

175
Übersicht über den Stand der Arbeiten der Oxydationsgruppe der Abteilung KC (Ir. Kooijman und Dr. Ir. Degens) und das Programm für diese Arbeitsgruppe ab 1. Juni 1941.

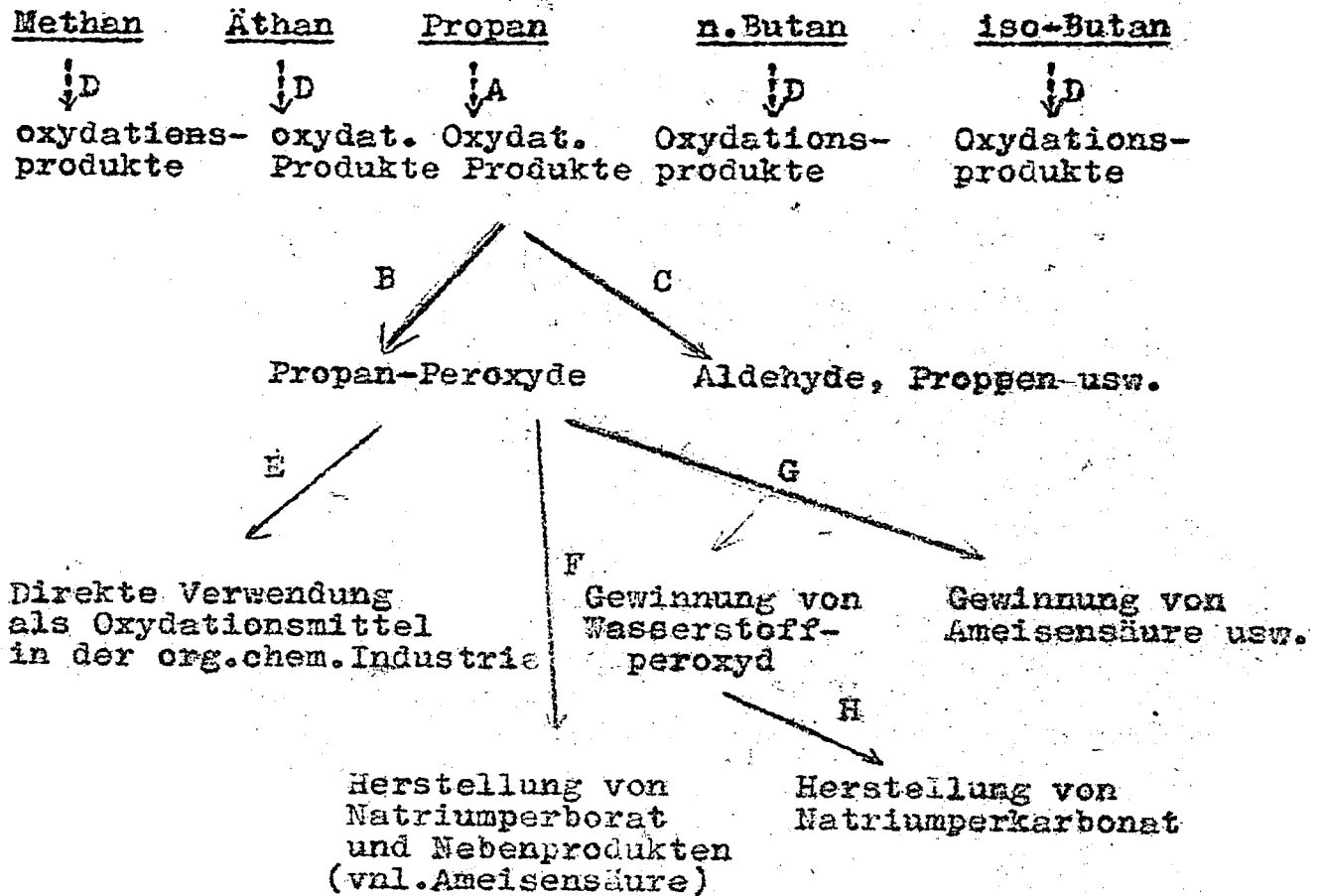
I. Einleitung

Aus einer Untersuchung über den Oxydationsmechanismus von Benzinkohlenwasserstoffen in Verbindung mit dem Vorgang des Klopfens in Motoren, herbeigeführt insbesondere durch Peroxybildung, wurde in den letzten Jahren von der oben genannten Gruppe eine Untersuchung ausgeführt, in der hauptsächlich auf die Gewinnung von Peroxyden durch Sauerstoffoxydation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und auf die Herstellung von wertvollen Produkten aus oder mit Hilfe dieser Kohlenwasserstoffe hingearbeitet wurde.

