



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400190**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het verwijderen van olie uit een olie-in-water dispersie en methode voor de bereiding van een vast materiaal dat geschikt is voor genoemde werkwijze.**
- ⑤1 Int.Cl³.: B01D 17/02, C08J 7/12, C03C 25/00.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A.T. Puister c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8400190.
- ②2 Ingediend 20 januari 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 17 februari 1983.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8304389 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 17 september 1984.

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

WERKWIJZE EN INRICHTING VOOR HET VERWIJDEREN VAN OLIE
UIT EEN OLIE-IN-WATER DISPERSIE EN METHODE VOOR
DE BEREIDING VAN EEN VAST MATERIAAL DAT
GESCHIKT IS VOOR GENOEMDE WERKWIJZE

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het scheiden van twee vloeistoffen door een dispersie van negatief geladen druppeltjes van een vloeistof in een waterige vloeistof langs het oppervlak van een vast materiaal te leiden, 5 waardoor een samengevloeiende, gedispergeerde vloeistof ontstaat en door de samengevloeiende, gedispergeerde vloeistof van de waterige vloeistof te scheiden nadat de waterige vloeistof het vaste materiaal heeft verlaten. De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een dergelijk 10 vast materiaal en op het aldus bereide vaste materiaal. De uitvinding heeft verder betrekking op een inrichting voor genoemde scheiding die genoemd vast materiaal bevat.

In de industrie wordt dikwijls gebruik gemaakt van een werkwijze voor bovengenoemde scheiding, bijvoorbeeld van olie 15 van een dispersie daarvan in een waterige vloeistof. Deze oliedruppeltjes zijn gewoonlijk negatief geladen. Deze olie kan een koolwaterstofolie zijn, bijvoorbeeld een ruwe minerale olie, gasolie of kerosine, of een plantaardige olie, bijvoorbeeld sojaboon- of katoenzaadolie. Voorbeelden van dergelijke disper- 20 sies zijn door olie verontreinigd koelwater, de in een tanker gebruikte wasvloeistof die ruwe minerale olie bevat en water dat in olieraffinaderijen voor produktbehandeling wordt gebruikt. Voordat dit gebruikte water in rivieren, kanalen of in zee kan worden geloosd, moet gedispergeerde olie eruit worden ver- 25 wijderd.

Door genoemde dispersie langs het oppervlak van een geschikt vast materiaal te leiden, hebben de gedispergeerde druppeltjes de neiging samen te vloeien, waardoor zij grotere druppels vormen en deze grotere druppels kunnen gemakkelijker
5 uit de waterige vloeistof worden verwijderd, bijvoorbeeld met behulp van de zwaartekracht. Het is echter soms niet gemakkelijk gebleken een bevredigend samenvloeiingseffect te verkrijgen. Het samenvloeiingseffect, dat in een percentage wordt uitgedrukt, wordt hierin gedefinieerd als:

$$F - P$$

$$\frac{\quad}{F} \times 100$$

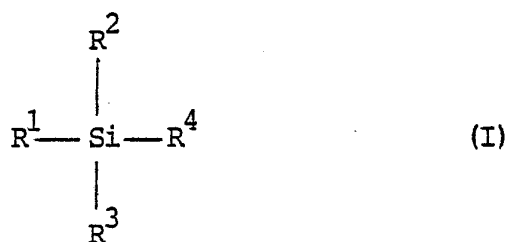
10 waarin F de gedispergeerde hoeveelheid vloeistof in de waterige vloeistof stroomopwaarts van het oppervlak van vast materiaal is en P de gedispergeerde hoeveelheid vloeistof in de waterige vloeistof stroomafwaarts van het oppervlak van vast materiaal is na verwijdering van de samengevloede, gedispergeerde vloeistof.

15 Een voorbeeld van een werkwijze waarvan het nuttig effect kan worden verbeterd, wordt beschreven in het Britse octrooi-schrift 2.038.300. Met behulp van deze bekende werkwijze werd de gemiddelde gedispergeerde hoeveelheid olie verminderd van 33 mg/l tot 9 mg/l, waaruit een nuttig effect van slechts

20 73 % blijkt. Aanvraagster heeft waargenomen dat tijdens continu bedrijf gedurende een langere periode het bed in toenemende mate verstopt geraakt met van de gedispergeerde vloeistof afkomstige vloeistof, zodat de behandeling moet worden stopgezet. In deze bekende werkwijze worden de vezels in te grote mate bevochtigd
25 door van de gedispergeerde vloeistof afkomstige vloeistof, fungeren zij in de eerste plaats als filter en geven zij in geringe mate van de gedispergeerde vloeistof afkomstige samen-gevloede vloeistof af; in een dergelijke situatie wordt een hoge tegendruk waargenomen. De tegendruk wordt gedefinieerd als
30 het verschil tussen de druk stroomopwaarts van het samen-

8400190

- vloeiingsbed en de druk stroomafwaarts van het samenvloeiingsbed. Bovendien wordt het in deze bekende werkwijze gebruikte vaste materiaal in twee stappen vervaardigd, terwijl elke stap tamelijk gecompliceerd is. In de eerste stap wordt een
- 5 anorganische vaste stof, die oppervlakte-hydroxylgroepen bevat, in reactie gebracht met bepaalde silaan-koppelingsmiddelen, en in de tweede stap wordt het in de eerste stap gevormde produkt bij verhoogde temperatuur in reactie gebracht met een N-gesubstitueerd imide van een alkenyl-gesubstitueerd dicarbonzuur.
- 10 Voor beide stappen is een lange reactieperiode - een aantal uren - nodig en zij worden beide in koolwaterstofoplosmiddelen uitgevoerd. Verder wordt aanbevolen dat genoemde alkenylgroepen lange groepen zijn die een molecuulgewicht van 300-2100 hebben.
- Thans is een werkwijze gevonden waarmee de gedispergeerde,
- 15 negatief geladen druppeltjes met een aanzienlijk beter samenvloeiingseffect kunnen worden verwijderd, welk effect gedurende een zeer lange periode kan worden gehandhaafd. Voor dit doel wordt vast materiaal gebruikt dat op een aanzienlijk eenvoudiger manier kan worden bereid.
- 20 De uitvinding verschaft derhalve een werkwijze voor het scheiden van twee vloeistoffen door een dispersie van negatief geladen druppeltjes van een vloeistof in een waterige vloeistof langs het oppervlak van een vast materiaal te leiden, waardoor een samengevloide, gedispergeerde vloeistof ontstaat en door de
- 25 samengevloide, gedispergeerde vloeistof van de waterige vloeistof te scheiden nadat de waterige vloeistof het vaste materiaal heeft verlaten, in welke werkwijze het vaste materiaal is vervaardigd door een vast materiaal dat actieve waterstofatomen in oppervlaktegroepen bevat of een polyolefine in aanwezigheid
- 30 van water in aanraking te brengen met een verbinding met de algemene formule (I):

