



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006883**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Dispergerende en biologisch afbrekende preparaten voor de behandeling van door koolwaterstoffen verontreinigde oppervlakten.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C02F 3/00, C08L 61/28, C08L 61/30.
- ⑦1 Aanvrager: Institut Francais du Pétrole te Rueil Malmaison, Frankrijk.
- ⑦2 Uitvinder(s): - -
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8006883.
- ②2 Ingediend 18 december 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 20 december 1979.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7931562 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Dispergerende en biologisch afbrekende preparaten voor de behandeling van door koolwaterstoffen verontreinigde oppervlakten.

Door Aanvraagster worden als uitvinders genoemd: Claude GATELLIER, Andrée
5 PLESSIS, Patrick GATEAU, en Jean-Pierre DURAND.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe preparaten, die toegepast kunnen worden om zoet en zout water te zuiveren van verontreinigingen, die afkomstig zijn uit aardolie.

10 Ter bestrijding van dit type verontreiniging, dat veroorzaakt wordt door ruwe aardolie en door raffinage van aardolie verkregen fracties en meer in het algemeen koolwaterstoffen, kan men gebruik maken van fysisch-mechanische methoden voor het verzamelen van de verontreinigingen, doch meestal blijkt de toepassing van deze methoden onmogelijk te
15 zijn. Men ziet zich dan gedwongen om het grootste gedeelte van de verontreinigingen in de minst schadelijke vorm als mogelijk is op hun plaats te laten gedurende de tijd, waarin men een zuiverende afbraak kan uitvoeren onder toepassing van natuurlijk aanwezige micro-organismen, of bijvoorbeeld in de vorm van lyophilisaten aan het milieu toegevoegde micro-organismen,
20 waarvan de stofwisseling tot stand gebracht moet worden.

Het is overigens bekend, dat de microflora van grondsoorten, afzettingen, zoet of zout water verscheidene soorten micro-organismen bevat, die in staat zijn om het grootste gedeelte van de koolwaterstoffen en aardolieprodukten om te zetten en te assimileren, doch de snelheid van
25 de biochemische reakties en de omvang van de processen zijn beperkt door verschillende fysisch-chemische factoren en in het bijzonder door een middelmatige concentratie van de verbindingen, die de microflora assimileerbare stikstof en fosfor verschaffen. Een andere beperking vloeit voort uit het contactoppervlak tussen de olie en het water, waarvan het grens-
30 vlak dat een bevoorrechte plaats is voor de afbraakreacties, bevolkt moet kunnen worden door de zuiverende microflora.

Men weet sinds lang, dat de biologische afbraak van aardolieprodukten versneld wordt door de toevoeging van voedingsstoffen zoals ammoniumzouten, nitraten en fosfaten, doch in open milieu is het niet eco-
35 nomisch om deze zouten eenvoudigweg toe te voegen aan het verontreinigde water of de bodem op grond van hun te grote oplosbaarheid in water. Om dit nadeel op te heffen is van verschillende zijden voorgesteld om gebruik te maken van in vetten oplosbare verbindingen, die stikstof en fosfor bevatten. Bijvoorbeeld beschrijft het Franse octrooischrift 2.392.941 de toepassing
40 van lecithine en het Franse octrooischrift 2.346.292 de toepassing van

800688 3

ureumderivaten van organische aldehyden, die tenminste vier koolstofatomen bevatten. De laatstgenoemde verbindingen hebben het nadeel dat zij kostbaar zijn.

Men heeft nu nieuwe biologisch afbreekbare en economische
5 preparaten gevonden, die tegelijkertijd werkzaam zijn als dispergeermiddel voor de aardolie en als voedingsstof voor de micro-organismen.

In het algemeen worden de preparaten volgens de uitvin-
ding gevormd uit stikstof-bevattende verbindingen in de vorm van melamine-
derivaten, verbindingen met een hydroxylgroep, fosforverbindingen en opper-
10 vlakactieve stoffen.

Meer in het bijzonder kan de van melamine afgeleide stik-
stofverbinding verkregen worden door reactie van melamine en formaldehyde
of door reactie van melamine, ureum en formaldehyde.

Deze condensatieprodukten kunnen bijvoorbeeld verkregen
15 worden door een waterige formaldehyde-oplossing, waarvan de pH op een waar-
de tussen 8 en 9 gebracht wordt, te laten reageren met melamine en eventue-
eel ureum in zodanige hoeveelheden, dat een verhouding van NH₂-groepen tot
CHO-groepen tussen 0,5 en 3 en bij voorkeur omstreeks 1,5 wordt verkregen.