Die Untersuchung hat sich hauptsächlich auf die Gewinnung von Peroxyden durch Oxydation von Propan konzentriert und nach 1 Jahr zu Plänen für den Bau einer semitechnischen Anlage für diesen Prozess geführt. Durch den inzwischen eingetretenen Krieg und die dadurch entstandenen Verhältnisse, insbesondere durch Fehlen von Erdgasen und Baumaterialien wurde die Verwirklichung dieser Pläne bisher unmöglich gemacht.

Die Fortsetzung der Untersuchungen seit Mai 1940 ist deswegen auf Laboratoriumsversuche beschränkt geblieben und zwar einerseits auf das Auffinden der günstigsten Bedingungen für die Peroxydherstellung aus Äthan, Methan, Propan und Butan gerichtet worden und andererseits auf das Entwickeln von Methoden zur Verarbeitung der gewonnenen Peroxyde und zur Gewinnung von wertvollen Nebenprodukten, vornehmlich Aldehyden und Säuren.

Die Zusammenhänge der verschiedenen Untersuchungspunkte mag aus dem folgenden Schema hervorgehen:



- A. Oxydation von Propan
- B. Gewinnung und Eigenschaften von Propanperoxyden (p.p.o.)
- C. Gewinnung von Aldehyden und anderen Produkten aus den Abgasen der p.p.o.-Herstellung
- D. Oxydation von Methan, Äthan, n-Butan und Iso-Butan
- E. Direkte Verwendung von p.p.o. als Oxydationsmittel in der org. chemischen Industrie.
- F. Herstellung von Natriumperborat aus p.p.o.
- G. Verarbeitung von p.p.o. zu reinem Wasserstoffperoxyd
- H. Herstellung von Natriumpercarbonat aus Wasserstoffperoxyd.

Ein grosser Teil der in der Zeit von Juni bis Dezember 1940 ausgeführten Arbeiten ist bereits ausführlich beschrieben. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf eine globale Übersicht über den Stand der seit dem Stilllegen der Arbeiten vom 28. Febr. 1941 gemachten Versuche und auf das Entwickeln eines Programms für die zukünftigen Untersuchungen. Wir folgen dabei den in dem Schema auf Seite 2 angegebenen Punkten.

II. Übersicht über den Stand der Arbeiten

A) Oxydation von Propan

1) Sauerstoffgehalt der Propan-Sauerstoffgemische

Die Oxydation von Propan mit Sauerstoff ist eine stark exotherme Reaktion, die unter dazu günstigen Propan-Sauerstoffverhältnissen leicht in eine sehr heftige Explosion übergehen kann. Sowohl aus Sicherheitsgründen als auch wegen Ermittlung der günstigsten Temperatur für diesen Prozess, haben wir deshalb mit Beginn der Untersuchungen das Ziel gesetzt, dass mit Propan-Sauerstoff-Verhältnissen gearbeitet werden soll, die ausserhalb der Explosionsgrenze liegen, d.h. mit Gemischen mit einem Sauerstoffgehalt von höchstens 50%. Im Verlauf der Untersuchungen über den günstigsten Sauerstoffgehalt wurde festgestellt, dass bei dem Entwurf der semitechnischen Anlage (Inhalt des Reaktionsgefässes 200 lt) mit Rücksicht auf eine gute Temperaturbeherrschung ein Sauerstoffgehalt von ~~min~~ höchstens 10% zulässig ist. Auch die weiteren Laboratoriumsuntersuchungen wurden deshalb mit Propan-Sauerstoffgemischen mit 10% Sauerstoff durchgeführt.

2) Temperatur und Kontaktzeit

Eine systematische Untersuchung zeigte, dass die Peroxyd-Ausbeute als Funktion der Temperatur bei einer möglichst günstigen Kontaktzeit (4-5Sek) 2 Optimas besitzt und zwar bei 400 und 470°C. Die Qualität der bei 470° erhaltenen Peroxyde war wesentlich besser als die bei 400°, so dass dieser Temperatur der Vorzug gegeben werden muss.

3) Einfluss der Wandung des Reaktionsgefässes

Die Laboratoriumsuntersuchungen wurden ausgeführt in einem Reaktionsgefäss von Pyrexglas, welches zuvor mit einer Salzsäurelösung untersucht war. Alle anderen untersuchten Wandmaterialien scheinen weniger geeignet zu sein, insbesondere dadurch, dass bei 470° das gebildete Peroxyd schnell zersetzt wird.

