

19



NL Octrooicentrum

11

1038328

12 C OCTROOI

21 Aanvraagnummer: **1038328**

51 Int.Cl.:
B01D 9/02 (2006.01) **C01D 3/16** (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01) **B01D 71/74** (2006.01)

22 Aanvraag ingediend: **25.10.2010**

43 Aanvraag gepubliceerd:

-

73 Octrooihouder(s):
Water Waves B.V. te Joure.47 Octrooi verleend:
26.04.201272 Uitvinder(s):
**Mateo Jozef Jacques Mayer te Amersfoort.
Gert Jan Euverink te Leeuwarden.**45 Octrooischrift uitgegeven:
02.05.201274 Gemachtigde:
Geen.54 **Werkwijze en inrichting voor antisolventkristallisatie.**

57 Onderhavige vinding betreft een werkwijze en inrichting voor antisolventkristallisatie gekenmerkt door een eerste oplossing van tenminste een zout in water, een anti-solvent dat wordt toegevoegd aan de eerste oplossing waardoor de oplosbaarheid van tenminste een zout wordt verlaagd, het tenminste ten dele kristalliseren van het zout uit de eerste oplossing, een op aquaporines gebaseerd membraan, het filtreren van tenminste een deel van de anti-solvent bevattende oplossing door het op aquaporines gebaseerde membraan, het afscheiden van het gekristalliseerde zout en optioneel het recirculeren van het filtraat naar een zoutbron waarbij het zout in de zoutbron ten minste ten dele oplost in het filtraat waarna het zoutbevattende filtraat wordt toegevoegd aan de anti-solvent bevattende oplossing.

NL C 1038328

Dit octrooi is verleend ongeacht het bijgevoegde resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek en schriftelijke opinie. Het octrooischrift komt overeen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Werkwijze en inrichting voor antisolventkristallisatie

Onderhavige vinding betreft een werkwijze en inrichting voor antisolventkristallisatie gekenmerkt door een eerste oplossing van tenminste een zout in water, een anti-solvent dat wordt toegevoegd aan de eerste oplossing waardoor de oplosbaarheid van tenminste
5 een zout wordt verlaagd, het tenminste ten dele kristalliseren van het zout uit de eerste oplossing, een op aquaporines gebaseerd membraan, het filtreren van tenminste een deel van de anti-solvent bevattende oplossing door het op aquaporines gebaseerde membraan, het afscheiden van het gekristalliseerde zout en optioneel het recirculeren van het filtraat naar een zoutbron waarbij het zout in de zoutbron ten minste ten dele oplost in het filtraat
10 waarna het zoutbevattende filtraat wordt toegevoegd aan de anti-solvent bevattende oplossing.

Inleiding

In de procesindustrie in het algemeen en de zoutindustrie in het bijzonder wordt gebruik
15 gemaakt van zuiveringstechnieken om onzuiverheden zoutkristallen te verwijderen. Als niet limiterend voorbeeld wordt de kristallisatie van keukenzout genoemd. Een bekende technologie om zeer zuiver NaCl te produceren is het vacuumzoutproductie proces. Het produkt van een dergelijk proces is vacuumzout, zeer zuiver NaCl dat toepassing vindt in de elektrolyse-industrie voor de productie van chloor en natronloog.
20 In een vacuumproces wordt een zogenaamde boring gemaakt. Een boring bestaat uit een leidingstelsel dat in de grond wordt aangebracht en met behulp waarvan water in de grond kan worden gepompt. Een boring kent een toevoerleiding en een afvoerleiding. Beiden worden zodanig aangebracht dat hun uiteinden onder de grond in contact staan met steenzout. Indien nu water in de grond wordt gepompt, zal steenzout oplossen in dit water
25 en onder invloed van de druk die in de boring ontstaat, verlaat het overgrote deel van het zoutbevattende water de boring via de afvoerleiding. Het produkt dat de boring verlaat wordt in deze aanvraag ruwe pekkel genoemd. De ruwe pekkel bevat verontreinigingen zoals calciumionen, magnesiumionen, kaliumionen, bromide-ionen, strontiumionen en sulfaationen die zeer ongewenst zijn. De reden dat deze componenten ongewenst zijn is
30 dat deze in de chloorelektrolyse, de belangrijkste toepassing van vacuumzout, zeer ongewenste effecten hebben. Om deze componenten te verwijderen wordt in het vacuumzoutproductieproces een pekkelzuivering toegepast waarin door behandeling met chemicalien met name magnesium-, calcium-, strontium- en sulfaationen worden neergeslagen en uit de pekkel worden verwijderd. Vervolgens vindt nog een zuivering plaats
35 door het opgeloste zout in de pekkel middels een meertraps vacuumindampingsproces te kristalliseren. Het behoeft geen betoog dat het vacuumzoutproductieproces energie-intensief, investeringsintensief en onderhoudsintensief is. Dit wordt veroorzaakt door de

