

3996-30/301 et al

28 mei 1940

179

RAPPORT KC-21 004840

Titel: Onderzoek naar de bereiding van natriumperboraat en andere anorganische perverbindingen met behulp van propaanperoxyden.

Auteurs: W.L. Grijzen.

Doelstelling:

Bij de oxydatie van propaan en zuurstof ontstaat een waterig peroxyde-houdend product, hetwelk in staat blijkt voor een gedeelte  $\text{NaBO}_2$  te oxydeeren tot  $\text{NaBO}_3$ .

Aangezien de kostprijs van dit peroxyde-houdend condensaat (sgn. "p.p.o." = "propaanperoxyde") zeer laag is vergeleken bij  $\text{H}_2\text{O}_2$  meenden wij, dat het gerechtvaardigd was, een onderzoek te stellen naar de mogelijkheid het p.p.o. als grondstof voor de vervaardiging van  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{aq.}$  te gebruiken (Natriumperboraat, een belangrijk product voor de wasmachinelenindustrie).

Stand van het onderzoek:

a. aard van de koolwaterstofperoxyden.

Uit een onderzoek naar de samenstelling van het condensaat, verkregen uit propaan en zuurstof bij  $390-500^\circ\text{C}$  is komen vast te staan, dat dit condensaat bestaat uit de volgende verbindingen:

- $\text{H}_2\text{O}_2$
- aldehyde
- water.

In waterig milieu gaat het  $\text{H}_2\text{O}_2$  met het aanwezige aldehyde een verbinding aan onder vorming van een organisch peroxyde, n.l. dioxylalkylperoxyde. Dit dioxylalkylperoxyde ligt met zijn componenten in een bepaald evenwicht, de dissociatie van het organisch peroxyde is echter zeer gering ( $K=4 \times 10^{-2}$ ),

$$K = \frac{(\text{ald})^2 \times (\text{H}_2\text{O}_2)}{(\text{dioxylalkyl p.p.o.})}$$

De aard van het aldehyde is niet geheel met zekerheid bekend, wij hebben echter geen grond om aan te nemen, dat het aldehyde formaldehyde en acetaldehyde is.

Uit de laatste onderzoeken huldigen wij de meening, dat bij de oxydatie van propaan, het aldehyde onafhankelijk van het  $H_2O_2$  ontstaat. Zoo zijn proefomstandigheden bij de oxydatie gevonden, waarbij relatief slechts weinig aldehyde t.o.v.  $H_2O_2$  gevormd wordt.

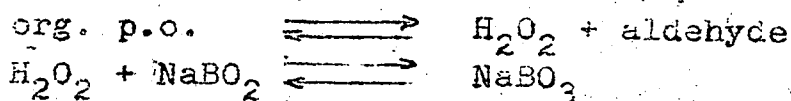
Van belang is nu te weten, dat het additieproduct tusschen  $H_2O_2$  en aldehyde - het dioxydialkylperoxyde - practisch niet actief is, zoodat de oxydatieve eigenschappen van het verkregen propaanperoxyde hoofdzakelijk bepaald wordt door het vrije  $H_2O_2$ .

b. Toepassingsmogelijkheid van het p.p.o. als oxydatiemiddel voor  $NaBO_2$ .

Het p.p.o. als zoodanig is een weinig stabiel product en zet voor 3% per dag om naar organische zuren. Dit is dan ook de reden, dat wij getracht hebben om de actieve zuurstof in een anderen bruikbaren vorm te brengen. Als meest gevraagd product kwam daarvoor het Natriumperboraat in aanmerking. Gedurende het onderzoek om het propaanperoxyde om te zetten in  $NaBO_3 \cdot 4 \text{ aq.}$  kwamen al spoedig bijzondere eigenschappen van deze omzetting aan het licht. Zoo bleek de oxydatie van metaboraat tot perboraat niet voor elk propaanperoxyde gelijk te zijn. Door vervaardiging van synthetische mengsels, bestaande uit  $H_2O_2$  + aldehyde, kwam aan het licht, dat de hoeveelheid  $NaBO_3 \cdot 4 \text{ aq.}$ , hetwelk door oxydatie van  $NaBO_2$  ontstond, ongeveer recht evenredig met de hoeveelheid aanwezige aldehyden was. De aldehyde-verhouding in een dergelijk synthetisch  $H_2O_2$  mengsel bleek een criterium voor zijn activiteit te zijn.

Deze waarnemingen met synthetische mengsels bleken bovendien zonder meer over te dragen op propaanperoxyde. De hoeveelheid Natriumperboraat, hetwelk men uit een bepaalde p.p.o. kan vormen is een maat voor de hoeveelheid vrij  $H_2O_2$ .

Het reactieverloop moet men als volgt zien:



waarbij alleen het vrij  $H_2O_2$  natriumperboraat kan vormen.

Het organisch peroxyde is inactief t.o.v.  $NaBO_2$ , omdat zijn dissociatie in de componenten te gering is.

c. De perboraatactiviteit.

