



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965065 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200580018868.3

(22) 申请日 2005.04.05

(30) 优先权数据

0403698 2004.04.08 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2005/000823 2005.04.05

(87) PCT申请的公布数据

W02005/103210 FR 2005.11.03

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国皮托

(72) 发明人 帕特里克·查尔斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 贾静环

(51) Int. Cl.

C10L 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004024852 A, 2004.03.25, 全文.

US 5312459 A, 1994.05.17, 全文.

US 5282957 A, 1994.02.01, 全文.

审查员 胡修文

权利要求书 4 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于无味气体燃料的添味混合物

(57) 摘要

可尤其用作气体燃料,更具体地说是天然气用添味剂的组合物,该组合物包括:0.1-49.9%的式 R_1-S-R_2 的烷基硫醚 (I), 其中 R_1 和 R_2 相同或者不同且代表含 1-4 个碳原子的烷基, 或 R_1 和 R_2 以及与它们相连接的硫原子一起代表含 3-5 个碳原子的饱和或者不饱和环, 所述饱和或者不饱和环任选地被 C_1-C_4 烷基或者 C_1-C_4 链烯基取代; 50-99.8% 的丙烯酸烷基酯 (II), 其中的烷基包括 1-12 个碳原子, 优选 1-8 个碳原子; 0.001-0.1% 的抑制丙烯酸烷基酯 (II) 聚合的包含稳定的氮氧化物基团的化合物 (III)。

1. 一种用作气体燃料用添味剂的组合物,该组合物由下列组分构成:

0. 1-49. 9%的式 R_1-S-R_2 的烷基硫醚 (I):

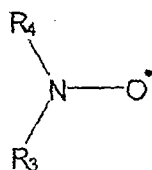
其中, R_1 和 R_2 相同或者不同且代表:

- 含 1-4 个碳原子的烷基;或

- R_1 和 R_2 以及与它们相连接的硫原子一起代表含 3-5 个碳原子的饱和或者不饱和环,所述饱和或者不饱和环任选地被 C_1-C_4 烷基或者 C_1-C_4 链烯基取代;

50-99. 8%的丙烯酸烷基酯 (II),其中的烷基包括 1-12 个碳原子;

0. 001-0. 1%的抑制该丙烯酸烷基酯 (II) 聚合的化合物 (III),且该化合物 (III) 包括式 (IV) 的稳定的氮氧化物基团:



其中:

- R_3 和 R_4 相同或者不同,各自代表含 2-30 个碳原子,和任选地选自硫、磷、氮或氧中的一个或多个杂原子的叔烷基或者仲烷基;或

- R_3 和 R_4 以及与它们相连接的氮原子一起代表含 4-10 个碳原子的环状烷基,所述基团任选地被取代。

2. 权利要求 1 的组合物,其中该气体燃料是天然气。

3. 权利要求 1 的组合物,其中在丙烯酸烷基酯 (II) 中,烷基包括 1-8 个碳原子。

4. 权利要求 1 的组合物,其中在化合物 (III) 中, R_3 和 R_4 各自代表含 4-15 个碳原子和任选地选自硫、磷、氮或氧中的一个或多个杂原子的叔烷基或者仲烷基;或

R_3 和 R_4 以及与它们相连接的氮原子一起代表含 4-6 个碳原子的环状烷基,所述基团任选地被取代。

5. 权利要求 1 的组合物,其特征在于该组合物包括 5-14. 95% 的烷基硫醚 (I)、85-94. 95% 的丙烯酸烷基酯 (II) 和 0. 005-0. 05% 的化合物 (III)。

6. 权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于该烷基硫醚 (I) 是四氢噻吩 (THT)、甲基乙基硫醚 (MES)、二甲基硫醚 (DMS) 或二乙基硫醚 (DES)。

7. 权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于该丙烯酸烷基酯 (II) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸十二烷酯。

