

Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen “Verdedigen van een octrooiaanvraag” (deel B)

chemie

4 oktober 2016

13.30 – 17.30 uur

TENTAMENOPGAVE “VERDEDIGEN VAN EEN OCTROOIAANVRAGE” (B) CHEMIE 2016

Geachte Octrooigemachtigde:

Op 23 oktober 2015 werd door ons octrooi aangevraagd (Annex 1) voor een uitvinding. Deze octrooiaanvraag is gebaseerd op een eerdere aanvraag van ons die werd ingediend op 24
5 oktober 2014 en een identieke tekst en conclusies had (niet bijgevoegd) waarvan wij de prioriteit hebben ingeroepen.

Onze uitvinding heeft betrekking op een vloeibare brandstofsamenstelling omvattend een mengsel van koolwaterstoffen en een verbinding die de uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het reduceren van de uitstoot
10 van roetdeeltjes in de uitlaatgassen van een verbrandingsmotor.

Inmiddels is het onderzoeksrapport ontvangen (niet bijgevoegd) waarin drie documenten worden genoemd (Annex 2 t/m 4). In het rapport staat heel summier dat geen van de conclusies nieuw is op grond van het feit dat in alle Annexen cyclische koolwaterstofverbindingen worden genoemd met ten minste vijf atomen en een
15 zuurstofatoom voor toepassing in automotoren.

Wij hebben nu de volgende vragen:

1. In hoeverre zijn deze documenten (Annex 2 t/m 4) nieuwheidsschadelijk/inventiviteitsschadelijk voor onze uitvinding (Annex 1)?
20
2. Indien deze publicaties inderdaad nieuwheidsschadelijk/inventiviteitsschadelijk zijn, kunnen we de conclusies zodanig beperken zodat ze weer nieuw en inventief zijn? Waarom zijn dergelijke geamendeerde conclusies wel nieuw en inventief?
- 25 3. Wij weten dat we de tekst van deze octrooiaanvraag niet meer kunnen wijzigen, maar op basis van welke passages in de aanvraag kunnen de conclusies wel gewijzigd worden?
- 30 4. Wij vragen ons af of Annex 4 geldig is. Dit is een NL octrooi dat echter niet in het Nederlands maar in het Engels is geschreven, terwijl de conclusies wel weer in het Nederlands zijn.

5. Als de conclusies gehandhaafd of gewijzigd zijn hebben wij dan de ruimst mogelijke bescherming of is er nog meer materie te beschermen en op welke wijze is dat mogelijk?

5 Omdat wij geen expert op octrooigebied zijn zouden wij het op prijs stellen indien u in detail antwoord op bovenstaande vragen geeft.

Mocht het nodig zijn dan is het op dit moment voldoende om uw voorstel voor nieuwe conclusies te geven zonder dat u de tekst aanpast.

10

Met vriendelijke groet,

S. Jacobs

CEO Schelp en Zonen BV

VLOEIBARE BRANDSTOFSAMENSTELLING ALSMEDE DE TOEPASSING DAARVAN

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een vloeibare brandstof-
samenstelling omvattend een mengsel van koolwaterstoffen en een verbinding die de
uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt. Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op
een werkwijze voor het reduceren van de uitstoot van roetdeeltjes in de uitlaatgassen van
een verbrandingsmotor.

10 Uit het Amerikaans octrooi 4.378.973 is een dieselbrandstof-samenstelling
bekend waarbij, voor het onderdrukken van de uitstoot van roetdeeltjes, aan de
dieselbrandstof een mengsel van cyclohexaan met ten minste een alifatische zuurstof
bevattende verbinding wordt toegevoegd. Als geschikte zuurstof bevattende verbindingen
worden bijvoorbeeld genoemd: aceton, dimethylether, propionaldehyde, ethanol, 2-
15 ethylhexanol of een mengsel daarvan. De in het voornoemde Amerikaans octrooi
aangevoerde verklaring is dat deze zuurstof bevattende verbindingen schoner verbranden
dan de koolwaterstof bevattende brandstof. Cyclohexaan is een alicyclische koolwaterstof
die vluchtig is en rijk aan waterstofatomen waardoor een vroege en stabiele verbranding van
de brandstofsamenstelling tijdens injectie van de brandstof zou zijn gewaarborgd.

20 Uit het Amerikaanse octrooi 6.458.176 is een dieselbrandstof-samenstelling
bekend, waarbij voor het verlagen van de uitstoot van roetdeeltjes aan de dieselbrandstof
een zuurstof bevattende verbinding in zodanige hoeveelheid wordt toegevoegd dat aan de
totale brandstofsamenstelling een minimaal gewichtspercentage zuurstof wordt toegevoegd.
25 Als geschikte zuurstof bevattende verbindingen worden verzadigde, alifatische eenwaardige
primaire, secundaire of tertiaire alcoholen genoemd, zoals nonanol, stearylalcohol, en in het
bijzonder alifatische ketonverbindingen. In voornoemd Amerikaans octrooischrift zijn
experimentele gegevens geopenbaard waarbij de experimentele resultaten aangaven dat
bovenstaande alcoholen en ketonen een reductie in uitstoot van roetdeeltjes vertonen.

