

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121747 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 29/22 (2006.01) *C10G 29/02* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052157
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 26 日(26.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-015380 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番
地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 理浩(SUZUKI, Takahiro); 〒7100801
岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社
クラレ内 Okayama (JP). 齊藤 勇祐(SAITOU,
Yuusuke); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番
地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR REMOVING SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS

(54) 発明の名称: 含硫黄化合物除去用の組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a composition, which is capable of safely and efficiently removing sulfur-containing compounds contained in hydrocarbons, particularly hydrogen sulfide, -SH group-containing compounds and mixtures of same and which does not cause device metal corrosion. [Solution] A composition for removing sulfur-containing compounds in hydrocarbons characterized in that the sulfur-containing compound is hydrogen sulfide, a -SH group-containing compound or a mixture of same and the composition contains a C6 to C16 dialdehyde and a polyalkyleneglycol.

(57) 要約: 炭化水素に含まれる含硫黄化合物、特に硫化水素、-S H基を含有する化合物またはこれらの混合物を安全に効率よく除去でき、かつ装置の金属腐食を引き起こさない組成物を提供すること。【解決手段】炭化水素中の含硫黄化合物を除去するための組成物であって、含硫黄化合物が硫化水素、-S H基を含有する化合物またはこれらの混合物であり、かつ組成物が炭素数 6 ~ 16 のジアルデヒドとポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする、組成物。



WO 2016/121747 A1

明 細 書

発明の名称：含硫黄化合物除去用の組成物

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素中の含硫黄化合物、典型的には硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物を除去または濃度を低減するための組成物に関する。詳細には、本発明は、例えば天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルト、油田濃縮物などの、化石燃料や精製石油製品などに含有される含硫黄化合物（典型的には硫化水素）を除去するための組成物、該組成物を用いた含硫黄化合物（典型的には硫化水素）の除去方法に関する。

背景技術

[0002] 天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルト、油田濃縮物などの化石燃料や精製石油製品などの炭化水素は、しばしば硫化水素や $-SH$ 基を含有するさまざまな化合物（典型的には各種メルカプタン類）などの含硫黄化合物を含む。硫化水素の毒性はよく知られており、化石燃料や精製石油製品を扱う産業においては、硫化水素の含有量を安全なレベルまで低減させるために相当の費用と努力が払われている。例えばパイプラインガスに対しては、硫化水素の含有量が4 ppmを超えないことが一般的な規制値として要求されている。また、硫化水素及び $-SH$ 基を含有するさまざまな化合物（典型的には各種メルカプタン類）は、その揮発性のために蒸気空間に放出される傾向にあり、その場合、それらの悪臭が貯蔵場所および／またはその周辺の場所、並びに前記炭化水素を輸送するために使用されるパイプライン及び出荷システムを通じて問題となっている。

[0003] 上記の観点から、化石燃料や精製石油製品を扱う大規模設備においては、硫化水素を含有する炭化水素または炭化水素流を処理するためのシステムが

通常設置されている。これらのシステムは、炭化水素または炭化水素流に接触し、硫化水素や－S H基を含有するさまざまな化合物（典型的には各種メルカプタン類）などの含硫黄化合物、場合によって二酸化炭素などを吸収するアルカノールアミン、ポリエチレングリコール、ヒンダードアミンなどを充填した吸収塔を備える。

[0004] 一方、炭化水素中の硫化水素を除去するためにトリアジンを用いることが古くから知られているが、トリアジンは塩基性条件でないと用いることができない（中性～酸性条件では分解してしまう）という欠点がある。

炭化水素中の硫化水素を除去するためにアルデヒド化合物を用いることも古くから提案されている。具体的には特許文献 1 に、p H が 2 ～ 1 2 の範囲である水溶液中での、アルデヒド化合物と硫化水素との反応、特にホルムアルデヒド水溶液と硫化水素との反応が開示されている。以降、硫化水素を除去するためにアルデヒド化合物を用いることに関して多数の報告がなされており、例えば特許文献 2 では、ホルムアルデヒド、グリオキサールまたはグルタルアルデヒドなどの水溶性のアルデヒドを水溶液として、炭化水素中の硫化水素除去剤として用いている。

