

DIE OKSIDASIEKINETIKA VAN 'N FISCHER-TROPSCH-WAS

deur

A.S. Luyt (M.Sc. - UNISA)

Proefskrif voorgelê ter nakoming
van die vereistes vir die graad

DOCTOR SCIENTIAE

aan die

POTCHEFSTROOMSE UNIVERSITEIT VIR CHRISTELIKE HOËR ONDERWYS

PROMOTOR : Prof. E.L.J. Breet

HULPPROMOTOR : Dr. J.H. le Roux

Potchefstroom

Mei 1985

Aan my vrou, Elsa

INHOUDSOPGAWE

Bladsy

HOOFSTUK 1

'N LITERATUUR-GEBASEERDE MOTIVERING VIR 'N KINETIESE ONDERSOEK VAN WASOKSIDASIE 1

1.1	BELANGRIKHEID VAN WASOKSIDASIE	1
1.2	STAND VAN LITERATUURGEGEWENS	3
1.2.1	Kineties-Meganistiese Prosesverloop	5
1.2.2	Belangrikheid van Katalisatore	12
1.2.3	Aangewende Meettegnieke	16
1.3	ONTBREKENDE BESONDERHEDE	18
1.4	BYDRAE VAN DIE HUIDIGE ONDERSOEK	19

HOOFSTUK 2

TEGNIIESE ASPEKTE VAN DIE WASOKSIDASIEPROSES EN VAN KINETIESE PROSESONTLEDING 21

2.1	GEKOSE WASTIPE	21
2.1.1	Sintese van Fischer-Tropsch-Wasse	22
2.1.2	Eienskappe van Fischer-Tropsch-Wasse en Keuse van Uitgangstof	23
2.2	REAKTORBESKRYWING	26
2.3	PROSESVERANDERLIKES	28
2.3.1	Lugvloei	28

2.3.2	Temperatuur	29
2.3.3	Fritporiegrootte	30
2.3.4	Katalisatore	32
2.4	GEKOSE PROSESONTLEDINGSMETODE EN -TEGNIEKE	33
2.4.1	Voordeligheid van die Reaksiëkinetiese Metode	33
2.4.2	Ontwikkeling van 'n Nuwe Meettegniek en Benut- baarheid van Bestaande Tegniese	34
2.4.2.1	Meting van Suurstofverbruikstempo	35
2.4.2.2	Meting van Produk vormingstempo	40
2.4.2.3	Meting van Paraffienverbruikstempo	44
2.5	VERWERKING VAN MEETRESULTATE	45
2.5.1	Bepaling van Waargenome Snelheidskonstantes	46
2.5.2	Berekening van Aktiveringsparameters	48

HOOFSTUK 3

	KINETIESE ONTLEDING VAN DIE WASOKSIDASIEPROSES	50
3.1	UITVOERBAARHEID VAN DIE KINETIESE ONTLEDING	50
3.2	WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTES EN AKTIVE= RINGSPARAMETERS VIR VERSKILLENDE TEMPO= VERANDERLIKES	54
3.2.1	Lugvloei tempo	54
3.2.2	Fritporiegrootte	59
3.2.3	Katalisatore	62
3.2.4	Temperatuur	65

3.2.4.1	Suurstofverbruik	70
3.2.4.2	Paraffienverbruik	73
3.2.4.3	Produkvorming	75
3.3	IDENTIFIKASIE VAN DIE MAKROSKOPIESE STADIA EN OMSKRYWING VAN DIE INDUKSIEPERIODE	84
3.3.1	Induksieperiode	84
3.3.2	Na-induktiewe Periode	86

HOOFSTUK 4

	PROSES BESKRYWING DEUR MEGANISMEVOORSTELLING EN DEUR REKENAARMODELLERING	88
4.1	MEGANISMEVOORSTELLING	88
4.1.1	Vernaamste Stappe in Oksidasiemeganisme	89
4.1.2	Afleiding van Teoretiese Verbande en Korrelasie met Eksperimentele Gegewens	94
4.2	REKENAARMODELLERING	103

HOOFSTUK 5

	KRITIESE PROJEKEVALUERING	108
5.1	GESLAAGDHEID VAN KINETIESE PROSESONTLEDING	108
5.2	WETENSKAPLIKE BELANGRIKHEID VAN BYDRAE	110
5.3	TOEKOMSPERSPEKTIEF	112

