

RETOUR  
CI-RESEARCH/ARCHIEF

RAPPORT No. 8925

002595

3996-30/30/et

TITEL: DE ISOLEERING VAN WATERSTOF-  
PEROXYDE UIT "PROPAAANPEROXYDEN".

133

AUTEUR: P. L. Koofjman.

DATUM: 31 Augustus 1942

RETOUR  
CI-RESEARCH ARCHIEF

R A P P O R T No. 8925.

TITEL

: DE ISOLEERING VAN WATERSTOF-  
PEROXYDE UIT "PROPAAANPEROXYDEN".

AUTEUR

: P.L.Kooijman.

GOEDGEKEURD DOOR

: J.Smittenberg.

DATUM

: 31 Augustus 1942.

Distributie:

2 cc BPM - Den Haag  
afd. RD.

RAPPORT No. 8925	
TE BEHANDELEN DOOR AFD. KC	
EXEMPLAAR: 16 DUPLICAAT	
DOSSIER	OPK. 7
ATTENTIE	PARAAF
CO BT 02	07. 4
KANTAL: 3	AFGEDAAN: 91-43B
REGISTRATIENUMMER:	

= 1 - 00

DE ISOLEERING VAN WATERSTOFPEROXYDE UIT  
"PROPAAANPEROXYDEN".

Samenvatting en Conclusies.

In dit rapport wordt een beschrijving gegeven van de onderzoekingen welke sinds Juni 1940 uitgevoerd zijn betreffende de isoleering van waterstofperoxyde uit "propaanperoxyden".

In het eerste hoofdstuk is een overzicht gegeven van enkele selectieve waschproeven, waarbij getracht werd om de verbrandingsgassen van de propaanperoxydenbereiding door een zoodanige waschvloeistof te leiden, dat hetzij het waterstofperoxyde, hetzij de aldehyden selectief uitgewassen werden. Deze proeven leidden niet tot het gewenschte doel, doch waren aanleiding om verdere onderzoekingen uit te voeren, waarbij een propaanperoxydenoplossing in vacuum gedestilleerd werd bij aanwezigheid van zouten (Hoofdstuk 2). Deze proeven gaven goede resultaten. We verkregen n.l. een waterige, aldehydevrije waterstofperoxydeoplossing, waarin echter nog organisch zuur (mierenzuur) aanwezig was. De technische uitvoering van dit proces zal echter wel bezwaren opleveren, o.a. in verband met het niet geheel uitgeschakelde explosiegevaar.

Bij deze proeven werd verder gevonden, dat tijdens de destillatie een selectieve ontleding plaats vindt van de aanwezige organische peroxyden, waarbij mierenzuur ontstaat. Het waterstofperoxyde ontleedde, zoals bleek, slechts weinig.

In het derde hoofdstuk is een onderzoek beschreven waarbij getracht werd uit een selectief "vóórontlede" peroxydenoplossing het mierenzuur te verwijderen door destillatie onder vacuum. Teneinde het gevaar voor explosie te vermijden werd gewerkt onder constant toevoegen van water. Een verbetering van deze methode werd gevonden door in tegenstroom met de door een rectificatiekolom druppelende waterstofperoxyde-mierenzuuroplossing onder zoodanige condities stoom te leiden, dat uit de bodemkolf een mierenzuurvrije waterstofperoxydeoplossing afgevoerd wordt. Bij deze proeven bleek, dat het inderdaad mogelijk was om het gestelde doel te verwezenlijken, mits uitgegaan werd van een zuivere oplossing van mierenzuur en waterstofperoxyde. Gingen we uit van een vóórontlede propaanperoxydenoplossing, dan bleek de mierenzuurverwijdering onvolledig te zijn, doordat de ontleding van de organische peroxyden hier nog doorging. Teneinde in deze kwestie licht te verschaffen werd daarna een onderzoek naar de vóórontleding van propaanperoxyden uitgevoerd (Hoofdstuk 4). We vonden hierbij, dat in de op normale wijze vóórontlede propaanperoxyden nog merkbare hoeveelheden organische peroxyden aanwezig waren, waardoor dus het in bovenstaande alinea vermelde verklaard was.

Onderzoekingen naar verbeteringen van de selectiviteit van de vóórontleding (door toevoeging van KCl, variatie van de temperatuur of van de concentratie)

gaven geen positieve resultaten.

Overwegende dat de vóórontleding gunstig zou kunnen verlopen, indien het gevormde mierenzuur direct weggenomen zou kunnen worden, door de vóórontleding uit te voeren in een kolom, waardoor in tegenstroom met de neerdruppelende peroxydenoplossing stoom geleid wordt, hebben we voortsenkele proeven ingezet, waarbij bij twee temperaturen ( $70^{\circ}$  C en  $90^{\circ}$  C) de ontledingssnelheid bepaald werd.

Bij deze proeven werd gecorrigeerd voor het actieve-zuurstofverlies tengevolge van de mierenzuuroxydatie tot  $\text{CO}_2$ . De tijd, die ervoor nodig is om op deze wijze bij  $90^{\circ}$  C tot een volledige verwijdering van de organische peroxyden te komen, is echter belangrijk meer dan twee uren, zoodat het technisch weinig aantrekkelijk zal zijn om dit proces uit te voeren.

Onder invloed van kaliloog bleek de selectiviteit van de vóórontleding volledig te zijn. Bij deze methode moet echter de hoeveelheid toegevoegde loog equivalent zijn met het gevormde mierenzuur, terwijl verder is gebleken, dat de destillatie van deze vóórontledingsoplossing alleen zonder belangrijke ontleding mogelijk is, indien zooveel zwavelzuur toegevoegd wordt, dat al het ontstane kaliumformiaat weer omgezet wordt in mierenzuur. Hierdoor zal deze wijze van werken technisch ongetwijfeld te duur uitkomen.

Concludeerende kunnen we dus zeggen, dat in principe de isoleering van waterstofperoxyde uit propaanperoxyden op verschillende wijzen mogelijk is. <sup>1)</sup> Of er echter een methode bij is welke technisch toegepast zou kunnen worden is zeer dubieus.

<sup>1)</sup> Zie ook de in de dissertatie van den schrijver aangegeven methode via de peroxyden der aardalkalimetalen (diss. Delft 1942, pag. 72).

Inleiding .....	1
Hoofdstuk 3. Selectieve wassing van de verbrandings- gassen van de propaanperoxydenbereiding .	2
Hoofdstuk 2. Vacuumdestillatie van propaanperoxyden bij aanwezigheid van zouten .....	5
§ 1. Orienteerende onderzoeken.....	5
§ 2. Proeven met anhydrisch natriumsulfaat als explosie-onderdrukkende stof .....	6
§ 3. Poging tot verwijdering van mierenzuur uit een vóórontlede propaanperoxyden- oplossing door rectificatie .....	11
Hoofdstuk 1. De verwijdering van mierenzuur uit een vóórontlede propaanperoxydenoplossing met behulp van water of stoom .....	14
§ 1. Inleiding .....	14
§ 2. Met behulp van water .....	14
§ 3. Met behulp van stoom .....	16
Hoofdstuk 4. Nader onderzoek van de vóórontleding ....	21
§ 1. Inleiding .....	21
§ 2. Onderzoek van vóórontlede propaanperoxyden	21
§ 3. Invloed van kaliumchloride op de vóór- ontleding .....	23
§ 4. De invloed van de temperatuur en de con- centratie aan actieve zuurstof op de aard van de vóórontleding .....	26
§ 5. Onderzoek naar den duur van de vóóront- leding bij gelijktijdige verwijdering van het mierenzuur .....	27
§ 6. De vóórontleding in alkalisch milieu ....	30
Literatuurlijst .....	33

DE ISOLEERING VAN WATERSTOFFEROXYDE UIT  
"PROPAAANPEROXYDEN".

Inleiding.

Bij ons onderzoek naar de toepassingen van peroxyden bereid uit propaan hebben we, behalve de verwerking tot natriumperboraat, ook de mogelijkheid bestudeerd om uit de "propaanperoxyden" zuiver waterstofperoxyde te bereiden. Dit is gelukt met behulp van de reeds beschreven werkwijze 1) 16), welke berust op de omzetting van de propaanperoxyden met calciumhydroxyde tot calciumperoxyde, welke laatste stof in waterige suspensie met koolzuur omgezet kan worden in waterstofperoxyde.

Het in dit rapport beschreven onderzoek is een poging om het waterstofperoxyde langs directen weg uit de propaanperoxyden te isoleeren.

Dit onderzoek werd voornamelijk uitgevoerd met "synthetische" propaanperoxyden, d.w.z. met een oplossing verkregen door bijeenvoegen van waterstofperoxyde en formaldehyde, waarin evenwicht bestaat tusschen het formaldehyde en het waterstofperoxyde eenerzijds en mono-oxymethylhydroperoxyde en dioxydimethylperoxyde anderzijds 10). Waar de "echte" door oxydatie van propaan verkregen propaanperoxyden gebruikt zijn werd dit apart vermeld.

Bij het in het derde hoofdstuk beschreven onderzoek werd dikwijls gewerkt met een mengsel van waterstofperoxyde en mierenzuur, omdat het bij dit onderzoek de bedoeling was om deze twee componenten te scheiden. De in de propaanperoxyden voorkomende organische peroxyden leveren n.l. bij verhitting voornamelijk mierenzuur, terwijl het aanwezige waterstofperoxyde slechts in geringe mate ontleedt.

1) Zie de literatuurlijst achter in dit rapport.

Hoofdstuk 1.

SELECTIEVE WASSCHING VAN DE VERBRANDINGS-  
GASSEN VAN DE PROPANPEROXYDENBEREIDING.

Zoals reeds vroeger is vermeld 2) moeten de uit propaan bereide peroxyden opgevat worden als te bestaan uit een waterige oplossing van waterstofperoxyde en aldehyden (hoofdzakelijk formaldehyde), waarin deze componenten in evenwicht zijn met hun koppelingsproducten: de mono-oxylalkylhydroperoxyden en de dioxydialkylperoxyden 10).

Nu zijn er gronden aan te voeren voor de veronderstelling 3), dat in de verbrandingsgassen van de propaanoxxydatie het waterstofperoxyde en de aldehyden ongebonden in dampfase voorkomen, zoodat pas bij de condensatie, waar een belangrijke hoeveelheid water meecondenseert, deze stoffen in de gelegenheid zijn om met elkaar te reageeren.

Indien de genoemde veronderstelling juist is, is het dus in principe mogelijk om het waterstofperoxyde en de aldehyden van elkaar te scheiden.

Dit is reeds gedeeltelijk gelukt bij de gefractioneerde condensatieproeven 4), waarbij het mogelijk bleek om de maximale perboratactiviteit 6) met ca. 10 punten te verhoogen, door de condensatie te laten plaats vinden in een koeler welke met water van 35° C gekoeld werd.

~~Bij de tweede hierna beschreven scheidingsmethode, welke we geprobeerd hebben, werden de verbrandingsgassen geleid door een oplosmiddel, dat, teneinde ongewenschte condensatie te voorkomen, op een temperatuur van ca. 100° C verhit werd.~~

De apparatuur welke hiervoor gebruikt werd, bestond uit een glazen waschflesch (fig. 1) waarin de waschvloeistof op ieder willekeurig niveau door middel van druklucht ingesteld kon worden. Door een verwarmingsspiraal kon de vloeistof tot ca. 100° C verwarmd worden. Door deze waschvloeistof werden nu de verbrandingsgassen van de onder de optimale bereidingscondities uitgevoerde propaanoxxydatie geleid, terwijl de uit de waschvloeistof tredende gassen hierna in het normale koelsysteem werden gekoeld. De verwachting was nu, dat, afhankelijk van den aard van het oplosmiddel, de aldehyden of het waterstofperoxyde selectief in het oplosmiddel zouden achterblijven.

We noemen van de gebruikte oplosmiddelen:

- 1°. cetaan; hierin lost n.l. het waterstofperoxyde niet op, terwijl de aldehyden wel eenigermate oplossen. Het bleek echter, dat er in het cetaan niets achterbleef: het condensaat dat uit de afgassen afgescheiden werd had dezelfde perboratactiviteit 6) als dat

bij de blanco proef zonder waschvloeistof.

- 2° zwavelzuur, waarvan de concentratie zoodanig gekozen werd, dat de waterdampspanning bij 100° C gelijk was aan die van de verbrandingsgassen, bleek tengevolge van de optredende sterke schuiming niet te gebruiken.
- 3° fosforzuur, waarvan de concentratie op dezelfde wijze gekozen werd als bij het zwavelzuur, leverde geen experimenteele moeilijkheden. Er trad echter een belangrijke ontleding van de peroxyden op.
- 4° een verzadigde oplossing van kaliumbisulfaat ( $KHSO_4$ ) in water bleek nadat de verbrandingsgassen er door geleid waren peroxyde te bevatten. Bij een kort-durende proef was de actieve-zuurstofontleding gering, terwijl indien de proef langer werd voortgezet de ontleding steeds grooter werd.

Volgens de "KJ snelheidscurve" 7) 12), bleek er een zekere selectiviteit in de wassching opgetreden te zijn. De aldehyde/waterstofperoxydeverhouding in de waschvloeistof was n.l. kleiner dan in het blanco-condensaat. Dit was de eerste aanduiding dat mogelijk op deze wijze het gestelde doel te verwezenlijken zou zijn.

Hierna was het verder zaak om te zien of bij vacuümdistillatie van de onder 4° genoemde peroxyden-bevattende waschvloeistof een product verkregen kon worden met een belangrijk hoogere perboraatactiviteit dan het blanco-condensaat. Dit bleek inderdaad het geval te zijn: bij destillatie in vacuum verkregen we een destillaat, dat zuiver waterstofperoxyde bevatte, terwijl geen organische peroxyden aanwezig waren <sup>1)</sup> (wat was een belangrijke hoeveelheid nieren-zuur aanwezig). Het verlies aan actieve zuurstof door ontleding was echter zeer groot, n.l. 60 %.

