



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103659 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201580014187.3

(22)申请日 2015.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106103659 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据
2014-053181 2014.03.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/057114 2015.03.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/141535 JA 2015.09.24

(73)专利权人 株式会社可乐丽

地址 日本国冈山县

(72)发明人 藤纯市 宫崎凉子 铃木理浩

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.
C10G 29/24(2006.01)
C10L 3/10(2006.01)

(56)对比文件
US 2013004393 A1,2013.01.03,
US 2002139717 A1,2002.10.03,
CN 87103152 A,1987.12.23,

审查员 吕爱花

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

含硫化合物除去用的组合物

(57)摘要

本发明提供能够安全有效地除去烃中所含的含硫化合物、尤其是硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物的组合物。该组合物的特征在于,其是用于除去烃中的含硫化合物的组合物,含硫化合物为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物,且组合物含有碳数6~16的二醛作为有效成分。

1. 一种组合物,其特征在于,是用于除去烃中的含硫化合物的组合物,含硫化合物为硫化氢、含有一SH基的化合物或它们的混合物,并且组合物含有碳数6~16的脂肪族二醛作为有效成分,所述脂肪族二醛为1,9-壬二醛和/或2-甲基-1,8-辛二醛。

2. 一种组合物,其特征在于,是用于除去烃中的含硫化合物的组合物,含硫化合物为硫化氢、含有一SH基的化合物或它们的混合物,并且组合物含有碳数6~16的脂肪族二醛作为有效成分,所述脂肪族二醛为3-甲基戊二醛。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,作为要除去含硫化合物的对象的烃为选自天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、流化床催化裂化浆料、沥青、油田浓缩物中的1种以上。

4. 一种除去烃中的含硫化合物的方法,其是使用权利要求1~3中任一项所述的组合物而除去烃中的含硫化合物的方法,含硫化合物为硫化氢、含有一SH基的化合物或它们的混合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其还使用含氮化合物。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,烃为选自天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、流化床催化裂化浆料、沥青、油田浓缩物中的1种以上。

7. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,权利要求1~3中任一项所述的组合物的使用量相对于烃的质量为1~10000ppm的范围。

8. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,使权利要求1~3中任一项所述的组合物与烃在20℃~200℃的范围接触。

9. 权利要求1~3中任一项所述的组合物在用于除去烃中的含硫化合物中的应用,所述含硫化合物为硫化氢、含有一SH基的化合物或它们的混合物。

含硫化合物除去用的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于除去烃中的含硫化合物、典型的为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物或降低其浓度的组合物。详细而言,本发明涉及用于除去例如天然气、液化天然气、酸性气(日文:サワーガス)、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、流化床催化裂化(FCC)浆料、沥青、油田浓缩物等化石燃料、精制石油制品等中含有的含硫化合物(典型的为硫化氢)的组合物、以及使用了该组合物的含硫化合物(典型的为硫化氢)的除去方法。

背景技术

[0002] 天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、FCC浆料、沥青、油田浓缩物等化石燃料、精制石油制品等烃常常包含硫化氢、含有-SH基的各种化合物(典型的为各种硫醇类)等含硫化合物。硫化氢的毒性已被广为人知,在使用化石燃料、精制石油制品的产业中,为了使硫化氢的含量降低至安全的水平而付出相当多的费用和努力。例如对于管道气而要求硫化氢的含量不超过4ppm作为大多的限制值。另外,硫化氢及含有-SH基的各种化合物(典型的为各种硫醇类)因其挥发性而存在释放到蒸气空间的倾向,此时,它们的恶臭遍布储藏场所和/或其周边的场所、以及为了运输上述烃而使用的管道及装运系统而成为问题。

[0003] 从上述观点出发,在使用化石燃料、精制石油制品的大规模设备中通常设有用于对含有硫化氢的烃或烃流进行处理的系统。这些系统具备如下的吸收塔,该吸收塔与烃或烃流接触,且填充有将硫化氢或含-SH基的各种化合物(典型的为各种硫醇类)等含硫化合物、根据情况的二氧化碳等吸收的烷醇胺、PEG、受阻胺等在吸收后能够在处理系统中再生使用的种类的化合物。

