



Inst. för kemiteknik
Kemisk Teknologi

PATENTBESVÄRSRÄTTEN	
Ink	Mål nr
07-07-09	07-144
Aktbil	11

D 31

Efter att ha granskat patentet (ans.nr 0300517-0) i original och i ändrad lydelse lämnar vi följande bedömning. Vi anser att patentet saknar nyhet och uppfinningshöjd och att patentverket inte gjort en tillfredsställande granskning av facklitteraturen och i övertygande grad beaktat användarens synpunkter. I litteraturen har vi funnit ett dieselbränsle vars sammansättning faller inom patentets skyddsomfång. I det följande ger vi bakgrunden till vår bedömning.

De kommersiella dieselbränslenas egenskaper karakteriseras med hjälp av nationella och internationella standarder (ASTM, IP, DIN, SS, SS-EN-ISO) framtagna i samarbete mellan oljebolagen, bilindustrin och myndigheterna för att uppfylla minimikrav på motorernas effekt, bränsleekonomi och lagkraven på avgasemissioner. Ett exempel på dieselegenskaper visas i följande tabell för Shell City Diesel® som uppfyller högsta miljökrav för dieselbränslen – Miljöklass 1 (MK1).

Egenskaper	Enhet	Shell City Diesel®	Krav SS 15 54 35 MK1	Provningsmetod
Densitet vid 15°C	kg/m ³	816	800-820	SS-EN-ISO 3675
Viskositet vid 40°C	mm ² /s(cSt)	1,9	1,4-4,0	SS-ISO 3104
Flampunkt	°C	69	56 min	SS-ISO 2719
Grumlningstemperatur	°C	-36	-16	ASTM D 2500
Filtrerbarhet i kyla (CFPP), max	°C	-39	-26	SS 15 51 22, IP 309
Destillation:				SS-ISO 3405
Begynnelsekokpunkt °C	189	180 min		
Temp. Vid 95 % destillat	°C	283	285 max	
Svavel	mg/kg (g/ton)	<2	10 max	SS-ISO 4260, ASTM D 3120, ASTM D 4045, ISO 8754
Aromater (volymhalt)	%	4,7	5 max	SS 15 51 16, IP 319
PAH (volymhalt), max (polyaromatiska kolväten)	%	<0,02	0,02	SS 15 51 16
Cetanindex, Tändvillighet		51,6	50,0 min	SS-ISO 4264
Vatten (vikt)	mg/kg	37	200 max	ASTM D 1744
Koksåterstod, Mikrometod (masstal)	%	<0,05	0,3 max	SS-EN-ISO 10 370
Aska (vikt)	%	<0,001	0,01 max	SS-EN-ISO 6245
Korrosiv inverkan på koppar (3 tim vid 50°C)	max	1	1	SS-EN-ISO 2160
Konduktivitet	pS/m	332		ASTM D 2624
Oxidationsstabilitet	g/m3	<25	25	ISO 12 205, ASTM D 2274
Partikelinnehåll, max	m/kg	<24	24	DIN 51 419
Energiinnehåll (medel)	kWh/l	Ca: 9,8		ASTM D 2624

I tabellen har man angett aromathalten till 4,7 volyms-% utan att redovisa vad de resterande 95,3 volyms-% består av. Att man ofta försummar att specificerar alkylerade nafter, som

tillsammans med acykliska kolväten, är en karaktärsgivande beståndsdel i det nya bränslet, innebär inte att dessa komponenter inte ingår i bränslet. I själva verket utgörs fossila dieselbränslen huvudsakligen av acykliska alkaner, naftener och aromater i varierande proportioner eftersom dessa komponentgrupper oftast är huvudprodukter i de flesta råoljor [1]. Exempelvis innehåller råolja (Venezuela light) 52 vol-% paraffiner, 34 vol-% naftener och 14 vol-% aromater [2].

