

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1000755

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1000755

(22) Ingediend: 07.07.95

(51) Int.Cl.⁶

B01D53/22, B01D53/64, B01D53/72,
B01D53/78

(41) Ingeschreven:
08.01.97

(47) Dagtekening:
08.01.97

(45) Uitgegeven:
03.03.97 I.E. 97/03

(73) Octrooihouder(s):
**Nederlandse Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO te Delft.**

(72) Uitvinder(s):
**Albert Edward Jansen te Houten
Paul Hubert Maria Feron te Zeist**

(74) Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Oxidatieve membraangasabsorptie.**

(57) De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van gasvormige oxideerbare bestanddelen uit een gasfase, waarbij de oxideerbare bestanddelen worden geabsorbeerd in een vloeistoffase, die een oxidatiemiddel voor de gasvormige oxideerbare bestanddelen bevat, waarbij de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan worden gevoerd dat doorlaatbaar is voor de te absorberen bestanddelen.

De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het uitvoeren van een membraangasabsorptie, waarbij de gasfase ten minste één gasvormig oxideerbaar bestanddeel bevat, de vloeistoffase ten minste één oxidatiemiddel bevat, zodanig dat ten minste een van de oxideerbare gasvormige bestanddelen wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaats vindt tussen de gasvormige bestanddelen en het oxidatiemiddel.

De uitvinding wordt bij voorkeur toegepast bij het verwijderen van etheen tijdens fruitopslag, het verwijderen van kwik(damp) uit aardgas en het verwijderen van H₂S, bij concentraties van 0,001–10 mg/n³.

De membranen zijn bij voorkeur in de vorm van holle vezels.

NL C 1000755

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Oxidatieve membraangasabsorptie

De onderhavige aanvraag heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van gasvormige oxideerbare bestanddelen uit een gas-
5 fase.

Het is bekend gasvormige bestanddelen te absorberen uit een gas-fase onder toepassing van conventionele contacttechnieken en conventionele contactapparatuur, zoals gepakte kolommen.

Deze techniek heeft echter als nadeel dat er slechts binnen een
10 beperkt traject van gas/vloeistof-debietverhoudingen gewerkt kan worden, omdat er anders operationele problemen optreden, zoals bijvoorbeeld "flooding" of het meesleuren van vloeistof. Dit heeft met name tot gevolg dat bij de verwijdering van componenten op lage concentratieniveau's buiten de optimale werkingsomstandigheden van de ge-
15 bruikte apparatuur (gas/vloeistofverhouding 100:1-1:100) en/of met een hoger dan strikt noodzakelijk vloeistofdebiet moet worden gewerkt om een optimale belading te verkrijgen en/of om de componenten effectief te kunnen verwijderen.

Deze bekende technieken zijn derhalve niet geschikt voor het verwijderen van gasvormige verontreinigingen die in lage tot zeer lage
20 concentraties (d.w.z. minder dan 1 mg/m^3). Zelfs in die gevallen, waarbij de gasvormige verontreinigingen voor het gebruikelijke absorptietechnieken kunnen worden verwijderd, zullen deze technieken door de vereiste hoge vloeistofdebieten niet of nauwelijks rendabel zijn.

25 Verder verloopt de absorptie bij deze bekende contacttechnieken meestal via een zuur/base-reactie, waardoor het toepassingsgebied wordt beperkt tot gasvormige bestanddelen die via een dergelijk mechanisme geabsorbeerd kunnen worden. Het gebruik van redoxreacties bij de absorptie van gasvormige bestanddelen is tot op heden nog niet be-
30 schreven.

Het is derhalve een eerste doel van de uitvinding een efficient en rendabel proces te verschaffen, waarmee gasvormige oxideerbare verontreinigingen op eenvoudige wijze uit een gasstroom kunnen worden verwijderd, met name bij lage concentraties.

35 Het is nu verrassenderwijs gevonden, dat een dergelijk systeem kan worden verschaft door het gebruik van membraangasabsorptietechnieken onder toepassing van oxidatieve vloeistoffasen, d.w.z. vloeistoffasen die een oxidatiemiddel bevatten.

Het is derhalve een tweede doel van de uitvinding membraangas-absorptietechnieken toepasbaar te maken bij en/of aan te passen voor gebruik met dergelijke oxidatieve vloeistoffasen. Verdere doeleinden en voordelen van de uitvinding zullen uit het onderstaande duidelijk
5 worden.

Membraangasabsorptietechnieken, alsmede de hiervoor gebruikte apparatuur, zijn in de stand der techniek bekend.

Zo beschrijven de niet-voorgepubliceerde Nederlandse octrooiaanvragen 9400438 en 9401233 van aanvraagster werkwijzen voor het absorberen van zure gasvormige verontreinigingen, zoals CO_2 en SO_2 , uit een gasvormige stroom door middel van membraangasabsorptie, waarbij de gasstroom met de te verwijderen zure verontreinigingen in contact wordt gebracht met een vloeistofstroom die te verwijderen componenten absorbeert. Tijdens dit proces worden de gas- en de vloeistofstroom
15 gescheiden gehouden door middel van een poreus of niet-poreus ("dicht") membraan, zodat deze stromen niet met elkaar gemengd worden.

Het is ook bijvoorbeeld bekend uit de internationale octrooiaanvragen 94-01204 en 91-15284 waterdamp te absorberen uit een gasstroom door middel van membraangasabsorptie, waarbij een zeer hygroscopische
20 absorptievloeistof wordt gebruikt.

Bij de genoemde referenties verloopt de absorptie van de te absorberen gasvormige component door middel van absorptie aan de vloeistoffase, via een zuur/base-reactie of door middel van hygroscopische interactie.

25 Het gebruik van oxidatie/reductie-reacties bij membraangasabsorptie voor het absorberen van oxideerbare gasvormige verontreinigingen is tot op heden beschreven noch gesuggereerd. Integendeel, tot op heden werd aangenomen dat membraangasabsorptie niet kon worden uitgevoerd op basis van oxidatie/reductie-reacties, met name omdat werd
30 gedacht dat het absorptieproces - d.w.z. de absorptie van de te absorberen ongeladen gasvormige, vaak organische verontreinigingen tot in de vloeistoffase en/of de beoogde redoxreacties in de vloeistoffase - te traag (d.w.z. lage overdracht door geringe wateroplosbaarheid) en/of te weinig stabiel (door b.v. aantasten van het membraan) zouden verlopen. Het zal duidelijk zijn, dat dergelijke problemen zich met kleine
35 polaire zure of basische moleculen, zoals CO_2 , SO_2 of ook met water(damp) -die tot op heden met membraangasabsorptie werden verwijderd- niet of nauwelijks voordoen.

