
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8007044

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Werkwijze en inrichting voor het isoleren van dampen uit gasmengsels.**
- ⑤1 Int.Cl.³: B01D 53/14.**
- ⑦1 Aanvrager: Chinoin Gyógyszer- és Vegyszeti Termékek Gyára RT te Boedapest.**
- ⑦2 Uitvinder(s): - -**
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.**

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8007044.**
- ②2 Ingediend 24 december 1980.**
- ③2 Voorrang vanaf 28 december 1979.**
- ③3 Land van voorrang: Hongarije (HU).**
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: CI -1999 .**
- ⑥2 - -**

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.**

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze en inrichting voor het isoleren van dampen uit gasmengsels.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het isoleren van dampen uit gasmengsels. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het isoleren van vluchtige verbindingen uit gasmengsels die dampen van die verbindingen bevatten.

Volgens de uitvinding worden gasmengsels die dampen van vluchtige verbindingen bevatten eerst in contact gebracht met een waterige oplossing van cyclodextrinen en/of cyclodextrine-derivaten, bij voorkeur in een absorptie-inrichting, waarin een groot grensvlak tussen vloeistof en gas kan worden gevormd. Het gevormde cyclodextrine insluitingscomplex wordt desgewenst van de waterige oplossingsfase gescheiden. Het wordt daarna onderworpen aan reversibele thermische dissociatie en de vrijgekomen vluchtige verbinding wordt geïsoleerd, bij voorkeur uit de dampfase door condensatie. De moedervloeistof die achterblijft na afscheiden van het cyclodextrine-insluitingscomplex en de oplossing verkregen bij de reversibele thermische dissociatie van het cyclodextrine-insluitingscomplex, welke cyclodextrine als hoofdcomponent bevat, worden samengevoegd en, als de werkwijze wordt uitgevoerd in een absorptie-inrichting wordt de gecombineerde oplossing naar die absorptie-inrichting teruggeleid. Desgewenst kan voor het recirculeren of gelijktijdig daarmee water aan de gecombineerde oplossing worden toegevoegd om te verzekeren dat het gasmengsel dat vluchtige verbindingen bevat en dat door de absorptie-inrichting wordt geleid, wordt verzadigd met water.

De uitvinding heeft ook betrekking op een inrichting waarin de hiervoor aangegeven werkwijze kan worden uitgevoerd.

In deze uitvinding worden met de term "vluchtige verbindingen" aangeduid verschillende in de industrie gebruikte oplosmiddelen en chemicaliën met een laag kookpunt, die gemakkelijk in de lucht komen en giftig kunnen zijn, alsmede vluchtige oliën en mengsels daarvan.

8007044

Volgens de uitvinding wordt een waterige oplossing van cyclodextrinen en/of cyclodextrinederivaten in contact gebracht met een gasmengsel dat dampen van vluchtige verbindingen bevat. De waterige oplossing van cyclodextrinen kan eventueel ook
5 andere toevoegsels bevatten die de ionensterkte en de pH van de oplossing, de hydrateerbaarheid en oplosbaarheid van de cyclodextrinen en/of de derivaten daarvan en/of de kristalliseerbaarheid van het gevormde insluitingscomplex, of verdere eigenschappen beïnvloeden.

10 In gevallen dat grote hoeveelheden vluchtige verbindingen of dampen daarvan worden gevormd, zoals bijvoorbeeld het geval is bij destillatie of regeneratie van oplosmiddelen, uitwisseling van lucht in houders, raken de dampen van de vluchtige verbindingen onvermijdelijk in de atmosfeer. De hoeveelheid vluchtige verbindingen die de atmosfeer verontreinigen heeft men tot
15 nu toe steeds verminderd door middel van intensief gekoelde condensoren of met behulp van adsorptie-inrichtingen gevuld met actieve kool. De efficiency van koelen wordt in hoge mate beperkt door de hoeveelheid koelwater die beschikbaar is en de temperatuur
20 en in extreme gevallen ook de kwaliteit van dat water. Kunstmatig koelen wordt in de praktijk, vanwege de uitermate hoge apparatuur- en energiekosten, nauwelijks toegepast. Anderzijds is de efficiency van koelen met water in het algemeen onvoldoende. Als bijvoorbeeld oplosmiddelen onder vacuum worden geregenereerd worden door de
25 vacuumpomp grote hoeveelheden oplosmiddeldamp uitgestoten ondanks het feit dat met water gekoelde condensoren worden gebruikt. Op deze wijze wordt het verlies aan oplosmiddel vergroot en wordt het milieu (de lucht) verontreinigd. Bij de andere hiervoor genoemde werkwijze volgens de stand van de techniek worden vluchtige
30 verbindingen uit de dampfase afgescheiden door middel van actieve kool. Daar de vaste fase moet worden verdeeld over een groot oppervlak om de weerstand voor de gas- of dampstroom tot een minimum te beperken, zijn hierbij zeer grote inrichtingen nodig. De regeneratie van actieve kool is ook nogal gecompliceerd en kan slechts
35 trapsgewijs worden uitgevoerd.

Tot nu toe is er geen werkwijze in de techniek

8007044

bekend waarmee dampen van vluchtige verbindingen met een goede efficiency en tegen lage kosten uit gasmengsels kunnen worden geïsoleerd.

