



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C10L 3/00 (2006.01)
C10J 1/28 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007115598/04, 08.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.11.2005(30) Конвенционный приоритет:
09.11.2004 EP 04300770.7
02.03.2005 EP 05290463.8

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2008

(45) Опубликовано: 27.12.2009 Бюл. № 36

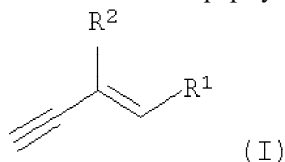
(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3627540 A, 14.12.1971. JP 55104393 A,
09.08.1980. RU 96104019 A, 10.06.1998.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 09.06.2007(86) Заявка РСТ:
CH 2005/000654 (08.11.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/050629 (18.05.2006)Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

МЮЛЛЕР Урс (CH),
ШОРТ Джон Норман (FR)(73) Патентообладатель(и):
Живодан СА (CH)**(54) ОДОРАНТ ГАЗА**

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к
применению в качестве одоранта газа
алкоксиалкинов формулы (I)



где R^1 представляет собой метокси- или

этоксигруппу, а R^2 - водород или метильную
группу. Также изобретение относится к
способу одоризации газа с использованием
этого одоранта и к топливному газу,
включающему этот одорант. Изобретение
позволяет получить не содержащий серу
стабильный при условиях хранения и
транспортировки топливного газа одорант,
запах которого ассоциируется с запахом
существующих одорантов газа. 4 н. и 3 з.п.
ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C10L 3/00 (2006.01)**C10J 1/28** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007115598/04, 08.11.2005**(24) Effective date for property rights:
08.11.2005(30) Priority:
09.11.2004 EP 04300770.7
02.03.2005 EP 05290463.8(43) Application published: **20.12.2008**(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **09.06.2007**(86) PCT application:
CH 2005/000654 (08.11.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/050629 (18.05.2006)Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu

(72) Inventor(s):

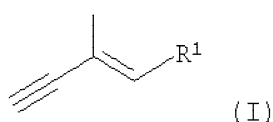
MJuLLER Urs (CH),
ShORT Dzhon Norman (FR)

(73) Proprietor(s):

Zhivodan SA (CH)**(54) GAS ODOURANT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to use of
alkoxyalkynes of formula (I)
R², as gas odourant,

where in the formula R¹ is a methoxy- or ethoxy group, R² is hydrogen or methyl group. The invention also relates to a method of odourising gas using said odourant and fuel gas which contains said odourant.

EFFECT: possibility of obtaining odourant which does not contain sulphur, is stable during storage and transportation and has a smell similar to smell of existing gas odourants.

7 cl, 2 ex, 2 tbl

Данное изобретение относится к использованию алкоксиалкинов в качестве одорантов газа, к способу одоризации газа и к топливному газу, включающему эти одоранты.

Благодаря своей природе и по причине относительно высокой степени чистоты топливные газы в основном не имеют запаха. Если своевременно не заметить утечек, могут быстро образоваться взрывоопасные смеси с высокой вероятностью возникновения опасности. Поэтому из соображений безопасности газ одоризуют путем добавления одорантов. Например, в Европейском Союзе в качестве одоранта бытового газа используют тетрагидротиофен (ТНТ), обычно в качестве единственного одоранта. В Северной Америке в качестве основного одоранта широко используют трет-бутилмеркаптан, часто в сочетании с другими алкилмеркаптанами и различными сульфидами и дисульфидами. Например, в качестве одоранта для сжиженного нефтяного газа используют этилмеркаптан. Эти соединения особенно подходят для использования в качестве одорантов газа из-за их очень сильного, неприятного и отчетливого запаха. Кроме того, поскольку их используют в течение очень продолжительного времени, в настоящее время они всегда ассоциируются с горючими газами, и, таким образом, они удовлетворяют требованиям к отчетливому и легко различимому предупреждению об утечке газа. Однако, с точки зрения факторов защиты окружающей среды, серосодержащие соединения менее пригодны, потому что при сгорании одоризованных ими газов образуется диоксид серы. Кроме того, соединения на основе серы известны тем, что при превращении в H_2S отравляют катализатор электродов топливных элементов, что приводит к сильному уменьшению производительности топливных элементов.