- 5° een verzadigde oplossing van magnesiumperchloraat ( $Mg(ClO_4)_2$ ) in water. Deze stof werd gebruikt omdat het mogelijk leek, dat het in de verbrandingsgassen aanwezige formaldehyde verhinderd zou worden om als hydraat in oplossing te gaan, gezien de wateronttrekende werking van het magnesiumperchloraat. Het formaldehyde zou dan als monomeer door de vloeistof heen gaan.

Bij destillatie van de hiermede verkregen waschvloeistof (waarin 76 % van de actieve zuurstof uit de verbrandingsgassen teruggevonden werd) verkregen we, met slechts een zeer gering verlies aan actieve zuurstof door ontleding, een destillaat, dat weer zuiver waterstofperoxyde zonder organische peroxyden bevatte <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dit bleek bij de bepaling van de "KJ snelheidscurve" 7) 12). De bepaling van de "perboraat-activiteit" was met deze oplossingen niet mogelijk, tengevolge van de te geringe peroxyden-concentratie.



Dit resultaat was voor ons aanleiding, om nu ook eens een vacuumdestillatie uit te voeren van een magnesiumperchloraatoplossing waaraan onveranderde propaanperoxyden waren toegevoegd. De resultaten welke we hiermee verkregen, waren analoog aan die van de hierboven beschreven proef. Op grond hiervan leek het ons het beste om de waschproeven te staken. Aangezien voorts gebleken was, dat het mogelijk is, om propaanperoxyden bij aanwezigheid van magnesiumperchloraat in vacuum te destilleeren, zonder dat een explosie optreedt, hebben we ons onderzoek in deze richting voortgezet (zie hoofdstuk 2).

-----

## Hoofdstuk 2.

### VACUUMDESTILLATIE VAN PROPANPEROXYDEN BIJ AANWEZIGHEID VAN ZOUTEN.

#### § 1. Orienteerende onderzoeken.

De isoleering van het waterstofperoxyde, dat in de propaanperoxyden aanwezig is, is in principe mogelijk door een vacuumdestillatie. Deze is echter praktisch niet uitvoerbaar, doordat de in de oplossing tevens aanwezige organische peroxyden (oxyalkylperoxyden), welke bij destillatie gedeeltelijk in de kolf achterblijven, zeer explosieve eigenschappen hebben. Bij het uitvoeren van een destillatie is dan ook steeds een heftige explosie het gevolg.

Zoals nu in het vorige hoofdstuk is meegedeeld, is het wel mogelijk gebleken om propaanperoxyden bij aanwezigheid van  $Mg(ClO_4)_2$  te destilleeren, zonder dat explosie optreedt. Blijkbaar bezitten deze zouten dus een zoodanige werking, dat het explosiegevaar belangrijk verminderd wordt. Bij deze vacuumdestillaties was het, zoals reeds vermeld is, mogelijk om, uitgaande van een verdunde propaanperoxydeoplossing, waaraan dit zout toegevoegd was, in het destillaat waterstofperoxyde te verkrijgen, dat praktisch vrij was van aldehyde of organisch peroxyde.

Wij hebben nu het onderzoek voortgezet met het doel, een zout te vinden, hetwelk ook technisch aantrekkelijk is.

Zoals in het vorige hoofdstuk is vermeld, werd om aan te toonen dat er naast het in het destillaat aanwezige waterstofperoxyde geen organisch peroxyde voorkomt gebruik gemaakt van de "KJ snelheidscurve" 7) 12). Valt deze curve samen met die, welke verkregen wordt indien waterstofperoxyde onder dezelfde omstandigheden gebruikt wordt, dan mag men veilig aannemen, dat er inderdaad geen organisch peroxyde in het destillaat voorkomt.

In de meeste gevallen gingen we uit van uit waterstofperoxyde en formaldehyde samengestelde synthetische propaanperoxyden, waardoor om kleine hoeveelheden formaldehyde of oxyalkylperoxyden naast  $H_2O_2$  te bepalen gebruik gemaakt kon worden van de door BLANK & FINKENBEINER 13) gegeven methode. Deze methode berust op de oxydatie van het formaldehyde in alkalisch milieu met waterstofperoxyde tot mierenzuur.

Achtereenvolgens werden bij deze destillaties de volgende zouten toegevoegd:

- 1°. Magnesiumperchloraat,  $Mg(ClO_4)_2$ , dat echter voor technische toepassing niet geschikt is: het heeft zelf explosieve eigenschappen en is bovendien zeer duur.
- 2°. Calciumnitraat,  $Ca(NO_3)_2$ , dat eveneens het gewenste resultaat gaf, doch dat, doordat het zelf explosieve eigenschappen bezit, bij één van de proeven een heftige explosie veroorzaakte.

Aangezien bij deze destillaties in de waterstofperoxyde-bevattende destillaat-fracties belangrijke hoeveelheden mierenzuur voorkwamen (een gevolg van de ontleding van de in de propaanperoxyden voorkomende oxyalkylperoxyden) hebben we hierna getracht de destillatie uit te voeren met:

- 3°. Natriumbicarbonaat ( $NaHCO_3$ ), dat in staat is om het gevormde organische zuur te binden. Het bleek echter, dat tijdens de destillatie 96 % van de aanwezige actieve zuurstof ontleedde.
- 4°. Ook bij gebruik van natriummetafosfaat, ( $NaPO_3$ ), dat zoals bekend is, stabiliseerend werkt op een waterstofperoxydeoplossing, bleek een groote ontleding op te treden (88 %).
- 5°. Tenslotte bleek de meest aantrekkelijke stof het anhydrische natriumsulfaat te zijn, waarmee goede resultaten verkregen werden en dat bovendien bij eventuele technische toepassing van dit procédé geen bezwaren oplevert.

## § 2. Proeven met anhydrisch natriumsulfaat als explosie- onderdrukkende stof.

In onderstaande tabel zijn de resultaten van een representatieve proef met natriumsulfaat weergegeven:

T A B E L 1.

Proef O. 12.

Intake 260 cc oplossing, waarin 50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . 0 aq. en 751 m.aeq. synthetische propaan-  
peroxyden (p.b.a.x) = 60 %; koelwater 58 C; druk 10 - 12 mm.

Fractie No.	Temperatuur waterbad °C	cc's	Totaal m. aeq. act. zuur- stof	Totaal m. aeq. zuur	m mol. ald. per cc.	$\phi = \frac{\text{m.mol.aldehyde}}{\text{m.mol.peroxyde}}$	Berekende p.b.a. in % en
1	39 - 42	30.2	7.3	2.18	0.108	0.89	44
2	42 - 43	30.3	2.3	0.19	0.029	0.76	51
3	43 - 43	30.2	2.4	0.11	0.018	0.45	70
4	43 - 44	31.0	2.9	0.19	0.019	0.41	72
5	44 - 48	30.4	5.6	0.25	0.025	0.27	81
6	48 - 49	30.3	12.8	0.39	0.025	0.12	90
7	49 - 51	29.9	14.9	0.53	0.023	0.09	91
8	51 - 100	29.2	437.5	88.18	0.114	0.02	95½
-80° C <sup>1)</sup>	-	5.8	9.8	45.93	-	-	-
Residu	-	-	-	-	-	-	-
Totaal	-	-	496 = 66% v/d Intake	1138	-	-	-

1) Opgevangen in een op - 80° C gekoeld condensatievat, dat achter den koeler geschakeld is.  
x) p.b.a. = perboraactiviteit 6)

Uit deze resultaten blijkt, dat in de laatste fractie van de destillatie (fractie 8) 437.5 m aeq. peroxyde aanwezig is, d.i. 88 % van de totale overgedestilleerde hoeveelheid. De uit het formaldehydegehalte berekende perboraatactiviteit van dit product is  $95\frac{1}{2}$  %, zoodat het praktisch zuiver waterstofperoxyde is. Er is echter wel een belangrijke hoeveelheid mierenzuur naast aanwezig.

Het totale actieve-zuurstofrendement van de destillatie bedraagt 66 %, welk rendement globaal van dezelfde grootte is als de perboraatactiviteit. Bij nadere beschouwing leek het ons niet zoo vreemd, dat er een verband zou kunnen bestaan tusschen deze twee grootheden.

Om dit na te gaan hebben we een destillatie uitgevoerd met synthetische propaanperoxyden, waarvan de perboraatactiviteit 23 % bedroeg. De resultaten hiervan zijn opgenomen in onderstaande tabel 2. Bij deze proef werd het aldehydegehalte van de fracties niet bepaald.

T A B E L 2.

## Destillatie Q. 14.

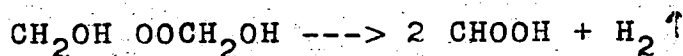
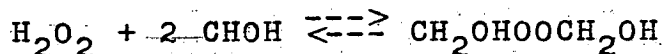
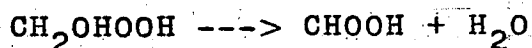
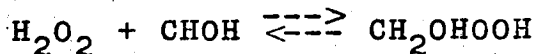
Intake 260 cc oplossing waarin 50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0$  aeq. en 735 m aeq synthetische propaanperoxyden<sup>4</sup> (p.b.a. = 23 %); koelwater 5° C; druk 10 - 20 mm.

Fractie No.	Temperatuur waterbad °C	cc's	Totaal m' aeq. peroxyde	Totaal m' aeq. zuur
1	28 - 46	30.2	1.06	3.75
2	46 - 46	30.3	0.88	1.79
3	46 - 46	30.2	0.91	1.54
4	46 - 48	30.4	2.10	1.86
5	48 - 53	30.4	4.62	3.26
6	53 - 56	30.2	6.93	3.69
7	56 - 57	30.7	6.78	5.40
8	57 - 100	28.0	174.2	227.5
- 80° C	-	10.8	-	128.3
Residu	-	-	23.6	41.44
Totaal	-	-	221 = 30 % v/d intake	419

Het totale actieve-zuurstofrendement van deze destillatie bedroeg, zooals uit de tabel blijkt, 30 %. Dit is dus weer iets hooger dan de perboraatactiviteit bedraagt.

Gezien de tot nu toe verkregen resultaten moeten we aannemen, dat tijdens de destillatie een ontleding van de aanwezige organische peroxyden onder vorming van organisch zuur plaats vindt, terwijl er waterstofperoxyde onveranderd overdestilleert.

Dit mierenzuur moet ontstaan zijn door ontleding van de in propaanperoxyden voorkomende oxyalkylperoxyden volgens 9) 10):



Nu blijkt op grond van de resultaten, welke verkregen werden bij destillatie van een mengsel van waterstofperoxyde en mierenzuur, en uit het verloop van de mierenzuurconcentratie in de fracties van de twee besproken destillaties, dat het waarschijnlijk is, dat dit mierenzuur pas op het eind van de destillatie gevormd wordt als de waterbadtemperatuur hoog is. Bovendien moet dit, zooals gebleken is, een selective ontleding zijn van de organische peroxyden.

In verband hiermede kwam het ons gewenscht voor om deze selectieve ontleding van de propaanperoxyden apart te vervolgen.

Hiertoe werd een oplossing van synthetische propaanperoxyden met een perborataactiviteit van 60 % op 85° C in een kolf met terugvloeiakoeler verhit. Als functie van den tijd werd nu in monsters van deze oplossing het peroxyde- en het zuurgehalte bepaald.

De resultaten hiervan zijn in onderstaande tabel 3 en in fig. 2 opgenomen.

T A B E L 3.

Selectieve ontleding bij 85° C

Tijd in minuten	m.mol.peroxyde per cc.	%'en	m .mol.zuur per cc.	%'en ')
0	3.59	100	0	0
24	2.32	65	1.23	57
45	1.86	52	1.36	63
90	1.34	37	1.33	62
120	0.97	27	1.23	57
240	0.64	18	1.10	51

1) t.o.v. de hoeveelheid formaldehyde, die oorspronkelijk aanwezig was.

We zien hieruit, dat de zuurconcentratie na verloop van ca. 45 minuten een maximum bereikt. Op dit moment is nog 52 % van de oorspronkelijke hoeveelheid peroxyde aanwezig. Het maximum in de zuurvorming is bij een concentratie 1.36 m mol. per cc. Dit komt overeen met een zuurrèndement (berekend op het oorspronkelijke formaldehydegehalte) van 63 %.

De afname van het zuurgehalte na 45 minuten wordt blijkbaar veroorzaakt door oxydatie van het mierenzuur door het waterstofperoxyde onder koolzuurvorming.

Uit deze proef mag geconcludeerd worden, dat de aanwezige organische peroxyden sneller ontleden, dan het waterstofperoxyde. Er treedt dus, zoals reeds gezegd is, een selectieve ontleding op.

Na deze in de tabel 3 gegeven proef werd een portie propaanperoxyden na eerst bij 85° C gedurende 3/4 uur vóórontleed te zijn met natriumsulfaat gedestilleerd op dezelfde wijze als proef Q. 12.

De resultaten hiervan zijn in onderstaande tabel 4 weergegeven:

T A B E L 4.

## Proef Q. 16.

Intake 260 cc oplossing waarin 760 m aeq. peroxyde (p.b.a. = 60 %). Na de vóórontleding was nog 458 m aeq. peroxyde aanwezig.

Fractie No.	Temperatuur waterbad °C	cc's	Totaal m. aeq. peroxyde	Totaal m. mol. zuur
1	28 - 45	30.2	1.5	6.45
2	45 - 47	30.1	1.7	6.63
3	47 - 49	30.2	2.1	7.97
4	49 - 50	30.3	2.4	10.15
5	50 - 51	30.0	4.8	15.82
6	51 - 56	31.0	16.0	19.33
7	56 - 59	29.4	27.9	19.47
8	59 - 100	23.0	342.2	34.55
- 80° C	-	14.5	1.2	1,46
- 30	-	-	0	1,60
Totaal	-	-	400	123

Bij deze proef bleef 53 % van de oorspronkelijk aanwezige actieve zuurstof intact, terwijl tengevolge van de vóórontleding de mierenzuurverdeeling over de verschillende fracties veel gelijkmatiger was dan bij de in tabel 2 gegeven proef; de moleculaire verhouding tusschen het mierenzuur en het peroxyde in de laatste fractie bedroeg hier 20 % terwijl dit bij de bovengenoemde proef 40 % was.