Für eine semitechnische Apparatur ist Pyrexglas wenig geeignet und V₂A-Stahl das beste Material. Festgestellt wurde, dass dieses Material bei Temperaturen unter 200° keinen nachteiligen Einfluss auf das gebildete Peroxyd verursacht. In der semitechnischen Apparatur soll mit einer unter 200° gekühlten V₂A-Stahlwand gearbeitet werden, während im Innern des Reaktionsgefässes eine Reaktionstemperatur von 470° aufrecht erhalten werden muss.

4) Einfluss des Druckes

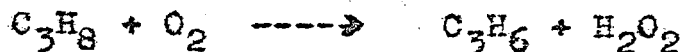
Aus technischen Gesichtspunkten soll einem wenig erhöhten Druck (5-10 atm.) der Vorzug gegeben werden, vor einem atmosphärischem Druck, wobei alle Laboratoriumsversuche ausgeführt wurden. Es soll jedoch eine Apparatur angefertigt werden, bei der laboratoriumsmässig unter erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. Das Reaktionsgefäss wird aus V₂A-Stahl mit einer Pyrex-Glasanskleidung hergestellt.

5) Reaktionsprodukt und Ausbeuten

Von dem eingeführten Propan-Sauerstoffgemisch wird der Sauerstoff bei der Reaktionstemperatur grösstenteils verbraucht. Von dem Propan verlässt ebenfalls eine grössere Menge unverändert das Reaktionsgefäss.

Die Reaktionsprodukte bestehen hauptsächlich aus: Peroxyden, ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, CO, CO₂ und H₂O.

Die Peroxyd-Ausbeute ist unter den günstigsten Bedingungen, bezogen auf verbrauchte Menge Kohlenwasserstoff (d.h. verbrauchte Menge Propan, vermindert durch die gebildete Menge anderer Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Propan) über 100 mol.%, das per mol. verbrauchte Kohlenwasserstoffe mehr als 1 mol. Peroxyd gebildet wird. Aus einer sorgfältigen Untersuchung der Reaktionsprodukte als Funktion der Reaktionszeit geht hervor, dass die Primär-Reaktion wahrscheinlich wiedergegeben werden kann durch nachfolgende Gleichung:



Beide Reaktionsprodukte sind unter den Bildungsbedingungen sehr reaktiv, Propan wird leicht weiteroxydiert und gespalten. Wasserstoffsuperoxyd zerfällt leicht in H₂O + O₂ oder bildet Additionsverbindungen mit den Aldehyden. Beziehen wir die Peroxydausbeute nicht auf verbrauchtes Propan sondern auf verbrauchte Kohlenwasserstoffe, dann ist es deutlich, dass im Anfangsstadium der Reaktion die Peroxydausbeute nicht nur über 100% liegen kann, sondern theoretisch sogar unendlich gross sein kann.

Durch Abkühlen der Reaktionsprodukte auf Zimmertemperatur wird eine peroxyreiche Flüssigkeit und ein praktisch peroxydfreies Gas erhalten. Die Flüssigkeit besteht vorwiegend aus Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, Oxy-Alkylperoxyden und Aldehyden. Das Gas aus unumgesetzten Propan und weiter aus Propen und wenig gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, CO, CO₂ und Wasserdampf.

Als Beispiel mögen die Resultate dienen von einem Versuch, wobei pro Stunde 144 lt Propan und 16 lt Sauerstoff eingeführt wurden. Von dem eingeführten Sauerstoff wurden 50% verbraucht, von dem eingeführten Propan 8 bis 9 %. Von dem letzteren wurden rund 7 Gew.% Olefine neben Propen im Abgas gefunden. Per mol. verbrauchtes Propan wird neben 0,85 mol Propen, ca. 0,15 mol. Peroxyde gewonnen. Nehmen wir an, dass alles Propan primär reagiert hat gemäss der oben beschriebenen Reaktion, dann ist bei dem weiteren Prozess von dem gebildeten Propen ca. 15%, von dem gebildeten Peroxyd dagegen ca. 85% verloren gegangen. Trotzdem ist die Ausbeute an Peroxyd, bezogen auf die Menge verbrauchten Kohlenwasserstoff, noch ca. 1 mol. per mol. Der Kohlenstoffgehalt des verbrauchten Kohlenwasserstoffs wird zu 50% zurückgefunden als CO im Abgas und zu 35% als Aldehyd im Abgas und zu 15% in der kondensierten peroxyreichen Flüssigkeit.

6) Versuche zur Erhöhung der Peroxydausbeute.