水溶液である硫化水素除去剤を炭化水素に単に添加するだけでは混合の観点から改善が求められ、例えば特許文献 3 では、上記アルデヒド類に対してソルビタンセスキオレートのようなエマルジョン化剤を添加することで、硫化水素の除去効率を向上できるとされている。また、特許文献 4 では重質油中の硫化水素を効率的に除去するために、水溶液である硫化水素除去剤と重質油とをスタティックミキサを備えた射出システムでエマルジョン化させている。その他、より効率を上げるために系内にポリアルキレングリコールを添加している例もある（特許文献 5、6）。

[0005] また、上記水溶性アルデヒドを水溶液の形態で硫化水素除去剤として用いる場合には、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドの酸化による有機カルボン酸が該水溶液中に存在することに起因する装置の金属腐食が懸念される。特に、グリオキサールの水溶液には強い金属腐食性がある。

る。この観点から、特許文献7や特許文献8では、 LiH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 などのリン酸塩、リン酸エステル、チオホスフェート、チオアミンなどを腐食抑制剤として併用することが提案されている。

しかしながら、ホルムアルデヒドは変異原性物質であることがよく知られており、また、グルタルアルデヒドは高濃度で自己重合を起こすため希釈状態でしか使用できず、体積効率の観点から問題がある。

[0006] 一方、特許文献2には、前記した水溶性アルデヒドだけではなく、より有機性の高いアクロレインを硫化水素除去剤として用いることも開示されており、2011年10月30日～11月2日に米国コロラド州デンバーで開かれたSPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE146080でも、アクロレインを有効成分とする硫化水素除去に関して発表されている。しかしながら、アクロレインは毒性が強く、労働安全上および環境安全上で厳しくその濃度が規制されている化合物であり、取り扱いに注意を要するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第1991765号明細書
特許文献2：米国特許第4680127号明細書
特許文献3：米国特許第5284635号明細書
特許文献4：国際公開第2011/087540号
特許文献5：特表2012-525964号公報
特許文献6：特表2013-544305号公報
特許文献7：米国特許出願公開第2013/090271号明細書
特許文献8：米国特許出願公開第2013/089460号明細書

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE146080、2011年；<http://dx.doi.org/10.2118/146080-MS>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、炭化水素及び炭化水素流体に含まれる硫化水素の除去剤として、従来提案されている水溶性アルデヒドの水溶液を用いるには、炭化水素中に何らかの手段で分散させる必要や、該水溶液自体に起因する装置の金属腐食を抑制する必要があることから、なお改善が望まれている。

[0010] しかし、本発明の目的は、炭化水素に含まれる含硫黄化合物、特に硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物を安全に効率よく除去でき、かつ装置の金属腐食を引き起こさない組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下のとおりである。

[1] 炭化水素中の含硫黄化合物を除去するための組成物であって、含硫黄化合物が硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物であり、かつ組成物が炭素数6～16のジアルデヒドとポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする、組成物。

[2] 前記ジアルデヒドが3-メチルグルタルアルデヒド、1,9-ノンジアルおよび2-メチル-1,8-オクタジアルからなる群から選択される少なくとも1つである、[1]の組成物。

[3] 前記ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリブチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1つである、[1]または[2]の組成物。

[4] 含硫黄化合物を除去する対象である炭化水素が、天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルトおよび油田濃縮物からなる群から選択される少なくとも1つである、[1]～[3]の組成物。

[5] [1]～[4]のいずれかの組成物を炭化水素に接触させて炭化水素

中の含硫黄化合物を除去する方法であって、含硫黄化合物が硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物である、方法。

〔6〕炭化水素が、天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルトおよび油田濃縮物からなる群から選択される少なくとも1つである、〔5〕の方法。

〔7〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の組成物中に含まれるジアルデヒドを、炭化水素中に含まれる含硫黄化合物1モルに対し0.1～100モル添加する、〔5〕または〔6〕の方法。

〔8〕〔1〕～〔4〕のいずれかの組成物と炭化水素を 0°C ～ 200°C の範囲で接触させることを特徴とする、〔5〕～〔7〕のいずれかの方法。

〔9〕炭化水素中の硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物である含硫黄化合物を除去するための、〔1〕～〔4〕のいずれかの組成物の使用。