OPSOMMING	114
SYNOPSIS	117
BIBLIOGRAFIE	120
SIMBOLE	128
BEDANKINGS	129

HOOFSTUK 1

'N LITERAATUUR-GEBASEERDE MOTIVERING VIR 'N KINETIESE ONDERSOEK VAN WASOKSIDASIE

Die oksidasie van paraffienwasse is reeds teen die helfte van die vorige eeu vir die eerste keer ondersoek, maar dit was eers in die begin van die twintigste eeu dat die klem op die meganistiese besonderhede van die oksidasieproses begin val het. Die feit dat die geoksideerde wasse heelwat meer aanwendingsmoontlikhede as die ongeoksideerde wasse het, het veel tot dié klemverskuiwing bygedra. Die grootskaalse bedryf van wasoksidasië in die petroleumnywerheid verg grondige kennis ten opsigte van aspekte soos die geskikste reaksiekondisies, die vernaamste proseskenmerke en die belangrikste prosesveranderlikes. Dit is veral ten opsigte van hierdie aspekte dat die wasoksidasiëproses tot dusver nie die genoegsame aandag van navorsers geniet het nie. Die huidige ondersoek van die oksidasieproses van 'n Fischer-Tropsch-was as 'n besondere tipe paraffienwas voorsien in die lig hiervan in 'n besondere behoefte. Die belangrikheid van die ondersoek is egter in verskeie nog dieperliggende redes geleë.

1.1 BELANGRIKHEID VAN WASOKSIDASIE

Die volgende uitspraak van Emanuel ²² oor die belangrikheid van koolwaterstofoksidasië kan van toepassing gemaak word op wasoksidasië in die algemeen en op die huidige ondersoek van 'n spesifieke Fischer-Tropsch-was in die besonder:

"The oxidation of hydrocarbons constitutes a direct method for the production of valuable oxygenated products (organic acids, alcohols, aldehydes, ketones, peroxides) and at the same time represents a very suitable field for studies of the mechanism of complex chain reactions".

Dit onderstreep die industriële en akademiese belangrikheid van die gemelde studieveld soos verder hieronder geïllustreer.

Geoksideerde wasse, soos geoksideerde koolwaterstowwe ⁶⁰, vind wye industriële toepassing. Hulle vorm byvoorbeeld belangrike bestanddele van 'n aantal politoere, soos vloei-stofpastapolitoere vir vloere en meubels, pastapolitoere vir skoene en stoepe en vloeistofemulsiepolitoere. Hulle word ook gebruik as beskerm-lae vir sekere materiale soos metale, metaalsae, teëls, papier, motorsitplekvere en droëselbatterye. Hulle is belangrike komponente in giet-wasse, gietvormlosmaakmiddels, industriële emulsies vir tekstielbehandeling en handskoonmaakmiddels. Hulle word gebruik as bindmateriale in plastiese smeermiddels en kleurkonsentrate.

Wasoksidasie is vanuit 'n akademiese oogpunt belangrik omdat die proses ingewikkeld is en talle fundamenteel teoretiese vrae daaromtrent bestaan. Dit is byvoorbeeld bekend dat die proses uit 'n aantal makroskopiese stadia bestaan waarvan een as 'n induksieperiode bestempel kan word. Daar is egter nog nie duidelikheid oor wat presies tydens elke makroskopiese stadium gebeur en wat die aard van die induksieperiode is nie. Dit is veral in die geval van wasoksidasie moeilik om tussen die verskillende makroskopiese stadia te onderskei, want die moontlikheid bestaan dat die wasoksidasiemeganisme beïnvloed word deur die onderlinge wisselwerking van verskillende vryradikale wat

mag veroorsaak dat die oksidasie-meganisme vir wasse van dié vir suiwer paraffiene sal verskil. Daar hang dus nog 'n sluier oor die rol van vryradikaal- en kettingreaksies tydens wasoksidasie, ten spyte van die inligting wat reeds bekend is oor die rol van hierdie reaksies tydens die oksidasie van suiwer koolwaterstowwe. Die rol van peroksiede, die primêre produk tydens die oksidasie van alle koolwaterstowwe, en van katalisatore is eweneens relatief onbekend. Samevattend kan gesê word dat nog heelwat inligting benodig word om 'n volledige beskrywing van die proses-meganisme te gee.