Als algemeene conclusie van de tot nu toe in dit hoofdstuk beschreven proeven kan gezegd worden, dat het mogelijk is om uit synthetische propaanperoxyden door destillatie in vacuum, bij aanwezigheid van natriumsulfaat als explosie-onderdrukkende stof, een vrijwel aldehyde-vrije waterstofperoxydeoplossing te bereiden. In deze oplossing is tevens mierenzuur aanwezig. Hiervan kan de hoeveelheid tot ongeveer de helft gereduceerd worden door de organische peroxyden welke in de propaanperoxydenoplossing aanwezig zijn van te voren selectief te ontleden.

### § 3. Poging tot verwijdering van mierenzuur uit een vóórontlede propaanperoxydenoplossing door rectificatie.

In verband met het voorgaande was het belangrijk om een scheiding teweeg te kunnen brengen tusschen het waterstofperoxyde en het mierenzuur (welke stoffen zich in een vóórontlede propaanperoxydenoplossing bevinden) door rectificatie. Hierbij zou dan het anhydrische natriumsulfaat als explosie-onderdrukkende stof aanwezig moeten zijn.

De kookpunten van de betrokken componenten bij 1 atm. zijn als volgt:

water	:	100° C
mierenzuurazeotrop: (22.5 gew.% water)	:	107° C 17)
waterstofperoxyde	:	152° C 14),

zoodat de scheiding tusschen water en mierenzuur eenerzijds en waterstofperoxyde anderzijds geen moeilijkheden baart, mits het geen bezwaar is, dat het waterstofperoxyde in zeer groote concentratie in de kolf achterblijft.

De apparatuur bestond uit een vacuum Vigreuxkolom van 12 mm diameter en ca. 2 meter lengte (volgens schatting ca. 12 theoretische schotels) met vloeistof-fase-aftap. De bodemkolf werd verwarmd door middel van een waterbad.

Bij de meest representatieve met deze apparatuur uitgevoerde proef werd 770 m.aeq. synthetische propaanperoxyden (met een moleculaire formaldehyde/waterstofperoxydeverhouding van 0.60, d.i. een p.b.a. = 60 %) in 350 cc oplossing bij 100° C vóórontleed, zoo-



danig, dat nog ca. 65 % van de aanwezige actieve zuurstof onontleed achterbleef. Daarna werd 100 g anhydrisch natriumsulfaat toegevoegd en werd girectificeerd tot geen mierenzuur en water meer overkwamen. In het destillaat was een groote hoeveelheid mierenzuur aanwezig, terwijl er ook een geringe hoeveelheid actieve zuurstof in voorkwam.

Het overblijvende vaste residu, dat nog 486 m.aeq. actieve zuurstof bevatte en 14.5 m.mol. mierenzuur, werd in 500 cc water opgenomen. Deze oplossing werd, teneinde het waterstofperoxyde zuiver in handen te krijgen, vervolgens met behulp van een gewoon vacuum-destilleerapparaat gedestilleerd.

Een samenvatting van de resultaten van deze destillatie volgt hieronder in tabel 5.

T A B E L 5.

Fractie No.	cc's	Totaal m.aeq. peroxyde aanwezig	Totaal m.mol. zuur aanwezig
1 t/m 8	239.3	33.3	4.8
9	29.8	5.3	1.5
10	29.9	27.0	1.9
11	30.2	28.0	1.2
12	29.9	37.6	1.3
13	28.7	70.8	1.5
14	22.0	202.5	3.4
Residu	-	32.2	1.4
Totaal	-	437	17.0

Er is dus nog 437 m.aeq. van de oorspronkelijke intake aan actieve zuurstof intact gebleven (d.i. 57 %), terwijl, zooals blijkt, in de laatste fractie (No. 14) per 100 mol. peroxyde slechts 3.4 mol. mierenzuur aanwezig is.

Op deze wijze bleek het dus mogelijk, om het gestelde doel, n.l. de isoleering van waterstofperoxyde uit propaanperoxyden, te verwezenlijken 15).

De technische uitvoering van dit procédé is echter niet wel denkbaar, omdat bij één van de verdere onder deze omstandigheden uitgevoerde rectificaties, niettegenstaande de aanwezigheid van natriumsulfaat, toch een heftige explosie optrad, waarbij de geheele apparatuur vernield werd. Dit moet klaarblijkelijk toegeschreven

worden aan het feit, dat op het eind van de rectificatie een mengsel van zeer geconcentreerd waterstofperoxyde en mierenzuur aanwezig is en dat deze twee stoffen, niettegenstaande de aanwezigheid van natriumsulfaat, met elkaar explosief gereageerd hebben onder koolzuur- en water-vorming.

Hoofdstuk 3.DE VERWIJDERING VAN MIERENZUUR UIT EEN VOORONTLEDE  
PROPAANPEROXYDENOPLOSSING MET BEHULP VAN WATER OF STOOM.§ 1. Inleiding.

Om het hiervóór genoemde explosiegevaar te vermijden, hebben we gezocht naar een methode om niet het water en het mierenzuur te verwijderen, maar om het mierenzuur alleen af te destilleeren, dus zóo te werken, dat er steeds een verdunde oplossing van waterstofperoxyde in de kolf achterblijft.

We hebben dit bereikt op twee manieren, welke in principe identiek zijn, n.l.:

- 1<sup>o</sup>. Door gebruik te maken van een vacuumrectificeerkolom met slechts 2 à 3 theoretische schotels, waardoor een scheiding tusschen het waterstofperoxyde eenerzijds en een water-mierenzuurmengsel anderzijds verkregen werd en waarbij tijdens de destillatie steeds water aan de kolf gesuppleerd werd (§ 2).
- 2<sup>o</sup>. Door in tegenstroom met de door een kolom neerdruppelende waterstofperoxyde-mierenzuuroplossing onder zoodanige condities stoom te leiden, dat zich in de bodemkolf een mierenzuurvrije waterstofperoxyde-oplossing verzamelt (§ 3).

§ 2. Met behulp van water.

De apparatuur, welke gebruikt werd, bestond uit een rondkolf van  $\frac{1}{2}$  liter, voorzien van een Vigreux-opzet van 3 cm diameter en 70 cm lengte (2 à 3 theoretische schotels), zonder topkoeler. De bij het destilleeren onder vacuum ontwijkende dampen werden met behulp van een Liebig'sche koeler gecondenseerd.

De voornaamste resultaten welke verkregen werden zijn samengevat in onderstaande tabel 6.

T A B E L 6.

Proef No.	W. 3	W. 4	W. 5 a	W. 5 b
Hoeveelheid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> waarvan uitgegaan werd in m.mol.	392	392	245	203
Idem m.mol. CHOH	235	235	-	-
Idem m.mol. CHOOH	-	-	129	8
Opgelost tot ...cc's	84	84	120	100
g. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .0 aq. toegevoegd	100	-	-	-

Zie vervolg p. 15

Proef No.	W. 3	W. 4	W. 5 a	W. 5 b
Vóórontledings- temperatuur in °C	70	70	-	-
Duur in minuten	25	120	-	-
Druk in mm kwik	40	40	40	40
Duur van de dest. in uren	4½	5½	5	5
cc's water toegevoegd	850	1090	760	680
cc's destillaat opgevangen	812	1110	750	555
m mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in destillaat	28	6	26	3
m mol. mierenzuur in dest.	118	75	116	5
m mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in residu	301	205	206	196
m mol. mierenzuur in residu	32	21	8	3
Peroxydenontleding in procenten van totaal intake	16	42	5	2
Peroxyden in residu in procenten van totaal intake	77	56	84	97
Peroxyden in destil- laat in procenten van totaal intake	7	2	11	1
mol. mierenzuur per 100 mol. peroxyden in bodemvloeistof	11	10	4	1½

Uit de eerste twee in de tabel gegeven proeven (W. 3 en W. 4), waarbij de duur van de vóórontleding gevarieerd werd, blijkt, dat na ca. 5 uur destilleeren onder voortdurend toevoegen van water bij beide proeven nog ca. 10 mol. mierenzuur per 100 mol. waterstofperoxyde in de bodemvloeistof aanwezig is.

Aangezien hier de mogelijkheid bestaat, dat nog niet al het organische peroxyde ontleed is, zijn we bij proef 5 ( a en b) uitgegaan van een mengsel van waterstofperoxyde en mierenzuur. Na 5 uur destilleeren bleek nog 4 mol. mierenzuur per 100 mol. waterstofperoxyde in het bodemproduct aanwezig te zijn. Na nogmaals 5 uur destilleeren (5 b) was nog slechts 1½ mol. mierenzuur per 100 mol. waterstofperoxyde aanwezig.

Uit deze proef blijkt dus, dat de reeds vroeger gemaakte veronderstelling, dat tijdens het destilleeren de vóór-ontleding nog steeds doorloopt, wel juist is.

De conclusie van de bovenbeschreven proeven zouden we als volgt willen formuleeren:

Het is in principe mogelijk om op de beschreven wijze mierenzuur uit een oplossing van waterstofperoxyde en mierenzuur te verwijderen. Het duurt echter heel lang voordat het waterstofperoxyde volkomen mierenzuurvrij is. Verder is gebleken, dat de vóór-ontleding van de organische peroxyden tijdens het destilleeren nog voortgaat, waardoor er in het residu steeds mierenzuur bijgevormd wordt.

### Met behulp van stoom.

Bij de eerste serie in deze paragraaf beschreven proeven (tabel 7) werd de mierenzuur-verwijdering uitgevoerd door in tegenstroom met de mierenzuur-bevattende waterstofperoxydeoplossing stoom door een rectificatiekolom te leiden.

Aanvankelijk werd steeds gebruik gemaakt van een mengsel van zuiver waterstofperoxyde en mierenzuur, terwijl in het latere stadium van het onderzoek ook een vóór-ontlede propaanperoxydenoplossing werd gebruikt.

De apparatuur (fig. 3), welke gebruikt werd, bestaat uit een Vigreux-kolom van ca. 3 meter lengte en 18 mm inwendigen diameter. Ongeveer 70 cm van den top is een invoerkraan aangebracht, waardoor de mierenzuur-bevattende waterstofperoxydeoplossing continu in den kolom werd gebracht. In de onderaan den kolom bevestigde rondkolf, welke in een waterbad is geplaatst, bevindt zich bij het begin van de proef een 30 gew.-%-ige waterstofperoxydeoplossing. In deze kolf wordt nu oververhitte stoom gevoerd.

Bij het uitvoeren der proeven was het zaak om de werkcondities (druk, stoomsnelheid, snelheid van den middeninvoer, kolomverwarming, badtemperatuur, etc.) zoodanig te kiezen, dat het destillaat alleen water en mierenzuur bevat, en dat in de bodemvloeistof geen mierenzuur terecht komt. Bovendien moet de ontleding van het waterstofperoxyde en de oxydatie van het mierenzuur (tot  $\text{CO}_2$  en water) tot een minimum beperkt blijven. Hierom werd dan ook onder een druk van 40 tot 50 mm gewerkt, waardoor de temperatuur laag kon blijven.

De proeven werden nu zoo uitgevoerd, dat in het beginstadium de stoomtoevoer aangezet wordt. Na enkele minuten wordt de kraan van den middeninvoer opengedraaid en ingesteld. Na 50 minuten, gedurende welken tijd het destillaat regelmatig afgetapt wordt en het waterstofperoxyde zich in den bodemkolf verzamelt, wordt de middeninvoer gestopt en wordt weer

alleen stoom doorgeblazen. Gedurende dit "stoomen" wordt de refluxverhouding bepaald door bij vol open aftapkraan de hoeveelheid destillaat per minuut te meten (a cc per minuut). Bij een gemiddelde destillatiesnelheid van b cc per minuut (het gemiddelde van de geheele proef) is dan de refluxverhouding =  $(a-b)/b$ .

Nadat we een aantal oriënterende proeven met waterstofperoxyde-mierenzuurmengsels hadden uitgevoerd, bleek, dat gunstige resultaten verkregen werden bij combinatie van een hoge badtemperatuur, een groote stoomsnelheid en een onder de proefcondities maximale refluxverhouding.

In onderstaande tabel 7 zijn enkele van de meest representatieve proeven (D 18 en D 19) weergegeven, terwijl ook een proef met een geringere stoomtoevoer (D 16) en een met een lagere badtemperatuur is opgenomen (D 8).

T A B E L 7.

Proef No.	D 8	D 16	D 18	D 19
Druk in mm kwik	46 - 58	41 - 42	41	40 - 42
Kolomverwarming in amp.	2.3-3.5	3.2	3.2	3.2
Duur van de proef in mn. (resp. stoomtoevoer + middeninvoer + stoomtoevoer)	3-50-3	5-50-9	3-50-8	3-50-10
Refluxverhouding	-	1.4	0.82	0.65
Temperatuur waterbad °C	65	90	90	90
Intake bodem: cc's 30 gew.% waterstofperoxyde	50	25	25	25
m.mol. waterstofperoxyde hierin	485	245	245	245
Stoomtoevoer in gr. tot.	281	197	276	294
Idem in gr. per uur	302	184	272	280
cc's <u>middeninvoer</u> in 2 <sup>e</sup> periode	60	10	20	30
m.mol. waterstofperoxyde totaal ingevoerd	355	61	122	183
m.mol. mierenzuur totaal ingevoerd	144	24	47	72

Zie vervolg pag. 18

Proef No.	D 8	D 16	D 18	D 19
cc's <u>destillaat</u> totaal	317	219	310	336
m.mol. waterstofperoxyde hierin	219	6	6	10
%-age waterstofperoxyde t.o.v. de tot.intake	26	2	2	2
m.mol. mierenzuur	102	12	38	65
%-age van den totalen mierenzuur invoer	71	50	81	90
cc's in de kolf na afloop	74	13	11	13
m.mol. waterstofperoxyde hierin	650	261	327	391
i. % van de totale intake aan peroxyden	77	85	89	92
m.mol. mierenzuur in de kolf	38	5	1	2
%-age van de totale intake aan mierenzuur	26	21	2	3
<u>Ontleding en verlies waterstofperoxyde in % en</u>	3	13	9	6
<u>Ontleding en verlies mierenzuur in %-en</u>	3	29	17	7

We zien dus, dat bij de proeven D 18 en D 19 slechts 2 à 3 % van de totaal aanwezige hoeveelheid mierenzuur in het bodemproduct terecht komt.