Aan deze condensatieprodukten wordt tenminste één hydro-
20 xyverbinding met bijvoorbeeld 1 tot 6 koolstofatomen, gekozen uit de mono-
alkanolen en mono-alkylverbindingen van ethyleenglycol, toegevoegd. Als
voorbeeld van dergelijke verbindingen kunnen genoemd worden methanol, etha-
nol, isopropanol, de monoethylether en de monobutylether van ethyleenglycol.
Bij voorkeur gebruikt men de monoethylether van ethyleenglycol.

25 Bij de bereiding van de preparaten volgens de uitvinding
wordt de hydroxylverbinding met voordeel reeds bij het einde van de conden-
satiereactie van melamine (met formaldehyde of met ureum en formaldehyde)
toegevoegd.

In het algemeen wordt de pH van de aldus verkregen oplos-
30 sing vervolgens op een waarde van 8,5 tot 10 gebracht, bijvoorbeeld door
toevoeging van natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde.

De in de preparaten volgens de uitvinding toegepaste fos-
forverbindingen worden meer in het bijzonder gekozen uit de kaliumzouten
van fosforzuuresters van oxyethyleengroepen-bevattende vetalkanolen en ge-
35 neutraliseerde gefosfateerde oxyethyleengroepen-bevattende alkylfenolen.

De in de preparaten volgens de uitvinding aanwezige opper-
vlakactieve stoffen worden gekozen uit de produkten met een hydrofiel/lipo-
fiel-evenwicht (HLB) tussen 1 en 13, bij voorkeur tussen 4 en 9. Als voor-
beelden van dergelijke verbindingen kunnen genoemd worden:

	- sorbitan-monolauraat	HLB :	1,9
	- ethyleenglycol-monostearaat		2,0
	- sorbitan-trioleaat		2,5
	- glycerol-monolauraat		4,0
5	- sorbitan-monooleaat		4,3
	- anhydrosorbitol-monooleaat		5,3
	- ethoxygroepen-bevattende primaire alkanolen met 12-13 koolstofatomen		6,2
	- polyethyleenglycol 400-dioleaat		7,2
10	- polyethyleenglycol 300-monooleaat		9,5
	- polyethyleenglycol 400-monooleaat		11,0

Het is mogelijk en in de meeste gevallen aan te bevelen om tenminste twee verschillende oppervlakactieve stoffen toe te passen. In dat geval moet de globale HLB-waarde in het eerdervermelde bereik liggen.

15 De preparaten volgens de uitvinding kunnen tevens gevormd worden uit condensatieverbindingen van melamine, die in zuur milieu veretherd zijn met behulp van een monoalkanol zoals methanol, ethanol, propa-
nol en butanol of met behulp van een monoalkylverbinding van ethyleenglycol.

20 Zoals in het voorafgaande bevatten deze preparaten tevens fosforverbindingen en oppervlak-actieve stoffen.

Bij de bereiding van de preparaten volgens de uitvinding worden de melamineverbindingen zodanig toegepast, dat het totale stikstofgehalte van de preparaten met voordeel tussen 4 en 8 gew.% ligt. De fosfor-
derivaten worden in zodanige hoeveelheden toegepast, dat het totale fosfor-
25 gehalte van de preparaten met voordeel tussen 0,1 en 0,9 gew.% ligt. De alkanol of monoalkylverbinding van ethyleenglycol vormt met voordeel 7 tot 30 % van het totale gewicht.

De preparaten volgens de uitvinding worden bijvoorbeeld toegepast door verstuiwing op het verontreinigde oppervlak, hetzij als zo-
30 danig, hetzij in de vorm van een waterige emulsie, die verkregen kan worden door verdunning van een preparaat in zoet of zout water tot een concentra-
tie tussen 5 en 20 gew.%, bij voorkeur omstreeks 10 gew.%.

Eén van de belangrijke voordelen van deze dispergerende preparaten voor de behandeling van aardolieverontreinigingen houdt verband
35 met de organische syntheseprodukten, die ze bevatten en die dienen als voedingsstoffen voor de micro-organismen, die de koolwaterstoffen metabo-
liseren.

Deze dispergerende preparaten zijn tevens biologisch af-
brekend, aangezien zij het mogelijk maken om de biologische afbraakprocessen
40 van aardolieverontreinigingen te versnellen zonder het ecologische evenwicht

van het milieu verder te verstoren.

