

TENTAMENOPGAVE “VERDEDIGEN VAN EEN OCTROOIAANVRAGE” (A) CHEMIE  
2012

5 Brief van de klant

Geachte octrooigemachtigde

10 Mijn bedrijf houdt zich bezig met het maken van platina bevattende katalysatoren en het verkopen van deze katalysatoren aan raffinaderijen die deze katalysatoren gebruiken voor het bereiden van basisoliën uitgaande van ruwe aardolie.

Ik heb een belangrijke uitvinding gedaan op het gebied van het bereiden van basisoliën.

15 Basisoliën (BO) zijn oliën die normaal door raffinage van ruwe aardolie worden verkregen en die gebruikt worden als component van smeermiddelen. De basisolie verkregen uitgaande van ruwe aardolie is een hoogkokende fractie die een aantal opwerkingsprocessen doorloopt. Een van de componenten die voorkomen in ruwe olie zijn onvertakte paraffine moleculen die een hoog vloeipunt hebben (vast bij hoge temperatuur; denk aan kaarsvet).

20 Paraffine moleculen (onvertakte en vertakte) komen in de hoogkokende fractie van waaruit de basisolie wordt gemaakt voor tot een gehalte van maximaal 40 gew.%. Vooral bij het bereiden van basisolien zijn onvertakte paraffine moleculen niet gewenst omdat zij een hoog vloeipunt veroorzaken (zie hieronder). Zij worden derhalve verwijderd in een katalytisch proces (een van de opwerkingsprocessen) die de moleculen kraakt en/of omgezet naar  
25 vertakte paraffine moleculen die een lager vloeipunt hebben. Het is in dit proces waar mijn katalysatoren worden toegepast. Goede katalysatoren moeten zoveel mogelijk de onvertakte paraffine moleculen isomeriseren naar vertakte paraffine moleculen en zo min mogelijk kraken. Kraken resulteert een verlies aan opbrengst van de basisolie.

30 Een basisolie van goede kwaliteit zal een hoge viscositeit index (VI) hebben en een laag vloeipunt. De bekende basisoliën hebben ofwel een hoge VI ofwel een laag vloeipunt. Basisolien die een VI hoger dan 120 en een vloeipunt lager dan -20 °C zijn niet bekend.

Ik zal uitleggen wat ik bedoel met viscositeit index (VI) en vloeipunt en waarom deze  
35 eigenschappen zo belangrijk zijn voor basisoliën en dus ook voor de uiteindelijke smeermiddelen.

Viscositeit index geeft de relatie aan tussen de kinematische viscositeit bij 40 °C en 100 °C. Een basisolie van hoge kwaliteit heeft een viscositeit die niet veel verandert wanneer de temperatuur verandert. Een smeermiddel is gewenst, welke de basisolie omvat, die de motor van een auto goed smeert bij de lage temperatuur waarbij een automotor wordt gestart en goed smeert bij de hogere temperatuur van een automotor die warmgedraaid is. Hoe hoger de VI hoe meer deze viscositeiten bij 40 en 100 °C bij elkaar liggen en dus hoe beter de basis olie geschikt is voor gebruik in een smeermiddel.

10 Basisolien met een laag vloeipunt zijn ook gewenst. Het vloeipunt is de temperatuur waarbij de olie begint te vloeien als de basisolie langzaam wordt opgewarmd beginnende bij een temperatuur waarbij de basisolie een vaste consistentie heeft. Het moge duidelijk zijn dat basisoliën niet vast (solid) mogen worden als de auto stil staat en het buiten vriest.

15 Er is een tendens in de industrie om basisoliën te produceren die zeer lage hoeveelheden aromaten bevatten. 0 % aromaten zou prachtig zijn maar dat is tot op heden niet gelukt. Basisoliën worden gemaakt uitgaande van ruwe aardolie die altijd aromaten bevatten. Dit resulteert in dat de bekende basisolien altijd meer dan 2 gew.% aromaten bevatten.

20 Ik ben van mening dat mijn nieuwe katalysatoren het mogelijk maken een nieuwe basisolie met een zeer laag aromaatgehalte te bereiden uitgaande van een voeding die recentelijk is ontwikkeld in een proces van een van mijn klanten. Zie verder mijn rapport.

