

19



Octrooi Centrum  
Nederland

11 2000790

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraagnummer: 2000790

51 Int.Cl.:  
*B08B3/08* (2006.01)      *B08B9/00* (2006.01)  
*B01D41/04* (2006.01)

22 Ingediend: 31.07.2007

41 Ingeschreven:  
03.02.2009

47 Verleend:  
03.02.2009

45 Uitgegeven:  
01.04.2009

73 Octrooihouder(s):  
**X-Flow B.V. te Enschede.**

72 Uitvinder(s):  
**Arie Cornelis Besemer te Amerongen.**  
**Elmar van Mastrikt te Almelo.**  
**André Mepschen te Oosterhesselen.**

74 Gemachtigde:  
**Dr. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.**

54 **Werkwijze voor het reinigen van filtermembranen.**

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het reinigen van procesapparatuur die wordt gebruikt voor de productie van vloeistoffen, met name voor de reiniging van filters, bijvoorbeeld membraanfilters.  
De apparatuur wordt in contact gebracht met een oplossing van perjodaat. In overeenstemming met een eerste uitvoeringsvorm is de oplossing een zure oplossing. In overeenstemming met een tweede uitvoeringsvorm is de oplossing een basische oplossing.  
Het heeft in het bijzonder de voorkeur dat de reinigingswerkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur die is gelegen tussen 15 °C en 95 °C.

NL C 2000790

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. Octrooi Centrum Nederland is een agentschap van het ministerie van Economische Zaken.

## Werkwijze voor het reinigen van filtermembranen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze in overeenstemming met de aanhef van conclusie 1. De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een werkwijze voor het reinigen van procesuitrusting, in het bijzonder filters, zoals membraanfilters, die worden gebruikt voor het produceren van vloeibare voedingsmiddelen zoals melk (melkproducten), vruchtensappen, bier, frisdranken (zoals limonade), cider, wijn, sherry, port, gedestilleerde dranken en dergelijke. Deze filters worden tijdens de filtratieprocessen verontreinigd.

In de voedingsindustrie en in rioolzuiveringsinstallaties, wordt in toenemende mate gebruik gemaakt van membraanfilters, in het bijzonder polymere membranen zoals polysulfon, polyethersulfon (met of zonder polyvinylpyrrolidon) en bepaalde soorten polyamiden, en keramische membranen voor de verwijdering van niet-oplosbaar materiaal uit dranken en andere vloeistoffen. Dergelijke membranen zorgen voor een geschikte verwijdering van ongewenste bestanddelen, in het bijzonder micro-organismen zoals algen, schimmels, gist en bacteria (exudaten).

De permeabiliteit van dergelijke membraanfilters, ook wel aangeduid met de term flux, neemt met het verloop van de tijd echter af en de membranen kunnen geblokkeerd raken, zelfs reeds na een relatief korte tijd, dat wil zeggen soms zelfs binnen minder dan één uur, omdat bestanddelen van het materiaal dat moet worden behandeld worden geadsorbeerd of geabsorbeerd of neergeslagen op oppervlakken van de apparatuur, wat ongewenst is. Het gevolg is dat de werkwijze dient te worden gestopt om de membranen te kunnen reinigen. De geblokkeerde filters kunnen worden hersteld, bijvoorbeeld door ze door te spoelen in de tegengestelde richting, een werkwijze die bekend staat als terugspoelen (back-flushing). Dit kan worden gezien als een mechanische oplossing. Het betreft echter een gecompliceerde werkwijze en is slechts een tijdelijke oplossing en geen bevredigende oplossing, omdat na elke stap de oorspronkelijke flux (bij dezelfde transmembraandruk) lager is dan daarvoor en op de lange duur de verontreiniging zich ophoopt en wel in een zodanige mate dat het filter volledig wordt geblokkeerd. Bovendien is het moeilijk om sommige persistente organische verontreinigingen op deze manier te verwijderen.

2000790

De uitvinding is toepasbaar op de reiniging van filters die worden gebruikt voor in het algemeen bekende processen, zoals voor de filtratie van frisdranken, melk (melkproducten), wijn, sherry, port, gedestilleerde dranken, vruchtensappen, limonades, bier, zoals gehelderd bier, restbier, maar ook de wort/gebruikte korrel afscheiding, hete trub afscheiding en koude trub afscheiding.

In het geval van het bierbrouwen heeft de uitvinding betrekking op onder andere de inrichting die wordt gebruikt tijdens het prepareren van de mout, de conversie van de mout en/of niet gemoute korrels tot wort en de verdere bewerking van de wort, met of zonder toevoeging van extra componenten, zoals hop, door fermentatie tot bier, alsmede alle bijbehorende apparaten die daarbij worden gebruikt en die in contact komen met de hoofdstromen of secundaire stromen uit deze processen.

Er is daarom behoefte aan een efficiënt reinigingssysteem voor het reinigen van de apparatuur voor de productie, zoals hiervoor gedefinieerd, van vloeibare voedingsmiddelen, waarbij het systeem in staat is om een geschikte reiniging te verschaffen die bij voorkeur moet worden uitgevoerd in een relatief korte tijd (bij voorkeur in minder dan 120 minuten) en waarbij gedurende de reiniging in hoofdzaak alle verontreinigingen worden verwijderd.