De uitvinding zal nader toegelicht worden door de hierna volgende, niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeeld I toont de biologisch afbreekbare aard van het
5 condensatieprodukt van melamine (de andere bestanddelen van de preparaten volgens de uitvinding zijn produkten, waarvan de biologisch afbreekbaarheid reeds bekend is).

VOORBEELD I

Aan 155 g van een waterige oplossing van formaldehyde
10 (38,7 gew.% formaldehyde) waarvan men de pH op 8,5 heeft gebracht door toevoeging van kaliumhydroxyde, voegt men 42 g melamine en 60 g ureum toe. Men roert het mengsel 15 minuten bij 90°C en laat vervolgens afkoelen tot kamertemperatuur. Men voegt dan 110 g ethyleenglycol-monoethylether toe. Men brengt de pH op 9,5 door toevoeging van kaliumhydroxyde.

15 Het verkregen produkt is een homogene heldere vloeistof met een geringe viscositeit, waarvan het stikstofgehalte 21,8 gew.% bedraagt.

Bij een waardering van de totale biologische afbreekbaarheid van dit produkt volgens een van de norm AFNOR T 90-302 afgeleide methode bedraagt de biologische afbreekbaarheid door bepaling van de organische koolstof 89% in 42 dagen.

VOORBEELD II

Aan 155 g van een waterige oplossing van formaldehyde
(38,7 gew.% formaldehyde), waarvan men de pH ingesteld heeft op 8,5 door toevoeging van kaliumhydroxyde, voegt men 126 g melamine toe.

25 Men roert het mengsel 1 uur bij 80°C, laat vervolgens afkoelen tot kamertemperatuur en voegt direkt 110 g ethyleenglycol-monoethylether toe. Men brengt de pH op 9 door toevoeging van kaliumhydroxyde. Het verkregen produkt kan dan dienen als toevoegsel aan een in de handel verkrijgbaar dispergeermiddel en hieraan aldus een biologisch afbrekend
30 karakter geven. In dit voorbeeld giet men het reactieprodukt in 500 g van het produkt COREXIT 9527 (handelsprodukt).

Het biologisch afbrekende karakter wordt aangetoond door een proef van 20 dagen in flessen, die elk gevuld zijn met zeewater, waaraan kaliummonofosfaat en ruwe aardolie is toegevoegd.

35 In de alleen met COREXIT behandelde flessen vindt men het oorspronkelijke gewicht aan aardolie terug. In de met COREXIT en het toevoegsel behandelde flessen vindt men slechts de helft van het oorspronkelijke gewicht aan aardolie terug.

De afbreekbaarheid is bepaald door extractie van de resterende aardolie met tetrachloorkoolstof en door middel van infrarood-

800688 3

spectrofotometrie.

VOORBEELD III

Aan 155 g van een waterige oplossing van formaldehyde (38,7 gew.% formaldehyde), waarvan men de pH door toevoeging van kaliumhydroxyde ingesteld heeft op 8,5, voegt men 42 g melamine en 60 g ureum toe. Men roert het mengsel 15 minuten bij 90°C en laat vervolgens afkoelen tot kamertemperatuur. Men voegt dan een mengsel van oppervlak-actieve produkten en ethyleenglycol-monoethylether toe, dat 300 g polyethyleenglycol 400, monooleaat (onder de naam SECOSOV MO 400 in de handel verkrijgbaar produkt), 200 g oxyethyleengroepen-bevattend sorbitan-monooleaat (onder de naam TWEEN 85 in de handel verkrijgbaar produkt), 107 g van een fosforzure ester van oxyethyleengroepen-bevattende octanol (onder de naam PHOSPHAC M6 A O in de handel verkrijgbaar produkt), 1,3 g kaliumhydroxyde en 110 g ethyleenglycol-monoethylether bevat.

Het verkregen produkt is een heldere homogene vloeistof met een geringe viscositeit en een stikstofgehalte van 5,8 gew.%.

Dit dispergerende produkt wordt onderworpen aan de experimentele methode ter bepaling van de doelmatige concentratie ten opzichte van het emulgerend vermogen zoals beschreven in het door het Franse Ministerium voor Milieuzaken uitgegeven rapport betreffende de gerechte-lijke bekrachtiging van aardoliedispergeermiddelen. De werkzame concentratie bedraagt 2,3 gew.%.