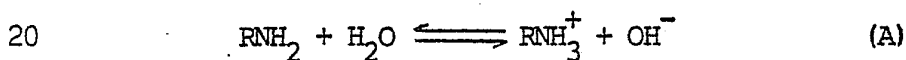


waarin R^1 een alifatische of cycloalifatische groep voorstelt die ten minste één gesubstitueerde of ongesubstitueerde aminogroep bevat, R^2 een hydrolyseerbare groep en elke R^3 en R^4 een hydrolyseerbare of niet-hydrolyseerbare organische groep of
5 een hydrolyseerbaar atoom voorstelt.

Door middel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden de negatief geladen druppeltjes gewoonlijk verwijderd met een samenvloeiingseffect van meer dan 95 % en in veel gevallen tot een niveau onder 5 volumedelen per miljoen
10 (vdpm).

De uitvinders hebben gevonden dat de aanwezigheid van aminogroepen in verbindingen met de algemene formule (I) voldoende is om een hoog samenvloeiingseffect te bereiken, terwijl de aanwezigheid van alkenyl-gesubstitueerde dicarboximidogroepen
15 niet noodzakelijk is. Dit zou als volgt kunnen worden verklaard. De uitvinding is echter geenszins tot deze verklaring beperkt.

In een waterige omgeving worden aminen volgens vergelijking (A) geprotoneerd:



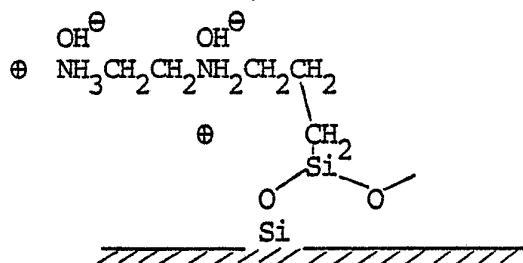
waarin R een organische groep voorstelt. Wanneer het vast materiaal, dat in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt gebruikt, in een waterige vloeistof wordt ondergedompeld die een pH beneden bijvoorbeeld 9 heeft, verschuift vergelijking
25 (A) naar rechts. Het resultaat is het ontstaan van een aanzien-

- lijk aantal positief geladen, quaternaire ammoniumgroepen die een positieve lading geven aan het oppervlak van vast materiaal. Aangezien de gedispergeerde druppeltjes negatief geladen zijn, trekt het vaste materiaal deze druppeltjes sterker aan.
- 5 Alifatische aminogroepen hebben een dissociatieconstante van bijvoorbeeld 4×10^{-4} , zodat de associatiegraad met waterstofatomen, waardoor de quaternaire ammoniumgroep ontstaat, ongeveer 97 % bij een pH van 9 is. Bij een pH beneden 9 worden de aminogroepen zelfs beter geïoniseerd, waardoor een doelmatige
- 10 samenvloeiing plaatsvindt; de aminogroepen zijn volledig geïoniseerd bij een pH van 6.

- Verder behoeven lange alkenylgroepen in het geheel niet aanwezig te zijn in de verbindingen met de algemene formule (I), zodat deze verbindingen veel kleinere moleculen kunnen bevatten
- 15 dan die welke worden gebruikt in de hierboven beschreven, in de techniek reeds bekende werkwijze. Er wordt derhalve de voorkeur aan gegeven dat R^1 1-15 koolstofatomen bevat. R^1 stelt bij voorkeur een alifatische groep voor die niet meer dan vijf al dan niet gesubstitueerde aminogroepen bevat. De groep aanwezig
- 20 in R^1 tussen het siliciumatoom en het eerste stikstofatoom is geschikt een alkyleengroep en bevat geschikt 1-10 en in het bijzonder 1-5 koolstofatomen. Voorbeelden van alkyleengroepen zijn methyleen-, ethyleen-, trimethyleen-, tetramethyleen-, pentamethyleen-, methylethyleen-, (ook "propyleen" genoemd),
- 25 ethylethyleen-, 1-methyltrimethyleen-, 2-methyltrimethyleen-, 1,1-dimethylethyleen-, 1-methyltetramethyleen-, 1-ethyltrimethyleen-, 2-methyltetramethyleen-, 1,1-dimethyltrimethyleen-, 2-propylethyleen en 2,2-dimethyltrimethyleengroepen. Zeer goede resultaten zijn verkregen met trimethyleengroepen. Volgens een
- 30 voorkeursuitvoeringsvorm stelt R^1 een 3-aminopropyleengroep voor.

Eén waterstofatoom of beide waterstofatomen van de amino-groep of -groepen kan/kunnen worden gesubstitueerd, bijvoorbeeld door hydrocarbylgroepen, zoals een alkylgroep; deze alkylgroepen bevatten geschikt tot 5 koolstofatomen.