Traditionellt tillverkas dieselbränslen från fossila råoljor som behandlats på olika sätt såsom destillation, reformering, katalytisk hydrogenering etc. för att få fram fraktioner med lämpliga kokpunktsintervall och egenskaper som lämpar sig för dieselblandningar som uppfyller standardkraven. Råoljan består huvudsakligen av aromater och alkaner. Alkaner är en komponentgrupp som omfattar n-alkaner (n = normal, med rak kolkedja), iso-alkaner (med grenad kolkedja) och cykloalkaner (kolväten med ringstruktur). Cykloalkaner benämns även naftener, cykloalkaner och cykloparaffiner. En annan benämning på alkanerna är paraffiner. Med acykliska alkaner avses n-alkaner och iso-alkaner. Komponenterna i dieselbränslen består främst av mellan 9 och 28 kolatomer med ett kokpunktsintervall av ca. 150-390 °C. Detaljerade analyser av sammansättningen försvåras av att antalet isomerer ökar exponentiellt med ökande antal kolatomer. Inom oljeindustrin används benämningen naftener om såväl osubstituerade som alkylsubstituerade cykloalkaner vilket bl.a framgår av den följande tabellen [1].

Av det nya självständiga kravet 1 framgår att bränslet har ett kokpunktsintervall mellan 160°C och 360°C och består av a) cirka 10,0-50,0 % alkylerade monocykliska naftener, dvs. cyklopentaner eller cyklohexaner som har en eller flera alkylkedjor bundna till sig via en enkelbindning. Alkylkedjorna består av minst tre men högst femton kolatomer; b) cirka 50,0-90,0 % icke-cykliska kolatomer i en eller flera alkylkedjor, c) vanliga additiv och en densitet mellan 790 och 800 kg/m³, samt en total aromathalt enligt ASTM D5186 under 1,0 vikts-% och en halt av cykliska naftener med två eller flera kolringar enligt ASTM D2425-93 under 1 vikts-%. Att bränslet innehåller icke-cykliska kolatomer i en eller flera alkylkedjor innebär med andra ord att denna komponentgrupp är en blandning av n-alkaner och iso-alkaner. Vår kommentar till det nya kravet är att varken alkylerade monocykliska naftener eller icke-cykliska alkaner är unika komponenter i råoljor och dieselbränslen. Tvärtom ingår de som karaktärsgivande beståndsdelar i såväl råoljor som dieseloljor vilket framgår av facklitteraturen och följande tabell.

Representativa kolväten i dieselbränslen [1]

Kolväte	Summaformel	Kolväteklass	Kokpunkt, °C
Naftalen	C ₁₀ H ₈	Aromat	218
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	Aromat	207
Cis-Dekalin	C ₁₀ H ₁₈	Naften	196
1,3-Dietylbenzen	C ₁₀ H ₁₄	Aromat	181
n-Butylcyklohexan	C ₁₀ H ₂₀	Naften	181
n-Pentylcyklopentan	C ₁₀ H ₂₀	Naften	181
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	n-Paraffin	173
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	Aromat	341
1-Pentylnaftalen	C ₁₅ H ₁₈	Aromat	306
n-Nonylcyklohexan	C ₁₅ H ₃₀	Naften	282
n-Decylcyklopentan	C ₁₅ H ₃₀	Naften	279
n-Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	n-Paraffin	271
2-Metyltetradekan	C ₁₅ H ₃₂	Isoparaffin	265
1-Decylnaftalen	C ₂₀ H ₂₈	Aromat	379
n-Tetradecylcyklohexan	C ₂₀ H ₃₄	Naften	354
n-Tetradecylcyklopentan	C ₂₀ H ₄₀	Naften	354
n-Pentadecylcyklopentan	C ₂₀ H ₄₀	Naften	353
Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	n-Paraffin	344
2-Methylnonadekan	C ₂₀ H ₄₂	n-Paraffin	339

De fysikaliska egenskaperna såsom smältpunkt, kokpunkt, densitet och standardiserade egenskaper såsom cetantal för individuella dieselkomponenter har funnits tillgängliga länge i litteraturen. Kokpunktsintervallet, densiteten och cetantalet ger sammantaget en indikation om ett dieselbränsles sammansättning [1]. För kolväten inom samma klass ökar densiteten med antalet kolatomer och för kolväten med samma antal kolatomer är ordningsföljden för ökande densitet paraffiner, naftener, aromater. Densitetsintervallet 790-800 kg/m³ innebär att det nya bränslet bör innehåller en relativt stor andel acykliska alkaner. Av patentet framgår att cetantalet för det nya bränslet kan justeras inom området 40 till 70.