#### Proeven met continue bodemaftap.

We hebben vervolgens enkele proeven uitgevoerd met continue aftappen van de bodenvloeistof. Hiertoe werd onderaan de bodemkolf een nauwe buis gesmolten, waarin een kraan aangebracht was en welke uitmondde in een gecalibreerde reageerbuis, welke vacuum gezogen kon worden. Het aftappen van de bodenvloeistof geschiedde met tussenpoozen van ca. 10 minuten.

De condities, waaronder deze proeven werden uitgevoerd, waren vrijwel gelijk aan die van de in tabel 7 gegeven proeven D 18 en D 19. Een samenvatting van de belangrijkste experimenten is in tabel 8 gegeven.

Bij deze proeven (CD 4 en CD 6) werd uitgegaan van vóórontlede propaanperoxyden, waarvan de vóórontleding voortgezet was tot nog ca. 60 % van de actieve zuurstof over was. Hierbij was ca. 55 % mierenzuur t.o.v.

de oorspronkelijke hoeveelheid formaldehyde gevormd. De hoeveelheid mierenzuur welke in het bodemproduct terecht kwam bleek belangrijk hooger te zijn dan bij de proeven waarbij uitgegaan werd van een mengsel van waterstofperoxyde en mierenzuur (tabel 7). Bovendien was de perborataactiviteit van het bodemproduct vrij laag, n.l. resp. 72 % en 82 %. Blijkbaar is bij de vóórontleding de selectiviteit dus niet volledig, en treedt tijdens het verblijf in de bodemkolf (zooals blijkt uit de negatieve verliezen aan mierenzuur) nog verdere mierenzuurvorming op (zie ook § 2 van dit hoofdstuk).

T A B E L 8.

Proef No.	C.D. 4	C.D. 6
Druk in mm kwik	39 - 41	39 - 41
Kolomverwarming amp.	3.0	3.0
Duur v/d proef in minuten	4-114-8	4-151-9
Temperatuur waterbad ° C	92	80
Stoomtoevoer in gr./uur	234	235
Refluxverhouding	$\frac{8.1-4.6}{4.6}$ = 0.76	$\frac{9.2-4.4}{4.4}$ = 1.1
Uitgangsmengsel: perox. conc.		
" " : m.mol/cc	5.97	5.97
" " : form. conc.		
" " : m.mol/cc	3.58	3.58
Na vóórontleding:		
peroxyde-conc. m.mol/cc	3.55	3.74
zuurconc.	2.59	1.96
Rendement vóórontleding:		
peroxyde	59 %	63 %
zuur	72 %	55 %
Totaal middeninvoer cc's		
m.mol. peroxyde hierin aanw.	74.0	103.4
m.mol. zuur " "	263	387
	192	203
cc's destillaat		
m.mol. peroxyde/cc	560	720
m.mol. peroxyde totaal	0.035	0.056
m.mol. zuur/cc	19.5	40
m.mol. zuur totaal	0.355	0.273
	199	196

zie vervolg op pag. 20



Proef No.	C.D. 4	C.D. 6
cc bodenvloeistof tot. opgev.	5.6	26.0
m.mol. peroxyde/cc	21.4	8.07
m.mol. peroxyde totaal	119.5	210
m.mol. zuur/cc	0.285	0.49
m.mol. zuur totaal	1.6	12.8
perboraatactiviteit van bodemproduct	72 %	82 %
<u>Opelvloeistof</u> (1):		
m.mol. peroxyde	47.8	74
m.mol. zuur	2.63	7.5
<u>Bodenvloeistof</u> :		
m.mol. totaal peroxyde (1)	167 (61 %)	284 (74 %)
m.mol. totaal zuur (1)	2.2 (1 %)	17 (8 %)
<u>Destillaat</u> :		
m.mol. totaal peroxyde (1)	19.5 (7 %)	40 (10 %)
m.mol. totaal zuur (1)	199 (104 %)	199 (98 %)
<u>Verlies</u> :		
m.mol. totaal peroxyde (1)	76.5 (29 %)	63 (16 %)
m.mol. totaal zuur (1)	-9.2 (-5 %)	-13 (-6 %)
<u>Rendement</u> :		
totaal actieve zuurstof (1)	38 %	47 %
p.b.a. "H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> " (1)	46 %	63 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	51 %	80 %

1) Na afloop van de proef werd de hold-up van de kolom en de in de bodemkolfnog aanwezige hoeveelheid peroxyde tezamen uitgespoeld. Bij de berekening van de rendementen werd het peroxyde en het zuur verdeeld over de bodenvloeistof en het destillaat in evenredigheid met de samenstelling van deze vloeistoffen.

(1) %-age t.o.v. middeninvoer.

(1) %-age t.o.v. niet-voorontlede propaanperoxyden.

### Conclusie.

De resultaten van de in deze paragraaf beschreven onderzoekingen zijn zoodanig, dat verwacht mag worden, dat men op de beschreven wijze niet tot een volledige isoleering van het waterstofperoxyde kan komen.

Hoofdstuk 4.

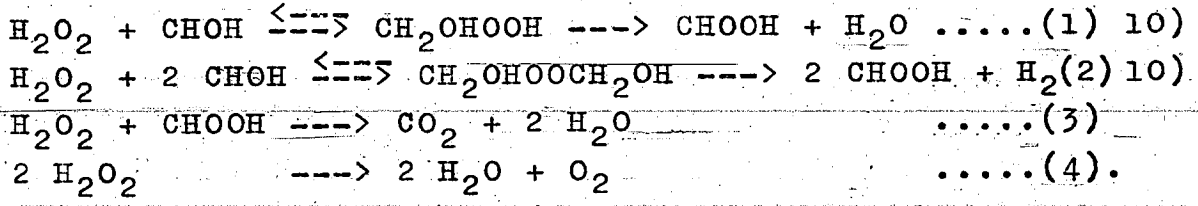
NADER ONDERZOEK VAN DE VÓORONTLEDING.

§ 1. Inleiding.

Uit de proeven welke in het vorige hoofdstuk beschreven zijn is gebleken, dat het niet mogelijk is om uit de vóórontlede propaanperoxyden alle mierenzuur te verwijderen. Dit wordt veroorzaakt, doordat de vóórontleding niet voldoende selectief is.

Bij de in hoofdstuk 2 beschreven proeven, waarbij, bij destillatie, wel degelijk praktisch aldehyde-vrij waterstofperoxyde verkregen werd, schijnt dit niet het geval te zijn. Een verklaring van deze tegenstelling hebben we nog niet kunnen vinden.

De reacties, die bij de vóórontleding kunnen optreden, zijn:



Wanneer wij uitgaan van een mengsel van 100 mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 60 mol. CHOH (φ = 0.60) en de geheele vóórontleding zou volgens reactie (1) of (2) verlopen, dan kunnen wij de volgende resultaten verwachten:

Reactie	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CHOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> over	CHOH gevormd
(1)	100	60	40	60
(2)	100	60	70	60

Nu blijkt bij de vóórontleding, zocals die steeds uitgevoerd is, nog 60-70 % van de actieve zuurstof onontleed over te zijn. Gezien het feit, dat zeker ook de reacties (3) en (4) verlopen, mag de voorloopige conclusie getrokken worden, dat de selectieve ontleding niet volledig is en dat er dus in de vóórontlede propaanperoxyden nog organische peroxyden aanwezig moeten zijn.

Dit is de reden geweest, waarom we een verdere studie gemaakt hebben van deze vóórontleding. Bovendien hebben we naar middelen gezocht om de selectiviteit te verbeteren.

§ 2. Onderzoek van vóórontlede propaanperoxyden.

De meest belovende manier om iets meer van de vóórontleding te weten te komen, leek ons om van een vóórontleed product een koolstofbepaling en een zuurbepaling

uit te voeren. Hieruit is dan immers het nog aanwezige (aan waterstofperoxyde gebonden) formaldehyde te berekenen, terwijl bovendien de hoeveelheid geoxydeerd zuur uit het verlies aan koolstof kan worden berekend.

We gingen uit van een mengsel van 25 cc  $H_2O_2$ -oplossing (9.72 m.mol. per cc) en 19.85 cc formaldehyde-oplossing (7.74 m.mol. per cc). Na 1 uur staan werd verdund tot 70 cc en in een kolf met luchtkoeler op  $85^\circ C$  verhit. De resultaten zijn in tabel 9 gegeven.

T A B E L 9.

Tijd in minuten	m.mol. zuur per cc	m.mol.peroxyde p.cc
0	0.02	3.55
30	0.94	2.93
45	1.19	2.70
50	1.24	2.61
60	1.36	2.42
70	1.39	2.32
85	1.42	2.06

De perboraatactiviteit van dit product (na neutralisatie van het mierenzuur met NaOH) bleek 84 % te zijn. Verder werd gevonden, dat per gram oplossing 2.00 m.at. koolstof aanwezig was (elementair-analyse). Van deze 2.00 m.at. C kunnen wij 1.35 m.at. aftrekken, welke van het aanwezige mierenzuur komen (s.g. vloeistof = 1.05). Als gebonden formaldehyde is dus nog aanwezig 0.65 m.at. C. Dit zou overeenkomen met een  $\psi$  van

$$\frac{0.65}{1.96} = 0.33.$$

De hieruit geïnterpoleerde p.b.a. is dan 77 % 8), terwijl 84 % gevonden was. Deze afwijking wordt veroorzaakt door het aanwezige natriumformiaat. Hierdoor wordt de oplosbaarheid van het natriumperboraat in het reactiemedium geringer, waardoor meer neerslaat. In het oorspronkelijke product was aanwezig per 70 cc oplossing (s.g. = 1.05) 244 m.mol.  $H_2O_2$  en 154 m.mol. formaldehyde ( $\psi = 0.63$ ), d.i. dus per gram 2.10 m.at. C. Wij vonden bij de elementair-analyse 2.00 m.at. C per gram; dan moet er dus 0.10 m.mol.  $CO_2$  ontweken zijn (= 4.8 %). Hieronder volgt nu een overzicht van deze vóórontleding:

T A B E L 10.

Uitgangspunt :	100 m.mol. $H_2O_2$	63 m.mol. CHOH
64.4 % rendement aan mierenzuur :	<u>40.6</u> " "	) <u>40.6</u> " "
Over :	59.4 " "	22.4 " "
4.8 % rendement aan $CO_2$ :	<u>6.0</u> " "	) <u>3.0</u> " "
Over :	53.4 " "	19.4 " "

) volgens reactie (1). ') volgens reactie (3).

Hieruit zien we, dat, als we veronderstellen, dat de mierenzuurvorming alleen volgens reactie (1) verloopt en reactie (4) niet optreedt, er nog 53 % van het peroxyde over moet zijn. Er is over  $\frac{4.11}{7.09} 100 = 58 \%$ .

dus nog iets meer.

Zou de mierenzuurvorming alleen volgens reactie (2) verlopen, dan kost dit i.p.v. 40.6 m.mol. waterstofperoxyde 20.3 m.mol. en blijft er dus over ca. 74 % van het peroxyde. Dit percentage is veel minder in overeenstemming met het gevonden rendement van 58 %. In werkelijkheid verlopen dus zoowel reactie (1) als reactie (2), waarbij reactie (1) overheerscht.

Uit de in tabel 10 gegeven resultaten blijkt, dus, dat er in de oplossing wel een selectieve ontleding van de organische peroxyden optreedt, echter niet in die mate, dat er zuiver waterstofperoxyde naast mierenzuur overblijft.

### § 3. De invloed van kaliumchloride op de vóórontleding.

Bij oriënterende vóórontledingsproeven is gebleken, dat kaliumchloride een belangrijken invloed uitoefent op den aard van de ontleding. De afname van het zuurgehalte na eenigen tijd treedt n.l. niet op.

Aangezien het nu de bedoeling was om de vóórontleding in zoodanige richting te leiden, dat zoowel reactie (3) als reactie (4) niet optreden, hebben we dezen invloed van het kaliumchloride nader onderzocht.

Hiertoe werd aan een oplossing van waterstofperoxyde en formaldehyde, met een moleculaire formaldehyde/waterstofperoxydeverhouding van 0.63, 25 g. KCl per 70 cc oplossing toegevoegd. Bij verhitting tot 85° C loste al het zout op.

Nu werd als functie van den tijd de concentratie aan actieve zuurstof en aan zuur bepaald (tabel 11).

T A B E L 11.

Tijd in minuten	m.mol. zuur per cc	m.mol. peroxyde p. cc
0	0.04	3.09
15	1.31	--
60	1.50	1.10
75	1.52	0.74
90	1.51	0.61
120	1.53	0.43
150	1.54	0.31

In tabel 12 is de vóórontleding van dezelfde oplossing weergegeven zonder KCl-toevoeging:

T A B E L 12.

Tijd in minuten	m.mol. zuur per cc	m.mol. peroxyde per cc
0	0.02	3.55
30	0.94	2.93
45	1.19	2.70
50	1.24	2.61
60	1.36	2.42
70	1.39	2.32
85	1.42	2.06

(zie ook fig. 4).

Deze resultaten laten zien, dat onder invloed van kaliumchloride de ontleding sneller verloopt dan bij afwezigheid van dit zout. Bovendien wordt het mierenzuur dat hier ontstaat niet verder geoxydeerd. Reactie (3) wordt dus geheel onderdrukt, wat op zichzelf een belangrijk voordeel is. Het rendement aan zuiver waterstofperoxyde zou dan n.l. altijd tusschen de 40 en de 70 % gelegen zijn. Helaas gaat echter reactie (4) een overheerschende rol spelen, waardoor het voordeel van de onderdrukking van reactie (3) teniet gedaan wordt.