grote hoeveelheden chemicalien en energie die nodig zijn om de ruwe pekels te zuiveren en om al het water waarin het steenzout is opgelost te verdampen.

In het verleden is veel onderzoek gedaan naar energiegunstige alternatieven voor het vacuümzoutproductieproces. Een van die alternatieven betreft zogenaamde anti-

5 solventkristallisatie. Bij anti-solventkristallisatie wordt een, veelal organische stof zoals ethanol of polyethyleenglycol, toegevoegd aan een verzadigde zoutoplossing. Door toevoeging van het anti-solvent wordt de oplosbaarheid van het zout verlaagd met als gevolg dat het zout kristalliseert. Het zout kan worden afgescheiden en verder verwerkt. De vloeistof die overblijft wordt verderop moederloog genoemd en is een mengsel van anti-
10 solvent, zout en water waarbij de verhouding tussen de massa zout en de massa water in het mengsel is afgenomen onder invloed van het anti-solvent. Het anti-solvent kan in beginsel uit de moederloog worden gehaald door gebruik te maken van een membraanscheiding. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een membraan dat selectief is voor het anti-solvent. Probleem hierbij is in de praktijk dat het anti-solvent een aantal
15 watermoleculen aan zich bindt met als gevolg dat de membraanscheiding niet optimaal verloopt en uiteindelijk anti-solvent overblijft met daaraan gebonden een hoeveelheid water. Dit verstoort het proces om middels anti-solventkristallisatie zout te winnen.

Onderhavige vinding betreft een werkwijze en inrichting om de efficiency van anti-solvent kristallisatieprocessen gevolgd door een membraanscheiding aanzienlijk te vergroten.

20

Beschrijving van de technologie volgens onderhavige vinding

De technologie volgens onderhavige vinding wordt kort uiteengezet aan de hand van de productie van NaCl middels anti-solvent kristallisatie.

Er wordt water in een boring gepompt. Hierdoor ontstaat ruwe pekels. Aan deze ruwe pekels
25 wordt een anti-solvent toegevoegd. Hierdoor kristalliseert zout en ontstaat een moederloog. Deze moederloog wordt naar een membraaninstallatie gepompt met membranen die zijn gebaseerd op aquaporines. Met behulp van deze membranen blijkt het mogelijk om water met een selectiviteit van 100% te filtreren. Het filtraat wordt via een recycle weer toegevoegd aan de boring. Hierdoor ontstaat een closed loop proces waarbij continu zout
30 wordt geproduceerd. Opgemerkt wordt dat het gekristalliseerde zout zeer zuiver is, dit omdat de kristallisatie bij lage temperatuur in een niet kokende oplossing wordt uitgevoerd. Om te voorkomen dat de membraaninstallatie vervuilt wordt een moederloogstroom met een nanofiltratiemembraan behandeld. De aldus verkregen anti-solventvrije pekels wordt teruggevoerd naar de boring. Het is de vakman duidelijk dat op deze wijze een bromidespui
35 wordt gerealiseerd aangezien het volume van de boring door uitloging groeit en daardoor netto een bromidestroom in de boring wordt opgeborgen. Verder wordt opgemerkt dat ongewenste verontreinigingen zoals magnesiumzouten en calciumzouten en

strontiumzouten niet middels chemicalien te hoeven worden verwijderd maar dat deze kristalliseren onder invloed van het anti-solvent en door verwijdering van water uit de ruwe pekkel. Door toepassing van de juiste kristalgroeiremmers wordt in het proces volgens de technologie van onderhavige vinding in dezelfde moederloog en tegelijkertijd zout (zeer
5 zuiver NaCl) en ongewenste verontreinigingen (zoals calciumsulfaat) geproduceerd zonder dat dit tot ongewenste verontreinigingen in het zout leidt.