[0004] 另一方面,很早就已知为了除去烃中的硫化氢而使用三嗪,但三嗪存在若不处于碱性条件则无法使用(在中性~酸性条件下会发生分解)的缺点。

[0005] 另外,很早就已经提出了为了除去烃中的硫化氢而使用醛化合物的方案。具体而言,在专利文献1中公开了在pH为2~12的范围的水溶液中的醛化合物与硫化氢的反应、特别是甲醛水溶液与硫化氢的反应。以后,就为了除去硫化氢而使用醛化合物的情况作出了大量报告,例如在专利文献2中,以水溶液的形式使用甲醛、乙二醛或戊二醛等水溶性的醛来作为烃中的硫化氢除去剂。

[0006] 若只是在烃中仅添加作为水溶液的硫化氢除去剂,则从混合的观点出发需要改善,例如在专利文献3中指出可以通过对上述醛类添加失水山梨醇倍半油酸酯之类的乳化剂来提高硫化氢的除去效率。另外,在专利文献4中,为了有效地除去重质油中的硫化氢,而利用具备静态混合机的注射系统使作为水溶液的硫化氢除去剂和重质油乳化。

[0007] 另外,在以水溶液的形式使用上述水溶性醛作为硫化氢除去剂的情况下,担心因甲醛、乙二醛、戊二醛的氧化所得的有机羧酸存在于该水溶液中而引起的装置腐蚀。从该观点出发,在专利文献5或专利文献6中提出了并用 LiH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 等

磷酸盐、磷酸酯、硫代磷酸酯、硫胺等作为腐蚀抑制剂的方案。

[0008] 然而,已被广为人知的是甲醛为至突变性物质。另外,如后述的试验例所示,戊二醛具有毒性且为难分解性,因此这些醛在使用时的安全性和对环境的影响也存在问题。

[0009] 另一方面,在专利文献2中还公开了不仅使用上述的水溶性醛、而且还使用有机性更高的丙烯醛作为硫化氢除去剂,在2011年10月30日~11月2日在美国科罗拉多州丹佛市开展的SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE146080中也发表了有关以丙烯醛作为有效成分来除去硫化氢。然而,丙烯醛是毒性强且在劳动安全上及环境安全上要严苛限制其浓度的化合物,存在使用时需要多加注意的问题。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:美国专利第1991765号公报

[0013] 专利文献2:美国专利第4680127号公报

[0014] 专利文献3:美国专利第5284635号公报

[0015] 专利文献4:国际公开W02011/087540号小册子

[0016] 专利文献5:美国专利公开第2013/090271号公报

[0017] 专利文献6:美国专利公开第2013/089460号公报

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献1:SPE Annual Technical Conference and Exhibition SPE146080、2011年;<http://dx.doi.org/10.2118/146080-MS>

发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 如上所述,作为烃及烃流体中所含的硫化氢的除去剂,在使用以往所提案的水溶性醛的水溶液时,需要以某些手段使其分散到烃中,或者需要抑制由该水溶液本身所致的腐蚀,而需要其他的添加剂和装置,因此仍然期望对其改善。

[0022] 进而,本发明的目的在于,提供能够安全且有效地除去烃中所含的含硫化合物、特别是硫化氢、具有-SH基的化合物或它们的混合物的组合物。

[0023] 用于解决课题的手段

[0024] 本发明如以下所示。

[0025] [1]一种组合物,其特征在于,是用于除去烃中的含硫化合物的组合物,含硫化合物为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物,并且组合物含有碳数6~16的二醛作为有效成分。

[0026] [2]根据[1]的组合物,其中,上述二醛为1,9-壬二醛和/或2-甲基-1,8-辛二醛。

[0027] [3]根据[1]或[2]的组合物,其中,作为要除去含硫化合物的对象的烃为选自天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、FCC浆料、沥青、油田浓缩物中的1种以上。

[0028] [4]一种除去烃中的含硫化合物的方法,其是使用[1]~[3]中任一项的组合物而除去烃中的含硫化合物的方法,含硫化合物为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物。

[0029] [5]根据[4]的方法,其还使用含氮化合物。

[0030] [6]根据[4]或[5]的方法,其中,烃为选自天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、FCC浆料、沥青、油田浓缩物中的1种以上。

[0031] [7]根据[4]~[6]中任一项的方法,其特征在于,[1]~[3]中任一项的组合物的使用量相对于烃的质量为1~10000ppm的范围。

[0032] [8]根据[4]~[7]中任一项的方法,其特征在于,使[1]~[3]中任一项的组合物与烃在20℃~200℃的范围接触。

[0033] [9][1]~[3]中任一项的组合物在用于除去烃中的含硫化合物中的应用,所述含硫化合物为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物。

