



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C10L 3/00 (2006.01)

C07C 11/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0084074

(43) 공개일자 2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7010461

(22) 출원일자 2007년05월08일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/CH2005/000654

(87) 국제공개번호 WO 2006/050629

국제출원일자 2005년11월08일

국제공개일자 2006년05월18일

(30) 우선권주장

04300770.7

2004년11월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

05290463.8

2005년03월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

지보당 에스아

스위스 체하-1214 베르니에 슈멩 드 라 파르퀴트리 5

(72) 발명자

뮐러 어스

스위스 체하-8600 뒤벤도르프 허미콘스트라쎄 31

쇼트 존 노르만

프랑스 에프-95290 리슬 아담 뒤 두 헤론 센드레 19

(74) 대리인

김창세

장성구

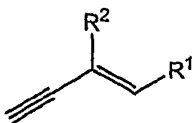
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 가스 취기제

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 알콕시 알킨의 가스 취기제로서의 용도, 가스에 냄새를 부여하는 방법, 및 가스 취기제를 포함하는 연료 가스에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

R¹은 메톡시 또는 에톡시이고;

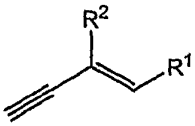
R²는 수소 또는 메틸이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 알콕시 알킨의 연료 가스 취기제(臭氣劑)로서의 용도:

화학식 I



상기 식에서,

R¹은 메톡시 또는 에톡시이고;

R²는 수소 또는 메틸이다.

청구항 2.

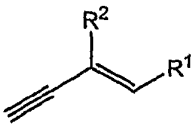
제 1 항에 있어서,

1-메톡시-부텐-3-인의 연료 가스 취기제로서의 용도.

청구항 3.

하기 화학식 I의 알콕시 알킨을 포함하는 연료 가스 취기제:

화학식 I



상기 식에서,

R¹은 메톡시 또는 에톡시이고;

R²는 수소 또는 메틸이다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

1종 이상의 황 화합물을 추가로 포함하는 연료 가스 취기제.

청구항 5.

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

1종 이상의 피라진 화합물을 추가로 포함하고, 이때 피라진이 바람직하게는 메틸 에틸 피라진, 메톡시 아이소부틸 피라진 및 메톡시 메틸 피라진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 가스 취기제.

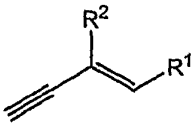
청구항 6.

제 3 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 가스 취기제를 포함하는 연료 가스.

청구항 7.

연료 가스에 효과량의 1종 이상의 하기 화학식 I의 알콕시 알킨을 취기제로서 혼입함을 포함하는, 연료 가스에 냄새를 부여하는 방법:

화학식 I



상기 식에서,

R¹은 메톡시 또는 에톡시이고;

R²는 수소 또는 메틸이다.

명세서

기술분야

본 발명은 가스 취기제(臭氣劑)로서의 알콕시 알킨의 용도, 가스에 냄새를 부여하는 방법, 및 가스 취기제를 포함하는 연료 가스에 관한 것이다.

배경기술

연료 가스는, 그의 출처 및 비교적 높은 온도 때문에, 실질적으로 냄새가 없다. 가스 누출이 적당한 시간안에 주지되지 않는다면, 매우 위험한 폭발성 혼합물이 쉽게 형성될 수 있다. 따라서 안전성을 이유로, 가스에 취기제를 첨가하여 냄새를 부여한다. 예를 들면, 테트라하이드로티오펜(THT)이 유럽 연합 지역 전체를 통해 도시 가스 취기제로서, 통상적으로 유일한 취기제로서 사용된다. 북아메리카에서는, 3급 부틸 머캅탄이, 종종 다른 알킬 머캅탄, 및 다양한 황화물 및 이황화물과 함께, 주요 취기제로서 널리 사용된다. 액화 석유 가스의 경우, 예를 들면 에틸 머캅탄이 취기제로서 사용된다. 이들 화합물은, 매우 강력하고 불쾌하며 구별되는 냄새 때문에, 특히 가스 취기제로서 사용하기에 적합하다. 또한, 이들은 매우 오랜 기간동안 사용되어왔기 때문에, 현재 연소가능한 가스와 보편적으로 회합되고, 따라서 가스 누출의 독특하고 잘 인지된 경