1.2 STAND VAN LITERATUURGEGEWENS

Die beskikbaarheid van literatuurgegewens oor koolwaterstof-en wasoksidasie is met behulp van 'n volledige SARIS⁷⁰ -soektog nagegaan. Dit blyk dat heelwat relevante gegewens beskikbaar is en dat dit meestal Russiese outeurs is wat hierin die leiding neem.

Emanuel²²⁻²⁸, wat seker die meeste publikasies oor koolwaterstofoksidasie die lig laat sien het, gee in verskeie publikasies 'n algemene oorsig oor dié proses in die vloeistoffase. Howard en medewerkers^{1,35-41,76} het 'n reeks artikels geskryf oor verskeie aspekte daarvan, onder andere die invloed van oksidasieprodukte op mekaar, die absolute snelheidskonstantes vir die vorming van sekondêre peroksivryradikale en die ontbinding van peroksiede. Gal en medewerkers^{14-16,54,55,74} het dieselfde tipe ondersoek uitgevoer. Opeida en medewerkers⁵⁹ asook Ladygin⁵⁰ het spesifiek peroksiede ondersoek. 'n Aantal publikasies handel uitsluitlik oor die katalitiese oksidasie van koolwaterstowwe^{3,13,30-34,42,45,51-53,57,58,60,66-69,73}.

Benewens die genoemde publikasiereekse wat oor die hoof-

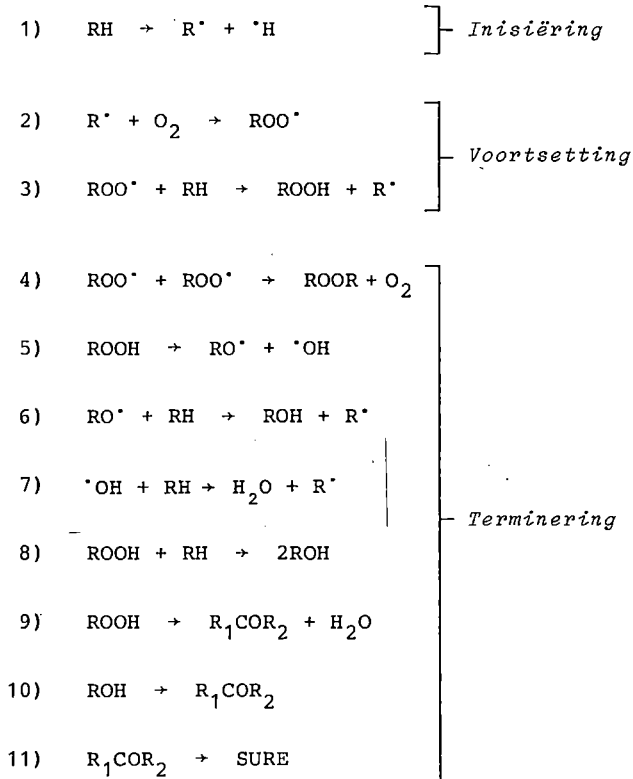
kenmerke van koolwaterstofoksidasie handel, is daar ook talle artikels wat losstaande aspekte van oksidasie dek. Bellin en medewerkers⁸ stel twee metodes voor waarvolgens 'n oksidasieproses gemonitor kan word en Brin en medewerkers¹⁰ gee twee metodes aan die hand vir die evaluering van die kinetiese parameters vir 'n oksidasieproses. Poluektov⁶⁵ bespreek die kinetika van nie-vertakte kettingreaksies, Edilashvili²¹ die oksidasie van koolwaterstowwe in transformatorolies en Ingold⁴⁴ die effek van strukture op die oksidasiesnelheid. Denisov¹⁸ tref 'n vergelyking tussen die oksidasie van koolwaterstowwe in die gas- en vloeistoffase en Dawkins¹⁷ gee 'n algemene oorsig oor die werk wat voorheen gepubliseer is. Baker en medewerkers⁶ en Geisbrecht en medewerkers²⁹ gee oorsigtelik en Betts⁹ en Walling⁷⁵ in meer besonderhede die kinetika van koolwaterstofoksidasie weer.