10 00755

De onderhavige uitvinding is onder meer gebaseerd op de verrassende ontdekking, dat de combinatie van absorptie van de gasvormige bestanddelen en de daarop volgende oxidatie/reductie-reacties zodanig snel verlopen, dat een membraangasabsorptiesysteem op basis van deze
 5 redoxreacties voldoende stofoverdracht geeft om praktisch te kunnen worden toegepast.

De uitvinding is verder gebaseerd op de ontdekking, dat het mogelijk is membraangasabsorptie uit te voeren met een oxiderende absorptievloeistof, zonder dat de hierbij gebruikte membranen worden aange-
 10 tast, het membraan lekkage gaat vertonen of de eventuele poriën dichtslibben.

Verder is gebleken dat de membraangasabsorptie volgens de uitvinding in het bijzonder geschikt is voor het verwijderen van lage tot zeer lage concentraties verontreinigingen, die met alternatieve metho-
 15 den uit de stand der techniek - zoals bijvoorbeeld katalytische oxidatie, een ozonscrubber, gaswassen zonder de scheidende werking van membranen, of filtreren met een oxidator zoals kaliumpermanganaat - niet, nauwelijks of niet economisch kunnen worden verwijderd. Tenslotte geeft de werkwijze van de uitvinding een hoge beladingscapaciteit van de absorptievloeistof.
 20

De uitvinding verschaft in het bijzonder werkwijzen voor het verwijderen van kwikdamp, etheen of H_2S uit een gasstroom bij zeer lage concentraties, werkwijzen waaraan reeds lang behoefte bestaat.

De uitvinding heeft derhalve in een eerste aspect betrekking op
 25 een werkwijze van het hierboven beschreven type, met het kenmerk, dat de oxideerbare bestanddelen worden geadsorbeerd in een vloeistof, die een oxidatiemiddel voor de gasvormige oxideerbare bestanddelen bevat, waarbij de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan worden gevoerd dat doorlaatbaar is voor de te absorberen veront-
 30 reinigingen.

De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het uitvoeren van membraangasabsorptie, met het kenmerk, dat:

- de gasfase ten minste één gasvormig oxideerbaar bestanddeel be-
 vat,
- 35 - de vloeistoffase ten minste één oxidatiemiddel bevat,
- zodanig dat ten minste één van de oxideerbare gasvormige bestanddelen wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaatsvindt tussen

de gasvormige bestanddelen en het oxidatiemiddel.

De werkwijze volgens de uitvinding kan door middel van gebruikelijke membraangasabsorptietechnieken worden uitgevoerd, waarbij een gasstroom en een absorptievloeistof aan weerszijden langs het membraan worden gevoerd, doorgaans in tegenstroom, waarbij de gasstroom in contact komt met de absorptievloeistof en/of waarbij het te absorberen bestanddeel tot in de absorptievloeistof wordt geabsorbeerd. Dergelijke technieken worden nader beschreven in de hierboven vermelde referenties. Verder beschrijven de Europese octrooiaanvragen 0 451 715 en 0 509 031 inrichtingen voor het uitvoeren van membraangasabsorptietechnieken. Al deze referenties zijn hier door verwijzing in opgenomen en kunnen op analoge wijze bij de onderhavige uitvinding worden toegepast, waarbij volgens de uitvinding echter een absorptievloeistof wordt gebruikt die een oxidatiemiddel bevat, zodat de absorptie geheel of gedeeltelijk (bijvoorbeeld na voorafgaande absorptie in de vloeistof) verloopt door middel van een redoxreactie, die bovendien met voordeel de absorptie versnelt. De uitvinding is echter niet beperkt tot een specifiek mechanisme voor de absorptie, zolang er maar bij ten minste één stap een elektronenoverdracht plaatsvindt tussen het te verwijderen bestanddeel en het in de vloeistoffase aanwezige oxidatiemiddel.

De gebruikte membranen kunnen in iedere gewenste vorm worden toegepast, zoals in de vorm van vlakke membranen met doorvoerkanalen, de zogenaamde "plate and frame modules" zowel gelijkgericht als in tegenstroom (hetgeen de voorkeur verdient) of in de vorm van spiraalgewijs gewonden vlakke membranen (spiral-wound membranes), zoals aan een deskundige duidelijk zal zijn. De uitvinding wordt echter bij voorkeur en met voordeel toegepast met behulp van holle vezelmembranen, die het mogelijk maken een groot uitwisselingsoppervlak per volume-eenheid wordt verkregen waardoor zeer compacte apparatuur kan worden toegepast. Een verder voordeel is dat het gaskanaal (buiten de vezels) veel groter kan worden gemaakt dan het vloeistofkanaal (binnen de vezels).

De membranen zijn bij voorkeur uitgevoerd als zogenaamde membraan-modules, in het bijzonder holle vezel membraanmodules. Met de meeste voorkeur wordt een module gebruikt, waarin de membraanvezel dwars wordt aangestroomd. Een dergelijke module, die wordt omschreven in de Europese octrooiaanvraag 0 509 031, waarvan de inhoud hierin

door verwijzing is opgenomen, biedt voordelen zoals gemakkelijke op-schaalbaarheid, lage drukval en hoge stofoverdracht.

Het gebruik van holle vezelmembranen als contactmedium kan in principe de dimensies van een absorbeerinrichting verkleinen, doordat
 5 grote uitwisselende oppervlakken (groter dan $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) met commercieel verkrijgbare membranen haalbaar zijn. Vergeleken met conventioneel gepakte kolommen die normaliter een specifiek oppervlak van circa $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ hebben is dit aanzienlijk hoger. Hierdoor kunnen belangrijke reducties in de omvang van de apparatuur bewerkstelligd worden.