発明の効果

[0012] 本発明の組成物は、炭素数6～16のジアルデヒド、例えば1,9-ノナンジアルおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジアルとポリアルキレングリコールを含有することで、炭化水素中の含硫黄化合物、特に硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物の除去性能に優れる。グルタルアルデヒドやグリオキサールを含有する従来の硫化水素除去剤に比べ、本発明の組成物は装置の金属腐食性が低く、工業的に有利となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1、2および比較例1～4における、オフガス中の H_2S 濃度の時間に対するプロットである。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において、本発明の組成物を用いる対象となる炭化水素とは、気体状、液体状、固体状またはこれらの混合状態であることができ、典型的には天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ

、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルト、油田濃縮物などの化石燃料や精製石油製品など、およびこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

[0015] 本発明においては、本発明の組成物を用いて除去する対象となる前記炭化水素中に含有され得る含硫黄化合物は、硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物である。ここで、 $-SH$ 基を含有する化合物としては、化学式「 $R-SH$ 」で示されメルカプタン類として分類される含硫黄化合物、例えばRがアルキル基であるメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、 sec -ブチルメルカプタン、 $tert$ -ブチルメルカプタン、 n -アミルメルカプタン；Rがアリール基であるフェニルメルカプタン；Rがアラルキル基であるベンジルメルカプタン；などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0016] 本発明の組成物は、炭素数6～16のジアルデヒドを含有することを特徴とする。

当該ジアルデヒドに対し炭化水素中の含硫黄化合物が付加反応することで、炭化水素中から含硫黄化合物が除去される。

含硫黄化合物が $-SH$ 基を有する化合物である場合は、ジアルデヒドのホルミル基($R'-CH=O$)に対し $-SH$ 基が付加反応し、チオアセタール類($R'-CH(OH)SR$)やジチオアセタール類($R'-CH(SR)_2$)へ変化することで $-SH$ 基が除かれる。

一方、含硫黄化合物が硫化水素である場合は、ジアルデヒドのホルミル基($R'-CH=O$)に対し硫化水素が付加反応し、 $R'-CH(OH)SH$ や $R'-CH(SH)_2$ といった $-SH$ 基を有する化合物へ変化する。その後は上記と同様の反応機構によって $-SH$ 基が除かれる。

[0017] 前記炭素数6～16のジアルデヒドとしては脂肪族ジアルデヒドが好適であり、例えばメチルグルタルアルデヒド、1,6-ヘキサンジアル、エチルペンタンジアル、1,7-ヘプタンジアル、メチルヘキサンジアル

、 1, 8-オクタジアル、メチルヘプタンジアル、ジメチルヘキサジアル、エチルヘキサジアル、1, 9-ノナンジアル、メチルオクタジアル、エチルヘプタンジアル、1, 10-デカンジアル、ジメチルオクタジアル、エチルオクタジアル、ドデカンジアル、ヘキサデカンジアル、1, 2-シクロヘキサジカルボアルデヒド、1, 3-シクロヘキサジカルボアルデヒド、1, 4-シクロヘキサジカルボアルデヒド、1, 2-シクロオクタジカルボアルデヒド、1, 3-シクロオクタジカルボアルデヒド、1, 4-シクロオクタジカルボアルデヒド、1, 5-シクロオクタジカルボアルデヒドなどが挙げられる。これらの中でも、3-メチルグルタルアルデヒド、1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルからなる群から選択される少なくとも1つが好ましく、低毒性、生分解性、取扱い上の安全性、耐熱性などの観点から、1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルのうち少なくとも一方を含有することがさらに好ましい。

[0018] 本発明の組成物が1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルのうち少なくとも一方を含有する場合において、有効成分としては1, 9-ノナンジアル単独または2-メチル-1, 8-オクタジアル単独でもよいが、工業的な入手容易性の観点からは1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルの混合物の形態であることが特に好ましい。かかる1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルの混合物の混合比に特に制限はないが、通常、1, 9-ノナンジアル/2-メチル-1, 8-オクタジアルの質量比として99/1~1/99であるのが好ましく、95/5~5/95であるのがより好ましく、90/10~45/55であるのがさらに好ましく、90/10~55/45であるのが特に好ましい。

