

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4989103号  
(P4989103)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O L 1/14	(2006.01)	C 1 O L 1/14
C 1 O L 1/185	(2006.01)	C 1 O L 1/185
C 1 O L 1/16	(2006.01)	C 1 O L 1/16
C 1 O L 1/19	(2006.01)	C 1 O L 1/19
C 1 O L 1/24	(2006.01)	C 1 O L 1/24

請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-124627 (P2006-124627)  
 (22) 出願日 平成18年4月28日 (2006.4.28)  
 (65) 公開番号 特開2007-297431 (P2007-297431A)  
 (43) 公開日 平成19年11月15日 (2007.11.15)  
 審査請求日 平成21年2月12日 (2009.2.12)

(73) 特許権者 390015853  
 理研香料工業株式会社  
 東京都中央区築地2丁目2番2号  
 (74) 代理人 100082669  
 弁理士 福田 賢三  
 (74) 代理人 100095337  
 弁理士 福田 伸一  
 (74) 代理人 100061642  
 弁理士 福田 武通  
 (72) 発明者 矢沢 直樹  
 東京都大田区東糀谷3-18-18 理研  
 香料工業株式会社内  
 (72) 発明者 根本 経夫  
 東京都大田区東糀谷3-18-18 理研  
 香料工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料用着臭剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料ガスあるいは液体燃料に臭いを付ける燃料用着臭剤において、  
 上記着臭剤を、t - 2 - オクテン - 1 - オール、アリルメチルエーテル、4 - メチル - 1 - シクロヘキセン、オルト蟻酸トリメチルの少なくとも1種、あるいは2種以上で構成した、

ことを特徴とする燃料用着臭剤。

【請求項2】

上記着臭剤に、メルカプタン類化合物およびサルファイド類化合物の少なくとも何れか一方を含めて構成した、請求項1に記載の燃料用着臭剤。

【請求項3】

上記燃料ガスは、都市ガス、液化天然ガス、工業用ガス、液化石油ガス、ジメチルエーテル、水素ガス、燃料電池用ガスの何れかで、液体燃料は、ガソリン、ナフサ、灯油の何れかである、請求項1または2に記載の燃料用着臭剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料ガスあるいは液体燃料に臭いを付ける燃料用着臭剤に関するものである。

【背景技術】

## 【0002】

近年、燃料ガスや液状の燃料（液体燃料）は生活に欠かせないものとなっており、その用途も多方面に拡がりつつある。ところで、燃料ガスや液体燃料は、可燃性、爆発性を有するものの、臭気がきわめて弱いので、そのままでは漏えいしても気づかない場合があり、漏えいによる引火、爆発等の災害を未然に防止する十分な対策が要求される。

## 【0003】

そこで、従来この対策の最も簡便な方法として燃料ガスや液体燃料に、特有な臭気を有する化合物を着臭剤として添加することにより、もし燃料ガスや液体燃料が漏えいした場合に、人間の嗅覚で容易に感知（認知）し得るようにすることが行われてきた。これらの着臭剤としては、メルカプタン類やサルファイド類が使用されてきた。

10

## 【0004】

しかし、従来用いられている一般的な着臭剤であるメルカプタン類やサルファイド類は、硫黄分を含有しているため、その燃料ガスや液体燃料の燃焼により硫酸化合物が生成され、その硫酸化合物はそのまま大気中に排出されて環境汚染の一因となっていた。

## 【0005】

また、液化石油ガス以外の燃料ガスや液体燃料、特に燃料電池用の燃料ガスに、上記のメルカプタン類やサルファイド類を添加して使用した場合、触媒を被毒して悪影響を及ぼし、触媒の寿命を短くするために、非硫黄系着臭剤や低硫黄系着臭剤を使用したいとの要望があった。

## 【発明の開示】

20

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

この発明は上記に鑑み提案されたもので、燃焼しても硫酸化合物を発生しないため環境を汚染することなく、また、燃料電池用の燃料ガス等に使用しても触媒を被毒せず悪影響を及ぼさない燃料用着臭剤を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、燃料ガスあるいは液体燃料に臭いを付ける燃料用着臭剤において、上記着臭剤を、燃料ガスあるいは液体燃料に臭いを付ける燃料用着臭剤において、上記着臭剤を、t - 2 - オクテン - 1 - オール、アリルメチルエーテル、4 - メチル - 1 - シクロヘキセン、オルト蟻酸トリメチルの少なくとも1種、あるいは2種以上で構成したものである。