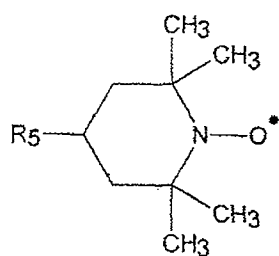
8. 权利要求 6 的组合物,其特征在于该丙烯酸烷基酯 (II) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸十二烷酯。

9. 权利要求 7 的组合物,其特征在于该丙烯酸烷基酯 (II) 是丙烯酸甲酯或者丙烯酸乙酯。

10. 权利要求 8 的组合物,其特征在于该丙烯酸烷基酯 (II) 是丙烯酸甲酯或者丙烯酸乙酯。

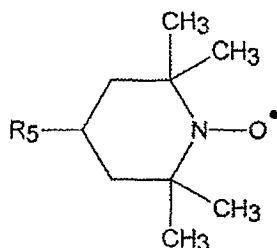
11. 权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于它包括四氢噻吩和丙烯酸乙酯。

12. 权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



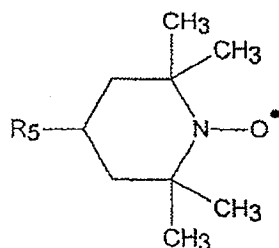
其中 R₅ 代表羟基、氨基、R₆COO⁻ 或者 R₆CON⁻ 基团,其中 R₆ 是 C₁-C₄ 烷基。

13. 权利要求 6 的组合物,其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



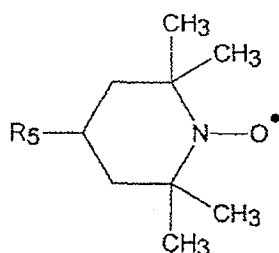
其中 R₅ 代表羟基、氨基、R₆OO⁻ 或者 R₆CON⁻ 基团,其中 R₆ 是 C₁-C₄ 烷基。

14. 权利要求 7 的组合物,其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



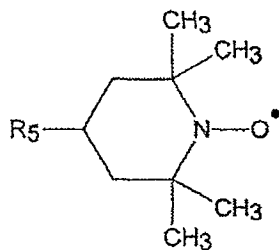
其中 R₅ 代表羟基、氨基、R₆COO⁻ 或者 R₆CON⁻ 基团,其中 R₆ 是 C₁-C₄ 烷基。

15. 权利要求 8 的组合物,其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



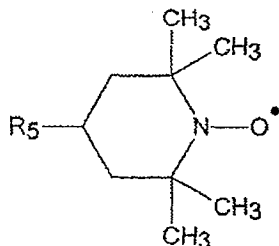
其中 R₅ 代表羟基、氨基、R₆COO⁻ 或者 R₆CON⁻ 基团,其中 R₆ 是 C₁-C₄ 烷基。

16. 权利要求 9 的组合物,其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



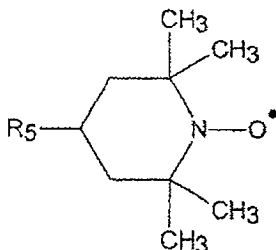
其中 R_5 代表羟基、氨基、 $R_6\text{OO}-$ 或者 $R_6\text{CON}-$ 基团, 其中 R_6 是 C_1-C_4 烷基。

17. 权利要求 10 的组合物, 其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



其中 R_5 代表羟基、氨基、 $R_6\text{OO}-$ 或者 $R_6\text{CON}-$ 基团, 其中 R_6 是 C_1-C_4 烷基。

18. 权利要求 11 的组合物, 其特征在于式 (IV) 的抑制剂是由式 (IVa) 的四甲基哌啶氧化物衍生的化合物:



其中 R_5 代表羟基、氨基、 $R_6\text{COO}-$ 或者 $R_6\text{CON}-$ 基团, 其中 R_6 是 C_1-C_4 烷基。

19. 权利要求 1-5 中任一项的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物$ 、 $N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物$ 或 $N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物$ 。

20. 权利要求 6 的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物$ 、 $N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物$ 或 $N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物$ 。