[0019] 3-メチルグルタルアルデヒド、1, 9-ノナンジアルおよび2-メチル-1, 8-オクタジアルはいずれも公知物質であり、公知の方法（例えば3-メチルグルタルアルデヒドであればOrganic Synthe

ses, Vol. 34, p. 29 (1954)、およびOrganic Syntheses, Vol. 34, p. 71 (1954)等に記載の方法、また1,9-ノナンジアルおよび2-メチル-1,8-オクタンジアルであれば特許第2857055号公報、特公昭62-61577号公報等に記載の方法)またはそれに準ずる方法によって製造できる。また、これらは市販品を用いてもよい。

[0020] 本発明の組成物は、上記した炭素数6～16のジアルデヒドの他、ポリアルキレングリコールをさらに含有することを特徴とする。ポリアルキレングリコールとしては例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリオキセタン、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールが価格やジアルデヒドへの親和性の観点から好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0021] 用いるポリアルキレングリコールの数平均分子量に特に制限はないが、通常100～20,000であり、100～4,000が好ましく、150～600がさらに好ましい。数平均分子量が20,000を超えると粘度が高くなり、流動性が落ちるため装置にかかる負担が増大する。100未満では水酸基の濃度が高くなり、ジアルデヒドとの予期せぬ反応を誘発してしまうおそれがある。

[0022] ポリアルキレングリコールは市販品を用いてもよいし、公知の方法、例えばアルキレンオキシドの開環重合によって製造することもできる。

[0023] 本発明の組成物におけるジアルデヒドとポリアルキレングリコールの含有割合の合計は使用態様に応じて適宜設定することができるが、通常1～100質量%であり、費用対効果の観点から、好ましくは5～100質量%であり、より好ましくは5～95質量%である。

[0024] 本発明の組成物におけるジアルデヒドとポリアルキレングリコールの含有量の比は、ジアルデヒドをA(質量部)、ポリアルキレングリコールをB(

質量部)とした場合に通常 $A : B = 0.1 : 99.9 \sim 99.9 : 0.1$ であり、費用対効果の観点から好ましくは $A : B = 20 : 80 \sim 99.9 : 0.1$ である。

[0025] 本発明の組成物の製造方法は特に制限されず、自体公知の方法またはそれに準ずる方法を用いることができる。例えばジアルデヒド、好適にはメチルグルタルアルデヒド、1,9-ノナンジアルおよび2-メチル-1,8-オクタンジアルから選択される少なくとも1種、特に好適には1,9-ノナンジアルおよび2-メチル-1,8-オクタンジアルの混合物に、ポリアルキレングリコールおよび所望により後述する任意成分を添加し混合することなどによって製造できる。

本発明の組成物は好適には液状であるが、炭化水素中の含硫黄化合物を除去するために使用する形態に応じて、適宜担体などに担持させる形態での粉体、粒体などの固体状であっても良い。

[0026] 本発明の組成物を用いての、炭化水素中の含硫黄化合物を除去する方法においては、本発明の組成物に加えて、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、アクロレインなどの、硫化水素除去剤として従来から公知であるアルデヒド化合物を本発明の効果を損なわない範囲において適宜添加して用いても差し支えない。

[0027] また、本発明の組成物を用いての、炭化水素中の含硫黄化合物を除去する方法においては、本発明の効果を一層増大させるか、または損なわない範囲においてさらに含窒素化合物を添加してもよい。かかる含窒素化合物としては、例えばN, N'-オキシビス(メチレン)ビス(N, N-ジブチルアミン)、N, N'-(メチレンビス(オキシ)ビス(メチレン))ビス(N, N-ジブチルアミン)、4, 4'-オキシビス(メチレン)ジモルホリン、ビス(モルホリノメトキシ)メタン、1, 1'-オキシビス(メチレン)ジピペリジン、ビス(ピペリジノメトキシ)メタン、N, N'-オキシビス(メチレン)ビス(N, N-ジプロピルアミン)、N, N'-(メチレンビス(オキシ)ビス(メチレン))ビス(N, N-ジプロピルアミン)、1, 1

