
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105764**

Nederland

⑲ **NL**

-
- ⑤4 **Reukstof voor de odorisering van reukloze gasvormige brandstoffen.**
⑤1 Int.Cl³.: C10L3/00, C07C 149/06, C07C 149/00, C07C 53/124, C07C 47/02.
⑦1 Aanvrager: Magyar Asványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet te Boedapest.
⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8105764.
②2 Ingediend 22 december 1981.
③2 Voorrang vanaf 23 december 1980.
③3 Land van voorrang: Hongarije (HU).
③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 310180 .
⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Reukstof voor de odorisering van reukloze gasvormige brandstoffen.

De uitvinding heeft betrekking op een reukstof voor odorisering van reukloze gasvormige brandstoffen.

De kwalitatieve en kwantitatieve veranderingen bij de gasproduktie leidde tot een behoefte aan odorisering van
5 gassen.

Aanvankelijk werd brandstofgas voor normaal gebruik verkregen door de vergassing van kool. In deze tijd had men niet te maken met odorisering aangezien dit zogenaamde lichtgas een aanzienlijk sterke karakteristieke geur had.

10 In de laatste paar decennia zijn nieuwe technologieën, zoals methoden gebaseerd op de condensatie van koolwaterstoffen onder druk en thermische ontleding van koolwaterstoffen, in toenemende mate verspreid geraakt bij de gasproduktie, en is het aandeel van het aardgasverbruik tegelijkertijd toege-
15 nomen.

Aardgas en volgens zeer effectieve zuiveringsmethoden geproduceerde brandstofgassen hebben geen karakteristieke geur. Zo kan wanneer dergelijke gassen worden gevoed aan het netwerk het ontsnappen van gas niet op tijd worden ontdekt,
20 hetgeen het risico van ernstige schade met zich meebrengt. Het is zeer belangrijk dat een ieder die blootstaat aan een dergelijk risico onmiddellijk de aanwezigheid van gassen zou kunnen merken. De kunstmatige odorisering van gassen dient precies hiertoe, d.w.z. ter verkrijging van de gewenste veiligheid wanneer gassen met minder onaangename geur worden ge-
25 bruikt.

Aanvankelijk werd ethylmercaptaan gebruikt als een algemeen reukmiddel met karakteristieke "gaslucht"; later werden pogingen gedaan de tekortkomingen van ethylmercaptaan, welke in de eerste plaats het gevolg waren van zijn reaktiviteit, uit te sluiten door toepassing van tetrahydrothiofeen (THT).

De onderzoekspublikatie No. GC 178 van de Gas Council rapporteert omtrent de tekortkomingen van de odorisering met
35 THT en schrijft vier reukstofmengsels voor met de volgende

8105764

samenstellingen:

	Colodorant F:	ruw dimethylsulfide	90%
		mengsel van mercaptanen	10%
5	Scentinel GT:	ethylisopropylsulfide	22%
		diethylsulfide	48%
10		andere sulfiden en disulfiden	8%
		ethylmercaptaan	12%
		t-butylmercaptaan	6%
		andere mercaptanen	4%
	Reukstof B:	diethylsulfide	82 vol/vol %
		ethylmercaptaan	12%
15	Reukstof BC:	t-butylmercaptaan	6%
		diethylsulfide	82±5 vol/vol %
		ethylmercaptaan	6±2%

(tenzij anders vermeld zijn de percentages uitgedrukt in gewichtsprocenten).

Bulletin No. 525 van de Phillips Petroleum Co. beschrijft 23 reukstoffen welke mengsels zijn bevattende t-butylmercaptaan, isopropylmercaptaan, n-propylmercaptaan, dimethylsulfide, s-butylmercaptaan en diethylsulfide in wisselende verhoudingen.

De gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag nr. 73-79.804 openbaart een reukstof bestaande uit 10-50% boterzuur, 90-50% ethylacrylaat en triethylamine. Dit mengsel wordt toegevoegd aan reukloze brandstofgassen. Zo wordt bijv. een van de reukstoffen, bestaande uit 20% boterzuur, 60% ethylacrylaat en 20% triethylamine, toegevoegd aan het gas in een concentratie van 10 mg/m³.