고를 위한 요건을 충족시킨다. 그러나, 환경적 관점에서, 황 화합물은 별로 적합하지 않은데, 그 이유는 이러한 냄새가 부여된 가스의 연소도중 이산화황이 형성되기 때문이다. 또한, 황-기체 화합물은 H₂S로 전환될 경우 연료 전지의 전극 촉매 활성을 떨어뜨려 연료 전지의 성능을 심하게 악화시키는 것으로 공지되어 있다.

가스 취기제로서 매우 적합하도록, 화합물 또는 화합물들의 혼합물, 즉 조성물은 다수의 요건을 만족시켜야 한다. 특히, 혼동의 위험을 방지하기 위해, 가스 취기제의 냄새는,

- 임의의 다른 냄새로서 확일될 수 있는 위험이 거의 없도록 독특해야 한다. 이상적으로 이는 현행 취기제의 냄새와 즉시 혼합되어야 하는데, 그 이유는 이의 광범위한 사용으로 가스 냄새가 대다수의 사용자에게 쉽게 인식될 수 있기 때문이다.
- 평균적인 후각 및 평균적인 생리학적 상태를 갖는 사람이 냄새를 검출할 수 있도록, 연료 가스의 폭발성 한계보다 수십배 낮은 검출 역치를 가져야 한다.

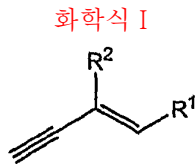
또한, 가스 취기제는 연료 가스의 저장 및 수송 조건하에 안정해야 한다.

연료 가스에서 취기제로서의 황 화합물의 사용을 대체하거나 적어도 감소시키려는 몇몇 시도가 있었다. 예를 들면, DE-A 제19837066호에는 아크릴계 알킬 에스터 및 질소 화합물의 혼합물의 사용이 개시되어 있다. 알킨, 예컨대 부트-1-인, 비닐아세틸렌 및 헥신, 및 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 n-부티레이트 및 메틸 아이소부티레이트로부터 선택된 2종 이상의 화합물을 포함하는 연료 가스 취기제가 JP-A-55-104393호(요약서)에 개시되어 있다. 아크릴계 알킬 에스터와 관련된 문제는, 이의 냄새가, 예를 들면 특정 아크릴계 플라스틱 및 도료와 매우 유사하다는 것이다.

따라서, 가스 취기제로서 적합한 대안의 취기제를 찾는 것이 요망되고 있다. 놀랍게도, 특정 알킨이 연료 가스용 취기제로서 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 이의 한 양태로 하기 화학식 I의 알콕시 알킨의 연료 가스 취기제로서의 용도에 관한 것이다:



상기 식에서,

R¹은 메톡시 또는 에톡시이고;

R²는 수소 또는 메틸이다.

1-메톡시-부텐-3-인이 연료 가스 취기제로서 특히 바람직하다.

본 발명의 의미내에서 사용될 경우 "가스 취기제"라는 용어는 단일의 냄새나 화합물, 및 이러한 냄새나 화합물들의 혼합물을 지칭할 수 있다.