30 De uitstoot van roetdeeltjes die bij het verbranden van brandstoffen in een
brandstofmotor ontstaan, wordt gezien als ongewenst. Deze deeltjes worden als schadelijke
stoffen beschouwd. De Europese wetgeving vereist dat de uitstoot van roetdeeltjes de

komende jaren moet worden verlaagd.

Het doel van de onderhavige uitvinding is aldus het verschaffen van een vloeibare brandstofsamenstelling die tijdens het gebruik daarvan, het roetvormingsproces
5 onderdrukt en daardoor een verlaagde hoeveelheid roet uitstoot.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een vloeibare brandstofsamenstelling die, indien toegepast in een brandstofmotor, geen ongewenste slijtage van de motoronderdelen bewerkstelligt en de afzetting (fouling) van
10 verontreinigingen op de zuigers en cilinders tegengaat.

Nog een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een werkwijze die de emissie van roet in uitlaatgassen van een brandstofmotor onderdrukt. Met name is het gewenst om gelijktijdig de emissie van roet en de uitstoot van NO_x te
15 onderdrukken.

De vloeibare brandstofsamenstelling zoals vermeld in de aanhef wordt gekenmerkt doordat de verbinding een ten minste één zuurstofatoom bevattende cyclische koolwaterstofverbinding is waarvan de ring, of een van de ringen, ten minste vijf atomen
20 bevat.

Onder toepassing van een dergelijke vloeibare brandstofsamenstelling kan aan een of meer van de voornoemde doelstellingen worden voldaan. De hoeveelheid van ten minste 5 atomen in de ringstructuur is gewenst om de stabiliteit van de verbinding te
25 waarborgen. De binding tussen koolstofatomen in de ring mag enkelvoudig, dubbelvoudig of aromatisch zijn. Wanneer zich in de ring ten minste een zuurstofatoom bevindt, dan is de binding tussen zuurstof en het naast gelegen koolstofatoom enkelvoudig. Aan de ring kunnen een of meer vertakkingen aanwezig zijn, in welke vertakking een of meer zuurstofatomen aanwezig kunnen zijn. Een vertakking zonder zuurstofatomen is ook
30 mogelijk. De structuur van de vertakking is lineair, vertakt of cyclisch, of een combinatie daarvan. Indien het zuurstofatoom zich buiten de ring bevindt, zoals bij cyclische alcoholen en ketonen, dan is zowel een enkelvoudige (zoals bijvoorbeeld bij cyclopentanol) als een dubbelvoudige (zoals bijvoorbeeld bij cyclohexanon) binding mogelijk tussen zuurstof en koolstof.

Een met name gunstige verbinding die de uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt is een cyclische koolwaterstofverbinding waarin een of meer zuurstofatomen zich buiten de ring bevinden.

5

De hoeveelheid cyclische koolwaterstofverbinding die in de vloeibare brandstofsamenstelling aanwezig is, bedraagt ten minste 1 gew.%, bij voorkeur ten minste 10 gew.%, in het bijzonder ten minste 30 gew.%, op basis van het totale gewicht van de vloeibare brandstofsamenstelling.

10

De uitvinder heeft gevonden dat 1,4-dioxaan, tetrahydropyraan, cyclohexanon en cyclopentanol bijzonder goede verbindingen zijn om de uitstoot van roetdeeltjes te onderdrukken.

15

Naast 1,4-dioxaan, tetrahydropyraan, cyclohexanon en cyclopentanol kunnen als geschikte verbindingen die aan een of meer doelstellingen van de onderhavige uitvinding voldoen, verbindingen worden genoemd met een zuurstofatoom in de ring zoals 2-butyltetrahydrofuraan, en verbindingen met een zuurstofatoom buiten de ring zoals cyclohexanol, 2-cyclohexenol, fenol, cyclohexylmethanol, anisol, methoxycyclopentaan, 3,5-dimethylcyclohexanol, 3-isopropylcyclohexanol, dicyclohexylether, en mengsels hiervan. Aan het einde van deze aanvraag wordt een formuleblad met de betreffende structuurformules gegeven.

20

Om schade aan de brandstofmotor te voorkomen is het noodzakelijk dat de onderhavige verbinding die de uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt in de vloeibare brandstofsamenstelling oplosbaar is. Daarnaast is het gewenst dat de cyclische koolwaterstofverbinding een kookgedrag vertoont dat vergelijkbaar is met dat van de brandstofsamenstelling waarin de verbinding wordt opgelost. Als geschikte vloeibare brandstofsamenstellingen worden genoemd: dieselbrandstof, kerosine, benzine, bunkerolie of mengsels hiervan. Daarnaast kunnen als vloeibare brandstofsamenstelling ook synthetische of Fischer-Tropsch brandstoffen worden genoemd, als ook plantaardige oliën en zogenaamde biobrandstoffen.