30

## 【0008】

請求項2に記載の発明は、上記した請求項1に記載の発明において、上記着臭剤に、メルカプタン類化合物およびサルファイド類化合物の少なくとも何れか一方を含めて構成したものである。

## 【0009】

請求項3に記載の発明は、上記した請求項1または2に記載の発明において、上記燃料ガスは、都市ガス、液化天然ガス、工業用ガス、液化石油ガス、ジメチルエーテル、水素ガス、燃料電池用ガスの何れかで、液体燃料は、ガソリン、ナフサ、灯油の何れかとするものである。

40

## 【発明の効果】

## 【0010】

この発明では、燃料用着臭剤として、t - 2 - オクテン - 1 - オール、アリルメチルエーテル、4 - メチル - 1 - シクロヘキセン、オルト蟻酸トリメチルの少なくとも1種、あるいは2種以上を用いるようにしたので、燃料用着臭剤に硫黄分を含まない構成とすることができ、したがって、燃料ガスや液体燃料を燃焼させても硫酸化合物は発生せず、環境の汚染を確実に防止することができる。また、燃料電池用の燃料ガス等に使用しても触媒を被毒せず悪影響を及ぼさないため、触媒の寿命を伸ばすことができる。

## 【0011】

50

さらに、この燃料用着臭剤に、メルカプタン類およびサルファイド類の何れか一方、あるいはその混合物を含めた場合、感知濃度（認知濃度）を適度に高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下にこの発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】

この発明の実施形態では、燃料ガスや液体燃料に臭いを付ける燃料用着臭剤として、プロピオンアルデヒド、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、ジアリルエーテル、1-ヘキシン、ブチルアルデヒド、イソ吉草アルデヒド、シス-3-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、t-2-オクテン-1-オール、アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテル、4-メチル-1-シクロヘキセン、1-ヘキセン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、オルト酢酸トリメチル、オルト蟻酸トリメチル等、硫黄を含まない化合物の少なくとも1種、あるいは2種以上を任意の割合で混合させて構成する。

10

【0014】

着臭剤として、液化石油ガスには50~200重量ppm、その他の燃料ガスや液体燃料には0.05~0.2g/Nm<sup>3</sup>添加するのがその認知濃度の点で好ましい。これらの範囲以下では、濃度が低すぎて臭いを認知できず、またこれらの範囲以上では、濃度が高すぎて強い臭気となる場合があり好ましくない。

【0015】

20

このように本発明では、燃料用着臭剤に硫黄分を含まない構成とすることで、したがって、燃料ガスや液体燃料を燃焼させても硫黄酸化物は発生せず、環境の汚染を確実に防止することができ、燃料電池用の燃料ガスに使用しても触媒を被毒せず悪影響を及ぼさないため、触媒の寿命を伸ばすことができる。

【0016】

また上記の着臭剤には、さらにメルカプタン類化合物およびサルファイド類化合物の少なくとも何れか一方を混合するのが、認知濃度の強化、臭質の改善といった点で好ましい。このメルカプタン類化合物およびサルファイド類化合物の混合比率は、着臭剤の1重量%以下とするのが好ましい。この程度で、認知濃度を強化でき、また臭質を改善できる一方、メルカプタン類化合物やサルファイド類化合物に含まれる硫黄化合物による影響はその混合比率が小さいのでほとんど無視することができる。混合比率を着臭剤の1重量%より以上とすると、硫黄化合物による大気汚染等の影響が現れ、好ましくない。

30

【0017】

ところで、燃料電池に使用する燃料ガス（例えば液化石油ガス、天然ガス）に、従来の硫黄分を含む着臭剤を使用すると、燃料電池に使用されている触媒を劣化させる等の問題点を有していたが、本発明の着臭剤には硫黄分が含まれないため触媒劣化等の発生を防止することができるし、メルカプタン類化合物およびサルファイド類化合物を認知濃度強化等のため混合させたとしてもその比率が小さいので、硫黄化合物による影響はほとんど無視することができ、燃料電池用としても良好な燃料用着臭剤を提供することができる。

【0018】

40

ここでいう、メルカプタン類化合物とは、エチルメルカプタン、イソ-プロピルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、イソ-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等であり、これらの化合物から1種または2種以上を混合するようにする。また、サルファイド類化合物としては、ジメチルサルファイド、ジエチルサルファイド、メチルエチルサルファイド等であり、これらの化合物から1種または2種以上を混合するようにする。