Normalparaffinerna har generellt högst cetantal som ökar med kokpunkten från ca 70 till 110 inom det standardiserade kokpunktsintervallet för diesel. Isoparaffinernas cetantal varierar mellan 10 och 80 beroende på substitutionsgraden. Naftenernas cetantal finns mellan 40 och 70 där det högsta värdet representerar molekyler med lång alkylkedja. Aromaternas cetantal varierar mellan 0 och 60. Kokpunktsintervallet, densitet och cetantal ger sammantagna en viss uppfattning om sammansättningen för dieselbränslen, i synnerhet miljödiesel som har mycket låg aromathalt och FT-bränslen som huvudsakligen består av paraffiner.

I sammanfattningen av uppfinningen framhålls det nya bränslets goda köldegenskaper. Inom oljeindustrin känner man till flera sätt att förbättra köldegenskaperna för exempelvis FT-bränslen som har dåliga köldegenskaper. Det kan åstadkommas genom att välja ett något lägre kokpunktsintervall vilket innebär en molekylviktsminskning och därmed en lägre smältpunkt. En annan möjlighet är att tillsätta kerosin som huvudsakligen består av naftener och acykliska alkaner. Naftenernas goda köldegenskaper är kända sedan länge. En typisk kerosinprodukt har kokpunktsintervallet 164-216 °C och densiteten 0,793 innehåller 54 % paraffiner (n-alkaner och iso-alkaner), 35 % naftener och 11 % aromater [4]. Det finns även kerosin med lägre aromatinnehåll (5 %) och fryspunkten max -37°C [5].

Som tidigare nämnts har vi funnit ett dieselbränsle i litteraturen som publicerades före ansökans ingivningsdag och som visar en sammansättning som faller inom patentets skyddsomfång. Bränslet har densiteten 797,4 och innehåller 72 % icke-cykliska alkaner och 28 % naftener [6]. Sammansättning har bestämts med FIMS (Field Ionization Mass Spectrometry), ¹³C-NMR (Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry), GC (gas chromatography) och GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry).

Ytterligare ett dieselbränsle med en sammansättning som med undantag för tvårings-naftener faller inom specifikationerna för det nya bränslet finns omtalat i litteraturen, dock efter datum för inlämningen av patentet. Det innehåller 59,1% icke-cykliska kolatomer och 40,7% naftener varav 28,1% tvårings-naftener. Densiteten är 0,794 och cetantalet är 55,9. Bränslet var ett av flera bränslen med varierade proportioner av n-paraffiner, iso-paraffiner, naftener och aromater som testades för att studera avgasemissioner och förbränningskaraktistik [7].

Krister Sjöström

Claes Brage

Docent

Forskare

Referenser

1. Diesel Fuels Technical Review (FTR-2), 1998, Chevron Products Company, a division of Chevron U.S.A. Inc.
2. The American Petroleum Institute petroleum HPV Testing group Consortium Registration # 1100997, November 21, 2003
3. Granata, S., Faravelli, T., Ranzi, E., A wide range kinetic modeling of the pyrolysis and combustion of naphthenes, Combustion and Flame 132 (2003) 533-544
4. Irvings Lubricants, www.irvingoil.com
5. <http://standards.gsfc.nasa.gov/reviews/iso-dis-15859/iso-dis-15859-8.pdf>
6. http://www.pecj.or.jp/english/jcap/jcap_3/pdf/Session%204-3.pdf
7. Nakakita, K., Akihama, K., Weissman, W., and Farrell, J.T., Effect of the hydrocarbon molecular structure in diesel fuel on the in-cylinder soot formation and exhaust emissions, Int. J. Engine Res. Vol 6, 187-205 (2005)