



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 374 306** (13) **C9**

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

(12) **СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21), (22) Заявка: 2007115597/04, 08.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.11.2005

(30) Конвенционный приоритет:  
09.11.2004 EP 04300771.5  
02.03.2005 EP 05290717.7

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2008

(45) Опубликовано: 27.11.2009

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции № 1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:  
20.05.2010 Бюл. № 14/2010

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 96104019 A, 10.06.1998. US 3982883 A,  
28.09.1976. JP 55104393 A, 09.08.1980.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 09.06.2007

(86) Заявка РСТ:  
CH 2005/000655 (08.11.2005)

(87) Публикация РСТ:  
WO 2006/050630 (18.05.2006)

Адрес для переписки:  
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,  
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

**КРАФТ Филип (CH),  
МЮЛЛЕР Урс (CH),  
ШОРТ Джон Норман (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**Живодан СА (CH)**

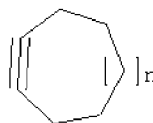
RU  
2 3 7 4 3 0 6  
C 9

RU  
2 3 7 4 3 0 6  
C 9

(54) **ОДОРАНТ ГАЗА**

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к использованию циклоалкинов  $C_7-C_9$  в качестве одоранта газа, к способу одоризации газа и к топливному газу, включающему этот одорант. Изобретение относится к применению в качестве одоранта топливного газа циклоалкинов формулы (I)



(I)

где n равно 1, 2 или 3, и до 2 атомов водорода замещено на металлические группы. Изобретение также относится к способу

одоризации топливного газа, включающему добавление в топливный газ эффективного количества по меньшей мере одного вышеуказанного циклоалкина. Также изобретение относится к способу одоризации топливного газа, включающему добавление в топливный газ эффективного количества одоранта газа, где одорант газа включает: а) от 5 до 100 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% по меньшей мере

одного циклоалкина формулы (I); б) до 95 мас.% по меньшей мере одного алкина формулы (II); в) до 10 мас.% пиразина; г) до 60 мас.% серосодержащего соединения. Изобретение позволяет получить одорант с запахом, ассоциирующимся с запахом существующих одорантов, стабильный при хранении и транспортировке. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 3 7 4 3 0 6 C 9

RU 2 3 7 4 3 0 6 C 9



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**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21), (22) Application: **2007115597/04, 08.11.2005**

(24) Effective date for property rights:  
**08.11.2005**

(30) Priority:  
**09.11.2004 EP 04300771.5**  
**02.03.2005 EP 05290717.7**

(43) Application published: **20.12.2008**

(45) Date of publication: **27.11.2009**

(15) Correction information:  
**Corrected version no 1 (W1 C2)**

(48) Corrigendum issued on:  
**20.05.2010 Bull. 14/2010**

(85) Commencement of national phase: **09.06.2007**

(86) PCT application:  
**CH 2005/000655 (08.11.2005)**

(87) PCT publication:  
**WO 2006/050630 (18.05.2006)**

Mail address:  
**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",  
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):  
**KRAFT Filip (CH),  
MJuLLER Urs (CH),  
ShORT Dzhon Norman (FR)**

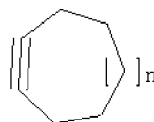
(73) Proprietor(s):  
**Zhivodan SA (CH)**

RU 2 374 306 C9

RU 2 374 306 C9

(54) **ORDORANT GAS**

(57) Abstract:  
FIELD: chemistry.  
SUBSTANCE: present invention relates to use of cycloalkynes C7-C9 as ordorant gas, to a gas ordorising method and to a fuel gas which contains this ordorant. The invention relates to use of cycloalkynes of formula (I)



(I)

as ordorant fuel gas, where  
n equals 1, 2 or 3, and up to 2 hydrogen atoms substituted for methyl groups. The invention also relates to a method of ordorising fuel gas, involving addition into the fuel gas of an effective amount of at least one cycloalkyne described above. The invention also relates to a method of ordorising fuel gas, involving addition into the fuel gas of an effective amount of ordorant gas, where the ordorant

gas contains: a) from 5 to 100 wt %, preferably at least 10 wt %, of at least one cycloalkyne of formula (I); b) up to 95 wt % of at least one alkyne of formula (II); c) up to 10 wt % pyrazine; d) up to 60 wt % sulphur-containing compound.