30

De vloeibare brandstofsamenstelling volgens de onderhavige uitvinding kan

5

een of meer gebruikelijke toevoegmiddelen bevatten, zoals bijvoorbeeld middelen die de stroming bij lage temperatuur beïnvloeden, middelen die het bezinken van wasachtige bestanddelen onderdrukken, stabilisatiemiddelen, anti-oxidanten, middelen ter bevordering van de verbranding, detergenten, ontschuimingsmiddelen, smeermiddelen, anti-statische middelen, anti-fouling middelen, middelen ter verbetering van de geleidbaarheid, corrosie-
5 onderdrukkende middelen, geurmiddelen, kleurmiddelen, wrijving-verminderende middelen en dergelijke.

In het bijzonder is de onderhavige uitvinding gericht op de toepassing van
10 de onderhavige cyclische koolwaterstofverbinding in zogenoemde compressieontsteking (CI) motoren, met name dieselmotoren, in tegenstelling tot zogenoemde vonkontsteking (SI) motoren, in het bijzonder benzinemotoren, waarvoor de onderhavige cyclische koolwaterstofverbinding ook werken maar minder geschikt zijn.

15 Intensief onderzoek heeft aangetoond dat het mogelijk is de concentratie van roetdeeltjes in het uitlaatgas verder te verminderen dan mogelijk is met de in de handel gebruikelijke middelen voor het onderdrukken van de uitstoot van roetdeeltjes (de zogenaamde zuurstof bevattende niet-cyclische verbindingen, ook wel oxygenaten genoemd). Wanneer de hoeveelheid cyclische koolwaterstofverbinding die in de vloeibare
20 brandstofsamenstelling aanwezig is meer dan 30 gew.% bedraagt dan is de roetuitstoot minder dan bij de gebruikelijke middelen. De hoeveelheid cyclische koolwaterstofverbinding bedraagt bij voorkeur 35-65 gew.% en in het bijzonder 44-55 gew.%, op basis van het totale gewicht van de vloeibare brandstofsamenstelling.

25 De onderhavige uitvinding zal hierna aan de hand van een aantal voorbeelden worden toegelicht, waarbij echter dient te worden opgemerkt dat de onderhavige uitvinding in geen geval tot dergelijke bijzondere voorbeelden is beperkt en dat met de andere cyclische koolwaterstofverbindingen volgens deze uitvinding vergelijkbare resultaten werden verkregen.

30 Het effect van cyclohexanon op de uitstoot van roetdeeltjes en NO_x werd onderzocht. Daartoe werd cyclohexanon in verschillende gewichtsverhoudingen gemengd met een in de handel verkrijgbare dieselbrandstof, te weten EN590 diesel. Voor het meten van de emissiewaarden van roet en NO_x werden de volgende metingen toegepast:

chemiluminescentie (CL), vlamionisatiedetector (FID), non-dispersieve infrarood (NDIR) en Filter Smoke Number (FSN). Uit de FSN-waarden werd de roetdeeltjesemissie (de emissie van Particulate Matter oftewel de PM-emissie) vastgesteld. De PM-emissie in het uitlaatgas zoals gemeten, wordt uitgedrukt in een gebied van 0-10, waarbij 0 overeenkomt met geen deeltjes en 10 overeenkomt met een zwarte rook. De gebruikte testmotor is een DAF PE235C 4V engine, waarbij de experimenten werden uitgevoerd bij een deellast werkpunt, karakteristiek voor een voertuigsnelheid van ongeveer 80 km/uur.

In tabel 1 is het effect van het cyclohexanongehalte op de mate van of intensiteit van de roetuitstoot (PM-emissie) weergegeven.

Tabel 1

Cyclohexanon (gew-%)	cetaangetal	PM	NOx (g/kWh)
0	55,0	0,200	7,2
10	50,5	0,100	7,7
30	41,5	0,080	7,9
35	39,3	0,037	8,0
44	35,2	0,005	8,4
55	30,3	0,005	9,0
65	25,8	0,087	9,3
100*	10,0	0,115	10,0

* Dit gew-% is niet toegestaan volgens Europese regelgeving, die stelt dat maximaal 75 gew-% van de totale brandstofsamenstelling uit additieven mag bestaan.

Uit tabel 1 volgt dat een substantiële reductie van de roetuitstoot bereikt kan worden door de toevoeging van cyclohexanon. Een toevoeging van 10 gew-% cyclohexanon aan de EN590 diesel leidt reeds tot een halvering van de roetuitstoot, terwijl een toevoeging van 35 gew-% cyclohexanon aan de EN590 diesel in staat blijkt de roetuitstoot tot meer dan een kwart te reduceren ten opzichte van de dieselbrandstof zonder cyclohexanon. Tabel 1 bevat ook meetwaarden voor een brandstofsamenstelling die voor 100% uit cyclohexanon bestaat (100 gew-% cyclohexanon). Een dergelijk brandstofmengsel is volgens Europese regelgeving echter niet toegestaan voor het gebruik in voertuigen. De Europese regelgeving stelt dat de hoeveelheid additieven ten hoogste 75 gew-% op basis van het gewicht van de totale vloeibare brandstofsamenstelling mag bedragen. Tabel 1 toont

ook aan dat het mengsel van dieselbrandstof en cyclohexanon hogere NOx-waarden geeft dan de dieselbrandstof zonder cyclohexanon.