Een verder onderzoek heeft opgeleverd dat de apparatuur, en meer in het bijzonder de filters, tijdens de productie verontreinigd raken door een combinatie van alle soorten verbindingen, waarvan polysacchariden, oligosaccharide, eiwitten,  $\beta$ -glucan, vetten en polyfenolen belangrijke verbindingen zijn.

Enzymatische processen zijn reeds voorgesteld voor het reinigen van membranen. Bijvoorbeeld beschrijft de internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 98/45029 het gebruik van cellulases en amylases voor het reinigen van bierfilterende membranen, na een alkalische voorbehandeling van de membraan. Op overeenkomstige wijze beschrijft de Japanse Octrooiaanvraag met publicatienummer JP-A 4-267933 met gebruik van proteases en cellulases voor de reiniging van scheidingsmembranen.

Deze niet oxidatieve processen zijn in het algemeen echter niet volledig bevredigend omdat aanzienlijke reactietijden noodzakelijk lijken te zijn voor het verkrijgen van een effectieve verwijdering van die bestanddelen.

De internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 97/45523 beschrijft het gebruik van 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) als nitroxylverbinding en hypochloriet of hypobromiet als reoxiderend middel voor de reiniging van bier bezinkende modules. De aanwezigheid van halogeenresiduen, in het bijzonder broomresiduen, is echter zeer ongewenst in de uitrusting vanwege het corrosieve karakter daarvan.

De internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 03/060052 beschrijft een werkwijze waarbij filters kunnen worden gereinigd in een broomvrij proces door gebruik te maken van een cyclische nitroxylverbinding zoals TEMPO of een 4-acetamido- of 4-acetoxyderivaat daarvan en een halogeenvrij oxiderend systeem. De nitroxylverbinding kan worden geoxideerd tot het overeenkomstige ion door middel van enzymatische middelen met zuurstof of waterstofperoxide als cosubstraat of door een door metaal gekatalyzeerde oxidatie in combinatie met perzuren, zoals perazijnzuur, perzwavelzuur (Caro's zuur), permangaanzuur of waterstofperoxide.

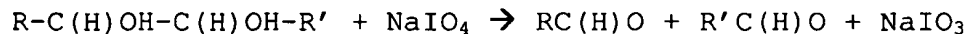
Ook worden andere oxidatieve methoden beschreven. De internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 2006/012691 beschrijft de vorming van hydroxylradicalen om de membranen te reinigen. Deze werkwijze is in het bijzonder geschikt wanneer de membranen van het gefluoreerde polymeertype zijn en derhalve zeer inert zijn ten opzichte van chemische reagentia.

De internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 03/095078 beschrijft een werkwijze die ook is gebaseerd op oxidatie en die zeer effectief lijkt te zijn wanneer een terugspoeling wordt toegepast, bedoeld om de polyfenolen om te zetten. Deze werkwijze is gebaseerd op de aanname dat polyfenolen in eerste instantie hechten aan het membraanoppervlak en verantwoordelijk zijn voor de initiatie van de vervuilende laag. Uit de weergegeven data blijkt echter dat van de genoemde oxidatiechemicaliën alleen waterstofperoxide met een mangaankatalysator effectief is.

De onderhavige uitvinding is gebaseerd op het gebruik van perjoodzuur of de zouten daarvan zoals is aangeduid in conclusie 2. De uitvinding is gebaseerd op het verrassende effect dat het mogelijk lijkt te zijn om apparatuur op geschikte wijze te reinigen, bijvoorbeeld filtratiemembranen en procesuitrusting, en welke worden gebruikt tijdens de productie van voe-

dingsmiddelen en het reinigen van water door de vervuilde apparatuur bloot te stellen aan een oplossing die perjoodzuur bevat ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) of de zouten daarvan. Het materiaal dat de voorkeur heeft is natriummetaperjodaat ( $\text{NaIO}_4$ ). Wanneer het is opgelost in water, reageert het waardoor zouten worden gevormd, bekend als paperjodaten, die moeten worden beschouwd als zouten die afkomstig zijn van  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . De term "perjodaat" zoals gebruikt in deze beschrijving omvat al deze zouten.

Een overzicht van het algemene gebruik van perjodaat als een oxiderend middel is gegeven in een artikel van Alexander J. Fatiadi, *New Applications of Periodic Acid and Perjodates in Organic and Bio-organic Chemistry, Synthesis*, 229, 1974, en in het "Handbook for reagents", *Oxidation and Reduction*, blz. 440, Ed. S.D. Burke en R.L. Danheiser, John Wiley & Sons, New York (2000). Eén van de eerste publicaties over perjodaat heeft betrekking op de omzetting van vicinale diolen die leidt tot bindingssplitsing en de vorming van twee carbonylgroepen (ook wel bekend als de Malapradian oxidatie). De algemene reactie is als volgt:



Deze reactie heeft een brede toepassing gevonden. Met name op het gebied van alle soorten sacchariden, is de reactie op zeer brede wijze onderzocht (zie voor een overzicht het artikel in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, R.D. Guthrie, ed., Vol. XVI, blz. 105-158, 1961, Associated Press, New York). Een belangrijke toepassing is gevonden bij de bereiding van dialdehyde zetmeel en dialdehyde cellulose. Andere van belang te achten groepen die kunnen worden geoxideerd door perjodaten zijn sulfiden, wat leidt tot sulfoxiden, en dihydroxybenzeen, wat leidt tot chinonen.

