この等温線は非多孔質である場合に特徴的な挙動である。相対圧力 0.8 で吸着量が増大するのは、固体表面における窒素の液化によるものである。

これらのことから、本発明(実施例 1)の手法で得られた錯体は、アセチレンに対して親和力が高く、アセチレン分子を選択的に吸着する細孔を有することが確認された。

【0027】

さらにまた、図 4 に示すように吸着量は温度を上げると減少することから、圧力操作に温度操作を加えて効率的にアセチレンの吸脱着を行うことができる。

【0028】

また本発明に係る多孔質金属錯体の別の実施形態として、2 価の遷移金属陽イオンと、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子により形成される層状構造を、第 2 配位子が柱状に連結することにより多孔質構造を形成し、第 1 配位子に導入した置換基により細孔径を制御することも考えられる。

【0029】

この多孔質金属錯体は、2 価の遷移金属陽イオンとして亜鉛の塩を使用し、金属に配位結合可能な部位を有する 2 価の陰イオンである第 1 配位子として 9, 10 - アントラセンジカルボン酸又は 1 - 4 ナフタレンジカルボン酸を使用し、第 2 配位子としてピラー配位子である 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンを用い、ジメチルホルムアミド(DMF)溶液中で混合することにより合成される。そして、得られた多孔質金属錯体は粉末して得られる。

【0030】

なお、この第 2 配位子としては、上述の 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンに変えて、ピラジンや 4, 4' - ビピルジル等のような両末端に窒素原子を有する化合物も利用することができる。

【0031】

さらに、2 価の遷移金属陽イオンとしては、この亜鉛や前記した銅のほか、2 価の陽イオン状態をとり、6 配位 8 面体の配位構造を取れる、例えば、鉄、コバルト、マンガン、クロム等の遷移金属元素を使用することも可能である。

【0032】

さらに、また、細孔径、吸着力を調整するための第 1 配位子のジカルボン酸にメチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の置換基を導入してもよい。

【0033】

この多孔質金属錯体は、図 5 に示す細孔構造を有し、アセチレンの吸着力、吸着量は、

10

20

30

40

50

従来構造の多孔質金属錯体よりも向上している。

【実施例 2】

【0034】

(1) 1 g の硝酸亜鉛六水和物と、0.88 g の 9, 10 - アントラセンジカルボン酸と、0.19 g の 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンとを、メタノール：DMF = 1 : 1 に混合した混合溶媒 100 mL とともに、ナスフラスコに収容して、60 に加熱した。

(2) 12 時間、得られた白色沈殿を濾別し、メタノールで洗浄後、真空乾燥する。

【0035】

得られた粉末の粉末 X 線回折測定の結果から図 6 に示す構造体が形成されていることを確認した。 10

また、別途得られた単結晶の X 線結晶構造解析の結果、図 7 に示す層状構造が図 8 のように 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンにより連結された細孔構造であることを確認した。

【実施例 3】

【0036】

(1) 500 mL のメタノール溶媒中で、0.4 g のギ酸銅四水和物と 0.53 g の 9, 10 - アントラセンジカルボン酸を 48 時間室温で攪拌し、沈殿を濾別した。

(2) 得られた沈殿 25 mL を耐圧容器に投入し、耐圧容器中で 6 mL のトルエンと 6 mL のメタノールの混合溶媒と、0.22 g の 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンを加え、150 で 12 時間加熱した。 20

(3) 得られた沈殿を濾別し、メタノールで洗浄後、真空乾燥した。

【0037】

得られた粉末の粉末 X 線回折測定の結果から図 6 に示す構造体が形成されていることを確認した。

【実施例 4】

【0038】

(1) 0.75 g の硝酸亜鉛六水和物と、0.53 g の 1 - 4 ナフタレンジカルボン酸と、0.138 g の 9, 10 - アントラセンジカルボン酸を 40 mL のジメチルホルムアミドで耐圧容器を用いて 120 に加熱した。 30

