

Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen “Verdedigen van een octrooiaanvraag” (deel B)

chemie

8 oktober 2019

13.30 – 17.30 uur

TENTAMENOPGAVE 'VERDEDIGEN VAN EEN OCTROOIAANVRAAG' (B) CHEMIE - 2019

Geachte octrooigemachtigde,

5 Ons bedrijf HFTechnics maakt waterstoffluoride op industriële schaal.

Vorig jaar hebben wij een Nederlandse octrooiaanvraag (NL 1234567) ingediend voor ons verbeterde productieproces.

In het nieuwheidsrapport worden drie documenten genoemd, te weten D1 (Handbook on gas
10 preparations), D2 (Smith and Jones, 1999, Industrial Hydrogen Fluoride Production, J. Imagin. Sci. 1:
13-14) en D3 (US-B1-6,355,221). Daarnaast maakt de Examinator een duidelijkheidsbezwaar tegen de
term "stoichiometrisch", een term die iedere student die scheikunde op de middelbare school heeft
gehad toch kent.

15 Ik wil van u gedetailleerd weten in hoeverre deze documenten inderdaad schadelijk zijn voor mijn
octrooiaanvraag, waarbij u alle bezwaren ten opzichte van alle geciteerde documenten bespreekt. In
het geval dat de ingediende conclusies niet in deze vorm gehandhaafd kunnen blijven, verzoek ik u
verder een nieuwe set conclusies op te stellen en mij gedetailleerd uit te leggen op welke passages
in de aanvraag deze conclusies zijn gebaseerd, en waarom die conclusies wel aan de materiële
20 vereisten van octrooieerbaarheid voldoen.

HFTechnics

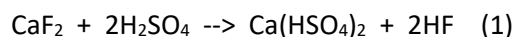
BESCHRIJVING NL 1234567

[001] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van waterstoffluoride, en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het produceren van waterstoffluoride door het laten reageren van calciumfluoride-deeltjes met zwavelzuur.

[002] Een gebruikelijke methode voor het produceren van waterstoffluoride (HF) is gebaseerd op de reactie van vloeispaat of fluoriet en zwavelzuur (H₂SO₄) (zie daartoe het handbook D1). Vloeispaat en fluoriet zijn twee bekende vormen van calciumfluoride (CaF₂). Deze bekende methode gebruikt in combinatie een geïsoleerde prereactor en een extern verhitte draaioven, in welke combinatie twee reactiestappen worden uitgevoerd.

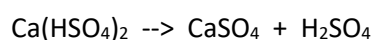
[003] In de praktijk wordt in ons bedrijf in de prereactor de vaste stof fluoriet, gewoonlijk in de vorm van het natuurlijk gewonnen vloeispaat, ingebracht samen met rokend zwavelzuur in gelijke hoeveelheden. Rokend zwavelzuur, ook wel oleum genoemd, is een oplossing van SO₃ in geconcentreerd zwavelzuur.

[004] Het mengsel van vaste en vloeibare bestanddelen dat zo wordt ingebracht, wordt in de prereactor gekneed bij een temperatuur van tot ongeveer 100°C. Bij deze relatief lage temperatuur treedt de volgende reactie op:

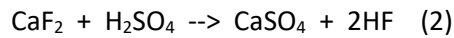


De conversiegraad van CaF₂ bij de uitgang van de prereactor is in de praktijk 30-40%. Het gevormde HF is met name in de vorm van gas aanwezig en wordt via een inductiepijp uit de prereactor afgevoerd en opgeslagen. Daarnaast resteert een klei-achtige massa met daarin tussenproduct Ca(HSO₄)₂. Deze klei-achtige massa wordt in de draaioven gebracht.

[005] In de draaioven wordt deze massa verhit onder draaien en wordt deze voort gestuwd richting ovenuitgang. De draaioven wordt verhit doordat lucht met een temperatuur van zo'n 500°C door de wand van de draaioven wordt gevoerd. De temperatuur bij de invoer in de oven bedraagt ongeveer 100°C en neemt toe tot een waarde van ongeveer 300°C bij de ovenuitgang. Bij deze hogere temperaturen degradeert Ca(HSO₄)₂ volgens de volgende reactievergelijking:



Het gevormde H_2SO_4 reageert in de draaioven met nog niet gereageerd hebbend CaF_2 , maar door de hogere temperatuur in de draaioven niet volgens reactievergelijking (1), maar volgens de volgende reactievergelijking:



- 5 Het gevormde HF wordt wederom in gasvorm via een inductiepijp als product afgevoerd. Uit de draaioven resteert vooral gips (CaSO_4).