- 5 Volgens een met bijzondere voorkeur toegepaste uitvoerings-
vorm van de onderhavige uitvinding bevat R^1 ten minste twee al
dan niet gesubstitueerde aminogroepen die van elkaar zijn
gescheiden door middel van alkyleengroepen. Het is gebleken dat
10 deze uitvoeringsvorm een aanzienlijk langer gebruik van het
vaste materiaal mogelijk maakt, omdat het bed niet verstopt
wordt door uit de gedispergeerde vloeistof afkomstige vloeistof.
Als alkyleengroepen tussen aminogroepen kan worden gebruik
gemaakt van de hierboven genoemde voorbeelden van
alkyleengroepen; zeer goede resultaten zijn verkregen met
15 ethyleengroepen. R^1 stelt bij voorkeur een
N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylgroep voor. De volgende structuur
geeft een indruk van de manier waarop deze groep aan een
silicium bevattend vast materiaal kan worden gebonden:



- 20 Het gearceerde gedeelte beneden het onderste siliciumatoom stelt
het vaste materiaal voor. De uitvinding is echter geenszins
beperkt door deze structuur die een oppervlaktegroep voorstelt.

- R^3 en R^4 kunnen hydrocarbylgroepen voorstellen, bijvoor-
beeld alkyl-, cycloalkyl-, of arylgroepen of alkyl-gesubsti-
25 tueerde aryl- of aryl-gesubstitueerde alkylgroepen. R^3 en R^4
stellen bij voorkeur hydrolyseerbare groepen voor. R^2 , R^3 en
 R^4 kunnen verschillen, doch ze zijn bij voorkeur dezelfde
hydrolyseerbare groepen. Voorbeelden van hydrolyseerbare atomen

zijn halogeenaatomen, i.e. fluor-, chloor-, broom- en jodium-
atomen, en voorbeelden van hydrolyseerbare groepen zijn hydro-
carbyloxygroepen. De laatstgenoemde groepen bevatten bij voor-
keur niet meer dan 6 koolstofatomen en zijn geschikt alkoxy-,
5 aroxy- of cycloalkoxygroepen. Geschikte groepen zijn methoxy-,
ethoxy-, fenox- en cyclohexoxygroepen; methoxy- en ethoxy-
groepen hebben de voorkeur.

Het vaste materiaal dat actieve waterstofatomen in opper-
vlaktegroepen bevat, kan anorganisch of organisch zijn of kan
10 een mengsel van anorganisch of organische materialen zijn.
Voorbeelden van anorganische materialen zijn silicaatglas,
silica (bijvoorbeeld silicagel), alumina, titania, zirconia,
sepioliet, anthraciet, asbest en zeolitische moleculaire zeven.
Een voorbeeld van een organisch materiaal is een polyamide. Van
15 de polyolefinen heeft polypropreen de voorkeur, in het bijzonder
polypropreen dat is gestabiliseerd met verbindingen die actieve
waterstofatomen bevatten, bijvoorbeeld met fenolen.

Het vaste materiaal dat in de werkwijze volgens de onder-
havige uitvinding wordt gebruikt, kan bijvoorbeeld uit deeltjes
20 bestaan of uit platen in een scheidingsinrichting met
evenwijdige platen. De deeltjes hebben geschikt een klein
specifiek oppervlak, bij voorkeur beneden $25 \text{ m}^2/\text{g}$ en in het
bijzonder beneden $5 \text{ m}^2/\text{g}$. De deeltjes kunnen bijvoorbeeld
aanwezig zijn in de vorm van vezels, bolletjes, cilinders,
25 zadels, ringen of vlokken. Zeer goede resultaten zijn verkregen
met vezels, in het bijzonder met glasvezels en
polypropreenvezels. Het vaste materiaal is bij voorkeur aanwezig
in de vorm van een vast bed van deeltjes en in het bijzonder als
een laag vezels. De deeltjes kunnen aanwezig zijn in één vast
30 bed of in twee of meer in serie opgestelde vaste bedden.

De afmetingen van de deeltjes en het stortgewicht en de
hoogte van een uit deeltjes bestaand vast bed kunnen gemakkelijk
worden vastgesteld door middel van routineproeven. De gemiddelde
diameter van vezels ligt geschikt tussen 0,5 en 50 μm en het

stortgewicht van een laag vezels tussen 25 en 200 g/l en de hoogte van een dergelijke laag tussen 0,5 en 15 cm. De dispersie wordt geschikt met een lineaire snelheid tussen 0,05 en 2 cm/s door een uit deeltjes bestaand vast bed geleid.

- 5 De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is bijzonder doelmatig voor het verwijderen van oliedruppeltjes uit zogenaamde "secundaire emulsies", i.e. emulsies waarin de gedispergeerde druppeltje een grootte beneden 10 μm hebben.

- De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding heeft het
10 verdere voordeel dat daarbij ook een uitstekend samenvloeiingseffect wordt verkregen in aanwezigheid van anionische oppervlakactieve middelen in een concentratie tot gewoonlijk 5×10^{-4} mol/l; bij concentraties boven deze waarde begint het nuttig effect af te nemen. Deze tolerantie ten opzichte van
15 anionische oppervlakactieve middelen is hoger dan die vertoond door het vaste materiaal dat wordt gebruikt in de werkwijze volgens het Britse octrooischrift 2.038.300. De concentratie van 5×10^{-4} mol/l is hoger dan die welke wordt waargenomen in de meeste praktische waterige vloeistoffen die per ongeluk kunnen
20 worden verontreinigd. In aanwezigheid van een kationische oppervlakactieve stof - die de druppeltjes een positieve lading geeft - geeft daarentegen het polyolefine als zodanig (dat niet in aanwezigheid van water in aanraking is gebracht met een verbinding met de algemene formule (I) of het vaste materiaal
25 als zodanig, dat actieve waterstofatomen in de oppervlaktegroepen bevat, een hoger samenvloeiingseffect dan het polyolefine of het vaste materiaal dat in aanwezigheid van water in aanraking is gebracht met een verbinding met de algemene formule (I). Kationisch oppervlakactieve stoffen dienen derhalve afwezig
30 te zijn of in een zodanig lage concentratie aanwezig te zijn dat de gedispergeerde druppeltjes nog negatief geladen zijn.

