

3996-30/301 *A. de Wolffhoff*
176

OVERZICHT VAN HET WERK VAN DE OXYDATIEGROEP
DER AFDEELING KC (Ir. KROIJMAN EN Dr. Ir.
DEGENS) GEDURENDE DE MAANDEN JUNI EN JULI
1941 EN VAN HET WERKPROGRAMMA VOOR DEZE
GROEP VANAF 1 SEPTEMBER 1941.

004823

INHOUDSOPGAVE :

pag.

I. Inleiding.

1

II. Overzicht van het werk gedurende de maanden
Juni en Juli 1941

2

A. De oxydatie van propaan.

2

B. Winning en eigenschappen van de propaan-
peroxyden

2

C. Winning van aldehyden en andere producten
uit de afgassen der p.p.c.-bereiding

3

D. Oxydatie van methaan, eethaan, n-butaaan en
iso-butaaan

3

E. Directe toepassing van p.p.c. als oxydatie-
middel in de organisch-chemische industrie

3

F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.c.

3

G. Verwerking van p.p.c. tot zuiver waterstofperoxyde

3

H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit water-
stofperoxyde

5

III. Werkprogramma vanaf 1 September 1941

6

4

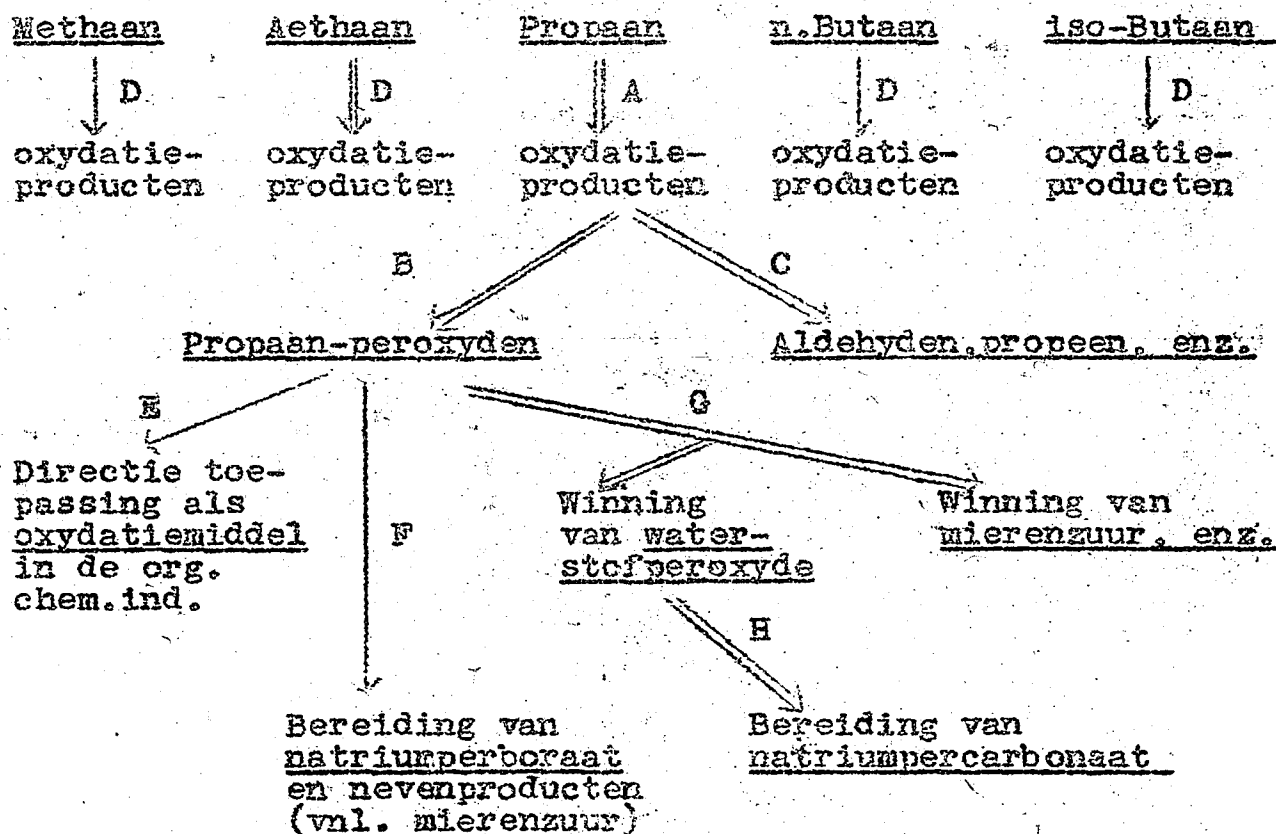
OVERZICHT VAN HET WERK VAN DE OXYDATIE-
GROEP DER AFDEELING KC (Ir. KOOLJMAN EN
Dr. Ir. DEGENS) GEDURENDE DE MAANDEN JUNI
EN JULI 1941 EN VAN HET WERKPROGRAMMA
VOOR DEZE GROEP VANAF 1 SEPTEMBER 1941.