In het Amerikaanse octrooischrift nr. 3.404.971 wordt een mengsel voor het odoriseren van brandstoffen beschreven. Dit mengsel bestaande uit ethylthioglycol en een monomercaptaan of een sulfide, wordt toegevoegd aan het gas te zamen met een grondreukstof, bestaande uit dimethylsulfide en gezuiverde mercaptaan. Op deze wijze bevat geodoriseerd aardgas bijv. 30 mg/m³ (95%) van de grondreukstof en 1,5 mg/m³ (5%) ethylthioglycol.

De reukstofsamenstellingen welke beschreven worden in de gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag nr. 74-37.081 bestaan uit 10-60% van een of meer zwavelverbinding(en) met

8105764

een kookpunt beneden 120°C en 90-40% van een paraffinische of naftenieke olie met een kookpunt beneden 120°C . Een van deze reukstofmengsels bevat bijv. 20% van een 9:1 mengsel van ethylthioether en ethylmercaptaan als odoriserend bestanddeel, te zamen met 80% van ^{een}lichte oliefraktie die distilleert bij een temperatuur tot aan 100°C . Voorgesteld wordt 16 g van dit mengsel te gebruiken voor de odorisering van 1 m^3 gecondenseerd propaan/butaangas.

Volgens de gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag nr. 76-126.004 worden mengsels van zwavelverbindingen en C_{4-7} -aldehyden toegepast als reukstoffen voor brandstofgassen. Zo wordt bijv. 50 mg van een 40:60 mengsel van butylmercaptaan en valeraldehyde toegevoegd aan 1 kg propaan. 2-Methylvaleraldehyde wordt ook toegepast voor eendere doeleinden.

In de gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag nr. 76-23.502 wordt een reukstofmengsel onthuld voor de odorisering van brandstofgassen, welk een verbinding met de algemene formule $\text{R-HC}(\text{SR}_1)_2$ ($\text{R}, \text{R}_1 = \text{methyl of ethyl}$) en een zwavelbevattende reukstof gekozen uit mercaptanen en sulfiden bevat. Zo wordt bijv. 25% aceetaldehydedimethylmercaptaan gemengd met 45% ethylmercaptaan en 30% methanol en wordt water aan het mengsel onttrokken. Deze reukstof wordt toegevoegd aan vloeibaar propaan/butaangas in een verhouding van 40 mg/kg.

Alhoewel de boven opgesomde reukstoffen brandstofgassen tot een geschikte mate kunnen odoriseren hebben echter sommige van deze niet de algemeen bekende karakteristieke "gaslucht", waar de gebruikers reeds aan gewend zijn geraakt. Een algemeen nadeel van deze bekende reukstoffen is het feit dat de hogere koolwaterstoffen die in het algemeen aanwezig zijn in brandstofgassen, d.w.z. verbindingen met 5 koolstofatomen of meer, de gewone geur onderdrukken, zodat het gas slechts een zwakke koolwaterstofgeur zal hebben. Dit brengt het risico met zich mee dat het ontsnappen van gas niet op tijd kan worden gemerkt, zodat wanneer het ontsnapte gas zich ophoopt in een afgesloten ruimte explosies kunnen optreden. Dit feit wordt ook bewezen door de onderzoeken naar aanleiding van verscheidene ongelukken.

Ons doel was een reukstof uit te werken die de karakteristieke gebruikelijke "gaslucht" heeft en niet in eigen-

schappen significant verschilt van de tot nu toe toegepaste reukstoffen, maar het geur-verdrukkende effect van hogere koolwaterstoffen weerstaat.

De theoretische grondslag voor de uitvinding is de
5 bekende regel dat de geureigenschappen van een mengsel van stoffen, welke ieder hun eigen geur hebben, niet proportioneel samengesteld zijn uit de geureigenschappen van de individuele componenten maar anders van karakter kunnen zijn.

Dienovereenkomstig is de reukstof volgens de uitvinding
10 een mengsel van meerdere componenten: het bevat tenminste een C_{1-4} -alkylmercaptaan (thiol) en/of tenminste een di- C_{1-2} -alkylsulfide, te zamen met n-boterzuur, isoboterzuur, n-valeraldehyde en/of isovaleraldehyde en eventueel ook tetrahydrothiofeen.

15 Meer in het bijzonder bevat de reukstof volgens de uitvinding

- 30-70% van ten minste een C_{1-4} -alkylmercaptaan, tenminste een di- C_{1-2} -alkylsulfide, of enig mengsel van deze stoffen,

20

- 0-60% tetrahydrothiofeen, en
- 10-30% n-boterzuur, isoboterzuur, n-valeraldehyde, isovaleraldehyde of enig mengsel van deze stoffen.