Чтобы хорошо подходить в качестве одоранта газа, соединение или смесь соединений, т.е. композиция, должны удовлетворять ряду требований. В частности, во избежание опасности смешения требуется, чтобы запах одоранта газа:

- был достаточно различимым, чтобы риск спутать его с другим запахом был очень мал. Идеально, он должен немедленно ассоциироваться с запахом существующих одорантов газа, поскольку их широкое использование привело к тому, что запах газа эффективно распознает большинство пользователей.

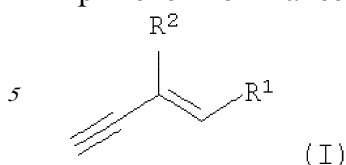
- имел порог обнаружения на несколько порядков величины ниже предела взрываемости топливного газа, чтобы любой человек со средним обонянием и средними физиологическими кондициями был способен почувствовать запах.

Кроме того, одорант газа должен быть стабильным при условиях хранения и транспортировки топливного газа.

Было сделано несколько попыток заменить или, по меньшей мере, снизить использование серосодержащих соединений в качестве одорантов топливного газа. Например, в DE-A 19837066 описано использование смеси алкилакрилатов и азотсодержащих соединений. Одорант топливного газа, содержащий алкин, например бутин-1, винилацетилен и гексин, а также, по меньшей мере, два соединения, выбранных из метилакрилата, этилакрилата, метилметакрилата, аллилметакрилата, этилпропионата, метил-н-бутирата и метилизобутирата, описан в JP-A-55-104393 (реферат). Проблема с алкилакрилатами состоит в том, что оттенки их запаха очень похожи, например, на запах некоторых акриловых пластмасс и красок.

Таким образом, сохраняется постоянная потребность в альтернативных одорантах, которые особенно пригодны в качестве одорантов газа. Неожиданно было обнаружено, что некоторые алкины особенно подходят для использования в качестве одорантов топливного газа.

Таким образом, данное изобретение относится в одном из его аспектов к применению в качестве одорантов алкоксиалкинов общей формулы (I),



где R¹ - метокси- или этоксигруппа, а

10 R² - водород или метильный радикал.

Особенно предпочтительным для использования в качестве одоранта топливного газа является 1-метоксибутен-3-ин.

15 Термин «одорант газа» при использовании в контексте данного изобретения может относиться как к одному пахучему соединению, так и к смеси таких пахучих соединений.

Топливные газы обычно используют для производства электрической энергии путем сжигания на электростанциях, или в домах для обогрева, освещения и приготовления пищи. Их можно также использовать для производства водорода для применения в водородных топливных элементах с помощью технологического процесса, известного под названием «реформинг». Термин «топливный газ», используемый в контексте данной заявки, означает любой горючий водородсодержащий или углеводородный газ, используемый в качестве первичного или вторичного источника энергии. Он находится в газообразной форме при 20 нормальной атмосферной температуре и давлении (25°C; 0,1 МПа (1000 мбар)), но также его можно подвергать переработке в жидкую форму для удобства транспортировки и хранения. Топливный газ включает в себя, не ограничиваясь этим: коммунальный или бытовой газ, природный газ, включая его сжиженную форму, сжиженный нефтяной газ (СНГ, представляющий собой смесь алканов, выделенных из нефти, и состоящий в основном из бутана и пропана), и водород. Алкины, такие как ацетилен, также можно использовать в качестве топливного газа.

30 Кислородсодержащие углеводородные соединения, такие как диметилловый эфир, которые можно использовать для получения энергии путем сжигания или для производства водорода для топливных элементов, в контексте данной заявки также относятся к классу топливных газов.