EFFECT: invention allows for obtaining odorant with a smell related to the smell of existing odorants, and which is stable during storage and transportation.

7 cl, 2 ex, 2 tbl

R U 2 3 7 4 3 0 6 C 9

R U 2 3 7 4 3 0 6 C 9

Данное изобретение относится к использованию циклоалкинов C7-C9 в качестве одорантов газа, к способу одоризации газа и к топливному газу, включающему эти одоранты.

5 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  
10 возникновения опасности. Поэтому из соображений безопасности газ одоризируют путем добавления одорантов. Например, в Европейском Союзе в качестве одоранта бытового газа используют тетрагидротиофен (ТНТ), обычно в качестве  
15 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  
20 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  
25 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:

30 - 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,

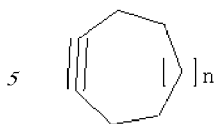
35 - имел порог обнаружения на несколько порядков величины ниже предела взрываемости топливного газа, чтобы любой человек со средним обонянием и средними физиологическими кондициями был способен почувствовать запах.

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

40 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  
45 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.

50 Таким образом, сохраняется постоянная потребность в альтернативных одорантах, которые особенно пригодны в качестве одорантов газа. 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 циклоалкинов общей формулы (I)



(I)

где n равно 1, 2 или 3,

10 и до 2 атомов водорода, т.е. ни одного, 1 или 2 атома водорода, замещены на метильные группы.

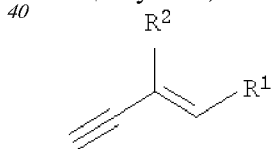
Особенно предпочтительным для использования в качестве одоранта топливного газа является циклооктин.

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: 25 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.

Было обнаружено, что запах одоранта газа по данному изобретению становится еще лучше, если циклоалкин формулы (I) смешивать с алкином формулы (II)



(II)

где

R<sup>1</sup> - водород, метокси- или этоксигруппа, а

R<sup>2</sup> - водород или метильный радикал.

50 Особенно предпочтительные соединения формулы (II) можно выбирать из списка, состоящего из 1-метоксибутен-3-ин и 2-метил-1-бутен-3-ин.

Таким образом, в другом аспекте данное изобретение относится к применению в качестве одоранта топливного газа композиции, включающей:

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

б) по меньшей мере один алкин формулы (II).

В другом исполнении соединения по данному изобретению можно использовать в сочетании с известными одорантами газа, т.е. с серосодержащими и не содержащими серы соединениями. Особенно предпочтительным является сочетание с не содержащими серы одорантами газа, например пиразинами. Предпочтительно, одорант топливного газа содержит до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 5,5 мас.% пиразина из расчета на общее количество одоранта. 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.%, по меньшей мере, одного серосодержащего соединения или их смеси, в расчете на общее количество одоранта газа.

Подходящие пиразины включают, не ограничиваясь ими, 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 C1-C4, например трет-бутилмеркаптан и этилмеркаптан; арилмеркаптанов, например бензилмеркаптан; органические сульфиды и дисульфиды, например диметилсульфид и этилметилсульфид; и тетрагидротиофен и их производные.

Таким образом, другим аспектом данного изобретения является одорант газа, включающий:

а) от 5 до 100 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% по меньшей мере одного циклоалкина формулы (I);

б) до 95 мас.% (т.е. 0-95 мас.%), предпочтительно до 90 мас.% по меньшей мере одного алкина формулы (II);

в) до 10 мас.% (т.е. 0-10 мас.%), предпочтительно до 5 мас.% пиразина;

г) до 60 мас.% (т.е. 0-60 мас.%), предпочтительно до 30 мас.% по меньшей мере одного серосодержащего соединения.

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,  $\alpha$ -токоферол, 2,6-ди-трет-бутил-паракрезол и трет-бутилгидрокситолуол.