Wenn auch die Peroxydausbeute, bezogen auf verbrauchte Kohlenwasserstoffe (ca. 100%, theoretisch unendlich) und bezogen auf verbrauchtes Propan (ca. 15%, theoretisch 100%) nicht unbefriedigend ist, bleibt doch die sehr geringe Ausbeute, bezogen auf eingeführtes Propan (ca. 1,3%) noch ein grosser Nachteil für den Prozess.

Es wurden deshalb verschiedene Versuche durchgeführt, um Verbesserungen zu erzielen:

a) Die Oxydation von Propan stellt ein typisches Bild einer Kettenreaktion dar (bezeugt u.A. durch das Bestehen eines "Induktionsperiode") dem starken Einfluss der Art der Wand usw.) Dieser Reaktionstyp kann stark beeinflusst werden durch kleine Mengen von anderen Stoffen, die als Kettenformer oder Kettenbrecher fungieren können. Es ist deshalb nicht unmöglich, dass die Peroxydausbeute noch wesentlich verbessert werden kann durch Zufügung

von kleineren Mengen Beimengungen. Wir haben auf diesem Gebiet noch wenig systematisch gearbeitet. Einzelne orientierende Versuche unter Zusatz von Acetaldehyd lieferten keine Verbesserungen, hier liegt aber trotzdem ein breites Gebiet für weitere Untersuchungen.

b) Ein zweites Mittel, um die Ausbeute von Peroxyd, bezogen auf eingeführtes Propan zu erhöhen, ist der Kreislauf der Reaktionsgase. In der Tat konnten wir zeigen, dass auf diese Weise eine wesentlich höhere Peroxydausbeute, bezogen auf eingeführtes Propan, erzielt werden kann. Der Gehalt der Abgase an anderen Stoffen als Propan (hauptsächlich Propen, Aldehyd, und CO) ist die Ursache, dass man mit der Zirkulation nicht sehr weit gehen kann und dass die Qualität der erhaltenen Peroxyde (siehe Punkt B) merklich zurückgeht.

c) Der grosser Nachteil des Kreislaufes der rohen Abgase kann durch die Entfernung der schädlichen Verbindungen vor der Zirkulation verbessert werden. Wir haben einige Versuche unternommen, wobei die Aldehyde grösstenteils aus dem Abgas entfernt werden durch Waschen mit Wasser und das Propen durch Reaktion mit einer kleinen Menge Chlor (Unter Bildung von Dichlorpropan, das einen wertvollen Grundstoff für die Herstellung von Allylchlorid darstellt). Der Überschuss wird mit KOH weggenommen und das Dichlorpropan durch Kondensation entfernt. Die beste Ausbeute lieferte ein Versuch, bei dem auf 138 lt Abgas nach Behandlung mit 10 lt Chlor nach Reinigung ~~was~~ 12 lt Propan und 8 lt Sauerstoff erhalten wurden. Man erhält dann eine Peroxydausbeute von 9%, bezogen auf eingeführtes frisches Propan. Die Qualität des erhaltenen Peroxyds war etwas schlechter, vermutlich dadurch, dass die Wand des Reaktionsgefässes durch die Chlorierungsprodukte inaktiviert wurde. Die Versuche müssen deswegen noch fortgesetzt werden unter Verwendung eines weitgehend von Chlorierungsprodukten befreiten Gases. Auch die Aldehydwaschung muss noch verbessert werden. Der oben geschilderte Zyklus hat im Prinzip grosse Möglichkeiten, da dann beide Hauptprodukte der Propanoxydation, nämlich Peroxyd und Propen ausgenützt werden. Eine weitere Untersuchung in dieser Richtung ist also sehr wichtig.

B. Gewinnung und Eigenschaften von Propanperoxyd

Die wässrige Auflösung, die bei Abkühlung des Reaktionsgases auf Zimmertemperatur abgeschieden wird, besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von Wasser, H_2O_2 und Oxy-Alkylperoxyden. Eine breite Untersuchung zeigte, dass die Oxy-Alkylperoxyden aufgefasst werden können als Additionsprodukte von Wasserstoff-superoxyd mit Aldehyden. Künstliche Gemische von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd von Acetaldehyd zeigten in vieler Beziehung dieselben Eigenschaften wie Propanperoxyd, so dass man, um Propan zu sparen, allerlei Untersuchungen bezüglich des p.p.o. durchführen kann mit einem künstlichen Gemisch von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyden.

Die Analyse der erhaltenen p.p.o. ist nicht einfach. Die wesentlichsten Eigenschaften für die Praxis werden durch die Mengen anwesenden freien Wasserstoffs wiedergegeben und durch die an Aldehyd gebundene H_2O_2 , was am besten ausgedrückt werden kann durch die Perborat-Aktivität (p.b.a.), das ist ~~die~~ der Prozentsatz von total vorhandenem aktivem Sauerstoff, der unter festgelegten Standard-Bedingungen in einer Metaborat-Auflösung in festes Natriumperborat umgesetzt werden kann. Diese Perborat-Aktivität gibt einen Minimumwert der Perzentage des totalen aktiven Sauerstoffs, der als freies Wasserstoffsuperoxyd in dem p.p.o. enthalten ist.