[006] Het product HF wordt dus zowel in de prereactor als in de draaioven geproduceerd en wordt in een HF condenser gewonnen.

10

[007] Als gezegd wordt in de prereactor een mengsel met vaste en vloeibare bestanddelen ingebracht en resteert een klei-achtige massa. Wanneer deze klei-achtige massa in de draaioven wordt gebracht blijkt zich daar een pasta-achtige substantie te vormen. Dit komt doordat bij de hogere temperaturen van de draaioven zich snel relatief grote hoeveelheden H_2SO_4 vormen.

15

[008] De vorming van de pasta-achtige substantie is nadelig. In de pasta-achtige vorm is het reactiemengsel zeer corrosief, waarschijnlijk door de relatief hoge hoeveelheid H_2SO_4 samen met de relatief hoge temperaturen. Dit stelt zeer hoge eisen aan de binnenwand van de draaioven.

20

Bovendien plakt de pasta-achtige substantie ook nog eens aan de binnen-oppervlakken van de draaioven. Dit brengt mee dat er relatief vaak onderhoud aan de draaioven moet worden verricht.

25

Ook zorgt dat plakken ("scale forming") er voor dat de warmteoverdracht van de wand naar het interne van de draaioven snel minder effectief wordt. Dit laatste is op te lossen door hetere lucht en/of hogere luchtsnelheden te gebruiken in de mantel van de draaioven, maar het spreekt voor zich dat dat energetisch ongunstig is. De corrosiviteit van de gevormde pasta-achtige substantie

30

wordt aangeduid met de zogenoemde en in het veld welbekende HaMa-score. Deze score wordt eenvoudig bepaald via een voor de vakman bekend proces, dat in meer detail beschreven staat in de referentie 'H. Marsman, 1989, A Reactor Corrosion Assay, J. Imposs. Res. 18: 100-101'. In het kort wordt een kleine hoeveelheid pasta uit de draaioven genomen, en hiervan wordt de corrosie-inductie graad via routinematige bepaling van het zwavelzuurgehalte bepaald, en weergegeven met een HaMa score 1, 2, of 3. Een pasta met een hoog zwavelzuurgehalte (> 20%) heeft een hoge corrosie-inductie graad en wordt weergegeven met HaMa score '3'. Een pasta met een gehalte van 12 tot 20% zwavelzuur, en daarmee gemiddelde corrosie-inductie graad, krijgt HaMa score '2'. Een pasta met een gehalte van minder dan 12% zwavelzuur, en daarmee relatief lagere corrosie-inductie graad, krijgt HaMa score '1'. Een lagere HaMa score van de gevormde pasta is relatief gunstiger voor

het proces van de uitvinding, omdat de draaioven daardoor minder wordt aangetast en er minder plakken aan de binnenkant van de draaioven plaatsvindt, wanneer vergeleken onder verder gelijke reactie-omstandigheden.

5 **[009]** De uitvinders hebben nu gevonden dat door in de prereactor een iets lagere temperatuur te gebruiken er een vaster product uit de prereactor resteert, waardoor er minder problemen in de draaioven optreden (met een lagere HaMa-score van het product) en waardoor de temperatuur in de draaioven ook lager kan worden gehouden. Waarschijnlijk verlopen de reacties in het proces volgens nog onbekende deelreacties, waarbij er minder vloeistof uit het geconcentreerde
10 zwavelzuur overblijft aan het eind van de reactie in de prereactor.

[010] Aldus wordt volgens de uitvinding een werkwijze verschaft voor het produceren van waterstoffluoride door calciumfluoride te laten reageren met zwavelzuur, welke werkwijze omvat
15 (a) een stap voor het mengen en laten reageren van calciumfluoride met zwavelzuur in een nagenoeg stoichiometrische molverhouding H_2SO_4/CaF_2 bij een temperatuur van 0-70°C onder vorming van een vast reactiemengsel; gevolgd door
(b) een stap voor het verhitten van het vaste reactiemengsel tot een temperatuur van 100-200°C, waarbij het vaste reactiemengsel met zichzelf reageert onder vorming van HF in een gasfase.