I. INLEIDING.

Sedert het vorige overzicht dd. 19 Mei 1941 hebben de onderzoekingen betreffende de oxydatie door zuurstof van de onder atmosferische condities gasvormige, verzadigde koolwaterstoffen en de toepassing van de daarbij gevormde producten op verschillende punten vorderingen gemaakt.

Overzichtelijkheidshalve laten wij hieronder nog even het reeds in het vorige overzicht aangegeven schema van de verschillende punten van onderzoek volgen.

De punten, waaraan in de maanden Juni en Juli 1941 gewerkt is, zijn aangeduid door een dubbele pijl.



- A. Oxydatie van propan.
 B. Winning en eigenschappen van de propanperoxyden.
 C. Winning van aldehyden en andere producten uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.
 D. Oxydatie van aethaan.
 E. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.
 F. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

II. OVERZICHT VAN HET WERK GEDURENDE DE MAANDEN JUNI EN JULI '41.

A. De oxydatie van propaan.

1. Invloed van verhoogden druk.

De apparatuur voor het uitvoeren van oxydatieproeven onder verhoogden druk (tot ca. 10 atm.) is medio Juli gereed gekomen. Verschillende voorbereidende maatregelen werden getroffen; met de eigenlijke proeven zal in September e.k. een begin gemaakt kunnen worden.

2. Invloed van bepaalde toevoegingen op de peroxyde-opbrengst.

Onderzocht werd of de toevoeging van een geringe hoeveelheid ozon (ca. 0.1 vol.% t.o.v. het totale gasmengsel) invloed uitoefende op de peroxyde-productie en het zuurstofverbruik. Bij gebruik van een propaan-zuurstof-mengsel met 90% propaan en onder toepassing van een contacttijd van 4.6 sec. kon echter bij geen enkele temperatuur eenige invloed van ozon aangetoond worden.

B. Winning en eigenschappen van de propaanperoxyden.

Er werden een tweetal nieuwe methoden onderzocht op hun bruikbaarheid bij het onderzoek van propaanperoxyden:

1. Een bepalingmethode voor actieve zuurstof met behulp van thio-ureum, volgens een recente publicatie van Mahr, leverde geen bruikbare resultaten; zowel waterstofperoxyde als organische peroxyden blijken met dit reagens bij kamertemperatuur langzaam te reageeren.
2. Als bruikbaar vervangingsmiddel voor de bepaling der "perboraat-activiteit" werd een methode gevonden, waar bij een grootheid bepaald wordt, die we de "bariumperoxyde-activiteit" genoemd hebben. De methode berust op de vorming van bariumperoxyde door reactie van bariumhydroxyde met "propaanperoxyden". Uit proeven met kunstmatige mengsels van waterstofperoxyde en formaldehyde kon afgeleid worden, dat de gevormde hoeveelheid bariumperoxyde binnen wijde grenzen equivalent is met de hoeveelheid "vrij" waterstofperoxyde. Deze nieuwe methode heeft het voordeel, dat ze in uitvoering iets sneller is dan de "perboraat-activiteitsmethode", en dat de resultaten ervan zich in een groot gebied beter aansluiten bij de theoretisch te verwachten resultaten dan die van de laatstgenoemde methode.

C. Winning van aldehyden en andere producten uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.

Teneinde een doeltreffend onderzoek betreffende de winning van aldehyden uit de afgassen der propaanperoxyde-bereiding mogelijk te maken, was het noodzakelijk te beschikken over afzonderlijke bepalingmethoden voor formaldehyde en acetaldehyde naast elkaar in zeer verdunde waterige oplossingen.

1. Er werd een methode uitgewerkt, berustend op het verschil in vluchtigheid tusschen de beide aldehyden. Het formaldehyde vormt met water een additieproduct, en is daardoor uit oplossingen in water moeilijker te vervluchtigen dan acetaldehyde. Door deze vervluchtiging op een gestandaardiseerde wijze uit te voeren (uitgaan van een oplossing met een bepaalde totaalconcentratie aan aldehyden, n.l. 0.01 n en het vierde gedeelte dezer oplossing overdestilleeren) kan uit het percentage overgedestilleerd totaal-aldehyde de verhouding tusschen formaldehyde en acetaldehyde in de uitgangsooplossing berekend worden.
2. Aangezien bovenomschreven methode nogal tijdrovend is, wordt ook nog gewerkt aan een tweede methode, berustend op het verschil in kristallisatiesnelheid tusschen verbindingen van dimethyldihydroresorcine met formaldehyde eenerzijds en acetaldehyde anderzijds

D. Oxydatie van methaan, aethaan, n. butaan en iso-butaan.

Aansluitend aan het onder A 2 vermelde onderzoek is nagegaan, of de peroxyde-productie bij oxydatie van aethaan wellicht door toevoeging van ozon gunstig beïnvloed zou kunnen worden. De uitgevoerde proeven leverden echter geen positief resultaat op.