Teneinde na te gaan of deze invloed van kaliumchloride ook zonder meer geldt voor een door oxydatie van propaan verkregen peroxydenoplossing, werd eveneens de actieve-zuurstofontleding en de zuurvorming van zoo'n product nagegaan bij aan- en afwezigheid van kaliumchloride.

De genoemde oplossing werd bereid door reactie van een 90/10 propaan/zuurstofmengsel bij 4.1 sec. contacttijd en had een perboraatactiviteit van 45 %. We gingen uit van een verdunde oplossing van deze peroxyden, waaraan in het eerste geval 25 g kaliumchloride per 70 cc oplossing werd toegevoegd.

De verkregen resultaten zijn in tabel 13 samengevat, terwijl in fig. 5 een grafische voorstelling is gegeven.

T A B E L 13.

Tijd in minuten	zonder KCl		Met KCl	
	m.mol. zuur per cc	m.mol. per- oxyde p. cc	m.mol. zuur per cc	m.mol. peroxy- de per cc
0	0.07	3.48	0.07	3.24
30	0.42	3.26	0.68	2.46
60	--	--	1.00	1.77
90	0.90	2.82	1.20	1.31
120	1.08	2.59	1.27	0.82
150	1.31	2.27	1.29	0.57
210	1.33	1.67	1.28	0.21
270	1.28	1.28	1.27	0.09
330	1.21	0.95	1.25	0.03

Ook hier bleek dus toevoeging van kaliumchloride reactie (4) te versnellen. Het onderdrukken van reactie (3) valt echter niet duidelijk uit deze proef te concludeeren. Bij andere proeven bleek dit echter wel.

De bij een perboraatactiviteit van 45% behorende moleculaire aldehyde/waterstofperoxydeverhouding is 0.87 (8). Op grond hiervan komen wij tot een zuurrendement van resp. 44 en 45 %.

Deze ontledingscurven van de propaanperoxyden blijken zoowel bij aan- als afwezigheid van kaliumchloride eenzelfde verloop te hebben als de curven, welke verkregen zijn met een waterstofperoxyde/formaldehydemengsel. Weer een bewijs te meer, dat de vroeger gemaakte veronderstelling 5), dat propaanperoxyden bestaan uit een mengsel van hoofdzakelijk formaldehyde en waterstofperoxyde, juist is.

De zuurvorming verloopt voor de echte propaanperoxyden in beide gevallen iets langzamer, terwijl ook het rendement aan zuur iets lager is dan bij een formaldehyde/waterstofperoxydemengsel.

Bij het in deze paragraaf geschetste onderzoek is dus gebleken, dat kaliumchloride de verdere oxydatie van het bij de ontleding gevormde organische zuur verhindert. De ontleding van het waterstofperoxyde tot water en zuurstof daarentegen wordt versneld. Het totale beeld van de onder invloed van kaliumchloride verlopende vóórontleding is dus ongunstiger geworden.

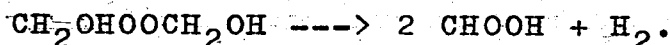
§ 4. De invloed van de temperatuur en de concentratie aan actieve zuurstof op den aard van de vóórontleding.

Bij het uitvoeren van de vóórontleding van propaanperoxyden hebben we steeds bij willekeurig gekozen temperatuur en concentratie gewerkt. We hebben ons afgevraagd of het wellicht mogelijk zou zijn, om deze ontleding, onder eenigszins gewijzigde condities, gunstiger te laten verlopen. Gunstiger in de beteekenis van minder actieve-zuurstofverlies en vollediger omzetting van het organisch peroxyde tot zuur.

Teneinde dit na te gaan werd de peroxydenontleding en de mierenzuurvorming in het beginstadium van de voorontledingsreacties bepaald bij verschillende temperaturen. Ook werd bij één enkele proef de concentratie gevarieerd.

De resultaten van deze proeven zijn in tabel 14 en in fig. 6 weergegeven.

Hieruit blijkt, dat onder alle onderzochte condities (temperatuurvariatie van 30° tot 100° C; concentratievariatie van ca. 1 tot ca. 6 m at. actieve zuurstof per cc) primair reactie optreedt, waarbij per mol. gevormd zuur  $\frac{1}{2}$  at. actieve zuurstof verdwijnt. Deze reactie kan niet anders zijn dan:



Bij voortschrijdendentijd treden natuurlijk ook de verdere op pag. 21 genoemde reacties op. Dit geschiedt zelfs in die mate, dat de verhouding tusschen gevormd zuur en ontleed peroxyde op den duur 0 wordt.

T A B E L 14.

Tijd in minuten	Aanw. hoeveel. act. O in m.at./cc	Aanw. hoeveel. zuur in m.mol./cc	Act. O ontleed in m.at./cc	Gevormde hoeveelheid zuur in m.mol./cc
temperatuur 95° C				
0	5.82	0.04	---	---
4	5.68	0.29	0.14	0.25
6	5.37	0.78	0.45	0.74
10	4.79	1.45	1.03	1.44
17	4.11	1.82	1.71	1.78
31	3.22	1.97	2.60	1.93

zie vervolg op pag. 27

Tijd in minuten	Aanw. hoeveelh. act.0 in m.at./cc	Aanw. hoeveelh. zuur in m.mol./cc	Act.0 ontleed in m.at. /cc	Gevormde hoeveelh. heid zuur in m.mol./cc
temperatuur 78° C				
0	5.83	0.06	--	--
6	5.81	0.26	0.02	0.20
12	5.43	0.58	0.40	0.52
19	5.27	0.95	0.56	0.89
28	4.94	1.24	0.89	1.18
101	3.06	1.95	1.77	1.89
temperatuur 68° C				
0	5.62	0.07	--	--
15	5.62	0.30	0.00	0.23
33	5.36	0.59	0.26	0.52
56	5.05	0.95	0.57	0.88
86	4.63	1.27	0.99	1.20
temperatuur 61° C				
0	5.70	0.05	--	--
29	5.57	0.27	0.13	0.22
70	5.36	0.64	0.34	0.59
120	5.01	1.01	0.69	0.96
184	4.54	1.36	1.16	1.31
256	4.09	1.61	1.61	1.56
temperatuur 31° C				
0	5.82	0.04	--	--
18	5.66	0.30	0.16	0.26
41	5.42	0.60	0.40	0.56
temperatuur 80° C; 5 x verdund				
0	1.12	0.011	--	--
11	1.08	0.068	0.04	0.057
20	1.06	0.137	0.06	0.126
32	0.99	0.218	0.13	0.207

De conclusie uit deze proeven is, dat de werkkondities geen merkbaren invloed hebben op den aard en de onderlinge snelheidsverhouding van de vóórontleding-reacties.

§ 5. Onderzoek naar den duur van de vóórontleding bij gelijktijdige verwijdering van het mierenzuur.

De eenige mogelijkheid om de vóórontleding in goede banen te houden zou in principe verkregen kunnen



worden door het gevormde mierenzuur tijdens de vóórlading weg te nemen. Dit zou in een kolom kunnen gebeuren, waardoor stoom geleid wordt (zie hoofdstuk 3, § 3), indien de verblijftijd van de oplossing in de kolom en de temperatuur zoodanig gekozen zouden kunnen worden, dat een volledige omzetting van de organische peroxyden plaats vindt.

Teneinde dit na te gaan werden enkele ontledingsproeven uitgevoerd. Daar het mierenzuur in de kolom direct bij het ontstaan met de stoom zal worden weggevoerd, moest dit om een zoo getrouw mogelijke nabootsing der proefomstandigheden te verkrijgen ook bij onze proeven regelmatig verwijderd worden.

Dit geschiedde door de ontledingsproeven op bepaalde tijdstippen te onderbreken en ze voort te zetten met nieuwe mengsels, waarin de concentraties van  $H_2O_2$  en HCHO gelijk waren aan die van het vorige mengsel bij de onderbreking, en die geen mierenzuur bevatten.

In tegenstelling tot het in een destillatiekolom plaats vindende proces, werd bij de uitgevoerde proeven een bepaalde hoeveelheid  $H_2O_2$  verbruikt voor de oxydatie van het gevormde zuur.

Teneinde de overeenstemming tusschen onze proeven en de in een destillatiekolom plaats vindende verschijnselen te verbeteren werd een correctie op het  $H_2O_2$ -gehalte toegepast, die berekend werd uit het verschil van het totaal aantal m.molen HCHO en HCOOH, dat bepaald werd, en het totaal aantal m.molen oorspronkelijk aanwezige HCHO.

De bepaling van het gehalte aan zuur geschiedde door titratie met NaOH; die van het  $H_2O_2$  volgens Kingzett 6) (hierbij werd de stof minstens een half uur met de aangezuurde KJ-oplossing in het donker bewaard) en die van het HCHO volgens Blank en Finkenbeiner 13).

Eerst werd geëxperimenteerd bij  $70^\circ C$ . De resultaten zijn verzameld in tabel 15 en grafisch weergegeven in figuur 7. Korteheidshalve zijn de concentraties (in m.molen per cc) van elke proef slechts opgegeven tot het moment der onderbreking. Als uitgangsmateriaal diende een mengsel van  $H_2O_2$  en HCHO met  $\varphi = ca. 60$ .

T A B E L 15.

Tijd in minuten	m.mol. HCHO per cc	m.mol. HCOOH per cc	m.mol. HCOOH per cc gecorr.	m.mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> per cc	m.mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /cc gecorr.	$\psi = \frac{\text{HCHO}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ (gecorr.)
0	3.55	0.05	0.05	5.73	5.73	0.62
45	2.57	1.04	1.04	5.10	5.10	0.50
90	1.85	1.65	1.75	4.47	4.57	0.40
0	1.89	0.04	0.04	4.65	4.65	0.41
45	1.64	0.26	0.29	4.56	4.59	0.36
90	1.44	0.46	0.49	4.41	4.44	0.32
135	1.25	0.63	0.68	4.24	4.29	0.29
0	1.21	0.03	0.03	4.26	4.26	0.28
45	1.19	0.13	0.13	4.25	4.25	0.28
90	1.06	0.23	0.26	4.14	4.17	0.26
135	0.97	0.31	0.35	4.03	4.07	0.24
180	0.89	0.37	0.43	3.90	3.96	0.22

Het blijkt dus, dat de ontleding bij deze temperatuur zeer lang duurt, zoodat de praktische uitvoerbaarheid gering lijkt.

In verband hiermede werd vervolgens gewerkt bij een temperatuur van 90°C. (zie tabel 16)

T A B E L 16.

Tijd in minuten	m.mol. HCHO per cc	m.mol. HCOOH per cc	m.mol. HCOOH per cc gecorr.	m.mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> per cc	m.mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /cc gecorr.	$\psi = \frac{\text{HCHO}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ (gecorr.)
0	3.53	0.05	0.05	5.80	5.80	0.61
10	1.83	1.71	1.75	4.65	4.69	0.39
0	1.88	0.04	0.04	4.90	4.90	0.38
10	1.61	0.34	0.34	4.59	4.59	0.35
20	1.20	0.70	0.75	4.27	4.32	0.28
0	1.16	0.03	0.03	4.34	4.34	0.27
10	1.03	0.13	0.16	4.21	4.24	0.24
20	0.94	0.25	0.25	3.96	3.96	0.24
30	0.79	0.38	0.40	3.86	3.88	0.20
40	0.71	0.46	0.48	3.73	3.75	0.19
60	0.63	0.52	0.56	3.47	3.51	0.18
90	0.50	0.55	0.69	3.10	3.24	0.15
120	0.45	0.52	0.74	2.86	3.08	0.15

Zie ook figuur 8.

Inderdaad gaat de ontleding veel sneller, al duurt het ook hier eenige uren voor een min of meer volledige ontleding heeft plaats gevonden. Dan is echter de  $\psi$  pas tot 0.15 gedaald. De verdere daling van deze  $\psi$  schijnt hierna wel zeer langzaam te verlopen.

Opmerkelijk is, dat de periodieke verwijdering van het mierenzuur een vertragenden invloed uitoefent op de snelheid van ontleding.

Aangezien een temperatuur van 90° C in de kolom al vrij hoog is (boven 90° C gaat het waterstofperoxyde zeer snel ontleden in water en zuurstof) komt het ons voor, dat de benodigde tijd om het product tijdens zijn verblijf in de kolom volledig te kunnen vóór-ontleden te groot is om bij technische uitvoering van het proces toegepast te kunnen worden.

### § 6. De vóórontleding in alkalisch milieu.

Zoals uit het voorgaande gebleken is, is de vóórontleding zonder meer niet zóó uit te voeren, dat er een volledige omzetting van de organische peroxyden plaats vindt.

We hebben daarom naar verdere mogelijkheden gezocht om dit te verbeteren. Dit werd gevonden in de ontleding onder invloed van loog. Uit de dissertatie van Ghijzen 10) blijkt n.l., dat bij de alkalische ontleding van een mengsel van waterstofperoxyde en formaldehyde het formaldehyde kwantitatief in mierenzuur omgezet wordt. De vraag hierbij was nu, of, indien uitgegaan werd van een oplossing met een perborataactiviteit van 60 %, er nog een redelijke hoeveelheid waterstofperoxyde zou overblijven; of dus de ontleding voldoende selectief zou zijn.

De eerste proef voerden we uit bij kamertemperatuur (15° C), waarbij uitgegaan werd van een formaldehyde/waterstofperoxydemengsel met een moleculaire formaldehyde/waterstofperoxydeverhouding van 0.60, waarin 1.8 m.at. actieve zuurstof per cc aanwezig was. Deze concentratie werd vrij laag gekozen, omdat we bij hogere actieve-zuurstofconcentraties een te snelle ontleding verwachtten. Bij verschillende porties van deze oplossing werd per 15 cc 20.0 cc 0.938 N KOH gevoegd. Na verloop van een voor iedere portie verschillenden tijd, werd 25.0 cc 0.834 N zwavelzuur toegevoegd, waardoor tengevolge van de volledige neutralisatie van de loog de alkalische ontleding tot stilstand werd gebracht. De oplossing werd hierna geanalyseerd op actieve zuurstof en op gevormd mierenzuur.