’-オキシビス(メチレン)ジピロリジン、ビス(ピロリジノメトキシ)メタン、N, N’-オキシビス(メチレン)ビス(N, N-ジエチルアミン)、N, N’-(メチレンビス(オキシ)ビス(メチレン))ビス(N, N-ジエチルアミン)などの α アミノエーテル化合物；1, 3, 5-トリメトキシプロピル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリメトキシエチル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(3-エトキシプロピル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(3-イソプロポキシプロピル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(3-ブトキシプロピル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(5-メトキシペンチル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンなどのアルコキシ-ヘキサヒドロトリアジン化合物；1, 3, 5-トリメチル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリエチル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリプロピル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリブチル-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンなどのアルキル-ヘキサヒドロトリアジン化合物；1, 3, 5-トリ(ヒドロキシメチル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(2-ヒドロキシエチル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリ(3-ヒドロキシプロピル)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルキル-ヘキサヒドロトリアジン化合物；モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジメチル(エタノール)アミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、エトキシエトキシエタノール *tert*-ブチルアミンなどのモノアミン化合物；アミノメチルシクロペンチルアミン、1, 2

ーシクロヘキサンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、ビス(tert-ブチルアミノエトキシ)エタンなどのジアミン化合物；イミン化合物；イミダゾリン化合物；ヒドロキシアミノアルキルエーテル化合物；モルホリン化合物；ピロリドン化合物；ピペリドン化合物；アルキルピリジン化合物；1H-ヘキサヒドロアゼピン；エチレンジアミンとホルムアルデヒドとの反応生成物などの、アルキレンポリアミンとホルムアルデヒドとの反応生成物；アミノカルボン酸の多価金属キレート化合物；ベンジル(ココアルキル)(ジメチル)4級アンモニウムクロリド、ジ(ココアルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(tallowアルキル)ジメチル4級アンモニウムクロリド、ジ(水素化tallowアルキル)ジメチル4級アンモニウムクロリド、ジメチル(2-エチルヘキシル)(tallowアルキル)アンモニウムメチルスルフェート、(水素化tallowアルキル)(2-エチルヘキシル)ジメチル4級アンモニウムメチルスルフェートなどの4級アンモニウム塩化合物；ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン；アミノカルビノール化合物；アミナール化合物；ビスオキサゾリジン化合物；などが挙げられる。これらは1種類単独でも、2種類以上の併用であってもよい。

[0028] 本発明の好ましい実施態様の例としては、本発明の組成物を、含硫黄化合物(硫化水素、-SH基を含有する化合物またはこれらの混合物)の除去に十分な量を炭化水素へ添加、もしくは本発明の組成液が充填された容器に対してこれら含硫黄化合物を含むガス状の炭化水素を流通させて処理を行う。本発明の組成物を用いての、炭化水素中の含硫黄化合物を除去する方法においては、本発明の組成物中に含まれるジアルデヒドの量が炭化水素中の含硫黄化合物1モルに対して通常0.1~100モル、好ましくは1~100モルとなるよう添加する。前述した、本発明の組成液が充填された容器に対して炭化水素を流通させて処理を行う方法では、流通させる炭化水素中の含硫黄化合物1モルに対し、添加されるジアルデヒドの量が前記範囲内となるよう、本発明の組成物の添加量を調整する。本発明の組成物を炭化水素に添加

して接触させ、処理を行う際の温度は通常0℃～200℃、好ましくは20℃～120℃の範囲であることが好ましい。また、本発明の組成物はシクロヘキサン、トルエン、キシレン、重質芳香族ナフサ、石油蒸留物；メタノール、エタノール、エチレングリコールなどの炭素数1～10のモノアルコールまたはジオール；などの適当な溶媒に溶解させて用いてもよい。

[0029] 本発明の組成物を用いての、炭化水素中の含硫黄化合物を除去する方法においては、炭化水素が液体である場合には、その貯留タンク、輸送のためのパイプライン、精製のための蒸留塔などに注入するなどの公知の手段で添加することができる。炭化水素が気体である場合には、気体と接触させるように本発明の組成物を設置するか、または本発明の組成物を充填した吸収塔に気体を通過させるなどの手段を取ることができる。

実施例

[0030] 以下、実施例などにより本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0031] <製造例1>

[1, 9-ノナンジアル (NL) および2-メチル-1, 8-オクタンジアル (MOL) の混合物の製造]