Er werd nu verrassenderwijze gevonden dat, als een
5 gas dat dampen van vluchtige verbindingen bevat in contact wordt gebracht met waterige oplossingen van cyclodextrinen er een cyclodextrine-insluitingscomplex dat de vluchtige verbinding (en) bevat uit de waterige cyclodextrine-oplossing precipiteert. De precipitatie begint bij een temperatuur die karakteristiek is voor de
10 vluchtige verbinding en andere experimentele omstandigheden. Er worden slechts insluitingscomplexen gevormd als de vluchtige verbindingen minder polair zijn dan water. Als aan deze voorwaarde wordt voldaan, kan het molecuul van de vluchtige verbinding gemakkelijk water in de ruimte binnen het cyclodextrine vervangen, daar
15 de apolaire condities die binnenin het cyclodextrine heersen de voorkeur geven aan moleculen die minder polair zijn dan water. Volgens een verdere voorwaarde moet de grootte en vorm van de vluchtige moleculen in harmonie zijn met de grootte van de holte in het cyclodextrine. Gezien het feit dat de inwendige holte van α -cyclodextrine een diameter heeft van ca 0,6 nm terwijl de diameter van
20 de inwendige holte in β - en γ -cyclodextrinen respectievelijk 0,8 en 1 nm bedraagt kunnen praktisch alle alifatische verbindingen en aromatische verbindingen met 1, 2 of 3 geanalyseerde benzeenringen met cyclodextrinen insluitingscomplexen vormen.

25 Onderzoek van de temperatuur-afhankelijkheid van de kristallisatie leerde dat er in het kristallisatiediagram een hysteresis optreedt en er werd gevonden dat het kristallijne complex weer kan worden opgelost bij een temperatuur boven de kristallisatie-temperatuur, waarbij het in de componenten dissocieert. Deze
30 temperatuur is ook een functie van de verbinding die wordt ingesloten en van de andere experimentele omstandigheden. Cyclodextrine blijft in de waterige fase, terwijl de vluchtige verbinding wordt verdeeld tussen de oplossing en dampfase. De verdelingsverhouding hangt af van de temperatuur. Uitgaande van dit feit
35 wordt een groot volume van gasmengsel dat te verwijderen dampen van vluchtige verbindingen bevat, over een groot oppervlak in con-

8007044

tact gebracht met een cyclodextrine-oplossing. De temperatuur van de oplossing is lager dan de temperatuur waarbij het cyclodextrine-insluitingscomplex kristalliseert. De kristallisatietemperatuur hangt af van de vluchtige verbinding, de concentratie van de cyclodextrine-oplossing en de concentratie van verdere aanwezige componenten zoals organische of anorganische zouten. Als aan deze voorwaarden is voldaan begint de vorming van insluitingscomplexen onmiddellijk en na verzadigen van de oplossing verschijnen onmiddellijk de kristallen van insluitingscomplexen. De insluitingscomplexen bevatten in het algemeen cyclodextrine en de vluchtige verbinding in een molaire verhouding 1:1 (zie tabel A).

8007044

8007044

Tabel A

Eigenschappen van insluitingscomplexen van β -cyclodextrine met vluchtige verbinding

| Vluchtige verbinding | Smp. (°C) | Hoeveelheid ingesloten verbinding en analyse-methode | Benaderde samenstelling van insluitingscomplex | Begintemperatuur voor kristallisatie (°C) in een 3 % β -cyclodextrine-oplossing |
|---|-----------|--|--|---|
| Diisopropylether | 68 | gaschromatografie / 5 % / | 1:1 | 55 |
| Tolueen | 110,8 | gaschromatografie / 4 % / | 0,54:1 | 46 |
| Koolstof-tetrachloride | 76,7 | elementair analyse Cl = 9,11 % | 1:1 | > 60 |
| Chloroform | 61,3 | gaschromatografie / 4 % / | 1:1 | > 60 |
| Benzeen | 80,1 | gaschromatografie / 2,5 % / | 0,4:1 | > 60 |
| n-hexaan | 68,7 | gaschromatografie / 5 % / | 1:1 | 39 |
| 1,2-dichloorethaan | 83,5 | elementair analyse Cl = 7,79 % | 1:1 | > 60 |
| Dichloormethaan | 40,2 | elementair analyse Cl = 5,42 % | 1:1 | > 60 |
| Ethylchloroformiaat | 94-95 | elementair analyse Cl = 5,65 | 0,68:1 | < 5 |
| Trichlooretheen | 87 | elementair analyse Cl = 8,64 % | 1:1 | > 60 |
| Mengsel van 26,5 % difenyl en 73,5 % difenylether | 254-259 | | 0,5 : 1 | < 5 |

De eenvoudigste manier om de gasfase in contact te brengen met de cyclodextrine-oplossing bestaat hierin dat men het gasmengsel door de cyclodextrine-oplossing laat borrelen. Ook kan het gas dat de vluchtige verbindingen bevat door een kolom worden geleid die is gevuld met een stof met een groot oppervlak, in tegenstroom met de cyclodextrine-oplossing. In het laatstgenoemde geval wordt het kristallijne insluitingscomplex uit de kolom weg-
5 gewassen (weggespoeld) door de cyclodextrine-oplossing.