Een verdere uitleg van de uitvinding zal worden gegeven onder verwijzing naar de reiniging van apparatuur die wordt gebruikt voor de filtratie van bier. Van de belangrijkste bestanddelen van bier is de reactie van perjodaat met polysacchariden de meest waarschijnlijke. Vanwege de toevoeging van perjodaat dat reageert met polysacchariden, zal een overmaat aan aldehyden aanwezig zijn. Vanwege de aanwezigheid van eiwitten kunnen echter problemen worden verwacht waardoor het vervuilingsproces ernstiger wordt. Ook zullen eiwitten reageren met aldehyden,

bijvoorbeeld welke afkomstig zijn van een reductie van suiker-  
verbindingen die aanwezig zijn, en wat geschiedt in een even-  
wichtsreactie. Het product dat vrijkomt uit de reactie met poly-  
sacchariden is de zogenoemde dialdehydepolysacchariden. De Mail-  
5 lard-reactie, die plaatsvindt tussen suikers (aldehydegroepen)  
en eiwitten (aminogroepen), kunnen (gedeeltelijk) verantwoorde-  
lijk zijn voor de vervuiling van membranen. De te verkrijgen ma-  
terialen zijn sterk verknoopte producten uit de reactie tussen  
aldehyden en alcoholen, die leiden tot hemi-acetalen of, op een  
10 hoger oxidatieniveau, tot hemi-aldalen, of zijn sterkt verknoop-  
te eitwit-saccharidecomplexen. Ten gevolge van een dergelijke  
cascade-achtige reactievolgorde, zou men kunnen verwachten dat  
de vervuilende laag een film vormt die moeilijk af te breken is.  
De reactie is het gevolg van de condensatie van de aminegroep  
15 met een carbonylgroep. Deze primaire reactie is omkeerbaar maar  
het product heeft een neiging tot een herschikking in overeen-  
stemming met de zogenoemde Amadori-herschikking. Deze producten  
die uit een dergelijke toestand afkomstig zijn, zijn stabiel.

Het is nu op verrassende wijze gevonden dat deze pro-  
20 blemen ook kunnen worden opgelost door de vervuilende laag bloot  
te stellen aan een perjodaatzout, bij voorkeur in de aanwezig-  
heid van een chemisch middel, dat in staat is om verder te rea-  
geren met de producten die vrijkomen uit de perjodaatreactie of  
gevolgd door blootstelling aan die chemicaliën, onder neutrale  
25 of alkalische omstandigheden. Een deskundige in de techniek zou  
geen neiging hebben om een perjodaatverbinding te gebruiken van-  
wege de hiervoor aangeduide cascadereducties. Hoewel het niet de  
bedoeling is om tot een theorie te zijn gebonden, kan worden ge-  
steld dat vanwege de neutrale of alkalische omstandigheden, die  
30 gewoonlijk niet worden gebruikt voor de oxidatie van polysaccha-  
riden met perjodaat, de oxidatie mogelijk wordt gevolgd door een  
positieve nevenreactie. Een eerste mogelijke nevenreactie die  
wordt beschouwd is de Cannizarro disproportie (beschreven  
door Veelaert, proefschrift, blz. 88, 1995-1996, Universiteit  
35 van Gent, België). Onder de invloed van  $\text{OH}^-$ , zullen twee aldehy-  
degroepen reageren waardoor een alcohol wordt verkregen (geredu-  
ceerde vorm) alsmede een carbonzuur (geoxideerde vorm). Het net-  
to resultaat (onder deze alkalische omstandigheden in overeen-  
stemming met de voorkeursuitvoeringvorm van de onderhavige uit-  
40 vinding) is de vorming van carboxylaatgroepen. Wanneer het uit-  
eindelijke product minder verknoopt is, kan worden verwacht dat

vanwege de hogere oplosbaarheid en de ladingen, het product makkelijker kan worden verwijderd.

Een tweede mogelijke nevenreactie staat bekend als de  $\beta$ -alkoxy-carbonyl eliminatie, ookwel aangeduid met de term  $\beta$ -eliminatie. Deze reactie is door verscheidene auteurs onderzocht. Een overzicht van deze reactie is weergegeven in een publicatie die hiervoor reeds is genoemd (Advances in Carbohydrate Chemistry, R.D. Guthrie, ed., Vol. XVI, blz. 105-158, 1961, Associated Press, New York). Mogelijke wegen voor het laten verlopen van deze reactie zijn beschreven door Floor et al. (Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 107 (1989) 384), en door Veelaert (proefschrift, 1995-1996, Universiteit van Gent, België zoals hiervoor reeds genoemd). Het belangrijkste resultaat van deze reactie is dat de op polysacchariden gebaseerde moleculen worden gesplitst en dat carboxylaatbevattende materialen worden gevormd. Deze producten zijn beter oplosbaar in water dan de oorspronkelijke verbindingen en zij vertonen minder adsorptie.