特許第2857055号公報記載の方法によって、1, 9-ノナンジアル (以下、NLと称する) および2-メチル-1, 8-オクタンジアル (以下、MOLと称する) の混合物を製造した。該混合物におけるNLとMOLの質量比は、NL/MOL=85/15であった。

[0032] <実施例1>

温度計、攪拌機を備えた100mLのオートクレーブにPEG-200 (和光純薬株式会社製) を20mL仕込み、800rpmで攪拌させながら温度を25℃に調整し、10,000ppmに調整されたH₂S標準ガスを16mL/minの速度で流通させた。装置内が十分に置換されたところでゲージ圧を0.1MPaに合わせ、オフガス中のH₂S濃度をRX-517 (理研機器製) を用いて測定開始し、直後にPEG-200とNL/MOLを質量

比で 1 : 1 となるように混合した組成液 20 mL を 4 分かけてオートクレーブ内へ添加した。このときの NL / MOL の添加量は 64.0 mmol であった。添加終了後、2 時間流通させた結果、H₂S の総流通量は 0.8 mmol であり、オフガス中の H₂S 濃度から計算した H₂S の総反応量は 0.8 mmol であった。

[0033] <比較例 1>

PEG-200 をトルエン（和光純薬株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応を行ったところ、NL / MOL の添加量は 57.4 mmol であった。H₂S の総流通量は 0.8 mmol であり、オフガス中の H₂S 濃度から計算した H₂S の総反応量は 0.3 mmol であった。

[0034] <実施例 2>

PEG-200 をトルエン : PEG-200 = 99 : 1（質量比）の混合液に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応を行ったところ、NL / MOL の添加量は 57.4 mmol であった。H₂S の総流通量は 0.8 mmol であり、オフガス中の H₂S 濃度から計算した H₂S の総反応量は 0.5 mmol であった。

[0035] <比較例 2>

PEG-200 をイソプロパノール（IPA, 和光純薬株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応を行ったところ、NL / MOL の添加量は 54.9 mmol であった。H₂S の総流通量は 0.8 mmol であり、オフガス中の H₂S 濃度から計算した H₂S の総反応量は 0.4 mmol であった。

[0036] <比較例 3>

PEG-200 を酢酸エチル（AcOEt, 和光純薬株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様の条件で反応を行ったところ、NL / MOL の添加量は 58.9 mmol であった。H₂S の総流通量は 0.8 mmol であり、オフガス中の H₂S 濃度から計算した H₂S の総反応量は 0.3 mmol であった。

[0037] <比較例 4>

PEG-200とNL/MOLを混合した組成液をPEG-200のみに変更した以外は実施例1と同様の条件で反応を行ったところ、 H_2S の総流通量は0.8 mmolであり、オフガス中の H_2S 濃度から計算した H_2S のPEG-200に対する溶解量は0.1 mmolであった。

[0038] 実施例1、2および比較例1～4における、オフガス中の H_2S 濃度の時間に対するプロットを図1に示す。なお、図1において、本発明の組成物を添加し終わった時点を0分としている。

[0039] <実施例 3>

温度計、攪拌機を備えた100 mLのオートクレーブに由利原鉱場で採取された原油（石油資源株式会社製）を30 mL加え、気相部の H_2S 濃度が一定になるまで攪拌した後、RX-517（理研機器製）を用いて濃度を測定したところ2,800 ppmであった。次にPEG-200とNL/MOLを質量比で1:1となるように混合した組成液を原油に対して1質量%となるように添加した。このときのNL/MOLの添加量は1.0 mmolであり、装置内の H_2S の存在量は0.05 mmolであった。その後、装置内を800 rpmで攪拌しながら80℃に昇温し5時間反応させた。反応後に室温まで冷やし、気相部の H_2S 濃度を測定したところ2 ppmであり、除去効率は99.9%であった。

[0040] <比較例 5>

温度計、攪拌機を備えた100 mLのオートクレーブに由利原鉱場で採取された原油（石油資源株式会社製）を30 mL加え、気相部の H_2S 濃度が一定になるまで攪拌した後、RX-517（理研機器製）を用いて濃度を測定したところ2,600 ppmであった。次に40質量%グリオキサール水溶液（和光純薬株式会社製）を原油に対して1質量%となるように添加した。このときのグリオキサールの添加量は1.8 mmolであり、装置内の H_2S の存在量は0.04 mmolであった。その後、装置内を800 rpmで攪拌しながら80℃に昇温し5時間反応させた。反応後に室温まで冷やし、気相