De verkregen resultaten zijn in tabel 17 en in fig. 9 weergegeven.

T A B E L 17.

Tijd	Peroxyde		Mierenzuur	
	m.mol.totaal	Procent	m.mol.totaal	Procent
0	26.6	100	--	--
10 min.	23.5	88	5.2	31
1 uur	19.3	73	10.7	67
2 u.10 min.	16.6	62	12.8	81
4 uur	15.8	59	13.5	85
22 uur	10.6	40	16.0	100

We zien hieruit, dat na 22 u. nog 40 % van het waterstofperoxyde onveranderd aanwezig is, terwijl al het formaldehyde in mierenzuur is omgezet.

Teneinde na te gaan of door verhooging van temperatuur de overblijvende hoeveelheid waterstofperoxyde nog verhoogd kon worden, werd ook een "alkalische ontleding" uitgevoerd bij een temperatuur van 42° C. De resultaten waren echter volkomen identiek, alleen de reactiesnelheid was belangrijk groter.

Ofschoon het bij deze alkalische vóórontleding verkregen waterstofperoxyderendement wel iets lager is, dan hetwelk bij de normaal uitgevoerde vóórontleding wordt verkregen, is het groote voordeel van de eerstgenoemde wijze van werken, dat het overblijvende waterstofperoxyde in het geheel geen organische peroxyden meer bevat.

Een volgend punt, dat onze aandacht had, was de isoleering van het waterstofperoxyde uit de alkalische oplossing. Het direct destilleeren in vacuum, is, gezien de geringe stabiliteit van het waterstofperoxyde in alkalisch milieu, niet mogelijk. We hebben daarom een vacuumdestillatie uitgevoerd, waarbij de overmaat KOH geneutraliseerd was met zwavelzuur, terwijl nog eenig extra zwavelzuur werd toegevoegd om in zuur milieu te destilleeren. Er trad hierbij echter een belangrijke actieve-zuurstofontleding op (ca. 70 %), hetgeen waarschijnlijk veroorzaakt wordt doordat eerst het uit kaliumformiaat, en zwavelzuur gevormde mierenzuur ontwijkt, en dat tengevolge daarvan de oplossing weer een te hoge pH krijgt.

De eenigè mogelijkheid om zonder belangrijke verliezen te destilleeren is, dat er een groote hoeveelheid zwavelzuur wordt toegevoegd die voldoende is om al het aanwezige kaliumformiaat in mierenzuur om te zetten. Het nadeel hiervan is dan echter, dat bij destillatie toch weer een mengsel van mierenzuur en

waterstofperoxyde overkomt, dat weer opnieuw gescheiden moet worden.

Bovendien kost deze wijze van werken belangrijke hoeveelheden KOH en zwavelzuur. We berekenden, dat per kg 30 %-ig waterstofperoxyde ca. 1.0 kg KOH en 1.7 kg 96 % zwavelzuur noodig is.

Om deze redenen lijkt het ons, dat de alkalische vóórontleding technisch een weinig aantrekkelijk proces zal zijn.

LABORATORIUM  
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ.

AMSTERDAM, 31 Augustus 1942

*J. J. van der Maas*

Bijlagen: 9 figuren.

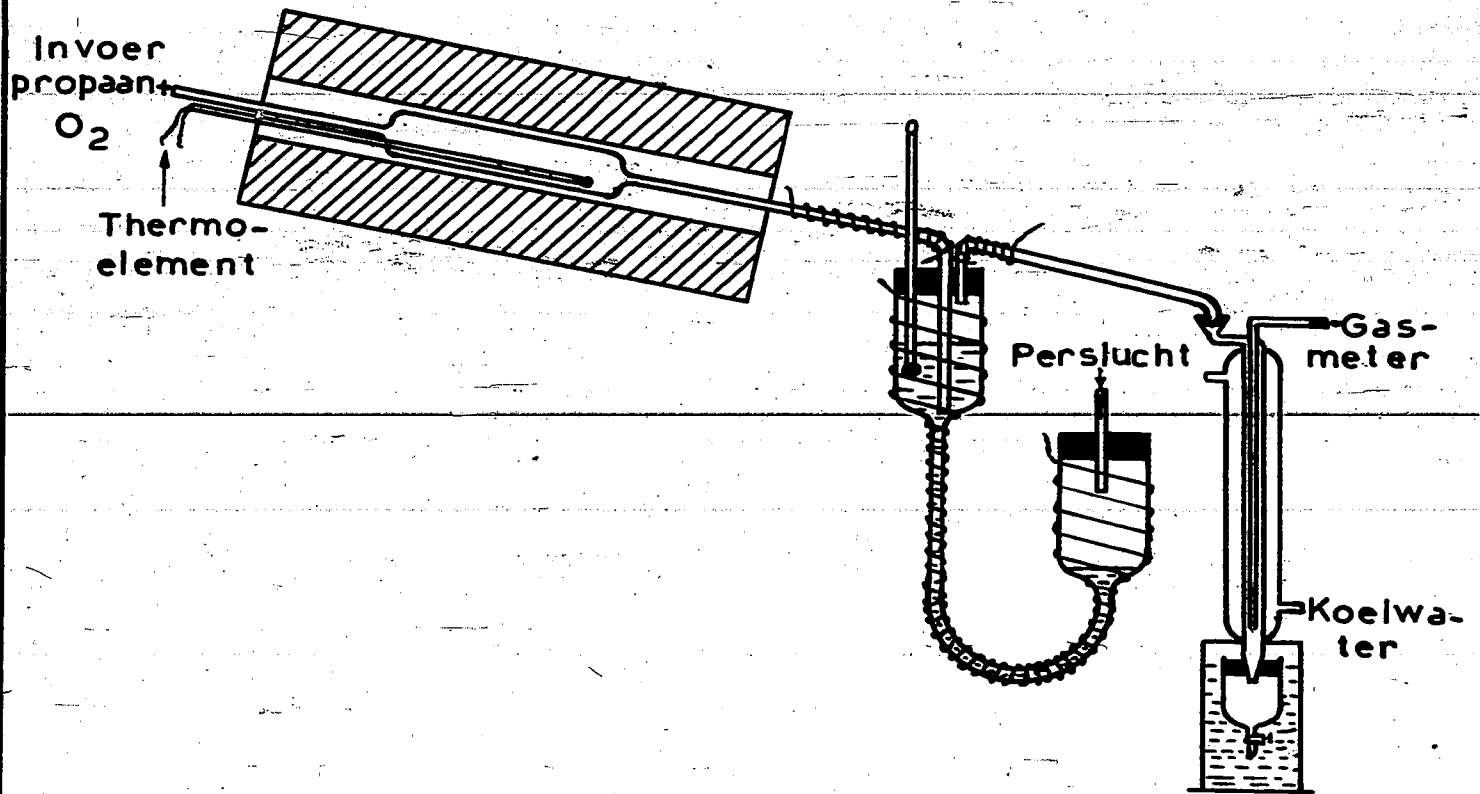
## L I T E R A T U U R L I J S T.

- 1) P.L.Kooijman . . . . . Diss.Delft 1942, blz. 72 e.v.
- 2) " . . . . . " " " " 19 e.v.
- 3) " . . . . . " " " " 71.
- 4) " . . . . . " " " " 72.
- 5) " . . . . . " " " " 20 e.v.
- " . . . . . " " " " 21.
- " . . . . . " " " " 21.
- 8) " . . . . . " " " " 28.
- 9) " . . . . . " " " " 13.
- 10) W.L.Ghijsen . . . . . Diss.Delft 1942.
- 11) S.Lenher . . . . . J.Am.Chem.Soc. 53, 3752 (1931)
- 12) W.L.Ghijsen . . . . . B.P.M. rapport No. S. 8154.
- 13) O.Blank & Finkenbeiner . . Ber. 31, 2979 (1898).
- 14) W.Machu . . . . . Das Wasserstoffperoxyde und  
die Pe . . . erbindungen (1937).
- 15) Ned.Octrooiaanvraag No. 102.436.
- 16) Ned.Octrooiaanvraag No. 96.717.
- 17) M.Lecat . . . . . L'azéotropisme II.

002633

Fig. 1.

APPARATUUR VOOR DE SELECTIEVE WASSCHING  
VAN DE VERBRANDINGS-GASSEN VAN  
DE PROPANPEROXYDENBEREIDING



18857-A4

## DE ONTLEDING VAN PROPANPEROXYDEN

BIJ 85°C.

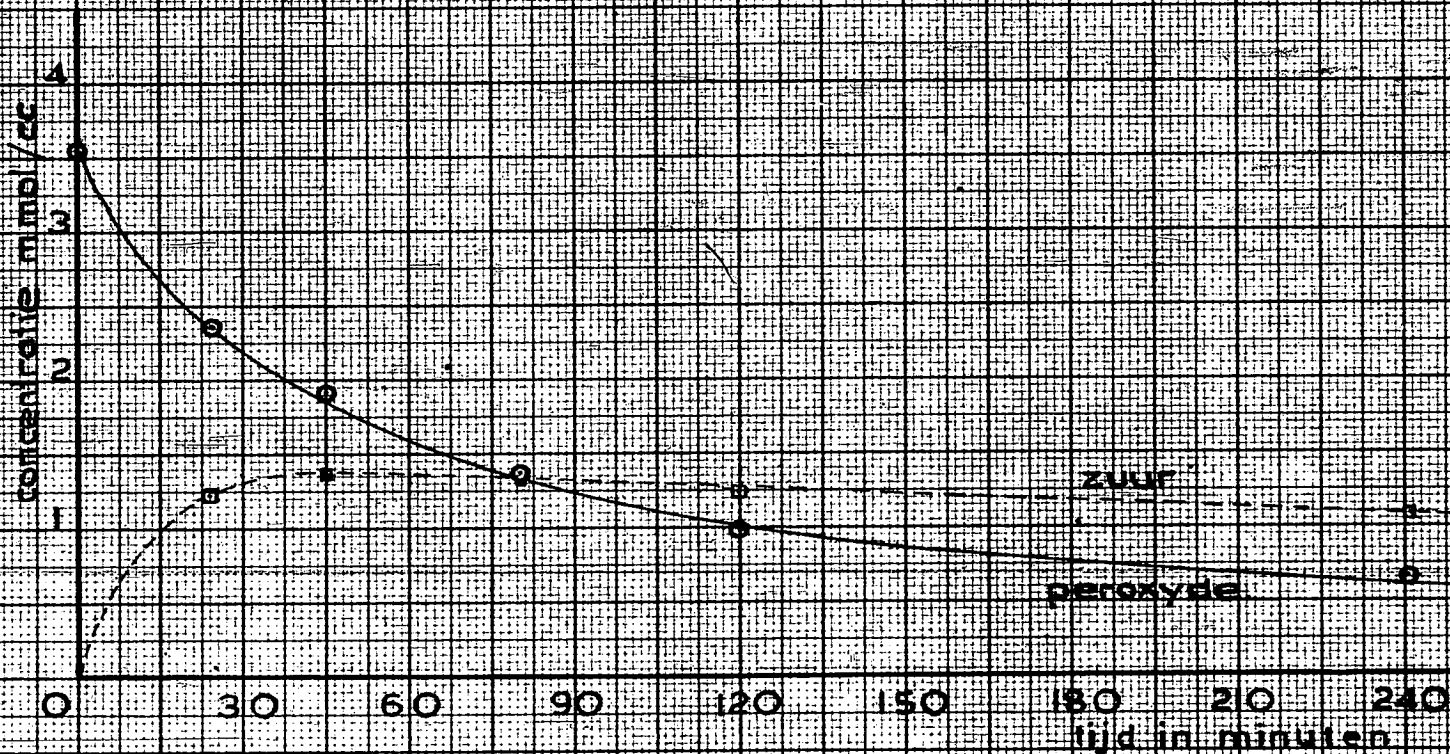
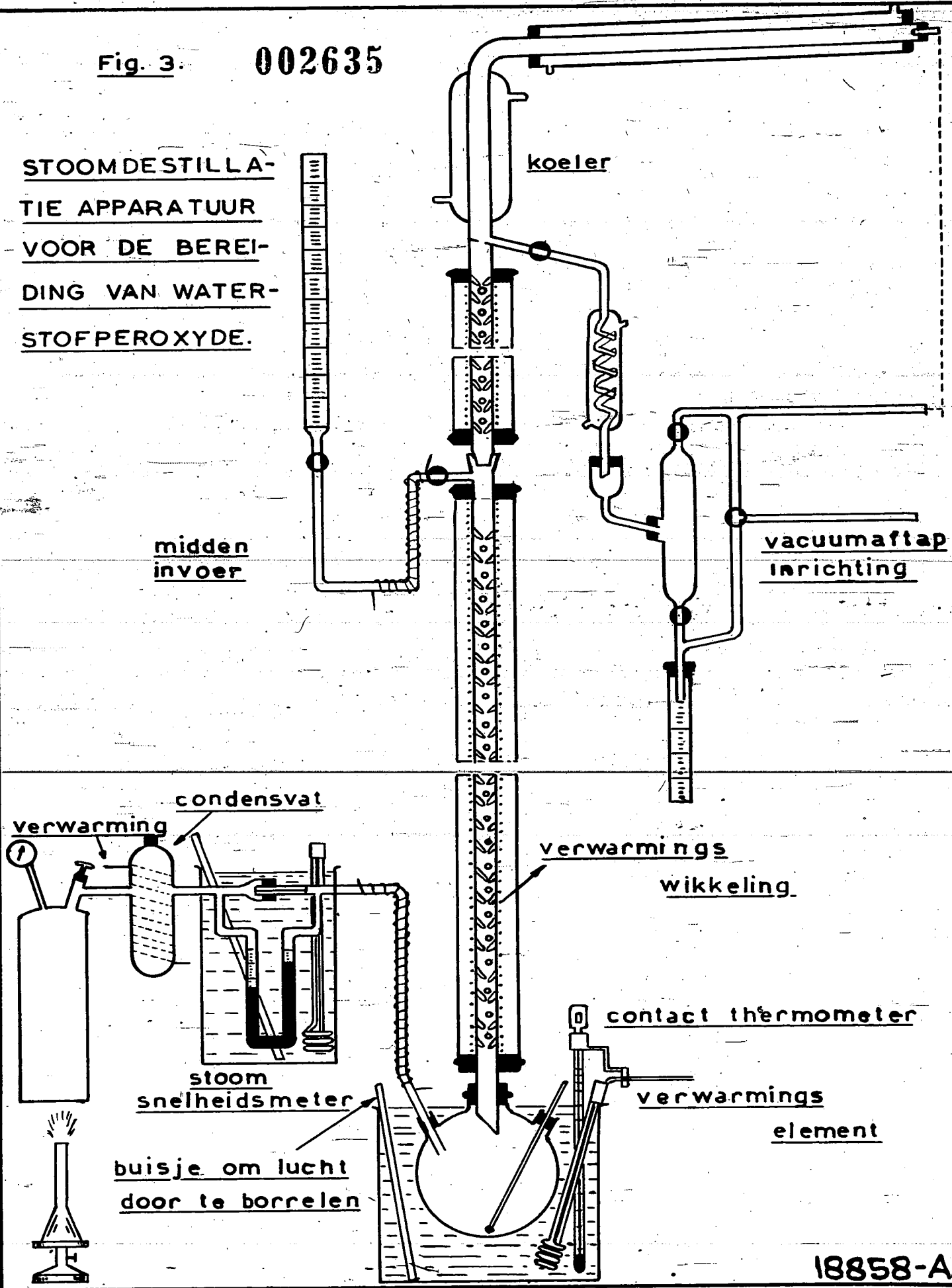