De uitvinding verschaft eveneens een werkwijze voor de bereiding van een vast materiaal, zoals hierboven beschreven, welke werkwijze hierin bestaat dat een polyolefine of een vast

materiaal, dat actieve waterstofatomen in oppervlaktegroepen bevat, in aanwezigheid van water in aanraking wordt gebracht met een verbinding met de algemene formule (I) en dat het aldus verkregen materiaal bij een temperatuur tussen 50 en 150 °C wordt gedroogd. Het woord "water" duidt op water in elke water bevattende vloeistof. Deze werkwijze kan eenvoudig worden uitgevoerd door het desbetreffende vaste materiaal in een waterig medium met een verbinding met de algemene formule (I) in aanraking te brengen bij een temperatuur tussen bijvoorbeeld 10 en 50 °C en gedurende een periode van minder dan bijvoorbeeld 30 minuten. Gewoonlijk zijn omgevingstemperatuur en een tijd van niet meer dan 10 minuten voldoende. Het waterige medium bevat geschikt ten minste 0,0001 gew.% van de verbinding met de algemene formule (I). Zeer goede resultaten worden verkregen in het gehele traject van 0,0001-2 gew.%. Dit is zeer voordelig, aangezien bij toepassing van verdunde oplossingen die bijvoorbeeld 0,0001-0,01 gew.% van de verbinding met de algemene formule (I) bevatten, het amineverbruik zeer laag is. Nadat het vaste materiaal met het waterige medium in aanraking is gebracht, kan overmaat vloeistof worden verwijderd en wordt het vaste materiaal gedroogd, bijvoorbeeld gedurende een periode tussen 0,5 en 15 uur. Het is een voordeel dat bij deze temperatuur bij atmosferische druk kan worden gedroogd.

De uitvinding heeft verder betrekking op een inrichting voor het scheiden van negatief geladen druppeltjes van een waterige vloeistof, welke druppeltjes een dispersie in de waterige vloeistof vormen, welke inrichting een toevoer voor waterige vloeistof, een laag materiaal dat volgens de onderhavige uitvinding is bereid en een afvoer voor waterige vloeistof bevat. Wanneer de waterige vloeistof door de laag stroomt, kunnen de openingen tussen de vezels geleidelijk kleiner worden, doordat eventueel in de vloeistof aanwezige vaste verontreinigingen in de openingen tussen de vezels achterblijven. In het bijzonder worden negatief geladen deeltjes gemakkelijk aange-

trokken door de quaternaire ammoniumgroepen die op de vezels aanwezig zijn. Dit betekent dat de laag vezels geleidelijk wordt verstopt door vaste deeltjes, waardoor het nuttig vermogen van de vezellagen wordt verminderd. Als gevolg daarvan moet de laag
5 vezels worden vervangen, hetgeen tijdverlies en extra kosten met zich brengt. De laag materiaal die samenvloeiing van de negatief geladen druppeltjes bevordert, is derhalve geschikt een laag vezels die door van openingen voorziene wanden onder druk wordt gehouden, van welke wanden ten minste twee ten opzichte van
10 elkaar verplaatsbaar zijn, terwijl de vezeleinden zodanig aan een verplaatsbare wand zijn bevestigd dat de vezels kunnen uitrekken wanneer de wanden verder van elkaar worden geplaatst. Met deze inrichting kan de laag vezels op een eenvoudige manier worden gereinigd, zodat de laag vezels niet meer behoeft te
15 worden vervangen.

De uitvinding wordt in de volgende voorbeelden nader toegelicht.

De in vergelijkende proeven A-P en voorbeelden 1-10 beschreven proeven werden uitgevoerd met een samenvloeiingsbed
20 bestaande uit glasvezels. De vezels waren vooraf een uur verhit in lucht tot een temperatuur van 500 °C ter verwijdering van de door de fabrikant toegepaste harsbindmiddelen. Vervolgens werden ze 2 uur in chroomzuur gereinigd en daarna met gedestilleerd water gespoeld. De aldus verkregen glasvezels hadden opper-
25 vlaktehydroxylgroepen en worden hieronder aangeduid als "schone vezels". Het samenvloeiingsbed was rond-cilindrisch en had een hoogte van 1 cm (tenzij anders vermeld) en een breedte van 3 cm. Het bed was aan de onderzijde voorzien van een vaste wand (diam. 3 cm) en aan de bovenzijde van een verplaatsbare wand (diam.
30 3 cm). De vaste wand en de verplaatsbare wand waren voorzien van een ronde inlaat en een ronde uitlaat voor waterige vloeistof, die beide een diameter van 2 cm hadden en beide concentrisch met de hartlijn van het samenvloeiingsbed waren aangebracht. De glasvezels hadden een diameter van 7,5 μm (specifiek oppervlak

0,205 m²/g) en het samenvloeiingsbed had een stortgewicht van 109,5 g/l (porositeit 95,8 %), tenzij anders vermeld.

De proeven werden uitgevoerd met een dispersie van kerosine in gedestilleerd water. Voor het emulgeren werden oppervlak-actieve middelen uit de kerosine verwijderd door tweemaal door alumina/silicapoeder te percoleren. Het aantal en de maat van de in het water gedispergeerde druppeltjes werden gemeten met een Coulter-teller, waardoor analyse van een dispersie mogelijk was over de maten 2-40 µm in een monsterbuis en 0,6-12 µm in de andere monsterbuis. Op deze manier werden volume/druppeldiameter-verdelingen verkregen. Alle dispersies waarvan was uitgegaan hadden scherpe begrenzingen aan het boven einde van de druppelmaatverdeling in het gebied van 12-15 µm, terwijl er geen waarneembaar aantal druppeltjes boven deze maat was. Ongeveer 5 % van het volume van de kerosine was aanwezig in druppeltjes van minder dan 2 µm. Het maximum in elke verdeling ligt in het traject van 7-9 µm (tenzij anders vermeld).