Een kenmerkende toestand is een verhoogde temperatuur, bijvoorbeeld van hoger dan ongeveer 60 °C, bij voorkeur hoger dan ongeveer 70 °C, waardoor het mogelijk wordt om een reinigingsstap uit te voeren in een relatief korte tijd (in minder dan 60 minuten). De concentratie van perjodaat die moet worden gebruikt is 500-2000 dpm. De consumptie van het reagens kan worden gevolgd door middel van een UV-vis spectroscopie en de hoeveelheid reagens die moet worden toegevoegd kan worden gebaseerd op deze meting.

De membraan is na de behandeling volledig hersteld en een verdere behandeling met chemicaliën is niet nodig.

Ondanks de rigoreuze omstandigheden die worden toegepast (hoge temperatuur en hoge pH) lijken de membranen stabiel te zijn.

Een tweede uitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op de regeneratie van het reagens *in situ*.

Omdat perjodaat een duur chemicalie is, is de toepassing daarvan voor een grootschalige werkwijze zeer beperkt. Een grootschalige terugwinwerkwijze gebaseerd op elektrochemische *in situ*-regeneratie is reeds beschreven in verschillende octrooien en artikelen (een overzicht is gegeven in Starch, 7, 208 (1966) en in de Amerikaanse octrooipublicatie met nummer US 5 747 658), werkwijzen die zijn ontwikkeld voor het terugwinnen van deze chemische stof na de reactie, gebaseerd op natriumhypochloriet,

zijn reeds beschreven in Die Starke, 23, (1971), blz. 42-45 en in het Amerikaanse octrooi met publicatienummer US 6 538 132 en zijn gebaseerd op peroxomonozwavelzuur en ozon, zoals is beschreven in de Europese octrooiaanvraag met publicatienummer EP 1 341 717 en door ozon (de internationale octrooiaanvraag met publicatienummer WO 98/27118). Deze tweede uitvoeringsvorm betreft het uitvoeren van de reactie met een zeer beperkte hoeveelheid van bijvoorbeeld natriumperjodaat (minder dan 250 dpm = 1,2 mM) in aanwezigheid van een tweede oxiderend middel, in staat om de aldehydegroepen die het gevolg zijn van de werking van perjodaat te oxideren. Het is als voordeel gebleken dat op deze manier de hoeveelheid van het dure perjodaat kan worden beperkt. Voorbeelden van dergelijke oxiderende middelen zijn waterstofperoxide en peroxodisulfaat. Hoewel niet te willen zijn gebonden aan een bepaalde theorie, wordt verwacht dat het goede reinigende effect van perjodaat gecombineerd met een ander oxiderend middel het gevolg is van oxidatie van de producten die zijn gevormd door perjodaat onder de alkalische omstandigheden van het proces. Deze reactie wordt uitgevoerd bij een pH van groter dan 6. Omdat de oxidatie van polysacchariden bij voorkeur wordt uitgevoerd bij een pH in het traject van 1 tot 6 en dialdehydepolysacchariden reactief zijn onder alkalische omstandigheden, is een *in situ*-regeneratie niet mogelijk. Een verbeterde werkwijze staat beschreven in de Europese octrooiaanvraag met publicatienummer EP 0 118 983. Het is nu gebleken dat deze regeneratiemethoden kunnen worden gebruikt onder de alkalische omstandigheden die worden toegepast tijdens de reinigingsprocedure van de onderhavige uitvinding.

Een derde uitvoeringsvorm betreft het uitvoeren van de reactie met een zeer beperkte hoeveelheid perjodaat (van minder dan 1,2 mM) in aanwezigheid van een reagens dat in staat is om te reageren met de producten, zoals peroxydisulfaat, waterstofperoxide, bij voorkeur bij een relatieve hoge pH-waarde (van ongeveer groter dan 6), wat leidt tot een afbraak van de producten door middel van  $\beta$ -eliminatie en/of oxidatie, of om de oxidatie uit te voeren bij een lagere pH-waarde (van ongeveer lager dan 6) gevolgd door een behandeling met een reagens dat in staat is om te reageren met de producten, zoals waterstofperoxide, perzuren, hypochloorzuur en natriumchloriet. Met name bij een lagere pH (van ongeveer lager dan 6) kan het voordelig zijn om de reactie op deze manier uit te voeren omdat een nabehandeling zeer

goed oplosbare dicarboxyderivaten zal geven. Slechts beperkte hoeveelheden perjodaat zijn dan nodig.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden gebruikt voor het reinigen van membraanfilters die worden gebruikt in de voedings- en voederindustrie en voor de zuivering van water. Productie van zuivelproducten, bier, wijn, vruchtensappen (appel, ananas, grapefruit, sinaasappels), plantaardige dranken (groentesappen) en andere dranken. De uitrusting omvat leidingen, buizen, menginrichtingen. Het filtertype kan van elk type zijn waaronder die welke zijn gemaakt van PVP, polysulfon, polyethersulfon en met name polyamiden en keramische membranen.

De werkwijze volgens deze uitvinding kan worden uitgevoerd door oxidatie waardoor een betere oplosbaarheid en/of degradatie van polysacchariden en eiwitten wordt verkregen. De werkwijze kan worden uitgevoerd als een statische (ladingsgewijze) werkwijze. De tijd die nodig is voor het reinigen is bij voorkeur gelegen op een waarde tussen 5 minuten en 120 minuten.

