

Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen “Verdedigen van een octrooiaanvraag” (deel B)

chemie

10 oktober 2023

13.30 – 17.30 uur

TENTAMENOPGAVE 'VERDEDIGEN VAN EEN OCTROOIAANVRAAG' (B) CHEMIE – 2023

Amice,

5 Als gepensioneerd octrooigemachtigde heb ik voor een trouwe cliënt vorig jaar nog bijgaande octrooiaanvraag NL2021222324 opgesteld en ingediend. Ik wil deze zaak nu echter graag bij een jongere collega onderbrengen.

10 Mijn cliënt, "Rio Olval BV", houdt zich bezig met waterzuivering. Ze verkopen allerhande systemen en chemicaliën om afvalwater te reinigen. Daarbij komt steeds meer aandacht voor het terugwinnen van waardevolle stoffen.

15 Het klinkt wat onsmakelijk, maar een interessante bron van waardevolle stoffen is afvalwater afkomstig van toiletten ("zwart water"). Dit bevat o.a. stikstof en fosfor, wat belangrijke bestanddelen zijn van meststoffen. Zo levert Rio Olval al jaren enzymen waarmee dergelijk afvalwater (na afscheiding van vaste bestanddelen) in afvalwaterzuiveringen wordt gehydrolyseerd. Hierbij ontstaat een waterige oplossing met ammonium en fosfaationen (kortweg: gehydrolyseerde urine). Ook levert mijn cliënt magnesiumchloride ($MgCl_2$), waarmee uit gehydrolyseerde urine de stikstof en fosfor bevattende meststof struviet kan worden gemaakt.

20 De octrooiaanvraag betreft een proces om zowel stikstof als fosfor eenvoudig en doeltreffend terug te winnen uit gehydrolyseerde urine. Dit proces is gebaseerd op de toepassing van kationenwisselaars. De uit het proces verkregen meststof heeft naar verwachting een hoge economische waarde. Voor het leveren van hun speciale kationenwisselaar verwacht mijn cliënt dan ook een premium prijs te kunnen vragen. Wel is het daartoe van belang dat ze een rechtsgeldig octrooi verkrijgen, en ze hebben me al gevraagd om een productconclusie toe te voegen. Het lijkt echter allemaal niet zo gemakkelijk te worden, gezien het bijgaande nieuwheidsrapport, met negatieve opinie. Ik heb er niet grondig naar gekeken, maar geen van de conclusies lijkt overeind te kunnen blijven (en een productconclusie wordt dan mogelijk nog lastiger).

30 Kunt u voor iedere conclusie aangeven of de opinie juist is of niet, met een uitleg waarom u dit vindt? En kunt u, op basis van de ingediende aanvraag, conclusies opstellen die met zekerheid nieuw en inventief zijn ten opzichte van de drie genoemde referenties? Ook hierbij vraag ik u om uw mening te onderbouwen.

35 Overigens moet ik bekennen dat ik nooit helemaal thuis ben geraakt in de moderne manier van beoordelen van uitvinderswerkzaamheid volgens de "problem and solution approach". Hoe die benadering precies uitwerkt in deze zaak, ook voor de belangrijkste terugvalposities, hoop ik uit uw analyse op te kunnen maken. Een mens is tenslotte nooit te oud om te leren.

40 Bovendien heb ik gemerkt dat het Europees Octrooibureau ook nogal allergisch is voor nieuwe materie en dat de Nederlandse rechter die houding over lijkt te nemen. Kunt u in dat licht ook de precieze basis voor eventueel nodige wijzigingen in de conclusies aangeven?

45 Zo mogelijk zie ik uw analyse graag vandaag nog tegemoet.

Met vriendelijke groet,

50 B. Oomer

BESCHRIJVING NL 2021222324

[001] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het terugwinnen van nutriënten uit gehydrolyseerde urine. De uitvinding heeft verder betrekking op een meststof, en op
5 het gebruik van een kationenwisselaar voor het terugwinnen van voedingsstoffen uit gehydrolyseerde urine.