Der Wert des erhaltenen Propanperoxyds wird neben der Konzentration des aktiven Sauerstoffs vornehmlich durch die Perborataktivität ausgedrückt. Im Vergleich mit 30 gewichtsprozentigem Wasserstoffsuperoxyd sind die Eigenschaften unserer besten Propanperoxyde:

	Propan- 130 gew%iges Wasserstoffperoxyde!	peroxyd
Totale Aktivität O, mgr.aeq/gr	16	17,6
Perborat-Aktivität %	60	95
Tatsächliche Perzentage v.d. act.O, als freies H_2O_2 anwesend	70(geschätzt)	100
Gewichtsperzentage: H_2O	57	70
freies H_2O_2	19	30
Oxy-Alkylperoxyde	-24	0
Molekularperzentage: H_2O	80	81,5
freies H_2O_2	14	18,5
Oxy-Alkylperoxyde	6	0

Trotzdem die Propanperoxyde eine beträchtlich höhere Molekular-
Percentage an freiem Wasserstoffsperoxyd besitzen, werden die
Werte wesentlich gedrückt durch die anwesenden Oxy-Alkylperoxyde,
die durch ihr viel höheres Molekulargewicht (ca. 100 im Vergleich
mit 34 für H_2O_2 und 18 für H_2O) die Gewichtspercentage an freiem
 H_2O_2 der p.p.o. wesentlich drücken.

Wir haben verschiedene Versuche unternommen, um bei Abscheidung
der p.p.o.-Flüssigkeit einen relativ hohen Gehalt an freiem
 H_2O_2 zu erzielen.

In erster Linie wurde daran gedacht, durch fraktionierte Kondens-
sation der Reaktionsgase eine bessere Trennung von Aldehyden und
Wasserstoffsperoxyd zu erzielen. Hierbei wurde jedoch keine
nennenswerte Verbesserung erzielt, vornehmlich deshalb, weil
bei höherer Temperatur der Wand des Kondensationsgefäßes eine
starke Zersetzung von Peroxyd auftritt.

Ferner wurde der Möglichkeit nachgegangen, durch eine Selektiv-
extraktion der Reaktionsgase eine bessere Trennung zu erzielen.
Als Extraktionsmittel für Aldehyd wurde Cetan genommen, das aber
bei $100^{\circ}C$ praktisch unwirksam war. Bessere Resultate wurden er-
zielt mit Extraktionsmitteln für Wasserstoffsperoxyd, z.B.
Phosphorsäure, Kalium-Bisulfat und Magnesiumperchlorat-Lösung
(es wurden hierbei p.p.o.-Lösungen erhalten mit einer p.b.a. von
80 bis 90%), die Qualitätsverbesserung ging aber aufgrund eines
grösseren Ausbeuteverlustes, so dass von einer Fortsetzung der
Versuche abgesehen wurde.

C. Gewinnung von Aldehyden und anderen Produkten aus den Abgasen der p.p.o.-Herstellung

Ein weiterer Punkt der Untersuchung war die Frage, ob aus den
Reaktionsgasen nach Kondensation der p.p.o.-Lösung noch andere
wertvolle Produkte gewonnen werden können. Unter Punkt A 6 bespra-
chen wir lediglich die Veredlung von Propen durch Chlorierung
zu Dichlorpropan und das Auswaschen der Aldehyde mit Wasser.
Dieser letzten Angelegenheit ist eine spezielle Untersuchung
gewidmet, bei der das Auswaschen anfänglich durch eine Batterie
Waschflaschen geschieht und dann mit einem aufgrund dieser
Versuche berechneten Scrubber. Die Untersuchung zeigte nur, dass

ein Teil der Aldehyde leicht, der andere schwer auswaschbar war. Der leicht auswaschbare Teil besteht vornehmlich aus Acetaldehyd und ist leicht konzentriert zu gewinnen. Der schwer auswaschbare Teil besteht vornehmlich aus Formaldehyd, dessen Konzentration nicht so einfach ist. Wenn man an eine technische Anwendung denkt, muss das Auswaschen der Aldehyde noch gründlich studiert werden.

D. Oxydation von Methan, Äthan, n-Butan und iso-Butan.

Nach der Oxydation von Propan, die sehr ausführlich studiert wurde, wurde auch an die Oxydation von Methan, Äthan und Butan gedacht.