Om het gedrag van cyclohexanon te vergelijken met het gedrag van in de handel gebruikelijke middelen voor het onderdrukken van de uitstoot van roetdeeltjes, te weten de zogenaamde zuurstof bevattende niet-cyclische verbindingen, ook wel oxygenaten genoemd, werd een gebruikelijke oxygenaat (tripropyleenglycolmonomethylether "TPGME") in dezelfde gewichtsverhoudingen als cyclohexanon gemengd met de EN590 diesel en het effect van die brandstofsamenstelling op de uitstoot van roetdeeltjes en NOx werd gemeten. Het resultaat wordt getoond in tabel 2. Hierbij dient te worden opgemerkt dat TPGME vaak in de literatuur wordt aangeduid als een verbinding die een bijzonder goed gedrag vertoont op het gebied van de reductie van de emissie van roetdeeltjes.

Tabel 2

TPGME (gew-%)	cetaangetal	PM	NOx (g/kWh)
0	55,0	0,200	7,2
10	53,0	0,100	7,7
30	49,0	0,080	7,9
35	48,0	0,080	8,4
44	46,2	0,219	10,1
55	44,0	0,359	11,6
65	42,0	0,460	12,6
100*	35,0	0,512	13,2

* Dit gew-% is niet toegestaan volgens Europese regelgeving, die stelt dat maximaal 75 gew-% van de totale brandstofsamenstelling uit additieven mag bestaan.

Tabel 2 toont ook aan dat de toevoeging van TPGME aan dieselbrandstof, naast een reductie van roetdeeltjes, leidt tot een verhoging van de NOx-emissie. Tot een gewichtsverhouding van ca. 30 gew-% cyclohexanon in EN590 diesel en 30 gew-% TPGME in EN590 diesel vertonen cyclohexanon en TPGME een vergelijkbaar gedrag wat betreft de roet- en NOx-emissie. Een verdere verhoging van het gehalte TPGME leidt niet langer tot een reductie van roetdeeltjes, terwijl een verdere verhoging van het gehalte cyclohexanon nog wel tot een verdere reductie van roetdeeltjes leidt. Gevonden werd dat de uitstoot van roetdeeltjes (de PM-emissie) van een brandstofmengsel met meer dan 30 gew-%

cyclohexanon aanzienlijk minder was dan van een brandstofmengsel met een vergelijkbare gew-% TPGME, terwijl de NO_x-emissie tegelijkertijd ook minder was. De PM-emissie van 44 gew-% cyclohexanon is bijvoorbeeld 0,005 bij een NO_x-emissie van 8,4 g/kWh t.o.v. een PM-emissie van 0,219 bij een NO_x-emissie van 10,1 g/kWh voor 44 gew-% TPGME.

5

De uitvinder veronderstelt dat dit gedrag voor een deel kan worden verklaard door het cyclische karakter van de onderhavige cyclische koolwaterstofverbinding. Het cyclische karakter resulteert in een laag cetaangetal, dat staat voor een lange ontstekingsvertraging. Het cetaangetal (CN) is een referentiewaarde die de bereidheid tot zelfontbranding, onder druk en in aanwezigheid van zuurstof, van een brandstof aangeeft, gewoonlijk in een dieselmotor, maar dit cetaangetal geldt ook voor andere brandstoffen en heeft de betekenis zoals het octaangetal bij benzine.

Het cetaangetal refereert aan cetaan (hexadecaan). Dit is een koolwaterstof die zeer gemakkelijk tot zelfontbranding komt onder druk en aanwezigheid van zuurstof. Daarom wordt cetaan gebruikt als referentiebrandstof voor het bepalen van het cetaangetal van dieselbrandstof als maat voor de zelfontbrandbaarheid. Het gedrag van de brandstof wordt vergeleken met het gedrag van cetaan. Cetaangetal 100 betekent dat de brandstof zich gedraagt als 100% cetaan. Er hoeft echter geen cetaan in de brandstof te zitten: het cetaangetal is een referentiewaarde die iets zegt over het gedrag van de brandstof.

Voor toepassing in een dieselmotor is dit gedrag zeer belangrijk, omdat de brandstof in een dieselmotor spontaan moet ontbranden vanaf het moment dat het wordt ingespoten. In het algemeen geldt: hoe hoger het cetaangetal, des te beter een dieselmotor erop loopt.

25

Het cetaangetal van de meest gebruikte dieselmengsels is tussen 44,2 en 51,8. Bij een cetaangetal van minder dan 10 wordt de zelfontbrandingstijd te veel vertraagd. Het cetaangetal van de onderhavige cyclische koolwaterstofverbindingen is ongeveer 10. Het cetaangetal van de gebruikelijke oxygenaten is ongeveer 35. EN290 diesel zonder additieven heeft een cetaangetal 55. Een mengsel van 50% van een verbinding met cetaangetal 10 en 50% van een (diesel)brandstof met een cetaangetal van 55 heeft een cetaangetal van $50/100 \cdot 10 + 50/100 \cdot 55 = 32,5$. Bij gebruik van dezelfde hoeveelheid van een verbinding met cetaangetal 35 zal het cetaangetal van het mengsel $50/100 \cdot 35 + 50/100 \cdot 55 = 45$ zijn. Het roetvormingsproces, dat aan de basis staat van roetuitstoot, wordt

