

3996-30/301

142

RAPPORT No.

S 8621

003263

TITEL: RAPPORT OVER HET WERK DER AFD.
KG OP HET GEBIED VAN "PROPAAN-
PEROXYDEN" EN ANDERE KOOLWATER-
STOFFPEROXYDEN GEDURENDE HET
TWEDE HALFJAAR 1940.

GOEDGEKEURD DOOR: J. Smittenberg

AUTEUR: C. Groeneveld en
P. L. Kooijman

DATUM: 11 Februari 1941

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM — AMSTERDAM

RAPPORT: S 8621

TITEL: Rapport over het werk der
afdeeling KC op het gebied
van "propaanperoxyden" en
andere koolwaterstofperoxyden
gedurende het tweede halfjaar
1940.

AUTEURS: C.Groeneveld en P.L.Kooijman,

GOEDGEKEURD DOOR: J.Smittenberg.

DATUM: 11 Februari 1941

RAPPORT No. S-8621
TE BEHANDELEN DOOR AFD: KC
EXEMPLAAR: ORIGINEEL

DOSSIER

OPK.

ATTENTIE

PARAAF

KC
VP

CD

[Handwritten signature]
[Handwritten initials]
[Handwritten initials]

AANTAL: 3

AFGEDAAN: 4-41

HAAGSCH NUMMER:

TITEL : Rapport over het werk der afdeeling KC op het gebied van "propaanperoxyden" en andere koolwaterstofperoxyden gedurende het tweede halfjaar 1940. —

AUTEURS : C.Groeneveld en P.L.Kooijman.

GOEDGEKEURD DOOR :
J.Smittenberg.

DOEL VAN HET ONDERZOEK :

Voortzetting van het researchwerk over de peroxyden, welke gevormd worden bij de oxydatie van koolwaterstof-zuurstofmengsels. Indertijd, toen het onderzoek nog tot propaan beperkt was, is het doel hiervan als volgt geformuleerd (vgl.rapport KC 1 dd 28.5.1940) : "het bereiden van een peroxyden-bevattende waterige oplossing ("propaanperoxyden"-oplossing; "p.p.o."), door oxydatie van propaan met zuurstof, teneinde deze peroxyden te gebruiken voor diverse oxydatie-reacties." Van deze laatste zijn vooral te noemen de omzetting van Na-metaboraat in Na-perboraat, een bekend bleekmiddel, en de synthese van diverse organische producten, zooals dit door de afd. CO bewerkstelligd wordt (in de eerste plaats de bereiding van glycerinederivaten uit allylchloride).

SAMENVATTING :

Dit rapport (dat een vervolg is op KC 1 dd 28.5.1940) geeft de voornaamste uitkomsten der proeven met propaan, aethaan en eenige andere koolwaterstoffen, uitgevoerd in de periode Juni t/m December 1940.

Enkele der reeds vóór 10 Mei 1940 uitgevoerde proeven dienden herhaald te worden, daar de uitkomsten ervan niet met voldoende zekerheid te reconstrueeren waren. In tegenstelling met de in rapport KC 1 dd 28.5.1940 aangegeven richtlijnen voor de toekomst, welke voornamelijk op semitechnisch werk betrekking hadden, beperkte de research in het tweede halfjaar 1940 zich tot onderzoekingen op laboratoriumschaal, zulks op grond van het feit, dat de hoeveelheid ter beschikking staand propaan voor semitechnisch

werk ten eenenmale onvoldoende was, en dat de voor de benodigde semitechnische installatie aangevraagde gelden onder de gegeven tijdsomstandigheden niet toegestaan konden worden.

VOORNAAMSTE UITKOMSTEN EN CONCLUSIES :

A. Inzake "propaanperoxyden".

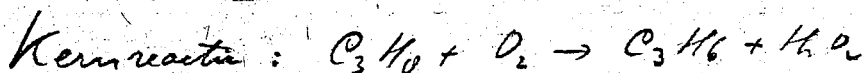
1. De bepaling van het p.p.o.-rendement als functie der reactietemperatuur, onder optimale omstandigheden van propaan/zuurstof-verhouding (90:10) en contacttijd (4.6 sec.) gaf een optimum te zien van 1.6 mol.% op ingevoerde koolwaterstof, liggende bij 470°C. De concentratie aan peroxyden in het p.p.o. bedroeg hierbij ca. 20 mg aeq/cm³; door verlaging der reactietemperatuur kon deze concentratie weliswaar verhoogd worden, zulks ging echter ten koste van het rendement. De kwaliteit van deze peroxyden, beoordeeld naar hun z.g. "perboraatactiviteit" (p.b.a.) was bevredigend (deze p.b.a., welke een maat is voor het percentage vrij H₂O₂, was nl. ca. 60).

Heerlijk
mooi! ∞!

Voor het p.p.o.-rendement t.o.v. verbruikte koolwaterstof werd ca. 100 mol.% gevonden; voor dat t.o.v. verbruikte zuurstof 24 mol.%. Rond de helft van de koolstof uit de verbruikte koolwaterstof bleek verantwoord te kunnen worden als gevormd CO, rond een derde als aldehyde in het p.p.o. en rond 1/6 als aldehyden, welke uit de afgassen weg te wassen waren (formaldehyde en aceetaldehyde). Voor het bereiken der bovengenoemde resultaten is een bepaalde voorbehandeling der glazen reactiebuis noodzakelijk, hoofdzakelijk bestaande uit een behandeling met HF.

3/6
3/6
1/6
6/6

2. In tegenstelling met wat bij aethaan gevonden werd (zie sub C 2) bleek, dat toevoeging van aceetaldehyde-damp aan een propaan-zuurstofmengsel geen gunstigen invloed uitoefent, noch op de totale productie aan peroxyden, noch op de hoeveelheid vrij H₂O₂, in deze peroxyden aanwezig (p.b.a.).



3. Er werd een orienteerend onderzoek ingesteld naar de verwildering der aldehyden uit de afgassen der p.p.o.-bereiding door wassching met water. Deze aldehyden - die hoofdzakelijk uit formaldehyde en acetaldehyde bestaan - bleken in principe volgens deze methode uitwaschbaar te zijn.
4. Daar waterstofperoxyde een handelsproduct van vrij hoogen prijs is, datteepassing vindt als zoodanig, en ook als grondstof om er andere producten, b.v. diverse peroxyden, uit te bereiden, leek het de moeite waard, na te gaan, of het uit p.p.o. verkregen zou kunnen worden. - De beste methode bleek te zijn : destillatie van het p.p.o. in vacuo bij aanwezigheid van zouten, liefst Na_2SO_4 . Bij gebruikmaking van Na_2SO_4 trad nooit een explosie op; niettemin mag zonder verder onderzoek explosiegevaar nog niet uitgesloten geacht worden. Het destillatierendement was bij deze proeven nagenoeg van dezelfde grootte als de p.b.a. van het p.p.o. waarvan uitgegaan was. Bij de beste proeven bestond 90% van het in de diverse fracties opgevangen peroxyde uit niet-organisch peroxyde; naast H_2O_2 kwam echter ook mierenzuur voor. - Door het p.p.o. aan een voórontlading te onderwerpen - waarbij het korten tijd op 100°C gehouden werd - kon bereikt worden, dat de in de laatste H_2O_2 -rijke fracties opgevangen hoeveelheid mierenzuur sterk terugliep, wat de zuiverheid van het H_2O_2 zeer ten goede kwam. De nog benodigde scheiding H_2O_2 -mierenzuur zal vermoedelijk geen moeilijke problemen opleveren.
5. Ter besparing van propaan bij de p.p.o.-bereiding werden bij een aantal proeven de afgassen gerecirculeerd, en het, voor het verkrijgen van een goed p.p.o. schadelijke propeen hieruit verwijderd door omzetting met chloor tot 1.2.dichloorpropaan (een grondstof voor de bereiding van allylchloride). Tot nu toe was het p.p.o.-rendement het best (9.0 mol.% t.o.v. versch ingevoerd propaan), als de hoeveelheid gerecirculeerd afgas 92% bedroeg van de som van versch toegevoerd propaan en gerecirculeerd afgas. De p.b.a. van het verkregen p.p.o. was echt-

Dit viel bij
naden onderzoek,
niet al te goed.

laag (ca.20), zelfs als met een overmaat chloor gewerkt werd - waardoor het propeen geheel uit de afgassen verdween - . Het ligt in de bedoeling om door verder uitzoeken van de bereidingscondities te pogen hierin nog verbetering te brengen.

6. Ter uitbreiding van onze kennis over de stabiliteit en ontledingsproducten van p.p.o. werd een onderzoek ingesteld naar de ontleding bij kamertemperatuur van een serie p.p.o.'s van verschillende p.b.a., synthetisch verkregen door formaldehyde met H_2O_2 in verschillende verhoudingen te mengen.

Gevonden werd, dat een zeer langzame gasontwikkeling optrad ($H_2 + O_2 + CO_2$), welke langzamer was naarmate de verhouding aldehyde:peroxyde afnam (d.w.z. naarmate de p.b.a. toenam, vgl. sub 7); hoe kleiner deze verhouding, hoe meer van het formaldehyde tot CO_2 geoxydeerd werd en hoe meer H_2O verloren ging door eenvoudige ontleding in $H_2O + O_2$.

De oxydatie van formaldehyde tot mierenzuur heeft waarschijnlijk op twee verschillende wijzen plaats, al naarmate er één mol. formaldehyde met één mol. H_2O_2 reageert, dan wel twee molen formaldehyde zich hiermede omzetten. De oxydatie van het mierenzuur tot CO_2 bleek het meeste H_2O_2 te kosten bij een aldehyde:peroxyde-verhouding van ca. 0.38 (overeenkomende met een p.b.a. van 76).

7. Nagegaan werd, welke betrekking er bestaat tussen de aldehyde:peroxyde-verhouding van "synthetische" p.p.o. preparaten en hun p.b.a. In het traject $HCHO : H_2O_2 = 0$ tot 1.1 bleek een ongeveer lineaire daling op te treden (de p.b.a. daalde hierbij van 95 tot 30); steeg deze verhouding tot boven 1.2, dan nam de p.b.a. zeer snel af en was vanaf $HCHO : H_2O_2 = 1.4$ gelijk aan nul. Overigens valt op te merken, dat bij zeer lage p.b.a.'s de p.b.a. waarschijnlijk geen betrouwbare maat meer is voor de hoeveelheid aanwezig vrij H_2O_2 ; deze laatste is alsdan belangrijk hoger dan uit de p.b.a. af te leiden valt.