20 **[011]** Met de term “nagenoeg stoichiometrische molverhouding” wordt in deze beschrijving en de aanhangende conclusies bedoeld dat de molverhouding tussen 0,80 en 1,20 ligt, bij voorkeur tussen 0,85 en 1,15, zoals tussen 0,90 en 1,10.

[012] Als gezegd spelen nog onbekende reacties waarschijnlijk een rol. We denken dat oppervlakte-
25 effecten aan vast fluoriet en vloeispaat een rol spelen. Deze aanname wordt gesterkt doordat de problemen in de draaioven afnemen wanneer er een groter oppervlak van vaste deeltjes in de prereactor aanwezig is. In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het CaF_2 daarom toegepast in de vorm van deeltjes. Bijvoorbeeld worden calciumfluoridedeeltjes met een gemiddelde deeltjesgrootte van 0,2 tot 80 μm (bepaald met de alom gekende CAF methode) toegepast.

30 **[013]** De temperatuur bij de eerste stap (van 0-70°C) wordt bij voorkeur gehouden in het traject van 10-60°C. De beste resultaten blijken te worden verkregen wanneer uitgegaan wordt van calciumfluoridedeeltjes met een gemiddelde deeltjesgrootte van 1-40 μm . Dit volgt uit het voorbeeld hieronder.

[014] De uitvinding wordt nu verder geïllustreerd aan de hand van het onderstaande voorbeeld.

Voorbeeld

5 **[015]** In een gebruikelijke opstelling werden calciumfluoridedeeltjes en rokend zwavelzuur in een prereactor gebracht, waarin de temperatuur op de waarden als aangegeven in tabel 1 werd gevarieerd. De gemiddelde grootte van de calciumfluoridedeeltjes werd gevarieerd als aangegeven in tabel 1.

Het product dat uit de prereactor kwam, werd vervolgens aan de draaioven toegevoerd. De
10 draaioven werd zo verwarmd dat de inlaattemperatuur 100°C was en de uitlaattemperatuur 200°C was. Van de gevormde substanties werd de corrosie-inductie graad (HaMa-score) bepaald. Naast uitvoeringen volgens de uitvinding werd ook ons commerciële proces met twee vormen van CaF₂ geïllustreerd.

15

[016] Tabel 1

	CaF ₂ deeltjes- grootte in µm	Molverhouding H ₂ SO ₄ /CaF ₂	T (°C)	HaMa-score
Commercieel 1 (verg)	34	1.00	100	3
Commercieel 2 (verg)	79	1.01	100	3
Embodiment 1	0.4	1.02	40	2
Embodiment 2	0.4	1.02	70	2
Embodiment 3	1	1.10	5	1
Embodiment 4	1	1.12	60	2
Embodiment 5	1	1.10	60	1
Embodiment 6	1	1.10	70	2
Embodiment 7	8	1.14	0	2
Embodiment 8	8	1.08	0	1
Embodiment 9	8	0.88	5	2
Embodiment 10	8	0.90	5	1
Embodiment 11	8	1.00	40	1
Embodiment 12	8	1.08	40	1
Embodiment 13	8	1.12	40	2
Embodiment 14	8	0.98	60	1
Embodiment 15	8	0.97	70	2
Embodiment 16	20	0.83	40	2
Embodiment 17	20	1.03	60	1
Embodiment 18	20	1.03	65	2
Embodiment 19	20	1.03	70	2
Embodiment 20	34	1.00	40	1
Embodiment 21	34	0.91	40	1
Embodiment 22	34	0.89	40	2
Embodiment 23	40	0.90	20	1
Embodiment 24	40	0.86	20	2
Embodiment 25	40	1.00	40	1
Embodiment 26	40	1.11	40	2
Embodiment 27	40	0.89	40	2