21. 权利要求 7 的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物$ 、 $N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物$ 或 $N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物$ 。

22. 权利要求 8 的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物$ 、 $N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物$ 或 $N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物$ 。

23. 权利要求 9 的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物$ 、 $N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物$ 或 $N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物$ 。

24. 权利要求 10 的组合物, 其特征在于式 (III) 的化合物选自 $N-(叔丁基)-N-(1-[乙$

氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物、N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物或N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物。

25. 权利要求 11 的组合物,其特征在于式(III)的化合物选自N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮氧化物、N-(叔丁基)-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物或N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物。

26. 给无味的气体燃料添加气味的方法,该方法包括添加有效量的权利要求 1-25 中任一项的组合物。

27. 权利要求 26 的添加气味的方法,其特征在于该气体燃料是天然气。

28. 一种气体燃料,其包括用量为 1 至 500mg/Sm³的权利要求 1-25 中任一项的组合物。

29. 权利要求 28 的气体燃料,其包括用量为 2 至 50mg/Sm³的权利要求 1-25 中任一项的组合物。

30. 权利要求 28 的气体燃料,其特征在于该气体燃料为包括用量为 1 至 500mg/Sm³的权利要求 1-25 中任一项的组合物的天然气。

31. 权利要求 30 的气体燃料,其特征在于该气体燃料为包括用量为 2 至 50mg/Sm³的权利要求 1-25 中任一项的组合物的天然气。

用于无味气体燃料的添味混合物

[0001] 本发明涉及用于气体燃料,尤其是无味气体燃料的添味剂领域,且更具体地说,本发明的主题为含烷基硫醚和丙烯酸烷基酯的组合物,这使得可进行气体泄漏的检测并防止由此导致的爆炸危险。

[0002] 过去通过热工艺获得的城镇煤气和焦炉气长期用作公共照明和家庭需求用的气体燃料。这些气体包括高度有味的组分。因此,它们具有强烈的特定气味,以便可容易地检测气体泄漏。

[0003] 相反,目前所使用的气体燃料,不论是天然气、丙烷、丁烷、液化石油气(或LPG)还是甚至(例如用于焊接操作的)氧气,基本上是无味的,这或者是因为它们的来源或者因为它们受到的纯化处理导致的。

[0004] 因此,若没有及时注意到泄漏,则会快速形成气体燃料与空气的可爆炸的混合物,结果是高的潜在危险。

[0005] 由于这些安全原因,通过(在专门的站内)注射被称为添味剂的合适添加剂,使在气体管线内移动的天然气具有气味。

[0006] 天然气在合适的纯化处理之后,或者借助气体管线或者(以液态)在专门的船舶(甲烷运载工具)内通常无味地从生产位置传输到消耗地区。因而,例如在法国,天然气在能够向其中注入添味剂的少数几个注射站内接收,以便通过法国气体管线网络移动并在地下罐内储存的天然气均被添加了气味,这使得无论在该网络的任何地方发生泄漏,均可容易地进行检测。

[0007] 在其它国家,天然气可在该国家的各区域内通过在其内天然气在没有添加添味剂情况下移动的管线网络分配,然后当天然气进入它被消耗的城镇时,天然气被添加气味,这就要求甚至更高数量的注射站。

[0008] 储罐通常维持在氮气或者天然气氛围下,以便在这一阶段内限制爆炸危险。

[0009] 单独或者作为混合物用作添味剂的烷基硫醚是已知的。可提及例如二乙基硫醚、二甲基硫醚、甲基乙基硫醚或者四氢噻吩,它们因其优良的性能而被广泛使用,尤其是它们能够在如此添加了气味的天然气的偶然泄漏情况下触发人类的警觉并启动必要的保护操作。