10 Daarnaast bestaan er verdere voordelen:

- volledige vrije keus uit gas/vloeistof-debieten;
- geen entrainment, "flooding" of "foaming"
- lage drukval gaszijdig, laag percentage uitstroomoppervlak met membranen;
- 15 - kleine vloeistof-hold up;
- tegenstroomoperaties goed instelbaar met behulp van intern geschakelde segmenten.

Verder wordt volgens de uitvinding verrassenderwijs en met voordeel een stofoverdracht K van 10^{-4} m/s of meer verkregen.

20 Het membraan kan een poreus of niet-poreus ("dicht") membraan zijn, waarbij poreuze, voldoende hydrofobe membranen in het algemeen de voorkeur verdienen.

Het membraan kan van ieder geschikt materiaal zijn vervaardigd, zoals polypropreen (PP), polyetheen (PE), polytetrafluoretheen (PTFE),
 25 polyvinylideenfluoride (PVDF) en polysulfon (PSU). De uitvinding kan verder worden toegepast bij beklede of behandelde membraansystemen, zoals plasma-membranen, met siliconrubbers (PDMS) beklede membranen, met fluor behandelde membranen, en dergelijke.

Bij voorkeur wordt een membraanmateriaal gebruikt, dat zeer res-
 30 sistent is tegen chemische inwerking, met name chemische inwerking door oxidatiemiddelen. In dit opzicht verdienen membranen van PTFE de voorkeur, terwijl polyetheen- en polypropreenmembranen vanuit het kostenooqpunt de voorkeur verdienen.

De toepasbare holle vezelmembranen zijn niet beperkt tot een
 35 bepaalde diameter van de gebruikte vezel. Het zal echter aan deskundigen duidelijk zijn dat vezels met geringe diameter, zoals polypropreen- of polyetheenvezels met een diameter van $0,01 - 1 \text{ mm}$, de voorkeur verdienen. Dergelijke vezels kunnen efficiënt worden vervaardigd als

vezelmatten, die eenvoudig tot een module kunnen verwerkt. Het kan echter ook zijn dat uit het oogpunt van chemische bestendigheid PTFE-vezels met grotere diameter de voorkeur verdienen.

De uitvinding kan verder worden toegepast in gebruikelijke mem-
 5 braangasabsorptie-apparatuur, mits zodanig uitgevoerd, dat de verschillende componenten ervan niet worden aangetast door de oxideerbare bestanddelen in de gasstroom en/of de vloeistoffase met het oxidatiemiddel.

De uitvinding kan in het algemeen worden toegepast bij het ver-
 10 wijderen van oxideerbare bestanddelen uit gasstromen. Deze bestanddelen zullen meestal gasvormige organische of anorganische verontreinigingen zijn, voorbeelden zijn o.a.:

- het verwijderen van kwikdamp uit afvoerstromen of aardgas;
- het verwijderen van ethenisch onverzadigde organische verbindingen, bijvoorbeeld etheen bij de fruitopslag;
- 15 - het verwijderen van geur uit een afvoerstroom;
- H_2S uit biogas/stortgas, waarbij de H_2S wordt omgezet in zwavel.

Hoewel niet beperkt tot een specifieke concentratie is de uitvinding is in het bijzonder geschikt voor het verwijderen van verontreinigingen die in concentraties van $0,001 - 10 \text{ mg/m}^3$, meer bij voorkeur $0,01 - 1 \text{ mg/m}^3$ in de gasstroom voorkomen.

Als de vloeistoffase zal in het algemeen een oplossing worden gebruikt van een geschikt, in het gebruikte oplosmiddel oplosbaar oxidatiemiddel. Meestal en bij voorkeur zullen water of waterige
 25 oplosmiddelen worden gebruikt, waarbij water de meeste voorkeur verdient. Het is echter ook mogelijk organische oplosmiddelen of mengsels hiervan met elkaar of met water te gebruiken. Zo kunnen bijvoorbeeld polaire oplosmiddelen zoals DMF en DMSO (dat op zichzelf ook bij de redoxreactie betrokken kan zijn) of mengsels hiervan met water en/of
 30 organische oplosmiddelen worden gebruikt.

Verder kan de vloeistoffase worden aangezuurd, bijvoorbeeld met zwavelzuur, of basisch worden gemaakt. Dit kan de redoxreactie katalyseren, afhankelijk van het gebruikte oxidatiemiddel, en/of de absorptiestap versnellen, bijvoorbeeld via een (verder) zuur/base-absorptiemechanisme. Een voorbeeld is de oxidatie met kaliumpermanganaat,
 35 dat in het algemeen in een sterk zuur milieu wordt uitgevoerd, meestal door aanzuren van de vloeistoffase met geconcentreerd zwavelzuur. Andere voorbeelden van oxidatiemiddelen die met voordeel in zuur en/of

in basisch milieu kunnen worden toegepast zullen aan deskundigen duidelijk zijn.

Het oxidatiemiddel wordt zodanig gekozen, dat het in staat is de te verwijderen verontreinigingen te oxideren. Hiertoe zal de standaard
 5 elektrodepotentiaal van het oxidator/reductor-koppel van het oxidatiemiddel in het algemeen groter zijn dan de standaard elektrodepotentiaal van de in de gasstroom aanwezige oxideerbare verontreinigingen. Standaard elektrodepotentiaalen en methoden voor het bepalen hiervan zijn algemeen bekend en worden bijvoorbeeld vermeld in het Handbook of
 10 Chemistry and Physics, 2nd Ed., D 156- D 163. Het zal een deskundige duidelijk zijn welke oxidatiemiddelen op grond van hun standaard elektrodepotentiaalen voor het verwijderen van een specifieke verontreiniging in aanmerking komen.

De gebruikte oxidatiemiddelen moeten echter ook zodanig gekozen
 15 worden, dat zij de gebruikte membraanmaterialen niet aantasten. Hetzelfde geldt voor de gebruikte concentraties van het oxidatiemiddel, de gebruikte oplosmiddelen, de verdere in de vloeistoffase aanwezige stoffen, alsmede de verdere omstandigheden waaronder de absorptie wordt uitgevoerd, zoals de temperatuur en de doorvoersnelheden van de
 20 gas- en vloeistoffase.