[002] Afvalwater afkomstig van toiletten, zogenaamd zwart water bestaande uit b.v. urine en ontlasting, moet enerzijds worden gezuiverd van chemicaliën zoals geneesmiddelen en/of zware
10 metalen voordat het in de natuur kan worden vrijgegeven; anderzijds bevat het ook een grote hoeveelheid nuttige nutriënten die geschikt zijn voor hergebruik. Met name urine bevat stoffen, zoals stikstof en fosfor, die belangrijke bestanddelen kunnen vormen van meststoffen. Zoals bekend kunnen technieken die bekend zijn voor zuivering van diverse verschillende soorten afvalwater vaak niet succesvol worden toegepast bij de zuivering van zwart water, dat onvergelijkbaar is met de
15 meeste andere soorten afvalwater.

[003] Referentie 3 beschrijft een werkwijze voor het terugwinnen van voedingsstoffen uit menselijke urine die in hoofdzaak vrij is van uitwerpselen en ander afval. De methode omvat de opeenvolgende
20 stappen van a) concentreren van de urine, b) initiëren van struvietkristallisatie in de geconcentreerde urine door toevoeging van MgO en c) scheiden van struvietkristallen ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), uit de oplossing. De werkwijze kan verder een stap d) omvatten van het terugwinnen van stikstof uit de in stap c) verkregen oplossing door ammoniakadsorptie, bij voorkeur door het gebruik van natuurlijk zeoliet. Het struviet en het ammonium houdende adsorbens zijn geschikt als meststof.

[004] De bekende werkwijze behoeft verbetering. Het concentreren van urine, en met name het daarop volgende kristallisatie proces vergt specialistische vaardigheden en apparatuur, die niet
25 overal voorhanden is

[005] De uitvinding beoogt te voorzien in een betere en/of eenvoudigere methode om nuttige
30 stoffen terug te winnen uit gehydrolyseerde urine.

[006] Hiertoe voorziet de uitvinding in een werkwijze voor het terugwinnen van voedingsstoffen uit gehydrolyseerde urine, die de stappen omvat van:

a) het instellen van de pH van de gehydrolyseerde urine op een pH van tenminste 8;

b) het in contact brengen van de gehydrolyseerde urine met een kationenwisselaar die is beladen met magnesiumionen, zodanig dat zich in de gehydrolyseerde urine een magnesiumhoudend neerslag vormt; gevolgd door het oogsten van tenminste een voedingsstof, door het uitwassen van de kationenwisselaar en/of het verkrijgen van gevormd neerslag.

5 **[007]** Zonder aan deze theorie gebonden te willen zijn, menen de uitvinders dat tenminste een deel van het magnesium uit de kationenwisselaar aan de gehydrolyseerde urine wordt afgegeven. Daarbij wordt enerzijds een verbinding van fosfor en magnesium vanuit de urine-oplossing neergeslagen, en wordt anderzijds ammonium aan de kationenwisselaar gesorbeerd. Teneinde een of meer van de
10 gewenste voedingsstoffen te verkrijgen kan de kationenwisselaar worden uitgewassen, en het neerslag kan worden gescheiden van vloeistof, bijvoorbeeld door filtreren of drogen.

[008] In een interessante uitvoeringsvorm, vindt stap b) plaats door de kationenwisselaar onder roeren toe te voegen aan de gehydrolyseerde urine. Hierbij ontstaat een slib dat naast neergeslagen fosfor ook kationwisselaar omvat, waarbij de kationwisselaar gesorbeerd ammonium omvat. Het gevormde neerslag bevindt zich in het slib, en is eenvoudig in handen te krijgen met het slib. Een
15 verder voordeel van deze werkwijze is dat de kationenwisselaar niet hoeft te worden uitgewassen, omdat het daarop gesorbeerde ammonium al direct wordt verkregen doordat de kationenwisselaar onderdeel is van het verkregen slib. In deze uitvoeringsvorm moet de kationenwisselaar bestaan uit een voor gebruik als kunstmest aanvaardbaar materiaal. Het slib is rechtstreeks uit te rijden als mest. In verband met transport en verdere verhandeling als commercieel product, verdient het
20 echter de voorkeur om het slib te drogen.