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的组合物以碳数6~16的二醛、例如1,9-壬二醛和/或2-甲基-1,8-辛二醛、3-甲基戊二醛作为有效成分,由此,烃中的含硫化合物、特别是硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物的除去性能优异。另外,与作为其他硫化氢除去剂的一直以来使用的醛类相比,以1,9-壬二醛和/或2-甲基-1,8-辛二醛作为有效成分的本发明的组合物为低毒性且生物降解性,因此对环境无不良影响,在使用上的安全性优异,而且耐热性也优异,因此即使在将烃存留、运送等时使用本发明的组合物,装置腐蚀性也低。

具体实施方式

[0036] 在本说明书中,成为使用本发明的组合物的对象的烃可以为气体状、液体状、固体状或它们的混合状态,典型而言,可列举天然气、液化天然气、酸性气、原油、石脑油、重质芳香族石脑油、汽油、煤油、柴油、轻油、重油、FCC浆料、沥青、油田浓缩物等化石燃料、精制石油制品等以及它们的任意组合,但是,并不限定于此。

[0037] 在本发明中,成为使用本发明的组合物来除去的对象的上述烃中可以含有的含硫化合物为硫化氢、含有-SH基的化合物或它们混合物。在此,作为含有-SH基的化合物,可列举作为化学式“R-SH”所示的硫醇类而分类的含硫化合物,可列举例如:R为烷基的甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、异丙基硫醇、正丁基硫醇、异丁基硫醇、仲丁基硫醇、叔丁基硫醇、正戊基硫醇;R为芳基的苯基硫醇;R为芳烷基的苄基硫醇等;但是并不限定于此。

[0038] 本发明的组合物的特征在于,含有碳数6~16的二醛作为有效成分。作为碳数6~16的二醛,优选脂肪族二醛,可列举例如:甲基戊二醛、1,6-己二醛、乙基戊二醛、1,7-庚二醛、甲基己二醛、1,8-辛二醛、甲基庚二醛、二甲基己二醛、乙基己二醛、1,9-壬二醛、甲基辛二醛、乙基庚二醛、1,10-癸二醛、二甲基辛二醛、乙基辛二醛、十二烷二醛、十六烷二醛、1,2-环己烷二甲醛、1,3-环己烷二甲醛、1,4-环己烷二甲醛、1,2-环辛烷二甲醛、1,3-环辛烷二甲醛、1,4-环辛烷二甲醛、1,5-环辛烷二甲醛、4,7-二甲基-1,2-环辛烷二甲醛、4,7-二甲基-1,3-环辛烷二甲醛、2,6-二甲基-1,3-环辛烷二甲醛、2,6-二甲基-1,4-环辛烷二甲醛、2,6-二甲基-1,5-环辛烷二甲醛、八氢-4,7-亚甲基-1H-茛-2,5-二羧醛等。其中,优选3-甲基戊二醛、1,9-壬二醛、2-甲基-1,8-辛二醛,从使本发明的组合物能够具备低毒性、生物降解性、使用上的安全性、耐热性等的观点出发,更优选含有1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛中的至少一者作为有效成分。

[0039] 在本发明的组合物含有1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛中的至少一者作为有效成分的情况下,作为有效成分,可以为单独的1,9-壬二醛或单独的2-甲基-1,8-辛二醛,但是从工业上的获得容易性的观点出发,特别优选为1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛的混合物的形态。对于该1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛的混合物的混合比并无特别限制,通常,1,9-壬二醛/2-甲基-1,8-辛二醛的质量比优选为99/1~1/99,更优选为95/5~5/95,进一步优选为90/10~45/55,特别优选为90/10~55/45。

[0040] 1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛均为公知物质,可以利用本身公知的方法(例如专利第2857055号公报、日本特公昭62-61577号公报等中记载的方法)或基于这些方法的方法来制造。另外,也可以使用市售品。3-甲基戊二醛(MGL)也为公知物质,可以利用公知的方法(例如Organic Syntheses,Vol.34,p.29(1954)、及Organic Syntheses,Vol.34,p.71(1954)等记载的方法)或基于这些方法的方法来制造。