25 Ik heb echter reeds een octrooiaanvraag in Nederland ingediend die gebaseerd is op bepaalde elementen van dit onderzoek. Deze aanvraag is 15 maanden geleden ingediend en zal over drie maanden voor het eerst publiceren als een verleend octrooi. Een kopie van deze nog niet gepubliceerde aanvraag is bijgevoegd. Ik heb een onderzoek van het NL Octrooicentrum ontvangen en ook daarvan is een kopie toegevoegd. Ik heb de laatste pagina van dit rapport niet toegevoegd. Op deze pagina stond nog een opmerking dat de eerste claim niet duidelijk is met betrekking tot de grootte van de zeolietkristallen.

30  
35 Voor deze opdracht is het niet de bedoeling om de eerste aanvraag op een of andere manier te verbeteren en/of de bescherming van de uitvinding (eerste uitvinding) beschreven in deze aanvraag te verbeteren! Dit is reeds separaat aangepakt door een Europese aanvraag (die Nederland aanwijst) in te dienen gericht op dezelfde (eerste) uitvinding. Terugtrekken van deze Nederlandse aanvraag is ook niet aan de orde om bedrijfspolitieke redenen. Het lijkt mij belangrijk dat U kennis neemt van de inhoud van deze Nederlandse aanvraag en ook van het rapport van het NL Octrooicentrum.

Mijn verzoek is dat U een octrooiaanvraag opstelt voor mijn uitvinding(en) en indient als Nederlandse octrooiaanvraag voordat mijn eerdere Nederlandse aanvraag wordt geopenbaard als verleend octrooi. De nieuwe aanvraag moet nieuw en inventief zijn ten opzichte van de stand der techniek zoals die blijkt uit de bijgevoegde stukken. Ik wil dat u 5 een aanvraag opstelt die de belangen van mijn bedrijf zo goed mogelijk beschermen. Indien u van mening bent dat er mogelijk meer, onafhankelijk te octrooieren, uitvindingen kunnen worden beschermd vraag ik u voor deze tweede en verdere uitvinding(en) alleen een eerste conclusie te formuleren zodat ik een idee kan krijgen van de mogelijke beschermingsomvang.

# Intern Rapport

# vertrouwelijk

- Dit rapport bevat de experimentele resultaten van experimenten die zijn uitgevoerd met een nieuw type katalysator in een proces voor het verminderen van het gehalte aan onvertakte paraffinen uitgaande van een koolwaterstofvoeding omvattende onvertakte paraffinen moleculen. De resultaten betreffen experimenten die zijn uitgevoerd over een periode van twee jaar. Een eerste octrooiaanvraag is halverwege het project ingediend op basis van de toen bekende resultaten.
- 5
- 10 De omstandigheden waaronder de experimenten zijn uitgevoerd zijn geschikt voor het katalytisch omzetten van onvertakte paraffinen van deze voedingen. De omstandigheden omvatten het in contact brengen van de voedingen met de vaste katalysatordeeltjes in aanwezigheid van waterstof. Typische omstandigheden waaronder de katalysator toegepast kan worden voor het omzetten van onvertakte paraffinen zijn een temperatuur van 200 °C.
- 15 tot 400 °C, een druk van tussen de 1 en 200 bar, bij voorkeur tussen de 20 en 100 bar, de zogenaamde liquid hourly space velocity tijdens de reactie is typisch tussen de 0.1 en 20 en de waterstof tot koolwaterstof ratio ligt tussen de 1.0 en 50 mol H<sub>2</sub> per mol koolwaterstof.

- De volgende katalysator-samenstellingen zijn getest. Cat-a is een commerciële en bekende katalysator. Cat-b t/m Cat-f zijn nieuwe door ons bedrijf samengestelde katalysatoren.
- 20

	Cat-a	Cat-b	Cat-c	Cat-d	Cat-e	Cat-f
zeoliet	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-23	ZSM-23	ZSM-23
Zeoliet content (gew.%)	60	60	60	60	30	30
Zeolietgrootte (µm)	1,5	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Binder	Alumina	Alumina	Silica	Alumina	Alumina	Silica
Binder content (gew.%)	38	38	38	38	68	68
Metaal (2 gew.%)	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt

De katalysatoren werden in een buis geplaatst. In een eerste set experimenten werd een fractie, verkregen in het raffinageproces van een ruwe aardolie, in aanwezigheid van waterstof met de katalysator in contact gebracht. De fractie kookte tussen de 350 and 420 °C en was ontdaan van zwavel. Dit is een gebruikelijke voeding om basisoliën te maken in een raffinaderij.