部の H_2S 濃度を測定したところ498ppmであり、除去効率は80.8%であった。

[0041] <試験例1>

アルデヒド水溶液の金属腐食性を評価するため、下記の水溶液を用意した。

A. 1%NL/MOL水溶液：NL/MOLの混合物を蒸留水で希釈

B. 1%グルタルアルデヒド水溶液：50%グルタルアルデヒド水溶液（和光純薬工業株式会社製）を蒸留水で希釈

C. 1%グリオキサール水溶液：40%グリオキサール水溶液（東京化成工業株式会社製）を蒸留水で希釈

D. 蒸留水（ブランク）

[0042] 4本の50mLスクリー管に、SS400の試験片（20mm×20mm×2mm）および上記アルデヒド水溶液A～D各々を25g、大気下で入れて密閉し、85℃にセットした循環型乾燥機内で9日間保存した。保存終了後、試験片を取り出し、水溶液中の鉄イオン濃度を原子吸光法にて測定した結果を表1に示す。

[0043] <試験例2>

試験例1において、窒素下で密閉したこと以外は試験例1と同じ手順を行い、各々の水溶液中の鉄イオン濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0044] [表1]

表1. 腐食性試験結果

アルデヒド水溶液	鉄イオン濃度 (ppm)	
	試験例1	試験例2
A (1%-NL/MOL)	516	17
B (1%-グルタルアルデヒド)	2079	449
C (1%-グリオキサール)	3273	2450
D (ブランク)	471	31

[0045] 試験例1および試験例2の結果より、NL/MOL水溶液ではグルタルアルデヒド水溶液やグリオキサール水溶液よりも鉄の腐食が抑制されることがわかる。

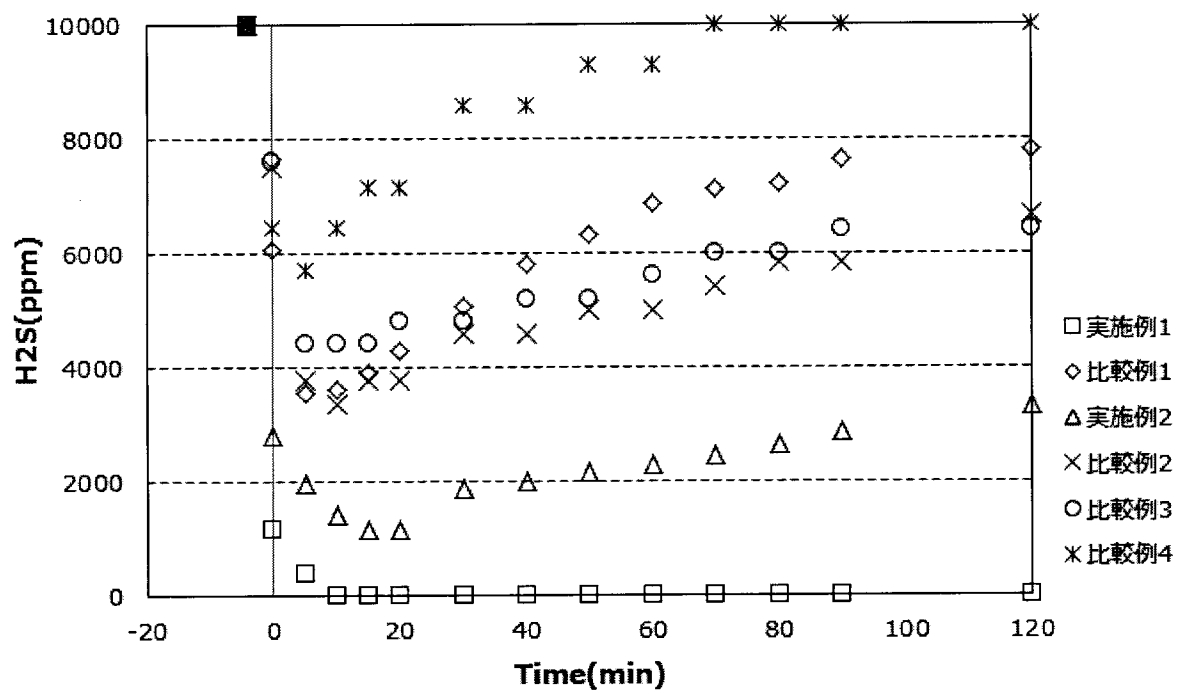
請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素中の含硫黄化合物を除去するための組成物であって、含硫黄化合物が硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物であり、かつ組成物が炭素数6～16のジアルデヒドとポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする、組成物。
- [請求項2] 前記ジアルデヒドが3-メチルグルタルアルデヒド、1,9-ノナンジアルおよび2-メチル-1,8-オクタンジアルからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリブチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 含硫黄化合物を除去する対象である炭化水素が、天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルトおよび油田濃縮物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1～3に記載の組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の組成物を炭化水素に接触させて炭化水素中の含硫黄化合物を除去する方法であって、含硫黄化合物が硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物である、方法。
- [請求項6] 炭化水素が、天然ガス、液化天然ガス、サワーガス、原油、ナフサ、重質芳香族ナフサ、ガソリン、ケロシン、ディーゼル油、軽油、重油、FCCスラリー、アスファルトおよび油田濃縮物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の組成物中に含まれるジアルデヒドを、炭化水素中に含まれる含硫黄化合物1モルに対し0.1～100モル添加する、請求項5または6に記載の方法。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載の組成物と炭化水素を 0°C ～ 200°C