E. Directe toepassing van p.p.o. als oxydatiemiddel in de organisch chemische industrie.

F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.o.

Aan deze onderwerpen werd in de afgelopen maanden op de afd. KC niet gewerkt.

G. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.

1. Bij de nadere uitwerking van de in het vorige overzicht geschetste werkwijze (voorverhitting van de propaanperoxyden in tegenwoordigheid van vast natriumsulfaat, waarbij de oxyalkylperoxyden overgevoerd worden in zuren, zoals mierenzuur en azijnzuur, gevolgd door vacuumrectificatie van het resteerende

water-waterstofperoxyde-zuur-mengsel) is, niettegenstaande de aanwezigheid van vast natriumsulfaat, toch nog weer tegen het eind van de rectificatie een explosie opgetreden. Het concentreeren van waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van zelfs kleine hoeveelheden mierenzuur moet dus vermeden worden.

De werkwijze is nu zoodanig gewijzigd, dat gewerkt wordt met twee rectificatiekolommen. In de eerste kolom worden de vóórverhitte propaanperoxyden gefractionneerd, en wel zóó, dat aan den top een water-mierenzuur-mengsel ontwijkt, terwijl alle waterstofperoxyde terugvloeit. Het afgetopte water-mierenzuur-mengsel wordt nu ingevoerd in het midden van een tweede kolom. In deze kolom wordt het mierenzuur tezamen met een klein deel van het water (als azeotroop) gefractionneerd gecondenseerd, terwijl het laeuwendeel van het water de kolom als damp aan den top verlaat. Deze waterdamp wordt in een koeler gecondenseerd en daarna in de kookkolf van de eerste kolom teruggevoerd. Op deze wijze is het waarschijnlijk mogelijk het mierenzuur en eventueele hoogere organische zuren volledig te verwijderen en in de kookkolf van de eerste kolom een zuivere (b.v. ca. 12%-ige) H_2O_2 -oplossing over te houden, die daarna zonder groote bezwaren tot 30 of meer-procentig H_2O_2 te concentreeren is. Deze werkwijze moet nog nader bestudeerd worden; een octroolaanvraag is inmiddels in bewerking genomen.

2. Naast bovengeschetste werkwijze, berustend op een dubbele vacuumrectificatie der vóórverhitte propaanperoxyden, is inmiddels ook een op een geheel ander principe gebaseerde methode voor de bereiding van zuiver H_2O_2 uit propaanperoxyde ontdekt.

Het is n.l. mogelijk gebleken uit de propaanperoxyden door toevoeging van aardalkalihydroxyden (gehydrateerde) aardalkaliperoxyden neer te slaan.

Bij gebruik van barium-hydroxyde is de opbrengst aan bariumperoxyde in goede overeenstemming met de in de propaanperoxyden aanwezige hoeveelheid vrij waterstofperoxyde; de opbrengst aan (gehydrateerd) BaO_2 is over een wijd gebied equivalent met of zelfs iets grooter dan de "perboraat-activiteit" der propaanperoxyden.

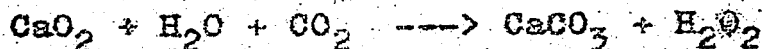
Bij calcium is de situatie nog gunstiger; vooral bij lage perboraat-activiteit der p.p.o. is de opbrengst aan gehydrateerd CaO_2 belangrijk hooger dan met deze perboraat-activiteit overeenkomt. Dit betekent, dat calciumhydroxyde in staat is ook aan een deel der oxyalkylperoxyden de actieve zuurstof te onttrekken d.w.z., deze waarschijnlijk te doen dissociëren in

- 5 -

H₂O₂ en aldehyden. Dit is een reactie, waarnaar we lang gezocht hebben en die belangrijke perspectieven opent voor de verwerking van propaanperoxyden van minder goede kwaliteit, dus b.v. van de propaanperoxyden, die gevormd worden bij veelvuldige recirculatie van de afgassen der propaan-oxydatie.

Het is nu van groot belang geworden om na te gaan of het mogelijk is uit de gevormde aardalkali-peroxyden op economische wijze zuiver waterstofperoxyde te winnen.

De winning van H₂O₂ uit BaO₂ of CaO₂ is mogelijk o.a. met behulp van koolzuurgas :



Door het in acht nemen van bepaalde voorzorgen (voornamelijk het gebruik van Ca(OH)₂ van zeer groote zuiverheid) is het ons kort geleden gelukt, te komen tot een waterstofperoxyde-opbrengst van 98% (van de theoretische t.o.v. CaO₂) in een concentratie van 3 gew%. Aangezien hier een zeer zuivere H₂O₂-oplossing verkregen wordt, zal de concentreering tot 30%ig H₂O₂ wel geen groote moeilijkheden meer opleveren. Ook voor deze werkwijze is een octrooiaanvraag in voorbereiding.