Соединения по данному изобретению можно использовать в чистом виде или в сочетании с известными одорантами газа, т.е. с серосодержащими и не содержащими серы соединениями. Особенно предпочтительным является сочетание с не 40 содержащими серы одорантами газа, например пиразинами, предпочтительно в количестве до 10 массовых частей, более предпочтительно до 5,5 массовых частей, например от 0,1 до 5,5 массовых частей на 100 массовых частей алкоксиалкина формулы (I) или их смеси. В сочетании с серосодержащими соединениями одорант топливного газа предпочтительно включает до 60 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.%, например от 1 до 10 мас.%, серосодержащего соединения или их смеси, в расчете на общее количество одоранта газа.

45 Подходящие пиразины включают, не ограничиваясь этим, метилэтилпиразин, метоксиизобутилпиразин и метоксиметилпиразин. Другие подходящие пиразины приведены в JP-A-08-60167, который включают в ссылочные документы. Путем добавления к соединениям по данному изобретению небольших количеств пиразинов можно достигнуть еще более лучших результатов.

Подходящие серосодержащие соединения включают, не ограничиваясь ими,

соединения, выбираемые из группы, состоящей из алкилмеркаптанов C_1-C_4 , например третбутилмеркаптан и этилмеркаптан; арилмеркаптанов, например бензилмеркаптан; органические сульфиды и дисульфиды, например диметилсульфид и этилметилсульфид; и тетрагидротиофен и их производные.

Таким образом, особенно предпочтительными являются одоранты газа, включающие:

а) по меньшей мере один алкоксиалкин формулы (I);

б) по меньшей мере одно пиразиновое соединение, где пиразин предпочтительно выбирают из группы, состоящей из метилэтилпиразина, метоксиизобутилпиразина и метоксиметилпиразина и/или

в) по меньшей мере одно серосодержащее соединение.

В частности, исполнениями [изобретения] являются одоранты газа, включающие по меньшей мере один алкоксиалкин формулы (I) и по меньшей мере одно серосодержащее соединение.

Также можно вводить другие добавки, например антиоксиданты, либо в одорант, либо непосредственно в одоризованный топливный газ. Подходящие антиоксиданты включают, не ограничиваясь этим, трет-бутилгидроксианизол, 2,5-ди-трет-бутилфенол (Ионол), монометилловый эфир гидрохинона, α -токоферол, 2,6-ди-трет-бутил-паракрезол и трет-бутилгидрокситолуол.

Другим аспектом данного изобретения является топливный газ, содержащий одорант газа, включающий:

а) по меньшей мере один алкоксиалкин формулы (I);

б) и, возможно, по меньшей мере одно пиразиновое соединение, причем пиразиновое соединение предпочтительно выбирают из группы, состоящей из метилэтилпиразина, метоксиизобутилпиразина и метоксиметилпиразина;

в) и, возможно, по меньшей мере одно серосодержащее соединение.

В частности, исполнениями [изобретения] является топливный газ, содержащий одорант газа, включающий по меньшей мере один алкоксиалкин формулы (I) и по меньшей мере одно серосодержащее соединение.

Дозировка одоранта газа по данному изобретению в топливном газе в основном зависит от состава одоранта и может варьироваться от 1 до приблизительно 100 частей на миллион (ppm), предпочтительно между 5 и 50 ppm, более предпочтительно между 20 и 40 ppm.

Кроме того, данное изобретение относится к способу одоризации газа, включающему добавление в качестве одоранта эффективного количества по меньшей мере одного алкоксиалкина, как описано выше.

Одоранты топливного газа по данному изобретению являются жидкостями при комнатной температуре, и таким образом как приготовление композиции одорантов при необходимости, так и добавление одоранта или композиции одорантов в топливный газ не являются критическими, и можно использовать известные специалисту способы и оборудование.

Далее изобретение описывают со ссылкой на следующие не ограничивающие примеры.

Пример 1: Композиции одорантов газа

В таблице 1 приведены предпочтительные одоранты газа по данному изобретению и известные одоранты газа 1-5, которые приводят здесь для сравнения.