(2) 12 時間加熱後、得られた白色沈殿を濾別し、メタノールで洗浄後、真空乾燥した。

【0039】

得られた粉末の粉末 X 線回折測定の結果から図 6 に示す構造体が形成されていることを確認した。

【実施例 5】

【0040】

(1) 500 mL のメタノール溶媒中で、0.4 g のギ酸銅四水和物と 0.43 g の 1 - 4 ナフタレンジカルボン酸を 48 時間室温で攪拌し、沈殿を濾別した。

(2) 得られた沈殿 25 mL を耐圧容器に投入し、耐圧容器中で 6 mL のトルエンと 6 mL のメタノールの混合溶媒と、0.22 g の 1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンを加え、150 で 12 時間加熱した。 40

(3) 得られた沈殿を濾別し、メタノールで洗浄後、真空乾燥した。

【0041】

得られた粉末の粉末 X 線回折測定の結果から図 6 に示す構造体が形成されていることを確認した。

【0042】

[ 比較例 4 ]

(1) 500 mL のメタノール溶媒中で、0.4 g のギ酸銅四水和物と 0.33 g のテレフタル酸を 48 時間室温で攪拌し、沈殿を濾別した。

(2) 得られた沈殿 25 mL を耐圧容器に投入し、耐圧容器中で 6 mL のトルエンと 6 mL 50

のメタノールの混合溶媒と、0.22gの1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンを加え、150で12時間加熱した。

(3) 得られた沈殿を濾別し、メタノールで洗浄後、真空乾燥した。

【0043】

得られた粉末の粉末X線回折測定の結果から図6に示す構造体が形成されていることを確認した。

【0044】

これら、実施例1~5及び比較例4の298K、大気圧付近におけるアセチレン吸着量の測定結果を次表に示すとともに、多孔質物質のアセチレン吸着等温線を図9に示す。

	化学式 または物質名	細孔径(Å)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 吸着量(cc/g, at 1atm)
実施例2	[Zn <sub>2</sub> (adc) <sub>2</sub> (dabco)]	4.3 × 4.8	100
実施例3	[Cu <sub>2</sub> (adc) <sub>2</sub> (dabco)]	4.3 × 4.8	83
実施例4	[Zn <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> (dabco)]	5.7 × 5.7	106
実施例5	[Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> (dabco)]	5.7 × 5.7	96
比較例4	[Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (dabco)]	7.5 × 7.5	50

adc: アントラセンジカルボン酸ジアニオン、ndc: 1,4-ナフタレンジカルボン酸ジアニオン、  
bdc: テレフタル酸ジアニオン、 dabco: ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン

10

20

【0045】

この表から分かるように、本発明に係る多孔質金属錯体は、比較例4として挙げた従来の多孔質金属錯体に比して、アセチレン吸着量を60~100%向上させることができる。

この場合、ジカルボン酸に導入されたベンゼン環が細孔内に張り出すため、細孔径は小さくなるが、孔径が小さくなると気体分子を吸着する力が強くなり、アセチレン吸着量を増加させる。

【0046】

図10は上述の多孔質金属錯体を利用した高純度アセチレン供給装置の一例を示すフロー図を示す。

この高純度アセチレン供給装置は、アセチレン吸着能を有する多孔質金属錯体(1)を充填した容器(2)と、この容器(2)を加熱するヒータ(3)と、この容器(2)に流量調整弁(4)を介して連通接続したダイヤアラム式ドライ真空ポンプ(5)とで構成してある。

30

【0047】

この高純度アセチレン供給装置では、多孔質金属錯体(1)が内部に充填されている容器(2)内を真空引きして前処理を行い、別途精製した高純度アセチレンガスを容器(2)内の多孔質金属錯体(1)に吸着させ、真空ポンプ(5)を作動させて脱着させることで溶媒蒸気を含まない高純度のアセチレンガスを供給することになる。

【0048】

図11は、多孔質金属錯体を利用した高純度アセチレン精製装置の一例を示すフロー図を示す。

40

この高純度アセチレン精製装置は、市場に流通している溶解アセチレンから高純度アセチレンを得る場合を示している。

図中符号(6)は溶解アセチレン容器、(7)は活性炭やゼオライト等の吸着剤を充填した水分・溶媒除去塔、(8)は本発明に係る多孔質金属錯体を充填したアセチレン精製塔、(9)はアセチレン精製塔内を減圧し、吸着したガスを他の塔に移送する又は系外に排気するための真空ポンプ、(10)は各精製塔(8)を加熱することで吸着したアセチレンガスを脱離させるためのヒーターである。