De vluchtige verbindingen worden altijd verkregen na wassen van het te zuiveren gas als insluitingscomplexkristallen die drijven of zweven in de cyclodextrine-oplossing. Het gevormde heterogene systeem wordt gemakkelijk gesplitst en het kristallijne insluitingscomplex kan bijvoorbeeld worden afgescheiden door sedimentatie of centrifugeren. Het kristallijne insluitingscom-
15 plex bevat de uit de gasfase afgescheiden vluchtige verbinding in een klein volume. Volgens de uitvinding wordt de vluchtige verbinding uit het insluitingscomplex vrijgemaakt door dit te onderwerpen aan thermische dissociatie. Als gevolg van de thermische dissociatie wordt de vluchtige verbinding daarbij in het algemeen
20 verkregen als een damp die dan op een conventionele wijze kan worden gecondenseerd. Het andere produkt dat bij de thermische dissociatie wordt verkregen is een geconcentreerde cyclodextrine-oplossing die kan worden gecombineerd met de moederloog die achterblijft na afscheiden van het insluitingscomplex en, na instellen van de tem-
25 peratuur op de gewenste waarde, kan worden teruggevoerd naar de absorptietrap.

Als het kookpunt van de vluchtige verbinding(en) groter is dan 100°C wordt bij de thermische dissociatie van het cyclodextrine-insluitingscomplex de vluchtige verbinding verkregen in de vloeibare fase in plaats van in de dampfase. De lagen
30 van het uit twee fasen bestaande reactiemengsel worden door middel van conventionele technieken gescheiden.

Als cyclodextrine worden, afhankelijk van de grootte van de te scheiden moleculen, α -, β - of γ -cyclodextrine en/of derivaten daarvan gebruikt. Als de vluchtige moleculen klein
35 zijn wordt bij voorkeur α -cyclodextrine gebruikt, maar in het bij-

8007044

zonder β -cyclodextrine is in staat grote verscheidenheid van vluchtige verbindingen te binden. In bepaalde gevallen kan het ongunstig zijn dat de oplosbaarheid van β -cyclodextrine in water erg slecht is; bij 20°C kunnen in 100 ml water slechts 1,8 g β -cyclodextrine worden opgelost. De oplosbaarheid kan worden vergroot door het β -cyclodextrinemolecuul chemisch te modificeren of door toevoegen van een oppervlakte-actieve stof aan de β -dextrine-oplossing.

In het bijzonder wordt de chemische modificatie uitgevoerd door substituenten in te voeren in het β -cyclodextrine, welke substituenten de oplosbaarheid in water verbeteren. Geschikte substituenten zijn onder andere de methyl-, carboxymethyl- en sulfopropyloxygroepen. De oplosbaarheid van deze derivaten is aanzienlijk beter dan die van β -cyclodextrine terwijl de complexvormende eigenschappen ongewijzigd blijven. Wanneer dan ook een oplossing van β -cyclodextrine en een oplossing van derivaten daarvan in een zelfde volume worden gebruikt, kan bij toepassing van deze derivaten een aanzienlijk hogere efficiency worden bereikt.

Het molecuul van β -cyclodextrine bezit 21 methyleerbare hydroxylgroepen, dat wil zeggen 14 secundaire en 7 primaire hydroxylgroepen. Het volledig gemethyleerde derivaat is onoplosbaar in water, maar als slechts 1 tot 7 hydroxylgroepen worden gemethyleerd wordt de oplosbaarheid in water verbeterd zonder het complexvormend vermogen te beïnvloeden, terwijl voorts de insluitingscomplexen van partieel gemethyleerde β -cyclodextrine-derivaten een verbeterde stabiliteit hebben (B. Case, M. Reggiani, G.R. Sanderson: Abstracts of VIIth International Symposium on Carbohydrate Chemistry, Bratislava, Augustus 75-9, 1974, p. 1241).

De verschillende gemethyleerde β -cyclodextrine-derivaten kunnen met behulp van conventionele methoden die algemeen in de koolhydraatchemie bekend zijn, worden bereid. Gevonden werd dat de oplosbaarheid in water van de β -cyclodextrine-derivaten die gemiddeld 1,5 methylgroepen bevatten (substitutiegraad = 1,5, als de substitutiegraad van heptakis-(trimethyl)- β -cyclodextrine 21 is), bij 20°C 7 g/100 ml water bedraagt, dat wil zeggen dit partieel gemethyleerde derivaat is ca viermaal zo oplos-

8007044

baar als β -cyclodextrine. Dit methyl β -cyclodextrine-derivaat vormt insluitingscomplexen met bijvoorbeeld de oplosmiddelen: koolstoftetrachloride, diisopropylether, benzeen, n-hexaan, dichloormethaan. De molaire verhouding van het cyclodextrine-derivaat tot het ingesloten oplosmiddel in deze insluitingscomplexen is ca 1:1.

De oplosbaarheidscijfers voor de sulfopropoxy- β -cyclodextrinederivaten, die volgens in de literatuur beschreven methoden worden bereid uit β -cyclodextrine en propaansulfon (J.N.J. Lammers, J.L. Koole, J. Hurkmans: Stärke, 23, 167, 1971) zijn vermeld in tabel B.