В таблице 1 используются следующие сокращения:

МЕТ: 1-метоксибутен-3-ин

МЕР: метилэтилпиразин
 ТНТ: тетрагидротиофен
 ТВМ: трет-бутилмеркаптан
 DMS: диметилсульфид
 ЕАС: этилакрилат
 МАС: метилакрилат

Таблица 1

Одорант	Пахучие соединения		
	МЕТ	МЕР	Другие соединения
A	100		
B	95	5	
C	80		20 (ТВМ)
D	80		14 (DMS), 6 (ТВМ)
1			100 (ТНТ)
2*		2,5	60 (ЕАС), 37,5 (МАС)
3**			Labogas 206
4***			70 (DMS), 30 ТВМ
5			100 (ТВМ)
% мас.			
*: Gasodor S-FREE® в соответствии с описанием в: Gas und Wasserfach, Gas, Erdgas 142/11 732, 779-780, 782-784 (Ноябрь 2001)			
**: коммерческая пропан/бутановая газовая смесь со смесью серосодержащих соединений в качестве одоранта газа. Продается во Франции под торговой маркой Campringaz™.			
***: Смесь одорантов газа, используемая для LPG во Франции.			

Пример 2: Сравнение с известными одорантами газа

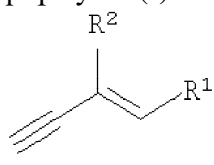
Получали аэрозоли в изобутане, включающие одоранты А, В, 1, 2 или 3 (пример 1, таблица 1) при дозировке 40 ppm. Аэрозоль распыляли в кабину объемом 7 м³, и группа из 30 человек, хорошо знакомых с запахом газа, нюхала его через небольшое отверстие в двери кабины. Им предлагали оценить запах, имея в виду запах газа, по шкале из 4 баллов (4 = полностью соответствует (т.е. аналогичен запаху газа), 3 = в значительной степени соответствует, 2 = в значительной степени не соответствует и 1 = полностью не соответствует). Одоранты тестировали вслепую, так что члены группы не были осведомлены о составе. Средние результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Одорант	Сходство	Одорант	Сходство
A	2,33	1	3,88
B	2,40	2	1,84
C	3,24	3	3,90
D	3,00		

Формула изобретения

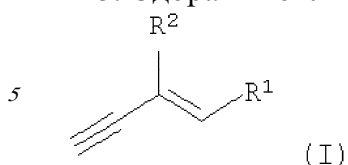
1. Применение в качестве одоранта топливного газа алкоксиалкинов общей формулы (I)



где R¹ представляет собой метокси- или этокси группу и
 R² представляет собой водород или метильную группу.

2. Применение 1-метоксибутен-3-ина в качестве одоранта топливного газа по п.1.

3. Одорант топливного газа, включающий алкоксиалкины общей формулы (I)



где R¹ представляет собой метокси- или этоксигруппу и

10 R² представляет собой водород или метильную группу.

4. Одорант топливного газа по п.3, дополнительно включающий по меньшей мере одно серосодержащее соединение.

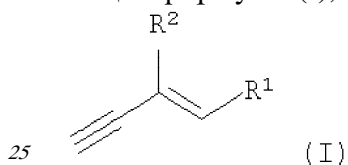
5. Одорант топливного газа по п.3 или 4, дополнительно включающий по меньшей мере одно пиразиновое соединение, причем пиразин предпочтительно выбирают из

15 группы, состоящей из метилэтилпиразина, метоксиизобутилпиразина и метоксиметилпиразина.

6. Топливный газ, содержащий одорант газа по любому из пп.3, 4 или 5.

7. Способ одоризации топливного газа, включающий введение в топливный газ в качестве одоранта эффективного количества по меньшей мере одного алкоксиалкина

20 общей формулы (I),



где R¹ представляет собой метокси- или этоксигруппу, а R² - водород или метильную группу.

30

35

40

45

50