

BEREIDING VAN ONVERZADIGDE  
VETALCOHOLEN DOOR HOMOGEEN  
GEKATALYSEERDE HYDROGENERING  
VAN ONVERZADIGDE VETZUREN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP  
AAN DE TECHNISCHE HOGESCHOOL TE  
DELFT OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNI-  
FICUS PROF. IR. H. J. DE WIJS, HOOGLERAAR  
IN DE AFDELING DER MIJNBOUWKUNDE,  
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE  
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 8 APRIL 1964  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

BERNHARD STOUTHAMER

scheikundig ingenieur

geboren te Zandvoort

de 25e april 1939



15040231

UITGEVERIJ WALTMAN - DELFT

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR  
PROF. DR. IR. J. C. VLUGTER



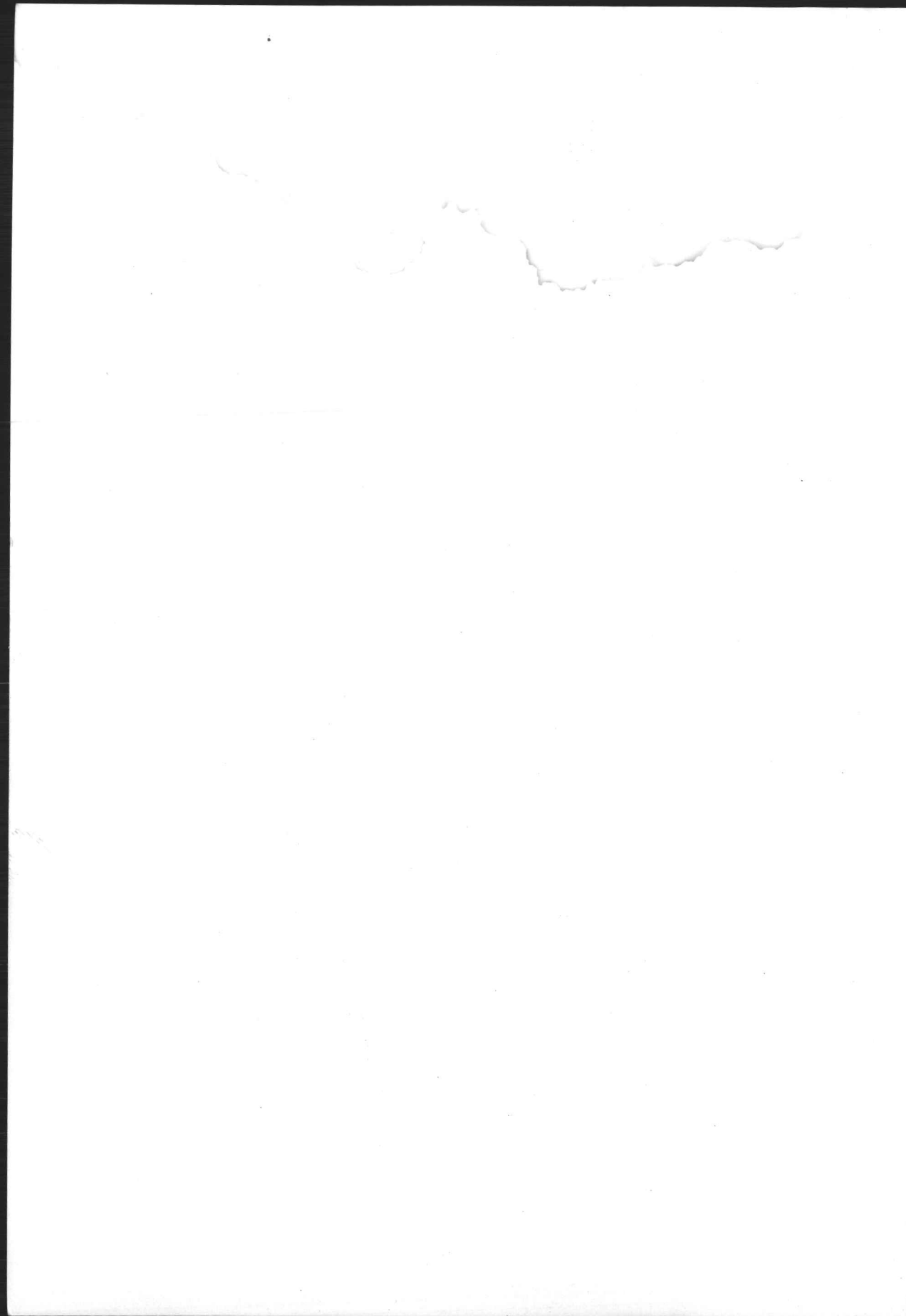
*Aan mijn ouders*

Op deze plaats betuig ik mijn dank aan allen  
die aan het tot stand komen van dit proefschrift  
hebben medegewerkt



## INHOUD

	pag.
INLEIDING . . . . .	9
HOOFDSTUK 1 Bereiding van onverzadigde vetalcoholen . . . . .	10
HOOFDSTUK 2 Onderzoek naar de hydrogenering van oliezuur onder invloed van koper- en cadmium-zeep als katalysator in roterende gasverwarmde autoclaven . . . . .	15
a. Apparatuur en grondstoffen . . . . .	15
b. Analysemethode . . . . .	16
c. Verloop van de hydrogenering . . . . .	17
HOOFDSTUK 3 Onderzoek naar de hydrogenering van oliezuur onder invloed van koper- en cadmium-zeep als katalysator in een verbeterd type autoclaaf . . . . .	24
3.1 Werkwijze . . . . .	24
a. Inleiding . . . . .	24
b. Apparatuur . . . . .	24
c. Keuze en bereiding oplosmiddel . . . . .	26
d. Analyses . . . . .	27
3.2 Invloed van de reactievariabelen . . . . .	28
a. Inleiding . . . . .	28
b. Invloed van de H <sub>2</sub> -concentratie . . . . .	30
c. Invloed van de Cu-concentratie . . . . .	30
d. Invloed van de Cd-concentratie . . . . .	32
e. Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid . . . . .	32
f. Invloed van de zuiverheid en het type zuur op het reactieverloop	33
g. Invloed van metaalzepen op het reactieverloop . . . . .	36
3.3 Onderzoek naar de rode kleur van de monsters . . . . .	36
a. Inleiding . . . . .	36
b. Eigenschappen van de rode monsters . . . . .	37
HOOFDSTUK 4 Invloed van de reactorwand op het verloop van de hydrogenering . . . . .	41
HOOFDSTUK 5 Mechanisme van de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep als katalysator . . . . .	43
HOOFDSTUK 6 Korte literatuursamenvatting . . . . .	49
a. Homogene activering van waterstof . . . . .	49
b. Bereiding en eigenschappen van koperhydride . . . . .	56
Samenvatting . . . . .	58
Zusammenfassung . . . . .	60
Bibliografie . . . . .	62



## INLEIDING

De synthetische bereiding van vetalcoholen uit vetzuren wordt al sinds vele jaren technisch uitgevoerd. De eerste installatie voor de katalytische hogedruk-hydrogenering van verzadigde vetzuren trad omstreeks 1930 in werking [1]. Hierin werd gebruik gemaakt van de zogenaamde „Adkins”-katalysator ( $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Nadien zijn vele andere typen katalysatoren voor deze hydrogeneringsreacties ontwikkeld, zodat de bereiding van verzadigde alcoholen nu geen probleem meer is. Moeilijker is de bereiding van onverzadigde vetalcoholen. Door kleine veranderingen aan te brengen in de katalysatoren die voor de bereiding van verzadigde alcoholen worden gebruikt, kan de selectiviteit van deze katalysatoren verbeterd worden.

In de literatuur betreffende de katalytische hogedruk-hydrogenering van verzadigde en onverzadigde vetzuren tot vetalcoholen zijn zeer vele katalysatoren beschreven; het mechanisme van de werking van deze katalysatoren is niet bekend.

De olieraffinaderij „Zuilen” te Maarsseveen heeft een proces geïmplementeerd [2], waarbij de katalysator voor de hydrogenering van onverzadigde vetzuren tot onverzadigde vetalcoholen in de vorm van metaalzeep aan het te hydrogeneren zuur wordt toegevoegd, zodat een homogene oplossing ontstaat. Door uit te gaan van Cu- en Cd-oleaat opgelost in oliezuur is het mogelijk selectief oleyl-alcohol te bereiden. Volgens dit octrooi worden de zepen eerst omgezet in colloïdale metaaldeeltjes, die als de eigenlijke katalysator zouden dienen. De aantrekkelijkheid van dit proces ligt in de grote selectiviteit, de lage prijs van de katalysator en de gemakkelijke dosering van de katalysator.

In dit proefschrift wordt een onderzoek beschreven naar dit proces. Het doel van dit onderzoek was niet het vinden van de optimale condities voor dit proces, maar de bestudering van de kinetiek, om aan de hand hiervan te komen tot een mogelijk reactiemechanisme. Het reactieverloop is bestudeerd aan de hydrogenering van verzadigde en onverzadigde vetzuren (caprinezuur, myristinezuur, stearinezuur, oliezuur, linolzuur, linoleenzuur).

Uit de grote overeenkomst tussen de gevonden kinetiek en de kinetiek van uit de literatuur bekende hydrogeneringen die gekatalyseerd worden door homogene hydrogeneringskatalysatoren, is een mechanisme opgesteld voor de hydrogenering van vetzuren onder invloed van Cu- en Cd-zepen, gebaseerd op homogene activering van waterstof.

## BEREIDING VAN ONVERZADIGDE VETALCOHOLEN

De belangrijkste natuurlijke bron van onverzadigde alcoholen (oleylalcohol) is de spermolie, waarin oleylalcohol als ester aanwezig is. Omdat de spermolie bereid wordt uit de kop van de potvis, is de produktie van natuurlijke oleylalcohol weinig voor uitbreiding vatbaar.

De vraag naar onverzadigde vetalcoholen is steeds stijgende, de onverzadigde vetalcoholen worden onder andere gebruikt in de wasmiddelen-industrie [3, 4], in de cosmetische industrie [5] en voor de bereiding van vetalcohol-ethers die toepassing vinden als emulgatoren, wasmiddelen, bevochtigers, avivagemiddelen en dispersiemiddelen [6]. Het is dan ook noodzakelijk geworden onverzadigde vetalcoholen (oleylalcohol) langs synthetische weg te bereiden. Omdat de onverzadigde vetzuren (oliezuur) wel in voldoende grote hoeveelheid beschikbaar zijn, was de aangewezen weg voor de bereiding van onverzadigde vetalcoholen (oleylalcohol) de reductie van onverzadigde vetzuren (oliezuur).

Voor de bereiding van oleylalcohol uit oliezuur zijn de volgende processen ontwikkeld:

1. *Reductie volgens Bouveault-Blanc* [4, 7]

In dit proces wordt aan de onverzadigde vetzure ester een suspensie van Na in een lagere alcohol toegevoegd. Het Na reageert met de lagere alcohol (b.v. methanol) onder vorming van waterstof. De vrijkomende waterstof reageert met de ester onder vorming van de overeenkomstige alcohol. De reductie is 97-98% selectief.

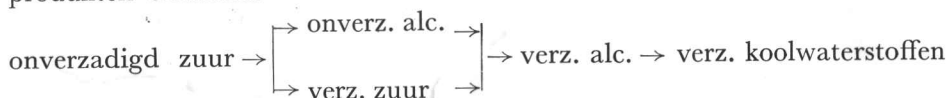
In 1954 werd dit proces beschouwd als het meest economische voor de bereiding van onverzadigde vetalcoholen [4].

2. *Katalytische reductie met methanol* [8]

Volgens een Amerikaans octrooi kunnen selectief vetalcoholen uit vetzuren bereid worden door een mengsel van vetzuur en methanol bij verhoogde temperatuur over een  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -katalysator te leiden. Onder invloed van deze katalysator ontleedt de methanol in CO en waterstof. De vrijkomende waterstof reageert met de carboxylgroep onder vorming van alcohol.

### 3. Katalytische hogedruk-hydrogenering van vetzuren of vetzuren esters

Bij de katalytische hogedruk-hydrogenering van vetzuren kunnen verschillende produkten ontstaan:



Dit heeft tot gevolg, dat wanneer we, uitgaande van een vetzuur de overeenkomstige alcohol willen bereiden, we strenge eisen moeten stellen aan de katalysator, vooral wanneer we uitgaande van een onverzadigd vetzuur de overeenkomstige onverzadigde alcohol willen bereiden.

In de literatuur zijn vele katalysatoren beschreven die min of meer met succes kunnen worden toegepast voor de hydrogenering van vetzuren of vetzuren esters tot vetalcoholen. Als katalysatoren zijn beschreven oxydische verbindingen, metalen en zepen. Wanneer oxyde of zeep als katalysator gebruikt wordt, rijst de vraag, in welke vorm de katalysator tijdens de hydrogenering aanwezig is. Oxyden kunnen in het te hydrogeneren vetzuur oplossen onder vorming van zepen, de ontstane zepen kunnen – evenals de oxyden – tot metaal gereduceerd worden. Op de vraag in welke vorm de katalysator tijdens de hydrogenering aanwezig is, wordt in de literatuur niet ingegaan.

In het hierna volgende zullen enkele voorbeelden van toegepaste katalysatoren voor de selectieve hydrogenering van vetzuren tot vetalcoholen worden besproken. Hierbij is vooral aandacht besteed aan die katalysatoren die in een of andere vorm koper en cadmium bevatten.

#### *Oxydische katalysatoren*

Een van de oudste katalysatoren voor de bereiding van vetalcoholen is de Adkins-katalysator. Deze katalysator bestaat uit bij verhoogde temperatuur ontleed en in sommige gevallen voorgereduceerde koperammonium-chromaat. Algemeen wordt aangenomen [9], dat deze katalysator bestaat uit  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Het is echter bekend [10], dat deze katalysator bij een temperatuur van  $130^\circ\text{C}$  en hoger overgaat in  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Bovendien is bekend, dat de hydrogenering van vetzuur onder invloed van  $\text{Cu}/\text{guhr}$  op de zelfde manier verloopt als de hydrogenering onder invloed van de Adkins-katalysator, zodat het de vraag is, of de Adkins-katalysator tijdens de hydrogenering wel uit  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestaat.

Voor de bereiding van verzadigde alcoholen is deze katalysator geschikt, maar voor de bereiding van onverzadigde alcoholen uit onverzadigde vetzuren is deze katalysator niet selectief genoeg. Bij gebruik van deze katalysator heeft toevoeging van Cd-zeep [11] of  $\text{CdCO}_3$  [12, 13] een sterke stijging van de selectiviteit tot gevolg.

Ook met  $\text{Cu}-\text{Cd}-\text{Zn}$ -chromiet [14] vindt een selectieve hydrogenering plaats.

Bij gebruik van CuO/guhr [15, 16] en CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17] (niet voorgereduceerd) vindt een niet-selectieve hydrogenering plaats. Bij gebruik van CuO/CdO/guhr [18, 19] is het mogelijk selectief de zuurgroep te hydrogeneren met behoud van de dubbele binding.

Door op ZnO-CdO ammoniumvanadaat aan te brengen [20] en dit te verhitten ontstaat een katalysator die selectief de zuurgroep hydrogeneert.

In de gevallen dat de katalysator in de oxydische vorm wordt toegevoegd, rijst de vraag in welke vorm de katalysator tijdens de hydrogenering aanwezig is. De oxyden kunnen in het te hydrogeneren zuur oplossen onder vorming van zepen, die op hun beurt – evenals de oxyden – gereduceerd kunnen worden tot metaal. In de literatuur (in hoofdzaak octrooi-literatuur) wordt op deze vraag niet ingegaan.

#### *Metallische katalysatoren*

Het aantal katalysatoren wat in metallische vorm wordt toegevoegd, is gering. Met Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „activer Tonerde” [21] ontstaan verzadigde vetalcoholen, met Cd „activer Tonerde” [21] ontstaan onverzadigde vetalcoholen. Het is te verwachten, dat in deze gevallen de drager van veel invloed is, omdat alleen in dit geval Cd de hydrogenering katalyseert (bij de andere toepassingen van Cd dient het Cd om de selectiviteit te verhogen).

#### *Zepen als katalysator*

Voor de bereiding van onverzadigde vetalcoholen kan ook worden uitgegaan van de metaalzepen van de overeenkomstige vetzuren. Zonder verdere toevoeging van katalysatoren kunnen sommige metaalzepen met waterstof reageren onder vorming van metaal en alcohol. Pb- en Cd-oleaat [22, 26] zijn selectief om te zetten in oleylalcohol, Cu- en Sn-oleaat [23, 24, 26, 27] geven als reactieproduct stearylalcohol. De combinatie van Cu- en Cd-oleaat geeft als reactieproduct oleylalcohol.

In plaats van uit te gaan van de zuivere zepen, is het ook mogelijk omzettingen van zuur in alcohol te krijgen door aan het te hydrogeneren zuur een kleine hoeveelheid zeep toe te voegen. Het is gebleken, dat de reactie gekatalyseerd door een kleine hoeveelheid Cu-zeep [28, 29] niet selectief verloopt, maar dat door toevoeging van Cd-zeep [2] aan het Cu-zeep-oliezuur mengsel de reactie wel selectief verloopt. Cd-, Ni-, Pb- en Co-zepen geven, indien in kleine hoeveelheid aan het te hydrogeneren zuur toegevoegd, geen aanleiding tot hydrogenering.

Bij gebruik van zepen als katalysator bestaat er een groot verschil in de reactietemperatuur indien we uitgaan van zuivere zeep (345 °C) of wanneer we uitgaan van een kleine hoeveelheid zeep opgelost in vetzuur (275 °C).

Uit deze gegevens ontstaat de indruk, dat de reactie tussen waterstof en

zuivere zeep op een ander mechanisme berust als de reactie tussen een verdunde zeepoplossing en waterstof. De besproken katalysatoren zijn samengevat in tabel 1.

Tabel 1. Overzicht van enkele katalysatoren voor de selectieve hogedrukhydrogenering van onverzadigde vetzuren tot onverzadigde vetalcoholen.

referentie	grondstof	katalysator	temp. °C	% alcohol	% behouden dubb. binding
11, 17	oliezuur	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280	64	4
15, 16, 18	oliezuur	CuO/guhr	280	40	31
12, 13	oliezuur	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CdCO <sub>3</sub>	280	92	97
11	oliezuur	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cd-zeep	280	93	80
11	oliezuur	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cd-zeep	340	97	50
14	oliezuur	Cu/Cd/Zn/Cr/O	380	75	77
18, 19	oliezuur	CuO/CdO/guhr	280	78	89
21	spermolie	Cd/„act. Tonerde”	250	99	95?
21	lijnolie	Cd/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Tonerde	250	99	99?
21	cocosvet	Cd/Cu/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Tonerde	250	99	0
23,25	Pb-oleaat	-	345	85?	85-95
25, 26	Cd-oleaat	-	345	90?	95
24, 26, 27	Cu-oleaat	-	345	99?	14
25	Cu+Cd-oleaat	-	345	hoog	hoog
28, 29	palmitinezuur	Cu-palmitaat } Cu-palmitaat }	275	97,5	
2	cocosvet oliezuur	Cu+Cd-oleaat	275	85-95	95

De waarden waarachter ? staat zijn niet nauwkeurig te berekenen uit de opgegeven kengetallen

Wanneer we nu die gevallen bekijken, waar sprake is van katalyse (dus die gevallen, waar wordt uitgegaan van zuivere zeep, uitgesloten) dan vallen de volgende punten op:

1. De vorm waarin de oxydische katalysatoren of de als zeep toegevoegde katalysator tijdens de hydrogenering van het vetzuur aanwezig is, is niet bekend.
2. Wanneer de katalysator in de vorm van oxyde of zeep wordt toegevoegd, blijkt dat CuO of Cu-zeep aanleiding geeft tot niet-selectieve hydrogenering, dat Cd-zeep inactief is en dat de combinaties CuO+CdCO<sub>3</sub>, CuO+Cd-zeep en Cu+Cd-zeep aanleiding geven tot selectieve hydrogenering.

Deze grote overeenkomst in de werking van in verschillende vorm toegevoegde koper-cadmium houdende katalysatoren doet vermoeden, dat de uiteindelijk actieve vorm van de katalysator in de gevallen dat de katalysator als oxyde, zeep of als mengsel van oxyde en zeep wordt toegevoegd, hetzelfde is.

De enige poging om het verloop van de hydrogenering van vetzuren tot vetalcoholen te verklaren, is van NORMANN [30]. NORMANN veronderstelt als tussenprodukt een half-acetaal, echter zonder dit tussenprodukt, dat ongeveer 5% van het reactiemengsel moet uitmaken, te hebben aangetoond. De som van zuur, alcohol en ester in het reactieprodukt is bij NORMANN ongeveer 50%. Het is te verwachten, dat bij de proeven van NORMANN door de lange reactietijd (2 uur) en de hoge reactietemperatuur (310–320 °C) volgreacties zijn opgetreden.

(Bij in dit proefschrift beschreven proeven met een zelfde type koperhoudende katalysator was de som van zuur, ester en alcohol steeds praktisch 100%.)

De door NORMANN opgestelde verklaring lijkt dan ook niet erg aannemelijk.



## ONDERZOEK NAAR DE HYDROGENERING VAN OLIEZUUR MET KOPER- EN CADMIUM-ZEEP ALS KATALYSATOR IN ROTERENDE GASVERWARMDE AUTOCLAVEN \*)

### a. Apparatuur en grondstoffen

Getracht is, de werkwijze zoals aangegeven in het Nederlands octrooi van „Zuilen”, dat als uitgangspunt voor dit onderzoek diende [2], na te werken.

De proeven werden uitgevoerd in een normale hogedruk autoclaaf. Het verhitten van de autoclaaf geschiedde door de autoclaaf om de lengteas in horizontale stand boven gasvlammen te roteren. Het grote nadeel van dit type autoclaaf is, dat er een relatief grote opwarm- en afkoelperiode ontstaat. (De opwarmperiode van 20 °C tot 250 °C is 25–40 minuten, de afkoelperiode is minimaal 1 uur). In deze opwarm- en afkoelperiode kunnen er veranderingen optreden in het katalysatorsysteem en de produktsamenstelling. Bovendien varieert de druk tijdens de proef sterk. Het grootste nadeel van dit type autoclaaf is, dat het niet mogelijk is tijdens de proef monsters af te tappen.