Op deze wijze zijn wij ertoe gekomen om de zgn. perboraat-activiteit in te voeren, hetgeen praktisch de hoeveelheid vrij  $H_2O_2$  naast het organisch peroxyde geeft.

$$Pba = 100 \times \frac{\text{aantal mg. aeq. actieve O als NaBO}_3 \cdot 4 \text{ aq.}}{\text{totaal aantal mg. aeq. actieve O}}$$

$$Pba = 100 \quad \text{zuiver } H_2O_2$$

$$pba = 0 \quad 1 \text{ mol } H_2O_2 + \quad > \quad 2 \text{ mol aldehyde}$$

d. Productie aan NaBO<sub>3</sub>·4 aq.

Om de productie aan perboraat rendabel te maken, was het noodzakelijk om in de eerste plaats een hoog rendement t. o. v. de toegevoegde metaboraat te bereiken, om niet in hoge regeneratiekosten van het metaboraat te vervallen.

Wij hebben daarom voor verschillende p.p.o.'s (pba = 55, 65, 75 en 100) nagegaan in hoeverre bij toevoeging van verschillende hoeveelheden metaboraat het rendement t.o.v. deze grondstof verloopt. Daarbij bleek, dat het voorloopig niet mogelijk zou zijn om het  $NaBO_2$  quantitatief in  $NaBO_3$  om te zetten. Het optimale rendement is afhankelijk van de pba van het p.p.o. Zoo vonden wij:

pba van het p.p.o.	optimaal rendement t.o.v. $NaBO_2$	rendement actieve O
54	70%	40%
65	82%	50%
75	87%	65%
100	100%	100%

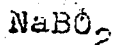
De laatste onderzoeken wezen erop, dat door verhooging van de peroxyde-concentratie betere rendementen te verkrijgen zouden zijn; hierover hadden wij echter nog geen gegevens verzameld.

Plannen voor verder onderzoek:

Eenmaal in het bezit van de beste bereidingscondities voor de vervaardiging van  $NaBO_3 \cdot 4 \text{ aq.}$  uit p.p.o. zouden wij de regeneratie van het onomgezet  $NaBO_2$  bestudeeren, tevens met het doel om de onomgezette peroxyden tot organische zuren te verwerken.

-4-

Wij konden in dit verband reeds definitief vaststellen, dat gedurende de bereiding van  $\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{ aq.}$  uit p.p.o. slechts in zeer geringe mate nevenreacties optraden, mits men de temperatuur gedurende de kristallisatie niet te hoog hield (ca. 5 tot  $10^\circ\text{C}$ ): De moederloog van de perboraatbereiding bevat dus: organisch peroxyde



Deze oplossing is echter instabiel. Bij zachte verwarming of gedurende eenige dagen staan, wordt het organisch p.p.o. omgezet tot vetzuren zouten, waarbij tevens het goed-oplosbare metaboraat overgaat in het weinig oplosbare boorzuur of borax. De reactie moeten wij als volgt beschouwen:

$$\text{dioxydialkyl p.o.} + 4 \text{ NaBO}_2 = 2 \text{ mol Na-vetzuurzout} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$$

$$\text{dioxydialkyl p.o.} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2 \text{ mol Na-vetzuurzout} + \text{H}_2\text{BO}_3$$

Eenerzijds is het noodzakelijk bij de regeneratie het goed-oplosbare metaboraat om te zetten tot een in water weinig oplosbare verbinding, anderzijds moet het streven daarop gericht zijn, geen natrium-ionen te verliezen. Laat men nu door verwarming van de moederloog de bovenstaande reacties intreden, dan moet men voor de bereiding van de organische zuren het vetzuurzout omzetten tot vrij organisch zuur. Deze omzetting kan uiteraard alleen geschieden door middel van de minerale zuren, waarna door destillatie het organisch zuur te winnen is. Het natrium-ion is dan praktisch verloren terwijl men wederom  $\text{NaOH}$  behoeft om het  $\text{H}_2\text{BO}_3$  tot metaboraat om te zetten.

Ons laatste plan was, om na de perboraatbereiding aan de moederloog boorzuur toe te voegen in zoo'n hoeveelheid, dat juist alle metaboraat omzet tot borax. Gezien de matige oplosbaarheid van borax in water, zou het mogelijk kunnen zijn om daaruit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  door kristallisatie te winnen. Dit gehele proces dient echter bij lage temperatuur ( $5 - 7^\circ\text{C}$ ) te worden uitgevoerd, opdat de bovenaangegeven reacties slechts in geringe mate plaats vinden.

Zoodra dit onderzoek ten einde is, zullen wij een semi-technische apparatuur voor de bereiding van  $\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{ aq.}$  ontwerpen, waaraan wij tevens een apparatuur verbinden ter verwerking van de moederloog.

004847

5-

Onze plannen zullen zich tevens richten op toepassingsmogelijkheden van het p.p.o. in de anorganische industrie.

Wij denken hierbij aan de vervaardiging van peroxyden als  $MgO_2$ ,  $CaO_2$ , Mg-perboraat, etc.

De toepassingsmogelijkheden van het p.p.o. in de organische chemie worden door Dr. Overhoff ter hand genomen (vgl. rapport CO-1).

Tenslotte zij vermeld, dat wij voornemens waren om het p.p.o. als zoodanig te stabiliseeren en als goedkoop bleekmiddel in den handel te brengen.

Amsterdam, 28 Mei 1940.

We.