	Cat-a	Cat-b	Cat-c	Cat-d	Cat-e	Cat-f
zeoliet	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-23	ZSM-23	ZSM-23
Zeoliet content (gew.%)	60	60	60	60	30	30
Zeolietgrootte (µm)	1,5	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Binder	Alumina	Alumina	Silica	Alumina	Alumina	Silica
Binder content (gew.%)	38	38	38	38	58	58
Metaal (2 gew.%)	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
Opbrengst (gew.%)	85	81	82	81	78	79
Viscositeits Index (VI)	115	100	101	105	110	112
Vloeipunt (°C)	- 2	-10	-15	-18	-23	-26
Aromaten (gew.%)	5	4	4	4	3	3
Beoordeling van de experimentator	Onacceptabel door te hoge vloeipunt	goed	goed	goed	Uitstekend omdat VI hoog en vloeipunt laag is	Uitstekend omdat VI hoog en vloeipunt laag is

In een tweede set experimenten werd een koolwaterstofvoeding die voor meer dan 95 gew.% bestaat uit paraffinen en voor meer dan 60 gew.% uit onvertakte paraffinen en die voor meer dan 90 gew.% kookt tussen de 350 en 420 °C in aanwezigheid van waterstof met de katalysator in contact gebracht. De voeding is gekocht van een klant (niet onder

geheimhouding en zonder enige beperking). Deze klant is recentelijk begonnen met het verkopen van deze voeding die verkregen is uit een nieuw proces van deze klant. Ons bedrijf had een vermoeden dat deze voeding zeer geschikt zou zijn als uitgangsstof om basisoliën te bereiden. De onderstaande experimenten zoals door ons zijn uitgevoerd hebben dit vermoeden bevestigd.

De resultaten verkregen met de verschillende katalysatoren staan in de volgende tabel.

	Cat-a	Cat-b	Cat-c	Cat-d	Cat-e	Cat-f
Zeoliet	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-23	ZSM-23	ZSM-23
Zeoliet content	60	60	60	60	30	30
Zeolietgrootte	1,5	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Binder	Alumina	Alumina	Silica	Alumina	Alumina	Silica
Binder content	38	38	38	38	68	68
Metaal (2 gew.%)	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
Opbrengst	84	80	81	80	77	78
Viscositeits Index (VI)	130	132	132	140	141	143
Vloeipunt (°C)	0	-22	-30	-32	-40	-44
Aromaten (gew.%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Beoordeling van de experimentator	onacceptabel	goed	goed	goed	uitstekend	uitstekend

De zeoliet is in de katalysatorsamenstelling aanwezig als kleine zeolietkristallen. De grootte van de zeolietkristal is gedefinieerd als de lengte van het kristal langs de lengte as van de poriën van het kristal (de zogenaamde c-as). Deze lengte wordt gemeten met de X-ray diffractie methode. Bij voorkeur is de lengte kleiner dan 0,5 µm en met nog meer voorkeur kleiner dan 0,1 µm.

Het gehalte aan platina in de katalysatorsamenstelling ligt tussen de 1 en 4 gew.%. Onder deze range werkt de katalysator niet voldoende en boven deze range wordt de katalysator te duur.

De zeoliet is bij voorkeur van het type ZSM-5 en bij meer voorkeur van het type ZSM-23, ZSM-22 en ZSM-35. Experimenten uitgevoerd met katalysatoren die respectievelijk ZSM-22 en ZSM-35 omvatten leverde vergelijkbare goede resultaten op als de hierboven genoemde proeven met de katalysatoren die ZSM-23 omvatten. De aanduidingen ZSM-5, ZSM-23, ZSM-22 en ZSM-35 zijn voor de vakman eenduidige beschrijvingen van een type zeoliet.

De resultaten van de proeven laten zien dat voor zowel de raffinaderijvoeding als wel de nieuwe voeding betere basisoliën kunnen worden bereid gebruikmakend van de katalysatoren Cat-b t/m Cat-f. De lagere opbrengsten die bereikt worden met de nieuwe katalysatoren worden ruimschoots gecompenseerd door de hogere kwaliteit (en dus waarde) van de verkregen basisoliën. Katalysatoren met ZSM-23 gaven de beste resultaten. Ten slotte, katalysatoren met een laag gehalte aan zeoliet gaven betere resultaten dan katalysatoren met een hoger gehalte aan zeoliet. Bekende katalysatoren bevatten altijd tenminste 50 gew.% aan zeoliet. De nu gevonden katalysatoren die het zeer goed doen bevatten tussen de 20 en 40 gew.%, bij voorkeur tussen de 20 en 35 gew.% zeoliet.