Het te hydrogeneren onverzadigde vetzuur werd in een glazen inzetvaatje in de autoclaaf geplaatst; in het glazen inzetvaatje werd 40 gram te hydrogeneren zuur-zeep mengsel gedaan. Als grondstof voor de proeven werd gebruik gemaakt van ruw oliezuur, olijfolievetzuren, methyloleaat, olijfolie en via de methylester destillatief gezuiverd oliezuur.

Het als katalysator gebruikte Cu- en Cd-oleaat werd op de volgende manieren gemaakt:

1. Wanneer werd uitgegaan van oliezuur of olijfolievetzuur als grondstof voor de hydrogenering, werd aan dit zuur Cu- en Cd-acetaat toegevoegd. Daarna werd de aldus verkregen suspensie gedurende 2 uur onder vacuum (2 cm Hg) verwarmd op 120 °C. Hierbij gaat de suspensie over in een oplossing van Cu- en Cd-oleaat in oliezuur, terwijl azijnzuur ontwijkt.
2. Wanneer olijfolie of methyloleaat als grondstof werd gebruikt, moest de zeep eerst apart worden bereid. Door aan een oplossing van Na-oleaat een oplossing van Cu- of Cd-acetaat toe te voegen ontstaat een neerslag van Cu- of Cd-oleaat. Na wassen met water en aceton werd het aldus verkregen produkt opgelost in het te hydrogeneren methyloleaat of olijfolie.

\*) Het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek is in de jaren 1958 tot 1961 door de heren VAN MOURIK, SEIP, VAN DER GRAAF, AVIS en SELLES uitgevoerd in het Laboratorium voor Chemische Technologie van de Technische Hogeschool te Delft.

## b. Analysemethode

In het reactieproduct van de hydrogenering kunnen de volgende stoffen verwacht worden:

- verzadigd en onverzadigd zuur;
- verzadigde en onverzadigde alcohol;
- de esters van bovengenoemde zuren en alcoholen;
- koolwaterstoffen.

Om na te gaan of en in welke mate hydrogenering heeft plaats gevonden, was het noodzakelijk de volgende grootheden in het reactieproduct te bepalen: % vrij zuur, % totaal zuur (dus vrij zuur en als ester gebonden zuur) % alcohol, % behoud dubbele binding. Het percentage gevormde koolwaterstof werd berekend uit de som van het totaal percentage zuur en alcohol. Wanneer deze som kleiner was dan 100%, werd aangenomen dat het verschil bestond uit koolwaterstoffen. De percentages vrij zuur, totaal zuur, alcohol en het percentage behoud dubbele binding werden berekend uit resp. het zuurgetal (Z.G.), verzepingsgetal (V.G.), hydroxylgetal (OH.G.) en het joodgetal (J.G.). De voorschriften voor de bepaling van deze kengetallen zijn overgenomen uit literatuur [31].

Uit de hydrogeneringsproducten werd eerst het koper en cadmium verwijderd door uitschudden van de monsters met waterig 2 N HCl. Daarna werd de olielaag geëxtraheerd met ether, het extract werd gedroogd over magnesiumsulfaat, waarna de ether in vacuum afgedampt werd.

**Zuurgetal:** dit is het aantal mg KOH dat nodig is om de in 1 gram produkt aanwezige vrije vetzuren te neutraliseren. Het zuurgetal wordt bepaald door een hoeveelheid produkt af te wegen in een Erlenmeyer en vervolgens op te lossen in een vooraf geneutraliseerd alcohol-ether (1:4) mengsel. Daarna wordt de oplossing getitreerd met 0,5 N KOH met fenolftaleïne als indicator.  
**Verzepingsgetal:** dit is het aantal mg KOH dat nodig is om de in 1 gram produkt aanwezige vrije of als ester gebonden vetzuren te neutraliseren. Het verzepingsgetal wordt bepaald door een hoeveelheid produkt af te wegen in een Erlenmeyer, vervolgens 25 ml 0,5 N alcoholische KOH aan het produkt toe te voegen en daarna 45 minuten te koken met een terugvloei-coeler. Daarna wordt de overmaat KOH teruggetitreerd met fenolftaleïne als indicator.

**Hydroxylgetal:** dit is het aantal mg KOH dat nodig is voor de neutralisatie van het azijnzuur dat gebonden wordt bij de acetylering van de in 1 gram produkt aanwezige alcoholen. De bepaling van het hydroxylgetal verloopt als volgt: Een hoeveelheid produkt wordt afgewogen in een rondkolfje van 150 ml. Hieraan wordt 5 ml van een oplossing van azijnzuuranhydride in pyridine toegevoegd (25 ml azijnzuuranhydride oplossen in pyridine tot een totaalvolume van 100 ml). Op het acetyleringskolfje wordt een stijgbuis geplaatst, waarna de

kolf ongeveer 1 uur op 80 °C verwarmd wordt. Daarna wordt door de stijgbuis 1 ml water toegevoegd om de overmaat azijnzuuranhydride over te voeren in azijnzuur. Het gevormde azijnzuur wordt teruggetitreerd met KOH. Joodgetal: dit is het aantal grammen halogeen, berekend als jodium, dat door 100 gram produkt kan worden opgenomen ter verzadiging van de dubbele bindingen.

Het joodgetal wordt bepaald door een hoeveelheid produkt af te wegen in een Erlenmeyer en op te lossen in 10 ml droge tetra. Vervolgens wordt 25 ml Wijs-oplossing aan de kolfinhoud toegevoegd (200% overmaat). Hierna wordt de Erlenmeyer gesloten en 2 uur in het donker bewaard. Daarna wordt de overmaat JCl met 10 ml 10% KJ-oplossing omgezet in J<sub>2</sub>. Het J<sub>2</sub> wordt, na toevoegen van 150 ml water, getitreerd met thiosulfaat. De Wijs-oplossing wordt bereid door aan een mengsel van 700 ml ijszijn en 300 ml tetra 9 gram JCl<sub>3</sub> toe te voegen en vervolgens zoveel J<sub>2</sub>, tot alle JCl<sub>3</sub> is overgegaan in JCl.

Bij de bepaling van de onverzadigdheid volgens Wijs moet er rekening mee worden gehouden, dat geconjugeerde dubbele bindingen niet volledig adderen, zodat een te lage waarde voor de onverzadigdheid wordt gevonden. Bij het bepalen van de onverzadigdheid van enkelvoudig onverzadigde verbindingen voldoet de methode van Wijs goed. [33].

Uit de gemeten kengetallen zijn de percentages zuur, alcohol, ester en het percentage behouden dubbele binding gemakkelijk te berekenen.

### c. Verloop van de hydrogenering

De selectiviteit van de hydrogenering van oliezuur, methyloleaat en olijfolie onder invloed van verschillende metaalzeppen is onderling vergeleken door de samenstelling van de reactieprodukten in een vierkant uit te zetten. De hoekpunten van het vierkant stellen opeenvolgend voor: 1: uitgangspunkt; 2: gewenst reactieprodukt (oleylalcohol); 3, 4: de ongewenste reactieprodukten verzadigde alcohol en verzadigd zuur.

Door WEBER [32] is gevonden, dat de samenstelling van de reactieprodukten van proeven, waarbij b.v. de reactietijd gevarieerd werd en de andere reactiecondities constant gehouden werden, in het vierkant op een hyperbool liggen. Wanneer de ene as van het vierkant de  $x$ -as is en de andere as de  $y$ -as, dan liggen de punten op een hyperbool van de gedaante  $y = x + x(1-x)/a + bx$ . De constanten  $a$  en  $b$  zijn kenmerkend voor de gebruikte katalysator. Deze beschrijvingswijze voor de selectiviteit van katalytische processen is volkomen empirisch, maar het vormt een belangrijk hulpmiddel voor de vergelijking van de selectiviteit van verschillende katalysatoren.

In fig. 1 is het verloop van de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu, Cd, Pb en Zn-zeep en van de combinaties Cu + Zn-zeep, Cu + Pb-zeep en Cu + Cd-zeep weergegeven.

De reactiecondities zijn vermeld in tabel 2.

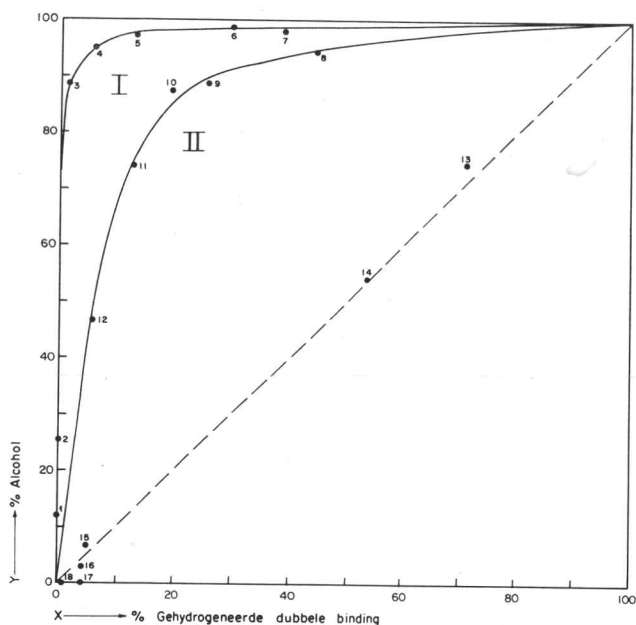


Fig. 1. Hydrogenering van oliezuur onder invloed van verschillende metaalzepen.

Tabel 2. Reactie-condities van de hydrogenering van oliezuur (J.G. = 89,0; OH.G. = 4,0; Z.G. = 193,6; E.G. = 5,0) onder invloed van Cu, Cd, Zn, Pb-zepen en de combinaties Cu+Zn, Cu+Pb, Cu+Cd-zepen.

proefno.	temperatuur in °C	reactieduur in minuten	hoeveelheid zeep in mol %	begindruk (20 °C) in atm. H <sub>2</sub>
2	300	28	Cu : Cd = 6,1 : 2,7	190
3	280-300	20	6,1 : 2,7	150
4	300	21	6,1 : 2,7	190
5	300	33	6,1 : 2,7	190
6	300	10	6,1 : 2,7	190
7	300	27	6,1 : 2,7	190
8	300	34	3,1 : 0,4	150
9	300	36	9,3 : 1,3	150
10	280-300	20	9,3 : 1,3	250
11	280-300	20	9,3 : 1,3	230
12	280-300	20	9,3 : 1,3	100
13	250	60	Cu : Zn = 5 : 5	150
14	250	60	Cu = 10	150
15	250	60	Zn = 10	150
16	250	60	Cd = 10	150
17	250	60	Pb = 10	150
18	250	60	Cu : Pb = 5 : 5	150

Onder de reactieduur is verstaan de tijd dat de temperatuur hoger was dan 270 °C (proef 2 t/m 12) of hoger dan 245 °C (proef 13 t/m 18).

In fig. 2 en 3 zijn de percentages zuur, alcohol, ester en het percentage behoud dubbele binding uitgezet tegen het percentage opgenomen waterstof (berekend op hydrogenering tot verzadigde alcohol).

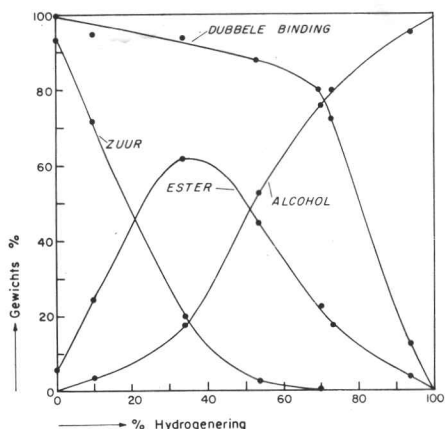


Fig. 2. Hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu+Cd-zeep (9,3 : 1,3).

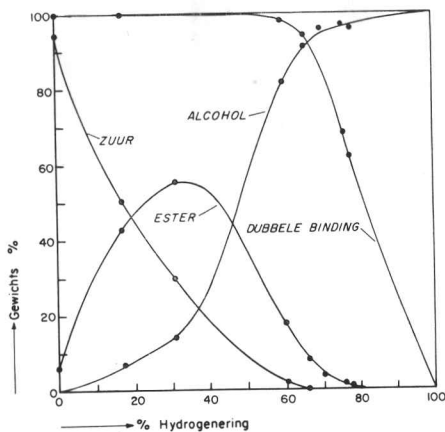


Fig. 3. Hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu+Cd-zeep (6,1 : 2,7).

Uit fig. 1 blijkt, dat het verloop van de selectiviteit goed weergegeven kan worden met een hyperbool.

$$\left( y = x + \frac{x(1-x)}{a+bx}; \quad \text{I: } \begin{matrix} a = 0,0014 \\ b = 1,02 \end{matrix}; \quad \text{II: } \begin{matrix} a = 0,092 \\ b = 0,82 \end{matrix} \right)$$

Cu-zeep geeft aanleiding tot niet-selectieve hydrogenering, Cd, Pb, Zn en de combinatie van Cu+Pb-zeep zijn inactief, de combinatie Cu+Zn-zeep is evenals Cu-zeep niet selectief. De selectiviteit van de hydrogenering, gekatalyseerd door Cu-zeep, stijgt door toevoegen van Cd-zeep. De reactie verloopt selectiever naarmate de verhouding Cu:Cd kleiner is.

Uit fig. 2 en 3 blijkt, dat de ontstane alcohol met de nog aanwezige vetzuren reageert onder vorming van ester. De som van het percentage zuur, alcohol en ester was steeds praktisch 100%, zodat geen koolwaterstoffen zijn gevormd.

In fig. 4 is de hydrogenering weergegeven van methyloleaat onder invloed van Cu- en Cd-oleaat (4:2 en 6:2). In deze figuur zijn ook 3 punten geplaatst (31, 32, 33) die betrekking hebben op de hydrogenering van olijfolie. Voor de analyse van deze monsters werden de monsters eerst met KOH verzeep, daarna werd het reactieproduct met HCl aangezuurd en de olie geëxtraheerd. De reactiecondities zijn vermeld in tabel 3. De kengetallen van het methyloleaat waren: E.G. = 193,8; J.G. = 88,6. De kengetallen van de verzeepde en aangezuurde olijfolie waren: Z.G. = 197; OH.G. = 2; J.G. = 87.

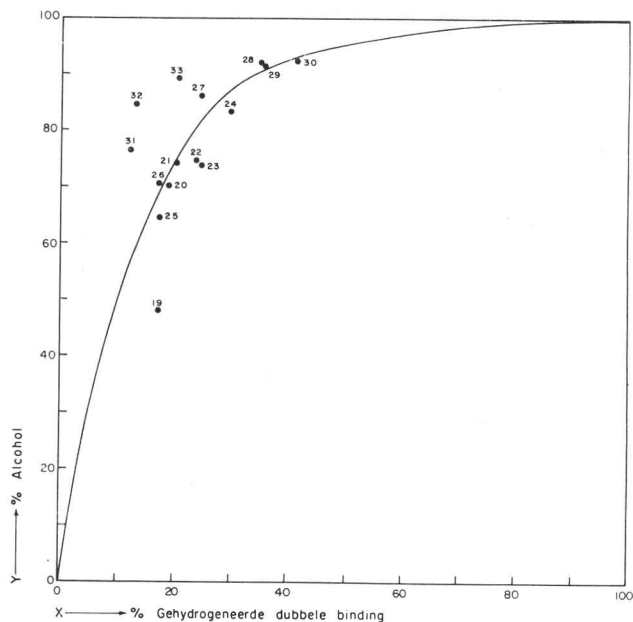


Fig. 4. Hydrogenering van methyloleaat en olijfolie onder invloed van Cu- en Cd-oleaat.

Tabel 3. Reactiecondities van de hydrogenering van methyloleaat en olijfolie onder invloed van Cu- en Cd-zeep (reactieduur 30 min.).

proefno.	temperatuur in °C	hoeveelheid zeep in mol %	begindruk in atm. H <sub>2</sub>	
19	315	Cu : Cd = 4 : 2	100	} methyloleaat
20	320	4 : 2	90	
21	325	4 : 2	110	
22	300	4 : 2	140	
23	315	4 : 2	120	
24	330	4 : 2	110	
25	315	6 : 2	100	
26	315	6 : 2	90	
27	315	6 : 2	120	
28	320	6 : 2	125	
29	315	6 : 2	90	} olijfolie
30	335	6 : 2	175	
31	315	4 : 2	110	
32	315	4 : 2	115	
33	315	6 : 2	110	

Uit fig. 4 blijkt, dat bij de hydrogenering van methyl-oleaat en olijfolie een zelfde selectiviteitsverloop optreedt als bij de hydrogenering van oliezuur.

$$\left( y = x + \frac{x(1-x)}{a+bx}; \quad a = 0,157 \quad b = 0,68 \right)$$

Tevens blijkt, dat de druk, de temperatuur en de verhouding van Cu: Cd

geen merkbare invloed hebben op de selectiviteit. Uit fig. 1 is gebleken, dat de selectiviteit stijgt bij dalen van de verhouding Cu:Cd. Kennelijk vindt deze selectiviteitsstijging alleen plaats bij de lage Cd-concentraties. (Dit is ook aangetoond in hoofdstuk 4).

Bij het openen van de autoclaaf na afloop van de hydrogenering bleken er steeds vaste deeltjes te zijn ontstaan. Deze vaste deeltjes werden afgecentrifugeerd en röntgenografisch onderzocht. Hierbij bleek, dat deze deeltjes bestonden uit de metalen Cu en Cd en hun oxyden. Wanneer deze vaste deeltjes opnieuw in vers oliezuur werden gedispergeerd, trad hydrogenering op indien de deeltjes naast de metalen ook de oxyden bevatten; indien de deeltjes alleen de metalen bevatten trad geen hydrogenering op. Kennelijk is dus de oxydische vorm van de katalysator van groot belang.

Om na te gaan of het oppervlak van de katalysator van invloed is op het reactieverloop werd CuO en CdO op een drager aangebracht. De verhouding Cu:Cd was steeds 2:1.

Het aanbrengen van de oxyden op de drager gebeurde door aan een waterige suspensie van de drager een oplossing van Cu- en Cd-nitrat toe te voegen. Daarna werd een natriumcarbonaat-oplossing toegevoegd. Het neerslag werd gewassen, gedroogd bij 125 °C en daarna verhit op 300 °C. Als drager is MgCO<sub>3</sub>, MgO en guhr gebruikt. Door het MgO op verschillende temperaturen te verhitten (450 °C en 600 °C) wordt het oppervlak van de drager sterk beïnvloed. De katalysator bevatte steeds 50 gewichts% metaaloxijde.

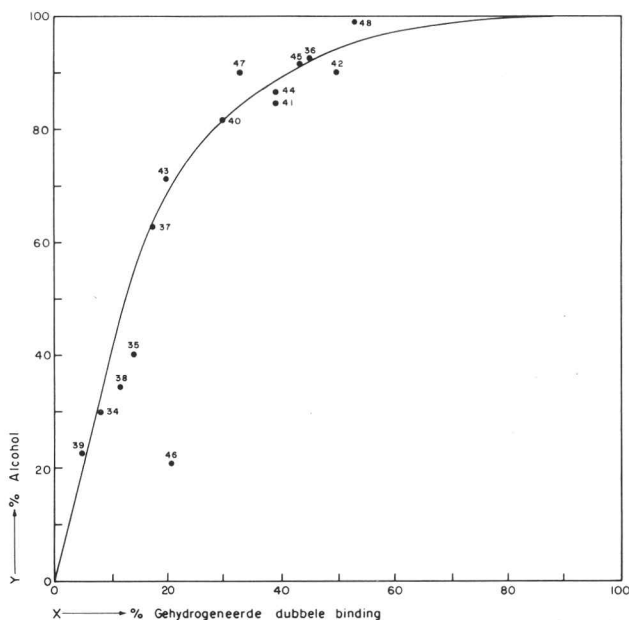


Fig. 5. Hydrogenering van oliezuur onder invloed van CuO—CdO op drager.

De hydrogeneringen zijn uitgevoerd met 35 gram oliezuur en 5 gram katalysator; de waterstofbegindruk was 120 atm; de reactietemperatuur was 315 °C. Ook werd een proef gedaan met een gedurende 4 uur op 300 °C onder H<sub>2</sub> voorgereduceerde guhr-katalysator. Het is te verwachten, dat bij deze voorreductie een gedeelte van het CuO overgaat in Cu. De verdere reactiecondities zijn vermeld in tabel 4.

Tabel 4. Hydrogenering van oliezuur met als katalysator CuO—CdO op drager.

proefno.	drager	reactieduur in min.
34	MgCO <sub>3</sub>	12
35	MgCO <sub>3</sub>	82
36	MgCO <sub>3</sub>	31
37	MgCO <sub>3</sub>	14
38	MgO 450 °C	5
39	MgO 450 °C	4
40	MgO 450 °C	15
41	MgO 450 °C	22
42	MgO 450 °C	49
43	MgO 600 °C	11
44	MgO 600 °C	26
45	MgO 600 °C	48
46 *)	guhr	30
47	guhr	8
48	guhr	11

\*) Deze katalysator was gedurende 4 uur onder H<sub>2</sub> verhit op 300 °C.

Uit fig. 5 blijkt, dat door de gezamenlijke waarnemingen van de proeven met katalysator op drager één hyperbool te trekken is.

$$\left( y = x + \frac{x(1-x)}{a+bx}; \quad a = 0,148 \quad b = 0,83 \right)$$

De selectiviteit wordt dus niet beïnvloed door de drager. De hydrogenering met de voorgereduceerde katalysator (proef 46) is veel minder selectief. Mogelijk wordt deze geringe selectiviteit veroorzaakt door metallisch koper.

Uit het feit, dat de drager van de katalysator niet van invloed is op het reactieverloop en uit de waarneming dat de vaste deeltjes alleen actief zijn wanneer deze deeltjes naast de metalen ook de oxyden bevatten, ontstaat de indruk, dat de katalytisch actieve vorm van de katalysator bestaat uit de *zepen* en niet, zoals in het octrooi, dat als uitgangspunt voor dit onderzoek diende, gesteld wordt, de metaaldeeltjes. Bij gebruik van CuO—CdO op drager zullen de oxyden in het te hydrogeneren zuur oplossen onder vorming van zepen.

De vorming van koolwaterstoffen was bij de beschreven proeven gering. Bij een temperatuur van 300 °C of lager trad in het geheel geen vorming van koolwaterstoffen op, bij 350 °C en een reactietijd van 50 minuten bleek 12% koolwaterstoffen te zijn ontstaan.