Ook een continue of semi-continue werkwijze is mogelijk waarbij de vloeistof wordt gecirculeerd door het systeem. Na de reiniging kan het chemische hulpmiddel worden verwijderd door het spoelen met een geschikte vloeistof, die bij voorkeur water is.

De pH-waarde in de Voorbeelden 1, 2, 4, 6 en 7 is gelegen op een waarde tussen ongeveer 11 en 13.

25

## Voorbeelden

### Algemeen

De membranen die worden gebruikt zijn van het holle vezeltype, gemaakt van polyethersulfon/PVP-type; 20 vezels met een lengte van 300 mm zijn opgenomen in een module, met een oppervlak van 0,0235 m<sup>2</sup>. Bier wordt door de vezels gepompt bij een begindruk van 1 bar.

35

#### 1. Standaard vervuilingsprocedure voor membranen

Bier met een temperatuur van 0 ( $\pm$  1) °C wordt gefiltreerd door de membranen bij een constante flux van 107 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> onder cross flow omstandigheden (snelheid is 2 m/s). De procedure wordt voortgezet totdat de transmembraandruk hoger is dan 1,6 bar (gewoonlijk duurt het 4 uur). Na de

40

vervuiling is de schoonwaterflux gelegen op een waarde tussen 7500-15000 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

2. Wasstappen voorafgaand aan en/of na de oxidatieve-  
5 reinigingsstap (bijvoorbeeld met perjodaat, perjo-  
daat/persulfaat, jodaat/permanganaat) kunnen één of meer van de  
volgende procedures omvatten:

a. Een terugspoelstroom die bestaat uit de volgende  
stappen: een terugspoeling met omgekeerde osmose-water gedurende  
10 20 seconden, gevolgd door een spoeling met 0,01 M NaOH-oplossing  
gedurende 180 seconden en ten slotte met omgekeerde osmose-water  
gedurende 140 seconden.

b. Alkalibehandeling, uitgevoerd met een NaOH-oplossing  
bij een pH van 12 en bij een temperatuur van 60 °C.

15 c. Een zuurbehandeling, uitgevoerd met salpeterzuur bij  
een pH van 2 gedurende 10 minuten bij kamertemperatuur.

d. (alternatief) Een oxidatieve behandeling wordt uit-  
gevoerd met waterstofperoxide en NaOH.

20 De flux van een nooit gebruikte membraanmodule bedraagt  
50000-55000 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Hierna zullen voorbeelden van de uitvinding worden ge-  
geven, zonder het bereik ervan echter te beperken. De bepaling  
25 van de schoonwaterflux in elk voorbeeld, vormt gelijktijdig ook  
een wasstap met schoon water. De tijd gedurende welke de reini-  
gingsstap met de perjodaatoplossing wordt uitgevoerd in de voor-  
beelden bedraagt tot aan ongeveer 45 minuten, tenzij dit anders  
is aangeduid. Wanneer deze tijd is verlopen kan de concentratie  
30 van de perjodaatoplossing worden verlaagd. Algemeen gesproken is  
de laagst werkzame concentratie van de perjodaatoplossing onge-  
veer gelegen op een waarde tussen 8\*10<sup>-5</sup> - 0,5 M. De concentratie  
van een regeneratiemiddel (oxiderend middel zoals hypochloriet,  
hypobromiet of een perzuur) varieert in het algemeen op een  
35 waarde vanaf 2\*10<sup>-4</sup> - 2 M, bij voorkeur op een waarde tussen  
5\*10<sup>-4</sup> en 2 M.

#### Voorbeeld 1. Reiniging met perjodaat/natriumhydroxide

40 Een verontreinigd membraan wordt gereinigd door een te-  
rugspoeling zoals hiervoor is beschreven. De schoonwaterflux na  
deze behandeling bedraagt 10.000 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Vervolgens

wordt door de module heen een oplossing gecirculeerd die perjodaat (0,024 M) alsmede natriumhydroxide (0,04 M) bevat. De temperatuur van de oplossing wordt gehouden op een waarde van 70 °C tijdens deze hele procedure. Na 45 minuten wordt de module verwijderd en gewassen met een alkalische oplossing. De schoonwaterflux na deze behandeling bedraagt 49000 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Voorbeeld 2 Reiniging met perjodaat/natriumhydroxide/ natriumperdisulfaat

Door een vervuilde membraanmodule, die is voorgereinigd door middel van een terugspoeling, wordt een waterige oplossing gecirculeerd die perjodaat (0,46 mM), natriumperdisulfaat (0,008 M) en natriumhydroxide (0,11 M) bevat. De temperatuur van de behandeling wordt op een waarde van 70 °C gehouden, gedurende de gehele procedure. Na 45 minuten wordt de module verwijderd uit de oplossing. De schoonwaterflux na deze behandeling bedraagt 48800 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Voorbeeld 3 Reiniging met perjodaat bij een pH van 3.

Door een vervuilde membraanmodule, die is voorgereinigd door een terugspoeling, wordt een waterige oplossing van perjodaat (in een concentratie van 9,4 mM) gecirculeerd bij een temperatuur van 25 °C en een pH van 3. Na een blootstelling die 45 minuten heeft geduurd, wordt de module verwijderd uit de oplossing en gewassen met een alkalische oplossing. De schoonwaterflux bedraagt 41800 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Voorbeeld 4 Reiniging met jodaat/permanganaat.