【実施例】

【0019】

次に、本発明の実施例を図1を用いて説明する。

【0020】

50

図1は本発明の燃料用着臭剤の各種構成例、その安定性および添加量の測定結果を示す図である。この各種構成例において燃料用着臭剤を、試料1ではプロピオンアルデヒドとし、試料2では3,4-ジヒドロ-2H-ピランとし、試料3ではジアリルエーテルとし、試料4では1-ヘキシンとし、試料5ではブチルアルデヒドとし、試料6ではイソ吉草アルデヒドとし、試料7ではシス-3-ヘキセン-1-オールとし、試料8では1-オクテン-3-オールとし、試料9ではt-2-オクテン-1-オールとし、試料10ではアリルメチルエーテルとし、試料11ではアリルフェニルエーテルとし、試料12では4-メチル-1-シクロヘキセンとし、試料13では1-ヘキセン-3-オールとし、試料14では4-メチル-2-ペンタノールとし、試料15では3,3-ジメチル-2-ブタノールとし、試料16ではオルト酢酸トリメチルとし、試料17ではオルト蟻酸トリメチル

10

**【0021】**

また試料18では、プロピオンアルデヒド、1-ヘキシンを各々10重量%（以下「重量%」を単に「%」と記載する）とし、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、ジアリルエーテル、ブチルアルデヒド、イソ吉草アルデヒド、シス-3-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、t-2-オクテン-1-オール、アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテル、4-メチル-1-シクロヘキセン、1-ヘキセン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、オルト酢酸トリメチル、オルト蟻酸トリメチルを各々5%ずつとしている。

**【0022】**

また試料19では、プロピオンアルデヒド、1-ヘキシンを各々10%とし、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、ジアリルエーテル、ブチルアルデヒド、イソ吉草アルデヒド、1-オクテン-3-オール、t-2-オクテン-1-オール、アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテル、4-メチル-1-シクロヘキセン、1-ヘキセン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、オルト酢酸トリメチル、オルト蟻酸トリメチルを各々5%とし、シス-3-ヘキセン-1-オールを4%とし、さらにメルカプタン類化合物であるt-ブチルメルカプタンを0.5%とし、サルファイド類化合物であるジメチルサルファイドを0.5%としている。

20

**【0023】**

また試料20では、プロピオンアルデヒドを99%とし、メルカプタン類化合物であるt-ブチルメルカプタンを0.5%とし、サルファイド類化合物であるジメチルサルファイドを0.5%としている。

30

**【0024】**

また試料21では、ブチルアルデヒドを99%とし、メルカプタン類化合物であるt-ブチルメルカプタンを0.5%とし、サルファイド類化合物であるジメチルサルファイドを0.5%としている。

**【0025】**

まず、これらの試料（着臭剤）1~21の化学的安定性を評価した。すなわち、オートクレーブに試料1~21を50ml採取し、温度35℃で2週間加熱し、その試料1~21の加熱前後の組成変化をガスクロマトグラフィーで測定した。その結果、図1に示すように、すべての試料1~21に組成変化は見られず、化学的に安定していることが確認された。

40

**【0026】**

これらの試料1~21を、液化石油ガスに添加して臭いを付け、どの程度の量を添加すればその臭いが何の臭いであるかが感知できる程度となるかを求めた。すなわち、着臭剤（試料1~21）を添加した液化石油ガスは無臭室に1000倍希釈相当注入し、均一な濃度となるように攪拌する。この希釈された液化石油ガスの臭気を、選定された6名のパネラーが評価し、6段階臭気強度表示法による臭気強度が6段階のうちの「2」（何の臭いであるかわかる弱い臭い）となるときの、着臭剤の液化石油ガスへの添加量を求めた。その結果、図1に示すように、臭気強度が「2」となるときの着臭剤の添加量は、試料1

50

～ 7、9～18では100重量ppm、試料8では200重量ppm、試料19、20、21では50重量ppmであった。

【0027】

試料1～18では、液化石油ガスに、プロピオンアルデヒド、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、ジアリルエーテル、1-ヘキシン、ブチルアルデヒド、イソ吉草アルデヒド、シス-3-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、t-2-オクテン-1-オール、アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテル、4-メチル-1-シクロヘキセン、1-ヘキセン-3-オール、4-メチル-2-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、オルト酢酸トリメチル、オルト蟻酸トリメチルの、硫黄を含まない化合物のうちの1種、あるいはそれらの混合物を微量添加することで、着臭剤として安定して用いることができることが分かった。また、着臭剤に硫黄分を含まないので、燃焼させても硫黄酸化物は発生せず、環境の汚染を確実に防止することができ、燃料電池用の燃料ガス等に使用しても触媒を被毒せず悪影響を及ぼさないため、触媒の寿命を伸ばすことができる。