H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

De semi-technische apparatuur voor de bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde en anhydrische soda (voornamelijk bestaande uit een mengtrommel van speciale constructie) kwam eind Juni gereed.

Bij de eerste proeven deden zich tal van moeilijkheden voor, hoofdzakelijk van mechanischen aard. Deze konden door een aantal wijzigingen in de constructie der mengtrommel overwonnen worden.

Het is thans met de beschikbare apparatuur mogelijk op semi-technische schaal natriumpercarbonaat te produceren in een hoeveelheid van ca. 450 kg per vijf werkdagen, waarbij een product verkregen wordt met 6.3% actieve zuurstof (samenstelling : 13.5% H₂O₂, 57.5% Na₂CO₃ en 29% H₂O).

Door vacuümdroging is het in principe mogelijk het actief-zuurstof-gehalte van dit product op te voeren tot 8 à 9%.

Momenteel is de beschikbare apparatuur ongeschikt om deze droging op technische schaal te realiseren. Het is gebleken, dat bij het begin der droging de temperatuur niet boven 32°C (smeltpunt van Na₂CO₃·10 H₂O) opgevoerd mag worden, aangezien dan een taai massa ontstaat waartegen het roerwerk niet bestand is. Om bij deze lage temperatuur nog een redelijke droogsnelheid te bereiken, zal het noodig zijn, met een hoog vacuum en een afvoerleiding van groote capaciteit te werken.

Aangezien de semitechnische productie van percarbonaat gestaakt moet worden wegens blokkeering van den sodavoorraad, zal nog nader beslist moeten worden of en in hoeverre, voortzetting van het researchwerk voor de bereiding van 8-9%ig percarbonaat verantwoord is.

III. WERKPROGRAMMA VANAF 1 SEPTEMBER 1941.A. Oxydatie van propaan.1. Invloed van den druk op de peroxyde-opbrengst.

Zoeken van de optimale condities van druk (tusschen 1 en 10 atm.) temperatuur (300-500°C) en contacttijd (1-20 sec.) voor de peroxyde-productie.

Bepalen van een complete stofbalans uit de hoeveelheid en samenstelling der gasvormige en vlosibare reactieproducten. Eventuele voortzetting van het onderzoek onder toepassing van recirculatie der afgassen.

2. Invloed van bepaalde toevoegingen op de peroxyde-opbrengst.

Voortzetting en uitbreiding van het onderzoek naar den invloed van acetaldehyde, formaldehyde, hogere aldehyden, nitreuze dampen, alkylnitristen, enz. op de peroxyde-opbrengst.

3. Verhooging van de peroxyde-opbrengst door recirculatie van de gechloreerde afgassen.

Extra aandacht zal nog gegeven moeten worden aan :

- a) een meer rigoureuze verwijdering der chloreeringsproducten;
- b) een betere uitwassching der aldehyden.

B. Eigenschappen van de propaanperoxyden.

Voortgezet analytisch onderzoek naar de samenstelling der propaanperoxyden en van hun gedrag bij ontleding zoowel bij kamertemperatuur als bij verhitting.

C. Winning van aldehyden uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.

1. Nadere uitwerking van de methoden ter bepaling van formaldehyde, acetaldehyde, enz. naast elkaar in zeer verdunde oplossingen ("kwart-destillatie-waarde"; dimethyldihydroresorcine-methode).
2. Verbetering van het uitwasschen der afgassen met water, concentreering der verkregen aldehyde-oplossingen en/of zoeken naar technische toepassingen voor deze oplossingen.

D. Oxydatie van aethaan.

In aansluiting aan de onder A genoemde punten nagaan of het daarbij gevondene ook verbeteringen kan opleveren voor de productie van peroxyden uit aethaan.

F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.o.

Uitvoering van het, onder gebruikmaking van "kunstmatig p.p.o." ontwikkelde, proces met werkelijk door oxydatie van propaan verkregen peroxyden.

G. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.1. Door gefractioneerde destillatie.

Nadere uitwerking van de methode met behulp van twee rectificatie-kolommen.

2. Via aardalkali-peroxyden.

Nadere uitwerking van de methode via calcium - of barium-peroxyde ? opvoeren van het rendement en van de economie van de aardalkali-peroxyd-bereiding en van de winning van H_2O_2 hieruit.

H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

Eventueele voortzetting van de research betreffende het door vacuümdroging opvoeren van het actief zuurstofgehalte van het semi-technische product van ca. 6 tot 8 à 9%.

Amsterdam, 4 Augustus 1941.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
J. Smittenberg.

