

(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2020-6364

(P2020-6364A)

(43) 公開日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 2 F 1/58 (2006.01)	C O 2 F 1/58	4 D O 3 8
C O 7 C 239/08 (2006.01)	C O 7 C 239/08	4 H O O 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2019-114367 (P2019-114367)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	令和1年6月20日 (2019.6.20)		山口県周南市開成町4560番地
(31) 優先権主張番号	特願2018-122237 (P2018-122237)	(71) 出願人	000173762 公益財団法人相模中央化学研究所
(32) 優先日	平成30年6月27日 (2018.6.27)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	坪井 裕基 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
		(72) 発明者	須藤 幸徳 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
		(72) 発明者	増田 隆洋 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内

最終頁に続く

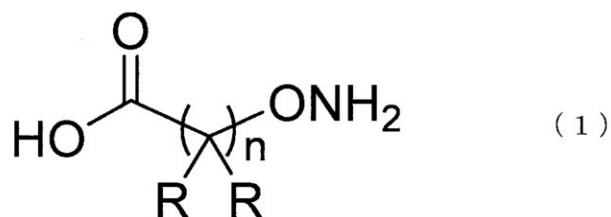
(54) 【発明の名称】 アルデヒド含有水用処理剤

(57) 【要約】

【課題】 アルデヒド類を速やかに且つ持続的に捕捉するアルデヒド含有水用処理剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるO-置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を1種以上含むことを特徴とするアルデヒド含有水用処理剤を使用する。

【化1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。nは1～6の整数を表す。複数のRは同一又は相異なってもよい。)

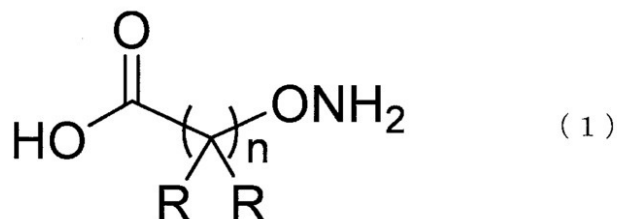
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるＯ－置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を１種以上含むことを特徴とするアルデヒド含有水用処理剤。

【化 1】



10

（式中、Rは水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表す。nは１～６の整数を表す。複数のRは同一又は相異なっているいてもよい。）

【請求項 2】

一般式（１）で表されるＯ－置換ヒドロキシルアミン誘導体において、Rが水素原子であり、nが１～４の整数であるＯ－置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を１種以上含むことを特徴とする請求項１に記載のアルデヒド含有水用処理剤。

20

【請求項 3】

請求項１又は請求項２に記載の処理剤を使用することを特徴とするアルデヒド含有水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、各種工場や研究施設等から排出されるアルデヒド類を含有する水からアルデヒド類を除去するための処理剤に関する。

【背景技術】

30

【０００２】

アルデヒド等、特に低級アルデヒド類は発がん性が疑われる有害物質であることから、工場や研究施設等から排出されるアルデヒド含有排水の処理方法が以前から研究されていた。

【０００３】

既に知られている排水中のアルデヒドの除去方法としては、例えば、ルテニウム等の白金族金属触媒を用いてアルデヒドを脱炭酸分解又は還元する方法がある（例えば、特許文献１、２参照）。しかしながら、金属触媒を用いるアルデヒドの除去方法は高価な触媒と１００℃以上の高温反応条件を必要とするため、ランニングコストに問題がある。

【０００４】

40

また、排水中の有機物質を除去する方法として活性炭等の吸着材を用いる方法が知られている（例えば、特許文献３参照）。吸着剤に有機物質含有排水を流通させることで効率的に有機物質を除去する方法である。しかしながら、吸着材を用いる排水処理方法は、低級アルデヒドのような低分子量かつ低沸点の有機物質への吸着能は低いため、アルデヒド含有排水は効率的に処理できない問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平７－２３２１７８号公報

【特許文献２】特開平８－１９２１７４号公報

50

【特許文献 3】特開平 9-77508 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記課題を解決すべくなされたものである。すなわち、ランニングコストの大きい処理条件や吸着剤による処理条件を用いずに、アルデヒド含有水中のアルデヒド類を迅速かつ高度に処理する方法の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特定の O-置換ヒドロキシルアミン又はその化学的に許容される塩を含む処理剤が、アルデヒド含有水中のアルデヒド類を速やか且つ持続的に捕捉することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

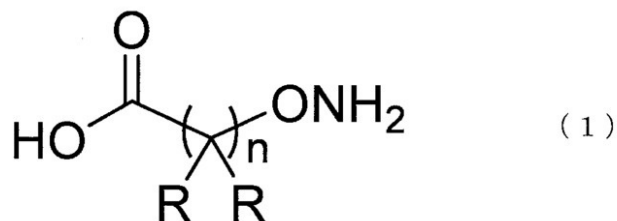
すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