sterk tegengewerkt naarmate de lucht en brandstof beter zijn gemengd. Het lage cetaangetal van de onderhavige cyclische koolwaterstofverbindingen heeft tot gevolg dat de tijd tussen begin van het injectieproces en het punt van zelf-ontsteken van het te vormen mengsel langer wordt. Hierdoor komt er meer tijd beschikbaar voor het mengproces en zal de
5 zuurstofconcentratie in de roetsynthesezone naar alle waarschijnlijkheid hoger zijn dan voor mengsels met een hoger cetaangetal zoals mengsels op basis van de gebruikelijke oxygenaten. Dit proces zou de lagere roetuitstoot van een brandstofsamenstelling met cyclohexanon ten opzichte van een brandstofsamenstelling met een vergelijkbare gew-% TPGME tenminste voor een deel verklaren.

10

Beide onderzochte brandstofsamenstellingen (zie tabellen 1 en 2) vertonen boven een zeker gehalte aan additief een verhoging van de roetuitstoot bij een verdere verhoging van additiefgehalte in het brandstofmengsel. Voor cyclohexanon ligt de gewichtsverhouding waarboven de roetuitstoot toe gaat nemen hoger dan voor TPGME, te
15 weten ca. 50 gew-% voor cyclohexanon ten opzichte van ca. 32 gew-% voor TPGME. De uitvinder verklaart dit gedrag door de oplopende zuurstofconcentratie van het brandstofmengsel. Door verhoging van het additiefgehalte in de brandstofsamenstelling neemt de zuurstofconcentratie toe. De steeds hoger wordende zuurstofconcentratie leidt tot een eerdere zelfontbranding. Bij een zeker gehalte aan additief, compenseert de
20 toegenomen zuurstofconcentratie het effect van de langere zelfontbrandingstijd door het lage cetaangetal. Bij een additiefgehalte hoger dan deze verhouding zal de menging van zuurstof en brandstof minder worden en in een hogere roetuitstoot resulteren. Door het lagere cetaangetal van cyclohexanon dan van TPGME treedt dit omslagpunt bij cyclohexanon pas bij een hoger additiefgehalte op dan bij TPGME. De uitvinder acht zich in geen geval
25 gebonden aan bovenstaande verklaring.

De toename van NO_x-formatie bij een toename van het additiefgehalte verklaart de uitvinder door toename van de vlam-temperatuur, die afhankelijk is van het additiefgehalte. Bekend is dat het gebruik van een EGR-brandstofmotor (exhaust gas
30 recirculation; uitlaatgasrecirculatie) een goede manier is om de NO_x-uitstoot te verlagen. EGR-brandstofmotoren bevatten een EGR-klep waardoor een gecontroleerde hoeveelheid van het uitlaatgas teruggevoerd wordt naar de luchtinlaat. Het gebruik van EGR-brandstofmotoren heeft echter als nadeel dat weliswaar de uitstoot van NO_x wordt onderdrukt, maar dat dit gepaard gaat met een hogere uitstoot van roetdeeltjes. Het effect

van een EGR-brandstofmotor op de uitstoot van NOx (en roet) door brandstofsamenstellingen met cyclohexanon of TPGME is weergegeven in tabel 3.

Tabel 3

additiefgehalte (gew-%)	Cyclohexanon in EGR-brandstofmotor		TPGME in EGR-brandstofmotor	
	PM	NOx (g/kWh)	PM	NOx (g/kWh)
0	4,000	0,5	4,000	0,5
10	3,250	0,7	3,250	0,7
30	1,350	1,2	1,350	1,2
35	0,190	1,3	1,350	1,7
44	0,040	1,7	5,134	3,4
55	0,140	2,3	8,482	4,9
65	1,350	2,9	9,500	5,9
100*	2,700	3,3	9,800	6,5

5 * Dit gew-% is niet toegestaan volgens Europese regelgeving, die stelt dat maximaal 75 gew-% van de totale brandstofsamenstelling uit additieven mag bestaan.

Uit tabel 3 blijkt dat door toepassing van een EGR-brandstofmotor de door cyclohexanon en TPGME in een gewone brandstofmotor veroorzaakte verhoogde NOx-
 10 uitstoot (zie tabellen 1 en 2) weer teniet kan worden gedaan. Anderzijds blijkt uit tabel 3 dat met de toevoeging van cyclohexanon of TPGME het in EGR-brandstofmotoren optredende nadeel van sterk verhoogde roetuitstoot aanzienlijk verminderd kan worden. Een hoeveelheid van 44-55 gew-% cyclohexanon bij gebruik van een EGR-brandstofmotor geeft de beste resultaten om gelijktijdig de roet-uitstoot en de NOx-uitstoot te reduceren. (vergelijk
 15 de waarden uit tabel 3 met de waarden voor 0 gew-% cyclohexanon in tabel 1). Dit gunstige effect is niet waarneembaar bij het gebruikelijke middel TPGME.

Een koolwaterstofverbinding als cyclohexanon is vanuit een economisch perspectief te prefereren omdat dergelijke zeshoekige koolwaterstoffen al veelvuldig
 20 aanwezig zijn in ruwe olie en tevens de meest stabiele configuratie zijn.