【0049】

この高純度アセチレン精製装置では、溶解アセチレンに含まれるアセトンまたはジメチ

50

ルホルムアミドの溶媒蒸気や水分を、水分・溶媒除去塔(7)で除去することからなる前処理を行い、この前処理済みアセチレンをアセチレン精製塔(8)に導入する。

アセチレン精製塔(8)では、多孔質金属錯体がアセチレンを吸脱着する性質を利用して、圧カスイング法や温度スイング法を用いて精製し、高純度のアセチレンガスを得ることができる。この場合の圧カスイング法としては、あらかじめ吸着ガスを脱離させたアセチレン精製塔(8)に原料ガスを吸着させ、自圧又は真空ポンプの作動で、他塔に移送して再吸着させるという操作を繰り返して、再吸着 - 脱離を繰り返すことで不純物が除去され精製アセチレンガスを得る。一方温度スイング法による場合は、加温により、吸着したガスを脱離させて圧カを上げ、他塔に移送し再吸着 - 脱離を繰り返すことで不純物が除去され精製アセチレンガスを得る。

10

精製工程の効率化のため、これら2つを組み合わせ装置を構成してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図2】各錯体の圧カと吸着量との関係を示すグラフである。

【図3】液化窒素温度における窒素ガス吸着量を示すグラフである。

【図4】吸着量と温度との関係を示すグラフである。

【図5】多孔質金属錯体の細孔構造を示す図である。

【図6】粉末X線回折測定で同定された生成された粉末の構造体を示す図である。

【図7】単結晶の構造を示す図である。

20

【図8】図7に示す層状構造が1, 4 - ジアザピシクロ[2, 2, 2]オクタンにより連結された細孔構造であることを示す図である。

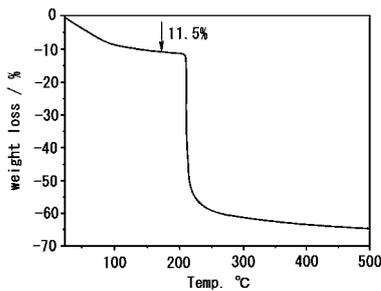
【図9】多孔質物質のアセチレン吸着等温線を示すグラフである。

【図10】高純度アセチレン供給装置の一例を示すフロー図である。

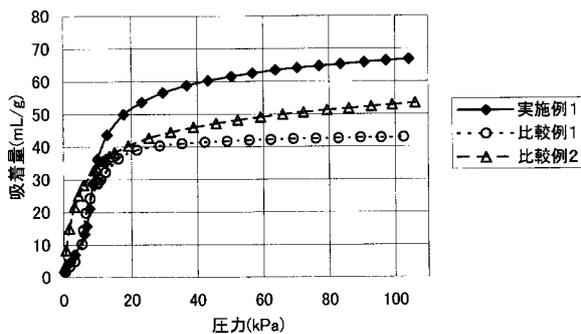
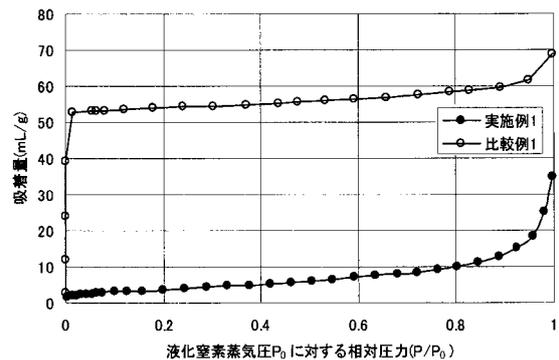
【図11】高純度アセチレン精製装置の一例を示すフロー図である。