De dispersies werden in opwaartse richting door het samenvloeiingsbed geleid met een snelheid van 25 cm³/min (tenzij anders vermeld), welke snelheid overeenkomt met een lineaire snelheid van 0,14 cm/s door de 2 cm-inlaat. De samengevloeiende kerosine die in de vorm van druppels naar het oppervlak van het samenvloeiingsbed was gestegen, werd van de waterige vloeistof gescheiden en de aldus verkregen waterige vloeistof werd geanalyseerd met de Coulter-teller, zoals hierboven beschreven. De resultaten zijn uitgedrukt als het samenvloeiingseffect dat werd gemeten na een bedrijfsperiode van 30 minuten.

Vergelijkende Proef A

Er werden schone vezels gebruikt. De aan het samenvloeiingsbed toegevoerde dispersie bevatte 107 vdpm gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect was slechts 51,2 %. Het maximum in de volume/druppeldiameter-verdeling

8400190

van de produktdispersie werd naar kleinere druppelgrootten,
namelijk 3-5 μm , verplaatst en er bleef slechts zeer weinig
kerosine achter in druppeltjes die groter dan 8 μm waren. Er had
geen waarneembare samenvloeiing van druppeltjes kleiner dan
5 ongeveer 3 μm plaatsgehad.

Vergelijkende Proef B

Er werd gebruik gemaakt van schone vezels die in aanraking
werden gebracht met dimethyldichloosilaan. Hiertoe werden de
schone vezels 2 minuten bij omgevingstemperatuur gedompeld in
10 een oplossing van dimethyldichloorsilaan in 1,1,1-trichloor-
ethaan (1 g/100 ml). Vervolgens werden de vezels gedurende 0,5
minuut langzaam in een luchtstroom uit de oplossing getrokken,
gespoeld met gedestilleerd water en in lucht gedroogd. De aan het
samenvloeiingsvat toegevoerde dispersie bevatte 125 vdp μm ge-
15 dispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect was slechts 59,2
%. De volume/druppeldiameter-verdeling van de produktdispersie
was ongeveer hetzelfde als die van de vergelijkende proef A.

Vergelijkende Proef C

Er werd gebruik gemaakt van schone vezels die in aanraking
20 werden gebracht met 3-(heptafluorisopropoxy)propyltrichloor-
silaan. Dit silaan werd op dezelfde manier met de vezels in
aanraking gebracht als in vergelijkende proef B beschreven voor
dimethyldichloorsilaan. De aan het samenvloeiingsvat toegevoerde
dispersie bevatte 98 vdp μm gedispergeerde kerosine. Het samen-
25 vloeiingseffect was slechts 55,9 %. De volume/druppeldiameter-
verdeling van de produktdispersie was ongeveer hetzelfde als die
van vergelijkende proef A.

Vergelijkende Proef D

Er werd gebruik gemaakt van schone vezels die in aanraking
30 werden gebracht met (3-mercaptopropyl)trimethoxysilaan. Er werd
voldoende ijsazijnzuur toegevoegd aan 150 ml gedestilleerd water
om de pH op 4,5 te brengen. Vervolgens werd het silaan (2 ml)
toegevoegd. De oplossing werd 30 minuten bij omgevingstempla-

8400190

tuur geroerd met een magnetische roerder, terwijl de methoxy-
groepen van het silaan hydrolyseerden en de oplossing homogeen
helder werd. De glasvezels werden een uur ondergedompeld en toen
zij uit de oplossing werden verwijderd, vertoonden zij een
5 vochtige film. Ten slotte werden de vezels een uur bij 120 °C
gedroogd. De aan het samenvloeiingsvat toegevoerde dispersie
bevatte 100 vdp_m gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiings-
effect was slechts 51,0 %. De volume/druppeldiameter-verdeling
van de produktdispersie was ongeveer hetzelfde als die van de
10 vergelijkende proef A.

VOORBEELD 1

Er werd gebruik gemaakt van schone vezels die in aanraking
werden gebracht met 3-aminopropyltriethoxysilaan. Schijven
schone vezels werden op glasfilterpapier (Wattman GF/A) in een
15 Büchner-trechter (binnendiam. 10 cm) geplaatst die voorzien was
van een glassinter waarvan de porositeit 1 was. De trechter werd
in een Büchner-kolf bevestigd die verbonden was met een met
water gedreven ejecteur. Een oplossing (1 vol.%) van 3-amino-
propyltriethoxysilaan in gedestilleerd water werd aan de
20 trechter toegevoegd (zonder onderdruk toe te passen) zodat de
dunne secties vezelglasmatten gedurende 2 minuten bij omgevings-
temperatuur waren ondergedompeld. Daarna werd onderdruk toege-
past, zodat overbodige vloeistof vrijwel geheel van de schijven
werd verwijderd. De schijven werden uit de trechter verwijderd
25 en een uur bij een temperatuur van 120 °C gedroogd.

De aan het samenvloeiingsvat toegevoerde dispersie bevatte
78 vdp_m gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect was
89,8 %, gemeten 20 minuten na de start. Het maximum in de
volume/druppeldiameter-verdeling van de produktdispersie werd
30 verlaagd tot ongeveer 2,5 µm en er waren praktisch geen
kerosinedruppels met een diameter tussen 4 en 8 µm aanwezig. De
proef moest na 170 uur continu bedrijf worden gestopt wegens een
zeer snelle stijging van de tegendruk. Pas na 70 uur continu
bedrijf werd afscheiding van samengevloeiende oliedruppeltjes
35 waargenomen.

8400190

VOORBEELD 2

Er werd gebruik gemaakt van schone vezels die in aanraking werden gebracht met N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan. Dit silaan werd met de vezels in aanraking gebracht op dezelfde manier als in voorbeeld 1 beschreven voor 3-aminopropyltriethoxysilaan. De aan het samenvloeiingsvat toegevoerde dispersie bevatte 80 vdp_m gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect was 97,8 %.