연료 가스는 일반적으로 발전소에서 연소에 의해 전력을 발생시키기 위해 사용되거나, 가열, 조명 및 조리 과정을 위해 건물내에서 사용된다. 이들은 통상적으로 "개질(reforming)"로서 공지된 방법에 의해 수소 연료 전지에서 사용하기 위한 수소 가스를 발생시키기 위해 사용될 수도 있다. 본원의 의미내에서 사용될 경우 "연료 가스"라는 용어는 1차 또는 2차 에너지원으로서 사용되는 임의의 연소가능한 수소 또는 탄화수소 가스를 나타낸다. 이들은 정상 분위기의 온도 및 압력(25°C; 1000 mbar)에서 기체 형태이지만, 수송 및 저장의 편의를 위해 액체 형태로 가공될 수도 있다. 연료 가스는, 제한되는 것은 아니지만, 도시 가스, 천연 가스(이의 액화된 형태 포함), 액화 석유 가스(LPG, 이는 휘발유로부터 분리되고 본질적으로

부탄 및 프로판으로 이루어진 알칸의 혼합물임), 및 수소 가스와 같은 용어를 내포한다. 알킨, 예컨대 아세틸렌도 연료 가스로서 적합하다. 연소에 의한 에너지원으로서 사용되거나 연료 전지를 위한 수소를 발생시키기 위해 사용될 수 있는 산화된 탄화수소, 예컨대 다이메틸 에터 또한 본원의 의미내에서 연료 가스의 부류에 속한다.

본 발명의 화합물은 단독으로 또는 공지의 가스 취기제, 즉 황 화합물 및 황-부재 화합물과 함께 사용될 수 있다. 황-부재 가스 취기제, 예를 들면 피라진과 배합되는 것이 바람직하고, 이는 바람직하게는 화학식 I의 알콕시 알킨 또는 이의 혼합물의 100중량부당 10중량부 이하, 보다 바람직하게는 5.5중량부 이하, 예를 들면 0.1 내지 5.5중량부의 양으로 사용된다. 황 화합물과 배합될 경우, 연료 가스 취기제는 바람직하게는 가스 취기제의 총량을 기준으로 60중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 30중량%, 예를 들면 1 내지 10중량%의 황 화합물 또는 이의 혼합물을 포함한다.

적합한 피라진으로는, 제한되는 것은 아니지만, 메틸 에틸 피라진, 메톡시 아이소부틸 피라진 및 메톡시 메틸 피라진이 포함된다. 추가로 적합한 피라진은 참고로 인용된 JP-A-08-60167호에 개시되어 있다. 본 발명의 화합물을 소량의 피라진과 혼합함으로써 보다 양호한 결과가 달성될 수 있다.

적합한 황 화합물로는, 제한되는 것은 아니지만, C₁-C₄ 알킬 머캡탄, 예컨대 3급-부틸 머캡탄 및 에틸 머캡탄, 아릴 머캡탄, 예컨대 벤질 머캡탄, 유기 황화물 및 이황화물, 예컨대 다이메틸 설파이드 및 에틸 메틸 설파이드, 및 테트라하이드로티오펜 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 포함된다.

따라서, a) 1종 이상의 화학식 I의 알콕시 알킨; b) 1종 이상의 피라진 화합물(여기서, 피라진은 메틸 에틸 피라진, 메톡시 아이소부틸 피라진 및 메톡시 메틸 피라진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직함); 및/또는 c) 1종 이상의 황 화합물을 포함하는 가스 취기제가 특히 바람직하다.

구체적으로, 실시양태는 1종 이상의 화학식 I의 알콕시 알킨 및 1종 이상의 황 화합물을 포함하는 가스 취기제이다.

또한, 다른 부형제, 예컨대 산화방지제가 취기제에 첨가되거나, 냄새가 부여된 연료 가스에 직접 첨가될 수 있다. 적합한 산화방지제로는, 제한되는 것은 아니지만, 3급-부틸하이드록시아니솔, 2,5-다이-3급-부틸-페놀(이오놀), 하이드로퀴논 모노메틸 에터 및 α-토코페롤, 2,6-다이-3급-부틸 파라 크레솔 및 3급-부틸 하이드록시 톨루엔이 포함된다.