3996-30/301 *A. de Wolffhoffman*
176

OVERZICHT VAN HET WERK VAN DE OXYDATIEGROEP
DER AFDEELING KC (Ir. KBOIJMAN EN Dr. Ir.
DEGENS) GEDURENDE DE MAANDEN JUNI EN JULI
1941 EN VAN HET WERKPROGRAMMA VOOR DEZE
GROEP VANAF 1 SEPTEMBER 1941.

004823

INHOUDSOPGAVE :

	<u>pag.</u>
<u>I. Inleiding.</u>	1
<u>II. Overzicht van het werk gedurende de maanden Juni en Juli 1941</u>	2
A. De oxydatie van propaan.	2
B. Winning en eigenschappen van de propaan- peroxyden	2
C. Winning van aldehyden en andere producten uit de afgassen der p.p.c.-bereiding	3
D. Oxydatie van methaan, aethaan, n-butsaan en iso-butaan	3
E. Directe toepassing van p.p.c. als oxydatie- middel in de organisch-chemische industrie	3
F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.c.	3
G. Verwerking van p.p.c. tot zuiver waterstofperoxyde	3
H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit water- stofperoxyde	5
<u>III. Werkprogramma vanaf 1 September 1941</u>	6

4

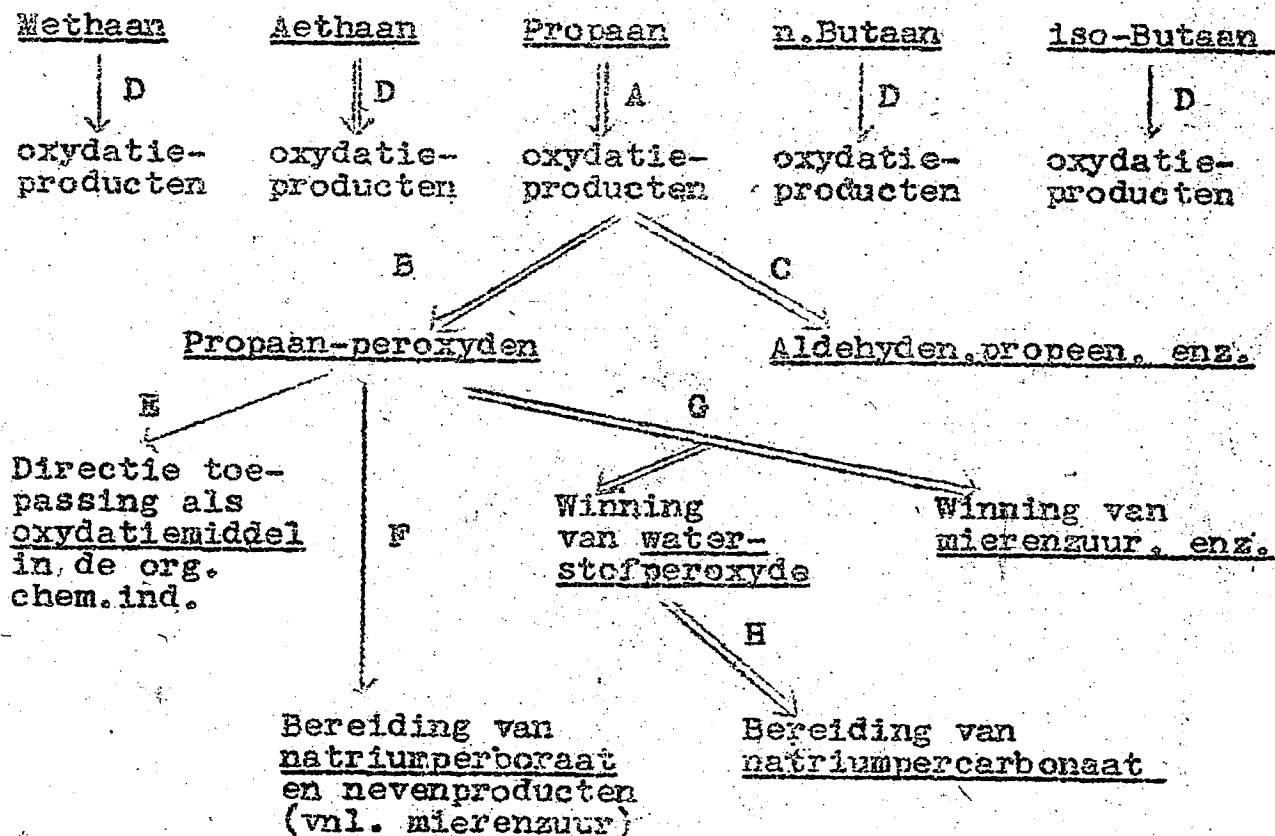
OVERZICHT VAN HET WERK VAN DE OXYDATIE-
GROEP DER AFDEELING KC (Ir. KOOLJMAN EN
Dr. Ir. DEGENS) GELORENDE DE MAANDEN JUNI
EN JULI 1941 EN VAN HET WERKPROGRAMMA
VOOR DEZE GROEP VANAF 1 SEPTEMBER 1941.