VOORBEELDEN 3-5

Voorbeeld 2 werd geheel herhaald, doch thans had het samenvloeiingsbed een hoogte van 2 cm en een stortgewicht van 141,5 kg/m³ (porositeit 94,6 %). De aan het samenvloeiingsbed toegevoerde dispersies bevatten 80 vdp_m gedispergeerde kerosine. De drie toegepaste verschillende lineaire snelheden en het waargenomen samenvloeiingseffect zijn in Tabel 1 vermeld.

TABEL 1

Voorbeeld	lineaire stroomsnelheid cm/s	Samenvloeiings- effect %
3	0,14	97,8
4	0,56	96,3
5	0,84	95,3

Er waren praktisch geen druppels met een diameter groter dan 8 µm aanwezig in de produktdispersie die aan het bed werd onttrokken. Er werden achtereenvolgens vier ladingen van 2 l dispersie door het bed geleid met een lineaire stroomsnelheid van 0,84 cm/s zonder dat de zuiverheid en de helderheid van het produkt verminderd en, zoals visueel werd vastgesteld.

8400190

VOORBEELD 6

Voorbeeld 5 werd geheel herhaald, doch thans had het samenvloeiingsbed een hoogte van 1 cm. Het samenvloeiingseffect was binnen de proefmarge hetzelfde.

5 Vergelijkende proeven E-H

Vergelijkende proef E werd uitgevoerd zonder en vergelijkende proeven F, G en H werden elk uitgevoerd met een verschillende concentratie aan natriumdodecylsulfaat (SDS) in de dispersie. Deze vier proeven waren herhalingen van vergelijkende
10 proef A, behalve dat de glasvezels een gemiddelde diameter van 1,5 μm hadden (specifiek oppervlak 1,026 m^2/g) en dat het samenvloeiingsbed een stortgewicht van 23,8 g/l (porositeit 99,2 %) had. De concentratie aan SDS, de druppeldiameter (maximum in de volume/druppeldiameter-verdeling) en de in de
15 voeding gedispergeerde hoeveelheid kerosine zijn in Tabel 2 vermeld. Tabel 2 vermeldt eveneens het nuttig effect.

TABEL 2

Vergelijkende proef	Concentratie aan SDS, mol/l	Gemiddelde druppel diameter in voeding, μm	Gedispergeerde kerosine in voeding vdpm	Samenvloeiings-effect
E	0	7,5	80	94,9
F	$10^{-6,5}$	7,5	400	78
G	$10^{-5,0}$	5,0	350	50
H	$10^{-2,5}$	3,5	310	33

VOORBEELDEN 7-10

Vergelijkende voorbeelden E, F, G en H werden geheel herhaald, doch thans waren de glasvezels op de in voorbeeld 2
20 beschreven manier in aanraking gebracht met N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan. De desbetreffende gegevens zijn in Tabel 3 vermeld.

8400190

TABEL 3

Voorbeeld	Concentratie aan SDS, mol/l	Gemiddelde druppel diameter in voeding, μm	Gedispergeerde kerosine in voeding vdpn	Samenvloeiings-effect
7	0	7,5	80	meer dan 99
8	$10^{-6,5}$	7,5	400	meer dan 99
9	$10^{-5,0}$	5,0	350	meer dan 99
10	$10^{-2,5}$	3	310	36

Het samenvloeiingseffect in de druppelgrootte van 2,63-3,23 μm in deze vier voorbeelden was ongeveer hetzelfde als het totale nuttig effect genoemd in Tabel 3.

Vergelijkende proeven I-L

- 5 Er werden vier proeven uitgevoerd, namelijk vergelijkende proef I zonder en elk van de andere drie met een verschillende concentratie aan cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB). Deze proeven waren herhalingen van proeven E, F, G en H, met uitzondering van de oppervlakactieve stof. De desbetreffende
- 10 gegevens zijn in Tabel 4 vermeld.

TABEL 4

Vergelijkende proef	Concentratie aan SDS, mol/l	Gemiddelde druppel diameter in voeding, μm	Gedispergeerde kerosine in voeding vdpn	Samenvloeiings-effect
I	0	7,5	80	94,9
J	$10^{-6,5}$	7,5	340	96
K	$10^{-5,0}$	6,0	320	96
L	$10^{-3,5}$	4,0	320	33

8400190

Vergelijkende proeven M-O

Vergelijkende proeven I-L werden geheel herhaald, behalve dat de glasvezels op de in voorbeeld 2 beschreven manier in aanraking waren gebracht met N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilaan. De desbetreffende gegevens zijn in Tabel 5 vermeld.

TABEL 5

Voorbeeld	Concentratie aan SDS, mol/l	Gemiddelde druppel diameter in voeding, μm	Gedispergeerde kerosine in voeding vdp _m	Samenvloeiings-effect
Voorbeeld 7	0	7,5	80	meer dan 99
M ¹⁾	$10^{-6,5}$	7,5	340	92
N ¹⁾	$10^{-5,0}$	6,0	320	66
O ¹⁾	$10^{-3,5}$	4,0	320	24

1) Vergelijkende proef

VOORBEELD 11

Een proef werd uitgevoerd met een samenvloeiingsbed bestaande uit een laag polypropreenvezels die op de in voorbeeld 2 beschreven manier in aanraking werden gebracht met N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan. Het samenvloeiingsbed was rond-cilindrisch en had een hoogte van 10,1 cm en een breedte van 9 cm. De vezellaag werd met twee wanden onder druk gehouden, waarbij elke wand van een aantal openingen was voorzien. De bovenste wand was ten opzichte van de onderste wand verplaatsbaar en de vezeleinden waren zodanig aan de onderste wand bevestigd dat de vezels konden uitrekken wanneer de bovenste wand verder van de onderste wand werd verwijderd. De vezels hadden een diameter van 30 μm (specifiek oppervlak 0,148

8400190

m²/g). De laag had een stortgewicht van 126 g/l (porositeit 86 %).