[1]

下記一般式 (1) で表される O-置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を 1 種以上含むことを特徴とするアルデヒド含有水用処理剤。

【0009】

【化 1】



【0010】

(式中、R は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。n は 1～6 の整数を表す。複数の R は同一又は相異なっているもよい。)

[2]

一般式 (1) で表される O-置換ヒドロキシルアミン誘導体において、R が水素原子であり、n が 1～4 の整数である O-置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を 1 種以上含むことを特徴とする [1] に記載のアルデヒド含有水用処理剤。

[3]

[1] 又は [2] に記載の処理剤を使用することを特徴とするアルデヒド含有水の処理方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の処理剤は、アルデヒド類を速やかに且つ持続的に捕捉する。その結果、人体に有害なアルデヒド類を低減し、ヒトの生活環境を改善することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の処理剤は、特定の O-置換ヒドロキシルアミン誘導体又はその化学的に許容される塩を 1 種以上含むことをその特徴とする。

【0013】

一般式 (1) において、R は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、

10

20

30

40

50

ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基等を例示することができる。nは1～6の整数を表す。アルデヒド捕捉能が高い点で、Rは水素原子が好ましく、nは1～4の整数が好ましい。

【0014】

O-置換ヒドロキシルアミン(1)は、一部又は全てが無機酸又は有機酸との化学的に許容される塩となってもよい。塩の種類としては、特に限定されないが、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、過塩素酸塩、ケイ酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、トリフルオロ酢酸塩、安息香酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の有機酸塩が挙げられ、安価である点で無機酸塩が好ましく、塩酸塩がさらに好ましい。

10

【0015】

O-置換ヒドロキシルアミン(1)は、分子内にカルボキシ基を有するため、当該カルボキシ基が分子内のアルコキシアミノ基と分子内塩を形成してもよい。また、当該カルボキシ基の一部又は全てがカルボン酸塩となってもよい。カルボン酸塩の種類としては、特に限定されないが、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0016】

本発明の処理剤に用いるO-置換ヒドロキシルアミン(1)又はその化学的に許容される塩は一部市販されているが、特許文献(特開平5-86012号記載)記載の方法に従って調製することができる。

20

【0017】

本発明の処理剤は、目的、用途に応じて任意の形態で 사용할 ことができる。例えば、O-置換ヒドロキシルアミン又はその化学的に許容される塩(以下、「O-置換ヒドロキシルアミン類」という。)そのもの、若しくはその水溶液を直接アルデヒド含有水に使用する、或いはO-置換ヒドロキシルアミン類を任意の担体に担持し、固体状処理剤として使用することができる。

【0018】

固体状処理剤を調製する際に、O-置換ヒドロキシルアミン類を担持する担体としては、水に不溶性のものであれば特に制限なく用いることができる。例えば、高分子担体として、ポリスチレン、架橋ポリスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ(ハロゲン化オレフィン)、ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリマー、セルロース、アガロース、デキストラン等の高分子量多糖類等が挙げられ、無機担体として、活性炭、シリカゲル、珪藻土、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、マグネシア、ポリシロキサン等が挙げられる。

30

【0019】

ここで、架橋ポリスチレンとは、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等のモノビニル芳香族化合物とジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン、ビスビニルジフェニル、ビスビニルフェニルエタン等のポリビニル芳香族化合物との架橋共重合体を主体とするものであり、これらの共重合体にグリセロールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のメタクリル酸エステルが共重合されていてもよい。

40

【0020】

担体の形状としては、特に限定するものではないが、例えば、球状(例えば、球状粒子等)、粒状、繊維状、顆粒状、モノリスカラム、中空糸、膜状(例えば、平膜など)等の一般的に分離基材として使用される形状が利用可能であり、これらのうち、球状、膜状、粒状、顆粒状、又は繊維状のものが好ましい。球状、粒状、又は顆粒状担体は、カラム法やバッチ法で使用する際、その使用体積を自由に設定できることから、特に好ましく用い

50

られる。

【0021】

球状、粒状、又は顆粒状担体の粒子サイズとしては、通常、平均粒径 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ の範囲のものをを用いることができるが、 $2\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲が好ましい。

【0022】

担体は多孔質でもよいし、無孔質でもよい。多孔質担体の平均細孔径としては、通常、 $1\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ のものをを用いることができるが、アルデヒド捕捉速度の点で $1\ \text{nm} \sim 300\ \text{nm}$ の範囲が好ましい。