Fig. 3. 002635

STOOMDESTILLA-  
TIE APPARATUUR  
VOOR DE BEREI-  
DING VAN WATER-  
STOFPEROXYDE.



midden  
invoer

koeler

vacuumaftap  
inrichting

condensvat

verwarming

verwarmings  
wikkeling

stoom  
snelheidsmeter

contact thermometer

verwarmings

element

buisje om lucht  
door te borrelen

De ontleding van een formaldehyde/ $H_2O_2$ -  
mengsel ( $\rho = 0,53$ ) met en zonder KCl bij  $85^\circ C$

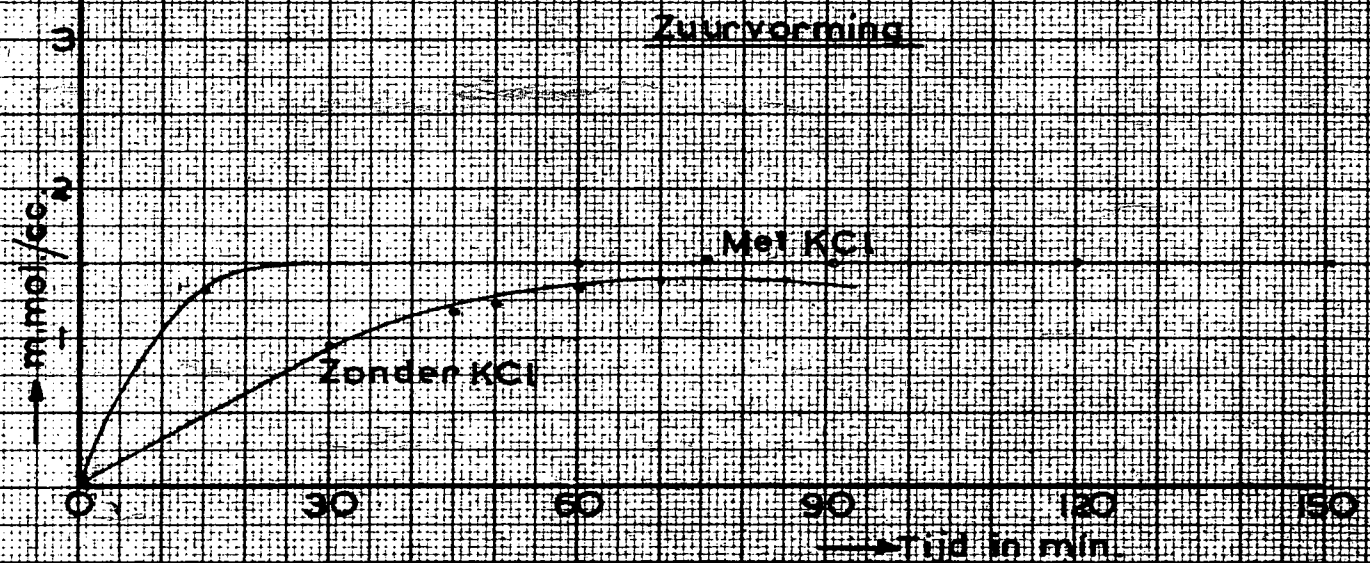
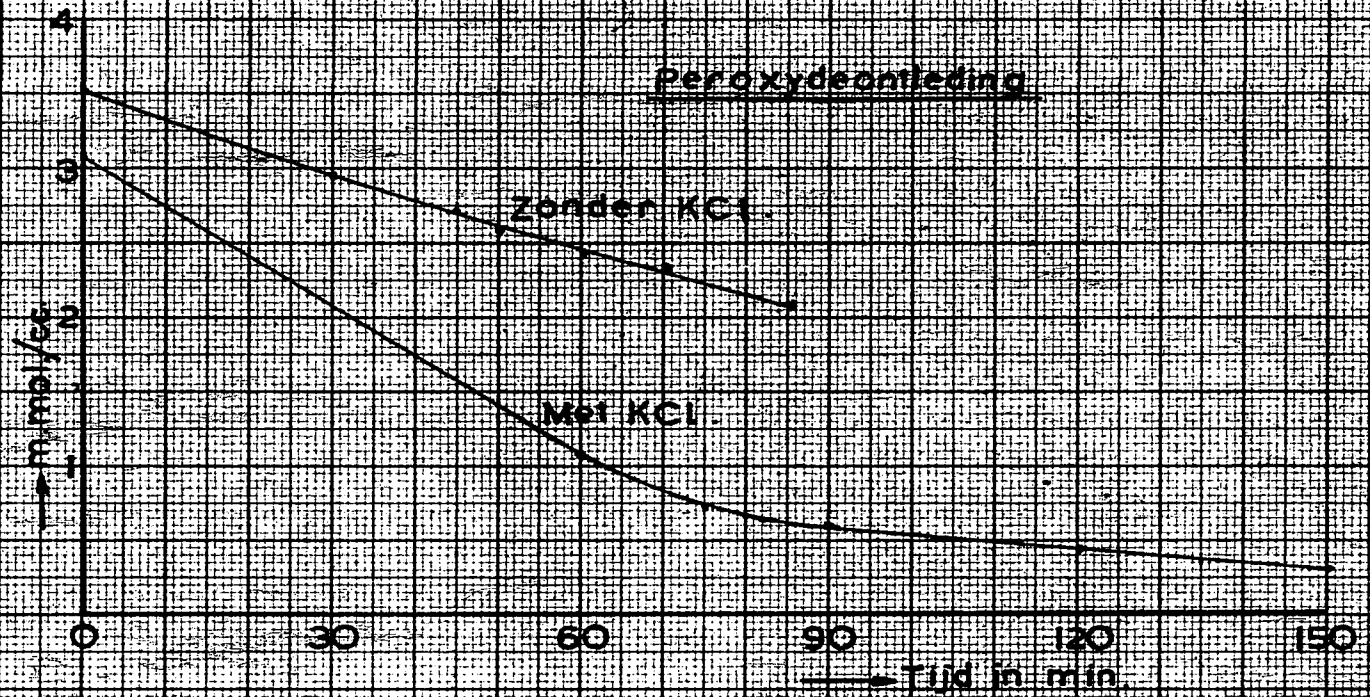


Fig. 5

De ontleding van propaanperoxyden (pba = 45%)  
met en zonder KCl bij 85°C.