VOORBEELD IV

Men herhaalt Voorbeeld III, waarbij men de ethyleenglycol-monoethylether vervangt door 50 g isopropanol. De resultaten zijn vergelijkbaar met die in Voorbeeld III.

De werkzame concentratie van het preparaat bedraagt 3,2 gew.%.

VOORBEELD V

Men herhaalt Voorbeeld III, doch roert 4 uren bij 60°C in plaats van 15 minuten bij 90°C en voegt de ethyleenglycol-monoethylether toe bij 60°C. Men verkrijgt een homogene vloeistof met vergelijkbare eigenschappen als die van het produkt van Voorbeeld III.

VOORBEELD VI

Aan 155 g van een waterige oplossing van formaldehyde (38,7 gew.% formaldehyde), waarvan men de pH door toevoeging van kaliumhydroxyde ingesteld heeft op 8,5, voegt men 42 g melamine toe. Na 15 minuten roeren van het mengsel bij 90°C voegt men 60 g ureum toe en roert het mengsel opnieuw 15 minuten bij 90°C. Men laat het reactiemengsel afkoelen tot kamertemperatuur. Men voegt dan een mengsel van oppervlak-actieve produkten

8006883

en ethyleenglycol-monobutylether toe, dat 163 g polyethyleenglycol 400-monocoleaat (onder de naam SECOSOV MTO 400 in de handel verkrijgbaar produkt), 54 g natrium-dioctylsuccinaat in de vorm van een 70 gew.%'s oplossing in een mengsel van 40 gew.delen water en 60 gew.delen ethanol, 54 g oxyethyleengroepen-bevattend sorbitan-oleaat (onder de naam SORBAPHOR TO in de handel verkrijgbaar produkt), 109 g van een fosforzuurester van oxyethyleengroepen-bevattende tridecanol (onder de naam PHOSPHAC 3 TD in de handel verkrijgbaar produkt), 1,5 g kaliumhydroxyde en 110 g ethyleenglycol-monobutylether bevat.

10 Het verkregen produkt is een homogene heldere vloeistof met een geringe viscositeit, die dispergeerbaar is in zoet of zout water in de vorm van een melk. Het stikstofgehalte bedraagt 5,9 gew.%.

Onderworpen aan dezelfde proef als beschreven in Voorbeeld III bezit dit dispergerende produkt een werkzame concentratie van 15 1,8 gew.%.

VOORBEELD VII

Aan 155 g van een waterige oplossing van formaldehyde (38,7 gew.% formaldehyde), waarvan men de pH door toevoeging van kaliumhydroxyde ingesteld heeft op 9, voegt men 42 g melamine toe. Onder roeren 20 van het mengsl bij 90°C voegt men 60 g ureum toe en handhaaft deze temperatuur gedurende een totale tijd van 20 minuten.

Nog steeds onder roeren laat men het mengsel afkoelen tot kamertemperatuur, hetgeen 30 minuten duurt.

Men voegt dan een vooraf bereid mengsel van oppervlak- 25 aktieve stoffen en ethyleenglycol-monoethylether toe, waarvan de pH met behulp van kaliumhydroxyde ingesteld is op 9,5. Dit toegevoegde mengsel bevat 116 g polyethyleenglycol 400-monocoleaat (onder de naam SECOSOV MTO in de handel verkrijgbaar produkt), 58 g natrium-dioctylsuccinaat in de vorm van een 70 gew.%'s oplossing in ethyleenglycol, 19 g oxyethyleengroepen-bevattend sorbitan-oleaat (onder de naam SORBAPHOR TO in de handel 30 verkrijgbaar produkt), 32 g ethoxy-octylfosfaat (onder de naam PHOSPHAC M6 A 0 in de handel verkrijgbaar produkt), 6,5 g ethoxy-tridecylfosfaat (onder de naam PHOSPHAC 6 TD in de handel verkrijgbaar produkt) en 150 g ethyleenglycol-monoethylether.

35 Van het verkregen produkt wordt de totale biologische afbreekbaarheid bepaald volgens een van de norm AFNOR T90-302 afgeleide methode. Het produkt bezit, door bepaling van de totale hoeveelheid organische koolstof een biologische afbreekbaarheid van 97% in 42 dagen.

Het dispergerende karakter van het produkt wordt aange- 40 toond door bepaling van de werkzame concentratie volgens de in Voorbeeld

8 0 0 6 8 8 3

III beschreven methode. De werkzame concentratie bedraagt 0,9 gew.%.