5 De aan het samenvloeiingsbed toegevoerde dispersie bevatte 300 vdp_m gedispergeerde, lichte ruwe minerale olie. Deze voeding vertoonde een brede volume/druppeldiameter-verdeling in het traject 2-48 µm met een maximum in het traject 8-10 µm. De dispersie werd gedurende 80 uur door het samenvloeiingsbed geleid met een lineaire snelheid van 0,75 cm/s. Het samenvloeiingseffect lag gedurende 80 uur tussen 90 en 100 %.

10 Vergelijkende Proef P

Voorbeeld 11 werd geheel herhaald, doch de vezels waren niet met silaan behandeld. Het samenvloeiingseffect lag tussen 50 en 80 %.

Vergelijkende Proef Q

15 Vergelijkende proef A werd geheel herhaald ter bepaling van de mate waarin het samenvloeiingseffect van tijd afhankelijk is; een iets groter deel van de druppels in de voeding had een grootte beneden 7 µm. De resultaten zijn in Tabel 6 vermeld.

2

TABEL 6

Proeftijd h	Gedispergeerde kerosine in voeding, vdp _m	Samenvloeiings- effect
0,3	72,3	26,4
52	115,4	42,6
166	48,2	60,0
192	161,4	76,4
217	184,2	80,4

20 Na een bedrijfsperiode van 197 uur was de volume/druppeldiameter-verdeling van de produktdispersie ongeveer hetzelfde als die waargenomen in vergelijkende proef A, waardoor een voortdurende troebelheid ontstond.

8400190

VOORBEELD 12

- Voorbeeld 2 werd geheel herhaald, doch de met amine behandelde vezels werden gedroogd bij een temperatuur van 60 °C gedurende 12 uur in plaats van bij 120 °C gedurende 1 uur, terwijl een groter deel van de druppeltjes een grootte beneden 7 µm had ten einde te bepalen de mate waarin het samenvloeiingseffect van tijd afhankelijk is. De resultaten zijn in Tabel 7 vermeld.

TABEL 7

Proeftijd h	Gedispergeerde kerosine in voeding, vdpm	Samenvloeiings- effect
0,3	22,8	95,2
66	95,0	95
114	96,8	99,7
146	162,0	97,5
198	93,5	94,8
245	16,0	97,5

- Na een bedrijfsperiode van 198 uur vertoonde de volume/druppeldiameter-verdeling van de produktdispersie geen maximum en was hij ongeveer een rechte lijn die in het traject 2,0-12,0 µm evenwijdig met en zeer dicht bij de abscis liep, waaruit blijkt dat in dit gehele traject, inclusief de grootten tussen 2,0 en 6,0 µm, een zeer doelmatige verwijdering (meer dan 95 %) van kerosinedruppeltjes had plaatsgevonden. De produktdispersie was helder. Gedurende een continue bedrijfsperiode van 245 uur bleef de tegendruk laag in tegenstelling tot de proef van voorbeeld 1. Na een continue bedrijfsperiode van 15 uur werd afscheiding van samengevloeiende oliedruppeltjes waargenomen. Er ontstond geen noemenswaardige verzameling olie op de vezels of in de ruimte tussen de vezels.

8400190

Vergelijkende proef R

Vergelijkende proef A werd geheel herhaald, doch de kerosine werd door 80 vdpm van de lichte, ruwe, minerale olie van voorbeeld 11 vervangen. Het samenvloeiingseffect was slechts
5 43 %, gemeten na een bedrijfsperiode van 20 minuten.

VOORBEELD 13

Voorbeeld 2 werd geheel herhaald, doch de kerosine werd vervangen zoals beschreven in de vergelijkende proef R. De voeding bevatte 80 vdpm van deze olie. Het samenvloeiingseffect
10 was meer dan 95 %, gemeten na een bedrijfsperiode van 20 minuten.

Vergelijkende proef S

Vergelijkende proef A werd geheel herhaald, doch de kerosine werd vervangen zoals beschreven in vergelijkende proef
15 R en de glasvezels door polypropeenvezels met een diameter van 30 µm (stortgewicht 141,5 g/l, porositeit 0,843). Het samenvloeiingseffect was slechts 10 %.

VOORBEELD 14

Vergelijkende proef S werd geheel herhaald, doch de polypropeenvezels waren behandeld met N-(2-aminoethyl)-3-amino-propyltrimethoxysilaan, zoals beschreven in voorbeeld 11. Het
20 samenvloeiingseffect was meer dan 99 %.

Vergelijkende proef T

De in deze proef gebruikte vezels werden bereid zoals
25 beschreven in voorbeeld 1 van de Britse octrooiaanvraag 2.038.300.

Schone glasvezels (10 g) werden ondergedompeld in tolueen (1 l) en 3-chloorpropyltrimethoxysilaan (100 g) werd toegevoegd. Het mengsel werd 3 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt (tempera-
30 tuur ongeveer 114 °C). Eventueel vrijgekomen water en methanol werden afgedestilleerd en opgevangen in een Dean-en-Stark-apparaat dat periodiek werd geledigd. Na koeling werden de vezels naar een Soxhlet-apparaat overgebracht, 24 uur geëxtraheerd met methanol en gedroogd bij een druk van 0,02 bar.

8400190

De verkregen vezels werden toegevoegd aan een oplossing van OLOA 1200 (280 g; "OLOA 1200" is een handelsmerk voor een polyisobutenylsuccinimide, verkrijgbaar bij Orobis Ltd.) opgelost in undecaan (800 ml). Het mengsel werd gedurende 20 uur aan een terugvloeikoeler gekookt (temperatuur 180-185 °C). Na koeling tot omgevingstemperatuur werd de bovendrijvende vloeistof gedecanteerd en werden vezels gewassen met n-heptaan. De vezels werden achtereenvolgens in een Soxhlet-apparaat 24 uur met n-heptaan geëxtraheerd en 24 uur met toluen en ten slotte gedroogd onder een druk van 0,02 bar.