I. INLEIDING.

Sedert het vorige overzicht dd. 19 Mei 1941 hebben de onderzoekingen betreffende de oxydatie door zuurstof van de onder atmosferische condities gasvormige, verzadigde koolwaterstoffen en de toepassing van de daarbij gevormde producten op verschillende punten vorderingen gemaakt.

Overzichtelijkheidshalve laten wij hieronder nog even het reeds in het vorige overzicht aangegeven schema van de verschillende punten van onderzoek volgen.

De punten, waaraan in de maanden Juni en Juli 1941 gewerkt is, zijn aangeduid door een dubbele pijl.



- A. Oxydatie van propaan.
 B. Winning en eigenschappen van de propaanperoxyden.
 C. Winning van aldehyden en andere producten uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.
 D. Oxydatie van aethaan.
 E. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.
 F. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

II. OVERZICHT VAN HET WERK GEDURENDE DE MAANDEN JUNI EN JULI '41.

A. De oxydatie van propaan.

1. Invloed van verhoogden druk.

De apparatuur voor het uitvoeren van oxydatieproeven onder verhoogden druk (tot ca. 10 atm.) is medio Juli gereed gekomen. Verschillende voorbereidende maatregelen werden getroffen; met de eigenlijke proeven zal in September e.k. een begin gemaakt kunnen worden.

2. Invloed van bepaalde toevoegingen op de peroxyde-opbrengst.

Onderzocht werd of de toevoeging van een geringe hoeveelheid ozon (ca. 0.1 vol.% t.o.v. het totale gasmengsel) invloed uitoefende op de peroxyde-productie en het zuurstofverbruik. Bij gebruik van een propaan-zuurstof-mengsel met 90% propaan en onder toepassing van een contacttijd van 4.6 sec. kon echter bij geen enkele temperatuur eenige invloed van ozon aangetoond worden.

B. Winning en eigenschappen van de propaanperoxyden.

Er werden een tweetal nieuwe methoden onderzocht op hun bruikbaarheid bij het onderzoek van propaanperoxyden:

1. Een bepalingsmethode voor actieve zuurstof met behulp van thio-ureum, volgens een recente publicatie van Mahr, leverde geen bruikbare resultaten; zowel waterstofperoxyde als organische peroxyden blijken met dit reagens bij kamertemperatuur langzaam te reageren.
2. Als bruikbaar vervangingsmiddel voor de bepaling der "perboraat-activiteit" werd een methode gevonden, waar bij een grootheid bepaald wordt, die we de "bariumperoxyde-activiteit" genoemd hebben. De methode berust op de vorming van bariumperoxyde door reactie van bariumhydroxyde met "propaanperoxyden". Uit proeven met kunstmatige mengsels van waterstofperoxyde en formaldehyde kon afgeleid worden, dat de gevormde hoeveelheid bariumperoxyde binnen wijde grenzen equivalent is met de hoeveelheid "vrij" waterstofperoxyde. Deze nieuwe methode heeft het voordeel, dat ze in uitvoering iets sneller is dan de "perboraat-activiteitsmethode", en dat de resultaten ervan zich in een groot gebied beter aansluiten bij de theoretisch te verwachten resultaten dan die van de laatstgenoemde methode.

C. Winning van aldehyden en andere producten uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.

Teneinde een doeltreffend onderzoek betreffend de winning van aldehyden uit de afgassen der propaanperoxyde-bereiding mogelijk te maken, was het noodzakelijk te beschikken over afzonderlijke bepalingmethoden voor formaldehyde en acetaldehyde naast elkaar in zeer verdunde waterige oplossingen.

1. Er werd een methode uitgewerkt, berustend op het verschil in vluchtigheid tusschen de beide aldehyden. Het formaldehyde vormt met water een additieproduct, en is daardoor uit oplossingen in water moeilijker te vervluchtigen dan acetaldehyde. Door deze vervluchtiging op een gestandaardiseerde wijze uit te voeren (uitgaan van een oplossing met een bepaalde totaalconcentratie aan aldehyden, n.l. 0.01 n en het vierde gedeelte dezer oplossing overdestilleeren) kan uit het percentage overgedestilleerd totaal-aldehyde de verhouding tusschen formaldehyde en acetaldehyde in de uitgangso oplossing berekend worden.
2. Aangezien bovenomschreven methode nogal tijdrovend is, wordt ook nog gewerkt aan een tweede methode, berustend op het verschil in kristallisatiesnelheid tusschen verbindingen van dimethyldihydroresorcine met formaldehyde enerzijds en acetaldehyde anderzijds.