Uit het voorgaande is gebleken, dat oliezuur, methylelaat en olijfolie onder invloed van Cu- en Cd-zeep met een hoge selectiviteit omgezet kunnen worden in de overeenkomstige alcoholen. Om tot een nader inzicht in de werking van de katalysator te komen is het noodzakelijk de kinetiek van de hydrogenering te onderzoeken. In het gebruikte type autoclaaf is het onmogelijk kinetische metingen aan het te onderzoeken systeem uit te voeren, omdat zowel de opwarm- als de afkoelperiode het beeld kunnen vertroebelen; bovendien is tijdens de proef de druk niet constant; ook is het moeilijk na te gaan in hoeverre waterstofdifusie snelheidsbepalend is.

In hoofdstuk 3 is een onderzoek beschreven naar de kinetiek van dit proces; dit onderzoek is uitgevoerd in een verbeterd type autoclaaf.

ONDERZOEK NAAR DE HYDROGENERING VAN OLIEZUUR  
ONDER INVLOED VAN Cu- EN Cd-OLEAAT ALS KATALYSATOR  
IN EEN VERBETERD TYPE AUTOCLAAF

### 3.1 Werkwijze

#### 3.1.a Inleiding

Uit het voorgaande blijkt, dat indien we kinetisch onderzoek aan de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat willen verrichten, de opstelling zodanig moet zijn, dat:

1. het oliezuur-zeep mengsel direct op de reactiecondities is.
2. de reactiesnelheid niet bepaald mag worden door de waterstofdiffusie uit de gasfase naar de vloeistoffase.
3. monsters afgetapt kunnen worden zonder dat de reactie moet worden afgebroken.

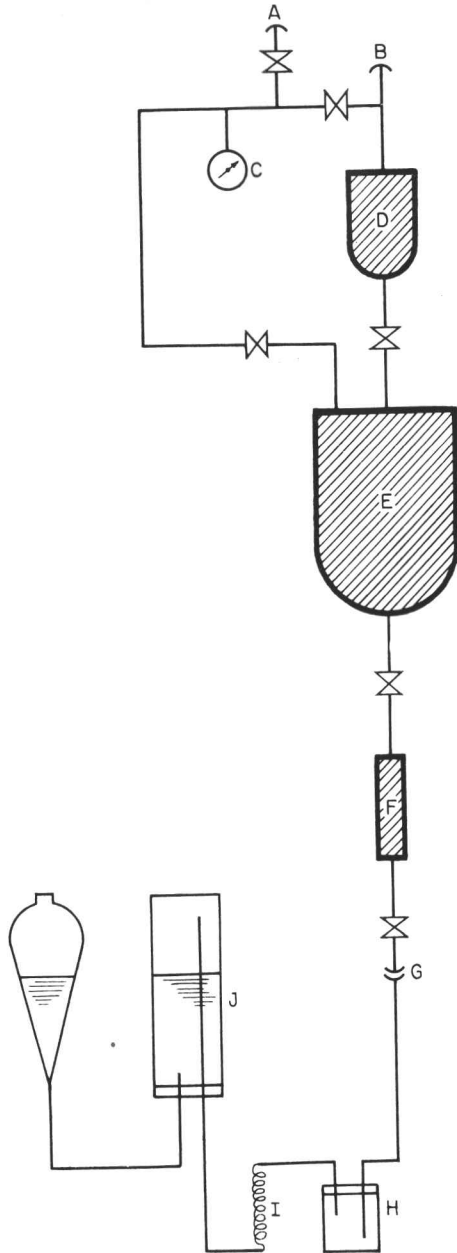
Aan deze eisen is op de volgende manier voldaan: een inert oplosmiddel wordt bij een temperatuur die enkele graden hoger is dan de reactietemperatuur en bij een druk die enkele tientallen atmosferen hoger is dan de reactiedruk verzadigd aan waterstof. In dit oplosmiddel wordt een kleine hoeveelheid oliezuur-zeep mengsel geperst. Deze werkwijze heeft tot gevolg dat het mengsel direct op temperatuur is, terwijl in het oplosmiddel voldoende waterstof voor de hydrogenering is opgelost. Door de keuze van het oplosmiddel, de verhouding oplosmiddel:oliezuur en de reactietemperatuur en druk is het mogelijk zodanig te werken, dat de oplossing steeds verzadigd blijft aan waterstof. Door nu aan deze autoclaafopstelling een sluisvaatje te koppelen kunnen monsters genomen worden zonder dat de proef moet worden afgebroken.

#### 3.1.b Apparatuur

Een schema van de gebruikte apparatuur is afgebeeld in fig. 6. De opstelling bestaat uit 3 onderling verbonden autoclaven, die met behulp van een elektromotor om een as die zich tussen de middelste en de bovenste autoclaaf bevindt, kan schommelen. De temperatuur wordt gemeten met thermo-elementen die zich in stalen buisjes in de autoclaven bevinden. De autoclaven worden elektrisch verhit, de temperatuur is binnen 1 °C constant te houden.

Via B en D wordt de autoclaaf E gevuld met 100 ml oplosmiddel. Daarna wordt via A waterstof ingeperst. Wanneer E op reactietemperatuur is en het

oplosmiddel verzadigd is aan waterstof, wordt in D het oliezuur-zeep mengsel gebracht, in totaal 14 ml. Daarna wordt in D waterstof geperst tot een druk die 100 atm hoger is dan de druk in E. Door nu de afsluiter tussen D en E te openen spuit het oliezuur-zeep mengsel in het oplosmiddel. Het aftappen van de monsters gaat via het sluisvaatje F.



VERKLARING

- A = Aansluiting waterstof
- B = Toevoer reactanten en katalysator
- C = Manometer
- D = Autoclaaf 1; inhoud 45 cc.
- E = Autoclaaf 2; inhoud 225 cc.
- F = Autoclaaf 3; inhoud 10 cc.
- G = Aftap monsters
- H = Opgangfles vloeistof
- I = Koelspiraal
- J = Gasburet

Fig. 6. Schema van gebruikte apparatuur.

De autoclaven schommelen continu, waardoor het oplossen van waterstof sneller plaats vindt en het oliezuur-zeep mengsel snel homogeen verdeeld is in het oplosmiddel. Om er zeker van te zijn, dat bij het begin van de proef het oplosmiddel inderdaad verzadigd is aan waterstof, wordt het oplosmiddel gedurende 1 tot 2 uur geschud met waterstof bij een druk die 100 atm hoger is dan de werkdruk. Wanneer daarna de druk afgelaten wordt tot de werkdruk, zijn we er zeker van dat het oplosmiddel verzadigd is aan waterstof. Na het inpersen van het oliezuur-zeep mengsel daalt de temperatuur van het mengsel ongeveer 10 °C; na 5 minuten is de temperatuur weer constant.

Omdat het mengsel van oliezuur en metaalzeepen bij de reactiecondities zeer corrosief kan zijn, is de gehele opstelling gemaakt van roestvrij staal 316.

### *3.1.c Keuze en bereiding oplosmiddel*

Het oplosmiddel moet aan de volgende eisen voldoen:

1. De oplosbaarheid van waterstof moet groot zijn.
2. Het oplosmiddel moet volkomen inert zijn, zowel bij de hydrogenering als bij de analyse.
3. De dampspanning van het oplosmiddel moet bij de reactiecondities (250–270 °C) laag zijn.

Door deze eisen ligt het voor de hand een normale alifatische verzadigde koolwaterstof te nemen. Uit de literatuur [37, 38] is bekend, dat de oplosbaarheid van waterstof in koolwaterstoffen toeneemt bij stijgende temperatuur en dalend moleculair gewicht van de koolwaterstof. Omdat zowel de dampspanning als het moleculairgewicht van de koolwaterstof laag moeten zijn, moet een compromis gezocht worden. Een verder limitering in de keuze is de beschikbaarheid van de koolwaterstof. Normale koolwaterstoffen kunnen bereid worden uit de alcoholen door katalytische hogedruk hydrogenering. WOJCIK-ADKINS [34] vermelden, dat bij hydrogenering van laurylalcohol bij 250 °C onder invloed van Raney-nikkel undecaan ontstaat. SCHRAUTH e.a. [35] vermelden dat bij de hydrogenering van laurinezuur onder invloed van Ni op guhr dodecaan ontstaat.

Om na te gaan of er inderdaad een dergelijk verschil bestaat tussen de werking van Ni op guhr en Raney-nikkel, werd laurinezuur en laurylalcohol gehydrogeneerd onder invloed van Ni op guhr en Raney-nikkel. Hierbij bleek, dat Raney-nikkel actief was bij 250 °C en dat Ni op guhr pas bij 360 °C actief was. Zowel bij gebruik van Raney-nikkel als bij gebruik van Ni op guhr ontstond als reactieproduct undecaan, methaan en water. Het methaan werd gaschromatografisch aangetoond, het undecaan werd afgedestilleerd en daarna werd de brekingsindex bepaald; deze kwam overeen met de uit de literatuur bekende waarde. De zuiverheid van het undecaan werd ook nog bepaald met behulp van een gas-vloeistof chromatograaf. Hierbij bleek, dat de retentietijd

van de component die 96% van het reactiemengsel uitmaakte, lag tussen die van n-decaan en n-dodecaan. Hieruit is geconcludeerd, dat deze component n-undecaan was. Als onzuiverheden waren aanwezig nonaan, decaan, dodecaan en tridecaan. Het totale percentage onzuiverheden was 4%.

Hieruit moet wel geconcludeerd worden, dat Ni op guhr en Raney-nikkel bij de hydrogenering van laurinezuur of laurylalcohol als reactieproduct n-undecaan geven.

Als oplosmiddel werd n-undecaan gekozen. Het undecaan werd bereid door n-dodecanol met 5 gew.% Raney-nikkel gedurende 2 uur te verhitten op 250 °C onder een waterstofdruk van 250 atm.

Het reactieproduct werd afgefiltreerd en daarna onder vacuum (15–20 mm Hg) gedestilleerd bij 80–90 °C. De brekingsindex van het verkregen product was  $n_{20}^D = 1,4173$ . Volgens de literatuur is de brekingsindex van undecaan 1,41727 [36].

De oplosbaarheid van waterstof in een mengsel van undecaan en oliezuur is bepaald in het zelfde apparaat als waarin de proeven zijn verricht (zie fig. 6). Het undecaan-oliezuur mengsel werd verzadigd aan H<sub>2</sub>. Daarna werd in het sluisvatje, dat op de zelfde temperatuur gebracht was als het undecaan-oliezuur mengsel, een monster afgetapt. Het in dit monster opgeloste gas werd, na expansie, in een gasburet bepaald. De oplosbaarheid van H<sub>2</sub> in een mengsel van n-undecaan (100 ml) en oliezuur (14 ml) is als functie van druk en temperatuur weergegeven in fig. 7.

Uit fig. 7 blijkt, dat bij 250 °C en 175 atm H<sub>2</sub> in 100 ml oplossing 4400 ml H<sub>2</sub> is opgelost. Voor de hydrogenering van het in 100 ml oplossing aanwezige oliezuur tot oleylalcohol is 0,1 grmol H<sub>2</sub> nodig. Uit het onderzoek is gebleken, dat maximaal 70% van het zuur wordt omgezet in alcohol, er wordt dus maximaal 0,07 grmol H<sub>2</sub> verbruikt. Opgelost is 0,2 grmol H<sub>2</sub>. De duur van de hydrogenering lag tussen 1 en 3 uur, zodat aangenomen mag worden, dat de oplossing steeds verzadigd is aan H<sub>2</sub>. (Dit is ook nagegaan bij 250 °C, 175 atm H<sub>2</sub>, 5 mol % Cu en 2,5 mol % Cd. Het bleek, dat de waterstofconcentratie tijdens de hydrogenering constant was en gelijk aan de waarde uit fig. 7.)

### 3.1.d Analyses

Door de verdunning van het oliezuur met undecaan kunnen de monsters voor de analyses gepipeteerd worden indien de hydrogenering selectief verlopen is. Dit is een groot voordeel boven het afwegen van de onverdunde monsters. Een nadeel is, dat de concentratie kleiner is, waardoor de analyses moeilijker worden.

Bij de proeven beschreven in hoofdstuk 2, is gebleken, dat bij temperaturen lager dan 300 °C geen vorming van koolwaterstoffen optreedt. Daarom is het voldoende in de monsters alleen de totale hoeveelheid zuur en de onverzadigdheid te bepalen. Het totale percentage alcohol wordt dan gevonden door van

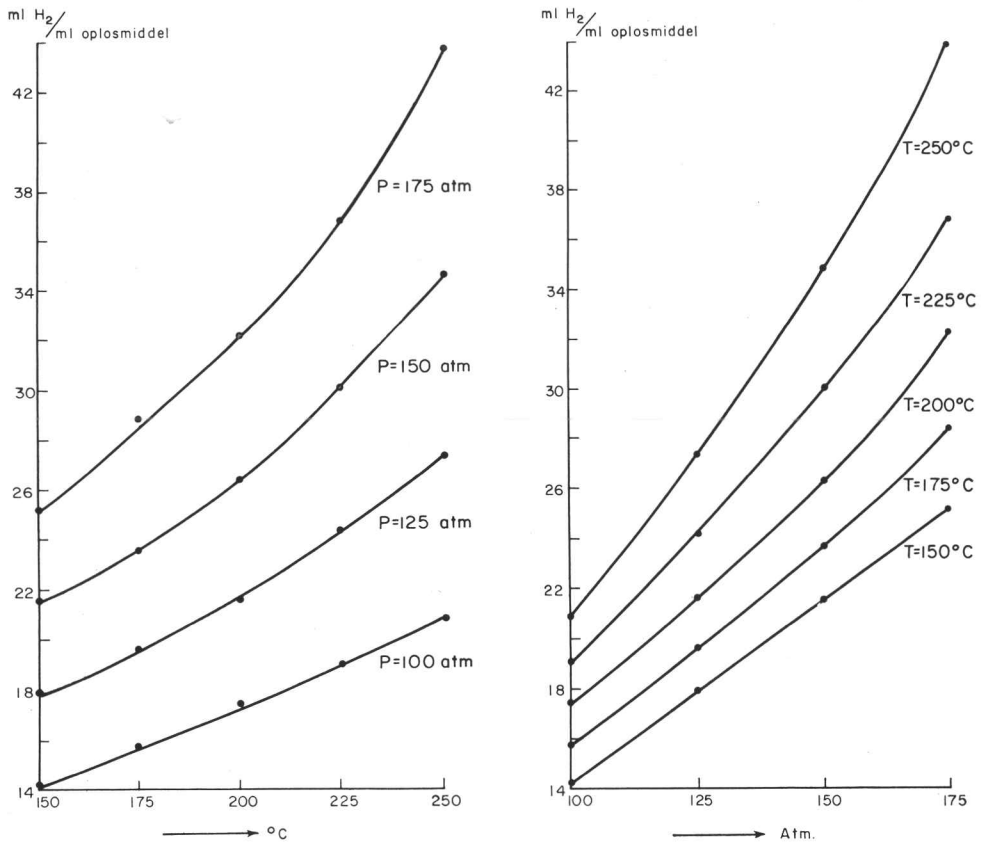


Fig. 7. Oplosbaarheid van waterstof in een mengsel van 100 ml undecaan en 14 ml oliezuur.

het oorspronkelijke zuurpercentage het gevonden percentage totaal zuur af te trekken.

De grootte van de monsters was 8 ml. Voor de bepaling van de totale hoeveelheid zuur werd 3 ml afgepipeteerd, voor de bepaling van het joodgetal werd 1 ml afgepipeteerd. De analyses verliepen verder zoals beschreven in hoofdstuk 2. Om het verloop van de hydrogenering te vervolgen werden tijdens de proef steeds monsters genomen, in totaal 8-12.

De analyseresultaten van deze monsters werden in grafiek uitgezet tegen de reactietijd (zie fig. 8). Het bleek dat, wanneer de reactie begonnen was, de punten steeds op een rechte lagen. Uit de helling van deze rechte werd de reactiesnelheid berekend.

## 3.2 Invloed van de reactievariabelen

### 3.2.a Inleiding

Bij de eerste proeven, uitgevoerd in een volkomen schoon geschuurde reactor

met 5 mol% Cu-zeep en 2,5 mol % Cd-zeep, 175 atm H<sub>2</sub> en 250 °C, trad in het geheel geen reactie op. De monsters waren grijs-troebel. Nadat de zelfde proef 5–10 maal herhaald was, trad selectieve hydrogenering op en waren de monsters diep rood-bruin, zonder vaste deeltjes. Op de wand van de reactor bleek zich een koper-cadmium laag te hebben afgezet.

Een dergelijk verloop is ook beschreven in het Nederlands octrooi 47.311. Hierin wordt de hydrogenering van onverzadigde vetzuren tot onverzadigde vetalcoholen onder invloed van CuO–CdO op guhr beschreven. Ook hier zijn enkele proeven nodig voordat de reactie op gang komt. Tijdens deze proeven ontstaat op de reactorwand een koper-cadmium laag. In het octrooi is sprake van een katalysator op drager; het valt echter te betwijfelen of tijdens de reactie de katalysator nog wel op de drager aanwezig is. De oxyden zullen bij de reactiecondities gemakkelijk oplossen onder vorming van zeep. Dat dit gebeurt wordt wel bewezen door de koper-cadmium laag op de reactorwand.

Wanneer de reactie eenmaal op gang was, werden steeds reproduceerbare waarden voor de reactiesnelheid gevonden. Op dit inloopeffect wordt nader ingegaan in hoofdstuk 4. Wanneer we de hoeveelheid zuur in de monsters uitzetten tegen de reactietijd, ontstaat een curve zoals weergegeven in fig. 8.

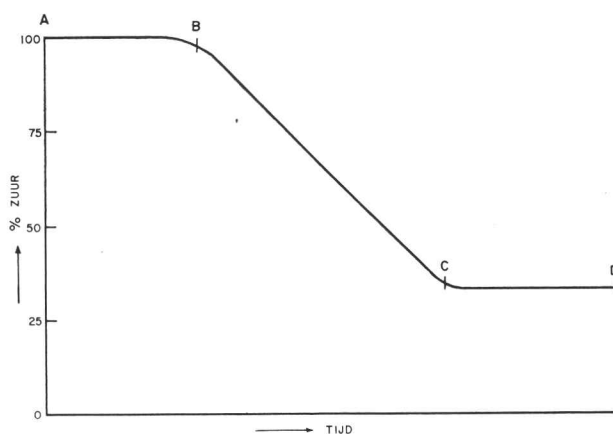


Fig. 8. Verloop van de hydrogenering van vetzuur onder invloed van Cu-en Cd-zeep in undecaan als oplosmiddel.

Van A tot B treedt geen hydrogenering op; de tijd tussen A en B varieerde tussen 10 en 40 minuten, in de meeste gevallen was de tijd tussen A en B 15–25 minuten. Na het inpersen van het zuur-zeep mengsel daalde de temperatuur ongeveer 10 °C. Na 10 minuten had zich de juiste temperatuur weer ingesteld. De meest voorkomende tijd tussen A en B (15–25 minuten) kan verklaard worden uit de aanvankelijke temperatuursdaling en de aanvankelijke inhomogene verdeling van het zuur in het oplosmiddel.

Van B tot C stijgt de hoeveelheid omgezet zuur lineair met de tijd. Afhankelijk van de reactiecondities was B-C 40 tot 180 minuten. Van C tot D treedt geen verdere hydrogenering meer op. Vóór C zijn de monsters homogeen en diep rood-bruin van kleur, na C zijn de monsters troebel en grijs. Na bezinking van de vaste deeltjes ontstaat een heldere kleurloze oplossing. De eindconversie ligt tussen 63 en 70%; hierop wordt nader ingegaan in hoofdstuk 5.

De Cu-concentratie blijft van A tot C constant en is gelijk aan de toegevoegde Cu-concentratie. Na C daalt de Cu-concentratie binnen enkele minuten tot 0.

De hydrogenering van oliezuur met een Cu-concentratie van 2,5 tot 7,5 mol % en een Cd-concentratie van 0,5 tot 5 mol % was volkomen selectief. Wanneer het gevonden percentage dubbele binding werd uitgezet tegen de tijd, werd een rechte gevonden; de punten lagen tussen 97 en 103%. De afwijking van 3% wordt veroorzaakt door de onnauwkeurigheid van de analyse.

Bij de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep als katalysator en in undecaan als oplosmiddel is het noodzakelijk uit te gaan van vers bereide oliezuur-zeep oplossingen. Verouderde oplossingen, ook wanneer deze oplossingen onder N<sub>2</sub> bij -15 °C bewaard zijn, zijn inactief. Bij de hydrogenering van deze oplossingen waren de monsters wel rood-bruin, maar er trad geen hydrogenering op. Voor de veroudering van de oliezuur-zeepoplossingen is geen verklaring gevonden. Mogelijk moet de verklaring gezocht worden in het ontstaan van oxydatieproducten van oliezuur onder invloed van cupri-zeep en (sporen) zuurstof.

### 3.2.b *Invloed van de H<sub>2</sub>-concentratie*

De invloed van de waterstofconcentratie op de reactiesnelheid is gemeten bij de volgende condities:

5 mol % Cu, 5 mol % Cd, 250 °C }  
5 mol % Cu, 2,5 mol % Cd, 250 °C } en variabele H<sub>2</sub>-concentratie.

De resultaten zijn weergegeven in fig. 9.

Hieruit blijkt, dat de reactiesnelheid eerste orde afhankelijk is van de H<sub>2</sub>-concentratie.

### 3.2.c *Invloed van de Cu-concentratie*

De invloed van de Cu-concentratie op de reactiesnelheid is gemeten bij de volgende condities:

2,5 mol % Cd, 175 atm H<sub>2</sub>, 250 °C }  
0 mol % Cd, 175 atm H<sub>2</sub>, 250 °C } en 0, 2,5, 5 en 7,5 mol % Cu.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 10.



Hieruit blijkt, dat de reactiesnelheid eerste orde afhankelijk is van de Cu-concentratie.