Een zeer belangrijk aspect van de technologie volgens onderhavige vinding is dat voor de membraanscheiding die tot produktie van zout leidt i.e., de membraanscheiding die water uit de moederloog verwijderd, membranen worden gekozen die op aquaporines gebaseerd
10 zijn. Dergelijke membranen hebben de eigenschap om met een selectiviteit van 100% water uit een vloeistof te kunnen afscheiden. Bij anti-solventkristallisatie is dit essentieel omdat anders ongewenste hoeveelheden anti-solvent en / of ionen in het permeaat terecht zouden komen.

Om kort het voordeel van anti-solventkristallisatie gecombineerd met op aquaporines
15 gebaseerde membraanscheiding uiteen te zetten volgt nu een kort beschouwing van het proces vanuit energie-oogpunt. De drijvende kracht die nodig is om middels omgekeerde osmose water uit een zoutoplossing te verwijderen is gelijk aan het osmotische drukverschil tussen zuiver water en de zoutoplossing waaruit water verwijderd dient te worden. Door een hoogmoleculair anti-solvent toe te passen is het mogelijk om het
20 osmotische drukverschil tussen verzadigde pekkel en water enerzijds en moederloog en water anderzijds te verlagen. Anders gezegd: door aan ruwe pekkel een hoeveelheid anti-solvent toe te voegen kristalliseert zout en wordt water aan het anti-solvent gebonden. Door verlaging van het zoutgehalte en de hoge molmassa van het anti-solvent is het osmotische drukverschil tussen moederloog en water lager. Een RO membraan zal daarom
25 reeds bij lagere transmembraandruk filtraat produceren dan bij een verzadigde ruwe pekkel. Een zeer belangrijke eerste eis waaraan een dergelijk RO membraan moet voldoen is dat de selectiviteiten voor anti-solvent en zout beiden gelijk is aan 100%. Indien dit laatste niet het geval is, wordt het anti-solventproces door grote recyclestromen niet rendabel. Een zeer belangrijke tweede eis waaraan de combinatie van anti-solvent en het RO membraan
30 moeten voldoen is dat het membraan in staat is om met water verzadigd anti-solvent te ontdoen van water bij een acceptabele druk. Een membraan dat aan beide eisen voldoet blijkt een op aquaporines gebaseerd membraan te zijn.

Bovenstaand voorbeeld betreft de kristallisatie van NaCl. Het is de vakman duidelijk dat de technologie volgens onderhavige vinding algemeen toepasbaar is. Als niet limiterende
35 voorbeelden worden genoemd, het zuiveren van zeezout, de produktie van soda, de produktie van magnesiumzouten, de produktie van farmaceutische produkten.

De onderhavige uitvinding is geenszins beperkt tot de bovenbeschreven

voorkeursuitvoeringsvormen daarvan. De gevraagde rechten worden bepaald door de navolgende conclusies binnen de strekking waarvan velerlei modificaties denkbaar zijn.

5

10

15

20

25

30

35

1 0 3 8 3 2 8

Conclusies

1. Werkwijze voor de productie van kristallen gekenmerkt door
 - het toevoegen van een anti-solvent aan een eerste oplossing van tenminste een zout in water
 - 5 ● het tenminste ten dele kristalliseren van tenminste een zout als gevolg van de anti-solvent toevoeging
 - het afscheiden van het geproduceerde zout
 - het filtreren van de moederloog door tenminste een op aquaporines gebaseerd membraan
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij het zout in de eerste oplossing natriumchloride is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij het zout in de eerste oplossing soda is.
4. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij de eerste oplossing ingedikt aan NaCl verzadigd zeewater is.
- 15 5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1 t/m 4 waarbij het permeaat van de membraanscheiding wordt gerecirculeerd in het zoutproductieproces.
6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1 t/m 5 vermeerderd met een membraanscheiding met tenminste een nanofiltratiemembraan waarbij het anti-solvent in de moederloog wordt gehouden en waarbij het permeaat wordt gespuid
- 20 om op deze wijze de moederloog van ongewenste verontreinigingen te ontdoen.
7. Inrichting voor een werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1 t/m 6 gekenmerkt door
 - tenminste een zout bevattende eerste vloeistof en
 - tenminste een anti-solvent en
 - 25 ● tenminste middelen om gekristalliseerd zout af te scheiden van de moederloog en
 - tenminste een op aquaporines gebaseerd membraan