Tevens werd gevonden dat 1,4-dioxaan en tetrahydropyraan naast een

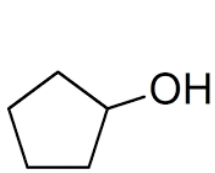
verminderde uitstoot van roetdeeltjes ook leiden tot een schonere motor, dat wil zeggen tot een verminderde afzet van teer en kool ("fouling") op de cilinders en zuigers van de motor. De andere cyclische koolwaterstofverbindingen hebben deze eigenschap in mindere mate of in het geheel niet.

5

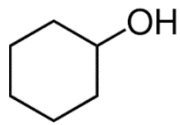
CONCLUSIES

1. Vloeibare brandstofsamenstelling, omvattende een mengsel van koolwaterstoffen en een verbinding die de uitstoot roetdeeltjes onderdrukt, met het kenmerk, dat de verbinding een cyclische koolwaterstofverbinding is waarvan de ring ten minste vijf
10 atomen bevat en in welke verbinding ten minste één zuurstofatoom aanwezig is.
2. Vloeibare brandstofsamenstelling volgens conclusies 1, met het kenmerk, dat het ten minste één zuurstofatoom zich buiten de ring van de cyclische koolwaterstofverbinding bevindt.
15
3. Vloeibare brandstofsamenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de cyclische koolwaterstofverbinding 1,4-dioxaan, tetrahydropyraan, cyclohexanon of cyclopentanol is.
- 20 4. Vloeibare brandstofsamenstelling volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de hoeveelheid cyclische koolwaterstofverbinding, die in de vloeibare brandstofsamenstelling aanwezig is, ten minste 1 gew.% bedraagt, op basis van het gewicht van de totale vloeibare brandstofsamenstelling.
- 25 5. Vloeibare brandstofsamenstelling volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de vloeibare brandstofsamenstelling is gekozen uit de groep van dieselbrandstof, kerosine, benzine, bunkerolie of mengsels hiervan.
- 30 6. Werkwijze voor het reduceren van de uitstoot van roet en NO_x in uitlaatgassen van een brandstofmotor, omvattende het toevoeren aan en het verbranden in een brandstofmotor van een vloeibare brandstofsamenstelling zoals omschreven in een of meer van de conclusies 1-5.

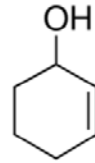
Formuleblad

Alcoholen:

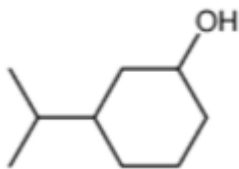
Cyclopentanol



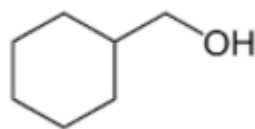
Cyclohexanol



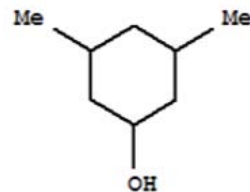
2-cyclohexenol



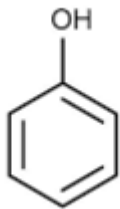
3-isopropylcyclohexanol



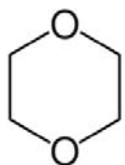
cyclohexylmethanol



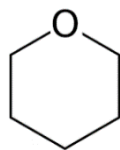
3,5-dimethylcyclohexanol



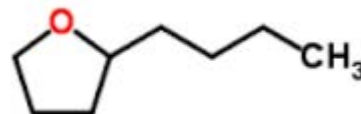
fenol

Ethers:

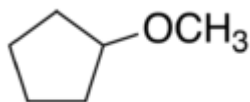
1,4-dioxaan



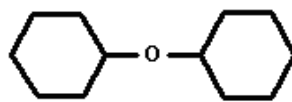
tetrahydropyraan



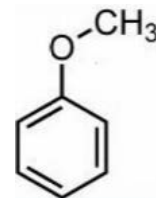
2-butyltetrahydrofuraan



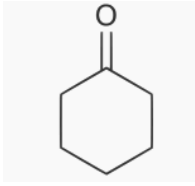
methoxycyclopentaan



dicyclohexylether

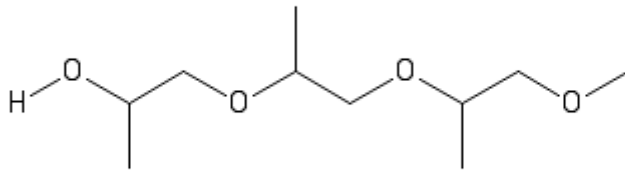


anisol

Ketonen:

cyclohexanon

5

Zuurstof bevattende niet-cyclische verbindingen:

TPGME (tripropyleenglycolmonomethylether)

United States Patent Office

3,594,138
Patented July 20, 1971

1

2

3,594,138
SMOKE SUPPRESSANT ADDITIVES FOR
PETROLEUM FUELS
Elmer J. Badin, Hightstown, N.J., assignor to Cities
Service Oil Company, Bartlesville, Okla.
No Drawing. Filed Jan. 2, 1968, Ser. No. 694,830
Int. Cl. C101 1/18

5 SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of this invention to provide a liquid hydrocarbon fuel mixture and in particular a diesel fuel mixture comprising specific salts, which has reduced smoke and soot forming properties.