8007044

8007044

Tabel B

| Aantal sulfopropoxy- groepen in één β-cyclodextrine-molecuul | Molecuul- gewicht | Oplosbaarheid in water bij 20°C g/100 ml | Oplosbaarheid in water bij 20°C mol/l | Relatieve op- losbaarheid in vergelijking met β-cyclo- dextrine (mol/l) | Oplosbaarheid bij 50°C (g/100 ml) |
|--|----------------------|---|--|--|---|
| 0 | 1134 | 1,8 | 0,017 | 1,0 | |
| 2 | 1422 | 4 | 0,028 | 1,6 | 9 |
| 4 | 1710 | 8,3 | 0,048 | 2,8 | 20,5 |
| 6 | 1998 | 13,0 | 0,065 | 3,8 | 30,0 |
| 7 | 2142 | 24,6 | 0,115 | 6,8 | 53,6 |

Deze β -cyclodextrinederivaten vormen insluitings-
complexen met bijvoorbeeld n-hexaan, benzeen, chloroform, koolstof-
tetrachloride en dichloormethaan. De molaire verhouding van het
 β -cyclodextrinederivaat tot de ingesloten verbinding bedraagt ca
5 1:1.

Carboxymethylderivaten van β -cyclodextrine kunnen
worden bereid volgens in de techniek bekende methoden (J.N.J.
Lammers, J.L. Koole. J. Hurkmans: Stärke, 23. 167 (1971)), onder
toepassing van monochloorazijnzuur. De substitutiegraad van deze
10 verbinding dient echter kleiner te zijn dan 1 om insluitingscomplexen
te verkrijgen die onmiddellijk uit een waterige oplossing preci-
piteren. Als de substitutiegraad groter is dan 1 precipiteert het
insluitingscomplex slechts nadat het mengsel gedurende meerdere
uren op een temperatuur van ca 0°C is gehouden. De oplosbaarheid
15 van een carboxymethyl- β -cyclodextrine met een substitutiegraad
van 0,5 is reeds aanzienlijk beter dan die van β -cyclodextrine,
terwijl de complexvormende eigenschappen van de twee verbindin-
gen identiek zijn.

Een groot voordeel van de gesubstitueerde deriva-
20 ten is hun verbeterde oplosbaarheid, die het mogelijk maakt een
grotere capaciteit te bereiken in hetzelfde volume. Anderzijds
zijn de cyclodextrine-derivaten minder gevoelig voor enzymatische
effecten. De laatstgenoemde eigenschap is in het bijzonder belang-
rijk als de apparatuur waarin de isolatie plaats vindt gedurende
25 langere tijd buiten bedrijf is. Tijdens het bedrijf remmen de
vluchtige verbindingen die moeten worden geïsoleerd in het alge-
meen de groei en voortplanting van elke soort bacteriën of fungi
in de apparatuur terwijl de regeneratie die wordt uitgevoerd bij
hogere temperatuur ook zorgt voor sterilisatie van de apparatuur.

30 De oplosbaarheid van β -cyclodextrine kan ook wor-
den vergroot door toevoegen van een geschikt oppervlakte-actief
aan de oplossing. Een geschikt oppervlakte-actief middel is bij-
voorbeeld cetyltrimethylammoniumbromide.

De oplosbaarheid van β -cyclodextrine bij aanwezig-
35 heid van cetyltrimethylammoniumbromide is aanzienlijk vergroot.
Bij een temperatuur van 20 tot 30°C kan een oplosbaarheid van

8007044

15 tot 20 % worden bereikt zonder dat in belangrijke mate schuimen van de oplossing optreedt. Dit is een gevolg van het feit dat ook cetyltrimethylammoniumbromide in het complex wordt opgenomen. Hierdoor remt het β -cyclodextrine op effectieve wijze de vermindering van de oppervlakte-spanning van de oplossing of met andere woorden het schuimen. Ten gevolge van de polariteit van het molecuul is het insluitingscomplex van cetyltrimethylammoniumbromide met β -cyclodextrine zeer labiel. Als dit insluitingscomplex in contact komt met een ander molecuul met betere complexvormende eigenschappen, bijvoorbeeld met een oplosmiddel-molecuul, ontleedt het en wordt een β -cyclodextrine-oplosmiddel-insluitingscomplex gevormd, omdat de stabiliteit van het laatstgenoemde complex aanzienlijk beter is dan de stabiliteit van het complex gevormd met het bovengenoemde oppervlakte-actieve middel. De aanwezigheid van cetyltrimethylammoniumbromide verstoort bijgevolg niet de vorming van complexen tussen β -cyclodextrine en de aanwezige vluchtige verbindingen. Als aan een waterige oplossing die 7 % β -cyclodextrine en 0,45 % cetyltrimethylammoniumbromide bevat diisopropylether wordt toegevoegd, bevat het gevormde kristallijne insluitingscomplex 5 % diisopropylether, wat identiek is met het diisopropylethergehalte van het insluitingscomplex dat wordt gevormd bij afwezigheid van cetyltrimethylammoniumbromide.

Verdere details van de uitvinding worden beschreven in de volgende voorbeelden die verder geen enkele beperking ten aanzien van de uitvinding inhouden.