Daar kon slegs tien navorsingspublikasies, almal deur Russiese outeurs, opgespoor word waarin spesifiek oor wasoksidasie berig word. Vyf hiervan verskyn in 'n bundel waarvan Emanuel²² die eindredakteur is en waartoe die volgende outeurs 'n bydrae gemaak het: Berezin en medewerkers beskryf die intermediêre reaksies van vetsure en esters gedurende die oksidasie van wasse. Tyutyunikov en medewerkers berig oor die rol van mangaanoksiedkatalisatore in die oksidasie van wasse met lug. Varlamov en medewerkers bestudeer die effek van temperatuur en 'n katalisator op die oksidasie van paraffienwas tot monobasiese vetsure. Bashkirov en medewerkers poog om 'n meganisme daar te stel vir die vorming van alkohole gedurende wasoksidasie. Man'kovskaya en medewerkers rig hul ondersoek van wasoksidasie spesifiek op die vorming van vetsure. Die vyf ander beskikbare publikasies is dié van Perchenko en medewerkers⁶¹⁻⁶³ wat 'n kinetiese temperatuurafhanklikheidsstudie op 'n lae-smeltpuntwas onderneem het, dié van Al'vakhaid en

medewerkers ² wat die akkumulاسie van oksidasieprodukte nagegaan het en dié van Drozdova en medewerkers ²⁰ wat die rol van isoparaffiene in wasoksidاسie bestudeer het.

1.2.1 Kineties-Meganistiese Prosesverloop

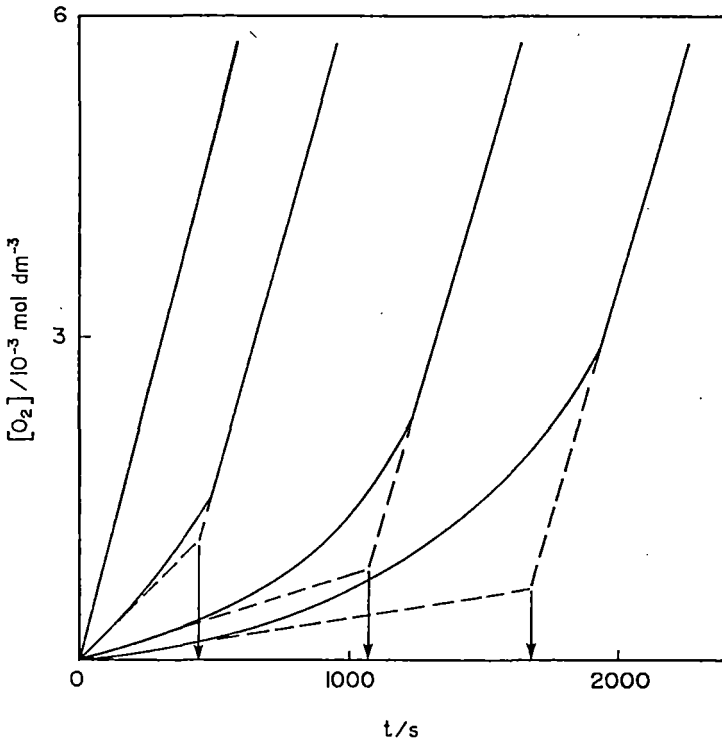
Die oksidasie van koolwaterstowwe in die vloeistoffase "*is a complex chemical process, and is composed of a whole series of reactions proceeding in parallel and in series*" ²². Dié kompleksiteit word weerspieël deur 'n meganisme wat Emanuel ²² voorstel:



Die stadia wat daarin onderskei word, is ⁹

- a. *inisiëring*, waartydens alkielvryradikale (R^{\cdot}) gevorm word (stap 1),
- b. *voortsetting*, waartydens alkielvryradikale met suurstof reageer om peroksivryradikale (ROO^{\cdot}) te vorm (stap 2), wat met koolwaterstowwe (RH) reageer om peroksiede (ROOH) en alkielvryradikale te vorm (stap 3), en
- c. *terminering*, waartydens die gevormde peroksiede ontbind en die peroksivryradikale met mekaar reageer om in albei gevalle bestendige produkte te vorm (stappe 4-11).