Of een geschikte absorptievloeistof met een bepaalde membraanmodule kan worden toegepast kan op eenvoudige wijze worden bepaald door het membraanmateriaal te suspenderen in een beoogde absorptievloeistof, en na enige tijd -die uiteen kan lopen van minuten tot
 25 dagen- het membraan weer uit de absorptievloeistof nemen en bijvoorbeeld visueel te inspecteren op oxidatieve aantasting, zoals verzwakking van het materiaal, verkleuring of verandering van de poriegeometrie of poriegrootte, alsmede de hydrofobe eigenschappen, zoals aan deskundigen op het gebied van membranen algemeen bekend zal zijn.
 30 Ook zullen deskundigen op grond van hun algemene vakkennis, alsmede aan de hand van de hierboven vermelde stand der techniek, die hierin door verwijzing is opgenomen, in staat zijn de overige omstandigheden op geschikte wijze te kiezen. Zo zal de temperatuur in het algemeen tussen het vriespunt en het kookpunt van de gebruikte vloeistoffase en
 35 in het algemeen tussen 0 en 80°C, bij voorkeur tussen 20 en 60°C liggen, mede afhankelijk van de oppervlaktespanning van de gebruikte vloeistoffase en de stabiliteit van het gebruikte membraan. Zo zullen teflonmembranen in het algemeen een hogere temperatuur verdragen.

- Enige mogelijke oxidatiemiddelen/absorptievloeistoffen zijn permanganaat-oplossingen, zoals kaliumpermanganaat, bij voorkeur in zuur milieu; mangaandioxide; chroomzuur; dichromaat-oplossingen, in het bijzonder kaliumdichromaat; waterstofperoxide-oplossingen; Fe^{3+} oplossingen, met name oplossingen van ijzer(III)chloride; seleen-dioxideoplossingen; kwikperchloraatoplossingen; oplossingen van zilvernitraat of kwiknitraat; oplossingen van joodpentoxide; oplossingen van geconcentreerd salpeterzuur, oplossingen van chloorbleekloog, oplossingen van metaalcomplexen, zoals $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; ammoniakoplossing van zilveroxiden, oplossingen of mengsels van Br_2 ;
- $\text{KI/I}(\text{Hg} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2; \text{HgI}_2 + 2\text{I} \rightarrow \text{HgI}_4=)$, d.w.z. Jood/Jood/Kali
 - Persulfaat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)
 - Caro's zuur ($=\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^{2-}$)
 - Natriumchloraat (NaClO_3)
 - Superoxide
 - Fenton's reagens ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$)
 - O_3/Cl^-
 - Het $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -koppel
 - Het $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ -koppel, zoals Jones reagens en Collings reagens.
 - Organische peroxiden, zoals peroxybenzoëzuur, metachloorperoxybenzoëzuur, $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, CF_3CO_3 .
 - Oxidatiemiddelen op basis van overgangsmetalen, zoals OsO_4 , RhO_4 .

Andere geschikte oxidatiemiddelen zullen aan deskundigen duidelijk zijn en worden vermeld in de algemeen bekende handboeken, waarvan de inhoud hierin door verwijzing is opgenomen.

Hoewel al deze absorptievloeistoffen kunnen worden toegepast, zal het duidelijk zijn dat weinig corrosieve oplossingen de voorkeur verdienen. Verder verdient het de voorkeur dat tijdens de gasabsorptie geen oxidatieprodukten worden gevormd die onoplosbaar zijn in de gebruikte absorptievloeistof, waardoor neerslagen zouden kunnen ontstaan die de membranen zouden kunnen verstopen, alhoewel deze laatste uitvoeringsvorm zeker binnen het gebied van de uitvinding valt.

Gezien deze factoren zullen oplossingen van Fe^{3+} , met name ijzer(III)chlorides, alsmede oplossingen van waterstofperoxide voor de meeste toepassing de voorkeur verdienen.

De vloeistoffase kan verder op zichzelf bekende katalysatoren alsmede complexvormers bevatten, die bijvoorbeeld de oplosbaarheid van

de gebruikte reagentia en/of de geabsorbeerde en/of geoxideerde bestanddelen kunnen verbeteren. Ook kunnen bijvoorbeeld kroonethers worden gebruikt, met name in organische vloeistoffasen.

Het absorptiemiddel kan eenvoudigweg worden bereid door het
5 oxidatiemiddel in met water of een ander geschikt oplosmiddel of oplosmiddelmengsel op te lossen te mengen. De concentratie van het oxidatiemiddel is niet beperkt, maar zal in het algemeen zo hoog mogelijk zijn, d.w.z. verzadigd of bijna verzadigd (d.w.z. binnen 5M, bij voorkeur binnen 2M van de concentratie bij verzadiging van de specifieke
10 component, zoals door een deskundige op bekende wijze kan worden bepaald), tenzij vanuit het oogpunt van oppervlaktespanning of te hoge viscositeit van de vloeistof of een te grote aantasting van het membraan een lagere concentratie beter geschikt is, zoals aan deskundigen duidelijk zal zijn. Zoals reeds vermeld kan de aldus verkregen absorptievloeistof op analoge wijze worden toegepast als bekende absorptievloeistoffen, mits aan de overige vereisten van de uitvinding is voldaan.

De oxidatiereactie leidt in het algemeen tot een verbetering van de wateroplosbaarheid van de uit de gasfase opgenomen bestanddelen,
20 hetgeen op zichzelf weer een gunstige invloed heeft op de stofoverdracht en/of op de beladingscapaciteit van de vloeistofase. Zonder hiertoe beperkt te zijn, zal bij de oxidatie de Henry-coëfficiënt worden teruggebracht tot een waarde van ten hoogste 1, bij voorkeur ten hoogste 0,5 met meer voorkeur ten hoogste 0,1. Het zal duidelijk
25 zijn dat vanwege deze toename van de wateroplosbaarheid waterige vloeistoffasen in het algemeen de voorkeur verdienen.