Voorbeeld I

In een gaswasfles werden 50 ml dichloormethaan gebracht, waarna de wasfles in een thermostaat werd geplaatst die op 40°C werd gehouden. Deze gaswasfles werd verbonden met een andere gaswasfles waarvan de temperatuur niet thermostatisch werd geregeld, welke tweede gaswasfles 100 ml van een 2,5 %'s oplossing van β -cyclodextrine in water bevatte. Lucht werd door de eerste, dichloormethaan bevattende wasfles gepompt en daarna door de tweede wasfles die was gevuld met de waterige β -cyclodextrine-oplossing. De lucht die door het dichloormethaan borrelde voerde dampen van dichloormethaan mee in de waterige β -cyclo-

8007044

dextrine-oplossing. Direct na het starten van de pomp begon de vorming van dichloormethaan- β -cyclodextrine-insluitingscomplex op te treden en precipiteerde er een witte kristallijne stof uit de oplossing. Praktisch de totale hoeveelheid β -cyclodextrine werd
5 omgezet in een dergelijk complex dat zich in zeer korte tijd afzette op de bodem van de gaswasfles. De molaire verhouding van β -cyclodextrine tot dichloormethaan in het insluitingscomplex was 1:1, wat correspondeert met 7 %dichloormethaan berekend op droge stof. Het insluitingscomplex was identiek met het produkt
10 genoemd in tabel A.

Voorbeeld II

Bij de bereiding van het actieve bestanddeel van het insecticide preparaat Trichlofon in een industriële apparatuur met een jaarproduktie van 600 t, moet, als laatste trap van
15 het technologische proces de moederloog die achterblijft na de kristallisatie worden geconcentreerd. Het concentreren vindt in de praktijk plaats door verdampen onder vacuum. Door de vacuumpomp worden ca 600 kg diisopropylether per jaar uitgestoten, waardoor het milieu (de lucht) sterk wordt verontreinigd en waardoor ook
20 een aanzienlijk verlies aan chemicaliën optreedt.

De toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding in dit geval wordt hierna beschreven aan de hand van figuur 1 waarin de betreffende apparatuur is weergegeven.

Het gas dat uit de vacuumpomp komt en dat diisopropylether bevat wordt via de pijpleiding 1 ingevoerd in een
25 absorptie-inrichting 2 die is gevuld met een vulmateriaal 3. In de absorptiekolom wordt het gas in tegenstroom geleid met een β -cyclodextrine-oplossing waarvan de temperatuur thermostatisch constant wordt gehouden, welke oplossing wordt ingevoerd via de
30 pijpleiding 16 en de verdeelorganen 17. Het diisopropylether bevattende gas wordt op deze wijze in contact gebracht met β -cyclodextrine-oplossing en diisopropylether wordt in de β -cyclodextrine-oplossing geabsorbeerd. Het uitgeputte gas wordt daarna door de druppelvangbak 18 geleid die wordt gespoeld met water dat wordt
35 ingevoerd in het systeem via de toevoerleiding met afsluiter 19, waarna het gas via de schoorsteen 20 in de atmosfeer wordt afge-

8007044

laten. De diisopropylether bevattende β -cyclodextrine-oplossing wordt uit de absorptiekolom 2 afgevoerd via de koeler 4. In de koeler 4 precipiteert het β -cyclodextrine-diisopropylether-insluitingscomplex in kristallijne vorm. De kristallen bezinken vervolgens in de bezinker 5. De oplossing wordt uit de bezinker 5 afgevoerd via de buisleiding 14. De geprecipiteerde suspensie van kristallen wordt door middel van de pomp 6 via de leiding 7 naar de verwarmingsinrichting 8 getransporteerd waar de dissociatie van het insluitingscomplex plaats vindt. De vrijkomende diisopropyletherdamp wordt uit de verwarmingsinrichting 8 afgevoerd via de leiding 11 en wordt gecondenseerd in de koeler 12 en daarna verzameld in het opvangvat 13. De zuivere β -cyclodextrine-oplossing wordt uit de verwarmingsinrichting 8 afgevoerd via de leiding 9 en wordt vervolgens gemengd met de koude β -cyclodextrine-oplossing die via de leiding 14 wordt afgevoerd uit de bezinker 5. Het mengsel wordt door de pomp 10 naar de thermostatisch geregelde temperatuurregelbak 15 getransporteerd waar het mengsel thermostatisch op de optimale temperatuur wordt gebracht voor het vormen van insluitingscomplexen, waarna het wordt teruggevoerd naar de absorptiekolom 2. Het water dat uit het systeem wordt verwijderd met het gezuiverde gas en ontwijkt via de schoorsteen 20 wordt aangevuld door toevoegen van een noodzakelijke hoeveelheid vers water via de toevoerleiding met afsluiter 19.

Dezelfde werkwijze kan ook worden uitgevoerd in een inrichting zoals weergegeven in figuur 2. Bij dit systeem wordt de gasfase die een grote hoeveelheid diisopropyletherdamp bevat in het systeem ingevoerd via de leiding 1. Het gas borrelt dan door de cyclodextrine-oplossing heen die zich in de absorptietank 2 bevindt. Het β -cyclodextrine-diisopropylether-insluitingscomplex kristalliseert uit de verzadigde cyclodextrine-oplossing uit en de kristallen worden afgezet op de bodem van de absorptietank 2. De verkregen suspensie van kristallen, met een droge-stofgehalte van 20 % (1:1 diisopropylether- β -cyclodextrine-insluitingscomplex) wordt door middel van de pomp 6 via de leiding 7 naar de verwarmingsinrichting 8 gepompt. Door een juiste keuze van de pomp-snelheid wordt er voor gezorgd dat slechts de geprecipiteerde kris-