본 발명의 추가의 양태는 a) 1종 이상의 화학식 I의 알콕시 알킨; b) 선택적으로 1종 이상의 피라진 화합물(여기서, 피라진은 메틸 에틸 피라진, 메톡시 아이소부틸 피라진 및 메톡시 메틸 피라진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직함); 및 c) 선택적으로 1종 이상의 황 화합물을 포함하는 가스 취기제를 포함하는 연료 가스이다.

구체적으로, 실시양태는 1종 이상의 화학식 I의 알콕시 알킨 및 1종 이상의 황 화합물을 포함하는 가스 취기제를 포함하는 연료 가스이다.

연료 가스중 본 발명의 가스 취기제의 용량은 주로 취기제의 조성에 따라 좌우되고, 1 내지 약 100ppm의 범위로 다양할 수 있고, 바람직하게는 5 내지 50ppm, 보다 바람직하게는 20 내지 40ppm이다.

추가로, 본 발명은 효과량의 상기 기재된 바와 같은 1종 이상의 알콕시 알킨을 취기제로서 혼합함을 포함하는, 연료 가스에 냄새를 부여하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 연료 가스 취기제는 실온에서 액체이고, 따라서 필요할 경우 취기제 조성물의 제조 및 취기제/취기제 조성물의 연료 가스로의 혼합은 둘다 중요하지 않다. 당분야의 숙련가에게 공지된 방법 및 장비가 사용될 수 있다.

이제, 본 발명은 하기 비제한적 실시예를 참고하여 설명된다.

실시예

실시예 1: 가스 취기제 조성물

표 1은 본 발명의 바람직한 가스 취기제, 및 공지의 가스 취기제(1 내지 5)(이는 대조용으로 제조되었음)를 제시한다.

하기 약자가 표 1에서 사용된다:

MET: 1-메톡시-부텐-3-인

MEP: 메틸 에틸 피라진

THT: 테트라하이드로티오펜

TBM: 3급-부틸 머캅탄

DMS: 다이메틸설파이드

EAC: 에틸 아크릴레이트

MAC: 메틸 아크릴레이트

[표 1]

취기제	냄새나는 화합물		
	MET	MEP	기타 화합물
A	100		
B	95	5	
C	80		20(TBM)
D	80		14(DMS), 6(TBM)
1			100(THT)
2*		2.5	60(EAC), 37.5(MAC)
3**			라보가즈(Labogaz) 206
4***			70(DMS), 30 TBM
5			100(TBM)
중량%			
* : 문헌[Gas und Wasserfach, Gas, Erdgas 142/11 732, 779-780, 782-784(2001년 11월)]에 게시된 바와 같은 가스오더-S-프리 (Gasodor-S-FREE: 등록상표)			
** : 가스 취기제로서 황 화합물의 혼합물을 갖는 시판용 프로판/부탄 가스. 캄핑가즈(Campingaz: 등록상표)로서 프랑스에서 시판됨.			
*** : 프랑스에서 LPG로 사용되는 가스 취기제의 혼합물.			

실시예 2: 공지된 가스 취기제에 대한 비교 연구

취기제 A, B, 1, 2 또는 3(실시예 1, 표 1)을 40ppm의 용량으로 포함하는 아이소부탄 가스 에어로졸을 제조하였다. 에어로졸을 7m³의 부쓰(booth)에 분사하고, 가스 냄새에 친숙한 30명으로 이루어진 심사단은 부쓰의 문중의 작은 포트를 통해 냄새를 맡았다. 이들에게 요청하여, 가스 냄새를 엄두에 두고, 냄새를 4 포인트 스케일로 평가하였다(4= 모두 동의함 (즉, 가스의 냄새에 대해 동일함), 3= 대부분 동의함, 2= 대부분 동의하지 않음, 및 1= 모두 동의하지 않음). 취기제를 맹검으로 시험하였고, 심사위원들은 조성을 인식하지 않았다. 평균 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

취기제	유사성	취기제	유사성
A	2.33	1	3.88
B	2.40	2	1.84
C	3.24	3	3.90
D	3.00		