Die aanvang van die oksidasieproses word gekenmerk deur 'n induksieperiode soos die konsentrasie-tyd-krommes vir suurstofverbruik in Figuur 1.1 aantoon. Die grafiese bepaling van die induksietye met behulp van die raaklyn-snypunt-metode ⁹ word in dieselfde figuur geïllustreer. Sadana ⁶⁶ beskryf die induksieperiode as die tydsduur wat benodig word om 'n gestabiliseerde konsentrasie peroksiede in die vloeistoffase te verkry. Dit kan in die lig van dié definisie nie met sekerheid gesê word watter van die voorgestelde reaksiestappe deel uitmaak van die induksieperiode nie. Die eenvoudigste wyse waarop die induksieperiode verkort of selfs uitgeskakel kan word, is deur die temperatuur te verhoog.



FIGUUR 1.1 TOEPASSING VAN RAAKLYN-SNYPUNT-METODE⁹
VIR BEPALING VAN INDUKSIETYE.

Die peroksiede speel 'n belangrike rol in die oksidasieproses. Maizus²² som die rol wat hierdie entiteite in koolwaterstofoksidatie speel, mooi op:

"In the liquid-phase oxidation of hydrocarbons, most workers agree that compounds of a peroxidic nature play an important part. A detailed study of the role of peroxides in all stages of the reaction is, therefore, one of the primary requirements of an investigation of the kinetics and mechanisms of the liquid-phase oxidation of hydrocarbons".

Die peroksiede is primêre oksidasieprodukte wat in die beginstadia (stappe 1-3) van die proses gevorm word ^{22,27}. Hulle ontstaan regstreeks deur die verbruik van koolwaterstowwe volgens 'n eersteordeproses waarvoor

$$[\text{RH}] = [\text{RH}]_0 \exp(-k_{\text{wg}} t)$$

Perchenko en medewerkers ^{61,62} bevestig dit deur reguitlyne te verkry wanneer $\ln [\text{RH}]$ teen tyd gestip word. Hulle verkry vir die oksidasie van 'n paraffienwas met *lug* die waargenome snelheidskonstantes

393 K	$k_{\text{wg}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
403 K	$k_{\text{wg}} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
413 K	$k_{\text{wg}} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
423 K	$k_{\text{wg}} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Hieruit kan die aktiveringsenergie $E_{\text{wg}} = (103 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ bereken word. Deur gebruik te maak van *suurstof* is die eersteordesnelheidskonstantes

393 K	$k_{\text{wg}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
403 K	$k_{\text{wg}} = 6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
413 K	$k_{\text{wg}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
423 K	$k_{\text{wg}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

verkry. Die ooreenstemmende aktiveringsenergie is as $E_{\text{wg}} = 104,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bepaal.

Die vorming van peroksiede word kineties deur die vergelyking ²⁶

$$[\text{ROOH}] = kt^2$$

beskryf waar k 'n saamgestelde snelheidskonstante is. Dit kom daarop neer dat die ooreenstemmende kinetiese kromme 'n parabool is. Hierdie paraboliese verband word deur Nemes en medewerkers⁵⁵ soos volg verklaar: die vorming van peroksiede gaan gepaard met die ontbinding daarvan in sekondêre produkte, maar die vorming oorheers en die peroksiedkonsentrasie neem toe totdat 'n maksimumwaarde $[\text{ROOH}]_M$ bereik word, waarna die ontbinding oorheers en die peroksiedkonsentrasie weer afneem.

Ladygin⁵⁰ het in sy eksperimente gevind dat $[\text{ROOH}]_M$ soms toeneem met temperatuurstyging en soms onafhanklik is van temperatuur. Dit verklaar waarom gepubliseerde waardes van $[\text{ROOH}]_M$ 'n verstrooiing toon. Die aktiveringsenergie vir 'n verandering in $[\text{ROOH}]_M$ is vir 'n aantal koolwaterstowwe gemiddeld $E_M = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die numeriese waarde en teken word bepaal deur

$$E_M = 2E_3 + E_5 - E_4$$

met E_3 , E_4 en E_5 die aktiveringsenergieë vir reaksiestappe 3, 4 en 5 respektiewelik. Hierdie verband geld volgens die uitdrukking

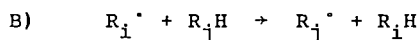
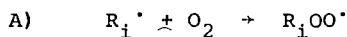
$$P \approx k_3^2 k_5 [\text{RH}]^2 t^2 / 4k_4$$

wat vir die totale vorming P van produkte afgelei is²².