De geoxideerde, in de vloeistoffase opgenomen verontreinigingen kunnen na absorptie eventueel worden afgescheiden uit de vloeistoffase, waarna de absorptievloeistof kan worden geregenereerd, bijvoorbeeld langs thermische weg of eventueel door een verdere redoxreactie.
30 Het afscheiden van de geabsorbeerde verontreinigingen kan op iedere geschikte wijze worden uitgevoerd, bijvoorbeeld door precipitatie, sedimentering en/of filtratie. Het is ook mogelijk de absorptievloeistof te laten recirculeren in een kringloop, waarbij absorptie van de
35 verontreinigingen, afscheiden van de geabsorbeerde en geoxideerde verontreinigingen en regeneratie van de absorptievloeistof als een continu proces worden uitgevoerd.

De uitvinding zal nu nader worden beschreven aan de hand van twee

niet-beperkende specifieke voorkeursuitvoeringsvormen, die nog eens duidelijk maken dat de uitvinding in zeer uiteenlopende gebieden praktische toepassing kan vinden.

5 1. Geïntegreerde verwijdering van etheen bij fruitopslag.

Fruit wordt na het plukken of oogsten ervan bewaard in opslagruimtes onder zogenaamde "controlled atmosphere" (CA-omstandigheden), waarbij het gehalte aan gassen zoals CO_2 , O_2 en N_2 in de opslagruimte - meestal aan koelcel - nauwkeurig wordt gecontroleerd. Door het nauwkeurig regelen van de concentraties van deze bestanddelen is het mogelijk fruit gedurende langere tijd op te slaan, zodat de fruitproducent in staat is om zijn produkt op het meest opportune moment aan de man te brengen.

De regeling van de zuurstof en kooldioxideconcentraties wordt in de praktijk uitgevoerd door middel van membraangasscheidingstechnieken, waarbij membranen worden toegepast, die onder invloed van een drukverschil meer zuurstof en kooldioxide doorlaten dan stikstof. Bij deze techniek wordt derhalve geen gebruik gemaakt van een absorptievloeistof, zoals bij membraangasabsorptie.

Belangrijke operationele nadelen van membraangasscheidingstechnieken zijn dat er bij compressie warmte vrijkomt die niet nuttig gebruikt kan worden. Voorts neemt het scheidend vermogen van gasscheidingsmembranen af bij toenemende temperatuur, terwijl de membraanflux stijgt.

Een verder nadeel van deze membraangasscheidingstechnieken is dat zij niet of nauwelijks kunnen worden gebruikt voor het verwijderen van het etheen, dat bij het bewaren van het fruit vrijkomt ten gevolge van het rijpen. Etheen is, zoals aan deskundigen algemeen bekend, een plantehormoon dat op zich weer de rijping en hiermee de veroudering van fruit versnelt. Hierdoor wordt de houdbaarheid van fruit onder opslag beperkt.

In de stand van de techniek wordt voor het verwijderen van etheen ventilatie van de opslag toegepast. Dit leidt echter tot verlies van koude, maar ook tot instroom van lucht van buitenaf, waardoor de samenstelling van de lucht in de cel nadelig wordt beïnvloed.

Andere in de stand der techniek beschreven systemen voor het verwijderen van etheen zijn:

- katalytische oxidatie;

- een ozonscrubber;
- een gaswassing met kaliumpermanganaat (d.w.z. zonder de scheidende werking van membranen);
- een filter op basis van kaliumpermanganaat.

5 Deze technieken zijn echter of niet geheel afdoende bij lage concentraties, of - zoals in het geval van het kaliumpermanganaatfilter - relatief duur, omdat bijvoorbeeld de prestaties achter uitgaan onder vochtige omstandigheden.

10 Een efficiënte werkwijze voor het verwijderen van etheen uit een opslagruimte, in het bijzonder bij de zeer lage etheenconcentraties die voorkomen bij het opslaan van fruit, is derhalve zeer gewenst.

 De uitvinding heeft derhalve in een verder aspect betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van etheen uit etheenhoudende gasfase, waarbij het etheen wordt geadsorbeerd in een vloeistoffase, die
15 een oxidatiemiddel voor het etheen bevat, met het kenmerk, dat de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan worden gevoerd dat doorlaatbaar is voor het etheen.

 Dit voorkeursaspect zal worden uitgevoerd op de hierboven in het algemene gedeelte beschreven wijze, waarbij voor de gasvormige veront-
20 reiniging etheen moet worden gelezen. Een typische etheenconcentratie zal hierbij in het bereik van 0,001-100, meer in het bijzonder 0,01-10 ppm liggen.

 De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het uitvoeren van membraangasabsorptie, met het kenmerk, dat:

- 25 - de gasfase etheen bevat,
- de vloeistoffase ten minste één oxidatiemiddel bevat,
 - zodanig dat het etheen wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaatsvindt tussen het etheen en het oxidatiemiddel.

30 Geschikte absorptievloeistoffen zijn o.a.:

- waterstofperoxide-oplossingen,
- kaliumpermanganaat-oplossingen,
- chroomzuur- en bichromaat-oplossingen,
- seleniumdioxide-oplossingen,
- 35 - kwikperchloraatoplossingen,
- oplossingen van zilvernitraat of kwiknitraat,
- oplossing van ijzer(III)chloride,
- oplossingen van joodpentoxide.

10 00755

Het etheen wordt door deze absorptievloeistoffen afgevangen door onder meer oxidatie, of eerst complexvorming gevolgd door oxidatie, waarbij bijvoorbeeld in water oplosbare produkten zoals kooldioxide, alcoholen en glycolen kunnen worden gevormd. Voor de reactie van
 5 etheen met peroxide wordt verwezen naar Roberts, Stewart en Caserio, Organic Chemistry, Ed. W.A. Benjamin Inc., Menlo Park, Calif., USA, blz. 261. Hierbij is het met name verrassend dat met het in het algemeen slecht in waterige vloeistoffen oplosbare etheen toch een voor praktische toepassing afdoende stofoverdracht en een hoge capaciteit
 10 worden verkregen.

Het onderhavige aspect van de uitvinding maakt het derhalve mogelijk om etheen op efficiënte wijze te verwijderen uit een gasstroom, afkomstig uit een opslag voor fruit onder "controlled atmosphere"-omstandigheden, zonder dat de kooldioxide- en zuurstofconcentraties nadelig worden beïnvloed, zoals bij ventilatie. Een bijzonder voordeel van
 15 dit aspect van de uitvinding is verder dat de toepassing van waterige absorptievloeistoffen het mogelijk maakt de gasstromen tegelijk met het verwijderen van etheen ook af te koelen en te bevochtigen. Dit is een belangrijk voordeel ten opzichte zg. "droge" etheenverwijderings-
 20 systemen -zoals de hierboven genoemde- en geeft een aanzienlijke verbetering van het totale energierendement en -verbruik, omdat de totale koelbehoefte voor de gekoelde opslagruimte wordt teruggebracht.