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

а) от 5 до 100 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, по меньшей мере одного циклоалкина формулы (I);

б) до 95 мас.% (т.е. 0-95 мас.%), предпочтительно до 90 мас.% по меньшей мере одного алкина формулы (II) и

в) до 10 мас.% (т.е. 0-10 мас.%), предпочтительно до 5 мас.% пиразинового соединения, предпочтительно выбираемого из группы, состоящей из метилэтилпиразина, метоксиизобутилпиразина и метоксиметилпиразина;

г) до 60 мас.% (т.е. 0-60 мас.%), предпочтительно до 30 мас.% серосодержащего соединения, предпочтительно выбираемого из группы, состоящей из трет-бутилмеркаптана, этилмеркаптана, бензилмеркаптана, диметилсульфида,

этилметилсульфида и тетрагидротиофена.

Дозировка одоранта газа в топливном газе в соответствии с данным изобретением в основном зависит от состава одоранта и может составлять 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 топливного газа, включающему добавление в качестве одоранта эффективного количества по меньшей мере одного циклоалкина, 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 неограничивающие примеры.

Пример 1: Композиции одорантов газа

В таблице 1 приведены предпочтительные одоранты газа А-К по данному изобретению и одоранты газа 1-3, которые приводят здесь для сравнения.

Таблица 1					
Одорант	СУС	МЕТ	МЕР	ММР	Другие соединения
А	10	90			
В	10				90 (пропан)
С	10	89	1		
Д	10	89,5		0,5	
Е	100				
F	10				90 (2МЕ)
G		100			
Н	8	72			20 (ТВМ)
I	8	72			20 (ТНТ)
J	8	72			14 (DMS), 6 (ТВМ)
К	80				20 (ТВМ)
1					100 (ТНТ)
2*			2,5		60 (ЕАС), 37,5 (МАС)
3**					Labogas

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 Campingaz™.

В таблице 1 используются следующие сокращения:

СУС: циклооктин

МЕТ: 1-метоксибутен-3-ин

2МЕ: 2-метил-1-бутен-3-ин

МЕР: метилэтилпиразин

ММР: метоксиметилпиразин

ТВМ: трет-бутилмеркаптан

ТНТ: тетрагидротиофен

DMS: диметилсульфид

ЕАС: этилакрилат

МАС: метилакрилат

Пример 2: Сравнение с известными одорантами газа

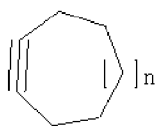
Получали аэрозоли в изобутане, включающие одоранты А, В, Е - I, 1, 2 или 3

(пример 1, таблица 1) с дозировкой 40 ppm. Аэрозоль распыляли в кабину объемом 7 м<sup>3</sup> 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 экспертов не были осведомлены о составе. Результаты приведены в таблице 2.

Одорант	Сходство	Одорант	Сходство
А	2,56	I	3,53
В	1,63	J	3,06
Е	2,33	1	3,88
F	1,88	2	1,84
G	2,33	3	3,90
Н	2,41		

### Формула изобретения

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



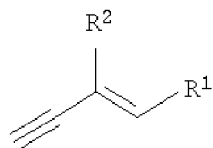
(I)

где n равно 1, 2 или 3,

и до 2 атомов водорода замещено на метильные группы.

2. Применение циклооктана в качестве одоранта топливного газа по п.1.

3. Применение в качестве одоранта топливного газа циклоалкина формулы (II) по п.1 или 2 совместно с алкином формулы (II)



(II)

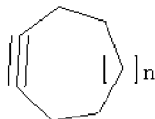
где R<sup>1</sup> представляет собой водород, метокси- или этоксигруппу и

R<sup>2</sup> представляет собой водород или метильную группу.

4. Применение в качестве одоранта топливного газа по п.1 совместно с пиразином и/или серосодержащим соединением.

5. Применение в качестве одоранта топливного газа по п.3 совместно с пиразином и/или серосодержащим соединением.

6. Способ одоризации топливного газа, включающий добавление в топливный газ эффективного количества по меньшей мере одного циклоалкина формулы (I)



5

(I)

где  $n$  равно 1, 2 или 3, и до 2 атомов водорода замещено на метильные группы.

7. Способ одоризации топливного газа, включающий добавление в топливный газ эффективного количества одоранта газа, где одорант газа включает:

10

а) от 5 до 100 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% по меньшей мере одного циклоалкина формулы (I);

б) до 95 мас.% по меньшей мере одного алкина формулы (II);

в) до 10 мас.% пиразина;

г) до 60 мас.% серосодержащего соединения.

15

20

25

30

35

40

45

50