Die peroksiede ontbind om stabiele oksidasieprodukte te gee²². Hierdie ontbinding gee hoofsaaklik aanleiding tot die vorming van alkohole (stappe 6 en 8), gedeeltelik tot die vorming van karboniele (stap 9) en onregstreeks tot die vorming van sure (stap 11). Die ontbinding van primêre peroksiede lewer water en alkohole en die ontbinding van sekondêre- sowel as tersiêre peroksiede lewer alkohole en ketone.

Die peroksiede ontbind maklik omdat die suurstofmolekuul as geheel met die alkielvryradikaal (R^{\bullet}) koppel sonder dat die suurstof-suurstofbinding breek (stap 2). Maizus²² beweer dat die dissosiasie-energie van hierdie suurstof-suurstofbinding in peroksiede, naamlik $125 - 167 \text{ kJ mol}^{-1}$, verantwoordelik is vir die peroksiede se onstabiliteit en gevolglik ook vir die gemak waarmee hulle omgesit word na stabiele oksidasieprodukte. Die ontbinding van peroksiede word in die teenwoordigheid van sure versnel⁵⁰. Daar is egter talle prosesveranderlikes wat 'n rol speel en so=doende die ontbindingsproses ingewikkeld maak. Die eksperimentele kondisies bepaal in 'n groot mate hoedanig die ontbinding plaasvind.

Die peroksivryradikale speel eweneens 'n belangrike rol in die vloeistoffase-oksidatie. Dit is minder beduidend in multikomponentstelsels waarin die reaksies

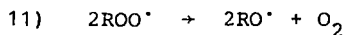
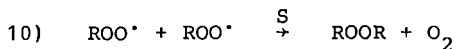
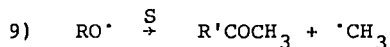
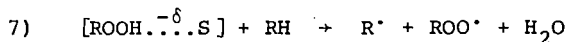
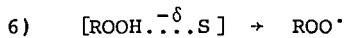
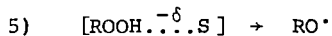
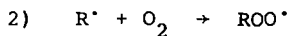
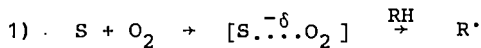


onderling meeding²⁸. Die peroksivryradikale speel in reaksie A die belangrikste rol, maar in reaksie B word die optrede van die alkielvryradikale relatief belangriker. Laasgenoemde reaksie vind veral plaas wanneer oksidasie=produkte met relatief swak C-H-bindings gevorm word.

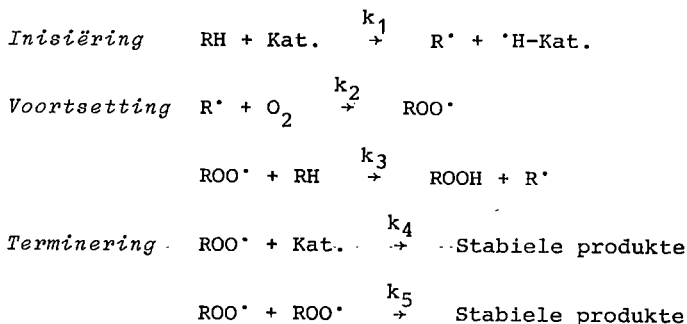
Die hoeveelheid suurstof wat tydens die aanvanklike oksidasiestadia geabsorbeer word, stem goed ooreen met die hoeveelheid peroksied wat gevorm word^{9,22}, maar later in die prosesverloop oorskry die suurstofverbruik die peroksiedvorming. Die absorpsie van suurstof duur selfs voort lank nadat die aanvanklike koolwaterstof reeds verbruik is²⁵.

Die katalise kan homogeen of heterogeen wees na gelang 'n katalisator in die vloeibare of vaste toestand aangewend word ⁵³. Die oksidasiesnelheid word verhoog en die produkverspreiding in die vloeistoffase beheer deur die gebruik van heterogene katalisatore wat normaalweg oorgangsmetaalverbindings is. Die katalisatore vorm komplekse met die aanvanklike verbindings sowel as met die reaksieprodukte. Die gebruik van katalisatore kan die meganisme ingrypend verander ²⁷.

Die wyse waarop die heterogene katalise deur middel van 'n vaste oppervlak S geskied, word hieronder voorgestel ⁵³.