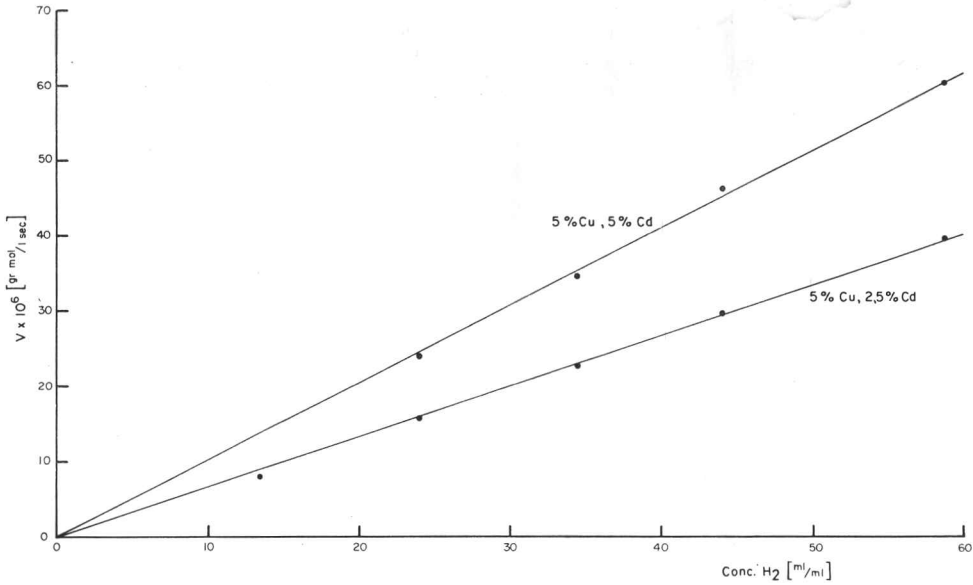


Fig. 9. Reactiesnelheidsafhankelijkheid van de H<sub>2</sub>-concentratie.

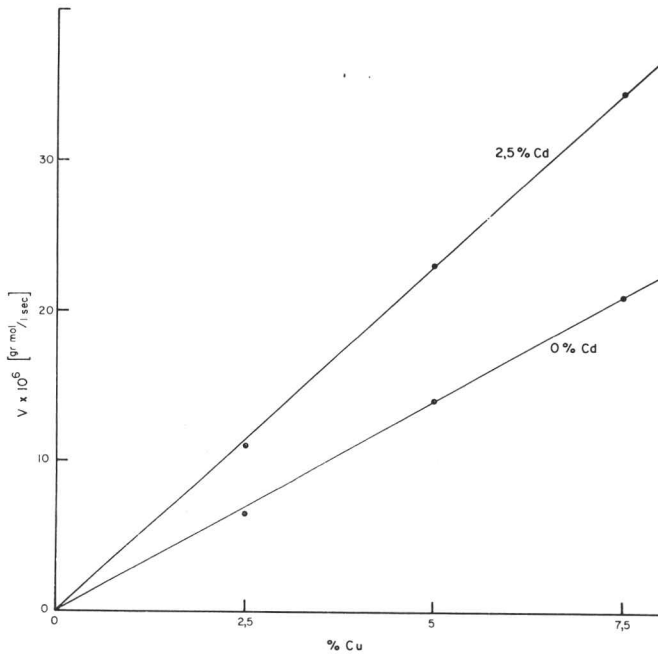


Fig. 10. Reactiesnelheidsafhankelijkheid van de Cu-concentratie.

### 3.2.d *Invloed van de Cd-concentratie*

Wanneer na een serie proeven met Cu + Cd-zeepp als katalysator proeven gedaan werden met alleen Cu-zeepp als katalysator, bleek de snelheid van de hydrogenering kleiner te zijn dan bij proeven met Cd-zeepp (zie fig. 10 en 11). De selectiviteit van de proeven met alleen Cu-zeepp was gering. Bij hydrogenering van oliezuur onder invloed van 2,5 mol % Cu-zeepp was de selectiviteit 70%, onder invloed van 5 mol % Cu-zeepp was de selectiviteit 65% en onder invloed van 7,5 mol % Cu-zeepp was de selectiviteit 26%. Opmerkelijk was, dat de selectiviteit bij het eerste monster (na 20 minuten) gedaald was tot de opgegeven waarde en daarna constant bleef.

Nadat 5-6 proeven zonder Cd-zeepp gedaan waren, trad bij de volgende proeven geen hydrogenering meer op. De monsters waren troebel grijs in plaats van helder rood. Kennelijk is dus Cd in een of andere vorm noodzakelijk voor de reactie. Dat na het weglaten van Cd-zeepp nog bij 5-6 proeven hydrogenering optrad, komt mogelijk omdat bij voorgaande proeven met Cd-zeepp op de wand van de reactor een hoeveelheid Cd is neergeslagen, die bij het weglaten van Cd langzaam op zal lossen (de hoeveelheid Cd is in de monsters van de proeven met alleen Cu-zeepp niet bepaald). Wanneer alle Cd is opgelost is geen katalyse door Cu-zeepp meer mogelijk. Op dit effect wordt nader teruggekomen in hoofdstuk 4.

De invloed van de Cd-concentratie op de reactiesnelheid is onderzocht bij de volgende condities: 5 mol % Cu-zeepp, 44 ml H<sub>2</sub>/ml oplossing, 245-270 °C en 0,5, 2,5, 5 mol % Cd-zeepp.

De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in fig. 11.

Uit fig. 11 blijkt, dat de snelheid van de hydrogenering lineair afhankelijk is van de Cd-concentratie. Wanneer we de „versterkingsfactor”  $\beta$  invoeren, waarbij  $\beta$  gedefinieerd is als  $\beta = (V_5 - V_0)/V_0$  ( $V_x$  = de hydrogeneringssnelheid bij  $x$  mol % Cd-zeepp) dan blijkt, dat  $\beta$  voor de verschillende temperaturen constant is, nl. 2,14.

Op dit zeepeffect wordt nader ingegaan in hoofdstuk 5.

### 3.2.e *Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid*

Om de invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid na te gaan zijn de gegevens uit fig. 11 gebruikt. In fig. 12 is  $\ln V$  uitgezet tegen  $1/T$  (voor de conditie 5 mol % Cu en 0 mol % Cd is de geëxtrapolerde waarde uit fig. 11 gebruikt.)

Over het meetgebied blijkt de  $\ln V - 1/T$  curve recht te zijn. Uit de helling van de rechte is  $E_{\text{Arr}}$  berekend. Deze blijkt voor de verschillende Cd-concentraties de zelfde waarde te hebben, nl. 26,7 kcal/mol; hieruit volgt dat  $\Delta H^* = 25,7$  kcal/mol.

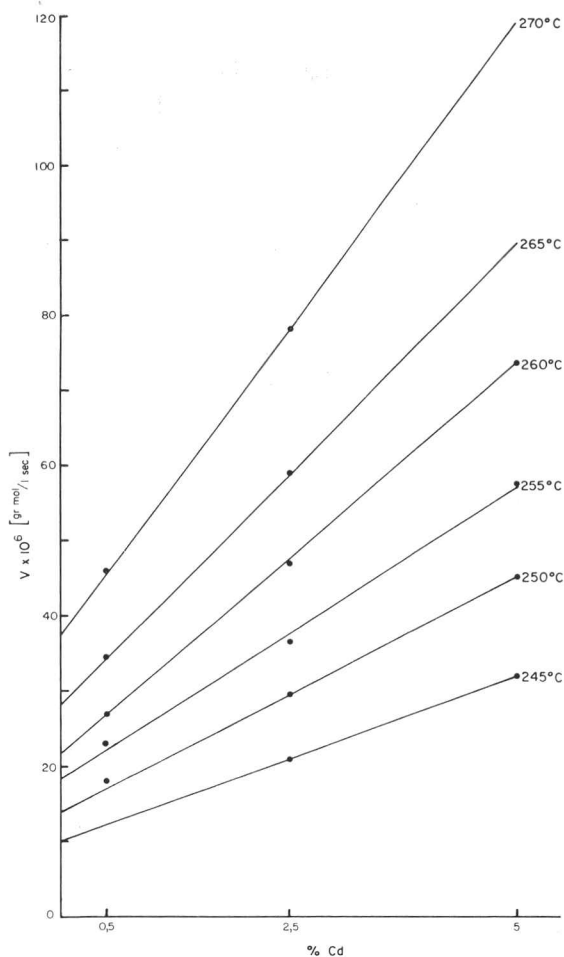


Fig. 11. Reactiesnelheidsafhanke-  
lijkheid van de Cd-zeep concen-  
tratie.

### 3.2.f Invloed van de zuiverheid en het type zuur op het reactieverloop

Als grondstof voor de hydrogenering van oliezuur zijn 3 typen oliezuur, afkomstig van Gouda-Apollo, gebruikt. Deze „oleïne” is bereid door scheiding van vetzuren, afkomstig van vetsplitsing van natuurlijke vetten. Dit heeft tot gevolg dat de „oleïne” een mengsel van verschillende vetzuren is.

De volgende typen oliezuur zijn gebruikt:

1. Voorgezuiverde oleïne	2. Selectief geharde oleïne
zuurgetal 198	199
verz.getal 202	202
joodgetal 92	91
% linolzuur 10	2,2
% linoleenz. 1	0,6
% oliezuur 80	85

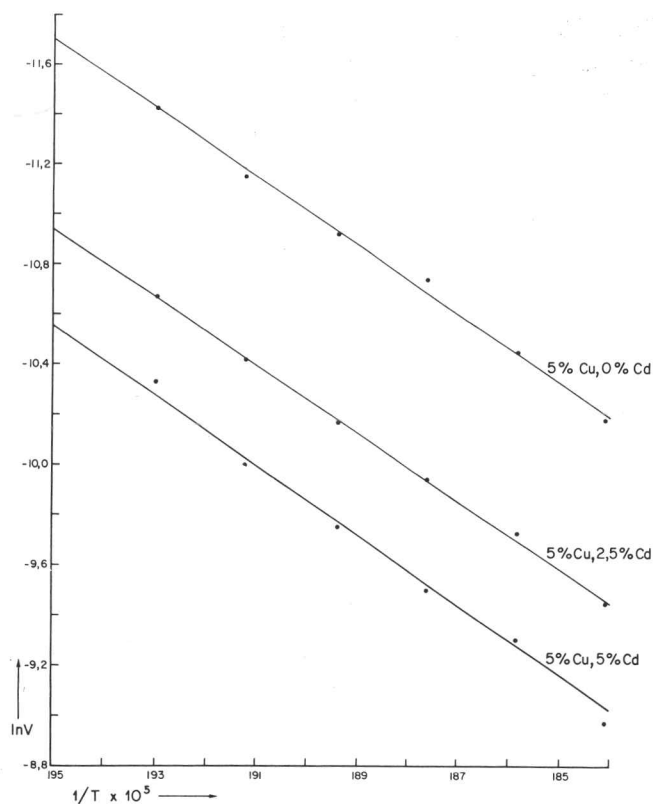


Fig. 12. Reactiesnelheidsafhankelijkheid van de temperatuur.

3. Als derde grondstof is oliezuur gebruikt, dat reeds 3 jaar in het laboratorium voor Oliën en Vetten van de T.H. te Delft aanwezig was. Dit produkt was, in tegenstelling tot de eerste twee produkten, die slechts zeer zwak gekleurd waren, sterk verkleurd.

De kengetallen van dit produkt waren: Z.G. = 199,1; V.G. = 201,1; J.G. = 95,9.

Het bleek, dat de hydrogeneringssnelheid van deze drie typen oliezuur hetzelfde was.

Om de invloed na te gaan van het aantal C-atomen van het vetzuur op de hydrogeneringssnelheid zijn stearinezuur, myristinezuur en caprinezuur onderzocht bij de volgende reactiecondities: 250°C, 175 atm. H<sub>2</sub>, 5 mol % Cu, 2,5 mol % Cd. (Deze vetzuren waren afkomstig van Fluka A.G.; de zuiverheid van deze produkten was meer dan 99%.)

Om de invloed van de dubbele binding op het reactieverloop na te gaan, zijn linolzuur en linoleenzuur onderzocht. (Deze produkten waren afkomstig

van British Drug Houses). De reactiecondities waren hetzelfde als voor de hierboven genoemde verzadigde vetzuren.

Bij de hydrogenering van deze verzadigde en onverzadigde vetzuren was het reactieverloop en de kleur van de monsters hetzelfde als bij de hydrogenering van oliezuur; alleen de hydrogeneringssnelheid was in sommige gevallen anders. De relatieve snelheid van de hydrogenering van de verschillende zuren is vermeld in tabel 5; hierin is de hydrogeneringssnelheid van oliezuur 1 gesteld.

Tabel 5. Relatieve hydrogeneringssnelheid van verschillende vetzuren.

linoleenzuur	0,98	stearinezuur	1,00
linolzuur	0,98	myristinezuur	0,92
oliezuur	1,00	caprinezuur	0,86

Uit tabel 5 blijkt, dat de onverzadigdheid van het vetzuur geen merkbare invloed heeft op het hydrogeneringsverloop; tevens blijkt, dat bij dalend aantal C-atomen van het vetzuur ook de hydrogeneringssnelheid kleiner wordt.

De selectiviteit van de hydrogenering van oliezuur en linolzuur, bepaald volgens de jood-additiemethode van Wijs, was 100%. Bij de hydrogenering van linoleenzuur trad een kleine daling op in het joodgetal (zie fig. 13).

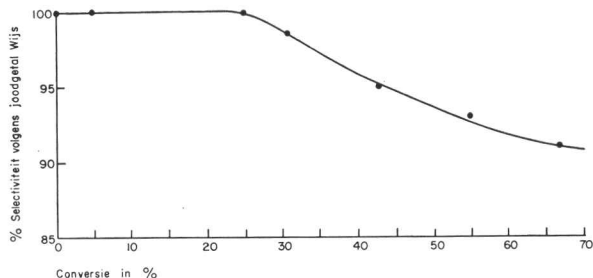


Fig. 13. Daling van de selectiviteit van de hydrogenering van linoleenzuur, bepaald volgens de jood-additiemethode van Wijs.

Deze daling van het joodgetal kan veroorzaakt zijn door hydrogenering van dubbele bindingen, maar ook door conjugatie van dubbele bindingen (geconjugeerde systemen adderen niet kwantitatief bij de bepaling van het joodgetal volgens Wijs. Dit heeft tot gevolg dat te lage waarden gevonden worden).

De daling van het joodgetal bij de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu-zeep verloopt zeer snel en blijft daarna constant (zie 3.2.d.) Deze selectiviteitsdaling is alleen gevonden bij zeer lage Cd-zeep concentratie. De hydrogenering van linoleenzuur is uitgevoerd bij een Cd-zeepconcentratie van 2,5 mol %, de selectiviteitsdaling was geleidelijk. Het lijkt dan ook waar-

schijnlijk dat de daling veroorzaakt wordt door conjugatie en niet door hydrogenering.

### 3.2.g Invloed van metaalzeepen op het reactieverloop

In 3.2.d is aangetoond, dat Cd-zeep de reactiesnelheid sterk beïnvloed. Om na te gaan of ook andere metaalzeepen een zelfde werking vertonen als Cd-zeep,

zijn de volgende metaalzeepen onderzocht: Na-, Zn-, Ca-, Mg-, Ba-zeep. De combinatie van Cu-zeep met een van deze zeepen gaf geen hydrogenering, de monsters waren grijs-troebel. Bij de combinatie 5 mol % Cu, 1 mol % Cd en een van bovengenoemde zeepen trad wel selectieve hydrogenering op.

De resultaten van deze proeven zijn weergegeven in fig. 14. In fig. 14 is de relatieve snelheid van de hydrogenering, berekend ten opzichte van de snelheid bij 5% Cu en 1% Cd, uitgezet tegen de toegevoegde hoeveelheid zeep. De proeven zijn gedaan bij 175 atm H<sub>2</sub> en 250 °C. Uit deze grafiek blijkt, dat met uitzondering van de combinatie Cu-Cd-Zn de hydrogeneringssnelheid lineair afhankelijk is van de toegevoegde hoeveelheid zeep. Op dit effect wordt nader ingegaan in hoofdstuk 4 en 5.

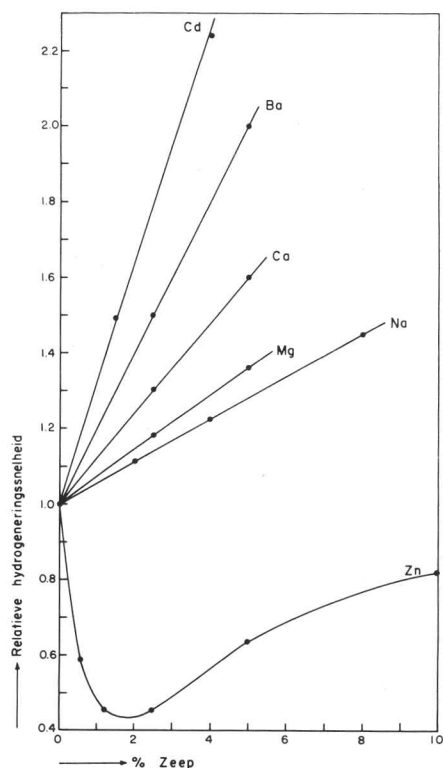


Fig. 14. Invloed van zeepen op de reactiesnelheid.

## 3.3 Onderzoek naar de rode kleur van de monsters

### 3.3.a Inleiding

De tijdens de hydrogenering afgetapte monsters zijn aanvankelijk diep roodbruin van kleur. Zolang de monsters deze kleur hebben, vindt nog hydrogenering plaats. Na verloop van tijd worden de monsters troebel grijs, terwijl dan gelijktijdig de hydrogenering ophoudt. Hieruit ontstaat de indruk, dat de stof die de rode kleur veroorzaakt mogelijk zelf deel uit maakt van de kataly-

sator. Uit het voorgaande onderzoek is gebleken, dat het katalytisch actieve deel van het katalysatorsysteem uit een koperverbinding moet bestaan (Cu + Cd-zeep is actief, Cd-zeep is inactief). Het is dan ook waarschijnlijk dat de rode kleur veroorzaakt wordt door een koper bevattende stof.

Op het oog zijn de monsters volkomen homogeen. Uit de literatuur [52] betreffende de homogene activering van  $H_2$  is bekend dat cupri- en cupro-zeepen  $H_2$  homogeen kunnen activeren (de reductie van cupri- tot cupro-heptylaat vindt reeds plaats bij  $140^\circ C$  en 1 atm  $H_2$ ). Als tussenproduct bij de homogene activering van  $H_2$  door cupro-verbindingen ontstaat CuH. De kleur van CuH opgelost in pyridine is bloed-rood. De kleur van CuH in oliezuur is in de literatuur niet beschreven, evenmin als de kleur van cupro-oleaat. In het octrooi dat als uitgangspunt voor dit onderzoek diende, werd verondersteld, dat de katalyse veroorzaakt wordt door Cu-Cd metaaldeeltjes.

### 3.3.b *Eigenschappen van de rode monsters*

De rode monsters zijn onder  $N_2$  onbeperkt houdbaar, aan de lucht treedt snel oxydatie op, waarbij weer de groen-blauwe cupri-kleur ontstaat. De monsters vertonen geen Tyndall-effect; na 1 uur centrifugeren bij 3000 g ontstaat geen neerslag. Op de monsters vormen zich soms koperachtige vliezen; deze vliezen vormen zich ook aan de wand van de monsterflesjes. Onder invloed van zuurstof-vrije organische cupri-oplossingen treedt ontkleuring van de monsters op.

Wanneer de reactor, gevuld met een oplossing van Cu- en Cd-zeep in oliezuur, onder 200 atm  $H_2$  snel opgewarmd wordt tot  $250^\circ C$ , ontstaat een suspensie van donkere deeltjes in een rode oplossing. Wanneer we deze suspensie verdunnen met undecaan of benzeen, ontstaat een rode oplossing. Wanneer we aan de suspensie ethylalcohol toevoegen, ontstaat een neerslag. Dit neerslag lost op in ether, benzeen en undecaan onder vorming van een rode oplossing.

Wanneer het neerslag onder vacuum gedroogd wordt, ontstaat een zwart-bruin poeder. Dit poeder is ook weer oplosbaar in verschillende oplosmiddelen, waarbij een rode oplossing ontstaat.

Wanneer de vaste stof enige tijd met benzoylchloride op het waterbad verhit wordt, is na verzeping van de overmaat benzoylchloride met fuchsine-reagens aldehyde aantoonbaar. Kennelijk bevat de vaste stof dus een actieve waterstof.

Wanneer de vaste stof geschud wordt met een waterige jodium-oplossing ontstaat onder opname van jodium een lichtgekleurd neerslag. Bij verhitten van de vaste stof onder  $N_2$  ontstaat bij  $250^\circ C$  waterstof. Het onderzoek naar de eigenschappen van de vaste stof werd bemoeilijkt door de grote zuurstof-gevoeligheid van de stof. Het was dan ook noodzakelijk steeds onder  $N_2$  te werken en alle vloeistoffen voor gebruik te ontluichten.

De mogelijke stoffen die de rode kleur zouden kunnen veroorzaken zijn: cupro-oleaat, colloïdaal koper en koperhydride.

a. cupro-oleaat. In de literatuur zijn geen gegevens te vinden over de kleur van cupro-oleaat. Cupro-oleaat is gesynthetiseerd door reductie van een oplossing van cupri-oleaat in paraffine met  $H_2$ . De reductie werd uitgevoerd bij  $150^\circ C$  en 1 atm  $H_2$ . De aanvankelijk groen-blauwe oplossing ging over in een *kleurloze* oplossing. Door deze oplossing te koelen ontstond een wit neerslag van cupro-oleaat. (Deze methode is analoog aan de bereiding van cuproheptylaat uit cupri-heptylaat door reductie met  $H_2$ , zoals uitgevoerd door CHALK-HALPERN [52]. De waterstof wordt geactiveerd door cupri- en cuproheptylaat.)

b. Colloïdaal koper. Het feit, dat de oplossing geen Tyndall-effect vertoont en dat bij centrifugeren bij 3000 g geen neerslag ontstaat sluit niet uit dat de kleur veroorzaakt kan worden door colloïdaal koper. Het is echter onmogelijk om onder aanname dat de kleur veroorzaakt wordt door colloïdaal koper, te verklaren hoe door verhitting hiervan waterstof kan ontstaan.

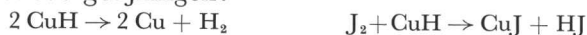
c. Koperhydride. De hiervoor vermelde eigenschappen van de rode monsters kunnen alle verklaard worden door aan te nemen, dat de kleur veroorzaakt wordt door koperhydride. Met oxyderende stoffen zal  $CuH$  reageren onder vorming van  $Cu^1$  of  $Cu^2$  en  $H^+$  of  $H_2O$ , bij verhitting zal  $CuH$  ontleden in  $Cu$  en  $H_2$ . Ook de vorming van benzadelhyde uit benzoylchloride en koperhydride is een uit de literatuur bekende reactie:



Wanneer  $CuH$ , bereid volgens de methode van WIBERG-HENLE (zie hoofdstuk 6b) samengebracht wordt met oliezuur, ontwijkt  $H_2$  en ontstaat geen rode oplossing. Hoewel dit tegenstrijdig is met de veronderstelling dat de rode kleur veroorzaakt wordt door  $CuH$ , mag hieraan niet al te veel waarde worden gehecht, omdat de oplosbaarheid van  $CuH$  sterk afhankelijk is van de gevolgde bereidingsmethode (zie hoofdstuk 6b).