D. Oxydatie van methaan, aethaan, n.butaan en iso-butaan.

Aansluitend aan het onder A 2 vermelde onderzoek is nagegaan, of de peroxyde-productie bij oxydatie van aethaan wellicht door toevoeging van ozon gunstig beïnvloed zou kunnen worden. De uitgevoerde proeven leverden echter geen positief resultaat op.

E. Directe toepassing van p.p.o. als oxydatiemiddel in de organisch chemische industrie.

F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.o.

Aan deze onderwerpen werd in de afgelopen maanden op de afd. KC niet gewerkt.

G. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.

1. Bij de nadere uitwerking van de in het vorige overzicht geschetste werkwijze (vóórverhitting van de propaanperoxyden in tegenwoordigheid van vast natriumsulfaat, waarbij de oxyalkylperoxyden overgevoerd worden in zuren, zoals mierenzuur en azijnzuur, gevolgd door vacuumrectificatie van het resteerende

water-waterstofperoxyde-zuur-mengsel) is, niettegenstaande de aanwezigheid van vast natriumsulfaat, toch nog weer tegen het eind van de rectificatie een explosie opgetreden. Het concentreeren van waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van zelfs kleine hoeveelheden mierenzuur moet dus vermeden worden.

De werkwijze is nu zoodanig gewijzigd, dat gewerkt wordt met twee rectificatiekolommen. In de eerste kolom worden de vóórverhitte propaanperoxyden gefractionneerd, en wel zóó, dat aan den top een water-mierenzuur-mengsel ontwijkt, terwijl alle waterstofperoxyde terugvloeit. Het afgetopte water-mierenzuur-mengsel wordt nu ingevoerd in het midden van een tweede kolom. In deze kolom wordt het mierenzuur tezamen met een klein deel van het water (als azeotroop) gefractionneerd gecondenseerd, terwijl het leeuwendeel van het water de kolom als damp aan den top verlaat. Deze waterdamp wordt in een koeler gecondenseerd en daarna in de kookkolf van de eerste kolom teruggevoerd. Op deze wijze is het waarschijnlijk mogelijk het mierenzuur en eventueele hoogere organische zuren volledig te verwijderen en in de kookkolf van de eerste kolom een zuivere (b.v. ca. 12%-ige) H_2O_2 -oplossing over te houden, die daarna zonder groote bezwaren tot 30 of meer-procentig H_2O_2 te concentreeren is. Deze werkwijze moet nog nader bestudeerd worden; een octroolaanvraag is inmiddels in bewerking genomen.

2. Naast bovengeschetste werkwijze, berustend op een dubbele vacuumrectificatie der vóórverhitte propaanperoxyden, is inmiddels ook een op een geheel ander principe gebaseerde methode voor de bereiding van zuiver H_2O_2 uit propaanperoxyde ontdekt.

Het is n.l. mogelijk gebleken uit de propaanperoxyden door toevoeging van aardalkalihydroxyden (gehydrateerde) aardalkaliperoxyden neer te slaan.

Bij gebruik van barium-hydroxyde is de opbrengst aan bariumperoxyde in goede overeenstemming met de in de propaanperoxyden aanwezige hoeveelheid vrij waterstofperoxyde; de opbrengst aan (gehydrateerd) BaO_2 is over een wijd gebied equivalent met of zelfs iets groter dan de "perboraat-activiteit" der propaanperoxyden.

Bij calcium is de situatie nog gunstiger; vooral bij lage perboraat-activiteit der p.p.o. is de opbrengst aan gehydrateerd CaO_2 belangrijk hooger dan met deze perboraat-activiteit overeenkomt. Dit betekent, dat calciumhydroxyde in staat is ook aan een deel der oxyalkylperoxyden de actieve zuurstof te onttrekken d.w.z.; deze waarschijnlijk te doen dissociëren in

H₂O₂ en aldehyden. Dit is een reactie, waarnaar we lang gezocht hebben en die belangrijke perspectieven opent voor de verwerking van propaanperoxyden van minder goede kwaliteit, dus b.v. van de propaanperoxyden, die gevormd worden bij veelvuldige recirculatie van de afgassen der propaan-oxydatie.

Het is nu van groot belang geworden om na te gaan of het mogelijk is uit de gevormde aardalkali-peroxyden op economische wijze zuiver waterstofperoxyde te winnen.

De winning van H₂O₂ uit BaO₂ of CaO₂ is mogelijk o.a. met behulp van koolzuurgas :



Door het in acht nemen van bepaalde voorzorgen (voornamelijk het gebruik van Ca(OH)₂ van zéér groote zuiverheid) is het ons kort geleden gelukt, te komen tot een waterstofperoxyde-opbrengst van 98% (van de theoretische t.o.v. CaO₂) in een concentratie van 3 gew%. Aangezien hier een zeer zuivere H₂O₂-oplossing verkregen wordt, zal de concentreering tot 30%ig H₂O₂ wel geen groote moeilijkheden meer opleveren. Ook voor deze werkwijze is een octrooiaanvraag in voorbereiding.