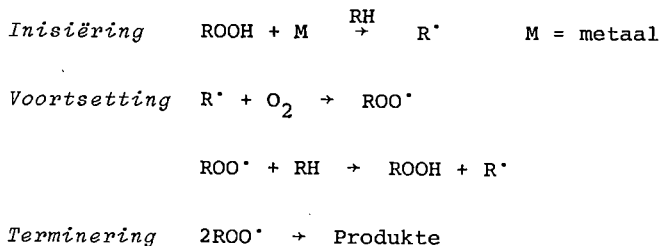
Sadana ⁶⁶ stel 'n vryradikaalmeganisme vir die oksidasie van koolwaterstowwe in die vloeistoffase voor wat die rol van die katalisator gedurende die induksieperiode illustreer met behulp van die onderstaande reaksieskema:



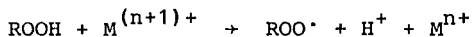
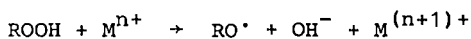
Dit gee die snelheid van koolwaterstofoksidase digby die kritiese katalisatorkonsentrasie as

$$-d[\text{RH}]/dt = (k_1 k_3 / k_4) [\text{RH}]^2$$

Hanotier ³³ stel die volgende eenvoudiger meganisme voor:



Die funksie van 'n metaalkatalisator is om radikale te verskaf deur die ontbinding van peroksiede volgens

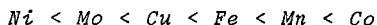


Hierdie werking van die katalisator word deur Germain ³⁰ soos volg verduidelik:

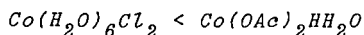
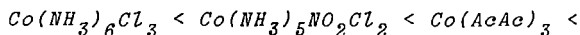
Die aanvanklike wisselwerking tussen 'n koolwaterstof en die katalisator laat een of meer C-H-bindings breek en gee aanleiding tot die vorming van water en gedehidrogeneerde verbindings wat aan die katalisator gebind is. Die adsorpsie van elektronskenkende molekule (O_2 , CO) op die katalisator begunstig elektronoordrag na die peroksiedmolekule en bevorder sodoende die ontbinding daarvan. Die teenoorgestelde geld vir elektronontvangende groepe ⁵³. Die gedehidrogeneerde verbindings kan regstreeks as koolwaterstowwe of onregstreeks deur koppeling met geaktiveerde suurstof desorbeer. Die desorpsie van die gedehidrogeneerde verbindings vereis die breek van die π -binding tussen die koolwaterstofketting en die metaalkatoom.

Die katalisator word in die meeste kommersiële oksidasieprosesse nie alleen nie, maar saam met 'n inisieerder of aktiveerder gebruik. Die katalisatorkonsentrasie is 'n kritiese faktor, aangesien 'n te hoë konsentrasie 'n nadelige uitwerking op die induksieperiode kan hê. Dit verlang naamlik die induksieperiode en kan selfs meebring dat geen oksidasie plaasvind nie.

Die rol van 'n groot aantal katalisatore is ondersoek, waarvan slegs 'n paar as voorbeelde genoem word. Die suurstofverbruik gedurende die oksidasie van akroleïen by 40°C in asynsuur neem volgens Haber ³² af in teenwoordigheid van asetielasetonatokomplekse, volgens die metale teenwoordig, in die volgorde



en in die teenwoordigheid van kobaltkomplekse in die volgorde



Die oorgangsmetaalkomplekse van groepe IVB, VB en VIB, veral molibdeen, wolfram, vanadium, chroom en titaan is hoë-aktiwiteitskatalisatore. Die naftenate en oksiasetielasetonate is vir gebruik in 'n aanleg egter die besette ⁶⁰. Higgins en Hayden ³⁴ het verskeie katalisatore ondersoek sonder om kineties op hulle werking in te gaan. Voorbeelde hiervan is bismut-, bismutyster-, kobalt-, ys-ter- en vanadiummolibdaat. 'n Voorbeeld van selektiewe oksidasie deur gebruikmaking van 'n katalisator is die vorming van oorwegend alkohole as produkte gedurende die oksidasie van paraffiene in die teenwoordigheid van boorsuur ⁷⁷.