1) Oxydation von Methan

Hierbei wurden keine brauchbaren Resultate erhalten. Es ist eine Temperatur von mindestens 500°C nötig, um Methan mit Sauerstoff in Reaktion zu bringen, eine optimale Peroxyd-Produktion wird (bei Gebrauch eines Methan-Sauerstoffgemisches von 10% Sauerstoff) bei 700° und einer Kontaktzeit von 30 Sek. erreicht, sie betrug unter diesen Umständen nur 0,01 mol.-%, bezogen auf eingeführtes Methan. Es wurde erstrebt, die Peroxydproduktion zu erhöhen durch Zufügung von Acetaldehyddampf. Bei 700°C war das Resultat negativ, bei niedrigerer Temperatur (300 bis 500°C) wurde zwar mehr Peroxyd gebildet, dies musste aber einer Acetaldehyd-Oxydation zugeschrieben werden.

Zur Herstellung von Peroxyd ist Methan deshalb kein geeigneter Grundstoff. Es wäre jedoch zu überlegen, ob die Oxydation von Methan der Herstellung von Formaldehyd dienstbar gemacht werden kann. Hierüber besteht eine sehr umfangreiche Literatur. Keine der Untersuchungen scheint jedoch zu technisch brauchbaren Resultaten geführt zu haben, so dass eine neue Untersuchung in dieser Richtung zu wenig aussichtsreich ist.

2) Oxydation von Äthan

Äthan lieferte Resultate, was die viel näher an die von Propan kommen. Bei Anwendung eines Äthan-Sauerstoff-Gemisches mit 10% Sauerstoff wurde eine optimale Peroxyd-Ausbeute gefunden bei 455°C und 9 Sek. Kontaktzeit. Mit einer Ausbeute von 1,2 mol.-%, bezogen auf eingeführtes Äthan, wurde ein Produkt ermittelt, das ca. 11 mgr aeq. aktiver Sauerstoff per g enthielt, die Perborat-Aktivität war unter diesen Umständen nicht höher als 30%. Diese Untersuchungs-

Resultate konnten durch Zufügung von sehr geringen Mengen an Acetaldehyddampf sehr wesentlich verbessert werden. Die Peroxyd-Ausbeute konnte auf ca. 1,5 mol.%, bezogen auf eingeführtes Athan, gesteigert werden, die Perborat-Aktivität auf 50%. Auch unter Formaldehyd-Zufügung wurden günstige Resultate erhalten, demgegenüber ergab die Zufügung von Benzaldehyd-Dampf oder NO_2 keine Verbesserung. Die Zufügung von Acetaldehyd und Formaldehyd ist zum Patent angemeldet. Research-Arbeit ist noch erwünscht.

3) Oxydation von n-Butan und iso-Butan

n-Butan lieferte unter geeigneten Bedingungen zwar eine Peroxyd-Ausbeute, die Perborat-Aktivität war aber unter allen Bedingungen praktisch gleich 0.

Aus Iso-Butan wurden Peroxyde hergestellt mit einer Perborat-Aktivität von 24 %. Iso-Butan ist aber ein viel zu teurer Grundstoff, um für die Peroxyd-Herstellung verwendet zu werden. Es wurden deshalb keine weiteren Versuche ausgeführt.

Athan und Propan liefern auch Peroxyde, jedoch mit einer Perborat-Aktivität von nahezu 0%.

E. Direkte Bereitung von p.p.o. als Oxydationsmittel in der organisch-chemischen Industrie.

Die Kohlenwasserstoffperoxyde scheinen ein sehr brauchbares Oxydationsmittel für diverse organische Stoffe, u.a. auch für die Oxydation von Allylchlorid zu Chlorhydrin zu sein (eine wertvolle Reaktion für die Glycerin-Synthese).

Diese und andere Oxydationsreaktionen werden durch die Abteilung CO ausführlich studiert. Für diese Verwendungsart ist ein Patent angemeldet.

F. Herstellung von Natriumperborat aus p.p.o.

Neben der oben genannten Verwendung von Propanperoxyd in der org.chemischen Industrie, die in der Abteilung CO studiert wird, haben wir dessen Verwendung in der anorganischen chemischen Industrie studiert.

Am günstigsten erscheint die Herstellung von Natriumperborat, nachdem sich gezeigt hat, dass Propanperoxyd tatsächlich mit Natriummetaborat eine gute Ausbeute an Natriumperborat gibt,

wurde die günstigste Arbeitsweise unter Berücksichtigung sparsamst Anwendung des Grundstoffes Propan mit künstlichen Gemischen von Wasser, Wasserstoffperoxyd und Formaldehyd ausgeführt, dessen perborat-Aktivität = 60 war.