10

Examples of some specific salts which may be combined with liquid hydrocarbon fuels, especially diesel fuel, to form smoke suppressant mixtures include those salts formed by combining any of the metals with any of the acids set forth in the following table.

15	Metals	Acids
	Cesium	Ethanoic acid
	Rubidium	Butanoic acid
	Titanium	Hexanoic acid
	Zirconium	4-Ethyloctanoic acid
20	Vanadium	3-Methylpentanoic acid
	Tungsten	2-Propyldecanoic acid
	Manganese	Tetradecanoic acid
	Iron	Hexadecanoic acid
	Calcium	Decanoic acid
25	Samarium	2-Methyldodecanoic acid

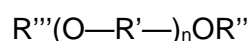
DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

15

Generally, it is preferred that the alkanolic acids forming the salts be soluble in the hydrocarbon fuel mixture. Low molecular weight alkanolic acids, particularly those acids having from about 4 to 12 carbon atoms, are especially preferred.

- 5 In another embodiment of the invention, an ether is dissolved or dispersed in the mixtures of metal alkanolates and liquid hydrocarbon fuels to enhance the solubility of the salts of this invention.

The ethers employed in the present invention are, in general, those having the following structural formula:



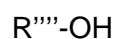
wherein n is an integer, preferably between about 0 to 10; R''' is a hydrocarbon group, R'' is either hydrogen or hydrocarbon group and R' is an alkylene group, such as methylene, ethylene or the like; and the total number of carbon atoms in a molecule is preferably less than about 30; and cyclic ethers having the following structural formula:



wherein R''' is attached to the oxygen atom bonded to the (O-R'-)_n moiety and n is an integer preferably having the value of 0, 1, or 2, and R' and R''' are alkylene groups such as methylene, ethylene or the like; and the total number of carbon atoms in a molecule is preferably less than about 30.

In yet another embodiment of the invention, an alcohol is dissolved or dispersed in the mixtures of metal alkanolates and liquid hydrocarbon fuels to enhance the solubility of the salts of this invention.

The alcohols employed in the present invention are, in general, those having the following structural formula:



wherein R'''' is a hydrocarbon group, with preferably less than about 30 carbon atoms.

To the liquid hydrocarbon fuels comprising those salts may be added simple ethers and/or alcohols according to the above formulae. Examples of simple ethers and alcohols useful in this invention are:

35

- Diethyl ether
Methyl ethyl ether
Benzyl ether
1,4-Dioxane
5 Tetrahydropyran
Ethanol
Propanol
Butanol
Pentanol
10 Octanol
Cyclobutanol
Cyclohexanol
and the like
- 15 It is recognized, of course, that, as the fuel component of the mixture, such hydrocarbon fuels as diesel fuel, gasoline, jet fuel, benzene, etc., may be utilized, although common diesel fuel is preferred.

Preferred fuel mixtures of this invention containing ethers include:

- 20 (1) Calcium 2-methyldodecanoate; 1,4-dioxane; hydrocarbon fuel.
(2) Samarium decanoate; tetrahydrofuran; hydrocarbon fuel.

Therefore, I claim:

- 25 A fuel composition comprising a liquid hydrocarbon fuel having a tendency to form soot and smoke on combustion, a metal salt of an alkanolic acid, and an ether or an alcohol, wherein said metal salt is present in amounts from about 0.01 to 2% by weight, said ether or alcohol is present in amounts from about 0.05 to 5% by weight and the weight percentages of said salt and said ether or alcohol are based on the total weight of the fuel mixture.

EP0905217 (A1) — 1999-03-31 (Publication date 2000-10-01)

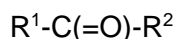
[0001] This invention relates to unleaded gasolines for use in direct injection gasoline engines and more particularly to such a gasoline which is capable of reducing the amount of environmental pollutants emission and further excellent in durability of the engine in which the gasoline is employed.

[0002] From the viewpoint of resource-savings and suppression of global warming, it has been a world-wide demand that the usage of fossil fuel should be decreased and in connection with this an improvement in fuel consumption becomes the most important issue for gasoline-engine automobiles. On the other hand, there are some urban areas which fail to achieve the environmental standards in terms of the amount of pollutants such as NO_x (nitrogen oxides), and gasoline-engine automobiles are thus required to be less in the amount of such pollutants emission. A direct injection gasoline engine is considered to be the most effective means for meeting or satisfying such a demand or standard.

[0003] It has now been found after extensive research that the amount of soot can be reduced by use of an unleaded gasoline containing an oxygen-containing compound in a predetermined amount for a direct injection gasoline engine, while also resulting in suppression of smoldering of the spark plug and the formation of deposits in the combustion chamber thereby improving durability of the engine.

[0004] According to the present invention, there is provided an unleaded gasoline for a direct injection gasoline engine which contains an oxygen-containing compound having 3-15 carbon atoms in an amount in terms of oxygen-containing compound of 1-30 mass % based on the total gasoline, more preferably 5-10 mass %.