B. Inzake de geschiktheid van diverse koolwaterstofperoxyden voor de bereiding van Na-perboraat en benzoylperoxyde.

Een vergelijkend onderzoek hieromtrent, uitgevoerd in verband met een octrooiaanvraag, leerde, dat alleen met de peroxyden uit aethaan, propaan en isobutaan (welke een hoge p.b.a. bezitten) metaboraat in perboraat is om te zetten. De peroxyden van onverzadigde koolwaterstoffen, noch die van hogere aliphaten, of naphthenen waren hiertoe in staat (deze hadden een p.b.a. = 0).

Daarentegen gelukte het wel, met alle tot dit doel onderzochte koolwaterstof-peroxyden (nl. die uit propaan, pentaan, heptaan, nonaan, hepteen en methylcyclohexaan) benzoylchloride in benzoylperoxyde over te voeren.

Blijkbaar vereischt de perboraatvorming een zekere hoeveelheid vrij H_2O_2 , terwijl voor de benzoylperoxydebereiding volstaan kan worden met "koolwaterstofperoxyden", welke geen vrij H_2O_2 bevatten.

C. Inzake "aethaan"- en "methaan-peroxyden".

1. Evenals in het geval van p.p.o. werd ook voor de aethaanperoxydevorming het rendement bepaald als functie der reactietemperatuur onder optimale condities van aethaan-zuurstof-verhouding en contacttijd. Dit werd gedaan, omdat aethaan niet te duur uitkomt en een der weinige koolwaterstoffen is, die een peroxyde opleveren, dat in staat is om metaboraat in perboraat om te zetten.
- De resultaten waren de volgende : het optimale rendement, 1,2 mol.% op ingevoerde koolwaterstof, bleek bij $455^{\circ}C$ te liggen; de concentratie aan peroxyden in het reactieproduct onder deze omstandigheden was 14 mg aeq per cc; de p.b.a. bedroeg 30.
2. Gevonden werd, dat formaldehyde en aceetaldehyde een sterk induceerende invloed op de aethaanperoxyde-vorming uitoefenen, in dien zin, dat een z.g. "lage-temperatuur"-reactiegebied optreedt, min of meer afgescheiden van het bij afwezigheid

dezer aldehyden waargenomen "hooge temperatuur"-gebied. Terwijl in het "hooge temperatuur"-gebied zoowel het rendement aan aethaanperoxyden als hun concentratie in het reactieproduct in groote trekken onveranderd bleven en onafhankelijk waren van de hoeveelheid toegevoegd aldehyde, bleek de p.b.a. daarentegen sterk afhankelijk te zijn van deze hoeveelheid, in dien zin, dat kleine toevoegingen gunstiger werkten dan groote. Bij 450°C kon op deze wijze een maximum p.b.a. van ca. 50 bereikt worden, overeenkomend met een maximaal rendement aan H_2O_2 (t.o.v. ingevoerde koolwaterstof) van 0.73 mol. %.

- Een rendementsproef, uitgevoerd bij 433°C (tengevolge van het gebruik van een andere reactiebuis was de gunstigste reactietemperatuur hier iets lager) onder toevoeging van 0.1 l. aceetaldehyde/78 l. ingevoerd aethaan-zuurstofmengsel 90/10 (d.i. onder die condities, welke de beste p.b.a. opleverden), gaf een rendement aan "aethaanperoxyden" t.o.v. verbruikte koolwaterstof van 56 mol. %. Dit is dus ca. de helft lager dan in het geval van p.p.o. gevonden (zie sub A 1); echter valt op te merken, dat, indien het rendement betrokken wordt op gewichtsprocenten verbruikte koolwaterstof i.p.v. mol. procenten, de resultaten bij aethaan niet zooveel slechter zijn dan bij propaan. De p.b.a. van het verkregen product was 42, wat overeenkwam met een H_2O_2 -rendement, betrokken op verbruikte koolwaterstof, van 24 mol. %, of 27 gew. %.

3. Proeven met methaan leverden slechts negatieve resultaten op : de opbrengst aan peroxyden was beneden 575°C nihil en bij 700°C buitengewoon laag, terwijl toevoeging van aceetaldehyde niet in staat bleek, de productie aan "methaanperoxyden" belangrijk op te voeren.

RAPPORT OVER HET WERK DER AFDEELING IC OP HET GEBIED VAN "PROPAANPEROXYDEN" EN ANDERE KOOLWATERSTOFPEROXYDEN GEDURENDE HET TWEEDE HALFJAAR 1940.
=====

INLEIDING.

In de periode Juni t/m December 1940 werd voornamelijk de oxydatie van propaan met zuurstof bestudeerd, alsmede de verwerking van het reactieproduct ("propaanperoxyden") op zuiver waterstofperoxyde.

Naast propaan werd ook soms uitgegaan van aethaan en methaan als koolwaterstof, enkele malen ook van andere koolwaterstoffen.

In dit rapport worden de belangrijkste uitkomsten van het werk over het tweede halfjaar 1940 vermeld; voor details verwijzen wij naar de maandverslagkaarten over OPK.D 57, D 58 en D 213, en voor den opzet van het geheele onderzoek, alsmede voor de vroeger bereikte resultaten naar rapport KC-1 dd. 28-5-40, waarop dit verslag aansluit.

De hier te rapporteeren materie is als volgt onder te verdeelen :

A. Werk over "propaanperoxyden".

1. Bepaling van het p.p.o.-rendement als functie der reactietemperatuur onder optimale condities van propaan/zuurstofverhouding en contacttijd.
2. Invloed van aceetaldehyde-damp op de p.p.o.-vorming.
3. Verwijdering der aldehyden uit de afgassen door wassching met water, en bepaling van hun aard en hoeveelheid.
4. Bereiding van H_2O_2 uit p.p.o., of concentratie van het H_2O_2 , aanwezig in p.p.o., volgens diverse methoden.
5. P.p.o.-bereiding met recirculatie van de afgassen, waarbij het propaan uit de afgassen verwijderd wordt door omzetting met chloor tot 1.2.dichloorpropaan.
6. Onderzoek naar de ontleding van "synthetisch" p.p.o., speciaal wat betreft de gasontwikkeling en zuurvorming.
7. Onderzoek naar het verband tusschen de "perboraatactiviteit" en de aldehyde/peroxyde-verhouding van mengsels van H_2O_2 en formaldehyde.

B. Vergelijkend onderzoek naar de geschiktheid van diverse koolwaterstofperoxyden voor de bereiding van Na-perboraat en benzoylperoxyde.

C. Werk over "aethaan"-en"methaan-peroxyden".

1. Bepaling van het aethaanperoxyde-rendement als functie van de reactietemperatuur onder optimale condities van aethaan zuurstof-verhouding en contacttijd.
2. Invloed van diverse aldehyden en NO_2 op de aethaanperoxyde-vorming.
3. Onderzoek naar de gunstigste omstandigheden voor de bereiding van methaanperoxyden.

Op te merken valt nog, dat dikwijls sprake zal zijn van "synthetisch" p.p.o. De loopende onderzoeken van de afd. KC en CO betreffende de toepassing van propaanperoxyden voor diverse oxydatiereacties kunnen n.l. door den beperkten propaanvoorraad vrijwel alleen uitgevoerd worden met behulp van "synthetisch" propaanperoxyde. Dit wordt verkregen door een H_2O_2 -oplossing te mengen met een formaldehyde-oplossing, waarbij het formaldehyde met het H_2O_2 reageert onder vorming van oxyalkylperoxyden. Hoe groter de formaldehyde/ H_2O_2 verhouding, des te minder vrij H_2O_2 in de oplossing aanwezig.

Dit vrije H_2O_2 nu is voor diverse oxydatiereacties de eenige vorm, waarin de actieve zuurstof te gebruiken is.

Een arbitraire maat voor het vrije H_2O_2 in een dergelijk synthetisch mengsel meenen wij gevonden te hebben in de perboraat-activiteitsbepaling. Deze berust op de vorming van natriumperboraat uit natriummetaboraat door het vrije H_2O_2 . Het uit formaldehyde en H_2O_2 ontstane organische peroxyde schijnt niet tot deze omzetting in staat te zijn.

De uitkomst van deze analysemethode geeft voor een bepaald synthetisch formaldehyde- H_2O_2 mengsel de maximale hoeveelheid Na-perboraat, welke met behulp van dit mengsel te bereiden is.

Men verkrijgt aldus de z.g. perboraatactiviteit (p.b.a.) =
$$\frac{\text{mg aeq. act. 0 in perboraat}}{\text{mg aeq. act. 0 in oorspr. peroxyde}} \times 100.$$

STAND VAN HET ONDERZOEK EIND DECEMBER 1940.A 1. Bepaling van het p.p.o.-rendement als functie der reactie-temperatuur onder optimale condities van propaan/zuurstof-verhouding en contacttijd.

De desbetreffende proevenreeks werd uitgevoerd, omdat het, als basis voor verdere proeven, allereerst noodig was de optimum-condities der p.p.o.-productie te kennen. Deze waren reeds vroeger bepaald, doch de betreffende gegevens waren verloren gegaan, en niet alle meer met zekerheid in onze herinnering aanwezig, terwijl bovendien duplicieering gewenscht was.

Er werden twee series rendementsbepalingen gedaan, waarbij, onder constant houden van de C_3H_8/O_2 -verhouding (90/10) en den contacttijd (4.6 sec.), de temperatuur gevarieerd werd van 400°C tot 500°C. Nadat aanvankelijk een te laag p.p.o.-rendement verkregen was, werd onder invloed van een HF-behandeling, gevolgd door een verhitting, de normale activiteit van de reactiebuis hersteld.