De biologisch afbrekende werking van het produkt wordt aangetoond door middel van een proef met flessen, die geroerd en geïncubeerd worden bij 15°C na enten van een microflora, die afkomstig is van een op
5 zee gevonden afzetting.

Elke fles bevat 500 ml zeewater en 150 mg van een op 150°C getopte aardolie.

Wanneer men alleen de oppervlak-actieve stoffen toevoegt, neemt men geen enkele verandering van de aardoliegehalten waar. In de fles-
10 sen; waaraan voedingszouten (ammoniumzouten, fosfaten) doch geen oppervlak-actieve produkten zijn toegevoegd, neemt men een geringe afbraak van de aardolie (25% in 20 dagen) waar.

In de flessen, waaraan de oppervlak-actieve stoffen en voedingszouten zijn toegevoegd, neemt een afbraak van 61% in 20 dagen waar.

15 In de flessen, die behandeld zijn met een melk, die 180 mg zeewater en 20 mg van het eerderbeschreven dispergerende-biologisch afbrekende produkt volgens de uitvinding bevat, neemt men een afbraak van 76% in 20 dagen waar.

De bepaling van de afbraak is uitgevoerd door extractie
20 van de resterende aardolie met tetrachloorkoolstof en infrarood-spectrofotometrie.

CONCLUSIES:

1. Preparaat ter bevordering van de verwijdering van aard-
olieprodukten uit daarmee verontreinigd water langs microbiologische weg,
5 m e t h e t k e n m e r k, dat het (a) tenminste één stikstofverbinding
bestaande uit een melaminederivaat, (b) tenminste één hydroxylgroep-bevat-
tende verbinding, (c) tenminste een fosforverbinding en (d) tenminste één
oppervlak-actieve stof bevat.
2. Preparaat volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k,
10 dat het melamine-derivaat (a) verkregen is door reactie van melamine en
formaldehyde of door reactie van melamine, ureum en formaldehyde.
3. Preparaat volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de hydroxylgroep-bevattende verbinding (b) 1-6 koolstofatomen
bevat en bestaat uit een monoalkanol of monoalkylverbinding van ethyleen-
15 glycol.
4. Preparaat volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k,
dat de monoalkylverbinding van ethyleenglycol de monoethylether of mono-
butylether van ethyleenglycol is.
5. Preparaat volgens conclusie 1-4, m e t h e t k e n-
20 m e r k, dat de hydroxylgroep-bevattende verbinding (b) aan het einde van
de condensatiereactie van melamine is toegevoegd.
6. Preparaat volgens conclusie 1-5, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de door condensatie verkregen melamineverbinding (a) is ver-
etherd met een alcohol met 1-6 koolstofatomen.
- 25 7. Preparaat volgens conclusie 1-6, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de fosforverbinding (c) bestaat uit een kaliumzout van een
fosforzuurester van een oxyethyleengroepen-bevattende vetalcohol of een
geneutraliseerde gefosfateerde alkylfenol.
8. Preparaat volgens conclusie 1-7, m e t h e t k e n-
30 m e r k, dat de oppervlak-actieve stof (d) een hydrofiel-lipofiel-evenwicht
van 1 tot 13 bezit.
9. Preparaat volgens conclusie 8, m e t h e t k e n m e r k,
dat de oppervlak-actieve stof (d) een hydrofiel-lipofiel-evenwicht van 4
tot 9 bezit.
- 35 10. Preparaat volgens conclusie 1-9, m e t h e t k e n-
m e r k, dat het tenminste twee oppervlak-actieve stoffen bevat.
11. Preparaat volgens conclusie 1-10, m e t h e t k e n-
m e r k, dat het stikstofgehalte 4-8 gew.% bedraagt.
12. Preparaat volgens conclusie 1-11, m e t h e t k e n-
40 m e r k, dat het fosforgehalte 0,1-0,4 gew.% bedraagt.

8006883

13. Preparaat volgens conclusie 1-12, m e t h e t k e n-
m e r k, dat het gehalte aan monoalkanol of monoalkylverbinding van ethy-
leenglycol 7-30 gew.% bedraagt.

14. Waterige emulsie voor de behandeling van verontreinigde
5 grond, m e t h e t k e n m e r k, dat de emulsie verkregen is onder toe-
passing van een preparaat volgens één of meer der conclusies 1-13.

15. Waterige emulsie, m e t h e t k e n m e r k, dat deze
5-20 gew.% van een preparaat volgens één of meer der conclusies 1-13 in
zoet water of zeewater bevat.

10