[009] Het beladen van een kationenwisselaar met magnesiumionen vergt op zichzelf geen bijzondere techniek. Sorptie van metaalionen aan kationenwisselaars is met standaard vakkennis uit te voeren.

[010] De uitvinding heeft tevens betrekking op het voornoemde slib dat uit de werkwijze
25 verkrijgbaar is. Dit slib is geschikt als meststof, zoals onder nader toegelicht.

[011] Ook voorziet de uitvinding in de toepassing van een kationwisselaar die beladen is met magnesiumionen, voor het terugwinnen van tenminste een voedingsstof uit gehydrolyseerde urine.

[012] De inventieve werkwijze verschaft een vereenvoudigd proces, waarbij slechts één samenstelling, namelijk de kationenwisselaar die magnesiumionen bevat, aan de gehydrolyseerde
30 urine wordt toegevoegd. De magnesiumionen bevattende kationenwisselaar geeft bij contact en vermenging met de oplossing gemakkelijk ten minste een deel van het magnesium vrij aan de gehydrolyseerde urine-oplossing. De in het resulterende mengsel aanwezige kationenwisselaar neemt daarna ten minste een deel van het ammonium op dat zich in het gehydrolyseerde urinedeel

van het mengsel bevindt. Het magnesium dat vrijkomt in de gehydrolyseerde urine of het mengsel veroorzaakt precipitatie van fosfor uit de urine-oplossing.

[013] Gehydrolyseerde urine bevat naast ammonium- en fosfaationen ook andere elementen.

5 Dientengevolge bevat het slib dat wordt verkregen met de werkwijze van de uitvinding meer dan alleen Mg, N, en P. De uitvinding houdt zich dus niet hoofdzakelijk bezig met het terugwinnen van een zuiver neerslag, d.w.z. een neerslag dat slechts één verbinding bevat (zoals kristallijn struviet), maar veeleer met het terugwinnen van een verscheidenheid aan verschillende voedingsstoffen of verbindingen die dankzij binding aan de kationenwisselaar in het slib terecht kunnen komen.

10 **[014]** De aanpassing van de pH van de gehydrolyseerde urine-oplossing of het mengsel kan de terugwinning van voedingsstoffen door precipitatie en adsorptie versnellen. In een specifieke uitvoeringsvorm omvat het aanpassen van de pH van het mengsel tot een pH van meer dan 10. Een hogere pH werkt met name beter bij het terugwinnen van ammonium.

15 **[015]** De pH-aanpassing kan eenvoudig worden uitgevoerd door het toevoegen van een pH-regulerend middel. Typisch betreft dit een base, zoals NaOH. Een dergelijk pH-regulerend middel kan dus een verhoging van de pH van de gehydrolyseerde urine-oplossing tot een pH hoger dan 9 en bij voorkeur hoger dan 10 bewerkstelligen.

20 **[016]** Geschikte kationenwisselaars zijn gemaakt van synthetische harsen, zoals gebaseerd op styreen (verkrijgbaar o.a. onder de merknaam Lewatit®). Bij de methode waarin men een mengsel maakt op basis van de kationenwisselaar en de gehydrolyseerde urine, heeft het de voorkeur om kationenwisselaars te gebruiken die voldoende natuurlijk zijn om in de vorm van mestkorrels te worden uitgestrooid over land. Voor het verkrijgen van een meststof uit de werkwijze, is het derhalve essentieel dat de kationenwisselaar is gekozen uit de groep bestaande uit zeoliet, klei, turf, en mengsels daarvan. Bij nadere voorkeur is de kationenwisselaar een combinatie van natuurlijke
25 zeoliet en turf.