Uit de proeven is het volgende te concluderen : 1)
(zie ook fig.1) :

- a. De optimum waarde voor het rendement aan p.p.o. is, in overeenstemming met het vroeger gevondene, 1.6 mol.% op ingevoerde koolstof; de hierbij behorende temperatuur is 470°C. water
- b. Voor het bereiken van deze cijfers is het noodzakelijk de reactiebuis aan een HF-behandeling te onderwerpen en haar eenigen tijd op ca. 450°C te houden. Een weglaten van deze voorbehandeling resulteert in lagere rendementen, lagere p.p.o.-concentraties en afwezigheid van een duidelijk rendementsoptimum.
- c. Onder deze condities bedraagt de concentratie aan p.p.o. in het reactieproduct 20 mg aeq./cm³; zij is lager dan de optimum-concentratie van 28 mg aeq./cm³, welke bij een reactietemperatuur van 435°C bereikt wordt (corresponderende met een rendement van 1.3 mol.% p.p.o. op ingevoerde koolwaterstof).

1) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 1a + bijlage.

Met behulp der uit de proefgegevens af te leiden koolstof- en zuurstofbalansen werden eenige berekeningen uitgevoerd over het rendement aan peroxyden t.o.v. verbruikte koolwaterstof en zuurstof.

De hieraan ten grondslag gelegde gedachtengang was de volgende : De bepaling van de hoeveelheid verbruikte koolwaterstof is op de gewone wijze, n.l. door de in de afgassen aanwezige hoeveelheid koolwaterstof af te trekken van de ingevoerde hoeveelheid niet uit te voeren, aangezien de onnauwkeurigheid van deze methode de hoeveelheid verbruikte koolwaterstof overtreft. We zagen een betere methode voor de bepaling van deze grootte, door de totale hoeveelheid C te bepalen in de bij de oxydatie ontstane producten, en hieruit de verbruikte hoeveelheid koolwaterstof te berekenen.

Hierdoor wordt het dus mogelijk om het p.p.o.-rendement t.o.v. de verbruikte hoeveelheid koolwaterstof nauwkeuriger dan op de andere methode te berekenen. De opstelling van de zuurstof-balans is op dezelfde manier mogelijk, waarbij een belangrijk voordeel is, dat de normale wijze van bepaling van het totale zuurstofverbruik nauwkeurig genoeg is om als controle te dienen.

Te concludeeren is het volgende :²⁾

- d. De koolstof uit de verbruikte koolwaterstof blijkt voor 51% in het ontstane CO aanwezig te zijn, voor 33% als aldehyde in het p.p.o. en voor 16% in de aldehyden, welke uit de afgassen gewassen kunnen worden. Het totale koolwaterstofverbruik bedraagt op 144 l/h ingevoerde propaan 1.78 l/h. Het moleculaire p.p.o.-rendement t.o.v. verbruikte koolwaterstof blijkt 107% te zijn, d.i. hoger dan vroeger werd gevonden (n.l. ca. 80%).
- e. De verbruikte O_2 is voor 18% aanwezig in het CO, voor 24% in het peroxyde² (voor de helft als actieve O en voor de andere helft als niet actieve O), voor 12% in het aldehyde in het p.p.o., voor 4% in de in het waschwater opgevangen aldehyden en voor 42% in het water van het p.p.o. Het op deze wijze berekende O_2 -verbruik is 8.1 l/h op 16 l/h ingevoerde O_2 . Hieruit werd berekend een zuurstofgehalte van de afgassen van 5.4%, terwijl gevonden werd 3.8%. Het moleculaire p.p.o.-rendement t.o.v. verbruikte O_2 blijkt 24% te zijn (vrijwel gelijk aan wat vroeger op dezelfde wijze werd berekend)

2) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 3 a en 3 b.

Uit het feit, dat de uit de O_2 -balans berekende hoeveelheid/ O_2 overeenkomt met de op de normale wijze berekende hoeveelheid, volgt, dat er ook in de C-balans geen groote fout kan zitten, omdat alleen de C + O-houdende producten een rol spelen. Zoodra n.l. geen zuurstof aanwezig is in een product, moet dit of een koolwaterstof zijn of kool. Kool is echter nooit in groote hoeveelheden aange troffen in de reactiebuis, terwijl, indien andere koolwaterstoffen dan propaan gevormd worden, deze niet berekend worden bij het propaan-verbruik, maar als onomgezette koolwaterstof worden beschouwd.

A 2. Invloed van aceetaldehyde-damp op de p.p.o.-vorming.

In verband met een in te dienen octrooiaanvraag^{*)} inzake de bereiding van H_2O_2 uit aethaan onder toevoeging van aliphatische aldehyden, leek het wenschelijk om ook den invloed van aldehyden na te gaan op de H_2O_2 -productie van propaan. Hieruit moest dan blijken, of de aanvraag beperkt kan blijven tot aethaan.

Gevonden werd³⁾, dat toevoeging van 0.25 l/h aceetaldehyde per 180 l/h ingevoerd propaan-zuurstof-mengsel (90 : 10; contacttijd 4.6 sec.) geen invloed op de totale productie peroxyden heeft. Wel daalt de perboraat-activiteit, en wel van maximum 80 bij $465^\circ C$ tot maximum ca. 56 bij $465^\circ C$, wat overeenkomt met een daling van het maximale rendement aan H_2O_2 van 0.98 mol.% tot 0.75 mol.% (berekend t.o.v. ingevoerde koolwaterstof). (Zie fig.2).

Aanleiding, de octrooiaanvraag uit te breiden, is er dus niet.

A 3. Verwijdering der aldehyden uit de afgassen door wassching met water, en bepaling van hun aard en hoeveelheid.

De hierbij gevolgde gedachtengang was :

In een p.p.o.-oplossing zijn aanwezig : H_2O , H_2O_2 en aldehyden, waarbij de beide laatstgenoemde componenten² zich ten deele verbonden hebben tot organische peroxyden.

3) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 9.

*- Vgl. pag.19 e.v.

Bij vroeger uitgevoerde, kwalitatieve proeven, onder normale oxydatiecondities uitgevoerd, was gebleken, dat er in de afgassen nog belangrijke hoeveelheden aldehyden aanwezig zijn, welke bij koeling met water niet condenseerden. Er was dan ook reeds een aanvang mee gemaakt, deze aldehyden uit te wasschen (vgl. rapport KC 1 dd. 28-5-40); het leek ons van belang deze proeven voort te zetten.

Het lag voor de hand om, nu proeven gewenscht waren om vast te stellen of de indertijd verkregen resultaten dupliceerbaar waren, tevens van de gelegenheid gebruik te maken om iets van den aard en hoeveelheid der aldehyden te weten te komen.

Er werden twee series proeven gedaan (onder optimale bereidingscondities) met 10 waschfleschjes, gevuld met water, waarbij de eene serie een duplicering was van een vroegere (de wasschingsduur bedroeg hier 1 uur) en de andere een uitbreiding beteekende (de wasschingsduur bedroeg hier 4 uur).

Hierbij bleek ⁴⁾, dat de aldehyden onder de door ons toegepaste waschcondities bij een proefduur van 1 uur vrij volledig uit te wasschen zijn (in totaal werd 48.7 mg aeq. teruggevonden, terwijl bij een oneindig aantal waschflesschen 51.0 mg aeq. gevonden zou zijn); bij een proefduur van 4 uur is de wassing daarentegen onvolledig (opgevangen werd na dit tijdsverloop slechts 126.5 mg aeq.).

De resultaten, na 1 uur wasschen behaald, kloppen behoorlijk met de vroeger verkregene.

De inhoud van de eerste waschflesch der 4-uur waschproef werd analytisch girectificeerd, en de diverse fracties werden kwalitatief onderzocht op acetaldehyde en formaldehyde. Teneinde interpretatie der verkregen curven te vergemakkelijken, oriënteerden wij ons over het gedrag van verdunde waterige oplossingen dezer aldehyden, en van hun 1:1 mengsel, bij analytische rectificatie.

De verkregen resultaten waren de volgende :

- a. Het waschwater der 1e waschflesch van de 4-uursproef bevat een belangrijke hoeveelheid acetaldehyde.

4) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 2a - 2d met bijlage.

- b. In de eerste fractie van 6 cc, verkregen bij analytische rectificatie van 84 cc uit de 1e waschflesch dezer proef, is ongeveer de helft van de totale hoeveelheid der intake aldehyden aanwezig.
- c. In deze eerste fractie is alleen acetaldehyde aanwezig, in de overige fracties alleen formaldehyde. De aanwezigheid van geringe hoeveelheden hogere aldehyden is niet uitgesloten.
- d. Over de samenstelling van de aldehyden in de andere waschflesschen valt niets te zeggen, omdat de aldehydeconcentratie hierin te klein was, zoodat het niet mogelijk was om door destillatie hiervan iets te weten te komen.
- Wij zullen hiervoor t.z.t. een lange-duurproef moeten doen, teneinde de totale concentratie aan aldehyde in het waschwater hoger te laten worden.

A 4. Bereiding van H_2O_2 uit p.p.o., of concentratie van het H_2O_2 aanwezig in p.p.o., volgens diverse methoden.

Daar H_2O_2 een handelsproduct van vrij hoogen prijs is, dat toepassing vindt als zoodanig, en ook als grondstof om er andere producten, b.v. diverse peroxyden, uit te bereiden, leek het ons de moeite waard na te gaan, of het uit p.p.o. verkregen zou kunnen worden.

Wij voerden hiertoe eenige series proeven uit, waarbij wij eenerzijds uitgingen van het bij ca. $35^\circ C$ condenseerbare deel van het reactieproduct (d.i. van "p.p.o."), anderzijds ook van de verbrandingsgassen in hun geheel.

Wat betreft de bereiding van H_2O_2 uit p.p.o. moge opgemerkt worden, dat, indien het evenwicht :



dat in het reactieproduct aangenomen mag worden, voldoende snel naar links zou verschuiven bij het verwijderen van den H_2O_2 -component, er in principe zelfs goede opbrengsten aan zuiver H_2O_2 te verwachten zouden zijn.

Dat ook van de verbrandingsgassen in hun geheel uitgegaan werd, had zijn oorzaak in het feit, dat deze missehien al het peroxyde als H_2O_2 -damp in vrijen toestand zouden kunnen bevatten.

*) Zie pag. 11.