Embodiment 28	40	0.90	60	1
Embodiment 29	40	0.90	70	2
Embodiment 30	40	1.11	70	2
Embodiment 31	54	0.96	5	2
Embodiment 32	54	1.00	40	2
Embodiment 33	54	1.15	40	2
Embodiment 34	79	0.93	40	2
Embodiment 35	100	0.93	20	2
Embodiment 36	100	1.00	70	2

Conclusies

1. Werkwijze voor het produceren van waterstoffluoride door calciumfluoride te laten reageren met zwavelzuur, welke werkwijze omvat
 - 5 (a) een stap voor het mengen en laten reageren van calciumfluoride met zwavelzuur in een nagenoeg stoichiometrische molverhouding $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ bij een temperatuur van 0-70°C onder vorming van een vast reactiemengsel; gevolgd door
 - (b) een stap voor het verhitten van het vaste reactiemengsel tot een temperatuur van 100-200°C, waarbij het vaste reactiemengsel met zichzelf reageert onder vorming van HF in een
 - 10 gasfase.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de nagenoeg stoichiometrische molverhouding tussen 0,80 en 1,20 ligt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het calciumfluoride toegepast wordt in de vorm van deeltjes.
- 15 4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij de gemiddelde deeltjesgrootte gelegen is in het traject van 0,2 tot 80 μm .

SEARCH REPORT AND WRITTEN OPINION

In het nieuwheidsonderzoek zijn de volgende documenten gevonden, welke gepubliceerd zijn voor de indieningsdatum van de octrooiaanvraag:

- 5 D1 (genoemd in aanvraag): Handbook on gas preparations;
D2: Smith and Jones, 1999, Industrial Hydrogen Fluoride Production, J. Imagin. Sci. 1: 13-14; en
D3: US-B1-6,355,221.

10 Conclusie 1 is onduidelijk.

Conclusie 1 vermeldt als maatregel "een nagenoeg stoichiometrische molverhouding H_2SO_4/CaF_2 ". Het is niet duidelijk wat de onder- en bovengrens van de molverhouding is.

De materie volgens de conclusies is niet nieuw danwel niet inventief:

Conclusies 1-3 zijn niet nieuw.

- 15 D1 leert een werkwijze voor het produceren van waterstoffluoride door calciumfluoride te laten reageren met zwavelzuur, welke werkwijze omvat
(a) een stap voor het mengen en laten reageren van calciumfluoridepoeder met zwavelzuur bij een temperatuur van ongeveer 70°C; gevolgd door
20 (b) een stap voor het verhitten van het vaste reactiemengsel tot een temperatuur van ongeveer 170°C, waarbij het vaste reactiemengsel met zichzelf reageert onder vorming van HF in een gasfase.

Omdat in D1 wordt aangegeven dat in de prereactor een "clay-like product" wordt gevormd is er sprake van vorming van een vast reactiemengsel.

- 25 Omdat D1 bovendien spreekt van "equal amounts of fluor spar (CaF_2) with concentrated sulfuric acid" is er ook sprake van een nagenoeg stoichiometrische molverhouding H_2SO_4/CaF_2 , ook al omdat de term "nagenoeg stoichiometrische molverhouding" onvoldoende duidelijk is, en daarom geen onderscheidende maatregel kan vormen.

Conclusie 3 is evenmin nieuw over D1, nu de werkwijze van D1 uitgaat van calciumfluoridepoeder en dus deeltjesvormig calciumfluoride beschrijft.

Conclusie 2 is niet nieuw in het licht van D1 of D2.

- 30 Ten eerste kan worden uitgegaan van D1, zoals ook de aanvraag doet. D1 leert ook alle kenmerken van conclusie 2, aangezien 'equal amounts' uit D1 binnen het traject van 0,80-1,20 van conclusie 2 vallen.

Evenmin zijn de conclusies nieuw wanneer wordt uitgegaan van D2.

Het tweede voorbeeld in paragraaf [007] van D2 valt binnen conclusies 1-3 van de octrooiaanvraag.

- 35 Conclusies 1-3 zijn daarom niet nieuw ten opzichte van D2.

In D1 wordt niet gesproken over de deeltjesgrootte van de calciumfluoridedeeltjes. Conclusie 4 is derhalve nieuw ten opzichte van D1. D2 beschrijft een soortgelijke werkwijze als de octrooiaanvraag en D1.