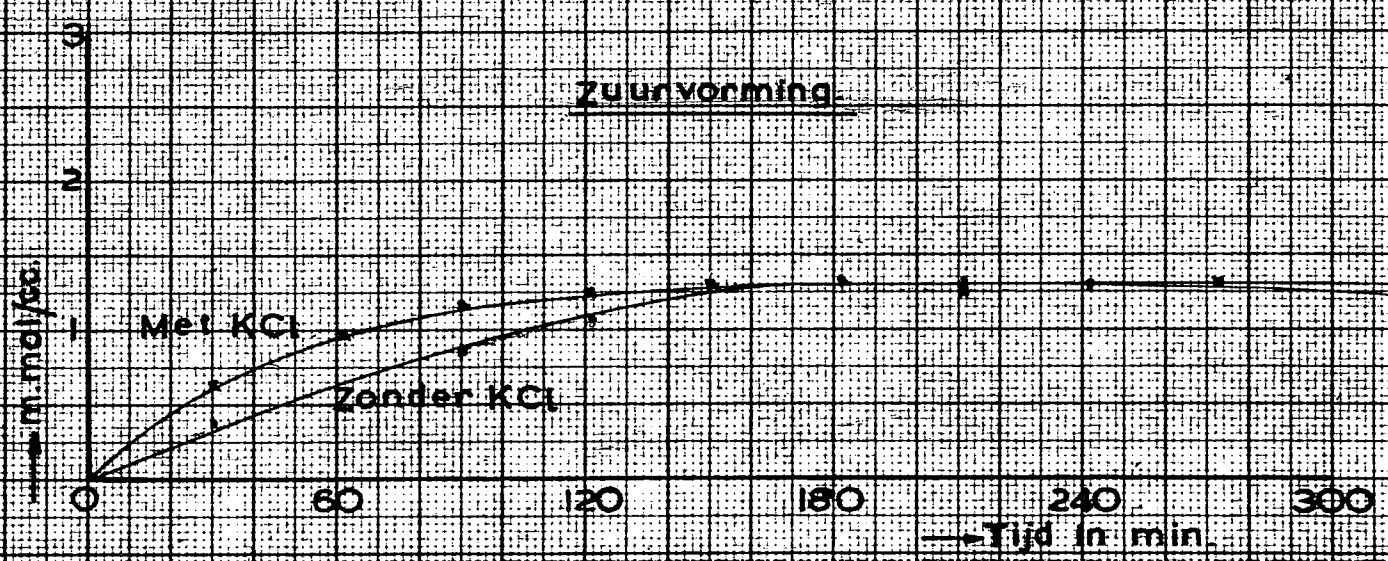
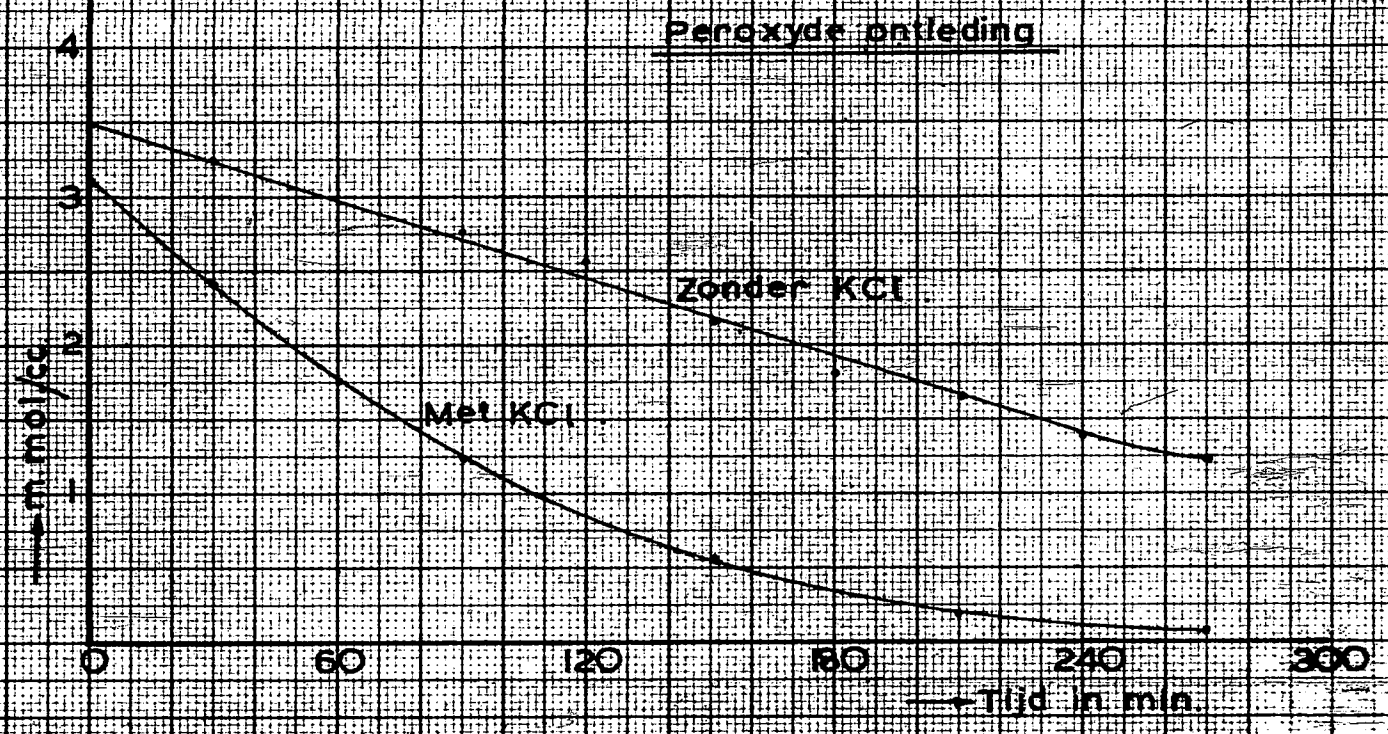
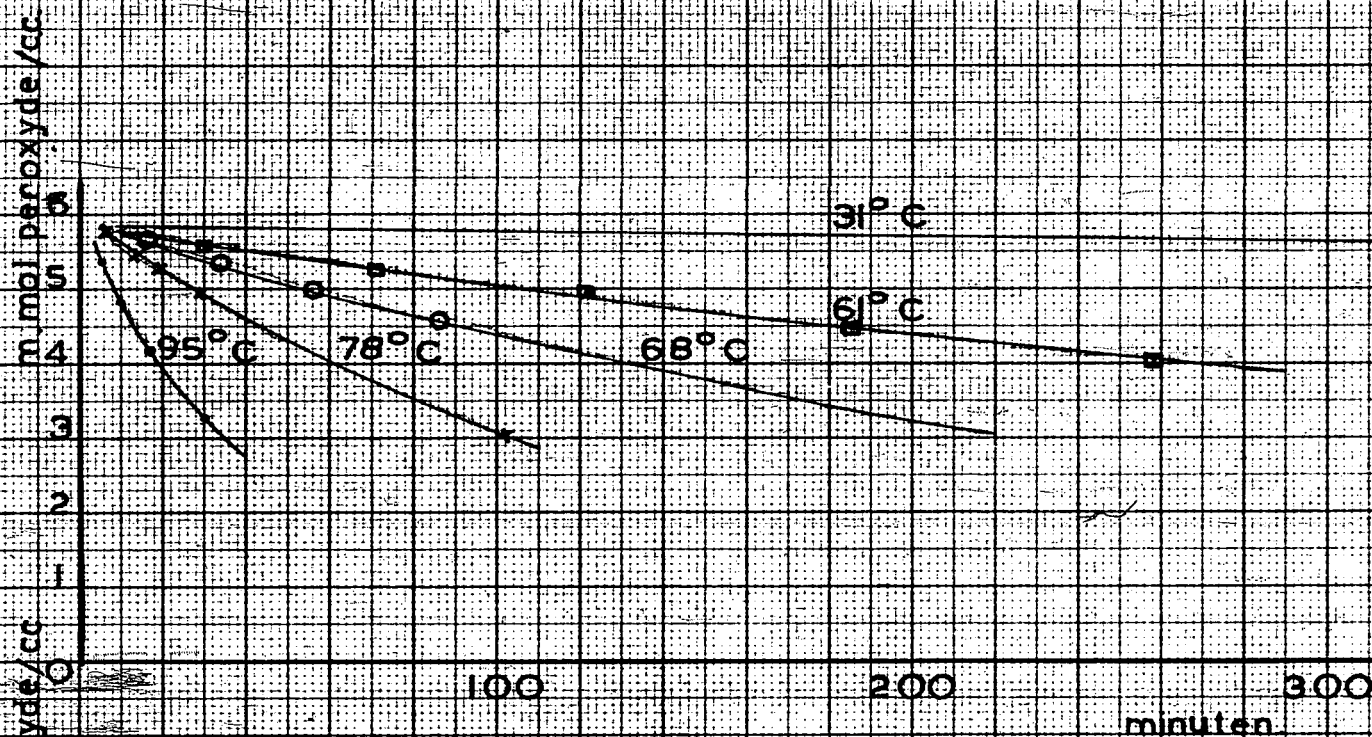
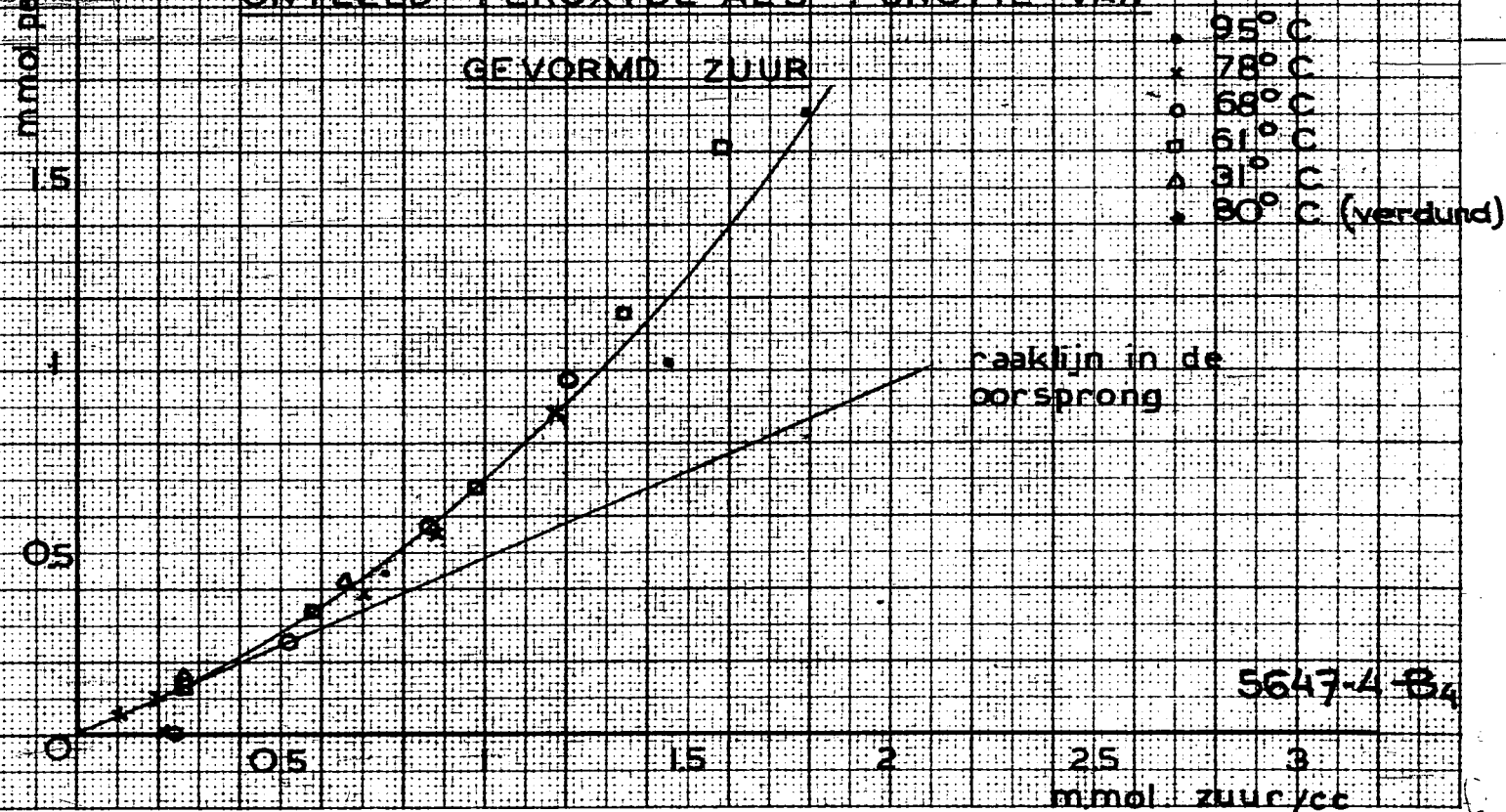


Fig 6

AFNAME VAN DE PEROXYDECONCENTRATIE MET  
DEN TIJD BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN



ONTLEED PEROXYDE ALS FUNCTIE VAN  
GEVORMD ZUUR



5647-4-84

Fig 7.

DE VOORONTLEDING BIJ 70°C MET TUSSEN-  
TIJDSCHIE VERWIJDERING VAN HET MIERENZUUR

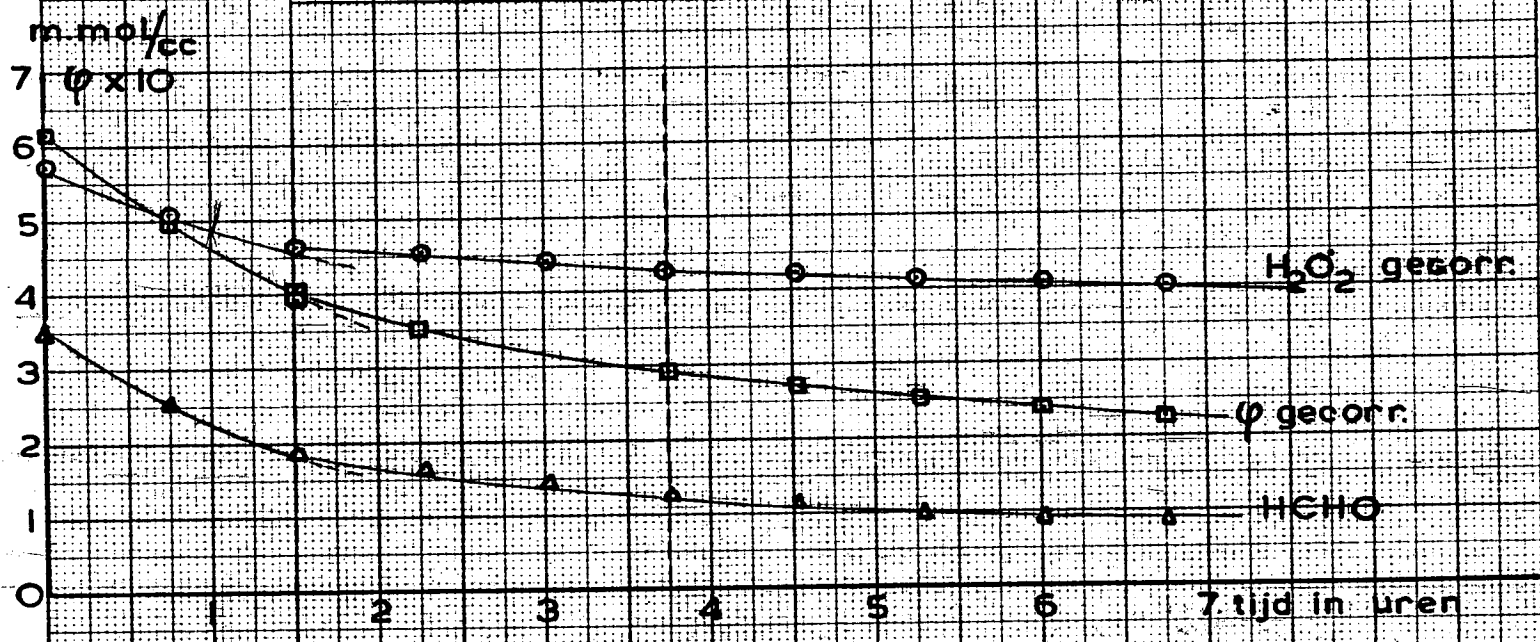
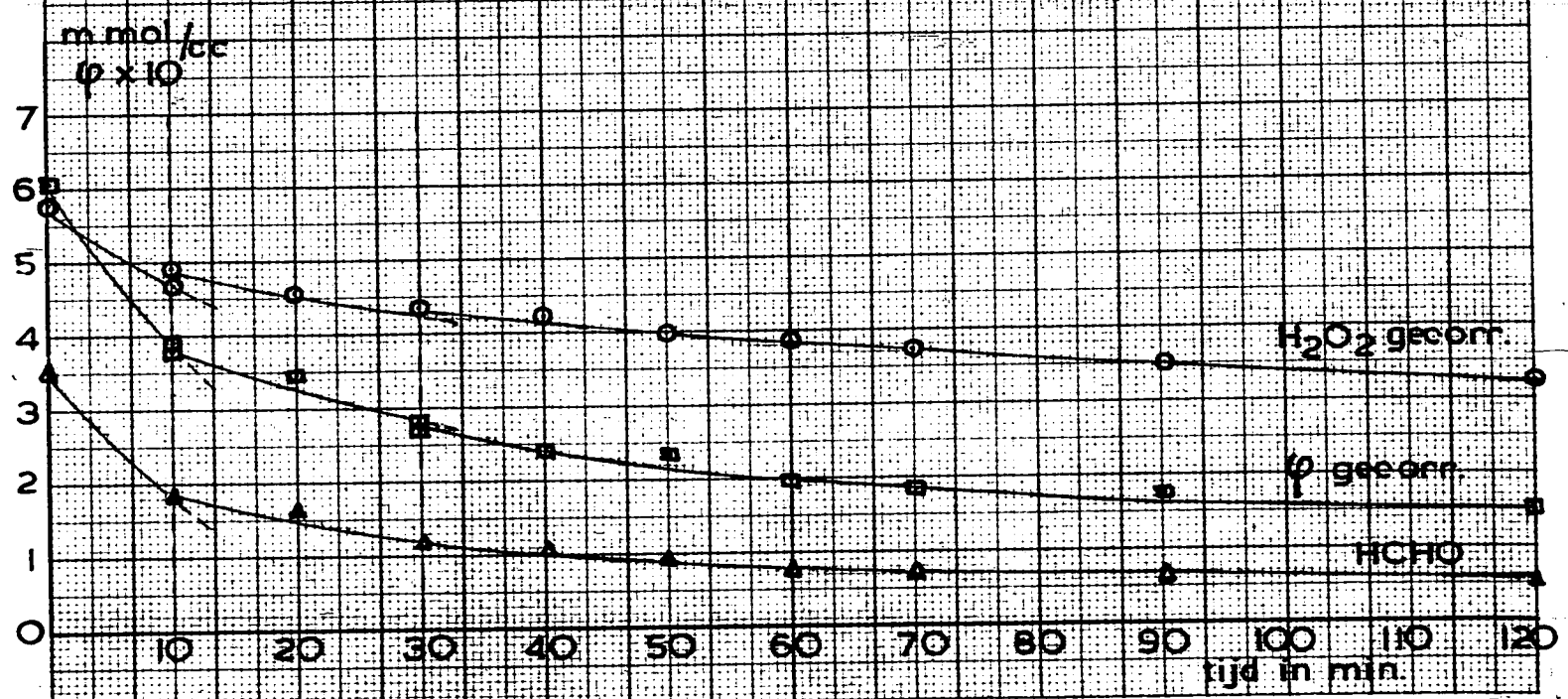


Fig 8.

DE VOORONTLEDING BIJ 90°C MET TUSSEN-  
TIJDSCHIE VERWIJDERING VAN HET MIERENZUUR



VOORONTLEDING BIJ 15°C ONDER INVLOED

VAN KOH.