【図1】

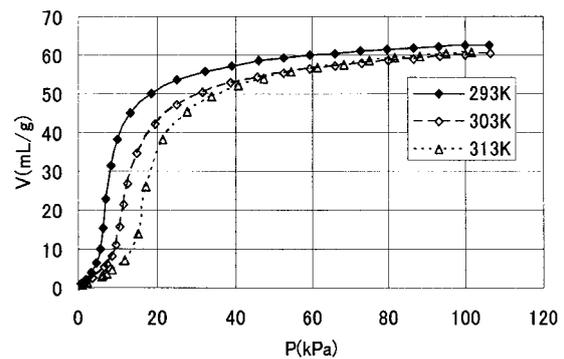
【図3】



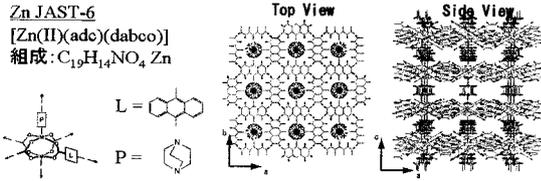
【図2】



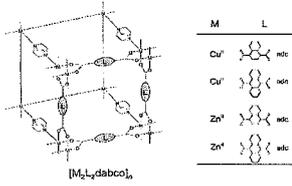
【図4】



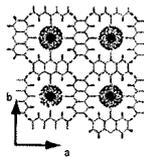
【 図 5 】



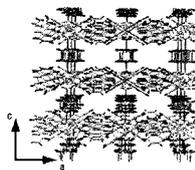
【 図 6 】



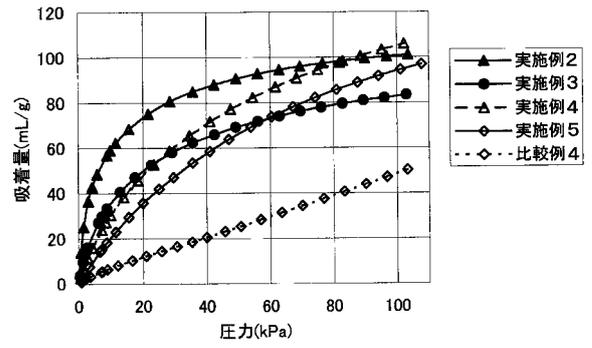
【 図 7 】



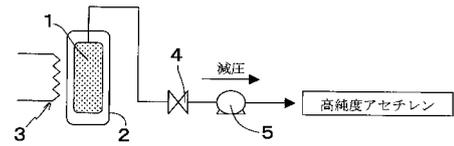
【 図 8 】



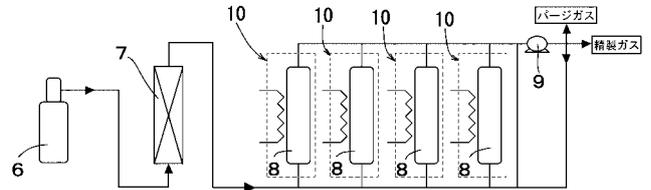
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 F 1/08 (2006.01)</b>		C 0 7 C 11/24		4 H 0 0 6
<b>C 0 7 F 3/06 (2006.01)</b>		C 0 7 F 1/08	C	4 H 0 4 8
<b>F 1 7 C 11/00 (2006.01)</b>		C 0 7 F 3/06		
<b>C 0 7 D 487/04 (2006.01)</b>		F 1 7 C 11/00	A	
<b>C 0 7 D 213/79 (2006.01)</b>		C 0 7 D 487/04	1 4 7	
<b>C 0 7 D 241/24 (2006.01)</b>		C 0 7 D 213/79		
<b>C 0 7 D 213/38 (2006.01)</b>		C 0 7 D 241/24		
		C 0 7 D 213/38		

## (72)発明者 田中 大輔

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学内

Fターム(参考) 3E172 AA02 AA09 AB03 BB12 BB17 FA07 FA24 FA29 FA30  
 4C050 AA03 BB07 CC08 EE02 FF01 GG01 HH01  
 4C055 AA01 BA01 CA01 DA27 DB17  
 4D012 BA01 CA07 CA20 CB05 CB16 CD05 CD07 CG01 CH10  
 4G066 AB07B AB11B AB24B BA23 BA36 CA51 DA01 FA05 FA37 GA14  
 GA16  
 4H006 AA03 AA04 AB40 AB99  
 4H048 AA01 AA03 AA04 AB40 AB99 VA56 VA66 VB10