Bessere Resultate wurden erzielt durch direkte Anwendung einer Natrium-meta-borat-Lösung, äquivalent in der Menge an freiem Wasserstoff in dem künstlichen Gemisch. Es kristallisiert dann nach einiger Zeit ein Natriumperborat aus ~~dem~~ mit 10,4% aktivem Sauerstoff und einer guten Stabilität. Die Borausbeute und die Ausbeute bezogen auf freies Wasserstoffsperoxyd betragen beide 75%, die Ausbeute bezogen auf totalen aktiven Sauerstoff liegt bei 45%.

Die Mutterlauge der Perborat-Herstellung enthält noch erhebliche Mengen an Bor (vornehmlich aus Metaborat), Aldehyd und aktivem Sauerstoff (Oxy-Alkylperoxyd). Ausgehend von der Annahme, dass die technische Brauchbarkeit des Prozesses sehr abhängig ist von einer guten Borausbeute, wurde mit dieser Mutterlauge viel Researcharbeit ausgeführt. Als beste Arbeitsweise wurde eine Erwärmung auf 80°C gefunden, wobei die Aldehyd und Oxy-Alkylperoxyde quantitativ in Fettsäuren (in unserem Fall in Ameisensäure) übergeführt wurde. Diese wurde abgeführt und durch Rektifikation konzentriert. Der Destillationsrückstand, der vornehmlich aus Borsäure und Natriumformiat besteht, wurde mit NaOH umgesetzt in Natr. Metaborat und neu für die Perboratherstellung verwendet. Dieser Cyklus kann 8 mal wiederholt werden, bevor ein Überschuss an anderen Bestandteilen (Hauptsächlich Natriumformiat) stört. Dieser Prozess ist, wie gesagt, nur mit künstlichen Gemischen studiert, er muss mit Propanperoxyd, erhalten durch Oxydation von Propan, noch wiederholt werden.

G. Aufarbeitung von p.p.o. zu reinem Wasserstoffperoxyd.

Gemäss der Tabelle auf Seite 8 enthalten die Propanperoxyde ca. 19 Gew.% freies H_2O_2 , während daneben 57% Wasser und 24% Alkylperoxyde vorkommen. Es ist infolgedessen der Mühe wert, hieraus reines H_2O_2 in Form einer konzentrierten Lösung von H_2O_2 in Wasser zu gewinnen. Möglichkeiten gibt es viele, die jedoch durch die geringe Stabilität von Wasserstoffsperoxyd in dem betreffenden Milieu stark beeinträchtigt werden.

Bei der Vakuumdestillation gehen erst neben freiem Aldehyd beträchtliche Mengen von Wasser über. Das H_2O_2 konzentriert sich im Rückstand, kann jedoch ~~mit~~ ^{von} dem zurückbleibenden Oxy-Alkylperoxyd durch Destillation nicht getrennt werden, eine heftige Explosion tritt auf.

Vorversuche, Wasserstoffperoxyd auf dem Weg einer Additionsverbindung abzuscheiden, erlitten ebenfalls Schiffbruch. Einige organische Stoffe, womit H_2O_2 gut kristallisierte Verbindungen ergibt, u.a. Ureum, reagieren gleichfalls mit Aldehyden und Oxyalkylperoxyden. Die beste Additionsverbindung ist wohl das Natriumperborat, das sich leicht aus H_2O_2 bildet (siehe Punkt F).

Verschiedene Untersuchungen, um ^{das} mit H_2O_2 direkt aus den Reaktionsgasen der Propanoxydation in reiner und konzentrierter Form abzuscheiden, brachten wenig Erfolg.

Durch diese letzten Untersuchungen entdeckten wir jedoch, dass die Destillation von Propanperoxyden bei Gegenwart von bestimmten Salzen leichter durchgedrückt werden kann als ohne diese Salze, ohne dass Explosionen erfolgten. Es ist noch nicht eindeutig, welche Wirkung das Salz hierbei eigentlich hat. Während der Destillation werden die Oxy-Alkylperoxyde augenscheinlich grösstenteils in Fettsäuren (vornehmlich Ameisensäure) und Wasserstoff überführt, während das freie H_2O_2 teilweise unverändert bleibt.

Die besten Resultate wurden erzielt durch Natriumsulfatzufügung. Weiter wurde gefunden, dass ein besseres Produkt erhalten wurde, wenn man die Propanperoxyde vor der eigentlichen Destillation einige Zeit mit Natriumsulfat erhitzt, wobei die oben genannte Umsetzung grösstenteils zustande kommt, bevor die eigentliche Destillation beginnt.