[0041] 需要说明的是,1,9-壬二醛和/或2-甲基-1,8-辛二醛具有与戊二醛同等或其以上的杀菌作用、口服毒性低且生物降解性也优异而安全性高,且耐热性优异而具有保存稳定性。

[0042] 本发明的组合物中的作为有效成分的二醛的含有比例可以根据使用形态进行适当设定,通常为1~100质量%,从成本效益比的观点出发而优选为5~100质量%,更优选为5~95质量%。

[0043] 本发明的组合物的制造方法并无特别限制,可以使用本身公知的方法或基于这些方法的方法。例如可以通过在二醛,优选选自3-甲基戊二醛、1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛中的至少1种,特别优选1,9-壬二醛及2-甲基-1,8-辛二醛的混合物中,根据需要添加并混合后述的任意成分等来制造。

[0044] 本发明的组合物优选为液状,但根据为了除去烃中的含硫化合物而使用的形态,而也可以为适宜负载于载体等的形态的粉体、粒体等固体状。

[0045] 在使用本发明的组合物的、除去烃中的含硫化合物的方法中,除本发明的组合物外,还可以适当添加甲醛、乙二醛、戊二醛、丙烯醛等一直以来作为硫化氢除去剂而公知的醛化合物来使用。

[0046] 另外,在使用本发明的组合物的、除去烃中的含硫化合物的方法中,也可以在使本发明效果进一步增大或不受损的范围进一步添加含氮化合物。作为该含氮化合物,可列举例如:N,N'-氧基双(亚甲基)双(N,N-二丁基胺)、N,N'-(亚甲基双(氧基)双(亚甲基))双(N,N-二丁基胺)、4,4'-氧基双(亚甲基)二吗啉、双(吗啉代甲氧基)甲烷、1,1'-氧基双(亚甲基)二哌啶、双(1-哌啶基甲氧基)甲烷、N,N'-氧基双(亚甲基)双(N,N-二丙基胺)、N,N'-(亚甲基双(氧基)双(亚甲基))双(N,N-二丙基胺)、1,1'-氧基双(亚甲基)二吡咯烷、双(吡咯烷基甲氧基)甲烷、N,N'-氧基双(亚甲基)双(N,N-二乙基胺)、N,N'-(亚甲基双(氧基)双(亚甲基))双(N,N-二乙基胺)等 α -氨基醚化合物;1,3,5-三甲氧基丙基-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三甲氧基乙基-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3-乙氧基丙基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3-异丙氧基丙基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3-丁氧基丙基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(5-甲氧基戊基)-六氢-1,3,5-三嗪等烷基-六氢三嗪化合物;1,3,5-三甲基-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三乙基-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三丙基-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三丁基-六氢-1,3,5-三嗪等烷基-六氢三嗪化合物;1,3,5-三(羟基甲基)-六氢-1,3,5-

三嗪、1,3,5-三(2-羟基乙基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3-羟基丙基)-六氢-1,3,5-三嗪等羟基烷基-六氢三嗪化合物;单甲基胺、单乙基胺、二甲基胺、二丙基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、单甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、三丙醇胺、N-甲基乙醇胺、二甲基(乙醇)胺、甲基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇、乙氧基乙氧基乙醇叔丁基胺等单胺化合物;氨基甲基环戊基胺、1,2-环己二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、双(叔丁基氨基乙氧基)乙烷等二胺化合物;亚胺化合物;咪唑啉化合物;羟基氨基烷基醚化合物;吗啉化合物;吡咯烷酮化合物;哌啶酮化合物;烷基吡啶化合物;1H-六氢吡啶;乙二胺与甲醛的反应生成物等亚烷基多胺与甲醛的反应生成物;氨基羧酸的多价金属螯合化合物;苄基(椰油烷基)(二甲基)季铵氯化物、二(椰油烷基)二甲基氯化铵、二(牛酯烷基)二甲基季铵氯化物、二(氢化牛酯烷基)二甲基季铵氯化物、二甲基(2-乙基己基)(牛酯烷基)硫酸甲酯铵、(氢化牛酯烷基)(2-乙基己基)二甲基季铵甲基硫酸盐等季铵盐化合物;聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺;氨基甲醇化合物;缩醛胺化合物;双噁唑烷化合物等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0047] 需要说明的是,当在烃中添加了这些含氮化合物的情况下,在纯化中产生NO_x(氮氧化物),对环境影响的负荷令人担忧。若考虑此种情况则更优选不添加含氮化合物。