De resultaten laten ook zien dat katalysatoren met een silica binder betere resultaten laten zien in vergelijking met een alumina binder. Dit effect werd ook gevonden bij katalysatorsamenstellingen met een zeolietkristalgrootte van 1,5 µm. Silica binders worden tot nu toe niet toegepast in dit soort katalysatoren. Alumina is traditioneel de voorkeurs binder omdat alumina een zuur oppervlak heeft dat kraakreacties zou katalyseren. De gangbare opvatting was dat kraakreacties een belangrijke rol spelen in het omzetten van onvertakte paraffinen in de bereiding van basisoliën. Echter op basis van deze resultaten lijkt het mogelijk om deze reacties te onderdrukken door het gebruik van een minder zure binder (silica) in combinatie met de kleine zeolietkristallen. Dit met name bij de katalysatorsamenstellingen met een laag zeolietgehalte zoals hierboven beschreven. Er zal mogelijk wel een grijs gebied zijn waarbij een mengsel van alumina en silica een voordeel zullen opleveren. Echter mengsels van binders worden niet toegepast omdat de katalysator dan uitelkaar valt. Onze toekomstige katalysatoren zullen dan ook een binder hebben die volledig uit silica bestaat. Het ligt dus in de verwachting dat mogelijke concurrenten tevens een katalysator zouden willen ontwikkelen die een binder heeft die volledig uit silica bestaat nadat onze resultaten openbaar zullen worden.

De resultaten laten zien dat het mogelijk is om basisoliën te bereiden, met het hierboven beschreven proces, welke basisoliën een vloeipunt hebben van tussen de -45 en -20 °C, met een viscositeitsindex van tussen de 120 en 150, een aromaatgehalte van minder dan 0,1 gew.%.

## NL aanvraag nummer 2008888

De uitvinding heeft betrekking op een proces voor het verminderen van het gehalte aan onvertakte paraffinen uitgaande van een koolwaterstofvoeding omvattende onvertakte paraffinen onder omstandigheden voor het katalytisch omzetten van onvertakte paraffinen, in contact brengen van de koolwaterstofvoeding met een katalysatorsamenstelling omvattende een zeoliet, een binder en platina.

US1234567 beschrijft een dergelijk proces waarbij een katalysator in een buis is geplaatst en waarbij de katalysator in contact wordt gebracht met een fractie verkregen in het raffinageproces van een ruwe aardolie in aanwezigheid van waterstof. De fractie kookte tussen de 350 and 420 °C en de fractie was ontdaan van zwavel. De fractie bevatte onvertakte paraffinen. Dit is een gebruikelijke voeding om basisoliën te maken in een raffinaderij. De katalysator bestond uit 60 gew.% ZSM-5, 38 gew.% alumina binder en 2 gew.% platina. De verkregen basisolie werd verkregen met een opbrengst van 85 gew.%. De viscositeits index (VI) was 115 en het vloeipunt was -2 °C.

Het volgende proces is een hele verbetering. Proces voor het verminderen van het gehalte aan onvertakte paraffinen uitgaande van een koolwaterstofvoeding omvattende onvertakte paraffinen onder omstandigheden voor het katalytisch omzetten van onvertakte paraffinen, in contact brengen van de koolwaterstofvoeding in aanwezigheid van waterstof met een katalysatorsamenstelling omvattende een zeoliet, een binder en platina, met het kenmerk dat de zeoliet aanwezig is als zeolietkristallen met een deeltjesgrootte kleiner dan 0.5 µm.

De katalytische omstandigheden waaronder het proces volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd zijn bij een temperatuur van 200 °C. tot 400 °C, een druk van tussen de 1 en 200 bar, bij voorkeur tussen de 20 en 100 bar, de zogenaamde liquid hourly space velocity tijdens de het proces is typisch tussen de 0.1 en 20 en de waterstof tot koolwaterstof ratio ligt tussen de 1.0 en 50 mol H<sub>2</sub> per mol koolwaterstof.

De nieuwe katalysator die in het proces volgens de uitvinding wordt toegepast omvat een zeoliet, een binder en platina, waarbij de zeoliet aanwezig is als zeolietkristallen met een deeltjesgrootte kleiner dan 0.5 µm.

De zeoliet is bij voorkeur ZSM-5 en bij meer voorkeur ZSM-23, ZSM-22 en ZSM-35. Bij voorkeur worden katalysatoren gebruikt met een laag gehalte aan zeoliet, bij meer voorkeur katalysatoren die tussen de 20 en 40 gew.%, bij meer voorkeur tussen de 20 en 35 gew.% zeoliet omvatten.



De katalysator omvat platina, bij voorkeur tussen de 1 en 3 gew.% platina.

De katalysator omvat een binder, bij voorkeur alumina.