【0023】

固体状処理剤を調製する方法としては、特に限定するものではないが、例えば、O-置換ヒドロキシルアミン類を担体に物理的に吸着させて固定化する方法が挙げられる。

10

【0024】

O-置換ヒドロキシルアミン類を物理的に吸着させて固定化する方法としては、特に限定されないが、例えば、O-置換ヒドロキシルアミン類を水等の溶媒に溶解させ、次いで上記した担体を加え、O-置換ヒドロキシルアミン類を当該担体に含浸させて、さらに溶媒を留去する方法が挙げられる。

【0025】

担体へのO-置換ヒドロキシルアミン類の担持量は、目的に応じて任意に調節可能であり、特に限定するものではないが、O-置換ヒドロキシルアミン類が $1 \sim 50$ 重量% の範囲が好ましく、 $5 \sim 30$ 重量% の範囲がさらに好ましい。

20

【0026】

本発明の処理剤の使用方法としては、特に限定するものではないが、O-置換ヒドロキシルアミン類そのもの、その水溶液、若しくはその固体状処理剤をアルデヒド類が含有された水に添加、若しくは混合することにより、アルデヒド類を捕捉する方法を挙げることができる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

【0028】

30

実施例 1

(アミノオキシ)酢酸 ($0.25\ \text{mmol}$) を水 ($5\ \text{mL}$) に溶解し、アルデヒド捕捉剤を調製した。ここに、アセトアルデヒド ($0.25\ \text{mmol}$) を含有する水溶液を $5\ \text{mL}$ 加え混合した。5分後、反応液を一部 ($0.2\ \text{mL}$) 抜き出し、これに水素化ホウ素ナトリウム $2\ \text{mg}$ を添加し、残存しているアセトアルデヒドをエタノールに還元し、さらに内部標準物質としてジグリムを加えた。この溶液をガスクロマトグラフ (GC-2014、島津製作所製) で分析し、エタノールとジグリムの面積比から残存アセトアルデヒド量を算出した。さらに、下記式を用いてアルデヒド捕捉率を算出した結果、アルデヒド捕捉率は 99% だった。

【0029】

40

アルデヒド捕捉率 (%) = $\left[\frac{(\text{アセトアルデヒド初濃度} - \text{残存アセトアルデヒド濃度})}{\text{アセトアルデヒド初濃度}} \right] \times 100$ 。

【0030】

実施例 2

(アミノオキシ)酢酸 ($0.50\ \text{mmol}$) を水 ($5\ \text{mL}$) に溶解し、アルデヒド捕捉剤を調製した。ここに、ホルムアルデヒド ($0.50\ \text{mmol}$) を含有する水溶液を $5\ \text{mL}$ 加え混合した。5分後、反応液を一部 ($0.2\ \text{mL}$) 抜き出し、これに水素化ホウ素ナトリウム $2\ \text{mg}$ を添加し、残存しているホルムアルデヒドをメタノールに還元し、さらに内部標準物質としてジグリムを加えた。この溶液をガスクロマトグラフ (GC-2014、島津製作所製) で分析し、メタノールとジグリムの面積比から残存ホルムアルデヒド量

50

を算出した。さらに、下記式を用いてアルデヒド捕捉率を算出した結果、アルデヒド捕捉率は99%だった。

【0031】

アルデヒド捕捉率(%) = [(ホルムアルデヒド初濃度 - 残存ホルムアルデヒド濃度) ÷ ホルムアルデヒド初濃度] × 100。

【0032】

実施例3

処理時間を24時間としたこと以外は実施例1と同様に実施した結果、アルデヒド捕捉率は99.9%であり、本発明の処理剤は長時間経過後も高いアルデヒド捕捉性能を維持した。

10

【0033】

実施例4

処理時間を24時間としたこと以外は実施例2と同様に実施した結果、アルデヒド捕捉率は99.9%であり、本発明の処理剤は長時間経過後も高いアルデヒド捕捉性能を維持した。

【0034】

比較例1

(アミノオキシ)酢酸の代わりに活性炭を0.1g用いたこと以外は実施例1と同様に実施した結果、アルデヒド捕捉率は48%だった。

【0035】

20

比較例2

(アミノオキシ)酢酸の代わりに活性炭を0.1g用いたこと以外は実施例2と同様に実施した結果、アルデヒド捕捉率は6%だった。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の処理剤は、水中のアルデヒド類を速やか且つ持続的に捕捉する。その結果、人体に有害なアルデヒド類を低減し、ヒトの生活環境を改善することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 修

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 公益財団法人相模中央化学研究所内

(72)発明者 平井 憲次

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 公益財団法人相模中央化学研究所内

F ターム(参考) 4D038 AA08 AB09

4H006 AA01 AB81