Volgens de aspect van de uitvinding wordt de gebruikte membraan-gasabsorptie-apparatuur dan ook met bijzonder voordeel ingepast in bestaande gasscheidingssystemen voor koelhuizen met controlled
 25 atmosphere, bijvoorbeeld door de membraan-gasabsorptie-apparatuur met de oxiderende absorptievloeistof op te nemen in de gaskringloop waarin CO_2 , N_2 en O_2 worden verwijderd.

De voordelen van een dergelijk geïntegreerd systeem, zoals schematisch weergegeven in figuur 1 met als 1 de koelcel, 2 de etheen-membraanabsorber en 3 de membraangasscheider, zijn onder andere:

- dat de compressorwarmte kan worden gebruikt om efficiëntie van de etheenverwijdering te verhogen, en
- de reeds genoemde mogelijkheid tot koeling, in het bijzonder verdampingskoeling, na de compressiestap, alsmede
- een algehele verbetering van de prestaties van de gasscheidings-
 35 stap.

Verdere voordelen, zoals een optimalisering van het energie-ren-

dement en een minimalisering van het energieverbruik, zullen aan deskundigen duidelijk zijn.

De uitvinding heeft derhalve verder betrekking op een opslag voor fruit, in het bijzonder een koelcel, alsmede op een inrichting voor
 5 het regelen van de atmosferische omstandigheden in een fruitopslag, die op werkzame wijze zijn voorzien van een inrichting voor membraan-gasabsorptie voor het verwijderen van etheen. Hierbij zal in de membraangasabsorptie-inrichting uiteraard een oxidatieve absorptievloeistof worden gebruikt, zoals hierboven omschreven.

10 De uitvinding heeft tenslotte betrekking op een werkwijze voor het opslaan van fruit in een opslag, waarbij het etheen-gehalte van de lucht in de opslag wordt verminderd door middel van een werkwijze en/of inrichting zoals hierboven omschreven.

15 2. Verwijdering van kwikdamp uit een afgasstroom.

Kwikhoudende afgasstromen zijn uit milieutechnisch oogpunt een zeer groot probleem. Dergelijke kwikhoudende afgasstromen komen bijvoorbeeld vrij bij het verwerken van TL-buizen, die aanzienlijke hoeveelheden kwik bevatten.

20 Verder bevat ook aardgas een aanzienlijke hoeveelheid kwikdamp dat uit milieutechnisch oogpunt moet worden verwijderd. De aanwezigheid van de kwikdamp in aardgas legt bovendien weer beperkingen op aan de verdere chemische verwerking ervan, omdat kwikdamp bepaalde hierbij toegepaste katalysatoren kan vergiftigen.

25 In de stand der techniek wordt het kwik verwijderd door middel van filters op basis van actieve kool, die zijn geïmpregneerd met zwavelverbindingen. Het is hierbij echter niet mogelijk de gebruikte actieve kool te regenereren, d.w.z. te ontdoen van de geabsorbeerde kwikdamp, zodat de afgewerkte actieve kool als chemisch afval moet
 30 worden gestort. Gezien de zeer geringe belading die met actieve kool-filters kan worden verkregen, is hiermee derhalve een nieuw afvalprobleem geschapen, te weten de met kwik beladen actieve kool.

Er is derhalve behoefte aan een werkwijze waarmee kwikdamp snel en eenvoudig alsmede goedkoop en selectief uit een gasstroom kan worden verwijderd, zonder dat hierbij een omvangrijk nieuw afvalprobleem
 35 wordt geschapen.

Dit aspect van de uitvinding heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van kwikdamp uit een kwikdamp bevat-

tende gasfase, waarbij de kwikdamp wordt geadsorbeerd in een vloeistoffase, die een oxidatiemiddel voor de kwikdamp bevat, waarbij de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan worden gevoerd dat doorlaatbaar is voor de kwikdamp.

5 Dit voorkeursaspect van de uitvinding zal worden uitgevoerd op de hierboven in het algemene gedeelte beschreven wijze, waarbij voor de gasvormige verontreiniging kwik dan wel kwikdamp moet worden gelezen.

Een typische kwikconcentratie zal hierbij in het bereik van 0,01-50, meer in het bijzonder 0,1-20 mg/m³ liggen.

10 Hierbij is het met name verrassend dat met het in de algemeen slecht in waterige vloeistoffen oplosbare kwikdamp toch een voor praktische toepassing afdoende stofoverdracht en hoge capaciteit worden verkregen.

Verder biedt toepassing van dit aspect van de uitvinding als
15 voordeel dat kwikdamp ook bij zeer lage concentraties efficiënt en in een hoge reinigingsgraad kan worden verwijderd. Bij gebruikelijke contactabsorptietechnieken zou voor de aanwezige lage concentraties een zeer grote overmaat absorptievloeistof moeten worden toegepast om operationele problemen te voorkomen, of anders recirculatie moeten
20 worden toegepast, hetgeen (pomp)energie vereist. Aangezien het mogelijk is bij membraangasabsorptie door gas/vloeistof-debiëten nauwkeurig te regelen worden deze problemen volgens de uitvinding vermeden.

De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het uitvoeren van membraangasabsorptie, met het kenmerk, dat

- 25
- de gasfase kwikdamp bevat,
 - de vloeistoffase ten minste één oxidatiemiddel voor kwik bevat,
 - zodanig dat de kwikdamp wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaatsvindt tussen het kwik en het oxidatiemiddel.

30 Bij voorkeur toegepaste oxidatiemiddelen/vloeistoffasen zijn:

- geconcentreerd salpeterzuur,
- chloorbleekloog,
- waterstofperoxide,
- permanganaatoplossingen,
- 35 - dichromaatoplossingen,
- ammoniakoplossingen van zilverchloride,
- Fe³⁺-oplossingen, met name oplossingen van FeCl₃.
- KI/I(Hg + I₂ → HgI₂; HgI₂ + 2I → HgI₄=), d.w.z. Jood/Jood/Kali.