[0010] 然而,在天然气的消耗过程中,这些产品产生相当量的二氧化硫;当在国家或者区域(尤其是具有高水平的工业化或者城市化的国家或者区域)的规模上进行总的平衡时,无论二氧化硫的量会有多低,其都变得不是无关紧要的。因此,作为实例,以浓度为 $10\text{mg}/\text{Sm}^3$ (或者在标准温度和压力条件下测量的气体体积量(m^3))的四氢噻吩来添加气味的天然气的燃烧产生 $7.3\text{mg}/\text{Sm}^3$ 的二氧化硫。

[0011] 因此,在更好地考虑环境限制的一般情况下,希望在天然气的燃烧过程中,通过在天然气内存在的基于烷基硫醚的添味剂而降低排放到大气层内的 SO_2 的量。

[0012] 此外,在文献中公开了使用丙烯酸烷基酯作为气体添味剂混合物中的组分。

[0013] 因此,专利申请DE19837066提及通过添加含丙烯酸烷基酯、吡嗪类的含氮化合物和抗氧化剂的混合物,给天然气添加气味的方法。然而,该混合物显示出不具有气体的气味

特征的缺点,因此,万一发生气体泄漏时会导致错误判断 (misinterpret)。若在空气内的气体浓度达到其爆炸下限,危险当然是没有检测到该泄漏和爆炸。

[0014] 专利 JP55-137190 还公开了结合了丙烯酸乙酯和特定的硫化合物 (在此情况下,为叔丁基硫醇 (或者 TBM)) 的添味剂混合物。然而,该混合物的主要缺点是,因为 TBM 与丙烯酸乙酯具有化学反应性,因此,该添味剂混合物中的这两种组分必需在各注射站内的独立罐中储存且还需要用于引入到气体管线内的独立的注射泵和注射头。鉴于以上列出的用于给天然气添加气味的复杂输给系统 (logistics),因此这导致注射站成本的显著增加,这种成本增加来自于储罐和注射泵与注射头的必要的倍增。

[0015] 此外,专利申请 W02004/024852 公开了一种由四种组分组成的添味剂,这四种组分包括丙烯酸烷基酯、烷基硫醚和抗氧化剂和稳定剂 (例如叔丁基羟基甲苯、氢醌和类似物)。

[0016] 本发明的目的是提供这样的新型的添味剂混合物:它尤其克服了以上列出的现有技术中的添味剂混合物的缺点。

[0017] 因此,本发明的主题是可尤其用作气体燃料 (更具体地说是天然气) 用添味剂的组合物,该组合物包括:

[0018] 0.1-49.9% 的式 R_1-S-R_2 的烷基硫醚 (I):

[0019] 其中, R_1 和 R_2 相同或者不同且代表:

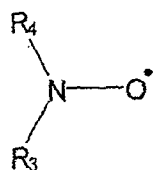
[0020] - 含 1-4 个碳原子的烷基;或

[0021] - R_1 和 R_2 以及与它们相连接的硫原子一起代表含 3-5 个碳原子的饱和或者不饱和环,所述饱和或者不饱和环任选地被 C_1-C_4 烷基或者 C_1-C_4 链烯基取代;

[0022] 50-99.8% 的丙烯酸烷基酯 (II), 其中烷基包括 1-12 个碳原子, 优选 1-8 个碳原子;

[0023] 0.001-0.1% 的抑制该丙烯酸烷基酯 (II) 聚合的化合物 (III), 且该化合物 (III) 包括式 (IV) 的稳定的氮氧化物基团:

[0024]



[0025] 其中:

[0026] - R_3 和 R_4 相同或者不同,各自代表含 2-30 个碳原子, 优选 4-15 个碳原子, 和任选地选自硫、磷、氮或氧中的一个或多个杂原子的叔烃基或者仲烃基;或

[0027] - R_3 和 R_4 以及与它们相连接的氮原子一起代表含 4-10 个碳原子, 优选 4-6 个碳原子的环状烃基, 所述基团任选地被取代。

[0028] 在本发明中,百分数是重量百分数,除非另有说明。

[0029] 本发明的组合物在注射到气体燃料中之后,赋予气体燃料 (尤其是天然气) 可与采用基于现有技术的烷基硫醚的添味剂而获得的添加气味能力相比较的高添加气味能力,从而使得存在于泄漏附近的任何人意识到泄漏并采取合适的安全措施。在获得这一高的添加气味能力的同时,显著降低在如此添加气味的气体燃烧之后排放到大气层内的 SO_2 的量。