De diverse methoden om het H_2O_2 te isoleeren, welke geprobeerd werden, waren de volgende (waarbij die, welke het meeste succes hadden, het eerst genoemd worden) :

- a. Vacuumdestillatie van het gecondenseerde reactieproduct bij aanwezigheid van zouten.
- b. Gefractioneerde condensatie van de verbrandingsgassen.
- c. Selectief oplossen van het H_2O_2 of de aldehyden uit de verbrandingsgassen.
- d. Verwijdering der aldehyden uit het gecondenseerde reactieproduct door oxydatie tot zuren.

Over punt d. kunnen wij kort zijn, daar blijkens oriënteerende proeven noch door zuiver chemische oxydatie van p.p.o. met Cl_2 5), noch door anodische oxydatie bij gebruikmaking van een poreus diaphragma 6) een concentrering van het H_2O_2 bereikt kon worden, en deze methoden dus weinig perspectief bieden.

a. Vacuumdestillatie van het gecondenseerde reactieproduct bij aanwezigheid van zouten.

Tot deze werkwijze kwamen wij op grond van ervaringen, opgedaan bij het onderzoek van selectieve oplosmiddelen voor de isolering van H_2O_2 (zie sub c).

Als zouten werden gekozen : $Mg(ClO_4)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $NaHCO_3$, $NaPO_3$, $KHSO_4$ en Na_2SO_4 ; hierbij bleek, dat Na_2SO_4 in alle opzichten het beste voldeed. Bij gebruik der overige zouten werd n.l. herhaaldelijk ontleding en/of explosie geconstateerd. Waarschijnlijk moet een zout, wil het voor het gestelde doel bruikbaar zijn, voldoen aan de eischen :

1. Het moet een p_H hebben, gelijk aan of lager dan 7 (een alkalisch milieu bevordert de ontleding van het peroxyde).
2. Het moet uitkristalliseeren, althans op het einde der destillatie, en dus een niet te groote oplosbaarheid hebben (een homogene oplossing geeft explosie-risico).
3. Het mag geen zwaar metaal bevatten (dergelijke metaalionen katalyseeren de ontleding van het peroxyde).
4. Het moet waarschijnlijk in staat zijn om het in p.p.o. aanwezige H_2O_2 op de wijze van kristalwater te binden (perhydraatvorming).

5) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 6.

6) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 8.

op deze gronden
 Na_2SO_4 nu komt/als toevoeging in aanmerking en is
bovendiën goedkoop. 7)

Met 50 g van dit zout in 260 cc oplossing en 750 mg aeq. synthetisch p.p.o. (p.b.a. = 62) werd een vacuum-destillatie uitgevoerd bij een koelwatertemperatuur van 0°C . Het totale destillatie-rendement was 66%, terwijl de perborataactiviteit voor de laatste fractie 96 was (de p.b.a. van zuiver H_2O_2 is 95). Ook mierenzuur bleek gevormd te zijn, benevens CO_2 .

Gezien het feit, dat, wanneer we van een synthetisch p.p.o. met een p.b.a. van 62 uitgaan, het rendement van de destillatie 66% is, leek het ons interessant om het destillatie-rendement te bepalen, indien uitgegaan werd van een product met een lage p.b.a.

Wij vonden bij een synthetisch p.p.o. met een p.b.a. van 23 onder overigens dezelfde condities een destillatie-rendement van 30%, dus ook weer iets hoger dan de p.b.a.

Wij moeten er bij de beoordeeling van deze rendementen natuurlijk wel rekening mede houden, dat niet al het peroxyde, dat in de fracties aanwezig is, uit zuiver waterstofperoxyde bestaat. Dit is, globaal gesproken met ca. 90% van de totale hoeveelheid overgedestilleerde peroxyden het geval.

Om een verklaring te geven van het feit, dat bij destillatie van een mengsel van organisch peroxyde en H_2O_2 onder toevoeging van zout waterstofperoxyde naast mierenzuur in de fracties aanwezig is, moeten wij veronderstellen, dat het organische peroxyde ontleed wordt tijdens de destillatie. Hierbij bestaat de mogelijkheid, dat het mierenzuur gedurende de geheele destillatie gevormd wordt en wel speciaal bij de hogere waterbad-temperaturen (dus op het eind van de destillatie).

Om dit uit te maken werd een tweetal ontledingsproeven uitgevoerd, bij 50°C en bij 100°C .

Uitgegaan werd van 260 cm^3 van een oplossing van 50 g Na_2SO_4 en ca. 750 mg aeq. synthetisch p.p.o. (p.b.a. = 62).

7) Voor details der proeven met dit zout zie maandverslag OPK.D 57, kaart 7 i e.v., voor proeven met de andere zouten zie kaart 7 t/m 7 i.

Hierbij bleek, dat bij 50°C na ca. 15 uur de maximale hoeveelheid mierenzuur aanwezig was, overeenkomend met ca. 75% van de theorie. Op ditzelfde tijdstip resteerde nog ca. 68% van het totaal peroxyde (waarschijnlijk dus vrijwel alleen uit H_2O_2 bestaande). Bij voortgezette verhitting op 50°C nam het peroxydegehalte steeds verder af, terwijl ook het zuurgehalte daalde. (Zie fig. 3).

Bij 100°C was na ca. $\frac{3}{4}$ uur de maximale zuurvorming bereikt (0.49 mg aeq./cc); er was op dit tijdstip nog 71% van het peroxyde aanwezig. (Zie fig. 3).

De resultaten van deze ontledingsproeven waren aanleiding om een vacuumdestillatie van bij 100°C gedurende $\frac{3}{4}$ h vóórontleed p.p.o. uit te voeren, speciaal met het doel om na te gaan, of de mierenzuurverdeling over de fracties gunstiger werd.

De oorspronkelijke oplossing (260 cc met 50 g Na_2SO_4) bevatte 760 mg aeq. synthetisch p.p.o. (p.b.a. = 62).⁴ Na $\frac{3}{4}$ h verhitten was er nog 60.4% van het peroxyde aanwezig. (De ontleding was dus iets te ver doorgegaan.)

Bij vacuumdestillatie bleek 57% van het oorspronkelijke peroxyde over te destilleeren (d.i. 87% van de intake).

De mierenzuurverdeling over de verschillende fracties was gunstiger, d.w.z. in de laatste fractie, waarin vrijwel al het H_2O_2 aanwezig is, was minder mierenzuur aanwezig dan bij een destillatie zonder vóórontleding.

Teneinde verdere bijzonderheden te leeren kennen, inzake de boven vermelde selectieve ontleding van het organische peroxyde, hebben wij aan de mogelijkheid gedacht, dat deze beïnvloed zou kunnen worden door het toegevoegde zout. In verband hiermede werd een serie ontledingsproeven ingezet bij 80°C onder toevoeging van diverse stoffen (Na_2SO_4 , KCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_2O_3). Uit deze proeven⁸⁾ zijn de volgende conclusies⁴⁾ te trekken (zie ook fig. 4) :

8) Voor details zie maandverslag OPR.D 57, kaart 7i.

1. Na_2SO_4 blijkt in vergelijking tot de blanco proef de selectieve ontleding van het organische peroxyde niet te beïnvloeden.
2. De ontleding met KCl vertoont het merkwaardige effect, dat de oxydatie van het mierenzuur tot CO_2 onderdrukt wordt.
3. Alle toevoegingen versnellen de ontleding van het p.p.o. zeer merkbaar in de navolgende orde, waarbij de laatste stof de sterkste werking heeft : Na_2SO_4 , Al_2O_3 , KCl en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
4. De selectieve ontleding van het p.p.o. staat in geen verband met het al of niet optreden van een explosie bij destillatie.

b. Gefractioneerde condensatie van de verbrandingsgassen.

Indien we veronderstellen, dat in de verbrandingsgassen van de p.p.o.-bereiding naast de niet bij 0°C condenseerbare producten, H_2O , H_2O_2 en aldehyden vrij naast elkaar voorkomen, dan lijkt het mogelijk om door gefractioneerde condensatie de verhouding aldehyde : peroxyde in de beginfracties/klein of zelfs nul te doen worden. Het zou dan dus mogelijk zijn om zuiver of vrijwel zuiver waterstofperoxyde te bereiden.

(waarvan de temp. het hoogst is)

We voerden daartoe allereerst een serie gefractioneerde condensatieproeven uit van onder de optimale omstandigheden bereid/p.p.o. met behulp van drie achter elkaar geschakelde, op verschillende temperaturen gekoelde, bolkoelers. De temperatuur van den eersten koeler varieerde van 5 tot 80°C .

Hierbij werden de volgende resultaten verkregen : 9) (zie ook fig.5)

1. De p.o.-concentratie per cc neemt met stijgende koelwatertemperatuur toe tot ca. 50°C , waarboven een daling in de concentratie optreedt. Dit is waarschijnlijk een gevolg van ontleding.
2. De p.b.a. neemt langzaam toe tot 55 bij een koeltemperatuur van 40° en daalt hierna snel. Bij 70°C is de p.b.a. = 0.

9) Voor details zie maandverslagen OPK.D 57, kaart 5a en 3b.

Daarvoor

3. Het totale p.p.o.-rendement daalt boven een koeltemperatuur van den 1en koeler van ca. 50°C vrij snel, tengevolge van ontleding van het p.p.o.
4. Indien de p.b.a. van het product van den 1en koeler 0 is (dus boven 70°C), is de p.b.a. van het product uit den 2den koeler (koeltemperatuur 40°C) nog vrij hoog, n.l. ca. 50.

Teneinde de ontleding van de peroxyden te verhinderen, werden een drietal rechte koelers gebruikt, waarin de gassnelheid veel grooter, en waarvan bovendien het koelend oppervlak grooter was. Met deze koelers werd een tweede serie proeven uitgevoerd.

De uitkomsten bleken vrij onreproduceerbaar te zijn; er bestaat echter geen aanleiding om andere conclusies te trekken dan bij de bovenvermelde proevenreeks met de bolkoelers.

Met de rechte koelers, wier koelend oppervlak grooter was dan van de bolkoelers trad vollediger condensatie op, doch de te bereiken p.b.a. was niet hoger dan in het bovengenoemde geval.