De dispersie die werd toegevoerd aan het samenvloeiingsvat, dat met de aldus verkregen vezels was geladen, bevatte 80 vdp_m gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect, gemeten na 20 minuten, was 98 %, hetgeen wordt toegeschreven aan de positief geladen oppervlakken die op de vezels voorkwamen. Na een continue bedrijfsperiode van 123 uur moest met de proef worden opgehouden, aangezien het bed met olie was geblokkeerd, waardoor een hoge tegendruk ontstond.

Vergelijkende Proef U

De vezels die waren bereid zoals beschreven in vergelijkende proef T, werden gebruikt in een proef zoals beschreven in voorbeelden 7-10, onder toepassing van een SDS-concentratie van $10^{-4,5}$ mol/l. Het samenvloeiingseffect was 86,5 %, hetgeen aanzienlijk minder is dan in voorbeeld 9 werd waargenomen voor een overeenkomende SDS-concentratie.

Vergelijkende Proef V

Er werd gebruik gemaakt van nylonvezels ("Nylon" is een handelsnaam voor een polyamide). Deze vezels hadden een diameter tussen 40 en 60 μ m en werden gebruikt in een bed dat een gewicht van 1 g had. De aan het bed toegevoerde dispersie bevatte 80 vdp_m gedispergeerde kerosine. Het samenvloeiingseffect was 13 %.

VOORBEELD 15

Er werd gebruik gemaakt van nylonvezels volgens de vergelijkende proef V die in aanraking werden gebracht met

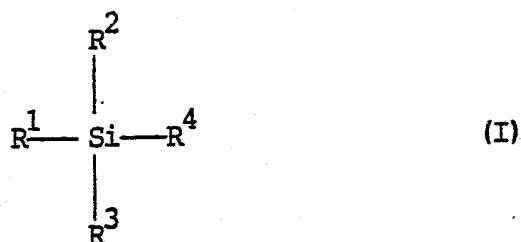
8400190

N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan. Dit silaan werd op de in voorbeeld 2 beschreven manier met de vezels in aanraking gebracht. Het samenvloeiingseffect was 34 %.

8400190

Conclusies

1. Werkwijze voor het scheiden van twee vloeistoffen door een dispersie van negatief geladen druppeltjes van een vloeistof in een waterige vloeistof langs het oppervlak van een vast materiaal te leiden, waardoor een samengevloide, gedispergeerde vloeistof ontstaat en door de samengevloide, gedispergeerde vloeistof van de waterige vloeistof te scheiden nadat de waterige vloeistof het vaste materiaal heeft verlaten, met het kenmerk, dat het vaste materiaal is vervaardigd door een vast materiaal dat actieve waterstofatomen in oppervlaktegroepen bevat of een polyolefine in aanwezigheid van water in aanraking te brengen met een verbinding met de algemene formule (I):



- waarin R^1 een alifatische of cycloalifatische groep voorstelt die ten minste één gesubstitueerde of ongesubstitueerde aminogroep bevat, R^2 een hydrolyseerbare groep en elke R^3 en R^4 een hydrolyseerbare of niet-hydrolyseerbare organische groep of een hydrolyseerbaar atoom voorstelt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R^1 een alifatische groep voorstelt die niet meer dan vijf gesubstitueerde of ongesubstitueerde aminogroepen bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat R^1 1-15 koolstofatomen bevat.
4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat de groep aanwezig in R^1 tussen het siliciumatoom en het eerste stikstofatoom een alkyleengroep is die 1-5 koolstofatomen bevat.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat R^1 een 3-aminopropylgroep voorstelt.

8400190

6. Werkwijze volgens één der conclusies 1-4, waarin R^1 ten minste twee gesubstitueerde of ongesubstitueerde aminogroepen bevat die van elkaar zijn gescheiden door middel van alkyleengroepen.
- 5 7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de aminogroepen van elkaar zijn gescheiden door middel van ethyleengroepen.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat R^1 een N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylgroep voorstelt.
- 10 9. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat R^3 en R^4 hydrolyseerbare groepen voorstellen.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat R^2 , R^3 en R^4 niet meer dan 6 koolstofatomen bevatten en alkoxy-, aroxy- of cycloalkoxygroepen voorstellen.
- 15 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat R^2 , R^3 en R^4 methoxy-, ethoxy-, fenox- of cyclohexoxygroepen voorstellen.
12. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het vaste materiaal een anorganische vaste stof is.
- 20 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de anorganische vaste stof silicaatglas, silica, alumina, titania, zirconia, sepioliet of een zeolitische moleculaire zeef is.
14. Werkwijze volgens één der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat het vaste materiaal polypropeen is.
- 25 15. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het vaste materiaal in de vorm van een uit deeltjes bestaand vast bed aanwezig is.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het vaste bed een laag vezels is.
- 30 17. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de waterige vloeistof één of meer anionische oppervlakactieve middelen in een concentratie tot 5×10^{-4} mol/l bevat.

8400190

18. Werkwijze voor de bereiding van een vast materiaal dat geschikt is voor een werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, welke werkwijze hierin bestaat dat een polyolefine of een vast materiaal, dat actieve waterstofatomen in oppervlaktegroepen bevat, in aanwezigheid van water in aanraking wordt gebracht met een verbinding met de algemene formule (I) volgens conclusie 1 en dat het aldus verkregen materiaal bij een temperatuur tussen 50 en 150 °C wordt gedroogd.
19. Inrichting voor het scheiden van negatief geladen druppeltjes van een waterige vloeistof, welke druppeltjes een dispersie in de waterige vloeistof vormen, welke inrichting een toevoer voor waterige vloeistof, een laag vast materiaal bereid volgens conclusie 18 en een afvoer voor waterige vloeistof bevat.
20. Inrichting volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de laag materiaal een laag vezels is die door van openingen voorziene wanden onder druk wordt gehouden, van welke wanden ten minste twee ten opzichte van elkaar verplaatsbaar zijn, terwijl de vezeleinden zodanig aan een verplaatsbare wand zijn bevestigd dat de vezels kunnen uitrekken wanneer de wanden verder van elkaar worden geplaatst.

CORH04/CS

8400190