30

35



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag 1038328

Classificatie van het onderwerp ¹ : B01D9/02, C01D3/16, B01D69/14, B01D71/74	Onderzochte gebieden van de techniek ¹ : B01D, C01D
Computerbestanden: EPODOC, WPI	Omvang van het onderzoek: Volledig
Indien gewijzigde conclusies; indieningsdatum van deze conclusies:	Niet onderzochte conclusies ² :

Van belang zijnde literatuur

Categorie ³	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) nr.:
Y	WO 2004/096404 A (AKZO NOBEL NV) 11 november 2004 * gehele document, met name blz. 5, 4 ^e alinea – blz. 6, 1 ^e alinea; blz. 7, 2 ^e alinea; blz. 28, 2 ^e alinea; blz. 30, 3 ^e alinea; blz. 31, 2 ^e alinea – blz. 32, 2 ^e alinea * ---	1-7
Y	WO 2006/045795 A (AKZO NOBEL NV) 4 mei 2006 * gehele document, met name blz. 4, regel 20 – blz. 5, regel 12; blz. 6, regels 17-26; blz. 20, regels 7-12; blz. 26, regel 24 – blz. 28, regel 9; blz. 28, regel 29 – blz. 29, regel 8; conclusies 1-3 * ---	1-7
Y	WO 2006/122566 A (AQUAPORIN APS) 23 november 2006 * gehele document, met name blz. 4, regels 7-13; blz. 5, regels 23-28; blz. 12, regels 18-22; blz. 23, regels 2-19 * ---	1-7
Y	US 2004/0049230 A (MT TECHNOLOGIES INC) 11 maart 2004 *gehele document, met name paragrafen [0076], [0079] en [0080]* -----	1-7
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 12 mei 2011		De bevoegde ambtenaar: Dr. A. Breukink NL Octrooiencentrum

>> Als het gaat om octrooien

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

² Voor motivering zie toelichting in de schriftelijke opinie.

³ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: octrooiliteratuur gepubliceerd op of na de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag en waarvan de indieningsdatum of de voorrangdatum ligt voor de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag.
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR1038328

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport. De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per **8 juni 2011**

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door NL Octrooicentrum gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)		datum van publicatie
WO2004096404	A	2004-11-11	CL9132004	A	2005-01-21
			NO20055606	A	2006-01-23
			KR20060009873	A	2006-02-01
			JP2006524564T	T	2006-11-02
WO2006045795	A	2006-05-04			
WO2006122566	A	2006-11-23	CA2607371	A	2006-11-23
			AU2006246841	A	2006-11-23
			NO20075674	A	2008-02-12
			EP1885477	AB	2008-02-13
			JP2008540108T	T	2008-11-20
			US2009120874	A	2009-05-14
			AT457823T	T	2010-03-15
			EP2179780	A	2010-04-28
			HK1109357	A	2010-05-28
			ES2340314T	T	2010-06-01
			DK1885477T	T	2010-06-07
US2004049230	A	2004-03-11			

SCHRIFTELIJKE OPINIE
Octrooiaanvraag 1038328

Indieningsdatum: 25 oktober 2010	Voorrangsdatum: -
Classificatie van het onderwerp ¹ : B01D9/02, C01D3/16, B01D69/14, B01D71/74	Aanvrager: Water Waves B.V.

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting op de volgende onderdelen:

- Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie
- Onderdeel II Voorrang
- Onderdeel III Vaststelling nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid niet mogelijk
- Onderdeel IV De aanvraag heeft betrekking op meer dan één uitvinding
- Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid
- Onderdeel VI Andere geciteerde documenten
- Onderdeel VII Overige gebreken
- Onderdeel VIII Overige opmerkingen

	De bevoegde ambtenaar: Dr. A. Breukink NL Octrooiencentrum
--	---

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie

Deze schriftelijke opinie is opgesteld op basis van de meest recente conclusies ingediend voor
aanvang van het onderzoek.

**Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële
toepasbaarheid**

1. Verklaring

Nieuwheid	Ja: Conclusies 1-7
	Nee: Conclusies
Inventiviteit	Ja: Conclusies
	Nee: Conclusies 1-7
Industriële toepasbaarheid	Ja: Conclusies 1-7
	Nee: Conclusies

2. Literatuur en toelichting

In de tabel op de eerste bladzijde van dit rapport worden de volgende literatuurplaatsen genoemd:

D1: WO 2004/096404 A (AKZO NOBEL NV) 11 november 2004

D2: WO 2006/045795 A (AKZO NOBEL NV) 4 mei 2006

D3: WO 2006/122566 A (AQUAPORIN APS) 23 november 2006

D4: US 2004/0049230 A (MT TECHNOLOGIES INC) 11 maart 2004

Uit D1 is een werkwijze voor de productie van kristallen bekend, waarin anti-solvent aan een oplossing van tenminste een zout in water wordt toegevoegd, als gevolg waarvan tenminste ten dele het zout kristalliseert, de geproduceerde zoutkristallen worden afgescheiden en de vloeistof die overblijft (een mengsel van anti-solvent, zout en water, de moederloog) wordt onderworpen aan een omgekeerde osmose stap (zie blz. 5, 4^e alinea – blz. 6, 1^e alinea; blz. 28, 2^e alinea; blz. 31, 2^e alinea – blz. 32, 2^e alinea). Het membraan dat gebruikt wordt bij deze omgekeerde osmose stap in de werkwijze volgens D1 kan ieder semi-permeabel membraan zijn dat een zeer selectieve permeabiliteit voor water heeft, met bij voorkeur minder dan 0,1% permeabiliteit voor het anti-solvent en de overige achtergebleven vervuilingen (zie blz. 30, 3^e alinea).

Het enige verschil tussen deze bekende werkwijze en de werkwijze volgens conclusie 1 van de aanvraag is het specifieke gebruik van het aquaporine membraan als omgekeerd osmose membraan.

Eveneens uit D2 is de werkwijze volgens conclusie 1 van de aanvraag bekend, met als enige verschil dat in de aanvraag specifiek het aquaporine membraan als omgekeerd osmose

Schriftelijke Opinie

Octrooiaanvraag **1038328**

membraan wordt ingezet (zie bijvoorbeeld blz. 4, regel 20 – blz. 5, regel 12; blz. 26, regel 24 – blz. 28, regel 9; blz. 28, regel 29 – blz. 29, regel 8; conclusies 1-3).

De deskundige, uitgaande van de bekende werkwijze uit D1 of D2, die op zoek is naar een omgekeerd osmose membraan met een nog hogere selectiviteit en bovendien bestendig is tegen een druk waarbij water op een rendabele manier gescheiden wordt (zie de beschrijving van de aanvraag, blz. 3, regels 26-31), zal zonder meer uitkomen bij een omgekeerd osmose membraan gebaseerd op aquaporines, zoals bekend uit D3 en uit D4. D3 en D4 openbaren immers een aquaporine membraan waarmee in een omgekeerde osmose water met een specificiteit van 100% gezuiverd kan worden en die bestand is tegen de osmotische druk onder verschillende omstandigheden (zie D3, blz. 4, regels 7-13; blz. 5, regels 23-28; blz. 12, regels 18-22; blz. 23, regels 2-19; D4, paragrafen [0076], [0079] en [0080]).

Door de combinatie van de werkwijze zoals bekend uit D1 of D2 met het aquaporine membraan zoals bekend uit D3 of D4, wordt de werkwijze van conclusie 1 van de aanvraag verkregen, zodat conclusie 1 niet inventief wordt geacht.

De maatregelen uit de conclusies 2-6 zijn ieder bekend uit D1 (zie bijvoorbeeld blz. 6, bovenste helft; blz. 7, 2^e alinea) en D2 (zie bijvoorbeeld blz. 6, regels 17-26; blz. 20, regels 7-12). De inrichting volgens conclusie 7 omvat niet meer dan de constructieve maatregelen die voor de vakman logischerwijze nodig zijn voor het uitvoeren van de (niet inventief geachte) werkwijze volgens conclusie 1. Al deze conclusies voldoen derhalve evenmin aan de vereiste inventiviteit.