[0048] 作为本发明的优选的实施方式的例子,在烃中添加对除去含硫化合物(硫化氢、含有-SH基的化合物或它们的混合物)而言充足量的本发明的组合物进行处理。在使用本发明的组合物的、除去烃中的含硫化合物的方法中,以相对于烃的质量通常优选为1~10000ppm的范围添加本发明的组合物。在烃中添加本发明的组合物并使二者接触而进行处理时的温度优选为20℃~200℃的范围。另外,本发明的组合物可以溶解在甲苯、二甲苯、重质芳香族石脑油、石油蒸馏物;甲醇、乙醇、乙二醇、聚乙二醇等碳数1~10的一元醇或二醇;等适当的溶剂来使用。

[0049] 在使用本发明的组合物的、除去烃中的含硫化合物的方法中,在烃为液体的情况下,可以利用注入到其存留罐、用于运输的管道、用于精制的蒸馏塔等等公知的手段进行添加。在烃为气体的情况下,可以采取与气体接触的方式设置本发明的组合物、或使气体通过填充有本发明的组合物的吸收塔等手段。

[0050] 实施例

[0051] 以下,利用实施例等对本发明进行更详细地说明,但是,本发明并不受这些实施例的限定。

[0052] <制造例1>

[0053] [1,9-壬二醛(NL)及2-甲基-1,8-辛二醛(MOL)的混合物的制造]

[0054] 利用日本专利第2857055号公报记载的方法,制造1,9-壬二醛(以下称作NL)及2-甲基-1,8-辛二醛(以下称作MOL)的混合物。该混合物中的NL与MOL的质量比为NL/MOL=85/15。

[0055] <制造例2>

[0056] [3-甲基戊二醛(MGL)的制造]

[0057] 利用文献(Organic Syntheses, Vol.34, p.29 (1954))的方法,制造3-甲基戊二醛(以下称作MGL)的混合物。从稳定性的观点出发,将该化合物稀释成50质量%水溶液进行保管。

[0058] <实施例1>

[0059] 在具备温度计、滴液漏斗、三通旋塞的容量300ml的三口烧瓶中加入硫化铁(和光纯药工业株式会社制) 4.40g (50mmol),从滴液漏斗在21℃下用时120分钟滴加20%硫酸水溶液(和光纯药工业株式会社制) 50.0g (100mmol),产生硫化氢。

[0060] 另一方面,在具备温度计及三通旋塞且内部进行了氮气置换后的容量5L的三口烧瓶中加入煤油(和光纯药工业株式会社制) 500g,保持在21℃,通过三通旋塞吹入上述产生的硫化氢,使其吸收在煤油中。之后,将三口烧瓶密闭,在该温度静置60分钟,使硫化氢处于液相间与气相间的平衡状态后,按照后述的硫化氢测定方法测定三口烧瓶内部的气相中的硫化氢浓度为510ppm。

[0061] 在吹入上述硫化氢并使其吸收而在三口烧瓶内处于气相与液相的平衡状态的煤油中添加利用制造例1的方法得到的NL/MOL=85/15的混合物,使得相对于煤油的质量而达到850ppm,立即在21℃、密闭下以400rpm进行搅拌。在添加NL/MOL后60分钟、90分钟及120分钟时与上述同样地测定三口烧瓶内部的气相中的硫化氢浓度。结果如表1所示。可知三口烧瓶内部的气相中的硫化氢浓度显著减少。

[0062] <硫化氢测定方法>

[0063] 使用北川式气体检测管(光明理化学工业株式会社制;将硫化氢气体检测管“120-ST”安装在气体采集器“AP-20”再使用)对烧瓶内部的气相部取样50mL,将检测管中的浓度值设为气相的硫化氢浓度。

[0064] [表1]

[0065] 表1气相中的硫化氢浓度

经过时间 (分钟)	气相中的硫化氢 浓度 (ppm)	降低率 (%)
0	510	—
60	240	53
90	150	71
120	95	81

[0067] <实施例2>

[0068] 在具备温度计、搅拌机的100mL的高压釜中添加在日本国内采集的原油30mL,搅拌至气相部的H₂S浓度达到恒定后,使用RX-517(理研设备制)测定浓度为2,800ppm。接着,添加将以质量比计为1:1的PEG-200和NL/MOL混合而成的组成液,使得相对于原油而达到1质量%。此时的NL/MOL的添加量为0.6mmol,装置内的H₂S的存在量为0.05mmol。之后,边以800rpm对装置内进行搅拌,边升温至80℃使其反应5小时。反应后冷却至室温,测定气相部的H₂S浓度为2ppm,除去效率为99.9%。