Twee gelijke hoeveelheden vaste stof werden bereid uit de suspensie, die ontstaat door hydrogenering van een mengsel van oliezuur en  $Cu$ - en  $Cd$ -oleaat. De ene hoeveelheid vaste stof werd geschud met overmaat jodiumoplossing. De hoeveelheid opgenomen jodium werd bepaald. Deze hoeveelheid was equivalent met 80,1 ml 0,095 N thiosulfaat. De andere hoeveelheid stof werd onder  $N_2$  verhit op  $250^\circ C$ . Hierbij ontstond 45 ml  $H_2$ . De verhouding tussen het aantal mmolen ontwikkelde  $H_2$  en het aantal mmolen opgenomen  $J$  is 1:3,8.

De  $H_2$ -ontwikkeling en de  $J$ -opname kunnen verklaard worden uit de volgende reactievergelijkingen:



Volgens deze reactievergelijkingen moet de verhouding  $H_2:J$  zijn als 1:4. De gevonden verhouding 1:3,8 wijkt hiervan slechts 5% af. De gevoelig-



heid van de stof ten opzichte van lucht en de nauwkeurigheid van de H<sub>2</sub>-bepaling in aanmerking nemende, dekken de gevonden en de theoretische waarde elkaar zeer goed.

Wanneer de vaste stof uit de suspensie wordt afgescheiden door toevoegen van 96% ethylalcohol, ontstaat een oplossing die oliezuur, Cd-oleaat en ethylalcohol bevat, maar die geen Cu-zeep meer bevat.

Bij langzame verhitting van de vaste stof onder N<sub>2</sub> ontwikkelt CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>. Deze gasontwikkeling begint bij 150 °C; tussen 200–225 °C gaat deze gasontwikkeling vlot; nadat ongeveer 10 minuten op 225 °C verhit is, vindt geen verdere merkbare gasontwikkeling meer plaats. Wanneer cupro-oleaat onder N<sub>2</sub> verhit wordt tot 250 °C, ontstaat een kleine hoeveelheid CO<sub>2</sub>; er ontstaat geen H<sub>2</sub>. Het aanvankelijk witte cupro-oleaat gaat, beginnende bij 150 °C, langzaam over in een donkere suspensie. De afsplitsing van CO<sub>2</sub> is mogelijk een ontleding van de cupro-zeep in keton, CO<sub>2</sub> en cupro-oxyde. De hoeveelheid CO<sub>2</sub>, die bij de verhitting van cupro-oleaat ontwikkelt, komt overeen met een ontleding van 5–10% van de zeep in keton, CO<sub>2</sub> en cupro-oxyde. (Ook de hoeveelheid CO<sub>2</sub> die bij verhitten van de rode stof ontstaat is klein, nl. 5–10% van de totale hoeveelheid gas, de rest bestaat uit H<sub>2</sub>.)

Bij verhitting van 670 mg vaste rode stof ontstond 24 ml H<sub>2</sub>. Dit komt overeen met 2 mmolen CuH, dus 130 mg CuH. Wanneer we aannemen, dat de resterende 540 mg vaste stof bestaat uit cupro-oleaat, dan is de verhouding tussen het totaal aantal molen Cu en het aantal molen CuH als 1:0,57. Uit deze gegevens lijkt het gerechtvaardigd te concluderen dat de vaste stof bestaat uit een mengsel van cupro-oleaat en CuH.

De bepaling van de gassen werd uitgevoerd met een gaschromatograaf. H<sub>2</sub> werd bepaald over een Norit-kolom met als dragergas N<sub>2</sub>. N<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> werden bepaald over een DMS-kolom (dimethylsiloxanen op chromosorb) met als dragergas H<sub>2</sub>. De analyses werden uitgevoerd bij een kolomtemperatuur van 40 °C.

De gevonden ontledingstemperatuur van CuH (200–225 °C) is hoger dan de in de literatuur vermelde waarde (50–135 °C, zie hoofdstuk 6). De literatuurwaarde heeft echter betrekking op zuiver CuH. Het is bekend dat de ontledingstemperatuur van CuH sterk beïnvloed wordt door organische stoffen. In het geval dat we een mengsel hebben van CuH en cupro-oleaat kunnen we dus een andere ontledingstemperatuur verwachten dan de in de literatuur opgegeven temperatuur.

Uit de met undecaan verdunde monsters kan de rode stof niet worden neergeslagen met ethylalcohol (96%), omdat de ethylalcohol en undecaan niet mengbaar zijn. De hoeveelheid CuH is in deze monsters bepaald door reactie met overmaat cupri-capronaat opgelost in petroleum-ether. De volgende reactie vindt plaats wanneer CuH reageert met een cupri-verbinding:



De reactie werd uitgevoerd door aan een hoeveelheid rode oplossing een overmaat cupri-oplossing toe te voegen en het mengsel gedurende 20 minuten op het waterbad te verhitten. Omdat bij deze reactie cupro-verbindingen ontstaan, is het noodzakelijk dat de cupri-oplossing van te voren volkomen zuurstof-vrij gemaakt is. Het verwijderen van zuurstof uit de cupri-oplossing gebeurde door de oplossing onder doorleiding van  $N_2$  onder reflux te koken.

De overmaat cupri werd jodometrisch bepaald. De totale hoeveelheid koper werd bepaald door de rode oplossing aan de lucht te oxyderen tot een cupri-oplossing (deze reactie gaat vooral bij verhoogde temperatuur, 80–100 °C, zeer vlot). Daarna werd de totale hoeveelheid koper jodometrisch bepaald.

De rode oplossing werd gemaakt door een mengsel van undecaan (100 ml) en 14 ml oliezuur-Cu-Cd-oleaat te hydrogenen bij 250 °C en 175 atm  $H_2$ . Uit blanco proeven is gebleken, dat de koper- en CuH-bepaling langs jodometrische weg niet gestoord wordt door de onverzadigdheid van oliezuur. De resultaten van enkele analyses zijn weergegeven in tabel 6. Uit deze analyses blijkt, dat er een evenwicht moet bestaan tussen cupro-oleaat,  $H_2$  en CuH.

Tabel 6. Verhouding tussen het totaal aantal molen Cu en het aantal molen CuH.

totaal aantal mmolen Cu in 10 ml	aantal mmolen CuH in 10 ml	verhouding totaal Cu : CuH
0,285	0,15	1 : 0,53
0,280	0,18	1 : 0,64
0,250	0,11	1 : 0,44
0,177	0,08	1 : 0,45
0,172	0,07	1 : 0,41
0,160	0,06	1 : 0,37
0,155	0,08	1 : 0,52
	gemiddeld	1 : 0,48

De verhouding tussen de totale hoeveelheid Cu en de hoeveelheid CuH zoals deze in de monsters is, hoeft niet de zelfde te zijn als in de reactor. Bij het aftappen van de monsters daalt aanvankelijk de temperatuur, terwijl de druk constant blijft (bij het vullen van het sluisvatje). Daarna daalt de druk tot 1 atm. en blijft de temperatuur bijna constant (bij het aftappen van het sluisvatje).

Door deze veranderingen zal ook de verhouding tussen totaal Cu en CuH kunnen veranderen. Dit heeft tot gevolg, dat we niet kunnen bepalen, hoeveel CuH tijdens de hydrogenering aanwezig is.

Uit deze analyses blijkt, dat de eigenschappen en de kleur van de monsters goed beschreven kunnen worden, onder aanname dat de kleur veroorzaakt wordt door CuH.

Tevens blijkt, dat niet alle Cu als CuH aanwezig is, maar dat er kennelijk een evenwicht is tussen CuH,  $H_2$  en cupro-oleaat.

INVLOED VAN DE REACTORWAND OP HET VERLOOP  
VAN DE HYDROGENERING

Wanneer in een schoongeschoorde reactor gepoogd wordt de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat als katalysator en in undecaan als oplosmiddel uit te voeren op de manier zoals in het voorgaande beschreven is, dan blijkt, dat geen hydrogenering optreedt en dat koper uit de oplossing verdwijnt. Na enige proeven waarbij geen hydrogenering optreedt en waarbij de monsters troebel zijn, treedt wel hydrogenering op en zijn de monsters rood.

Op de wand van de reactor blijkt zich een Cu-Cd laag te hebben afgezet. Kennelijk is dus het koperhydride, wat bij de hydrogenering wordt gevormd, niet stabiel op een roestvrij stalen wand, waardoor ontleding plaats vindt onder afzetting van Cu en Cd. Op de hierdoor ontstane Cu-Cd wand is het koperhydride kennelijk wel stabiel.

Wanneer in aansluiting op een serie proeven met Cu+Cd-zeep als katalysator, proeven gedaan worden met alleen Cu-zeep als katalysator, blijkt na enige proeven geen reactie meer op te treden. Het is te verwachten, dat het Cd langzaam van de wand op zal lossen in het oliezuur, waardoor de wand tenslotte uit Cu bestaat, waarop het CuH niet meer stabiel is.

Om het wandeffect en de invloed van Cd-zeep na te gaan, zijn in de autoclaaf inzetvaatjes geplaatst waarin de hydrogenering werd uitgevoerd. Bij gebruik van inzetvaatjes was het niet mogelijk monsters langs het onder de autoclaaf bevestigde sluitvatje af te tappen. Daarom werden de monsters afgetapt via een duikpijpje dat door het deksel van de autoclaaf in het inzetvatje stak. De volgende inzetvaatjes zijn toegepast: koper, glas, teflon. Ook zijn elektrolytisch op koper aangebrachte Ag- en Cd-wanden onderzocht. In deze inzetvaatjes zijn hydrogeneringen uitgevoerd bij de volgende condities: 250 °C, 175 atm H<sub>2</sub>, 5 mol % Cu-zeep en 2,5 mol% Cd-zeep. De hydrogeneringen werden uitgevoerd in undecaan als oplosmiddel.

Bij deze proeven is gebleken, dat bij gebruik van een glazen- of teflon inzet en bij gebruik van een elektrolytisch met Cd bedekte metalen inzet, direct bij de eerste proef selectieve hydrogenering plaats vindt. In een koperen en verzilverde inzet vindt bij de eerste proef geen hydrogenering plaats, maar er zet zich Cu en Cd op de wand af. Dit heeft tot gevolg, dat na enkele proeven de wand geheel bedekt is met een Cu-Cd-laag, waarna wel selectieve hydrogenering plaats vindt. Bij gebruik van een metalen wand (staal, koper, zilver) is

het dus noodzakelijk deze wand te bedekken met Cd; bij gebruik van een niet-metalen wand (glas, teflon) behoeft deze wand niet met Cd bedekt te worden.

Een wandinvloed zoals hiervoor beschreven is ook vermeld in het Nederlands octrooi No. 47.311 (1939) In dit octrooi wordt de hydrogenering van onverzadigde vetzuren tot onverzadigde vetalcoholen beschreven. Als katalysator is gebruikt CuO/CdO/guhr. In regel 57 tot 77 van dit octrooi staat „Verder werd gevonden dat deze reductie bijzonder snel en vlot verloopt wanneer men hiertoe een autoclaaf benut die inwendig met een laag Cu-Cd geplatteerd is. In dit geval ontvouwt de katalysator zijn grootste activiteit en selectiviteit, d.w.z. de reductie van de carboxylgroep wordt in hoge mate bevorderd, terwijl additie van waterstof aan de dubbele koolstofbinding gelijktijdig sterk geremd wordt. De reactietijd wordt tot ongeveer de helft verminderd. Het platteren wordt het eenvoudigst bewerkstelligd wanneer men in een vooraf zorgvuldig ontvette autoclaaf uit een bestendige legering, b.v. V4A-staal, ongeveer 5-6 reducties van onverzadigde vetzuren op bovenbeschreven wijze uitvoert. Na deze behandeling is de autoclaaf inwendig overtrokken met de gewenste Cu-Cd-laag”.

Het in dit octrooi vermelde en het gevonden wandeffect zijn volkomen analoog. Omdat een metalen wand altijd bedekt wordt met een Cu-Cd-laag kan bij de constructie van de reactor normaal constructiestaal gebruikt worden.

Omdat een metalen wand altijd Cd moet bevatten kan niet worden nagegaan of in aanwezigheid van een metalen wand de *oplossing* ook Cd-zeep moet bevatten (uit de metalen wand zal Cd oplossen onder vorming van zeep). Daarom is de invloed van Cd-zeep in de oplossing nagegaan in een glazen inzetvat. Als reactieconditie was gekozen: 175 atm H<sub>2</sub>, 250 °C, 5 mol % Cu-zeep en variabele Cd-concentratie. De hydrogeneringen werden in undecaan als oplosmiddel uitgevoerd. Bij Cd-concentraties van 2,5%, 1% en 0,5% verliep de hydrogenering volkomen selectief, bij 0,25% was de selectiviteit 80%, bij 0,125% was de selectiviteit 50%. De selectiviteitsdaling vond plaats voordat het eerste monster was afgetapt (na 15 minuten), daarna bleef het percentage dubbele binding constant. Bij proeven zonder Cd-zeep trad geen hydrogenering op, de monsters waren troebel-grijs, in de reactor werd Cu-poeder gevonden.

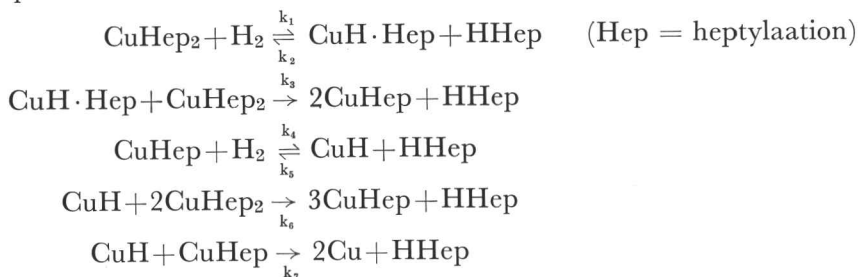
Het bleek, dat de functie van het Cd niet overgenomen kon worden door een van de volgende zepen: Na, Zn, Mg, Ca, Ba. (Bij hydrogeneringsproeven met 5 mol % Cu en 2,5 mol % van een van de genoemde zepen, trad geen hydrogenering op.)

Hieruit blijkt duidelijk, dat Cd twee functies heeft, nl. als metallische afzetting op de wand en als zeep in oplossing.

De reden, waarom de ontleding van CuH tot metallisch koper door de aanwezigheid van Cd (als metaal op de wand en als zeep in oplossing) wordt verhinderd, is niet duidelijk.

MECHANISME VAN DE HYDROGENERING VAN OLIEZUUR  
ONDER INVLOED VAN Cu- EN Cd-ZEEP ALS KATALYSATOR

Uit de literatuur is bekend, dat oplossingen van cupri-caprylaat in organische oplosmiddelen (heptylzuur, biphenyl, octadecaan) met waterstof reageren onder vorming van cupro-heptylaat. Wanneer alle cupri is omgezet in cupro vindt (langzame) reductie tot metallisch koper plaats. Deze reacties worden gekatalyseerd door cupri- en cuproheptylaat. Hierbij treden de volgende reacties op:



Voor de reductie van cupri tot cupro zijn  $k_1$  en  $k_4$  snelheidsbepalend. De vorming van  $\text{CuH} \cdot \text{Hep}$  en  $\text{CuH}$  zijn dus snelheidsbepalend, de reactie tussen  $\text{CuH} \cdot \text{Hep}$  en  $\text{CuH}$  en het te reduceren substraat verlopen zeer snel.

Het is aannemelijk, dat de hydrogenering van cupri-oleaat tot cupro-oleaat tijdens de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep, op de zelfde wijze verloopt. Uit de kinetische gegevens van de reductie van cupri-heptylaat (CHALK-HALPERN [52]) in heptylzuur als oplosmiddel kan berekend worden, dat de vorming van cupro-oleaat uit cupri-oleaat en  $\text{H}_2$  bij de reactiecondities (175 atm  $\text{H}_2$  en 250 °C) zeer snel verloopt (binnen 1 min.).

De vorming van Cu uit  $\text{CuH}$ , zoals in het hierboven aangegeven schema vermeld is, vindt bij de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu + Cd-oleaat niet plaats. Deze reactie wordt kennelijk verhinderd door de aanwezigheid van Cd (zie hoofdstuk 4).

Dat bij de verdere hydrogenering van oliezuur tot oleylalcohol een zelfde heterolytische activering van waterstof zal plaats vinden, lijkt waarschijnlijk, temeer daar de reactiesnelheid zowel eerste orde afhankelijk is van de  $\text{H}_2$ -concentratie (3.2.b) als van de Cu-concentratie (3.2.c), zoals het geval kan

zijn bij heterolytische activering van  $H_2$ . Wanneer homolytische activering van waterstof op zou treden, zou de reactiesnelheid afhankelijk moeten zijn van de wortel uit de waterstofconcentratie, omdat de reactie dan volgens het volgende schema zou moeten verlopen:



Voor de reactiesnelheid geldt dan:

$$V = k_3 [CuH \cdot Ol] = k_3 \sqrt{k_1/k_2} \cdot [CuOl][H_2]^{1/2}$$

Bij de hydrogenering van oliezuur tot oleylalcohol onder invloed van Cu- en Cd-oleaat is in de monsters CuH aangetoond. Wanneer hieruit geconcludeerd mag worden, dat ook tijdens de reactie CuH aanwezig is, is in dit geval niet de vorming van CuH snelheidsbepalend, maar de reactie tussen CuH en substraat. (Dit in tegenstelling tot de in de literatuur vermelde homogene activering van  $H_2$  door cupro-verbindingen, waar de vorming van CuH steeds snelheidsbepalend was.) Een andere mogelijkheid is, dat het CuH tijdens het aftappen van de monsters ontstaat.

Uit het werk van CHALK-HALPERN blijkt, dat de activeringsenergie van de reactie  $CuHep + H_2 \rightarrow CuH + HHep$  21,000 kcal/mol is (125–155 °C). Tevens geven zij aan, dat de snelheid van deze reactie slechts weinig afhankelijk is van het gebruikte organische oplosmiddel. Wanneer we de reactiesnelheid in heptylzuur 1 stellen, dan is de snelheid in biphenyl 1,8 en in octadecaan 0,85. Het is daarom ook te verwachten dat de activeringsenergie in undecaan niet veel zal afwijken van de door CHALK-HALPERN opgegeven waarde. Omdat het verschil tussen de basiciteit van het heptylaation en het oleaation zeer gering is, zal ook de activeringsenergie van de reactie  $CuOl + H_2 \rightarrow CuH + HOL$ , uitgevoerd in undecaan als oplosmiddel, niet veel afwijken van 21,0 kcal/mol. De voor de hydrogenering van oliezuur gevonden activeringsenergie van 26,7 kcal/mol ( $\Delta H^* = 25,7$  kcal/mol) wijkt sterk af van de activeringsenergie voor de vorming van CuH, nl. 21,0 kcal/mol ( $\Delta H^* = 20,2$  kcal/mol) (de fout in de bepaling van de activeringsenergie is ongeveer 0,5 kcal/mol).

Dit grote verschil in activeringsenergie komt tot uitdrukking in de reactiecondities waarbij de reacties plaats vinden. De door CHALK-HALPERN onderzochte vorming van CuH (reductie van cupri- tot cupro-heptylaat) vond plaats bij 125–155 °C en 1 atm  $H_2$ ; de in dit proefschrift beschreven hydrogenering van oliezuur vond plaats bij 245–270 °C en 175 atm  $H_2$ , deze reactie is bij 150 °C onmeetbaar langzaam. Het is dan ook te verwachten dat bij de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zepen niet de vorming van CuH snelheidsbepalend is, maar de reactie tussen CuH en oliezuur. Het gevolg hiervan is, dat tijdens de hydrogenering CuH aanwezig zal zijn.

De snelheidsbepalende stap in de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat moet de reactie tussen koperhydride en oliezuur zijn.

De evenwichtsconcentratie aan CuH wordt bepaald door de volgende reactievergelijking:  $\text{CuOl} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{CuH} + \text{HOl}$

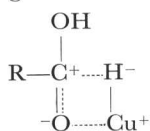
$$[\text{CuH}] = \frac{K[\text{CuOl}][\text{H}_2]}{[\text{HOl}]} \quad (K = k_1/k_2)$$

Voor de hydrogeneringssnelheid van oliezuur moet dan gelden:

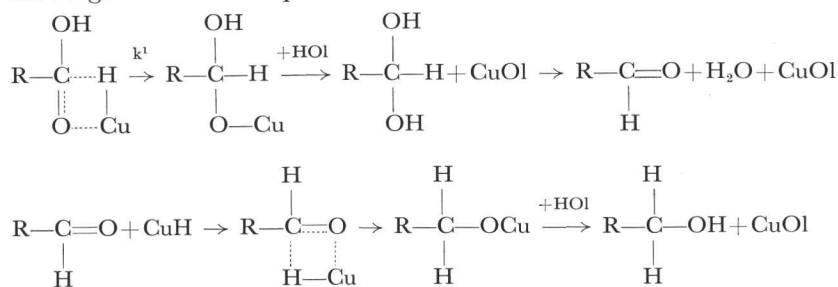
$$V = k_3[\text{CuH}][\text{HOl}] = Kk_3[\text{CuOl}][\text{H}_2]$$

Omdat de hydrogeneringssnelheid eerste orde afhankelijk is van de waterstofconcentratie mag geconcludeerd worden, dat de concentratie aan CuH klein is ten opzichte van de concentratie aan CuOl, zodat [CuOl] gelijk is aan de toegevoegde Cu-concentratie. Deze reactiesnelheidsvergelijking is in overeenstemming met de gevonden eerste orde afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de Cu-concentratie (fig. 10) en de eerste orde afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de waterstofconcentratie (fig. 9), terwijl de reactiesnelheid tevens onafhankelijk is van de oliezuurconcentratie.