Zo bestaat.bijv. een typisch reukstofmengsel volgens de uitvinding uit 30% ethylmercaptaan, 10% t-butylmercaptaan,
25 10% dimethylsulfide, 30% tetrahydrothiofeen en 20% isovaleraldehyde. Dit mengsel wordt toegevoegd aan het brandstofgas in bijv. een verhouding van 20 mg/m³.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor de odorisering van brandstofgassen. Volgens de werkwijze
30 van de uitvinding wordt 5-40 mg/Nm³ van het bovengenoemde reukstofmengsel toegevoegd aan het te odoriseren gas.

De reukstofmengsels volgens de uitvinding kunnen worden toegepast voor de odorisering van brandstofgassen die ook hogere koolwaterstoffen bevatten, aangezien deze mengsels de
35 geurverdrukkende effecten van deze stoffen weerstaan. Tegelijkertijd hebben de reukstofmengsels volgens de uitvinding een typische geur die in tegenstelling tot die van de mengsels welke bijv. beschreven zijn in de bovenvermelde gepubliceerde Japanse octrooiaanvragen nrs. 73-79.804 en 76-126.004,

slechts in niet belangrijke mate afwijkt van de typische "gaslucht" die waarneembaar is wanneer ethylmercaptaan als reukstof wordt gebruikt.

De weerstand ten opzichte van zwaardere koolwater-
5 stoffen werd beproefd op drie reukstoffen. Ethylmercaptaan, welke algemeen als reukstof wordt gebruikt, Scentinel E, dat als het beste reukmiddel werd erkend (geproduceerd door Phillips Petroleum Co.), en een reukstof volgens de uitvin-
ding werden betrokken in de proeven. Teneinde vooroordelen te
10 vermijden werden gecodeerde monsters gebruikt in de proeven.

Een panel van 11 leden, 6 mannen en 5 vrouwen, voer-
den de proeven uit door zelfcontrôle. Hun leeftijden varieer-
den tussen 19 en 39 jaar, geen van hen leed aan enige neus-
afwijkingen, en geen van hen had reeds eerder in een derge-
15 lijke test deelgenomen. Het panel vertegenwoordigde dus de gemiddelde bevolking.

Petroleumether aanwezig in brandstofgassen werd ge-
bruikt als modelstof voor zwaardere koolwaterstoffen, welke
nauw aansluit bij werkelijke omstandigheden.

20 Deze proeven brachten een antagonisme tussen petro-
leumether, als vertegenwoordiger van de zwaardere koolwater-
stoffen, en de gebruikte reukstoffen naar voren. Een toename
van de reukdrempel kon worden waargenomen bij aanwezigheid
van petroleumether in alle proeven, de mate van toename was
25 echter verschillend voor de aparte reukstoffen. De toename
in de reukdrempel was het geringste bij de reukstoffen volgens
de uitvinding hetgeen betekent dat dit mengsel een grotere
weerstand heeft tegen het geurverdrukkende effect van zwaar-
dere koolwaterstoffen dan ethylmercaptaan of Scentinel E. Zo
30 kan de reukstof volgens de uitvinding doelmatiger worden toe-
gepast voor de odorisering van brandstofgassen welke zwaardere
koolwaterstoffen bevatten dan de vergelijkbare geteste stof-
fen.

De reukstoffen werden ook beproefd op toepasbaarheid
35 onder fabrieksomstandigheden. De proeven werden uitgevoerd
met aardgas en uit de ontleding van petroleum verkregen brand-
stofgas. Het uit de ontleding van petroleum verkregen gas werd
oorspronkelijk geodoriseerd met ca. 30 mg/m^3 ethylmercaptaan.
Dit gas had slechts een "petroleumlucht". Na toevoeging van

de reukstof volgens de uitvinding kon echter een typische gemakkelijk herkenbare "gaslucht" worden waargenomen op alle punten waar een monster werd getrokken, welke waarneembaar bleef zelfs in de voorgeschreven honderdvoudige verdunning.