[0005] A preferred oxygen-containing compound eligible for the present invention is represented by the formula:



wherein R¹ and R² are either each independently a C1 - C13 hydrocarbon group, provided that the total carbon number of R¹ and R² is from 2 to 14, or together a C4-C6 alkylene group.

[0006] Preferred hydrocarbon groups for each R¹ and R² are a C1 - C13 straight or branched alkyl group, a C2 - C13 straight or branched alkenyl group, a C5 - C13 cycloalkyl or alkylcycloalkyl group such as cyclohexane, a C6 - C13 aryl or alkylaryl. In another embodiment R¹ and R² are together butylene or pentylene.

[0007] The alkyl, alkylene and cycloalkyl groups may be unbranched or branched by alkyl and cycloalkyl groups, provided that the total number on carbon atom of R¹ and R² does not exceed 14 carbon atoms.

5 [0008] Specific examples of the ketones represented by the above formula include dimethylketone (acetone), methylethylketone, diethyl ketone, methyl propyl ketone (inclusive of all isomers of propyl group), ethylpropylketone (inclusive of all isomers of propyl group), dipropyl ketone (inclusive of all isomers of propyl group) and the like.

10 [0009] The unleaded gasoline according to the invention contains, based on the total weight thereof, the above-described oxygen-containing compound in an amount of more than 1 mass %. The content of the oxygen-containing compound if less than the lower limit of 1 mass % would not be sufficient in a reduction of the amount of the soot, while the content in excess of the upper limit of 30 mass % would lead to the possibility of an increase in fuel consumption and an increase in soot and NO_x emission.

15

Claims:

1. An unleaded gasoline for a direct injection gasoline engine which comprises an oxygen-containing compound having 3-15 carbon atoms in an amount of 1-30 mass % based on the total gasoline.
2. An unleaded gasoline according to claim 1 wherein said oxygen-containing compound has in its molecule at least one carbonyl group.
- 25 3. An unleaded gasoline according to claim 1 wherein said oxygen-containing compound is a cyclic ketone such as cyclohexanone

NL 20905217 — Indieningsdatum: 2014-07-26 (Publicatiedatum 2016-01-27)

5 The present invention relates to processes and additive compositions capable of performing at least one of the following: a) stabilizing asphaltenes flocculated and/or precipitated in a petroleum product (as a crude oil, a residue or a fuel oil), rendering thus possible its blending with other petroleum products or its processing or its combustion; b) reducing fouling in petroleum apparatuses; c) achieving yield increase in petroleum refining and/or petrochemical operations; d) reducing soot particulate and/or SO_x and/or NO_x emissions
10 during combustion of fuels in diesel and gasoline engines; e) reducing fouling and/or coke formation in catalysts; f) favoring cleaning and/or decoking of petroleum apparatuses.

15 Among the additive compositions capable of performing the invention are aliphatic and cycloaliphatic halogenides, alcohols, ethers and ketones, preferably such as from the following group: trichloroethylene, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, cyclohexanone, cyclopentanol, cyclohexanol, 2-cyclohexenol, phenol, cyclohexylmethanol, anisol, methoxycyclopentane, 3,5-dimethylcyclohexanol, 2-butyltetrahydrofuran, 3-isopropylcyclohexanol and dicyclohexylether.

20 Some of these compounds are known as asphaltenes stabilizers, e.g. cyclohexanone, but they have never been utilized for reducing soot emission and/or in other connections of the present invention. It was found that in exhaust gas recirculation (EGR) engines, which engines as such lead to reduction of NO_x emission, but have the disadvantage of strong increase of soot emission, the addition of cyclohexanone to the fuel is
25 effective in reducing soot emission. The PM-emission in an EGR engine is 1,4 for diesel fuel containing 30 mass % cyclohexanone in comparison with 4 for diesel fuel without any addition. Hence, the well-known EGR method to reduce NO_x emission is still a useful method when applying cyclohexanone to reduce soot emission. Trichloroethylene, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, and isobutanol, are found particular suitable for
30 reducing fouling in heavy diesel engines arising from diesel and biodiesel fuels, as was found in the test engine DAF PE235C 4V.

35 The additives are added to obtain a fuel containing at least 1 mass % of the added additive, preferably more than 10 mass %, in particular a mass % of 10-30, based on the total weight of de fuel including the additive.

Conclusies:

1. Vloeibare brandstofsamenstelling, omvattende een mengsel van koolwaterstoffen en een verbinding die de uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt, met het kenmerk, dat de verbinding gekozen is uit alifatische en cycloalifatische halogeniden, alcoholen, ethers en ketonen.
5
2. Vloeibare brandstofsamenstelling volgens conclusie 1 waarin de hoeveelheid verbinding die de uitstoot van roetdeeltjes onderdrukt 10-30 gew-% bedraagt, op basis van het gewicht van de totale vloeibare brandstofsamenstelling.
10
3. Werkwijze voor het reduceren van de uitstoot van roet in uitlaatgassen van een brandstofmotor van het diesel of benzine type, omvattende het toevoeren aan en het verbranden in een brandstofmotor van een vloeibare brandstofsamenstelling zoals omschreven in een of meer van de conclusies 1-2.
15