8007044

tallen worden getransporteerd. Het onderste deel van de verwarmingsinrichting 8 is een tegenstroom-warmte-uitwisselaar en de in het β -cyclodextrine-insluitingscomplex ingesloten diisopropylether wordt in het bovenste gedeelte daarvan verdampt dat wordt
5 verwarmd door middel van een verwarmingsspiraal 21. De warme cyclodextrine-oplossing die is bevrijd van de diisopropylether wordt teruggevoerd in de absorptie tank 2 via de leiding 9. In de absorptie-inrichting 2 wordt de temperatuur van de oplossing op een optimale waarde voor het vormen van complexen ingesteld door middel
10 van de thermostatische verwarmingsspiraal 15, waarna het gehele proces zich herhaalt. Het gas dat is bevrijd van diisopropylether wordt uit de inrichting afgevoerd via de schoorsteen 20 en rechtstreeks in de open lucht geleid.

Uit de verwarmingsinrichting 8 wordt de diisopropyletherdamp via leiding 11 in de koeler 12 geleid. Het condensaat wordt verzameld in het opvangvat 13.

Wanneer de inrichting wordt gestart, wordt deze gevuld met een oplossing bereid uit 1000 l water met een temperatuur van 35°C en 40 kg β -cyclodextrine. De oplossing kan herhaaldelijk worden gebruikt tot ze is verontreinigd met olie, teer
20 of andere verontreinigingen die in het te zuiveren gas aanwezig zijn. De oplossing is niet gevoelig voor veranderingen in de pH.

Voorbeeld III

In een droge glazen fles van 50 l werden 0,5 g
25 trichlooretheen gebracht. De fles was voorzien van een stop met twee gaten. In de stop met gaten werden glazen buizen geplaatst, waarvan een reikte tot op de bodem van de fles en de andere net tot aan de onderrand van de stop. Via de korte glazen buis werd lucht uit het bovenste gedeelte van de fles weggezogen, waarna
30 men deze lucht door 200 ml van een 2,5 %'s oplossing van β -cyclodextrine in water liet borrelen die zich in een gaswasfles bevonden. De lucht die door de gaswasfles was geleid werd teruggevoerd via de lange glazen buis tot op de bodem van de glazen fles. Na vier volledige rondpompcycli was de totale hoeveelheid trichlooretheen opgenomen in een insluitingscomplex dat in de wasfles precipiteerde en zich afzette. Op deze wijze kan de concentratie aan
35 oplosmiddeldampen in de lucht of op plaatsen waar met oplosmiddelen

8007044

wordt gewerkt en waar verdamping van oplosmiddelen onvermijdelijk is, aanzienlijk worden verminderd. In die gevallen wordt de lucht van de betreffende ruimte of kamer door een absorptie-inrichting geleid die een waterige oplossing van cyclodextrinen en/of cyclodextrine-derivaten bevat. De waterige oplossing van de complexen van cyclodextrinen en hun derivaten kan worden geregenereerd door te koken. Op deze wijze kan de continue vervanging van lucht in bijvoorbeeld ruimten waar chemische reinigingsapparaten in bedrijf zijn, worden vermeden en dit leidt tot een aanzienlijke besparing op verwarmingskosten gedurende de winter. In een chemische reinigingsinrichting bedraagt het gemiddelde verlies aan perchlooretheen per h ca 2 kg en daarom kan een dergelijke apparatuur in het algemeen slechts worden toegepast in ruimten waar de oplosmiddeldampen efficiënt kunnen worden verwijderd via een geschikt schoorscheensysteem.

Voorbeeld IV

De vorming van β -cyclodextrine-benzeen-insluitingscomplex werd onderzocht bij aanwezigheid van cetyltributylammoniumbromide. Er werden waterige oplossingen van β -cyclodextrine bereid met een concentratie van 10, 15 respectievelijk 20 % bij aanwezigheid van 1, 2, 5 en 10 % cetyltrimethylammoniumbromide. Na afscheiden van het geprecipiteerde kristallijne produkt door centrifugeren en drogen van het afgescheiden produkt werden de benzeenconcentratie (UV-spectrofotometer) en de cetyltrimethylammoniumbromideconcentratie (chemische analyse van het broomgehalte) bepaald. Het insluitingscomplex bevatte 5 à 6 % benzeen net als wanneer cetyltrimethylammoniumbromide afwezig is, terwijl het cetyltrimethylammoniumbromidegehalte 0 tot 4,3 % bedroeg. Het eventueel aanwezige cetyltrimethylammoniumbromide wordt waarschijnlijk slechts geadsorbeerd aan het oppervlak van de insluitingscomplexen, daar het produkt alleen met zijn eigen moederloog werd gewassen. De gevormde complexen kunnen worden ontleed door verwarmen en het benzeen kan op een conventionele wijze worden gewonnen. Als het β -cyclodextrine-gehalte 10, 15 respectievelijk 20 % bedraagt kan 0,5, 0,75 respectievelijk 1,0 % benzeen door de cyclodextrineoplossing worden geabsorbeerd. De experimentele resultaten zijn