In verband met de geringe oplosbaarheid van CuH in organische oplosmiddelen (zie hoofdstuk 6.b), bestaat de mogelijkheid dat het CuH in de oplossing aanwezig is als complex van oliezuur en CuH. Dit complex zou de volgende structuur kunnen hebben:



Door deze complexvorming verandert de vergelijking voor de reactiesnelheid van de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat niet, wanneer in dit geval als snelheidsbepalend wordt aangenomen de ontledingsnelheid van het complex  $\text{CuH} \cdot \text{HOl}$  in product en  $\text{Cu}^+$ . Deze ontleding zou als volgt kunnen verlopen:



Hierin is  $k_1$  snelheidsbepalend. In dit schema ontstaat als tussenprodukt aldehyde; dit tussenprodukt is nooit aangetoond. Het is te verwachten, dat de concentratie aan aldehyde tijdens de hydrogenering zeer klein zal zijn, omdat in het algemeen de hydrogenering van aldehyde tot alcohol veel sneller ver-

loopt dan de hydrogenering van zuur tot alcohol. (De hydrogenering van oliezuur tot oleylalcohol onder invloed van  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  vindt plaats bij  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  [11], de hydrogenering van oleylaldehyde tot oleylalcohol onder invloed van  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  vindt plaats bij  $80^\circ\text{C}$ .)

Uit fig. 11 en 12 blijkt, dat Cd-zeep, toegevoegd aan Cu-zeep, de hydrogeneringssnelheid verhoogt, zonder de activeringsenergie te beïnvloeden. In het voorgaande is aannemelijk gemaakt, dat de snelheidsbepalende stap in de hydrogenering van oliezuur tot oleylalcohol de reactie tussen  $\text{CuH}$  en  $\text{HOI}$  of de ontleding van  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$  is. Omdat de activeringsenergie van de vorming van  $\text{CuH}$  veel kleiner is dan de activeringsenergie van de hydrogenering van oliezuur, is te verwachten, dat de concentratie aan  $\text{CuH}$  resp.  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$  tijdens de hydrogenering gelijk zal zijn aan de thermodynamische evenwichtsconcentratie. Het gevolg hiervan is, dat ook door toevoeging van  $\text{CdOl}_2$  de  $\text{CuH}$ - resp. de  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$ -concentratie niet verhoogd kan worden.

Indien we een kinetisch beeld willen opstellen voor de invloed van de Cd-concentratie op de reactiesnelheid, moet rekening worden gehouden met de volgende punten:

- Cd-zeep beïnvloedt de activeringsenergie niet.
- De concentratie aan  $\text{CuH}$  resp.  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$  kan door de aanwezigheid van  $\text{CdOl}_2$  niet verhoogd worden.
- De reactiesnelheid is onafhankelijk van de zuurconcentratie.

Wanneer aangenomen wordt, dat in aanwezigheid van  $\text{CdOl}_2$  het ontstane  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$  met  $\text{CdOl}_2$  een complex vormt en dat dit complex op de zelfde manier als  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$  ontleedt en verder reageert tot oleylalcohol, en wanneer bovendien wordt aangenomen, dat de activeringsenergie van de ontleding van dit complex even groot is als de activeringsenergie van de ontleding van  $\text{CuH}\cdot\text{HOI}$ , wordt een reactiesnelheidsvergelijking gevonden van de vorm:

$$V = kK_1[\text{H}_2][\text{CuOl}]\{1 + K_2[\text{CdOl}_2]\}$$

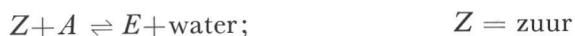
Deze reactiesnelheidsvergelijking is in overeenstemming met de gevonden kinetiek. Hoewel dit mechanisme het enige is, wat in overeenstemming is met de gevonden kinetiek, mag hieraan door de ongemotiveerde aannamen niet al te veel waarde worden gehecht. Met dit mechanisme zou ook de werking van die zepen, die een zelfde zeep-effect vertonen als Cd-zeep, verklaard kunnen worden. De afwijkende werking van Zn-zeep en de specifieke functie van Cd-zeep, nl. het tegengaan van de ontleding van  $\text{CuH}$  in  $\text{Cu}$  en  $\text{H}_2$  kan met dit mechanisme niet verklaard worden.

#### *Eindconversie*

De eindconversie bij de proeven met undecaan als oplosmiddel was  $63\text{--}70\%$ . Dat de reactie bij een conversie lager dan  $100\%$  ophoudt, kan als volgt verklaard worden:



Tijdens de hydrogenering wordt zuur omgezet in alcohol. De ontstane alcohol reageert met het zuur onder vorming van ester. Dit heeft tot gevolg, dat de zuurconcentratie zeer snel daalt, zodat bij een conversie groter dan 50% het percentage vrij zuur klein zal zijn ten opzichte van het percentage vrije alcohol (zie fig. 2 en 3). De vrije alcohol kan met de zeep reageren onder vorming van ester, metaaloxijde en water. De conversie waarbij de zeep omgezet wordt in metaaloxijde wordt gevonden uit de volgende reactievergelijkingen:



$$K_1 = \frac{[E]}{[Z] \times [A]} \quad A = \text{alcohol}$$

$$\alpha = \frac{A + E}{Z_0} \quad E = \text{ester}$$

$$Z_0 = Z + A + 2E \quad \alpha = \text{conversie}$$



$$K_2 = \frac{[E]}{[A] \times [\text{zeep}]}$$

Wanneer aangenomen wordt, dat in het gebied waar de reactie tussen alcohol en zeep optreedt, de waterconcentratie in de oplossing constant is, wordt het volgende verband gevonden tussen maximale zeepconcentratie en conversie:

$$[\text{zeep}]_{\text{max}} = \frac{K_1[Z]}{K_2}; \quad K_1 Z = \frac{Z_0(1-\alpha) - [Z]}{Z_0(2\alpha-1) + [Z]}$$

Hieruit volgt, dat wanneer  $[Z]$  stijgt, ook de maximale zeepconcentratie stijgt. Berekening van  $[Z]$  als functie van  $Z_0$  en  $\alpha$  leert, dat een zelfde  $[Z]$  bij stijgende  $Z_0$  bereikt wordt bij stijgende  $\alpha$ . Aannemende dat de waarde van  $K_1$  en  $K_2$  niet veranderen bij veranderende verdunning van het oliezuur met undecaan, valt te verwachten, dat bij dalende verdunning de eindconversie zal stijgen.

De invloed van het oplosmiddel op de eindconversie is nagegaan door proeven te doen zonder oplosmiddel. In een van te voren met Cu-Cd beklede reactor die op 100 °C was verwarmd, werd een oplossing van Cu- en Cd-oleaat in oliezuur (5% Cu, 2,5% Cd) gebracht. Bij een druk van 200 atm H<sub>2</sub> werd de reactor binnen 20 minuten verwarmd tot 250 °C. De afgetapte monsters waren zeer donker van kleur; na verdunning van de monsters met undecaan ontstonden roodbruine oplossingen (de zelfde oplossingen als bij proeven met undecaan als oplosmiddel). Het lijkt gerechtvaardigd hieruit te concluderen, dat de hydrogenering van oliezuur met en zonder oplosmiddel volgens het zelfde mechanisme verloopt.

Na 100 minuten waren de monsters na verdunning met undecaan niet meer helder-rood, maar troebel-zwart. Bij deze overgang was de conversie 92%. Hieruit blijkt duidelijk, dat de eindconversie stijgt bij kleinere verdunning.

Bij een conversie van 64% was de selectiviteit 100%, bij een conversie van 80% was de selectiviteit 96% en bij een conversie van 92% was de selectiviteit 94%. Deze gegevens zijn in overeenstemming met de gegevens uit het octrooi, dat als uitgangspunt voor dit onderzoek diende.

Een verschil tussen de hydrogenering met verdunningsmiddel en de hydrogenering zonder verdunningsmiddel is, dat de vaste deeltjes die bij het bereiken van de eindconversie ontstaan, bij proeven met oplosmiddel grof samenballen en snel bezinken, terwijl deze deeltjes bij proeven zonder oplosmiddel zeer fijn in suspensie blijven. Mogelijk is dit de reden, waarom bij de hydrogenering in oplosmiddel sprake is van een eindconversie (na het bereiken van de eindconversie treedt geen reactie meer op, ook geen hydrogenering van de dubbele binding) terwijl bij proeven zonder oplosmiddel na het ontstaan van de vaste deeltjes juist sterke aantasting van de dubbele binding optreedt (zie fig. 1).

### *Conclusies*

Uit het voorgaande is komen vast te staan, dat bij de hogedrukhydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat sprake is van homogene activering van waterstof, als tussenverbinding ontstaat  $\text{CuH}$ .

De waterstof wordt geactiveerd door cupro-zeep; de aanwezigheid van Cd-zeep verhoogt zowel de hydrogeneringssnelheid als de selectiviteit. Indien meer dan 0,5 mol % Cd-zeep aanwezig is, verloopt de hydrogenering van oliezuur in undecaan als oplosmiddel volkomen selectief. De wijze waarop Cd-zeep de snelheid en de selectiviteit van de hydrogenering beïnvloedt, is niet duidelijk.

Uit het feit, dat de voorgereduceerde  $\text{CuO/CdO/guhr}$ -katalysator veel minder selectief is dan de niet voorgereduceerde katalysator, en het feit, dat de sterke selectiviteitsdaling bij de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep als katalysator, plaats vindt bij die conversie, waar het systeem niet meer homogeen is (als suspensie is Cu en CuO aanwezig), ontstaat de indruk dat juist het heterogeen gekatalyseerde deel van de hydrogenering de selectiviteit zeer nadelig beïnvloedt.

Uit het overeenkomstig gedrag van de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-oleaat en onder invloed van  $\text{CuO/CdO/guhr}$  lijkt het gerechtvaardigd te concluderen, dat in beide gevallen homogene activering van  $\text{H}_2$  onder invloed van cupro-zeep optreedt. De oxydische heterogene katalysator zal dus oplossen onder vorming van zeep.

Uit de literatuur is bekend, dat toevoegen van  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCO}_3$  of Cd-zeep aan de heterogene CuO-houdende katalysator de selectiviteit van de hydrogenering verhoogt. Het is niet onwaarschijnlijk dat ook in deze gevallen homogene activering van  $\text{H}_2$  optreedt.

## KORTE LITERATUURSAMENVATTING

In dit hoofdstuk wordt een kort literatuuroverzicht gegeven van de homogene activering van waterstof en van de bereiding en eigenschappen van koperhydride.

Hoewel de inhoud van dit hoofdstuk niet direct te maken heeft met het in dit proefschrift beschreven onderzoek, is dit hoofdstuk toch opgenomen, omdat hierdoor een inzicht verkregen kan worden in de mogelijkheden en de problemen van de homogene activering van waterstof. Bij de literatuuropgave is getracht zo volledig mogelijk te zijn.

### 6.1 Homogene activering van waterstof

#### 6.1.a Inleiding

Het onderzoek naar de homogene activering van waterstof is na een aarzelende start in 1938 pas omstreeks 1950 op gang gekomen. De eerste publikatie is van CALVIN [40]; hierin wordt de hydrogenering van chinon tot chinhydron met behulp van cupro-acetaat in pyridine beschreven.

De homogene activering van waterstof is al eerder toegepast zonder als zodanig te zijn herkend. In 1909 en 1939 beschreven IPATIEFF e.a. [41, 42] de reductie van verschillende waterige zoutoplossingen bij drukken tot 200 atm  $H_2$  en temperaturen tot 200 °C. Sommige van deze reducties (b.v. de reductie van koper-oplossingen) zijn te danken aan homogene activering van waterstof.

Het onderzoek naar de homogene activering van waterstof is nog geheel in het laboratorium-stadium. Slechts één industriële toepassing is bekend, nl. de recombinatie van waterstof en zuurstof met behulp van  $CuSO_4$  in homogene kernreactoren [43].

Gezien de grote reactiviteit van vele homogene systemen, de voordelen van homogene boven heterogene systemen en de vaak zeer grote selectiviteit van de homogeen gekatalyseerde hydrogeneringen, is te verwachten, dat de homogene katalyse van waterstof ook industrieel in de toekomst meer toegepast zal kunnen worden.

In het hierna volgende zal een overzicht gegeven worden van de achtergronden van de homogene activering van waterstof, echter zonder de bestudeerde systemen, aan de hand waarvan men tot de inzichten betreffende de homogene activering van waterstof gekomen is, in detail te behandelen. Hiervoor zij verwezen naar de oorspronkelijke literatuur.

### 6.1.b Mechanisme van de homogene activering van waterstof

Het stabiele waterstofmolecuul kan volgens twee mechanismen geactiveerd worden:

heterolytische splitsing:  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$

homolytische splitsing:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$

Beide reacties hebben een grote endotherme reactiewarmte en zullen in de gasfase een zeer hoge activeringsenergie vertonen. We kunnen de activeringsenergie van de splitsing van waterstof omlaag brengen door de bij de splitsing ontstane brokstukken te stabiliseren door middel van een binding aan een ander molecuul of ion. In het algemeen kunnen  $\text{H}^-$ -ionen en  $\text{H}\cdot$ -atomen gestabiliseerd worden door het aangaan van een hydride-binding met een geschikt metaalion.  $\text{H}^+$ -ionen kunnen een binding aangaan met min of meer basische groepen.

De homogene activering van waterstof is bestudeerd aan verschillende typen reacties:

anorganische reducties:  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,  
 $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{1+} \rightarrow \text{Hg}$ ,  $\text{Ag}^{1+} \rightarrow \text{Ag}$

organische reducties: Reducties van dubbele bindingen, onverzadigde N-bevattende groepen, aldehyden, ketonen

uitwisselingsreacties:  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  uitwisseling,  $\text{pH}_2$ -conversie,  
 $\text{H}_2$ - $\text{D}_2\text{O}$  uitwisseling

De volgende systemen zijn in staat waterstof homogeen te activeren:

$\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{1+}$ , al dan niet gecomplexeerd in water en organische oplosmiddelen [40-61].

$\text{Ag}^{1+}$ , al dan niet gecomplexeerd in water en organische oplosmiddelen [56, 62-68].

$\text{Hg}^{2+}$  en  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ , al dan niet gecomplexeerd in water [69-71].

$\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ , gecomplexeerd in water en organische oplosmiddelen [72-78].

$\text{Co}^{2+}$ - $\text{CN}^-$ -complexen in water [79-85].

Organische  $\text{Co}^{2+}$ -complexen [86, 87].

Boranen [89].

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in organische oplosmiddelen [88-90].

$\text{MnO}_4^-$  in water [91, 92].

Sterke basen in water en organische oplosmiddelen [93-98, 109].

$\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$ -zouten in organische oplosmiddelen [99, 117].

Overzichtsartikelen oudere literatuur: [88, 92, 101-104].

In waterige oplossing zijn de volgende ionen inactief gebleken: [69, 102]:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{+3}$  en  $Tl^{3+}$ .

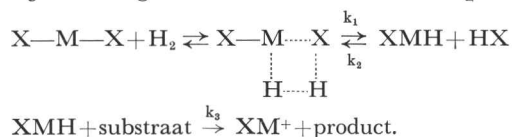
Hoewel er een grote verscheidenheid is in de systemen die waterstof homogeen kunnen activeren, kunnen de bestudeerde systemen toch in twee groepen worden ingedeeld, nl. de al eerder genoemde homolytische en de heterolytische activering van waterstof. Binnen deze twee groepen is weinig onderling verschil, meestal is er slechts verschil in de grootte van de activeringsenergie en de frequentiefactor, maar is het mechanisme van de reactie volkomen analoog.

De heterolytische activering van waterstof treedt vaker op dan de homolytische activering. Homolytische activering is slechts gevonden voor de volgende systemen: cupro-acetaat in chinoline, ongecomplexed  $Ag^{1+}$  in water (hierbij treedt tegelijk heterolytische activering op),  $Co^{2+}-CN^{-}$ -complexen in water en  $Co_2(CO)_8$  in organische oplosmiddelen.

In het hierna volgende zal het algemene mechanisme van de homolytische en de heterolytische activering worden behandeld.

### 6.1.c Mechanisme van de heterolytische activering van waterstof

De theorie betreffende de mechanismen van de homogene activering van waterstof zijn voor een groot deel afkomstig van HALPERN en medewerkers. Voor het mechanisme van de heterolytische activering van waterstof hebben zij het volgende schema ontwikkeld [102]:

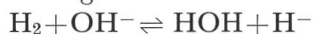


Hierin stelt M een metaalion voor en X een aan het metaalion gebonden groep, dit kan b.v. zijn  $Cl^{-}$ , acetaation of water. De lading van het metaalion, de ligande en het ontstane complex zijn in dit schema weggelaten. Ook is het niet essentieel dat het een complex is met twee liganden.

Bij alle reacties waar homogene heterolytische activering van waterstof optreedt, is gevonden, dat de vorming van XMH snelheidsbepalend is, dus  $k_1 \ll k_3$ . Dit heeft tot gevolg, dat de concentratie aan substraat niet voorkomt in de reactiesnelheidsvergelijking (mits  $k_2 \ll k_3$ ) en dat de concentratie aan XMH tijdens de reactie zeer klein is. Wanneer alle substraat is omgezet wordt het katalytisch actieve metaalion zelf gereduceerd.

Het als tussenproduct veronderstelde hydride is in de gevallen waar homogene heterolytische activering van  $H_2$  optreedt, nooit aangetoond. In dit reactieschema treedt een gelijktijdige interactie op tussen  $M-H^{-}$  en  $X-H^{+}$ . Dit schema kent twee uitersten: een sterke interactie  $M-H^{-}$  met een zwakke  $X-H^{+}$

interactie en een zeer sterke X-H<sup>+</sup> interactie zonder M-H<sup>-</sup> interactie. Deze gevallen doen zich voor bij resp. ongecomplexerd Ag<sup>1+</sup> of Cu<sup>2+</sup> (X is dan H<sub>2</sub>O) en bij OH<sup>-</sup>. Bij sterke basen is de aanwezigheid van een metaalion niet noodzakelijk, de volgende reactie treedt dan op:



Een maximale activiteit is te verwachten bij een gelijktijdige sterke interactie van M en X.

De reactie volgens eerder genoemd schema wordt beïnvloed door de volgende factoren:

1. de eigenschappen van het centrale metaalion;
2. de eigenschappen en de bindingssterkte van de ligande;
3. het oplosmiddel en de daarin opgeloste stoffen.

### 1. Eigenschappen van het centrale metaalion

De metaalionen en de metaalcomplexen, die waterstof homogeen kunnen activeren, worden vooral gevonden in de groep van de overgangsmetalen. In de literatuur betreffende de homogene activering van H<sub>2</sub> wordt alleen door HALPERN [102] ingegaan op de vraag, aan welke eisen het centrale metaalion moet voldoen om homogene activering van waterstof te bewerkstelligen. De door HALPERN opgestelde theorie is als volgt:

Voor het vormen van een metaal-H binding is het noodzakelijk, dat het metaalion een grote elektronenaffiniteit heeft. Uit tabel 7 blijkt, dat de elektronenaffiniteit van divalente metaalionen als functie van het aantal elektronen in de buitenste schil, een maximum vertoont wanneer de d-schil geheel of bijna geheel gevuld is (d8-d10).

Tabel 7. (overgenomen uit [102]). Electronenaffiniteit  $E$  van divalente metaalionen en 'workfunction'  $\Phi$  van iso-elektronische metalen.

elektr. conf.	d0	d5	d6	d7	d8	d9	d10	d10s1	d10s2
ion	Ca <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Co <sup>++</sup>	Ni <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Ge <sup>++</sup>
$E$	18,0	23,1	24,3	25,2	25,8	27,9	27,4	26,5	24,1
metaal	-	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\Phi$	-	4,1	4,4	4,0	4,6	4,3	4,9	4,5	4,3
ion	Sr <sup>++</sup>	Tc <sup>++</sup>	Ru <sup>++</sup>	Rh <sup>++</sup>	Pd <sup>++</sup>	Ag <sup>++</sup>	Cd <sup>++</sup>	In <sup>++</sup>	Sn <sup>++</sup>
$E$	16,7	-	(24)	(26)	27,9	29,0	25,9	24,7	21,9
metaal	-	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$\Phi$	-	3,8	4,2	-	4,5	4,7	5,0	4,7	4,0
ion	Ba <sup>++</sup>	Re <sup>++</sup>	Os <sup>++</sup>	Ir <sup>++</sup>	Pt <sup>++</sup>	Au <sup>++</sup>	Hg <sup>++</sup>	Tl <sup>++</sup>	Pb <sup>++</sup>
$E$	15,2	(21)	(24)	(25)	(27)	29,2	29,2	26,4	22,4
metaal	-	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$\Phi$	-	4,1	4,5	5,0	4,6	4,6	5,4	4,7	4,5

( $E$  = exotherme reactiewarmte van het proces:  $\text{M}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e} \rightarrow \text{M}(\text{g})$ ).

Het blijkt, dat die metaalionen, die in ongecomplexeerde toestand in waterige oplossing actief zijn ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) een maximale elektronenaffiniteit hebben. Opvallend is, dat de heterogeen katalytisch zeer actieve metalen Ni, Pt en Pd een maximale 'Workfunction' hebben. (De 'workfunction' is een maat voor de uittree-energie van elektronen.)

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$  en  $\text{Hg}^{2+}$  hebben een geheel of bijna geheel gevulde d-schil. HALPERN stelt nu, dat wanneer ionen met een geheel of bijna geheel gevulde d-schil een hydride-ion willen binden, een d-baan voor de binding vrij gemaakt wordt door promotie van elektronen naar een hoger liggende baan. Bij een bepaalde elektronenconfiguratie stijgt deze promotie-energie met het stijgen van de lading van het ion, zodat  $\text{Cu}^{1+}(3d10)$  en  $\text{Hg}^{2+}(5d10)$  wel actief zijn, maar  $\text{Zn}^{2+}(3d10)$  en  $\text{Tl}^{3+}(5d10)$  niet actief zijn. De promotie-energie daalt voor ionen met de zelfde lading met het stijgen van het hoofdquantengetal  $n$ , zodat  $\text{Zn}^{2+}(3d10)$  en  $\text{Cd}^{2+}(4d10)$  inactief zijn, terwijl  $\text{Hg}^{2+}(5d10)$  wel actief is.

De beschouwingen over geheel of bijna geheel gevulde d-schil en maximale elektronenaffiniteit als voorwaarde voor homogene activering van waterstof, zoals opgesteld door HALPERN, kan alleen van toepassing zijn voor ongecomplexeerde ionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Ag}^{1+}$ ). Voor de verklaring van de activiteit van de gecomplexeerde ionen van Pt, Pd, Rh, Ru, Co, Cr en Ni zijn de beschouwingen van HALPERN onvoldoende, omdat deze geen rekening houden met de invloed van de complexbinding op het metaalion.