30 **[017]** In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding worden alle bovengenoemde stappen uitgevoerd in hetzelfde reactievat. Op deze manier kan het proces verder worden vereenvoudigd. Hiertoe wordt het reactievat voorzien van een bed met kationenwisselaar, of wordt de kationenwisselaar in het reactievat gemengd met de gehydrolyseerde urine.

[018] In een uitvoeringsvorm omvat de werkwijze het toevoegen van een met magnesiumionen beladen zeoliet aan de gehydrolyseerde urine. In een specifieke uitvoeringsvorm wordt een met magnesiumionen beladen zeoliet gemengd met natuurlijke turf, d.w.z. turf die geen toegevoegd

magnesium bevat. Dit kan bovendien voordelig zijn aangezien een lagere hoeveelheid pH-regelend middel nodig zou kunnen zijn (vergeleken met een uitvoeringsvorm waarbij turf beladen met magnesiumionen wordt gebruikt) vanwege het bufferende vermogen van turf.

5 **[019]** De uitvinding heeft tevens betrekking op een meststof die te verkrijgen is uit de boven beschreven werkwijze. Bij eerdere werkwijzen volgens de stand van de techniek wordt typisch alleen de zuivere vorm van fosforprecipitaat, d.w.z. struvietkristallen, gewonnen. De onderhavige werkwijze verschilt van dergelijke werkwijzen uit de stand van de techniek doordat deze veeleer
10 betrekking heeft op het terugwinnen van een mengsel van verschillende geprecipiteerde verbindingen of nutriënten. Een verder voordeel van de methode is dat er een grotere hoeveelheid ammonium kan worden teruggewonnen. In het slib wordt ammonium niet alleen in het neerslag teruggewonnen, b.v. in de vorm van struviet ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), maar ook op de kationenwisselaar.

15 **[020]** De meststof volgens de uitvinding wordt verkregen uit de werkwijze waarbij de kationenwisselaar wordt gevormd door met magnesiumionen beladen zeoliet, klei, en/of turf, mogelijk in combinatie met natuurlijk (d.w.z. niet met magnesiumionen beladen) zeoliet, klei, en/of turf. Meer in het bijzonder omvat die werkwijze het filteren en drogen van het verkregen slib. Het gedroogde slib kan eenvoudig worden verwerkt tot korrelvormige meststof.

20

[021] Met de huidige uitvinding wordt tevens een nieuwe en inventieve toepassing verschaft van op zichzelf bekende kationenwisselaars zoals synthetische hars, zeoliet, klei, of turf. Deze toepassing betreft het terugwinnen van tenminste een voedingsstof uit gehydrolyseerde urine. De toepassing betreft bij voorkeur een met magnesiumionen beladen kationenwisselaar, en bij nadere voorkeur is
25 de kationenwisselaar natuurlijke zeoliet of natuurlijke turf, beladen met magnesiumionen.

[022] De uitvinding kan zonder meer worden toegepast in de praktijk. De begrippen “zwart water” en “gehydrolyseerde urine” zijn wijd en zijd bekend, en de vakman (m/v) weet zonder meer hoe men zwart water dient te behandelen om gehydrolyseerde urine te verkrijgen.

30

VOORBEELDEN

Voorbeeld I – KATIONENWISSELAAR BED

- 5 Bij bekende leveranciers werden drie materialen betrokken als kationenwisselaars:
- (A) Zeoliet (clinoptiloliet; dit bevat van nature gebonden calcium- en kaliumionen)
 - (B) Lewatit® CNP80 (polystyreen-polybutadieen hars kationenwisselaar);
 - (C) Turf (Hammenhögs natuurveen);
- 10 Van alle drie de materialen werd een deel niet verder behandeld (respectievelijk, A1, B1, C1), en een deel beladen met magnesiumionen door behandeling met een $MgSO_4$ oplossing (respectievelijk A2, B2, C2).

Gehydrolyseerde urine werd behandeld met NaOH zodat een pH werd ingesteld van 8 of 9. Ter referentie werd gehydrolyseerde urine zonder base-behandeling gebruikt (pH <8). De gehydrolyseerde urine werd in een kolom over een gefixeerde pakking van elk van de kationenwisselaars geleid. Door meting voor en na deze behandeling, werd het percentage afname van ammonium (NH_4^+) in de gehydrolyseerde urine bepaald. De resultaten zijn weergegeven in de Tabel.