Een vervuilde membraan wordt gereinigd door een terugspoeling zoals hiervoor is beschreven. De schoonwaterflux na deze behandeling bedraagt 9700 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Vervolgens wordt de module gereinigd door een oplossing die jodaat (1,2 mM) en tevens kaliumpermanganaat (0,032 M) en NaOH (0,08 M) bevat, daar doorheen gecirculeerd. De temperatuur van de oplossing wordt gehouden op een waarde van 60 °C. Na 45 minuten wordt de membraan gewassen met een oplossing die ascorbinezuur (0,5%) en oxaalzuur (0,5%) bevat om mangaandioxide (MnO<sub>2</sub>) te verwijderen. De schoonwaterflux na deze behandeling bedraagt 48500 l.m<sup>-2</sup>.hr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Op alternatieve wijze kan deze methode ook worden uitgevoerd onder gebruikmaking van een combinatie van jodaat en monoperoxopersulfaat, waarbij de hoeveelheden van deze verbindin-

gen welke nodig zijn om overeenkomstige resultaten te verkrijgen, op geschikte wijze kunnen worden gekozen door een deskundige in de techniek.

5 Voorbeeld 5 Reiniging met natriumjodaat en persulfaat

Door een vervuilde membraanmodule, die is voorgereinigd door middel van een terugspoeling, wordt een waterige oplossing van jodaat (0,010 M) en 0,011 M NaOH gecirculeerd bij een temperatuur van 70 °C en bij een pH van 7. Na 45 minuten blootstelling wordt de module verwijderd uit de oplossing en gewassen met een zure oplossing. De schoonwaterflux bedraagt dan 16000  
10  $\text{l.m}^{-2}.\text{hr}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Dit impliceert dat jodaat niet bijdraagt aan de reiniging en dat de reiniging zoals die staat beschreven in de voorbeelden 1 tot en met 4 toe te schrijven is aan de werking  
15 van perjodaat.

Voorbeeld 6 Reiniging met perjodaat/natriumhydroxide/ waterstofperoxide

Door een vervuilde membraanmodule, die is voorgereinigd door middel van een terugspoeling, wordt een waterige oplossing die perjodaat (1,2 mM), natriumhydroxide (0,11 M) bevat, gecirculeerd. Tijdens de reinigingsprocedure wordt waterstofperoxide gedoseerd (totale hoeveelheid is 45 mmol/liter). De temperatuur van deze behandeling wordt op een waarde van 70 °C gehouden gedurende de gehele procedure. Na 45 minuten wordt de module  
20 verwijderd uit de oplossing. De schoonwaterflux na deze behandeling bedraagt 40700  $\text{l.m}^{-2}.\text{hr}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .  
25

Voorbeeld 7 Reiniging met perjodaat/natriumhydroxide

30 De procedure zoals die is beschreven in Voorbeeld 6 werd herhaald, maar nu zonder een toevoeging van waterstofperoxide. De schoonwaterflux van deze behandeling bedraagt 34200  $\text{l.m}^{-2}.\text{hr}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .

**CONCLUSIES**

1. Werkwijze voor het reinigen van uitrusting voor de bewerking van vloeistoffen die organische materialen bevatten, omvattende het in contact brengen van de uitrusting met een oplossing van een perjodaat verbinding.

5           2. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij de oplossing een pH-waarde heeft van ongeveer 6 of minder en waarbij de werkwijze voorts omvat de stap van het in contact brengen van de uitrusting met een oplossing die een pH-waarde heeft van ongeveer 6 of hoger.

10           3. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij een oplossing van een perjodaat wordt gebruikt bij een pH-waarde van ongeveer 6 of hoger en die voorts een additioneel oxidatiemiddel omvat, bijvoorbeeld peroxydisulfaat, waterstofperoxide of een perzuur.

15           4. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij de werkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur die is gelegen op een waarde tussen 15 °C en 95 °C, bij voorkeur tussen 60 °C en 95 °C, met meer voorkeur tussen 70 °C en 95 °C.

20           5. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij de perjodaatverbinding wordt gebruikt bij een concentratie die is gelegen op een waarde tussen  $8 \cdot 10^{-5}$  en 0,5 M, bij voorkeur tussen  $4 \cdot 10^{-4}$  en 0,5 M.

25           6. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 2, waarbij de concentratie van de perjodaatverbinding is gelegen op een waarde tussen ongeveer 2 en ongeveer 9 mM.

            7. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 3, waarbij de concentratie van de perjodaatverbinding minder is dan 1,2 mM, bij voorkeur 1,1 mM.

30           8. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij de perjodaat die heeft gereageerd in de reinigingswerkwijze wordt geregenereerd door een oxiderend middel bij een pH van ongeveer 6 of hoger.

35           9. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 3, waarbij het additionele oxiderende middel een peroxydisulfaat is, bij voorkeur een oplosbaar zout daarvan.

            10. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 8, waarbij het regenererende oxiderende middel wordt toegevoegd in een concentratie van 3 tot 20 mM, bij voorkeur 6 tot 15 mM en met

meer voorkeur 6 tot 12 mM.

11. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 10, waarbij het regenererende oxiderende middel een hypochloriet, een hypobromiet of ozon is.