[0069] <实施例3>

[0070] 在具备温度计、搅拌机的100mL的高压釜中添加在日本国内采集的原油30mL,搅拌至气相部的H₂S浓度达到恒定后,使用RX-517(理研设备制)测定浓度为2,580ppm。接着,添加50质量%MGL水溶液,使得相对于原油而达到1质量%。此时的MGL的添加量为0.9mmol,装

置内的H₂S的存在量为0.05mmol。之后,边以800rpm对装置内进行搅拌,边升温至80℃使其反应5小时。反应后冷却至室温,测定气相部的H₂S浓度为70ppm,除去效率为97.3%。

[0071] <比较例1>

[0072] 在具备温度计、搅拌机的100mL的高压釜中添加在日本国内采集的原油30mL,搅拌至气相部的H₂S浓度达到恒定后,使用RX-517(理研设备制)测定浓度为2,714ppm。接着,添加50质量%戊二醛水溶液,使得相对于原油而达到1质量%。此时的戊二醛的添加量为1.0mmol,装置内的H₂S的存在量为0.05mmol。之后,边以800rpm对装置内进行搅拌,边升温至80℃使其反应5小时。反应后冷却至室温,测定气相部的H₂S浓度为100ppm,除去效率为96.3%。

[0073] <比较例2>

[0074] 在具备温度计、搅拌机的100mL的高压釜中添加在日本国内采集的原油30mL,搅拌至气相部的H₂S浓度达到恒定后,使用RX-517(理研设备制)测定浓度为2,600ppm。接着,添加40质量%乙二醛水溶液(和光纯药株式会社制),使得相对于原油而达到1质量%。此时的乙二醛的添加量为1.8mmol,装置内的H₂S的存在量为0.04mmol。之后,边以800rpm对装置内进行搅拌,边升温至80℃使其反应5小时。反应后冷却至室温,测定气相部的H₂S浓度为498ppm,除去效率为80.8%。

[0075] <试验例1>

[0076] 对NL、MOL及戊二醛进行了口服毒性的测定、对藻类的毒性试验、对污泥的杀菌性试验、生物降解性试验。试验方法和结果如以下所示。

[0077] <口服毒性试验>

[0078] 使用经口灌胃针(経口ゾンデ)对6周龄的雄性CRj:CD(SD)大鼠1天1次而14天强制给药被乳化分散到2%-阿拉伯橡胶水溶液(包含0.5%-Tween80)而得的被验物质。观察了给药期间中的体重变动及一般状态。从最终给药日起绝食1天(饮水自由摄取),并在最终给药的第二天进行解剖、采血(各种血液检查)、主要脏器的质量测定。另外,对肝、肾、脾脏、精巢也实施了病理组织学性的检查(HE染色薄切切片的光学显微镜观察)。给药量为1000、250、60、15、0mg/kg/day(给药液量=1ml/100g-体重/day),并对各用量分别使用5只大鼠。

[0079] 被验物质:

[0080] (1) NL(GC纯度:99.7%)

[0081] (2) 戊二醛(含水量101ppm,GC纯度:99.8%)

[0082] 就试验的结果、NL而言,即使是最高给药量1000mg/kg/day也未确认到死亡例。NL不属于“有害物质”。在本试验条件下的最大无作用剂量(NOEL)如表2所示。

[0083] [表2]

[0084] 表2口服毒性试验结果

[0085]

被验物质	NOEL
NL	250mg/kg
戊二醛	5mg/kg

[0086] <藻类试验>

[0087] 参考OECD试验指南No.201实施了被验物质的藻类生长阻害试验。即,用试验培养

基对以下的被验物质进行稀释,制成规定的用量。以初始浓度 1×10^4 cells/ml添加利用前培养而生长至指数增殖期的藻类的悬浮液。光照射型的生物振荡器(TAITEC制Bio Shaker BR-180LF)在23℃进行振荡培养,利用流式细胞仪(BECKMAN COULTER制Cell LabQuant SC)对从试验开始起经过24、48、72小时后的藻类细胞进行计数,以正常对照的生长度为100%来计算各试验用量的生长度。另外,根据对生长阻碍率绘制的图表的近似曲线的方程式来计算ErC₅₀。作为标准物质,使用了重铬酸钾。