8007044

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het isoleren van vluchtige ver-
bindingen uit gasmengsels die dampen van die verbindingen bevat-
ten, met het kenmerk, dat men een gasmengsel dat dampen van de
5 vluchtige verbindingen bevat over een groot grensvlak vloeistof-
gas in contact brengt met een waterige oplossing van cyclodextrinen
en/of cyclodextrine-derivaten, welke oplossing eventueel ook ver-
dere toevoegsels bevat voor het instellen van de pH, de ionensterk-
te en/of de oppervlaktetenspanning, dat men desgewenst het gevormde
10 insluitingscomplex van cyclodextrinen en/of cyclodextrine-derivaten
met de vluchtige verbindingen uit de moedervloeistof afscheidt,
na of gelijktijdig met koelen van de oplossing, het insluitings-
complex onderwerpt aan thermische dissociatie, de vrijkomende
vluchtige verbindingen afscheidt en de overblijvende oplossing van
15 cyclodextrinen en/of cyclodextrine-derivaten terugvoert naar de
absorptiefase, eventueel na combineren ervan met de moederloog
die wordt verkregen na afscheiden van het insluitingscomplex.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat men als oplossing van cyclodextrine een oplossing gebruikt
20 die β -cyclodextrine bevat.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het
kenmerk, dat men in de oplossing van cyclodextrine en/of cyclo-
dextrine-derivaten een oppervlakte-actief middel opneemt.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk,
25 dat men cetyltrimethylammoniumbromide als oppervlakte-actief mid-
del gebruikt.

5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclu-
sies, met het kenmerk, dat men het insluitingscomplex van een
cyclodextrine en/of cyclodextrine-derivaat met een vluchtige ver-
30 binding onderwerpt aan thermische ontleding zonder afscheiden uit
de moederloog.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4,
met het kenmerk, dat men het insluitingscomplex van een cyclodex-
trine en/of cyclodextrine-derivaat met een vluchtige verbinding
35 of vluchtige verbindingen onderwerpt aan thermische ontleding na
afschieden van het complex van de moederloog.

8007044

7. Inrichting voor het uitvoeren van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, gekenmerkt door een absorptie-inrichting voor het over een groot oppervlak in contact brengen van een waterige oplossing van cyclodextrinen en/of cyclodextrine-derivaten met een gasmengsel dat dampen van vluchtige verbindingen bevat, door eventueel een bezinkbak voor het afzetten van de kristallen van gevormd insluitingscomplex en door een verwarmingsinrichting die in serie is verbonden met de hoofd- en zijstromen van de vloeibare fase waarin de vluchtige verbindingen zijn geabsorbeerd.

8. Inrichting volgens conclusie 7, gekenmerkt door een sedimentator tussen de absorptie-inrichting en de verwarmingsinrichting.

9. Werkwijze en inrichting, in hoofdzaak als beschreven ¹inde beschrijving en/of de voorbeelden en/of zoals weer-₁gegeven in de figuren.