De voeding is bij voorkeur een fractie verkregen bij de raffinage van ruwe aardolie die voor meer dan 90 gew.% kookt tussen de 350 en 420 °C.

- 5 De volgende katalysator samenstellingen zijn getest. Cat-a is een commerciële en bekende katalysator. Cat-b, Cat-d en Cat-e zijn nieuwe katalysatoren.

	Cat-a	Cat-b	Cat-d	Cat-e
zeoliet	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-23	ZSM-23
Zeoliet content (gew.%)	60	60	60	30
Zeolietgrootte (µm)	1,5	0,08	0,08	0,08
Binder	Alumina	Alumina	Alumina	Alumina
Binder content (gew.%)	38	38	38	68
Metaal (2 gew.%)	Pt	Pt	Pt	Pt

- 10 De katalysatoren werden in een buis geplaatst. In een eerste set experimenten werd een fractie verkregen in het raffinageproces van een ruwe aardolie in aanwezigheid van waterstof met de katalysator in contact gebracht. De fractie kookte tussen de 350 and 420 °C.

	Cat-a	Cat-b	Cat-d	Cat-e
Opbrengst (gew.%)	85	81	81	78
Viscositeits Index (VI)	115	100	105	110
Vloeipunt (°C)	- 2	-10	-18	-23
Aromaten (gew.%)	5	4	4	3
Beoordeling van de experimentator	Onacceptabel door te hoge vloeipunt	goed	goed	Uitstekend omdat VI hoog en vloeipunt laag is

## Conclusies

1. Proces voor het verminderen van het gehalte aan onvertakte paraffinen uitgaande van een koolwaterstofvoeding omvattende onvertakte paraffinen onder  
5 omstandigheden voor het katalytisch omzetten van onvertakte paraffinen, in contact brengen van de koolwaterstofvoeding in aanwezigheid van waterstof met een katalysatorsamenstelling omvattende een zeoliet, een binder en platina, met het kenmerk dat de zeoliet aanwezig is als zeolietkristallen met een deeltjesgrootte kleiner dan 0.5  $\mu\text{m}$ .  
10
2. Proces volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de binder een alumina binder is.
3. Proces volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk dat het zeoliet van het ZSM-23, ZSM-22 of ZSM-35 type is.  
15
4. Proces volgens conclusie 3, met het kenmerk dat de katalysatorsamenstelling tussen de 20 en 40 gew.% zeoliet omvat.

## NIEUWHEIDSRAPPORT

A, D US1234567 , gepubliceerd 15-3-1996 (D1)

5 A Artikel kristalgrootte meten, J. Kristallen, 2001 (D2)

US1234567 beschrijft een proces waarbij een katalysator in een buis is geplaatst en waarbij de katalysator in contact wordt gebracht met een fractie verkregen in het raffinageproces van een ruwe aardolie in aanwezigheid van waterstof. De fractie kookte tussen de 350 and  
 10 420 °C en de fractie was ontdaan van zwavel. Dit is een gebruikelijke voeding om basisoliën te maken in een raffinaderij. De katalysator bestond uit 60 gew.% ZSM-5, 38 gew.% alumina binder en 2 gew.% platina. De grootte van de zeolietkristallen was 1.5 µm zoals gemeten met een elektronenmicroscop. De verkregen basisolie werd verkregen met een opbrengst van 85 gew.%. De viscositeits index (VI) was 115 en het vloeipunt was -2 °C.

15

#### Nieuwheid

De conclusies zijn nieuw omdat D1 niet een proces openbaart welke gebruik maakt van een katalysator die een zeoliet bevat die een zeolietkristal grootte heeft van minder dan 0.5 µm.

20 Inventiviteit

De vergelijkende proeven laten zien dat wanneer het proces volgens de conclusies wordt toegepast basisolien kunnen worden bereid die een betere combinatie van vloeipunt en viscositeitsindex laten zien in vergelijking met D1.

25 Document D2 betreft een meetmethode voor zeolietkristallen en openbaart niet het gebruik van de genoemde kleine zeolietkristallen. Het leert dat de grootte van zeolietkristallen op vele manieren kan worden gemeten. Echter het leert ook dat verschillende meetmethoden ook verschillen in grootte laten zien voor hetzelfde kristal. Dit geldt met name bij het meten van kristallen kleiner dan 1 µm. In dit gebied moet de meetmethode worden opgegeven in  
 30 combinatie met de gemeten waarde.

Dus het lag niet voor de hand om het onderhavige technische probleem van het proces van D1 op te lossen door gebruik te maken van de kleine zeolietkristallen uit D2 en derhalve kan er sprake zijn van een inventieve stap.

35