Die letzte Destillatfraktion enthält Peroxyde mit einer p.p.a. von 90 bis 95, die also ebenso hoch ist wie bei reinem Wasserstoffperoxyd. Dies beweist, dass sie keine oder nahezu keine Aldehyde oder Oxy-Alkylperoxyde enthalten. Sie sind lediglich noch etwas verunreinigt mit Ameisensäure. Die Isolierung von reinem Wasserstoffperoxyd mit guter Ausbeute ist bei dieser Destillation ein

Problem, an das noch viel Researcharbeit gewendet werden muss. Oben genannter Prozess ist ebenfalls ausschliesslich an künstlichen Mitteln studiert und muss noch mit wirklichem p.p.o. ausgeführt werden.

H. Herstellung von Natriumperkarbonat aus Wasserstoffperoxyd

Neben der in Punkt F. beschriebenen Herstellung von Natriumperborat haben wir auch versucht, das Propanperoxyd zu verwenden zur Herstellung von Natriumpercarbonat. Die Ausbeute und die Stabilität der hierbei erhaltenen Produkte war sehr unbefriedigend. Da unter den unter G. besprochenen Untersuchungen die Möglichkeit besteht, aus Propanperoxyd reines Wasserstoffperoxyd zu bereiten, haben wir die Natriumpercarbonat-Herstellung auch unter Anwendung von reinem Wasserstoffperoxyd als Grundstoff untersucht.

Hierbei kamen wir zu einem Verfahren, das technische Perspektiven eröffnet. Um möglichst wenig aktiven Sauerstoff zu verlieren, wurde so gearbeitet, dass aus den Grundstoffen fast nur ein fester Stoff entstand und kein Niederschlag, so dass das Wasserstoffperoxyd, abgesehen ~~ausser~~ von kleinen Verlusten durch Zersetzung, auch in das Endprodukt kommt.

Die Arbeitsweise bestand in der Hauptsache darin, dass eine 30%ige H_2O_2 -Lösung innig gemischt wurde mit einem Überschuss an anhydri-schem Soda. Dabei bildet sich ein Additionsprodukt $Na_2CO_3 \cdot x H_2O_2 \cdot y H_2O$, wovon die ^{Qualitäten} ~~Qualitäten~~ x und y von den Arbeitsbedingungen abhängen und in unserem Fall beide ungefähr 1 betragen. Infolgedessen wird der Rest des aus dem H_2O_2 -Lösung kommenden Wassers durch eine 2. Charge anhydri-schem Soda gebunden als $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$. Das Endprodukt enthält ca. 6 Gew.% aktiven Sauerstoff, ist jedoch sehr wenig stabil. Die Stabilität kann wesentlich erhöht werden durch Zufügung von Stabilisatoren. Wir erzielten gute Resultate mit Magnesiumsulfat und Wasserglas.

Ausserdem fanden wir, dass das Endprodukt durch eine vorsichtige Entwässerung bei $50^\circ C$ ohne nennenswerten Sauerstoffverbrauch konzentriert werden könnte zu einem aktiven Sauerstoffgehalt von 9%.

Diese Natriumpercarbonatherstellung ist nur im Laboratoriums-massstab ausgeführt. Wenn man sie in einer semitechnischen Apparatur durchführt, besteht diese hauptsächlich aus einer gekühlten Misch-trommel in der pro Tag 150 kg Natriumpercarbonat hergestellt werden können, aus 30 Gew.% Wasserstoffperoxyd und anhydri-schem Soda.

004821

- 15 -

Die Kosten der semitechnischen Anlage dürften leicht durch ~~am~~
die Ausbeute und den Verkauf des Endproduktes gedeckt werden
können.

III. Arbeitsprogramm ab 1. Juni 1941

A. Oxydation von Propan

- 1) Einfluss von Druck auf die Peroxydausbeute
- 2) Einfluss von Zusatzstoff auf die Peroxydausbeute
- 3) Erhöhung der Peroxydausbeute durch Rezirkulation der
gechlorten Abgase

B. Eigenschaften von Propanperoxyd

- 1) Verbreitung der Analyse
- 2) Vereinfachung der p.b.a.-Methode

C. Gewinnung von Aldehyden der p.p.o.-Herstellung

D. Oxydation von Äthan

F. Herstellung von Natriumperborat aus p.p.o.

G. Herstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd

H. Herstellung von Natriumpercarbonat aus Wasserstoffperoxyd

Amsterdam, den 19. Mai 1941

Laboratorium

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

J. Smittenberg.