最后,由于不存在化合物(I)与(II)之间的反应性,因此,该组合物可在使用单一的储罐、单一的注射泵和单一的注射头的注射站内使用,这将导致相当简化的输给系统。

[0030] 根据本发明组合物的优选的替代形式,该组合物包括 5-14.95%的化合物(I)、85-94.95%的化合物(II)和 0.005-0.05%的化合物(III)。

[0031] 优选使用四氢噻吩(THT)、甲基乙基硫醚(MES)、二甲基硫醚(DMS)或二乙基硫醚(DES)作为烷基硫醚(I)。

[0032] 丙烯酸酯(II)尤其选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸十二烷酯。

[0033] 根据本发明组合物的优选实施方案,使用丙烯酸甲酯或者丙烯酸乙酯。

[0034] 根据本发明的非常尤其优选的替代形式,使用含四氢噻吩和丙烯酸乙酯的组合物。

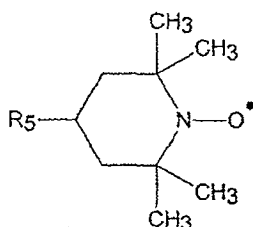
[0035] 在本发明的组合物内存在化合物(III)的效果是抑制丙烯酸酯的聚合,丙烯酸酯是可自发聚合的反应性非常高的单体。这种不受控制的聚合能使靠近注射站的人,例如居民或者负责维护的工人处于危险下,这是因为具有爆炸危险。若在储存(包括例如在储罐或者注射站的容器内的储存)过程中发生这一聚合,则也可导致快速结垢,甚至堵塞储罐和注射点之间的管道。该现象可导致在天然气内添味剂浓度不受控制地下降,这增加了与未被检测到的气体泄漏有关的危险。

[0036] 式(IV)的化合物本身是已知的,且在例如 L. B. Volodarsky 等人的专著“Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides”, CRC Press, 1993, ISBN: 0-8493-4590-1 中公开了其制备。

[0037] 与其它抑制剂(例如属于氢醌类的自由基抑制剂)相反,式(IV)的抑制剂显示出不要求在空气下储存添味剂混合物的优点。这是因为在空气下储存使得需要氢醌类自由基抑制剂,这是由于抑制剂的活性形式是含有紧跟在与氧气反应之后形成的自由基的分子这一事实导致的。实际上,高度有利的是,在设计注射站中,能在合适的容器中、在天然气压力下储存添味剂混合物。该实施方案使得可有利地增加注射泵的效率。由于相同的原因,式(IV)的抑制剂还提供能在注射天然气的一些站内遇到的、在氮气下储存的罐内使用的优点。

[0038] 根据尤其优选的替代形式,使用由式(IVa)的四甲基哌啶氧化物(还用术语 TEMPO 表示)衍生的化合物作为式(IV)的抑制剂:

[0039]

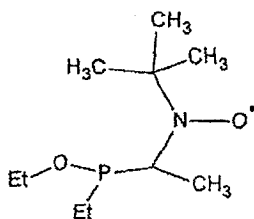


[0040] 其中 R_5 代表羟基、氨基、 $R_6\text{COO}^-$ 或者 $R_6\text{CON}^-$ 基团,其中 R_6 是 C_1-C_4 烷基。更为有利的是从下述化合物中选择式(III)的化合物:

[0041] 下式的化合物(A)(称为 N-(叔丁基)-N-(1-[乙氧基(乙基)膦基]丙基)氮

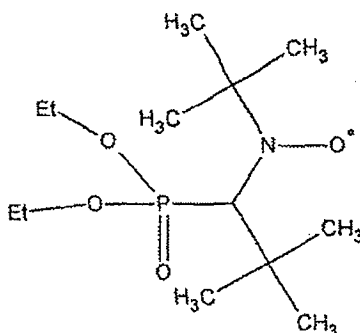
氧化物)：

[0042]