## 2. Invloed van de ligande en de bindingssterkte

Bij het tot stand komen van de M-H-binding treedt verzwakking op van de H-H- en de M-X-binding en treedt versterking op van de H-X-binding. Hierdoor is het noodzakelijk, dat X nog een tweede bindingsmogelijkheid heeft. Wanneer deze tweede bindingsmogelijkheid niet aanwezig is, zoals bij de amine-complexen, vindt de reactie plaats met tussenschakeling van water [65].

Wanneer de M-X-binding zeer sterk is, zal de vorming van M-H minder gemakkelijk optreden, omdat dan voor het uittrekken van de M-X-binding een grotere energie nodig is. Bovendien heeft een zeer sterke complexbinding tot gevolg, dat de elektronenaffiniteit van het centrale ion min of meer verzadigd wordt, waardoor de M-H interactie minder sterk is. Een verband tussen basiciteit, complexsterkte en activiteit is weergegeven in tabel 8. Wanneer de basiciteit van X groter wordt, zal de H-X-binding gemakkelijker tot stand komen, mits de complexsterkte niet veranderd. Uit tabel 8 blijkt, dat de zwakke sulfaat, acetaat, propionaat, butyraat en chloride-complexen van  $\text{Cu}^{2+}$  actiever zijn dan het ongecomplexeerde  $\text{Cu}^{2+}$ , de activiteit stijgt bij stijgende basiciteit van de ligande. Bij de sterke complexen blijkt de activiteit te dalen bij het stijgen van de complexsterkte, zoals ook te verwachten was.

Tabel 8 (overgenomen uit [102]). Invloed van de complexvorming op de activiteit.

complex *)	,gemiddelde' complexconstante **)	relatieve activiteit
CuBu <sub>2</sub>	—	150
CuPr <sub>2</sub>	—	150
CuAc <sub>2</sub>	30	120
CuSO <sub>4</sub>	100	6,5
CuCl <sub>4</sub> <sup>—</sup>	~1	2,5
Cu <sup>++</sup>	—	1
CuGl <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>7</sup>	<0,5
Cu(en) <sub>2</sub> <sup>++</sup>	1 × 10 <sup>10</sup>	0,1
HgSO <sub>4</sub>	22	1,8
Hg <sup>++</sup>	—	1
HgAc <sub>2</sub>	1,6 × 10 <sup>4</sup>	4 × 10 <sup>—2</sup>
HgBr <sub>2</sub>	—	4 × 10 <sup>—2</sup>
HgCl <sub>4</sub> <sup>—</sup>	6 × 10 <sup>3</sup>	3,2 × 10 <sup>—3</sup>
HgCl <sub>2</sub>	4 × 10 <sup>6</sup>	2,5 × 10 <sup>—3</sup>
HgBr <sub>2</sub>	3,5 × 10 <sup>7</sup>	1,7 × 10 <sup>—3</sup>
Hg(en) <sub>2</sub> <sup>++</sup>	5,1 × 10 <sup>11</sup>	1 × 10 <sup>—3</sup>
AgAc	~3	80
Ag(en) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7 × 10 <sup>8</sup>	25
Ag <sup>+</sup>	—	1
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>—</sup>	2,4 × 10 <sup>9</sup>	inactief

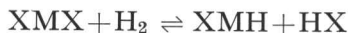
\*) Bu = butyraat, Pr = propionaat, Ac = acetaat, Gl = glycinaat, En = ethyleendiam.

\*\*)  $n\sqrt{k_n}$ ;  $k_n = [MX_n]/[M][X]^n$ .

### 3. Oplosmiddel en daarin opgeloste stoffen

Bij de homogeen gekatalyseerde heterolytische activering van H<sub>2</sub> treedt volgens het schema van HALPERN ladingsseparatie op, nl. verlenging van de M-X-binding en splitsing van H<sub>2</sub> in H<sup>+</sup> en H<sup>—</sup>. Deze ladingsseparatie zal gemakkelijker gaan in media met een hoge diëlektrischeconstante (b.v. water) dan in media met een lage diëlektrischeconstante (organische oplossingen). Het experiment is hiermee in overeenstemming. De activiteit van cupri-propionaat in water is ongeveer 100 × groter dan de activiteit van cupri-capronaat in capronzuur (de activiteit van cupri-capronaat en cupri-propionaat zijn vergelijkbaar omdat de basiciteit van het capronaation en het propionaat praktisch gelijk zijn).

De zuurgraad van het oplosmiddel is van groot belang. De vorming van het hydride is een evenwichts reactie:



Bij stijgen van de zuurgraad van het oplosmiddel gaat de terugvorming van MX uit XMH en HX de reactie tussen XMH en substraat overheersen. Deze terugvorming geeft aanleiding tot pH<sub>2</sub>-conversie, D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-uitwisseling en H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O-uitwisseling.

Toevoegen van zouten aan het oplosmiddel heeft in vele gevallen een verandering van de reactiesnelheid tot gevolg [52, 64, 70, 71, 79]. Deze verande-

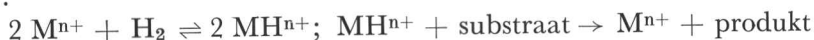


ring kan gedeeltelijk verklaard worden uit de verandering van de pH van de oplossing en uit de veranderde complextoestand van het actieve metaalion. In vele gevallen schieten deze verklaringen te kort en is de oorzaak van invloed van de toegevoegde zouten onbekend.

#### 6.1.d Homolytische activering van waterstof

Homolytische activering van waterstof is aangetoond bij de volgende 4 systemen: cupro-acetaat in chinoline, ongecomplexerd  $\text{Ag}^{1+}$  in water,  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  in water en  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in organische oplosmiddelen.

Het algemene schema voor de homolytische activering van waterstof is als volgt:



De eis die aan het centrale metaalion gesteld moet worden, is evenals bij de heterolytische activering, dat het metaalion een sterke M-H-binding kan aangaan. Volgens HALPERN kunnen  $\text{Cu}^{1+}$  en  $\text{Ag}^{1+}$  door de grote elektronenaffiniteit een sterke M-H-binding aangaan;  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  en  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  hebben rond het centrale metaalion, resp. atoom, juist 1 elektron minder dan de edelgasconfiguratie. Door binding van H· zal juist de edelgasconfiguratie bereikt worden. Dit levert kennelijk een zo grote energiewinst op, dat de daarbij ontstane hydriden relatief stabiele verbindingen zijn. ( $\text{HCo}(\text{CN})_5^{3-}$  en  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  zijn aangetoond.) Deze twee Co-bevattende hydriden zijn de enige hydriden, die als tussenstap bij de homogene activering van  $\text{H}_2$  zijn aangetoond. Het gevolg van de stabiliteit van deze hydriden is, dat bij de hydrogeneringen, die gekatalyseerd worden door  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  en door  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , de concentratie aan substraat in de reactiesnelheidsvergelijking voorkomt.

Ook bij de activering van waterstof door  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  is een groot zouteffect waargenomen: door toevoegen van zouten wordt de snelheid waarmee waterstof reageert met  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  verhoogd. Bij deze reactie moeten twee moleculen  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  reageren met 1 molecuul waterstof. Reacties tussen gelijk geladen ionen worden in het algemeen versneld door toevoegen van elektrolyten.

Verwant met de hydrogeneringen onder invloed van Co-complexen, waarbij de vorming van het hydride niet snelheidsbepalend is maar de reactie tussen substraat en hydride, zijn die hydrogeneringen, waarbij aan de te hydrogeneren stof een hydride wordt toegevoegd, zoals de reductie van organische stoffen onder invloed van metaalhydriden [110] en organo-tin hydriden [105, 106].

Door reductie van  $\text{FeCl}_3$  met Mg ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub> en  $\text{H}_2$  [107] en door reductie van  $\text{Ni}^{2+}$ -2 ethylhexanoaat met triethyl-aluminium [108] ontstaan oplossingen, die een grote katalytische activiteit voor hydrogeneringen vertonen. De samenstelling van de actieve verbinding in deze oplossingen is nog niet geheel be-

kend, maar de eigenschappen van deze oplossingen doen vermoeden dat het katalytisch actieve bestanddeel een complex metaalhydride is.

Samenvattend kan gezegd worden, dat de door HALPERN en medewerkers ontwikkelde schema's voor de homolytische en heterolytische homogene activering van waterstof bevestigd zijn door vele reacties van verschillend type. Met deze schema's kunnen enkele effecten kwalitatief verklaard worden (b.v. invloed oplosmiddel, invloed complexsterkte), andere effecten (b.v. zout-effect, invloed elektronenconfiguratie van het metaalion) kunnen in vele gevallen niet verklaard worden.

## 6.2 Bereiding en eigenschappen van koperhydride

Sinds de eerste bereiding van koperhydride door WURZ in 1844 zijn vele tegenstrijdige meningen omtrent samenstelling en eigenschappen van koperhydride gepubliceerd, ook de recente literatuur bevat nog tegenstrijdigheden.

Omtrent de verhouding Cu:H in koperhydride heeft lange tijd onenigheid bestaan. De in de literatuur vermelde formules variëren van  $\text{CuH}_2$  tot  $\text{Cu}_2\text{H}$ . Uit nauwkeurige onderzoeken (WARF-FEITKNECHT [111] en MAL'TSEVA-MIKHEEVA [112]) is komen vast te staan, dat de formule van koperhydride  $\text{CuH}$  is, maar dat afhankelijk van de bereidingsmethode het  $\text{CuH}$  in meerdere of mindere mate verontreinigd is met Cu.

$\text{CuH}$  kan volgens verschillende methoden bereid worden. Alle methoden berusten op reductie van een koper-oplossing met een reducerend agens. De oudste methode (WURZ) [111] maakt gebruik van de reducerende eigenschappen van onderfosforig zuur:



Bij de andere methoden wordt gebruik gemaakt van de reducerende eigenschappen van b.v. diboraan, Na-tetra-hydroboraat [112] en  $\text{LiAlH}_4$  [113]. De ontleding van  $\text{CuH}$  is bestudeerd door WARF-FEITKNECHT [111]. Droog  $\text{CuH}$  ontleedt bij kamertemperatuur gemakkelijk volgens:  $2 \text{CuH} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{H}_2$ . Bij verhoogde temperatuur verloopt deze ontleding zeer snel, in aanwezigheid van lucht kan explosieve ontleding tot  $\text{CuO}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  optreden.  $\text{CuH}$  wat nog water bevat, ontleedt veel minder gemakkelijk dan droog  $\text{CuH}$ . De ontledingssnelheid blijkt ook afhankelijk te zijn van de bereidingstemperatuur en de bereidingsmethode. In waterige suspensie wordt de ontledingstemperatuur sterk beïnvloed door de aanwezigheid van opgeloste zouten; ook organische stoffen kunnen de ontledingstemperatuur sterk beïnvloeden.

De ontleding van  $\text{CuH}$  heeft tot gevolg, dat de preparaten gemakkelijk verontreinigd worden met Cu, waardoor de Cu:H-verhouding in de verschillende preparaten sterk kan variëren.

Ook de oplosbaarheid van CuH lijkt afhankelijk te zijn van de gevolgde bereidingsmethode. WIBERG, HENLE [113] bereidden CuH door reductie van een oplossing van CuJ in pyridine met  $\text{LiAlH}_4$ . De Cu:H-verhouding in hun preparaat was 1:1,02. Dit preparaat was met bloedrode kleur oplosbaar in pyridine. MIKHEEVA, MAL'TSEVA [112] bereidden CuH volgens de methode van WURZ. De Cu:H-verhouding was 1:1; dit preparaat was niet oplosbaar in pyridine.

Omtrent de chemische eigenschappen van CuH is weinig bekend. WIBERG, HENLE [113, 114] toonden aan, dat droog CuH met benzoylchloride reageert onder vorming van benzaldehyde en cupro-chloride. ROMEO [115] vond, dat CuH met  $\text{J}_2$  getitreerd kan worden onder vorming van CuJ.

In de literatuur betreffende de homogene activering van  $\text{H}_2$  door metaal-ionen of metaalcomplexen wordt de vorming van de metaalhydriden  $\text{CuH}^+$ , CuH, AgH etc. verondersteld [116]. Deze metaalhydriden reageren direct met het te reduceren substraat onder terugvorming van  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  en  $\text{Ag}^{1+}$ . Wanneer geen substraat meer aanwezig is, treedt reductie op van  $\text{Cu}^{2+}$  tot  $\text{Cu}^{1+}$  en Cu en van  $\text{Ag}^{1+}$  tot Ag. In het geval dat  $\text{Cu}^{1+}$  als katalysator gebruikt wordt zou CuH moeten ontstaan. Dit is nooit aangetoond, kennelijk is de hoeveelheid CuH bij de condities, waarbij de katalytische eigenschappen van  $\text{Cu}^{1+}$  onderzocht zijn, zo klein dat het moeilijk waarneembaar is.

## SAMENVATTING

In dit proefschrift is een onderzoek beschreven naar de kinetiek van de hogedrukhydrogenering van verzadigde en onverzadigde vetzuren tot de overeenkomstige vetalcoholen onder invloed van Cu- en Cd-zeep. Als uitgangspunt voor dit onderzoek diende het Nederlands octrooi No. 83.379, waarin deze hydrogenering beschreven is. In dit octrooi wordt gesteld, dat tijdens de hydrogenering de zepen overgaan in metaaldeeltjes; deze metaaldeeltjes zouden de eigenlijke katalysator vormen.

In hoofdstuk 1 is een overzicht gegeven van de uit de literatuur (in hoofdzaak octrooiliteratuur) bekende Cu- en Cd-houdende katalysatoren, die voor de hydrogenering van vetzuren tot vetalcoholen worden gebruikt. De meeste Cu-Cd-houdende katalysatoren worden in de oxydische vorm aan het te hydrogeneren zuur toegevoegd. Op de vraag in welke vorm de katalysator tijdens de hydrogenering aanwezig is, is in de literatuur niet ingegaan.

In hoofdstuk 2 is de hydrogenering beschreven van oliezuur, methyloleaat en olijfolie onder invloed van Cu- en Cd-oleaat en onder invloed van CuO-CdO op drager (als drager is gebruikt guhr en MgO). Uit dit onderzoek is gebleken, dat de oxydische vorm van Cu en Cd actief is en niet de metallische vorm. Uit het feit, dat de katalysator op drager en de zepen een zelfde selectiviteitsverloop vertonen, is geconcludeerd, dat de oxydische katalysator waarschijnlijk op zal lossen onder vorming van zepen en dat deze zepen de hydrogenering katalyseren. Cd-zeep is voor de hydrogenering inactief, Cu-zeep is actief maar niet selectief en de combinatie van Cu + Cd-zeep is zowel actief als selectief.

In hoofdstuk 3 is de kinetiek onderzocht van de hydrogenering van verzadigde en meervoudig onverzadigde vetzuren onder invloed van Cu- en Cd-zeep als katalysator. Om kinetische metingen uit te kunnen voeren is de opwarmperiode van het te hydrogeneren zuur-zeep mengsel teruggebracht tot minder dan 5 minuten. De hydrogeneringen zijn bestudeerd in undecaan als oplosmiddel. De reactiecondities waren zo gekozen, dat waterstofdiffusie uit de gasfase niet snelheidsbepalend was.

Uit dit onderzoek is gebleken, dat het reactiemengsel tijdens de hydrogenering volkomen homogeen is. De monsters zijn donker rood-bruin van kleur. Aangehouden is, dat deze kleur veroorzaakt wordt door koperhydride. De reactiesnelheid bleek eerste orde afhankelijk te zijn van de waterstofconcentratie en van de Cu-zeep concentratie. Cd-zeep, toegevoegd aan Cu-zeep bleek de reactiesnelheid lineair te verhogen. Cd-zeep alleen bleek inactief te zijn.

De eindconversie bij de hydrogenering in oplosmiddel bleek 67% te zijn. Na het bereiken van deze conversie waren de monsters troebel. De selectiviteit van de hydrogenering van oliezuur en linolzuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep was 100%. Bij de hydrogenering van linoleenzuur trad een kleine selectiviteitsdaling op (10%). Het is niet met zekerheid te zeggen of deze selectiviteitsdaling veroorzaakt werd door hydrogenering of door conjugatie van dubbele bindingen, omdat de onverzadigdheid bepaald is met de joodadditiemethode van WIjs (bij de bepaling van de onverzadigdheid volgens de joodadditiemethode van WIjs worden voor geconjugeerde systemen te lage waarden gevonden).

In hoofdstuk 4 is de invloed nagegaan van de wand op het verloop van de hydrogenering van oliezuur onder invloed van Cu- en Cd-zeep, uitgevoerd in undecaan als oplosmiddel. Uit dit onderzoek is gebleken, dat alleen reactie optreedt wanneer de metalen reactorwand bedekt is met een laagje Cd. Is dit niet het geval dan treedt ontleding van de zepen tot metaal op. Bij gebruik van een glazen of een teflon wand treedt wel reactie op zonder dat Cd op de wand aanwezig is.

Ook in de oplossing is een bepaalde Cd-zeep concentratie nodig. Bij de hydrogenering van oliezuur in undecaan als oplosmiddel en de volgende condities: 5 mol% Cu-zeep, 250 °C en 175 atm H<sub>2</sub>, verloopt de hydrogenering in aanwezigheid van 0,5 mol % of meer volkomen selectief, bij 0,25 mol % is de selectiviteit 80%, bij 0,125 mol% is de selectiviteit 50% en zonder Cd-zeep treedt geen hydrogenering op maar vindt reductie van de Cu-zeep tot metaal plaats.

De manier, waarop Cd-zeep de selectiviteit beïnvloedt en het neerslaan van metallisch koper verhindert, is niet duidelijk.

In hoofdstuk 5 is een mechanisme opgesteld voor de hydrogenering van vetzuren onder invloed van Cu- en Cd-zeep. Dit mechanisme is gebaseerd op homogene activering van H<sub>2</sub> door cupro-zeep. Voor de invloed van metaalzeepen op de snelheid van de hydrogenering is geen verklaring gevonden.

In hoofdstuk 6 wordt een overzicht gegeven van de uit de literatuur bekende homogene activering van H<sub>2</sub> en van de bereiding en eigenschappen van koperhydride.

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Dissertation ist eine Untersuchung nach der Kinetik der Hochdruckhydrogenierung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in Fettalkohole unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen beschrieben. Als Ausgangspunkt für diese Untersuchung lag das niederländische Patent Nr. 83.379, worin diese Hydrogenierung beschrieben ist, zugrunde. In diesem Patent wird behauptet, dass die Seifen während der Hydrogenierung in Metallteilchen übergehen; diese Metallteilchen sollten dann, so heisst es, die Hydrogenierung von Fettsäuren in Fettalkohole katalysieren.

In Kapitel 1 sind die Anwendungen von ungesättigten Fettalkoholen kurz beschrieben, und es ist eine Übersicht gegeben von den in der Literatur bekannten Cu und/oder Cd enthaltenden Katalysatoren, die für die Hydrogenierung von ungesättigten Fettsäuren in ungesättigte Fettalkohole verwandt werden. Die meisten Cu-Cd enthaltenden Katalysatoren werden in oxydischer Form zu der zu hydrogenierenden Fettsäure zugefügt. Auf die Frage, in welcher Form der Katalysator während der Hydrogenierung anwesend ist, wird in der Literatur nicht eingegangen.

In Kapitel 2 ist die Hydrogenierung von Ölsäure, Methyloleat und Olivenöl unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen sowie von CuO-CdO auf Träger beschrieben. Bei dieser Untersuchung wurde klar, dass die oxydische und nicht die metallische Form von Cu und Cd katalytisch aktiv ist. Aus der Tatsache, dass der Katalysator auf Träger und die Seifen denselben Selektivitätsablauf bei der Hydrogenierung zeigen, wurde gefolgert, dass sich der oxydische Katalysator wahrscheinlich unter Bildung von Seifen auflöst und dass diese Seifen die Hydrogenierung katalysieren. Cd-Seife ist für die Hydrogenierung inaktiv, Cu-Seife ist aktiv, aber nicht selektiv, und die Kombination von Cu- und Cd-Seifen ist sowohl aktiv als selektiv.

In Kapitel 3 ist die Kinetik der Hydrogenierung von gesättigten und mehrfach ungesättigten Fettsäuren unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen als Katalysator beschrieben. Um kinetische Messungen ausführen zu können ist die Erwärmungsperiode des zu hydrogenierenden Säure-Seifen-Gemisches auf ungefähr 5 Minuten reduziert. Die Hydrogenierungen sind in Undekan als Lösungsmittel untersucht. In diesem Lösungsmittel löst sich soviel Wasserstoff auf, dass bei den angewandten Reaktionsbedingungen die Wasserstoffdiffusion aus der Gasphase nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Aus dieser Untersuchung hat sich erwiesen, dass das Reaktionsgemisch vollkommen homogen ist. Die Reaktionsflüssigkeit ist von dunkelrot-brauner

Farbe. In der Reaktionsflüssigkeit ist Kupferhydrid nachgewiesen worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit war linear abhängig von der Wasserstoff- und Kupferseife-Konzentration; Cd-Seife, die der Cu-Seife zugefügt wurde, erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit linear. Cd-Seife ohne Cu-Seife war, wie bei der Hydrogenierung ohne Lösungsmittel, inaktiv.

Die Endkonversion bei der Hydrogenierung in Lösungsmittel war 67%. Nachdem diese Konversion erreicht ist, wird die Reaktionsflüssigkeit trübe. Die Selektivität der Hydrogenierung von Ölsäure und Linolsäure unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen ist 100%. Bei der Hydrogenierung von Linolensäure tritt eine kleine Senkung in der Selektivität auf (10%). Es ist möglich, dass diese Senkung durch die Konjugation von Doppelbindungen verursacht wird (die Ungesättigtheit ist mittels der Jodzahl nach Wijs bestimmt; konjugierte Systeme ergeben bei dieser Methode einen zu niedrigen Wert).

In Kapitel 4 ist der Einfluss der Reaktorwand auf den Verlauf der Hydrogenierung von Ölsäure unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen, in Lösungsmittel ausgeführt, untersucht. Aus dieser Untersuchung ist klar geworden, dass nur eine Reaktion auftritt, wenn die metallische Reaktorwand mit einer Schicht Cd bedeckt ist. Ist dieses nicht der Fall, dann tritt Zersetzung der Seifen in Metall ein. Besteht die Reaktorwand aus Glas oder Teflon, tritt doch Hydrogenierung ein ohne das Vorhandensein von Cd auf der Reaktorwand. Die Art und Weise in der Cd die Selektivität beeinflusst und das Niederschlagen von metallischem Kupfer verhindert, ist nicht klar.