Methode a. (destillatie in tegenwoordigheid van zouten, meer speciaal van Na_2SO_4) is sterk te prefereren boven methode b., zoodat⁴ wij op de laatstgenoemde niet verder zullen ingaan.

c. Selectief oplossen van waterstofperoxyde of aldehyden uit de verbrandingsgassen.

De gedachte hierbij was, hetzij het H_2O_2 , hetzij het aldehyde selectief weg te wasschen, in de hoop hierdoor een isoleering van het H_2O_2 te bereiken.

Van de gekozen oplosmiddelen was een op 100°C verwarmde waterige oplossing van $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ het eenige, dat bruikbaar werd bevonden¹⁰⁾: het gaf geen selectiviteit, met H_2SO_4 -, H_3PO_4 - en KHSO_4 -oplossingen bleek ontleding op te treden¹¹⁾. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ werd genomen, uitgaande van de gedachte, dat op grond van de sterk wateronttrekkende werking van dit zout, het in de verbrandingsgassen aanwezige formaldehyde niet in oplossing zou gaan (hierbij heeft n.l. hydratatie plaats), doch als monomeer ongehydrateerd formaldehyde door de waschvloeistof heen zou gaan. Een groot deel der peroxyden kon uitgewasschen worden; destillatie der

10) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 4 t/m 4d.

11) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 4 f.

waschvloei-stof in vacuo bleek echter nog noodzakelijk te zijn, zoodat van deze proeven afgestapt werd en tot de destillatie van p.p.o.-oplossing onder toevoeging van zouten ($MgClO_4$ e.a.) overgegaan werd (zie sub a.).

A 5. P.p.o.-bereiding met recirculatie van de afgassen, waarbij het propeen uit de afgassen verwijderd wordt door omzetting met chloor tot 1.2.dichloorpropaan.

De aan dit onderzoek ten grondslag liggende gedachten-gang was de volgende :

Teneinde bij de bereiding van p.p.o. (speciaal voor de afd. CO) propaan te besparen, leek het ons gewenscht om de afgassen van de bereiding opnieuw in de reactiebuis te leiden. De producten, welke zich in de afgassen het meest ophoopten, zijn propeen en CO. Deze gassen zijn bij een één-pass-proef in de verhouding van ca. 3 aanwezig, b.v. 5% propeen en $1\frac{1}{2}\%$ CO. Het CO te verwijderen is niet zoo eenvoudig en ook niet zoo noodig. Het propeen kan op een eenvoudige wijze verwijderd worden door omzetting van het propeen met chloor tot dichloorpropaan. Het dichloorpropaan is de grondstof voor de omzetting tot allyl-chloride, dat door oxydatie met p.p.o. in chloorhydrine omgezet kan worden. (Afd.CO). Zoals vroeger reeds gevonden, wordt de p.b.a. van het p.p.o. sterk gedrukt door aanwezigheid van propeen in het propaan, zoodat verwijdering van het propeen wel noodzakelijk is.

12)
Er werden/een serie recirculatieproeven uitgevoerd, waarbij het afgas, na met chloor behandeld te zijn, weer opnieuw in de reactiebuis geleid werd. Het recirculatie-percentage, d.i. de verhouding tusschen het aantal liters gerecirculeerd afgas en de som van afgas en versch toegevoerd propaan varieerde hierbij van 49-92%; de temperatuur, waarbij gewerkt werd, was steeds ca. 460-470°C, terwijl de contacttijd varieerde van 4.5 tot 5.8 sec.

Het beste p.p.o.-rendement werd verkregen bij een recirculatie-percentage van 92%, waarbij een rendement van 9.0% t.o.v. het versch ingevoerde propaan werd bereikt. De contacttijd hierbij was 5.1 sec. De perboraatactiviteit van het verkregen product was echter slechts 23.

De verwijdering van de onverzadigden uit de afgassen met chloor levert, indien maar een overmaat chloor gebruikt wordt, geen moeilijkheden. Indien te weinig chloor genomen wordt, hoopen zich in het afgas steeds meer onverzadigden op, waardoor de perboraatactiviteit steeds af zal nemen.

12) Voor details zie maandverslag OPK.D 57, kaart 11.

Het bij de chloreering ontstane ruwe dichloorpropan bestaat voor 75% uit dichloorpropan en voor 25% uit een bij 182°C kokend product met een lager s.g.

Verdere uitkomsten, o.a. wat betreft de verwijdering der aldehyden uit de afgassen met behulp van den door ons gebruikten scrubber, zullen pas gegeven kunnen worden als meer proeven uitgevoerd zijn.

A 6. Onderzoek naar de ontleding van "synthetisch" p.p.o.,
speciaal wat betreft de gasontwikkeling en zuurvorming.

Ter uitbreiding van onze kennis van de stabiliteit en het ontledingsmechanisme van p.p.o. gingen wij de ontleding bij kamertemperatuur na van een serie p.p.o.'s van verschillende perboraat-activiteiten. De uitkomsten van het onderzoek zullen o.m. voor de afd. CO van belang zijn.

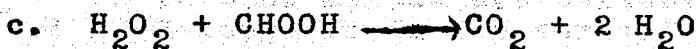
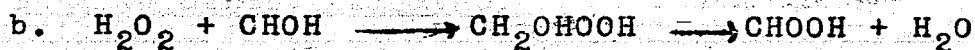
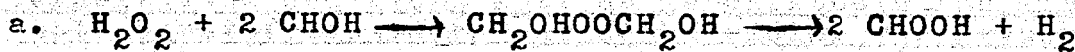
Hiertoe werd H_2O_2 , waaraan verschillende hoeveelheden formaldehyde was toegevoegd, bij kamertemperatuur bewaard, en het ontwikkelde gas opgevangen en geanalyseerd, terwijl de in de oplossing aanwezige hoeveelheid zuur werd bepaald. De volgende uitkomsten zijn vermeldenswaard : 13)

1. De snelheid van gasontwikkeling van mengsels van H_2O_2 en formaldehyde neemt af met dalende aldehyde/peroxyde verhouding.
2. ~~De ontwikkelde gasen bestaan uit H_2 , O_2 en CO_2 .~~
3. Naarmate de ontleding vordert, neemt het O_2 - en het CO_2 -gehalte toe, terwijl het H_2 -gehalte van de gasen afneemt.
4. Naarmate de aldehyde/peroxyde verhouding kleiner is, wordt meer van het formaldehyde tot CO_2 geoxydeerd.
5. Bij lager wordende aldehyde/peroxyde verhouding wordt steeds minder H_2O_2 verbruikt om formaldehyde in mierenzuur en waterstof om te zetten, en gaat steeds meer H_2O_2 verloren door eenvoudige ontleding tot H_2O en zuurstof. De oxydatie van formaldehyde tot mierenzuur en water vertoont een maximum bij een aldehyde/peroxyde verhouding van ca. 1, terwijl de oxydatie van het mierenzuur tot CO_2 het meeste H_2O_2 kost bij een aldehyde/peroxyde verhouding van 0.38.

6. De duur der gasontwikkeling is groot : deze varieert van 800 tot meer dan 3500 uur.

(Zie ook fig.6).

De volgende reacties, welke alle denkbaar zijn, kunnen de gasontwikkeling verklaren :



A 7. Onderzoek naar het verband tusschen de perboraatactiviteit en de aldehyde/peroxyde-verhouding van mengsels van H_2O_2 en formaldehyde.

Voor formaldehyde- H_2O_2 mengsels met verschillende verhoudingen

$\text{HCHO}:\text{H}_2\text{O}_2$ werd de p.b.a. bepaald

volgens een bepaald standaard-

recept. De resultaten zijn in de

nevenstaande tabel weergegeven.

(Zie ook fig.7.)

Moleculaire formaldehyde/ H_2O_2 -verhouding	Perboraatactiviteit in %
0	95
0.38	76
0.74	52
1.11	30
1.42	0
1.75	0

De perboraatactiviteit daalt blijkbaar lineair met toenemende aldehyde/peroxyde verhouding. Stijgt deze verhouding boven ca. 1.2, dan valt de p.b.a. echter zeer snel af en is vanaf $\frac{\text{ald.}}{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4$ gelijk aan nul.

Hoewel de perboraat-analysemethode de maximale hoeveelheid Na-perboraat aangeeft, die uit een aldehyde- H_2O_2 mengsel te bereiden is, is het werkelijke gehalte aan vrij H_2O_2 steeds groter dan met de perboraatactiviteit overeenkomt, immers er blijft steeds ook wat Na-perboraat in oplossing.

Deze oplosbaarheid van Na-perboraat in het reactie-medium neemt toe met stijgende hoeveelheid organisch peroxyde hierin. Naarmate er nu minder vrij H_2O_2 in de oplossing aanwezig is, en er dus minder Na-perboraat uit kristalliseert, is de absolute hoeveelheid perboraat, welke in oplossing blijft, groter.

13a) Zie ook memo KC 21 dd. 21-7-40.

De relatieve hoeveelheid in oplossing blijvend perboraat*) neemt dus bij dalende p.b.a. toe. Vooral bij een lage p.b.a. zal dus de hoeveelheid vrij H_2O_2 belangrijk groo-ter kunnen zijn dan de p.b.a. aangeeft.

B. Vergelijkend onderzoek naar de geschiktheid van diverse koolwaterstofperoxyden voor de bereiding van Na-perboraat en benzoylperoxyde.

In verband met de octrooiaanvraag OA 3366 dd. 19 Januari 1940 betreffende een werkwijze voor het uitvoeren van oxydatiereacties met behulp van actieve zuurstof bevattende producten, afkomstig van de partieele verbranding van koolwaterstoffen, werden uit een aantal koolwaterstoffen door partieele oxydatie peroxyden bereid.

De gasvormige koolwaterstoffen, daartoe gebruikt, werden tezamen met zuurstof in een verhouding 7 : 3 bij 300-400°C door een pyrexbuis van $\frac{1}{2}$ l inhoud geleid, terwijl om experimenteele redenen de vloeibare koolwaterstoffen op dezelfde wijze met lucht werden geoxydeerd, waarbij de mengverhouding K.W. : lucht ca. 5 : 95 was.

Onder bovengenoemde condities werd voor iedere koolwaterstof experimenteel die temperatuur en reactietijd opgezocht, waarbij de peroxydenproductie maximaal was.