H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

De semi-technische apparatuur voor de bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde en anhydrische soda (voornamelijk bestaande uit een mengtrommel van speciale constructie) kwam eind Juni gereed.

Bij de eerste proeven deden zich tal van moeilijkheden voor, hoofdzakelijk van mechanischen aard. Deze konden door een aantal wijzigingen in de constructie der mengtrommel overwonnen worden.

Het is thans met de beschikbare apparatuur mogelijk op semi-technische schaal natriumpercarbonaat te produceren in een hoeveelheid van ca. 450 kg per vijf werkdagen, waarbij een product verkregen wordt met 6.3% actieve zuurstof (samenstelling : 13.5% H₂O₂, 57.5% Na₂CO₃ en 29% H₂O).

Door vacuümdroging is het in principe mogelijk het actief-zuurstof-gehalte van dit product op te voeren tot 8 à 9%.

Momenteel is de beschikbare apparatuur ongeschikt om deze droging op technische schaal te realiseren. Het is gebleken, dat bij het begin der droging de temperatuur niet boven 32°C (smeltpunt van Na₂CO₃·10 H₂O) opgevoerd mag worden, aangezien dan een taai massa ontstaat waartegen het roerwerk niet bestand is. Om bij deze lage temperatuur nog een redelijke droogsnelheid te bereiken, zal het noodig zijn, met een hoog vacuum en een afvoerleiding van groote capaciteit te werken.

Aangezien de semitechnische productie van percarbonaat gestaakt moet worden wegens blokkeering ^{van} der sodavoorraad, zal nog nader beslist moeten worden of en in hoeverre, voortzetting van het researchwerk voor de bereiding van 8-9%ig percarbonaat verantwoord is.

III. WERKPROGRAMMA VANAF 1 SEPTEMBER 1941.

A. Oxydatie van propaan.

1. Invloed van den druk op de peroxyde-opbrengst.

Zoeken van de optimale condities van druk (tusschen 1 en 10 atm.) temperatuur (300-500°C) en contacttijd (1-20 sec.) voor de peroxyde-productie.

Bepalen van een complete stofbalans uit de hoeveelheid en samenstelling der gasvormige en vloeibare reactieproducten. Eventuele voortzetting van het onderzoek onder toepassing van recirculatie der afgassen.

2. Invloed van bepaalde toevoegingen op de peroxyde-opbrengst.

Voortzetting en uitbreiding van het onderzoek naar den invloed van acetaldehyde, formaldehyde, hoogere aldehyden, nitreuze dampen, alkylnitrieten, enz. op de peroxyde-opbrengst.

3. Verhooging van de peroxyde-opbrengst door recirculatie van de gechloreerde afgassen.

Extra aandacht zal nog gegeven moeten worden aan :

- a) een meer rigoureuze verwijdering der chloreeringsproducten;
- b) een betere uitwassing der aldehyden.

B. Eigenschappen van de propaanperoxyden.

Voortgezet analytisch onderzoek naar de samenstelling der propaanperoxyden en van hun gedrag bij ontleding zoowel bij kamertemperatuur als bij verhitting.

C. Winning van aldehyden uit de afgassen der p.p.o.-bereiding.

1. Nadere uitwerking van de methoden ter bepaling van formaldehyde, acetaldehyde, enz. naast elkaar in zeer verdunde oplossingen ("kwart-destillatie-waarde"; dimethyl-dihydroresorcine-methode).
2. Verbetering van het uitwassen der afgassen met water, concentreering der verkregen aldehyde-oplossingen en/of zoeken naar technische toepassingen voor deze oplossingen.

D. Oxydatie van aethaan.

In aansluiting aan de onder A genoemde punten nagaan of het daarbij gevondene ook verbeteringen kan opleveren voor de productie van peroxyden uit aethaan.

F. Bereiding van natriumperboraat uit p.p.o.

Uitvoering van het, onder gebruikmaking van "kunstmatig p.p.o." ontwikkelde, proces met werkelijk door oxydatie van propaan verkregen peroxyden.

G. Verwerking van p.p.o. tot zuiver waterstofperoxyde.1. Door gefractioneerde destillatie.

Nadere uitwerking van de methode met behulp van twee rectificatie-kolommen.

2. Via aardalkali-peroxyden.

Nadere uitwerking van de methode via calcium - of barium-peroxyde ; opvoeren van het rendement en van de economie van de aardalkali-peroxyd-bereiding en van de winning van H_2O_2 hieruit.

H. Bereiding van natriumpercarbonaat uit waterstofperoxyde.

Eventuele voortzetting van de research betreffende het door vacuumdroging opvoeren van het actief zuurstofgehalte van het semi-technische product van ca. 6 tot 8 à 9%.

Amsterdam, 4 Augustus 1941.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
J. Smittenberg.