- Persulfaat ($S_2O_8^{2-}$)
- Caro's zuur ($=H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow SO_5^{2-}$)
- Natriumchloraat ($NaClO_3$)
- Superoxide
- 5 - Fenton's reagens ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$)
- O_3/Cl^-
- Ce^{4+}/Ce^{3+}

Van deze oxidatiemiddelen verdienen ijzer(III)chloriden en waterstofperoxide de voorkeur, omdat deze goedkoop zijn en een geringe
10 interactie met de membranen vertonen.

De verwijdering van de kwikdamp verloopt in het algemeen volgens de volgende halfreacties, alleen of in combinatie:

- $Hg \rightarrow Hg^+ + e^-$
- $Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$
- 15 - $Hg^+ \rightarrow Hg^{2+} + e^-$

Absorptievloeistoffen waarin het chloride-ion als anion aanwezig is, hebben het voordeel dat de oxidatie van de kwikdamp ook via de volgende halfreactie kan plaatsvinden:

- $Hg + Cl^- \rightarrow HgCl + e^-$
- 20 welke reactie een lagere standaard elektrodepotentiaal heeft dan de hierboven genoemde halfreacties. Dit maakt het bijvoorbeeld mogelijk $Fe(CN_6)^{3-}$ en soortgelijke metaalcomplexen als oxidatiemiddel toe te passen.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding zal het absorberen van
25 kwikdamp in het algemeen leiden tot een neerslag van een onoplosbaar kwikzout, dat vervolgens wordt afgescheiden van de absorptievloeistof, bijvoorbeeld door filtratie. Het aldus verkregen kwikzout kan vervolgens worden gestort als chemisch afval. Vergeleken met de gebruikelijke technieken voor het verwijderen van kwik, zoals met behulp van
30 actieve kool, zal hierbij derhalve het totaal te storten volume, en hiermee de kosten van het transport en het storten ervan, aanzienlijk worden verminderd.

De uitvinding is hierboven meer in het bijzonder beschreven aan de hand van twee specifieke uitvoeringsvormen. Andere toepassingen van
35 de oxidatieve membraangasabsorptietechniek volgens de onderhavige uitvinding, zoals de oxidatieve verwijdering van H_2S uit biogas of stortgas onder vorming van bijvoorbeeld zwavel, zullen aan deskundigen duidelijk zijn en vallen ook binnen het gebied van de onderhavige

uitvinding.

Verder is, hoewel de uitvinding hierboven in het bijzonder beschreven is aan de hand van de toepassing van een oxidatieve vloeistoffase, het ook mogelijk volgens de uitvinding een reductieve vloeistoffase, d.w.z. een vloeistoffase die één of meer reductiemiddelen
5 bevat, toe te passen voor het verwijderen van reduceerbare bestanddelen uit een gasfase.

Dit aspect van de uitvinding zal in het algemeen naar analogie op de hierboven beschreven wijze worden uitgevoerd, waarbij voor "gasvormige oxideerbare bestanddelen" en "oxidatiemiddel" uiteraard "gasvormige reduceerbare bestanddelen" en "reductiemiddelen" moet worden
10 gelezen. Verder gelden ook voor dit aspect van de uitvinding dezelfde voorkeursuitvoeringsvormen en voordelen als voor de toepassing van oxidatieve vloeistoffasen.

Geschikte reductiemiddelen zullen aan deskundigen duidelijk zijn en worden in de handboeken beschreven. Voorbeelden zijn o.a. waterstofdonoren zoals lithiumpulverhydriden, DIBAL, natriumboorhydriden, koper(I)-oplossingen, zoals koper(I)chloriden en dergelijke. Hierbij zal de standaard elektrodepotentiaal van het gebruikte reductiemiddel in het algemeen lager zijn dan de standaard elektrodepotentiaal van het te reduceren gasvormige bestanddeel, en in het
20 algemeen zal de standaard elektrodepotentiaal kleiner zijn dan die van het koppel H^+/H^2 , zoals aan deskundigen duidelijk zal zijn.

Een voorkeurstoepassing van deze uitvoeringsvorm van de uitvinding is de verwijdering van zuurstof uit een gasfase, zoals lucht of rookgassen, in het bijzonder bij geringe concentraties zoals hierboven vermeld.
25

In de stand der techniek worden voor het verwijderen van zuurstof cryogeeninstallaties gebruikt, die echter voor dergelijke zeer lage concentraties niet rendabel zijn.
30

Volgens dit aspect van de uitvinding wordt de zuurstof uit de gasstroom verwijderd, bijvoorbeeld met een oplossing van SO_2 in water, waarbij sulfiet, bisulfiet, sulfaat of bisulfaat wordt gevormd, een ander mogelijk reductiemiddel is $S_2O_3^{2-}$. Ook is het mogelijk de zuurstof te reduceren tot water(damp) of hydroxide-ionen.
35

Deze toepassing is in het bijzonder geschikt voor het verwijderen van zuurstof uit rookgas, waarbij een efficiënte verwijdering wordt verkregen, zelfs bij zeer lage zuurstofconcentraties.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwijderen van gasvormige oxideerbare bestanddelen uit een gasfase, met het kenmerk, dat de oxideerbare
5 bestanddelen worden geadsorbeerd in een vloeistoffase, die een oxidatiemiddel voor de gasvormige oxideerbare bestanddelen bevat, waarbij de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan worden gevoerd dat doorlaatbaar is voor de te absorberen bestanddelen.

2. Werkwijze voor het uitvoeren van membraangasabsorptie, met het
10 kenmerk, dat

- de gasfase ten minste één gasvormige oxideerbaar bestanddeel bevat,
- de vloeistoffase ten minste één oxidatiemiddel bevat,
- zodanig dat ten minste één van de oxideerbare gasvormige bestand-
- 15 delen wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaatsvindt tussen de gasvormige bestanddelen en het oxidatiemiddel.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het gasvormige oxideerbare bestanddeel etheen is.

20 4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het gasvormige oxideerbare bestanddeel kwik is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het gasvormige oxideerbare bestanddeel H_2S is.