5 12. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 2, waarbij de perjodaatbehandeling wordt gevolgd door een behandeling met een oxiderend middel dat reactief is ten opzichte van dialdehyde polysacchariden.

10 13. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 12, waarbij de regeneratie wordt uitgevoerd door een oxiderend middel dat wordt gekozen uit elk van een hypochloriet, monoperoxy-sulfaat of een perzuur, of door elektrochemische middelen.

15 14. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 12, waarbij het regenerende oxiderende middel wordt gebruikt in een waterige oplossing in een concentratie die is gelegen in het traject van  $2 \cdot 10^{-4}$  tot 2 M, bij voorkeur in het traject van  $5 \cdot 10^{-4}$  tot 2 M, met meer voorkeur in het traject van  $5 \cdot 10^{-3}$  tot 1 M.

20 15. Werkwijze in overeenstemming met conclusie 1, waarbij de procesuitrusting een filter, bij voorkeur een membraanfilter, is.

# SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

## RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE		
	NL 47184-MP		
Nederlands aanvraag nr.	Indieningsdatum		
2000790	31-07-2007		
	Ingeroepen voorrangsdatum		
Aanvrager (Naam)			
X-Flow B.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.		
21-12-2007	SN 49598		
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC)			
	B08B3/08	B08B9/00	B01D41/04
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>			
Onderzochte minimumdocumentatie .			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
IPC8	B08B B67D	B01D	C11D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III.	<input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)		
IV.	<input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)		

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET  
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND  
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar  
de stand van de techniek  
**NL 2000790**

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
INV. B08B3/08 B08B9/00 B01D41/04

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

**B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK**

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
B08B B01D C11D B67D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het onderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN**

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 2005/028845 A1 (LABIB ET AL) 10 februari 2005 (2005-02-10)	1,4-15
Y	samenvatting alinea [0001] alinea [0033] - alinea [0034] alinea [0039] - alinea [0040] alinea [0043] alinea [0098] conclusies	2,3
Y	DE 195 03 060 A1 (HENKEL-ECOLAB GMBH & CO OHG) 8 augustus 1996 (1996-08-08)	2,3
A	samenvatting kolom 1, regel 3 - regel 14 kolom 1, regel 64 - kolom 4, regel 29 conclusies	1,4,15
	----- -/--	

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

\*A\* niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft

\*D\* in de octrooiaanvraag vermeld

\*E\* eerdere octrooi(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven

\*L\* om andere redenen vermelde literatuur

\*O\* niet-schriftelijke stand van de techniek

\*P\* tussen de voorrangsdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur

\*T\* na de indieningsdatum of de voorrangsdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding

\*X\* de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur

\*Y\* de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht

\*Z\* lid van dezelfde octroofamilie of overeenkomstige octrooipublicatie

Datum waarop het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type werd voltooid

18 Maart 2008

Verzenddatum van het rapport van het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

van der Zee, Willem

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET  
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND  
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar  
de stand van de techniek  
NL 2000790

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 5 441 665 A (MASSAIOLI) 15 augustus 1995 (1995-08-15) samenvatting kolom 1, regel 5 - regel 12 kolom 1, regel 64 - kolom 2, regel 66 kolom 3, regel 37 - regel 66 kolom 5, regel 16 - regel 18 voorbeelden 13-16 conclusies	1,3-7,9
A	----- US 2002/077035 A1 (WANG ET AL) 20 juni 2002 (2002-06-20) alinea [0050] - alinea [0053]	1,4-7
A	----- US 6 538 132 B1 (BESEMER ET AL) 25 maart 2003 (2003-03-25) in de aanvraag genoemd samenvatting kolom 1, regel 6 - regel 9 kolom 1, regel 29 - regel 67 kolom 2, regel 25 - regel 27 conclusies	8,10,11, 13,14
A	----- WO 2006/015626 A (ECOLAB INC. ET AL) 16 februari 2006 (2006-02-16) samenvatting alinea [0001] alinea [0010] - alinea [0016] alinea [0029] conclusies	1,2,4

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET  
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND  
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octroofamilie

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar  
de stand van de techniek

NL 2000790

In het rapport genoemd octrooigeeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 2005028845	A1	10-02-2005	GEEN
DE 19503060	A1	08-08-1996	AT 178500 T 15-04-1999 DK 808212 T3 18-10-1999 WO 9623579 A1 08-08-1996 EP 0808212 A1 26-11-1997
US 5441665	A	15-08-1995	GEEN
US 2002077035	A1	20-06-2002	GEEN
US 6538132	B1	25-03-2003	AT 281408 T 15-11-2004 AU 5431600 A 28-12-2000 BR 0011371 A 26-02-2002 DE 60015537 D1 09-12-2004 DE 60015537 T2 24-03-2005 ES 2228543 T3 16-04-2005 HU 0201424 A2 28-08-2002 JP 2003501334 T 14-01-2003 WO 0075070 A1 14-12-2000 PL 352490 A1 25-08-2003 ZA 200109336 A 13-11-2002
WO 2006015626	A	16-02-2006	GEEN



File No. SN49598	Filing date (day/month/year) 31.07.2007	Priority date (day/month/year)	Application No. NL2000790
International Patent Classification (IPC) INV. B08B3/08 B08B9/00 B01D41/04			
Applicant X-Flow B.V. te Enschede			