~~Met de onder optimale condities verkregen peroxyden werd een Na-perboraatbereiding, en soms ook een benzoylperoxydebereiding uitgevoerd volgens een standaardrecept.~~¹⁴⁾

De resultaten van deze proeven zijn in onderstaande tabel weergegeven, waarbij tevens ter vergelijking het perboraatrendement en het benzoylperoxyderendement van zuiver waterstofperoxyde is opgenomen :

14) Voor details zie memo PA 1 dd. 12-7-40.

*) d.i. de hoeveelheid in oplossing blijvend perboraat
t.o.v. de totaal gevormde hoeveelheid

K.W. p.o.	Na-perboraat rendement in %	Benzoylper- oxyderende- ment in %
Aetheen p.o.	0	-
Aethaan p.o.	50	-
Propeen p.o.	0	-
Propaan p.o.	40	24
Butaan p.o.	0	-
Isobutaan p.o.	24	-
Pentaaan p.o.	0	24
Cyclohexaan p.o.	0	-
Methylcyclohexaan p.o.	0	24
Hepteen p.o.	0	16
Heptaan p.o.	0	24
Nonaan p.o.	0	8
Waterstof p.o.	95	30

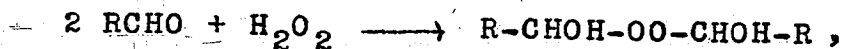
We zien dus, dat alleen met de peroxyden, welke bereid zijn uit aethaan, propaan en isobutaan, metaboraat in perboraat is om te zetten.

Daarentegen is met alle, met dit doel onderzochte, koolwaterstofperoxyden benzoylperoxyde te bereiden, met een rendement, dat in het algemeen slechts weinig onderdoet voor dat, / wanneer van H_2O_2 wordt uitgegaan.

gevonden

Dit verschil in gedrag van de K.W.-peroxyden ten opzichte van metaboraat en van benzoylchloride moet geweten worden aan het volgende :

De "K.W.-peroxyden" bestaan uit een mengsel van water, H_2O_2 en aldehyden. Het aldehyde bindt zich in de oplossing aan waterstofperoxyde onder vorming van dioxyalkylperoxyde :



zoodat, als er veel aldehyde in de K.W.-peroxyden aanwezig is, geen vrij H_2O_2 naast organisch peroxyde voorkomt. (Vgl. ook pag.15 en²fig.7).

Het vrije H_2O_2 nu is in staat om natriummetaboraat tot natriumperboraat te oxydeeren, terwijl het dioxyalkylperoxyde hiervoor blijkbaar een te lage oxydatiepotentiaal bezit. Voor de omzetting van benzoylchloride tot benzoylperoxyde is, zoals blijkt, ook het organische peroxyde geschikt.

C 1. Bepaling van het aethaanperoxyde-rendement als functie der reactietemperatuur onder optimale condities van aethaan-zuurstof-verhouding en contacttijd.

De bereiding van actieve zuurstof bevattende producten door oxydatie van koolwaterstoffen met het doel deze te gebruiken als bron voor actieve zuurstof voor de bereiding van peroxydische en zuurstofhoudende verbindingen is tot nu toe alleen succesvol gebleken met propaan als grondstof. Alle hogere koolwaterstoffen kwamen hiervoor, hetzij door ongeschiktheid, hetzij door te hoogen kostprijs niet in aanmerking (vgl. boven sub B).

Wat de lagere koolwaterstoffen betreft :/ met uit aethaan bereide peroxyden is het ^{ook} niet mogelijk om Na-metaboraat in Na-perboraat om te zetten, terwijl bovendien aethaan als grondstof zeer zeker te duur is. Aethaan en methaan daarentegen zouden, wat hun kostprijs betreft, zeker wel als grondstof kunnen dienen.

Aethaan echter heeft geen z.g. "lage-temperatuur-reactie"-gebied. Niettemin zal het toch wel mogelijk zijn, dachten wij, om in het "hooge-temperatuur-reactie"-gebied, op evenals dat bij propaan geschiedt, peroxyden te bereiden.

Uit het werk van vóór 10 Mei 1940 werd geconcludeerd, dat, werkende met een 90/10 aethaan/ O_2 mengsel, de gunstigste contacttijd voor de peroxydenvorming 8.8 sec. bedroeg. Bij dezen contacttijd was de peroxydenvorming maximaal bij 475°C en bedroeg 1.2 (mol.)% t.o.v. de ingevoerde hoeveelheid aethaan.

Bij herhaling van deze proef in de verslagperiode verkregen wij eveneens een opbrengst van 1.2 (mol.)% (bij 455°C). De peroxydeconcentratie in het verkregen condensaat loopt van hooge naar lage temperatuur regelmatig omhoog tot bij 418°C deze 27.5 mg aeq. p.o./cc is. De perboraat-activiteit vertoont practisch hetzelfde verloop en is bij 418°C 54%. 15)

15) Voor details zie maandverslag OPH.D 58, kaart 1 b e.v.

C 2. Invloed van diverse aldehyden en NO₂ op de aethaanperoxyde-vorming.

In de literatuur is bekend, dat acetaldehyde het ontstekingsgebied (T.P.figuur) van aethaan zeer sterk beïnvloedt. Normaal vertoont deze T.P.figuur praktisch geen instulping, terwijl bij toevoeging van 1 vol.% acetaldehyde aan het aethaan-lucht mengsel een sterk ingestulpte ontstekingscurve ontstaat.

Dit wijst op een sterke inductiewerking van het acetaldehyde op de "lage-temperatuur"-reactie van aethaan. *)

Het leek ons daarom van belang om buisproeven uit te voeren met acetaldehydetoevoeging, teneinde den invloed op de peroxydeproductie na te gaan. Tijdens het onderzoek bleek het uit octrooitechnisch oogpunt bovendien gewenscht om enkele proeven met formaldehyde-toevoeging uit te voeren. Ook een andere uit de literatuur bekende oxydatie-versneller werd gekozen, n.l. NO₂, terwijl bovendien een aromatisch aldehyde, n.l. benzaldehyde, op zijn werking onderzocht werd.

De invloed van acetaldehyde openbaarde zich in het ontstaan van een "lage-temperatuur"-peroxydegebied, min of meer afgescheiden van het "hooge-temperatuur"-gebied. De p.o. opbrengst als functie van de temperatuur is onafhankelijk van de hoeveelheid toegevoegd acetaldehyde (resp. 1.0, 0.25 en 0.1 l acetaldehyde damp per 78 l mengsel) en vertoont een maximum van 1.4% bij 400°C, een minimum van 1.2% bij 420°C en weer een maximum van 1.5% bij 440°C. (Zie fig. 8 en 9).

De p.o.concentratie als functie van de temperatuur vertoont een maximum bij 420°C van ca. 18 mg aeq./cc en is ook onafhankelijk van de hoeveelheid acetaldehyde.

De perboraatactiviteit daarentegen is wel afhankelijk van de acetaldehyde-hoeveelheid.

Het maximum in de p.b.a. als functie van de temperatuur ligt steeds bij ca. 450°C en verloopt als volgt met de toegevoegde hoeveelheid acetaldehyde :

*) vgl. Report S 8157.

1 acetaldehyde per 78 l inge- voerd mengsel	maximale p.b.a.
-----	-----
1	35
0.25	43
0.1	50

Tengevolge hiervan is natuurlijk de maximale " H_2O_2 "-opbrengst (d.i. de p.b.a. vermenigvuldigd met het maximale rendement) groter 100 naarmate de toegevoegde hoeveelheid acetaldehyde kleiner is.

1 acetaldehyde per 78 l inge- voerd mengsel	maximale " H_2O_2 " op- brengst in mol.% t.o.v. ingevoerde K.W.
-----	-----
0	0.40%
1	0.51
0.25 (zie ook	0.65
0.1 fig.10)	0.73

Het lukte, zelfs na schoonmaken van de reactiebuis en het geheele toestel, niet om de oorspronkelijke p.o. curve (zonder acetaldehyde-toevoeging) terug te krijgen. Pas nadat een andere reactiebuis gebruikt werd, verkregen wij weer alleen peroxydevorming bij hogere temperatuur en was de "lage-temperatuur"-peroxydevorming verdwenen.

Het blijkt dus wel, dat voor het induceeren van de "lage-temperatuur"-reactie slechts weinig acetaldehyde nodig is, en dat het niet onmogelijk is, dat de wand van de reactiebuis zoodanig geactiveerd wordt, dat deze zelf in staat is om de "lage-temperatuur"-reactie te induceeren.

Een andere verklaring zou kunnen zijn, dat in de slangverbindingen van het toestel zooveel acetaldehyde is geabsorbeerd, dat lang nadat de acetaldehyde-toevoer stopgezet is nog acetaldehyde uit de slangen wordt opgenomen. 16)

16) Voor details zie maandverslag OPK.D 58, kaart 1 b e.v.

Wat den invloed der formaldehyde-toevoeging betreft, oriënteerende proeven leerden, dat ook dit aldehyde een gunstigen invloed uitoefent op de peroxyde-productie van een 90/10 aethaan/ O_2 -mengsel bij 8.8 sec. contacttijd. 17)

Benzaldehyde-damp had geen invloed op de peroxyden-productie van dit mengsel bij 8.8 sec. contacttijd. 18)

De invloed van NO_2 (0.1 l per 86 l ingevoerd mengsel) bleek te bestaan in een geringe verhooging van het peroxyde-rendement. Deze verhooging ging echter niet gepaard met het optreden van een "lage-temperatuur-peroxyden-gebied", zooals dat het geval was bij de bovenvermelde invloed van acetaldehyde.

Tenslotte werd als contrôle nog eens de invloed van acetaldehydedamp nagegaan (1/10 l per 86 l ingevoerd mengsel). Hierbij trad een duidelijke aanwijzing op, dat het "lage-temperatuur-peroxyden-gebied" te voorschijn kwam (ofschoon niet in die mate als vroeger geconstateerd werd).