25 6. Werkwijze volgens een der conclusie 1 - 5, waarbij de membranen in de vorm van holle vezels zijn.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 6, waarbij de gasvormige bestanddelen in de gasstroom aanwezig zijn in concentraties van $0,001 - 10 \text{ mg/m}^3$, meer bij voorkeur $0,01 - 1 \text{ mg/m}^3$.

30 8. Toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1 - 3 en en 6 bij het verwijderen van etheen tijdens fruitopslag onder "controlled atmosphere" omstandigheden.

9. Toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1 - 2, 4, 6 en 7 bij het verwijderen van kwikdamp uit aardgas.

10. Werkwijze voor het verwijderen van gasvormige reduceerbare
35 bestanddelen uit een gasfase, met het kenmerk, dat de reduceerbare bestanddelen worden geabsorbeerd in een vloeistoffase, die een reductiemiddel voor de gasvormige reduceerbare bestanddelen bevat, waarbij de gasfase en de vloeistoffase aan weerszijden langs een membraan

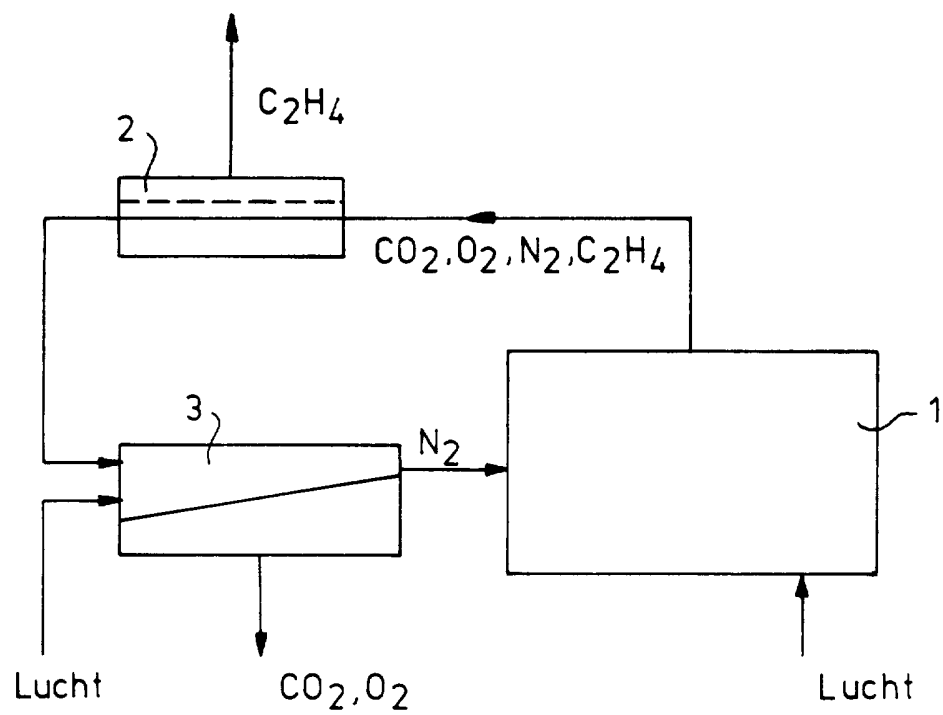
worden gevoerd, dat doorlaatbaar is voor de te absorberen bestanddelen.

11. Werkwijze voor het uitvoeren van membraangasabsorptie, met het kenmerk, dat

- 5 - de gasfase ten minste één gasvormig reduceerbaar bestanddeel bevat,
- de vloeistoffase ten minste één reductiemiddel bevat,
- zodanig dat ten minste één van de oxideerbare gasvormige bestanddelen wordt geabsorbeerd tot in de vloeistoffase, waarbij in ten
- 10 minste één stap een oxidatie/reductie-reactie plaats vindt tussen de gasvormige bestanddelen en het oxidatiemiddel.

12. Werkwijze volgens conclusie 10 of 11, waarbij het gasvormige reduceerbare bestanddeel zuurstof is.

13. Toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 10-12
- 15 bij het verwijderen van zuurstof uit rookgas.



1000755

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 39931 TM
Nederlandse aanvrage nr. 1000755	Indieningsdatum 7 juli 1995
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST- NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26108 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl.⁶: B 01 D 53/22, B 01 D 53/46, B 01 D 53/52, B 01 D 53/64, B 01 D 53/72	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	B 01 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1000755

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 B01D53/22 B01D53/46 B01D53/52 B01D53/64 B01D53/72

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

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 B01D

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

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO,A,94 16800 (TYGOLA PTY. LTD.) 4 Augustus 1994 zie bladzijde 3, regel 26 - bladzijde 5, regel 20; conclusies 1-10 ---	1-3,6, 10-12
X	US,A,4 147 754 (GENERAL ELECTRIC CO.) 3 April 1979 zie kolom 2, regel 58 - kolom 4, regel 52; figuur 1 ---	1,2,5,7
X	EP,A,0 634 204 (DSM BV ET AL.) 18 Januari 1995 zie bladzijde 3, regel 39 - bladzijde 4, regel 42; conclusies 1-7; figuur 1 ---	1-3,6
	--- -/--	

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

11 Maart 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

10 APR. 1996

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

Eijkenboom, A

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1000755

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US,A,4 750 918 (THE TRUSTEES OF THE STEVENS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 14 Juni 1988 zie kolom 3, regel 54 - regel 63 zie kolom 6, regel 58 - kolom 7, regel 8; conclusies 1-19; figuur 1	1-3,6
Y	---	10-12
Y	US,A,4 516 984 (EMORY UNIVERSITY) 14 Mei 1985 zie kolom 4, regel 14 - kolom 6, regel 6; conclusies 1-23; figuren 1A,B-2 -----	10-12

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1000755

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9416800	04-08-94	AU-B- 5966394	15-08-94
US-A-4147754	03-04-79	GEEN	
EP-A-634204	18-01-95	NL-A- 9301245	01-02-95
		CA-A- 2127904	16-01-95
		CN-A- 1105010	12-07-95
		JP-A- 7178311	18-07-95
US-A-4750918	14-06-88	CA-A- 1266367	06-03-90
US-A-4516984	14-05-85	GEEN	