20

Tabel – ammoniumafname

Bed	pH <8	pH 8	pH 9
A1	23%	58%	72%
B1	32%	49%	64%
C1	16%	17%	45%
A2	21%	60%	69%
B2	32%	53%	61%
C2	17%	41%	48%

Conclusie: de kationenwisselaars werken alle beter bij hogere pH.

- 25 De fosforafname werd ook bepaald. Bij pH <8 en pH9 was die laag, ca. 10-15%, ongeacht de aanwezigheid van Mg. Bij pH8 was de afname laag (max. 15%) bij A1, B1, en C1, en zeer hoog (80-85%) bij A2, B2, en C2. De behandeling van de drie laatstgenoemde monsters resulteerde in neerslag dat bleek te bestaan uit kristallijn struviet.

Voorbeeld 2 – MENGSELS

Met dezelfde materialen als beschreven in Voorbeeld 1, werd een andere methode uitgevoerd. De kationenwisselaar werden niet gefixeerd in een kolom, maar werden als losse deeltjes gemengd met gehydrolyseerde urine. Dit resulteerde in een slib, waarvan het ammonium- en fosforgehalte werd bepaald.

De ammoniumafname en de fosforafname was bij samples A1, B1, en C1 gelijk aan die in voorbeeld 1. Bij samples A2, B2, en C2 was de ammoniumafname en de fosforafname bij pH <8 en pH 8 ongeveer gelijk aan die in Voorbeeld 1. Bij pH 9 waren zowel de ammoniumafname als de fosforafname groter dan in Voorbeeld 1 zoals in onderstaande tabel wordt weergegeven:

	Ammoniumafname	Fosforafname
A2	82%	93%
B2	73%	90%
C2	58%	95%

Conclusies

1. Werkwijze voor het terugwinnen van voedingsstoffen uit gehydrolyseerde urine, die de stappen omvat van:

- 5
- a) het instellen van de pH van de gehydrolyseerde urine op een pH van tenminste 8;
 - b) het in contact brengen van de gehydrolyseerde urine met een kationenwisselaar die is beladen met magnesiumionen, zodanig dat zich in de gehydrolyseerde urine een magnesiumhoudend neerslag vormt; gevolgd door het oogsten van tenminste één voedingsstof, door het uitwassen van de kationenwisselaar en/of het verkrijgen van gevormd neerslag.

10

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de pH wordt ingesteld op tenminste 9.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarin de kationenwisselaar zeoliet is of een polystyreen-polybutadieen hars.

15

4. Meststof verkrijgbaar door middel van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.

5. Toepassing van een kationenwisselaar voor het terugwinnen van tenminste een voedingsstof uit gehydrolyseerde urine.

20

6. Toepassing volgens conclusie 5, waarin de kationenwisselaar een zeoliet of een polystyreen-polybutadieen hars is, waarbij de hars is beladen met magnesiumionen.

25

SEARCH REPORT

	Referentie 1	X
	Referentie 2	X
5	Referentie 3	D, A

Conclusie 1 is niet nieuw t.o.v. Referentie 1. Hierin wordt, bij een pH van 8, een waterige oplossing die ammonia en fosfor omvat over een magnesiumionen bevattende kationenwisselaar geleid.

10 Daarbij worden ammonium en fosfor verwijderd in de vorm van neergeslagen struviet. Referentie 1 heeft hiermee tevens betrekking op de toepassing van conclusie 5, die derhalve ook niet nieuw is. De kationenwisselaar in Referentie 2 is Lewatit®, zodat conclusies 3 en 6 niet nieuw zijn. Conclusie 4 is evenzeer niet nieuw, aangezien struviet bekend is als meststof.