This opinion contains indications relating to the following items:

- Box No. I Basis of the opinion
- Box No. II Priority
- Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- Box No. IV Lack of unity of invention
- Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- Box No. VI Certain documents cited
- Box No. VII Certain defects in the application
- Box No. VIII Certain observations on the application

	Examiner van der Zee, Willem
--	---------------------------------

## WRITTEN OPINION

Application number

NL2000790

---

### Box No. I Basis of this opinion

---

1. This opinion has been established on the basis of the latest set of claims filed before the start of the search.
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
  - a. type of material:
    - a sequence listing
    - table(s) related to the sequence listing
  - b. format of material:
    - on paper
    - in electronic form
  - c. time of filing/furnishing:
    - contained in the application as filed.
    - filed together with the application in electronic form.
    - furnished subsequently for the purposes of search.
3.  In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

---

### Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

---

#### 1. Statement

Novelty	Yes: Claims	2, 3, 5-15
	No: Claims	1, 4
Inventive step	Yes: Claims	
	No: Claims	1-15
Industrial applicability	Yes: Claims	1-15
	No: Claims	

#### 2. Citations and explanations

**see separate sheet**

**WRITTEN OPINION**

Application number

NL2000790

---

**Box No. VII Certain defects in the application**

see separate sheet

---

**Box No. VIII Certain observations on the application**

see separate sheet

**Re Item I**

**Basis of the report**

The examination is carried out on the following application documents:

Description, pages: 1-11 as originally filed,  
Claims, No: 1-15 as originally filed.

**Re Item V**

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;  
citations and explanations supporting such statement**

1. Reference is made to the following documents:

D1: US-A1-2005/0028845  
D2: DE-A1-19503060  
D3: US-A-5441665  
D4: US-A1-2002/0077035  
D5: US-B1-6538132  
D6: WO-A-2006/015626

2. The following is stated under reference to Item VIII of this Written Opinion, whereby it is to be noted that unclear features cannot be employed for assessing novelty or inventive step.

2.1 The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

"Werkwijze voor het reinigen van uitrusting voor de bewerking van vloeistoffen die organische materialen bevatten (see paragraphs 0001 and 0098), omvattende het in contact brengen van de uitrusting met een oplossing van een perjodaat verbinding (see paragraphs 0033 and 0039).".

The subject-matter of claim **1** is therefore deprived of novelty and hence, the present application does not meet the criteria of patentability.

- 2.2 With regard to the subject-matter of claim **1**, further reference is made to the documents D2-D6, see the passages cited in the Search Report.
3. Since independent claim **1** does not meet the criteria of patentability, the direct dependencies of claims **2-5, 8** and **15** on claim **1**, cause that it is at present questionable whether the requisite unity of invention in respect of the subject-matter of the various dependent claims still exists. Nevertheless, the following statements in respect of these dependent claims **2-5, 8** and **15** are made in this Written Opinion.

Dependent claims **2-15** do not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements with respect to novelty or inventive step, the reasons being as follows:

- 3.1 The additional features of dependent claims **2** and **3** have already been employed in a "werkwijze voor het reinigen van uitrusting voor de bewerking van vloeistoffen die organische materialen bevatten", see the passages cited with regard to the document D2 in the Search Report. It would therefore be obvious to the person skilled in the art, to apply these features to a "werkwijze voor het reinigen van uitrusting voor de bewerking van vloeistoffen die organische materialen bevatten" according to the document D1, thereby arriving at a "werkwijze voor het reinigen van uitrusting voor de bewerking van vloeistoffen die organische materialen bevatten" according to any one of the claims **2** or **3**.
- 3.2 The additional features of dependent claim **4** are known in the field concerned, see the passages cited with regard to the document D1 in the Search Report.
- 3.3 The additional features of dependent claims **5-15** merely concern features which a skilled person would select in accordance with the circumstances, without the exercise of inventive skill. See e.g. the documents D1-D6, cf. the passages cited in the Search Report.

4. Claims **1-15** meet the requirement of industrial applicability.

**Re Item VII**

**Certain defects in the application**

The following is to be noted:

1. The documents D1-D4 and D6 have not been identified in the description and their relevant background art has not been briefly discussed.
2. The unit "M" employed on e.g page 7, line 9 is not additionally expressed in terms of the metric system.
3. Independent claims should be in the two-part form.

**Re Item VIII**

**Certain observations on the application**

The following is remarked:

1. The expression "ongeveer" in claims **2, 3, 6** and **8** causes a lack of clarity, because it is not clear what the limits of the technical features concerned are.
2. The expressions "bijvoorbeeld" in claim **3**, "bij voorkeur" in claims **4, 5, 7, 9, 10, 14** and **15** and "met meer voorkeur" in claims **4, 10** and **14** have no limiting effect on the scope of these claims and the features associated with these expressions are to be regarded as entirely optional.

3. It is to be noted, that alternatives of the expressions "of" in claims **3**, **11** and **13** and "dat wordt gekozen uit" in claim **13** are allowed but are considered technically equivalent and substitutable.
4. The unit "M" employed in claims **5**, **6**, **7**, **10** and **14** is not additionally expressed in terms of the metric system.