In Kapitel 5 ist ein Mechanismus aufgestellt für die Hydrogenierung von Fettsäuren unter Einfluss von Cu- und Cd-Seifen. Dieser Mechanismus ist basiert auf homogener Aktivierung von Wasserstoff durch cupro-Seife. Für den Einfluss von Metallseifen auf die Hydrogenierungsgeschwindigkeit ist keine Erklärung gefunden.

In Kapitel 6 ist eine Übersicht gegeben von der aus der Literatur bekannten homogenen Aktivierung von Wasserstoff und von der Herstellung und den Eigenschaften von Kupferhydrid.

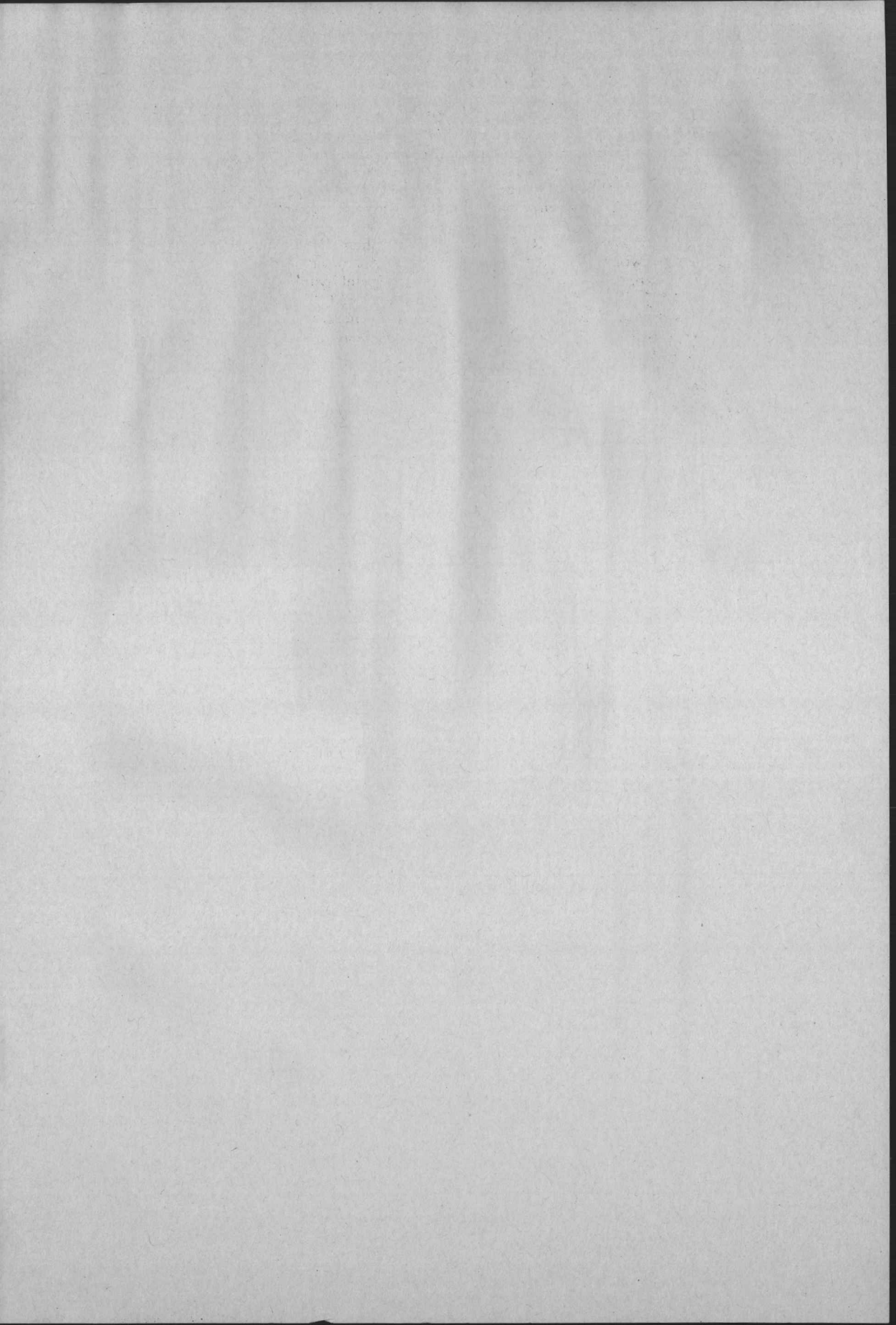
## BIBLIOGRAFIE

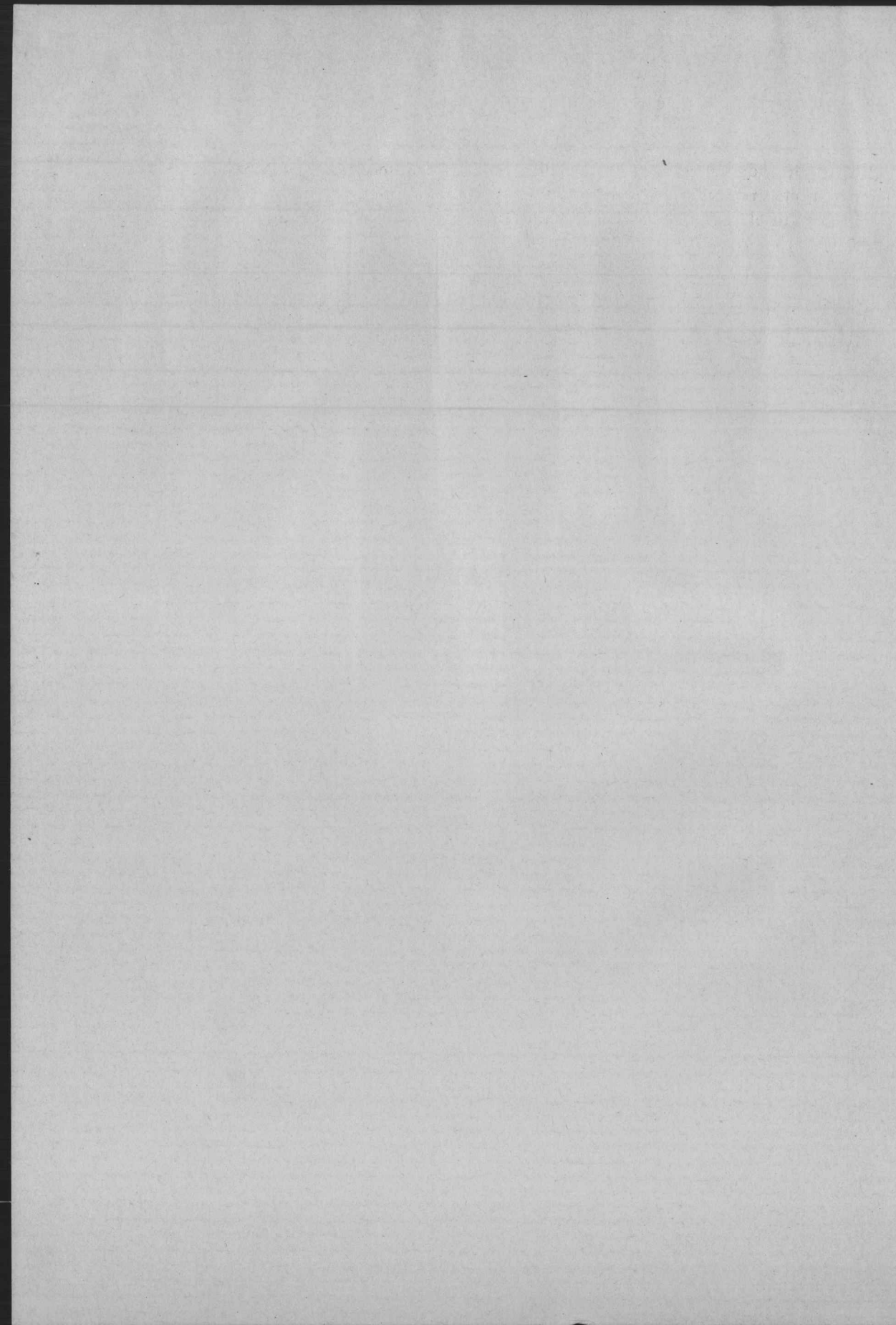
1. BERNARD, A., *Chimie et Industrie* 72 (1954) 919.
2. Ned. octrooi 83.379 (1956).
3. HEFTER, G., H. SCHÖNFELD, *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. Wien 1939, 557.
4. HILL, E. F., G. R. WILSON, E. C. STEINLE. *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1917.
5. Prices Bromborough Ltd, *Techn. Publ. No. 5*.
6. Hoechst A.G., *Merkblatt Hoe.TH/s 2662*.
7. STÜPEL, H., *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel*. Stuttgart 1954, 85.
8. Amerikaans octrooi 2.844.623 (1958).
9. MARKLEY, K. S., ed. *Fatty acids*, New York 1961, deel 2, 1273.
10. MIYAKE, R., *J. Pharm. Soc. Japan* 68 (1948) 14; *C.A.* 44 (1950) 352.
11. Engels octrooi 569.923 (1943).
12. MARTINEZ MORENO, J. M., *Grasas Y Aceitas* 9 (1958) 60.
13. MARTINEZ MORENO, J. M., *Grasas Y Aceitas* 10 (1960) 55.
14. Engels octrooi 399.848 (1932).
15. Engels octrooi 358.869 (1930).
16. Duits octrooi 642.518 (1937).
17. KOMATSU, R., *Journal of the Soc. Chem. Ind. Japan* 41 (1938) 62B.
18. Nederlands octrooi 47.311 (1939).
19. Italiaans octrooi 420.794 (1948).
20. Amerikaans octrooi 2.374.379 (1940).
21. Deutsches Patentamt, *Auslegeschrift* 1.146.483 (1963).
22. Engels octrooi 585.219 (1944).
23. Engels octrooi 582.699 (1945).
24. Engels octrooi 562.609 (1942).
25. Engels octrooi 562.610 (1942).
26. Amerikaans octrooi 2.340.687 (1942).
27. UENO, S., R. KOMATSU, *Journal of the Soc. Chem. Ind. Japan* 41 (1938) 62B.
28. Amerikaans octrooi 2.023.383 (1932).
29. Amerikaans octrooi 2.590.105 (1945).
30. NORMANN, W., *Zeitschr. angew. Chem.* 44 (1931) 714.
31. *Normaalblad N 1046-50*, voorschrift voor het onderzoek van plantaardige en dierlijke oliën en vetten.
32. WEBER, A. B. R., *Dissertatie Delft*, 1957.
33. SIE, S. J., *Dissertatie Delft*, 1960, 130. *See*
34. WOJCIK, B. J., H. ADKINS, *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 55 (1933) 1293.
35. SCHRAUTH, W. e.a., *Ber.* 64B (1931) 1314.
36. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*. II-8, 579-585.
37. DEAN, M. R., J. W. TOOKE, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 389.
38. PETER, S., M. WIEMERT, *Zeitschr. Phys. Chem. (N.F.)* 5 (1955) 114.
39. Engels octrooi 398.982 (1932).
40. CALVIN, M., *Trans. Far. Soc.* 34 (1938) 1181.
41. IPATIEFF, V. N., W. WERCHOWSKY. *Ber.* 42 (1909) 2078.
42. IPATIEFF, V. N., B. B. CORSON, I. D. KURBATOV, *J. Phys. Chem.* 43 (1939) 589).
43. McDUFFIE, H. F. e.a., *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 1030.
44. HALPERN, J., R. G. DAKERS, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1272.
45. DAKERS, R. G., J. HALPERN, *Can. J. Chem.* 32 (1954) 969.
46. PETERS, E., J. HALPERN. *Can. J. Chem.* 33 (1955) 356.



47. PETERS, E., J. HALPERN, *J. Phys. Chem.* *59* (1955) 793.
48. HALPERN, J. e.a., *J. Phys. Chem.* *60* (1956) 1455.
49. MACGREGOR, E. R. e.a., *Trans. Metal. Soc. of AIME* *212* (1958) 244.
50. DUNNING, W. J., P. E. POTTER, *Proc. Chem. Soc.* (1960) 244.
51. PETERS, E., J. HALPERN, *Can. J. Chem.* *34* (1956) 554.
52. CHALK, A. J., J. HALPERN, *J. Am. Chem. Soc.* *81* (1959) 5846.
53. CALVIN, M., *J. Am. Chem. Soc.* *61* (1939) 2230.
54. WILMARTH, W. K., M. K. BARSH, *J. Am. Chem. Soc.* *75* (1953) 2237.
55. WELLER, S., G. A. MILLS, *J. Am. Chem. Soc.* *75* (1953) 769.
56. WRIGHT, L. W., e.a., *J. Phys. Chem.* *59* (1955) 1060.
57. CALVIN, M., W. K. WILMARTH, *J. Am. Chem. Soc.* *78* (1956) 1302).
58. WILMARTH, W. K., M. K. BARSH, *J. Am. Chem. Soc.* *78* (1956) 1305.
59. WILMARTH, W. K., e.a., *J. Am. Chem. Soc.* *75* (1953) 5035.
60. WRIGHT, L. W., S. WELLER, *J. Am. Chem. Soc.* *76* (1954) 3345.
61. CHALK, A. J., J. HALPERN, *J. Am. Chem. Soc.* *81* (1959) 5852).
62. WEBSTER, A. H., J. HALPERN, *J. Phys. Chem.* *60* (1956) 280.
63. WEBSTER, A. H., J. HALPERN, *J. Phys. Chem.* *61* (1957) 1239.
64. WEBSTER, A. H., J. HALPERN, *J. Phys. Chem.* *61* (1957) 1245.
65. HALPERN, J., J. B. MILNE, *Actes du deuxième congres internationale de catalyse, Paris 1960*, 445.
66. WILMARTH, W. K., A. F. KAPAUAN, *J. Am. Chem. Soc.* *78* (1956) 1308.
67. CHALK, A. J. e.a., *J. Am. Chem. Soc.* *81* (1959) 5854.
68. BECK, M. T. e.a., *Nature* *197* (1963) 73.
69. HALPERN, J., *Research* *7* (1954) S 61.
70. KORINEK, G. J., J. HALPEN, *J. Phys. Chem.* *60* (1956) 285.
71. KORINEK, G. J., J. HALPERN, *Can. J. Chem.* *34* (1956) 1372.
72. HARROD, J. F. e.a., *Can. J. Chem.* *37* (1959) 1446.
73. HARROD, J. F., J. HALPERN, *Can. J. Chem.* *37* (1959) 1933.
74. FLYNN, J. H., M. H. HUBERT, *J. Am. Chem. Soc.* *76* (1954) 3393, 3396.
75. HALPERN, J. e.a., *J. Am. Chem. Soc.* *83* (1961) 753.
76. CRAMER, R. D. e.a., *J. Am. Chem. Soc.* *85* (1963) 1691.
77. HARROD, J. F. e.a., *Can. J. Chem.* *39* (1961) 1372.
78. RYLANDER, P. N. e.a., *Engelhard Ind. Techn. Bull.* *3* (1962) 61.
79. MILLS, G. A. e.a. *J. Phys. Chem.* *63* (1959) 403.
80. IGUCHI, M., *J. Chem. Soc. Japan.* *63* (1942) 1752, 634.
81. GRIFFITH, W. P., G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* *31* (1959) 1957.
82. VRIES, B. DE, *Kon. Ned. Ac. van Wet. Proceedings B63* (1960) 443.
83. VRIES, B. DE, *Journal of Catalyses I* (1962) 489.
84. KING, N. K., M. E. WINFIELD, *J. Am. Chem. Soc.* *83* (1961) 3366.
85. KWIA TEK, J. e.a., *J. Org. Chem.* *27* (1962) 304.
86. MURAKAMI, M. e.a., *J. Chem. Soc. Japan.* *83* (1962) 1226 (Nippon Kagaku Zasshi).
87. MURAKAMI, M. e.a., *J. Chem. Soc. Japan.* *84* (1963) 48-60.
88. HALPERN, J., *Advances in Catalyses II* (1959) 328.
89. GOETZ, R. W., M. ORCHIN, *J. Org. Chem.* *27* (1962) 4368.
90. WENDER, I. e.a., *Bull. 600, Bur. of Mines.*
91. WEBSTER, A. H., J. HALPERN, *Trans. Far. Soc.* *53* (1957) 51.
92. HALPERN, J., *Advances in Catalyses 9* (1957) 302.
93. DIRIAN, G. e.a., *J. Chim. Phys.* *60* (1963) 139.
94. WIRTZ, K., K. F. BONHÖFER, *Z. Phys. Chem.* (1936) 177 A1.
95. ABE, S., *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* *38* (1941) 287.
96. CLAYS, Y. e.a., *J. Chem. Phys.* *18* (1950) 759.
97. WILMARTH, W. K. e.a., *J. Am. Chem. Soc.* *75* (1953) 4549, 4553.
98. WALLING, C., L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* *83* (1961) 2968.
99. TULUPOV, V. A., *Russ. J. Phys. Chem.* *36* (1962) 873.
100. RAMP, F. L., e.a., *J. Org. Chem.* *27* (1962) 4368.
101. HARROD, J. F., J. HALPERN, *J. Phys. Chem.* *65* (1961) 563.

102. HALPERN, J., *J. Phys. Chem.* *63* (1959) 398.
103. HALPERN, J., *Quarterly Reviews* *10* (1956) 464.
104. HALPERN, J. e.a., *Advances in Catalyses* *8* (1956) 163.
105. KUIVILA, H. G., L. W. MENAPACE. *J. Org. Chem.* *28* (1963) 2165.
106. LORENZ, D. H. e.a., *J. Org. Chem.* *28* (1963) 2332.
107. TAKEGAMI, Y., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section* *66* (1963) 1068 (*Kogyo Kagaku Zasshi*).
108. LAPPORTE, S. L., W. R. SCHUETT, *J. Org. Chem.* *28* (1963) 1947.
109. SCHINDEWOLF, U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* *67* (1963) 219.
110. GAYLORD, N. G., *Reductions with complex metal hydrides.* New York-London 1956.
111. WARF, J. C., W. FEITKNECHT. *Helv. Chim. Acta* *33* (1950) 613.
112. MAL'TSEVA, V. N., V. I. MIKHEEVA. *Russ. J. Inorg. Chem.* *6* (1961) 1.
113. WIBERG, E., W. HENLE. *Zeitschr. für Naturforschung* *7B* (1952) 250.
114. BRAUDE, E. A., *J. Chem. Soc.* (1949) 1940.
115. ROMEO, G., *Chem. Abstracts* *49* (1955) 2240-g.
116. HALPERN, J. e.a., *Nature* *186* (1960) 629.
117. TULUPOV, V. A., *Russ. J. Phys. Chem.* *37* (1963) 365.





## STELLINGEN

1.

De elektronische schrijfwijze voor peroxyden, zoals weergegeven door GUNSTONE-HILDITCH en HEINE e.a. is onjuist.

F. D. GUNSTONE, T. P. HILDITCH, *J. Chem. Soc.* (1946) 1022.  
J. P. HEINE e.a., *Peintures, Pigments, Vernis.* 36 (1960) 574.

2.

NISHIMURA-NOVELLI houden bij het bepalen van de „smeltcurve” van RNA ten onrechte geen rekening met de temperatuursafhankelijkheid van de door hen gebruikte buffer.

S. NISHIMURA, G. D. NOVELLI, *Biochem. and Biophys. Researchcommunications*, 11 (1963) 161.

3.

Het gebruik van de letters Am in plaats van  $NH_4$  in de schrijfwijze van de chemische formules van ammoniumverbindingen is onjuist, misleidend en heeft geen enkel voordeel.

Tabellenboekje ten dienste van laboratoria, Kon. Ned. Chem. Ver., 18e verbeterde druk, Hilversum 1962, blz. 213 (en voorgaande drukken).

4.

Op grond van zijn berekeningen mag HARRIES niet concluderen, dat na de eerste doorslag de doorslagspanning voor gasontladingen door lucht tussen isolatoren verdubbelt.

W. L. HARRIES, *Proc. Inst. Electrical Eng.* 100-2a (1953) 132.

5.

De bewering, als zou NORMANN het mechanisme van de katalytische hydrogenering van vetzuren tot vetalcoholen „verregaand” opgelost hebben, is onjuist.

G. GAWALEK, *Wash- und Netzmittel*, Berlin 1962, 79.

6.

De kritiek van SCHINDEWOLF op de verklaring die WALLING, BOLLYKY geven voor de hydrogenering van benzophenon, is onduidelijk, omdat SCHINDEWOLF niet aangeeft hoe de reactie zou kunnen verlopen.

U. SCHINDEWOLF, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67 (1963) 226.  
G. WALLING, L. BOLLYKY, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2968.

7.

De indeling van  $\text{Hg}_2^{++}$  bij die ionen, die waterstof langs homolytische weg activeren, is ongemotiveerd. Het is waarschijnlijker dat de activering langs heterolytische weg plaats vindt.

J. HALPERN, J. Phys. Chem. 63 (1959) 398.

8.

Bij de hydrogenering van laurinezuur en laurylalcohol onder invloed van Ni/guhr en Raney-nikkel ontstaat als eindprodukt undecaan en niet dodecaan.

W. SCHRAUTH e.a. Ber. 64B (1931) 1314.

B. J. WOJCIK, H. ADKINS. J. Am. Inst. Chem. Eng. 55 (1933) 1293.

9.

Bij de homogene activering van waterstof door waterige oplossingen van AgF nemen BECK e.a. aan, dat de reactie plaatsvindt met tussenschakeling van water. Dit is in tegenspraak met de waarnemingen van WRIGHT e.a. en WILMARTH-KAPAUAN. Het mechanisme van BECK moet verworpen worden.

M. T. BECK e.a. Nature 197 (1963) 73.

L. W. WRIGHT e.a. J. Phys. Chem. 59 (1955) 1060.

W. K. WILMARTH, A. F. KAPAUAN, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 1308.

10.

De eis die JOSÉ ORTEGA Y GASSET stelt aan de wetenschap, n.l. „De wetenschap moet nu zijn problemen oplossen . . . Als zijn tegenwoordige methoden niet voldoen om nu de raadselen van het heelal de baas te worden, dan is het verstandig deze door andere, meer efficiënte te vervangen”, is niet altijd uitvoerbaar.

JOSÉ ORTEGA Y GASSET. Bespiegelingen over leven en denken, historie en techniek. Leopold, Den Haag 1951, 164.

11.

Het verdient aanbeveling het werk, neergelegd in scripties e.d. meer toegankelijk te maken voor gebruik binnen de Technische Hogeschool.