5 Aardgas werd aanvankelijk ook met ethylmercaptaan geodori-
seerd, maar de geur daarvan werd onderdrukt door petroleum-
ether dat een gebruikelijk bestanddeel van aardgas is. De
reukstof volgens de uitvinding leverde ook in dit geval een
goed reukeffekt.

10 De reukstoffen volgens de uitvinding en hun gebruik
worden in detail toegelicht in de volgende niet-beperkte
voorbeelden.

VOORBEELD I

De reukstof bestond uit 50% ethylmercaptaan, 30%
15 tetrahydrothiofeen en 20% n- en/of isovaleraldehyde. Dit
mengsel werd toegevoegd in een verhouding van 20 mg/m³ aan
een brandstofgas met sterke koolwaterstofgeur dat afkomstig
was van de ontleding en carbonisering van petroleum. De reuk-
stof onderdrukte de koolwaterstofgeur en leverde een goed
20 waarneembare "gaslucht".

VOORBEELD II

De odorisering werd uitgevoerd gelijk in voorbeeld I,
met het verschil dat een reukstof bestaande uit 50% ethyl-
mercaptaan, 30% tetrahydrothiofeen en 20% n- en/of isoboter-
25 zuur werd toegepast.

VOORBEELD III

De odorisering werd uitgevoerd gelijk in voorbeeld I,
met het verschil dat een reukstof bestaande uit 60% ethyl-
mercaptaan, 25% tetrahydrothiofeen en 15% n- en/of isovaler-
30 aldehyde werd toegepast.

VOORBEELD IV

De odorisering werd uitgevoerd gelijk in voorbeeld I,
met het verschil dat een reukstof bestaande uit 60% ethyl-
mercaptaan, 25% tetrahydrothiofeen en 15% n- en/of isoboter-
35 zuur werd toegepast.

VOORBEELD V

De werkwijze beschreven in een der voorbeelden 1-4
werd gevolgd met het verschil dat de reukstof werd toegepast in
een verhouding van 16 mg/m³.

8105764

VOORBEELD VI

De odorisering werd uitgevoerd gelijk in voorbeeld I, met het verschil dat een reukstof bestaande uit 50% t-butylmercaptaan, 30% tetrahydrothiofeen en 20% n- en/of iso-valeraldehyde werd toegepast.

VOORBEELD VII

De werkwijze beschreven in een der voorbeelden 2-5 werd gevolgd met het verschil dat ethylmercaptaan werd vervangen door t-butylmercaptaan in alle reukstoffen.

10 VOORBEELD VIII

De reukstof beschreven in voorbeeld I werd toegevoegd aan aardgas in een verhouding van 20 mg/m³. Het gas bevatte 0,8 vol.% petroleumether, waardoor het slechts een koolwaterstofgeur had bij gebruikelijke odorisering. De reukstof volgens de uitvinding onderdrukte de koolwaterstofgeur, en een typische "gaslucht" kon worden waargenomen.

VOORBEELD IX

De werkwijze beschreven in een der voorbeelden 1-7 werd toegepast voor de odorisering van aardgas.

20 VOORBEELD X

De werkwijze beschreven in een der voorgaande voorbeelden werd toegepast voor de odorisering van brandstofgas dat 0-1,8 vol.% zware koolwaterstoffen en/of petroleumether bevatte.

25 VOORBEELD XI

De werkwijze beschreven in een der voorgaande voorbeelden werd herhaald met het verschil dat ethylmercaptaan of t-butylmercaptaan in de reukstof werd vervangen door mengsels van C₁₋₄-alkylmercaptanen, mengsels van di-(C₁₋₂-alkyl)-sulfiden of mengsels van de bovenstaande mercaptanen respektievelijk sulfiden.

C O N C L U S I E S

1. Reukstof voor de odorisering van brandstofgassen,
m e t h e t k e n m e r k , dat deze

- 30-70% van tenminste een C_{1-4} -alkylmercaptaan,
tenminste een di- $(C_{1-2}$ -alkyl)sulfide, of enig mengsel van
5 deze stoffen,

- 0-60% tetrahydrothiofeen, en

- 10-30% n-boterzuur, isoboterzuur, n-valeraldehyde,
isovaleraldehyde of enig mengsel van deze stoffen bevat.

2. Werkwijze voor de odorisering van gasvormige brand-
10 stoffen, m e t h e t k e n m e r k , dat 5-40 mg/Nm^3 van
de reukstof volgens conclusie 1 aan het gas wordt toegevoegd.