Teneinde niet al te veel tijd aan dit onderzoek te besteden, werd er van afgezien om van de verkregen fracties p.b.a.'s te bepalen. 19)

In verband met de octrooiaanvraag inzake de bereiding van H_2O_2 uit aethaan onder toevoeging van aliphatische aldehyden was het noodig om een uitvoeringsvoorbeeld bij te voegen, betrekking hebbend op het rendement aan H_2O_2 t.o.v. verbruikte koolwaterstof.

Voor deze rendementsproef hebben we een actieve reactiebuis gebruikt, welke eerst gebruikt werd om het p.o. rendement als functie van de gemiddelde reactietemperatuur te bepalen. Dit bedroeg maximaal 1.0 % t.o.v. het ingevoerde aethaan bij ca. 450° (mengsel 90/10 aethaan/ O_2 ; contacttijd 8.8 sec.).

Vervolgens werd bij een gemiddelde reactietemperatuur van $433^\circ C$ een rendementsproef uitgevoerd (waarbij per 69 l ingevoerd mengsel 0.1 l/h acetaldehyde toegevoegd werd), en waarbij het koolwaterstofverbruik werd bepaald. Hierbij werd een afgasanalyse uitgevoerd, terwijl bovendien de aldehyden, welke nog in de afgassen aanwezig waren, met be-

17) Voor details zie maandverslag OPK. D 58, kaart 1 e.

18) Voor details zie maandverslag OPK. D 58, kaart 2 a.

19) Voor details zie maandverslag OPK. D 58, kaart 2 a.

hulp van een serie waschflesschen werden uitgewasschen. Uit de p.b.a.bepaling werd verder het aldehydegehalte van het peroxyde berekend. Uit de totale hoeveelheid C, welke in de verschillende oxydatieproducten werd gevonden, werd vervolgens de hoeveelheid verbruikte koolwaterstof bepaald. *)

Uit de proeven zijn de volgende conclusies te trekken 20) :

1. Gevonden werd, dat met een actieve reactiebuis het p.o.rendement als functie van de temperatuur voor een 90/10 aethaan/ O_2 mengsel bij 8.8 sec. contacttijd één maximum van 1.0 mol.%/vertoonde bij $450^\circ C$.
(op ingevoerde kwst.)
2. De rendementsproef bij $433^\circ C$ met 0.1 l/h acetaldehyde toevoeging leverde een mol. p.o.rendement t.o.v. de verbruikte koolwaterstof van 56%. De p.b.a. van het verkregen product was 42, zoodat het H_2O_2 -rendement 24% bedroeg.

De opbrengst per 100 g verbruikte koolwaterstof aan in Na-perboraat om te zetten H_2O_2 bedroeg 27 g.

Het p.o.rendement t.o.v. de verbruikte zuurstof berekenden we op 18% en het " H_2O_2 "rendement op 8%.

C 3. Onderzoek naar de gunstigste omstandigheden voor de bereiding van methaanperoxyden.

Bij het onderzoek naar de gunstigste reactietemperatuur en contacttijd van de peroxydenvorming van een 90 : 10 methaan/ O_2 -mengsel in een kwarts-reactiebuis bleek, dat bij ca. 30 sec. contacttijd en ca. $700^\circ C$ de maximale opbrengst verkregen werd. Deze was echter nog buitengewoon laag, n.l. 0.01 mol.% t.o.v. de ingevoerde hoeveelheid methaan.

Bij langeren en korteren contacttijd was het maximum rendement lager. Beneden $575^\circ C$ was in het geheel geen peroxydenvorming waar te nemen.

20) Voor details zie maandverslag OPK.D 58, kaart 3a.

*) Vgl. pag.4.

De invloed van acetaldehyde ($\frac{1}{4}$ l acetaldehydedamp op 62 l totaal mengsel) op de methaan-oxydatie bij 11.9 sec. contacttijd, bij welken contacttijd het p.o.-rendement zonder acetaldehyde maximaal slechts $7 \cdot 10^{-4}$ % (mol.) t.o.v. het ingevoerde methaan was, uitte zich door een veel grotere peroxydevorming bij lagere temperaturen met een maximum van ca. $3 \cdot 10^{-2}$ % bij ca. 350°C . Het is echter wel zeer waarschijnlijk, dat de bij deze temperatuur gevormde peroxyden van de oxydatie van het acetaldehyde afkomstig zijn.

Bij een contacttijd van 30 sec. werd eveneens de invloed van acetaldehyde-toevoeging nagegaan. Hierbij vonden wij zelfs een daling in de p.o.-productie bij hogere temperatuur. 21)

Methaan komt, blijkens deze proeven, niet in aanmerking als grondstof voor de bereiding van koolwaterstof-peroxyden.

PLANNEN VOOR VERDER ONDERZOEK.

- a). Verder onderzoek inzake het uitwasschen van de aldehyden uit de afgassen van de p.p.o.bereiding. Zien of het mogelijk is om deze aldehyden met een continu werkende scrubber volledig uit te wasschen. Zoeken naar toepassingmogelijkheden van de hierbij verkregen aldehyde-oplossing.
- b). Verder onderzoek van de vacuumdestillatie van p.p.o. teneinde zuiver H_2O_2 te bereiden, waarbij het speciaal de bedoeling is om het H_2O_2 volledig mierenzuurvrij te krijgen (door rectificatie). Voorts zal een onderzoek gedaan moeten worden naar de eischen, welke aan de verschillende zouten, als explosie-onderdrukkers bij deze destillatie fungeerende, gesteld moeten worden, teneinde materiaal te verzamelen om een octrooiaanvraag in te kunnen dienen.
- c). Het onderzoek naar de p.p.o.bereiding met recirculatie van de afgassen, waarbij het propaan uit de afgassen verwijderd wordt door omzetting met chloor tot 1,2. dichloorpropaan, zal nog met enkele proeven worden uitgebreid teneinde na te gaan of de p.b.a. van het verkregen product opgevoerd kan worden.
- d). Een geheel nieuw onderzoek zal opgezet worden betreffende de p.p.o.bereiding onder druk. De apparatuur hiervoor is reeds besteld.
- e). Een niet on aanzienlijk deel van den tijd zal ook besteed moeten worden aan de bereiding van p.p.o. voor de afdeling CO. Hiervoor hebben we onze 7 l. apparatuur weer opnieuw in gebruik gesteld. Deze proeven zullen zuiver een "service-karakter" dragen.

Amsterdam, 11 Februari 1941.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
C. Groeneveld
P. L. Kooijman

Fig 1

Fig 1. The figure shows a series of curves representing the relationship between the concentration of a substance and its activity. The curves are labeled with numbers 1 through 10, indicating different experimental conditions or concentrations. The curves generally show a peak in activity followed by a decline, with the peak position and height varying across the different conditions.



Fig 2. The figure shows a series of curves representing the relationship between the concentration of a substance and its activity. The curves are labeled with numbers 1 through 10, indicating different experimental conditions or concentrations. The curves generally show a peak in activity followed by a decline, with the peak position and height varying across the different conditions.

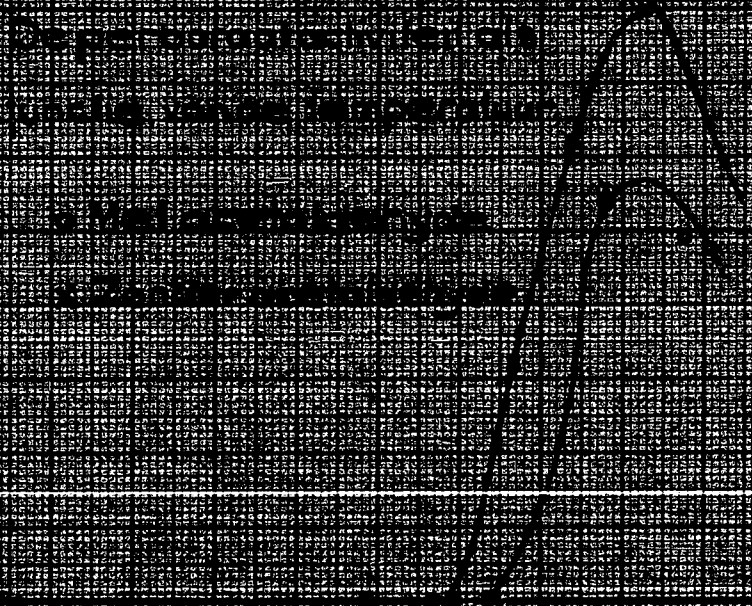


1. The present experiment is a preliminary investigation of the effect of the concentration of the solution on the rate of the reaction.