[0088] 藻类:Pseudokirchneriella subcapitata

[0089] 被验物质:

[0090] (1) NL与MOL的混合物(GC纯度:98.7%,NL/MOL=59/41)

[0091] (2) 戊二醛(含水量101ppm,GC纯度:99.8%)

[0092] 被验物质用量:

[0093] 被验物质(1)、被验物质(2)分别为100、32、10、3.2、1、0.32mg/L(公比: $\sqrt{10}$)及0mg/L(正常对照)

[0094] 标准物质:3.2、1、0.32mg/L及0mg/L(正常对照)

[0095] 本试验中的重铬酸钾(标准物质)的72小时后的ErC₅₀为1.3mg/L,正常对照的72小时后的生长率为93.0%,因此判定本试验正常进行。试验结果如表3所示。

[0096] [表3]

[0097] 表3对藻类的毒性试验结果

[0098]

被验物质	ErC ₅₀ (72小时)
NL/MOL(质量比59/41)	28.2mg/L
戊二醛	9.0mg/L

[0099] <对污泥的杀菌性试验>

[0100] 使葡萄糖、胍、磷酸二氢钾各5g溶解于水1升中,在利用氢氧化钠调节pH至7.0±1.0的合成污水中,按照以干燥质量换算达到30ppm的方式添加日本国冈山县仓敷市水岛地区的污水处理场的污泥,制备成菌液。另一方面,在24孔的微孔板上将被验物质以最终浓度达到1000~0.004ppm(公比=4)的方式利用蒸馏水进行10级稀释,制成试验液。对各浓度使用2个孔。作为比较对象,将蒸馏水+菌液设为“菌液空白”,将仅蒸馏水设为“空白”。

[0101] 将上述制备的菌液和试验液以容量比1:1混合,在常温(约25℃)的恒温槽内静置24小时及48小时,分别使用MTT法目视确认被验物质的各浓度下的污泥影响度。需要说明的是,MTT试剂被污泥中微生物的线粒体转换,形成甲月替(フォルマザン),呈蓝色。在微生物灭绝的情况下,不发生该反应,呈黄色。

[0102] 被验物质:

[0103] (1) NL与MOL的混合物(GC纯度:98.7%,NL/MOL=59/41)

[0104] (2) 戊二醛(含水量101ppm,GC纯度:99.8%)

[0105] 结果如表4所示。

[0106] [表4]

[0107] 表4对污泥的杀菌性试验结果

[0108]

被验物质	杀菌浓度
NL/MOL (质量比59/41)	250ppm
戊二醛	63ppm

[0109] <生物降解性试验>

[0110] 参考OECD试验指南301C, JIS K 6950 (ISO 14851) 的试验方法实施了被验物质的分解度试验。即, 在培养瓶中加入无机培养基液300ml、试验开始当日从日本国冈山县仓敷市水岛地区的水岛污水处理场获得的活性污泥9mg (30ppm), 由于被验物质均具有杀菌作用, 因此考虑到对污泥的影响而以高浓度组: 被验物质30mg (100ppm) 及低浓度组: 9mg (30ppm) 的2个浓度实施了生物降解性试验。

[0111] 被验物质:

[0112] (1) NL与MOL的混合物 (GC纯度:98.7%, NL/MOL=59/41)

[0113] (2) 戊二醛 (含水量101ppm, GC纯度:99.8%)

[0114] 使用电量计 (大仓电气3001A型) 在25℃培养28天, 使用被验物质的分解所消耗的氧量和依据被验物质的结构式求得的理论氧要求量, 计算生物降解率。作为生物降解标准物质, 使用了苯胺30mg (100ppm)。生物降解率为60%以上时判定为良分解性物质。被验物质的评价数为n=2。

[0115] 以上的条件下的测定的结果为: 作为生物降解标准物质的苯胺在试验期间中显示60%以上的生物降解率, 判定为良分解性。由此判定本试验体系为正常工作的体系。