8007044

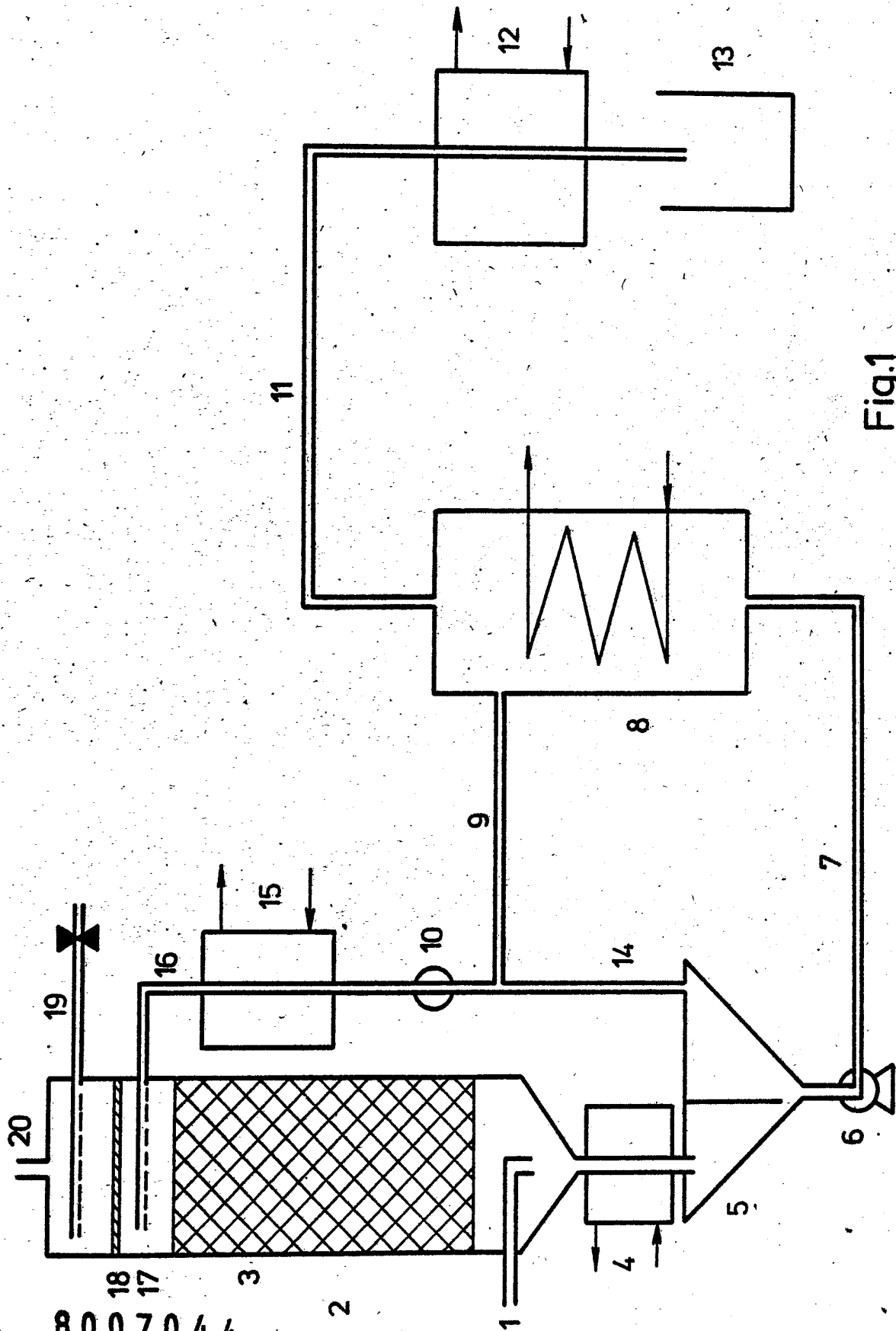


Fig.1

8007044

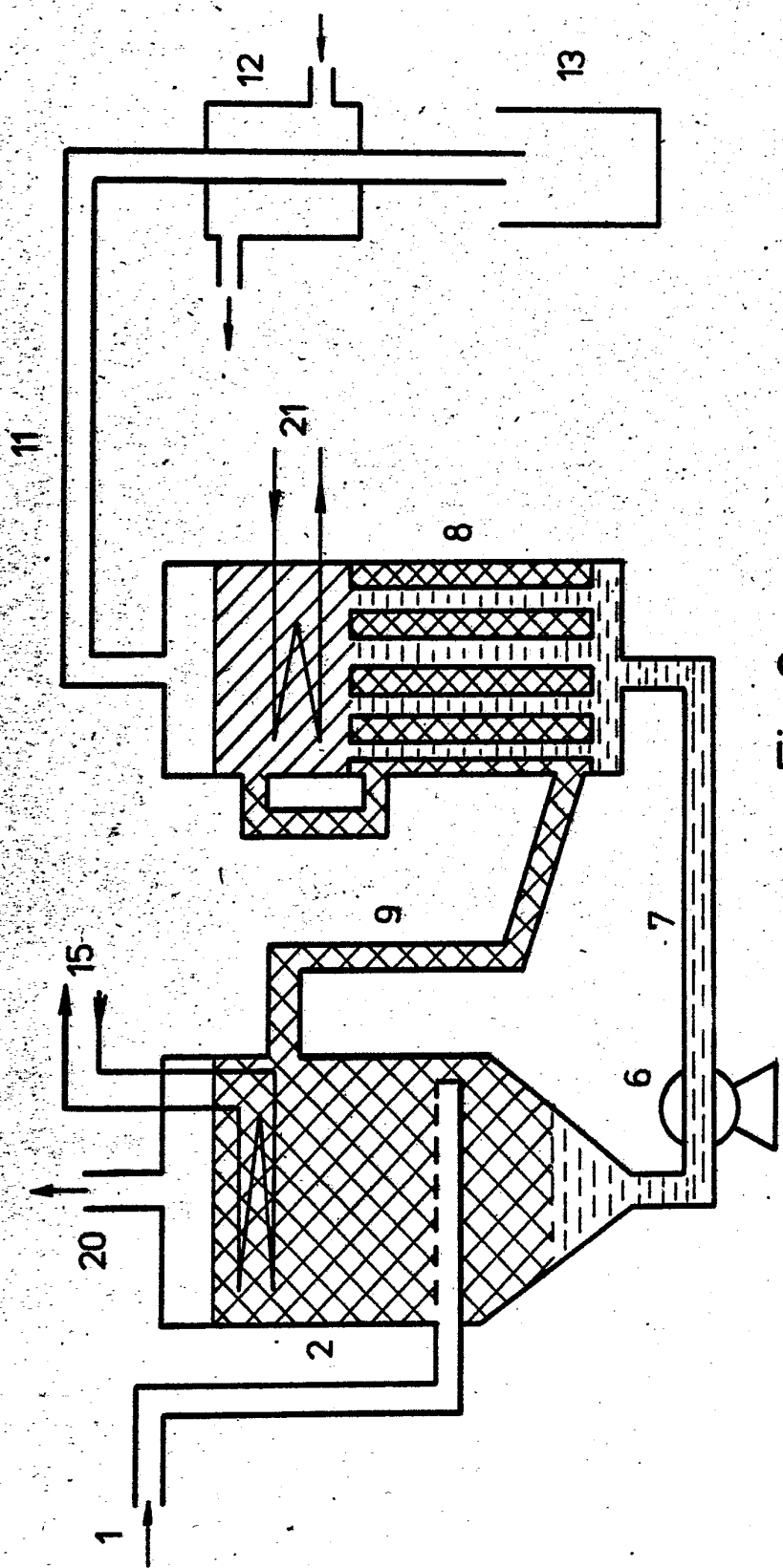


Fig. 2

8007044