10

【0028】

試料19～21では、メルカプタン類化合物やサルファイド類化合物を極微量添加することで、臭質をよりガス臭に近づけることができるとともに、他の着臭剤添加量を低減しても十分に認知濃度を高めることができることが分かった。またメルカプタン類化合物やサルファイド類化合物は、極微量(ここでは着臭剤の1重量%)加えるだけでその効果を発揮するので、それらに含まれる硫黄分は極わずかであって無視できる程度に抑えることができ、上記の試料1～18と同様に、燃焼させても硫黄酸化物はほとんど発生せず、環境の汚染を確実に防止することができ、燃料電池用の燃料ガス等に使用しても触媒をほとんど被毒せず悪影響を及ぼさないため、触媒の寿命を伸ばすことができる。

20

【0029】

次に、試料1～21を他の燃料ガス、例えば液化天然ガス、各種工業用ガス、ジメチルエーテル、燃料電池用の燃料ガスに添加し、上記の液化石油ガスの場合と同様に、6段階臭気強度表示法による臭気強度が「2」となるときの、着臭剤の燃料ガスへの添加量を求めた。その結果、図1に示すように、臭気強度が「2」となるときの着臭剤の添加量は、試料1～7、9～18では100mg/Nm<sup>3</sup>、試料8では200mg/Nm<sup>3</sup>、試料19～21では50mg/Nm<sup>3</sup>であり、上記の液化石油ガスの場合と同様に、微量添加することで、着臭剤としての安定使用可能、環境汚染防止、燃料電池用の燃料ガスへの良好な適用性等の効果が得られることが分かった。

30

【0030】

また、これらの試料1～21を、ガソリン、ナフサ、灯油等の液体燃料に添加し、6段階臭気強度表示法による臭気強度が「2」となるときの、着臭剤の液体燃料への添加量を求め、上記と同様の、着臭剤としての安定使用可能、環境汚染防止、燃料電池用の燃料ガスへの良好な適用性等の効果を確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の燃料用着臭剤の各種構成例、その安定性および添加量の測定結果を示す図である。

40



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 1 0 L	1/182	(2006.01)	C 1 0 L	1/182	
C 1 0 L	3/10	(2006.01)	C 1 0 L	3/00	C
C 1 0 L	1/04	(2006.01)	C 1 0 L	1/04	
H 0 1 M	8/04	(2006.01)	H 0 1 M	8/04	H
C 0 1 B	3/38	(2006.01)	C 0 1 B	3/38	

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2003-155488(JP,A)  
 特開昭55-104393(JP,A)  
 国際公開第2005/061680(WO,A1)  
 国際公開第2004/024852(WO,A1)  
 特開平06-220469(JP,A)  
 国際公開第2003/044135(WO,A1)  
 特開2003-327982(JP,A)  
 特開平04-173895(JP,A)  
 特開2005-015683(JP,A)  
 特開2004-161948(JP,A)  
 特開2006-025706(JP,A)  
 特開平07-018269(JP,A)  
 特開2002-060766(JP,A)  
 有機化合物辞典,株式会社講談社,1985年11月 1日,第1刷,第351頁  
 化学大辞典7,共立出版株式会社,1989年 8月15日,縮刷版第32刷,第729頁  
 メルク試薬カタログ2002-2003,メルク株式会社,2002年 4月 1日,第一刷,  
 第621頁  
 合成香料 化学と商品知識,化学工業日報社,1996年 3月 6日,初版第1刷,第50-51  
 、56-59、197-198頁  
 香料化学総覧〔II〕,株式会社廣川書店,1972年 2月15日,2版,第505頁

## (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 1 0 L 1 / 1 4  
 C 1 0 L 1 / 0 4  
 C 1 0 L 1 / 1 6  
 C 1 0 L 1 / 1 8 2  
 C 1 0 L 1 / 1 8 5  
 C 1 0 L 1 / 1 9  
 C 1 0 L 1 / 2 4  
 C 1 0 L 3 / 1 0  
 H 0 1 M 8 / 0 4  
 C 0 1 B 3 / 3 8  
 CA/REGISTRY(STN)