2. The rate of reaction is a function of the concentration of the solution.

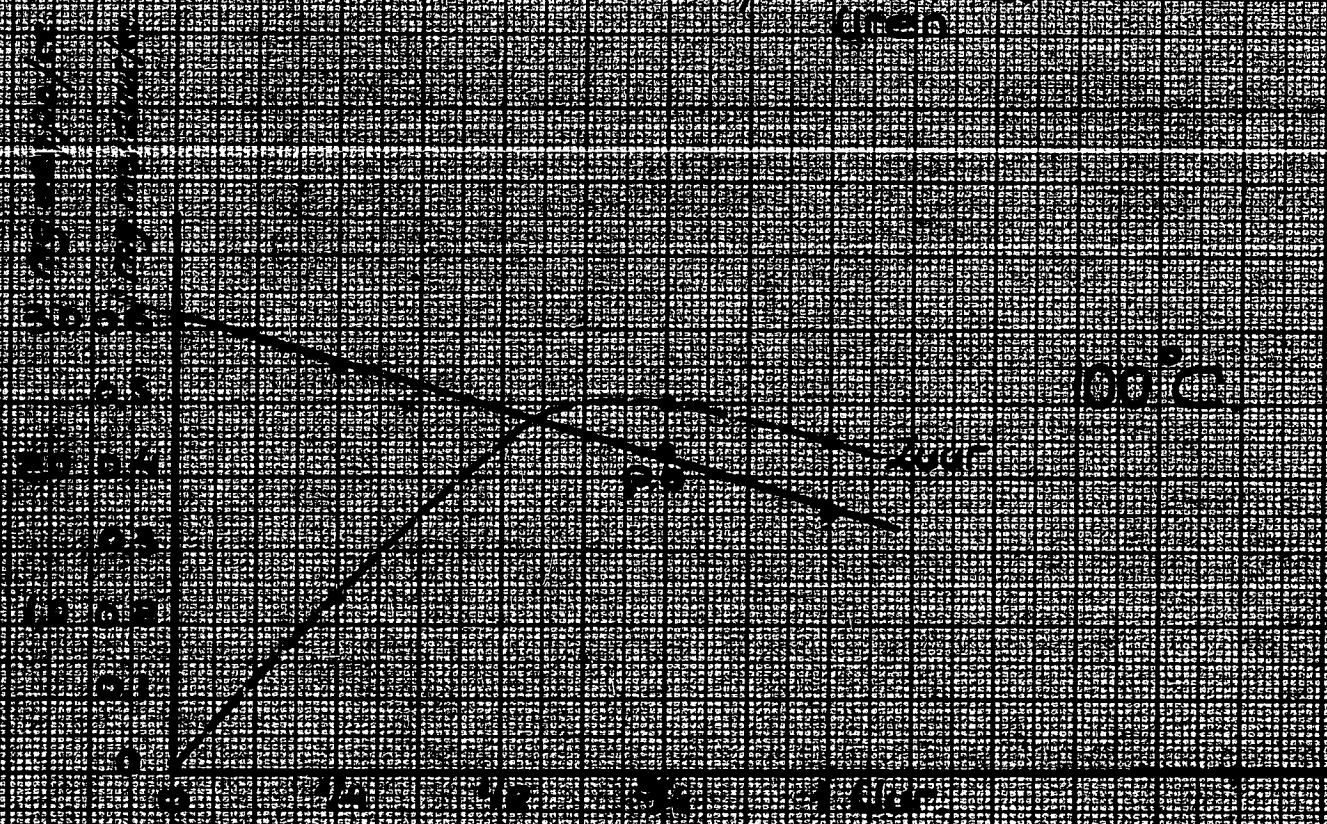
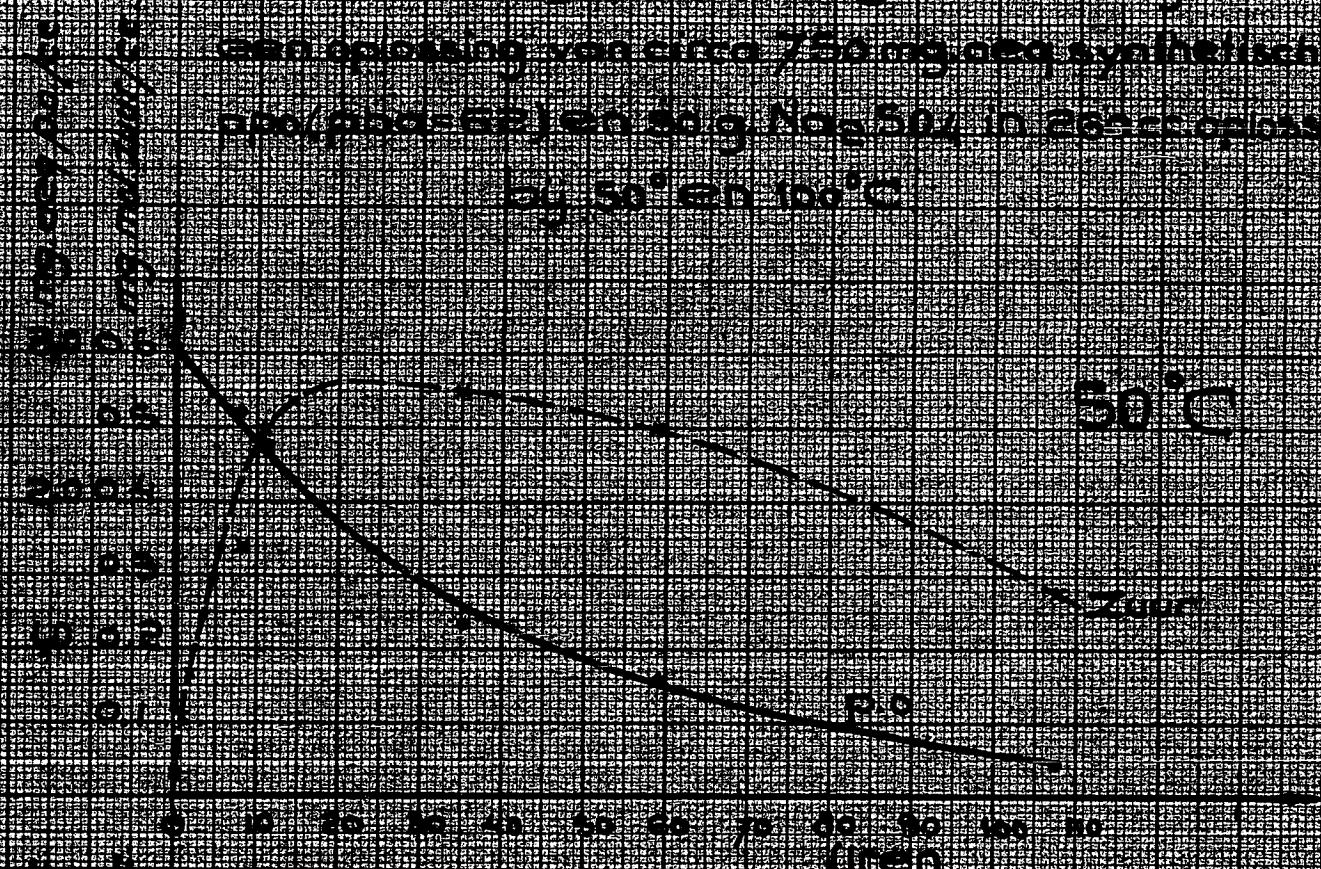
3. The rate of reaction is a function of the concentration of the solution.



4. The rate of reaction is a function of the concentration of the solution.



De zuüverning ende peroxydeontleding, in
 een oplossing van circa 7-8 mg. een synthetisch
 pro(peroxy-ester) en 0.1 g. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 2 cc. oplossing
 bij 30° en 100°C.



003298

cellular appearance and concentration in
 the medium/cell number in the medium over
 time and the number of cells in the medium
 after the cells have been washed out.

RESULTS

The results of the experiments are shown in
 Figure 15. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the top panel. The number of cells in the
 medium after the cells have been washed out is
 shown in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

The number of cells in the medium after the
 cells have been washed out is shown in the
 top panel. The number of cells in the medium
 after the cells have been washed out is shown
 in the bottom panel.

003300

Fig 7

De perboraat activiteit als functie van de
formaldehyde/H₂O₂ verhouding in mengels
van formaldehyde en waterstofperoxide.

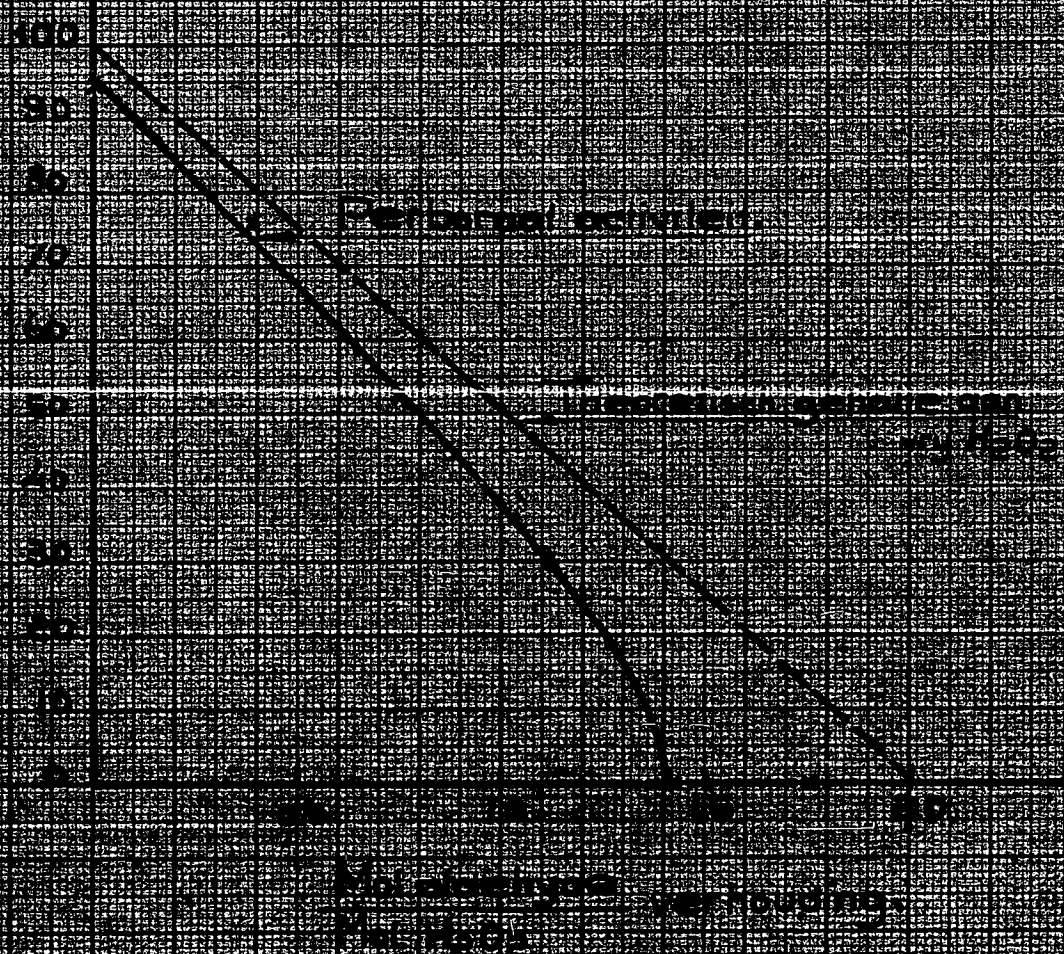


Fig. 10

Die H_2O_2 -Konzentration vor dem Co^{2+} -Zugabe/ Co^{2+} -
 mengenverhältnis 20, bei verschiedenen Co^{2+} -
 Konzentrationen

— Co^{2+} -Konzentration 1 mg/l
 — Co^{2+} -Konzentration 10 mg/l
 — Co^{2+} -Konzentration 100 mg/l