℃の範囲で接触させることを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の方法。

[請求項9] 炭化水素中の硫化水素、 $-SH$ 基を含有する化合物またはこれらの混合物である含硫黄化合物を除去するための、請求項1～4のいずれかに記載の組成物の使用。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G29/22(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C10G29/02(2006.01)i, C10L3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G29/22, B01D53/14, B01J20/26, C10G29/02, C10L3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-515818 A (General Electric Co.), 09 May 2013 (09.05.2013), claim 1; paragraphs [0001], [0017] & US 2011/0147272 A1 paragraphs [0002], [0018]; claim 1 & WO 2011/087540 A2 & EP 2516596 A2	1-9
A	JP 2004-168663 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 17 June 2004 (17.06.2004), claims 5, 9 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February 2016 (18.02.16)

Date of mailing of the international search report
01 March 2016 (01.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-235130 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claim 5; paragraphs [0003], [0012], [0020] (Family: none)	1-9
A	US 2012/0241361 A1 (Baker Hughes Inc.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraphs [0002], [0006] to [0009] & WO 2012/128935 A2 & EP 2699653 A2	1-9
A	US 2015/0001132 A1 (Ecolab USA Inc.), 01 January 2015 (01.01.2015), paragraphs [0002], [0190], [0191] & WO 2014/210166 A1	1-9
A	US 2013/0004393 A1 (Baker Hughes Inc.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraphs [0007], [0016] to [0020] & CA 2781385 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10G29/22(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C10G29/02(2006.01)i, C10L3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10G29/22, B01D53/14, B01J20/26, C10G29/02, C10L3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-515818 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニー） 2013.05.09, 【請求項1】、【0001】、【0017】 & US 2011/0147272 A1, [0002]、[0018]、請求項1 & WO 2011/087540 A2 & EP 2516596 A2	1-9
A	JP 2004-168663 A（財団法人大阪産業振興機構）2004.06.17, 【請 求項5】、【請求項9】（ファミリーなし）	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.2016

国際調査報告の発送日

01.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村松 宏紀

4 V

4169

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-235130 A (松下電工株式会社) 1998. 09. 08, 【請求項 5】、【0003】、【0012】、【0020】 (ファミリーなし)	1-9
A	US 2012/0241361 A1 (Baker Hughes Incorporated) 2012. 09. 27, [0002]、[0006]～[0009] & WO 2012/128935 A2 & EP 2699653 A2	1-9
A	US 2015/0001132 A1 (Ecolab USA Inc.) 2015. 01. 01, [0002]、[0190]、[0191] & WO 2014/210166 A1	1-9
A	US 2013/0004393 A1 (Baker Hughes Incorporated) 2013. 01. 03, [0007]、[0016]～[0020] & CA 2781385 A1	1-9