15 Conclusie 2 verschilt van Referentie 1 in dat een hogere pH wordt in gesteld. Deze maatregel dient om meer ammonium uit gehydrolyseerde urine te verwijderen. Ongeacht Referentie 1, ontbeert de materie van claim 2 uitvinderswerkzaamheid ten opzichte van Referentie 2. Hierin wordt, m.b.v. een zeoliet kationenwisselaar, ammonium verwijderd uit gehydrolyseerde urine, bij pH 13. Conclusie 2
20 heeft, gezien Tabel 1, bij hoge pH geen effect op de verwijdering van ammonium als de “tenminste één voedingsstof”, en kan derhalve niet bijdragen aan uitvinderswerkzaamheid.

Referentie 1

SYNTHESIS OF STRUVITE BY ION EXCHANGE

5 Removal and recovery of nutrients such as phosphorus, ammonium, potassium and some others from different types of waste waters, particularly black water, is of both ecological and economical importance. Recovery of phosphorus (P) is of particular importance because of rapid depletion of mineral phosphate deposits all over the world. Three types of technologies are used to remove P from municipal waste waters: physico-chemical (mainly based on ion exchange treatment method),
10 biological, and chemical precipitation processes. In many instances, P is recovered in the form of a double magnesium-ammonium phosphate $MgNH_4-PO_4 \cdot 6H_2O$ (also known as struvite) that permits P (and ammonium) to be directly reused as a valuable mineral fertilizer.

The low solubility of struvite does not permit the ion exchange technique to be effectively applied
15 for its recovery. We have now investigated the well-known ion exchange supersaturation technique (IXISS) for this purpose. The use of IXISS can substantially improve the efficiency of the process, as in this case the crystalline product can be obtained right after the ion exchange treatment cycle, following the removal of struvite supersaturated solution from the column. This paper reports for the first time the results obtained by studying the IXISS of struvite solutions in an ion exchange
20 column. Stable supersaturated struvite solutions were obtained by stripping of magnesium from Lewatite® cation exchange resin in the Mg-form by using freshly prepared solutions comprising ammonium and phosphate ions, as a model for hydrolysed urine as normally obtained from black water. The pH value corresponding to the formation of struvite equalled 8.0 at all eluate concentrations and temperatures studied. The results of X-ray diffraction analysis of precipitates
25 obtained confirm the formation of struvite crystals. Quantitative analysis shows that it should be possible to remove up to 55% of ammonium and 85% of phosphorus from black water, by virtue of applying the IXISS elution technique.

30

Referentie 2

REMOVAL OF AMMONIUM FROM HUMAN URINE

- 5 Ammonium, from separately collected human urine, was removed through transfer onto the ammonium selective natural zeolite, clinoptilolite, through ion exchange. In a subsequent step of washing with tap water, ammonium removed from urine was eluted from the surface of the clinoptilolite, to be recovered for further reuse. Different circumstances were investigated. One of our findings is that better removals were observed as pH was increased and the highest removal was
- 10 attained at pH 13. The results have given positive indications for the possibility of using ion exchange with clinoptilolite for the removal of ammonium from human urine.

Referentie 3

WERKWIJZE VOOR HET TERUGWINNEN VAN VOEDINGSSTOFFEN UIT MENSELIJKE URINE

- 5 De uitvinding betreft een nieuwe methode om voedingsstoffen uit menselijke urine terug te winnen. De urine wordt op gebruikelijke wijze verkregen door zwart water te ontdoen van uitwerpselen en ander afval.

- De methode omvat de opeenvolgende stappen: a) concentreren van de urine, b) initiëren
10 van struvietkristallisatie in de geconcentreerde urine door toevoeging van MgO en c) scheiden van struvietkristallen uit de oplossing.

- De werkwijze kan verder een stap d) omvatten van het terugwinnen van stikstof uit de in stap c) verkregen oplossing door ammoniakadsorptie. Bij voorkeur vindt dit plaats door het gebruik van
15 natuurlijk zeoliet. Het struviet uit stap c) en het ammonium houdende adsorbens verkregen uit stap d) zijn beide geschikt als meststof.