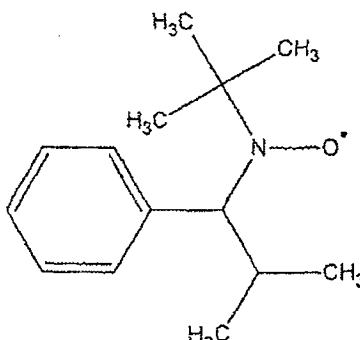
[0043] 下式的化合物 (B) (称为 N-(叔丁基)-N-(1-二乙基磷酰基-2,2-二甲基丙基)氮氧化物)：

[0044]



[0045] 下式的化合物 (C) (称为 N-(叔丁基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)氮氧化物)：

[0046]



[0047] 本发明的另一主题是给无味的气体燃料添加气味的方法，该方法包括添加有效量的上述提及的含烷基硫醚和丙烯酸烷基酯的组合物。考虑到气体燃料和分配网络的具体特征，必需由本领域的技术人员通过系统试验来确定所述组合物的量。纯粹地作为说明，该有效量可以是 1 至 500mg/Sm³，优选 2 至 50mg/Sm³。

[0048] 本发明的方法应用到其上的气体燃料包括：天然气、丙烷、丁烷、液化石油气（或 LPG），或者甚至氧气或者氢气，例如通过燃料电池产生的那些。根据本发明，天然气是优选的气体燃料，这是因为它的使用非常广泛，且由于分配网络的规模导致的，从而使得尤其需要降低因泄漏风险导致的任何危险。

[0049] 关于天然气，根据在这一领域中使用的常规技术，通过在专门的站内注射，从而添加可用作添味剂的组合物。

[0050] 最后，本发明的主题是气体燃料，优选天然气，其包括量为 1 至 500mg/Sm³，优选 2 至 50mg/Sm³ 的上述定义的含烷基硫醚和丙烯酸烷基酯的组合物。

[0051] 下述实施例纯粹地作为阐述本发明的方式给出，且在任何情况下，不应当解释为

限制本发明的范围。

[0052] 实施例 1 (参考) :用四氢噻吩对天然气添加气味

[0053] 使用合适的实验室装置,将 10mg/Sm³ 的四氢噻吩注射到天然气内。

[0054] 在如此添加气味的气体燃烧之后,所形成的二氧化硫的含量等于 7.3mg/Sm³。

[0055] 实施例 2 :

[0056] 通过简单混合液态的所示重量的组分,从而获得下述组合物 :

[0057] 丙烯酸乙酯 879.99g 87.99%

[0058] 四氢噻吩 120g 12.00%

[0059] 羟基-TEMPO 0.1g 0.01%

[0060] 随后重复实施例 1,其中用如此制备的组合物替代四氢噻吩。

[0061] 对如此添加气味的气体进行嗅感试验,根据该试验,得到如此添加气味的气体具有与实施例 1 的组合物相同的典型气体气味。

[0062] 在如此添加气味的气体燃烧之后,所形成的二氧化硫的含量等于 0.87mg/Sm³。

[0063] 实施例 3 :

[0064] 随后通过制备下述组合物重复实施例 2 :

[0065] 丙烯酸乙酯 899.8g 89.98%

[0066] 四氢噻吩 100g 10.00%

[0067] 抑制剂 (c) 0.2g 0.02%

[0068] 获得相同结果。

[0069] 实施例 4 :

[0070] 随后通过制备下述组合物重复实施例 2 :

[0071] 丙烯酸乙酯 889.9g 88.99%

[0072] 四氢噻吩 110g 11.00%

[0073] 羟基-TEMPO 0.1g 0.01%

[0074] 获得相同结果。