De werkwijze van paragraaf [006] van D2 vertoont een overlap in het temperatuurtraject in de stap in de prereactor, waarbij 70°C in het traject genoemd in conclusie 1 van de octrooiaanvraag valt. Verder is er een overlap in het temperatuurtraject dat voor de draaioven wordt genoemd, waarbij de waarde van 150°C middenin het traject genoemd in conclusie 1 van de octrooiaanvraag valt.

- 5 Ook is er een overlap tussen de nagenoeg stoichiometrische molverhouding H_2SO_4/CaF_2 van conclusie 1 (en het traject van conclusie 2) van de octrooiaanvraag en het traject genoemd in D2, en valt het (weliswaar beperkter) bereik voor de gemiddelde deeltjesgrootte van de calciumfluoridedeeltjes van conclusie 4 binnen het traject van de gemiddelde deeltjesgrootte genoemd in D2 .
- 10 Nu er een keuze uit een aantal verschillende trajecten nodig zijn om tot een combinatie van de in conclusie 4 geclaimde trajecten te komen (namelijk de molverhouding, de temperatuur in de prereactor en de draaioven, en de deeltjesgrootte), zijn deze niet direct en ondubbelzinnig geopenbaard in D2, en is conclusie 4 formeel nieuw ten opzichte van D2.

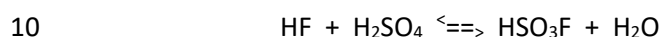
Conclusie 4 wordt echter niet inventief bevonden.

- 15 Er is geen enkel onverwacht technisch effect gekoppeld aan de combinatie van de trajecten in conclusie 4. Immers, ook de expliciete voorbeelden binnen de combinatie van de specifieke trajecten van conclusie 4 vertonen een HaMa-score van 2, gelijk aan de HaMa-score in het uitvoeringsvoorbeeld in D2. Daarmee is de combinatie van trajecten zoals geclaimd in de werkwijze van conclusie 4 een niet inventief alternatief voor de werkwijze van D2.
- 20 D3 is gericht op een methode om geschikte calciumfluoridedeeltjes te verschaffen voor bijvoorbeeld het proces om HF te produceren. In conclusie 2 noemt D3 dergelijke deeltjes met een in hoofdzaak dezelfde gemiddelde deeltjesgrootte. Niets houdt derhalve de gemiddelde vakman ervan af om deze deeltjes in het proces van D2 toe te passen. Ook in het licht van de combinatie van D2 met D3 is conclusie 4 daarom niet inventief.

D1 – Handbook on gas preparations

Hydrogen fluoride preparation from fluor spar and sulfuric acid

5 **[001]** Hydrogen fluoride, main product of the fluorine industry, is produced by turnover of equal amounts of fluor spar (CaF_2) with concentrated sulfuric acid in a two-step reaction. In the first step fluor spar powder and sulfuric acid react under formation of $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ and HF in a prereactor at a temperature of about 70°C . Part of the formed HF is solved in the H_2SO_4 and gives an equilibrium with fluorosulfuric acid and water:



[002] Another part of the HF is recovered as product in a HF condenser.

[003] The degree of CaF_2 conversion is between 10 and 40% in dependence of temperature and duration. High degrees of conversion lead to evaporation of greater amounts of HF together with water, because HF is extremely hygroscopic. The result is a clay-like product, which is continuously
15 put into a rotary kiln.

[004] In the second step of the reaction, the conversion is lead to nearly 100% at a temperature of about 170°C by thermal decomposition of $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$. The HSO_3F evaporates under these conditions and is the reason for formation of H_2SO_4 in the HF condenser, when combining the two streams of HF out of the rotary kiln and the prereactor.

20

D2: Smith and Jones, 1999, Industrial Hydrogen Fluoride Production, J. Imagin. Sci. 1: 13-14

5 **[001]** This article describes a process for producing hydrogen fluoride, and more in particular to a process on industrial scale to produce hydrogen fluoride by reaction of a metal fluoride with sulfuric acid, oleum or fuming sulfuric acid.