[0116] NL/MOL高浓度组 (100ppm) 的28天间的生物降解率分别为88.4%, 86.8% (平均: 87.6%), 判断为“良分解性”。

[0117] NL/MOL低浓度组 (30ppm) 的28天间的生物降解率分别为100.3%, 97.3% (平均: 98.8%), 判断为“良分解性”。

[0118] 戊二醛高浓度组 (100ppm) 的28天间的生物降解率分别为52.7%, 52.5% (平均: 52.6%), 判断为“部分生物降解性 (难分解性)”。

[0119] 戊二醛低浓度组 (30ppm) 的28天间的生物降解率分别为78.5%, 77.5% (平均: 78.0%), 判断为“良分解性”。

[0120] 由以上的结果可知: NL和/或MOL比戊二醛口服毒性低, 对藻类的毒性试验的结果也良好, 并且生物降解性高。因此可知: 在环境和劳动安全上, NL和/或MOL比戊二醛安全性高。

[0121] <试验例2>

[0122] <热稳定性试验>

[0123] 将以下的试验液分别装入小瓶中, 对空隙部进行氮气置换, 将其密封后在60℃进行保管, 利用基于使用了内标的气相色谱的校准曲线法, 对将刚开始保管后的各试验液中的NL/MOL或戊二醛含量设为100%时的5天后、12天后、21天后的含量的变化进行了观察。结果如表5所示。

[0124] 试验液1: NL及MOL的混合物 (质量比: 92/8)

[0125] 试验液2: NL/MOL/水=91:7:2 (质量比) 的混合物

[0126] 试验液3: 50%戊二醛水溶液 (东京化成工业株式会社制)

[0127] [气相色谱分析条件]

[0128] 分析设备:GC-14A(株式会社岛津制作所制)

[0129] 检测器:FID(氢焰离子化型检测器)

[0130] 使用色谱柱:G-300(长度20m、膜厚2 μ m、内径1.2mm)(化学物质评价研究机构公司制)

[0131] 分析条件:Inject.Temp.250 $^{\circ}$ C、Detect.Temp.250 $^{\circ}$ C

[0132] 升温条件:80 $^{\circ}$ C \rightarrow (以5 $^{\circ}$ C/分钟升温) \rightarrow 230 $^{\circ}$ C

[0133] 内标物质:二甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)

[0134] [表5]

[0135] 表5热稳定性试验结果

[0136]

	0天	5天后	12天后	21天后
试验液1	100%	100%	99%	98%
试验液2	100%	99%	98%	98%
试验液3	100%	96%	74%	62%

[0137] ※将第0天的含量设为100%来计算

[0138] 在包含NL及MOL的试验液1、试验液2中,即使在21天后,也残留98%,与此相对,包含戊二醛的试验液3在21天后为62%的残留量。

[0139] 由此可知:NL和/或MOL比戊二醛水溶液热稳定性高。

[0140] <试验例3>

[0141] 为了对醛水溶液对金属的腐蚀性进行评价,准备了下述的水溶液。

[0142] A.1%NL/MOL水溶液:用蒸馏水稀释NL/MOL的混合物

[0143] B.1%MGL水溶液:用蒸馏水稀释MGL

[0144] C.1%戊二醛水溶液:用蒸馏水稀释50%戊二醛水溶液(和光纯药工业株式会社制)

[0145] D.1%乙二醛水溶液:用蒸馏水稀释40%乙二醛水溶液(东京化成工业株式会社制)

[0146] E.蒸馏水(空白)

[0147] 在大气下,在5个50mL螺旋管中加入SS400的试验片(20mm \times 20mm \times 2mm)及上述醛水溶液A~D各25g,进行密闭,在设为85 $^{\circ}$ C的循环型干燥机内保存9天。保存结束后,取出试验片,将利用原子吸光法测定水溶液中的铁离子浓度的结果示于表6中。

[0148] <试验例4>

[0149] 在试验例3中,除在氮气下进行密闭以外,进行与试验例3相同的步骤,并对各个水溶液中的铁离子浓度进行了测定。结果如表6所示。

[0150] [表6]

[0151] 表6腐蚀性试验结果

	醛水溶液	铁离子浓度 (ppm)	
		试验例 3	试验例 4
[0152]	A (1%—NL/MOL)	516	17
	B (1%—MGL)	471	762
	C (1%—戊二醛)	2079	449
	D (1%—乙二醛)	3273	2450
	E (空白)	471	31

[0153] 由试验例3及试验例4的结果可知:NL/MOL水溶液、MGL水溶液比戊二醛水溶液或乙二醛水溶液更能抑制铁的腐蚀。