10 **[002]** As process for producing hydrogen fluoride on industrial scale, conventionally a metal fluoride is reacted with concentrated sulfuric acid. In the most common method, sulfuric acid is reacted with fluorite or fluor spar, the two most common natural sources of CaF_2 . These starting components are first introduced in a jacketed prereactor, wherein a first batch of HF is formed in the form of gas together with a residue that is introduced in an externally heated rotary kiln. In the rotary kiln, a second batch of HF gas is produced.

15 **[003]** Because of the presence of highly corrosive materials, the prereactor and rotary kiln are generally made of corrosion resistant alloys, consisting of Ni, Cr, Mo, and Fe, such as Hastelloy®. Alternatively, these apparatuses are lined with such alloys.

20 **[004]** In addition, it is noted that the reaction mixture formed in and leaving the prereactor is in the form of a clay-like substance and it includes unreacted fluorite and sulfuric acid as well as CaSO_4 , which is formed as a byproduct in the hydrogen fluoride generating reaction. Such a reaction mixture is highly adhesive with respect to an inner surface of a reactor and the like.

25 **[005]** Especially, in the prereactor the presence of this clay-like substance appears to reduce the effectiveness of the overall process.

30 **[006]** Typically, a process for producing hydrogen fluoride is performed by supplying CaF_2 , in the form of powder having an average particle size of 0.1 μm to 2 mm and heated to 70-200°C, to a prereactor in a molar ratio $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ of 0.1-1.1, heating, maintaining and reacting the mixture at a temperature of 70-200°C, transferring the reaction mixture to a rotary kiln and heating the mixture to 150-300°C, thereby producing hydrogen fluoride as gaseous product and calcium sulfate.

[007] In an exemplary process, CaF_2 powder with an average particle size of 200 μm was heated in a prereactor with H_2SO_4 to 100°C in a molar ratio $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaF}_2$ of 1.0, and the reaction mixture was transferred to a rotary kiln and heated to 170°C for production of HF. The paste-like substance that

was formed during the reaction in the rotary kiln had a HaMa score of 3 (for more details about the well-known HaMa score and ways to determine it, see H. Marsman, 1989, A Reactor Corrosion Assay, J. Imposs. Res. 18: 100-101). When the process was performed in a similar manner, but now at a temperature of 70°C in the prereactor, the paste-like substance that was formed during the
5 reaction in the rotary kiln had a HaMa score of 2. When these reactions were performed with CaF₂ powder with an average particle size of 1 mm, which is somewhat easier to handle on industrial scale, e.g. during transport, the results of the process, and the measured HaMa scores, were the same as described above.

D3: US-B1-6,355,221

5 **[001]** The present invention relates to a process for recovery of particulate calcium fluoride from a waste solution of particulate from a waste solution containing soluble fluoride. More specifically, the invention relates to a process for removal of soluble fluoride from and recovery of fluorspar grade calcium fluoride from an aqueous solution using calcium sulfate to form the calcium fluoride.

10 **[002]** Conventionally, in many industrial processes, for instance processes to prepare HF, high quality fluorite is used as raw material. However, high quality fluorite is unevenly distributed over the world, and most of the natural reserves come from China. There is a concern for exhaustion of the resource, and the prices are increasing due to Chinese export regulation.

[003] There is hence a need for other calcium fluoride sources.

[004] The present invention as laid down in the following claims meets this need.

What we claim:

- 15 1. A process for removing soluble fluoride from a waste solution containing said soluble fluoride, said process comprising:
- mixing said waste solution with an aqueous slurry containing seed calcium fluoride particles to form a first aqueous composition;
 - mixing said first aqueous composition with a calcium sulfate containing reagent to form a second aqueous composition;
 - 20 - advancing said second aqueous composition through a tubular reactor comprising a plurality of concentric tubes having a length and diameter to provide for an effective period of time and at a velocity sufficient to permit said soluble fluoride and said calcium sulfate containing reagent to react and attach to said seed particles of calcium fluoride, said seed particles of calcium fluoride thereby increasing in size to become enhanced particles; and
 - 25 - removing from said second aqueous composition a portion of said enhanced particles.
2. Enhanced particles obtained by the process of claim 1 having an average particle size (measured using CAF) of 20-150 μm , preferably of 25-50 μm .