Perchenko en medewerkers ⁶³ het die invloed van verskeie formiate en asetate van kalium en mangaan as katalisatore op die snelheid van die suur-, ester- en karbonielvorming tydens wasoksidasie ondersoek. Hulle het gevind dat die samestelling van geoksideerde produkte slegs deur kaliumasetaat verbeter word. Hulle het verder vasgestel dat mangaansoute 'n merkbare invloed op die oksidasieproses het. Die rede hiervoor is dat mangaansoute voldoende oplosbaar is om 'n bepalende faktor in die wasoksidasie te wees.

1.2.3 Aangewende Meettegnieke

Daar is verskeie tipes chemiese reaktore beskryf wat vir

die vervaardiging van chemiese produkte gebruik word ^{54,68}. Twee van hierdie reaktore word spesifiek gebruik vir die oksidasie van koolwaterstowwe. Die eerste is die kontinue *mengvatreaktor*. Dit bestaan uit 'n houër waarin tydens die reaksie reagente aanhoudend bygevoeg en voortdurend gemeng en produkte kontinu onttrek word. Verskeie outeurs wat koolwaterstofoksidase beskryf, maak van hierdie reaktor gebruik ⁷³. Die tweede is die *borrelkolomreaktor*. Dit bestaan uit 'n vertikale kolom wat gevul is met vloeistof en waardeur die reagerende gas gelei word. Bashkirov en medewerkers ²², Al'vakhaib en medewerkers ² en Asinger ⁴ beskryf 'n glaskolom wat met 'n poreuse plaat toegerus is en wat op hierdie beginsel werk.

Die suurstofverbruik tydens oksidasie is op verskeie maniere gemonitor. Bellin en Yankus ⁸ het 'n suurstofelektrode gebruik om opgeloste suurstof te meet. Die gemete elektriese stroom vir 'n stabiele aktiveringspanning is direk eweredig aan die suurstofkonsentrasie en word as 'n potensiaalverskil geregistreer. Betts ⁹ verwys na termokoppel- en uv-spektrofotometriese metodes, maar beklemtoon dat heelwat navorsing in verband met geskikte meettegniek nog nodig is. Die genoemde metodes is byvoorbeeld nie geskik om suurstofverbruik in 'n borrelkolomreaktor te meet nie. 'n Spesiale meettegniek word daarvoor vereis.

In die beskikbare literatuur word slegs gaschromatografiese metodes ¹⁴⁻¹⁶ vir die analise van die oksidasieprodukte genoem. Die eenhede waarin Perchenko en medewerkers ⁶¹⁻⁶³ hulle produkonsentrasie aangee, dui daarop dat hulle titrimetriese analisemetodes gebruik het. Sudnik en Romantsev ⁶⁹ beskryf 'n polarografiese metode om alkohole te bepaal.

1.3 ONTBREKENDE BESONDERHEDE

Daar is tot dusver nog geen kinetiese ondersoek op die oksidasie van Fischer-Tropsch-wasse uitgevoer nie. Dit is dus onseker of die gegewens wat vir die oksidasie van koolwaterstowwe in die algemeen en vir sekere wastipes in die besonder gepubliseer is, ook vir die oksidasie van Fischer-Tropsch-wasse geld.

Daar is in teenstelling met koolwaterstofoksidasie nog nie omvattende kinetiese studies van wasoksidasie onderneem nie. Die stand van die beskikbare literatuurgegewens hierbo toon dat die getal sodanige ondersoëke beperk is. In die meeste van die beskikbare gevalle is die oksidasie=verloop slegs in terme van paraffienverdwyning en produk=verskyning gevolg. Dit word later aangetoon dat die kinetiese gegewens wat ontbreek omdat die proses nie in terme van ander prosesveranderlikes gemonitor is nie, die onderskeid tussen die verskillende makroskopiese prosesstadia bemoeilik.

In die vakliteratuur word dikwels na die induksieperiode verwys, maar slegs in 'n enkele geval is gepoog om dit by wyse van 'n definisie te omskryf. Die induksieperiode is na alle waarskynlikheid een van die makroskopiese proses=stadia. Dit is 'n ernstige tekortkoming dat outeurs nog nie die wesenlike daarvan kon omskryf nie.

In hierdie ondersoek word van 'n borrelkolomreaktor gebruik gemaak. Dit word in 2.2 volledig beskryf. Hierdie tipe reaktor is nie algemeen deur vorige outeurs gebruik nie en daar is nog geen metode ontwikkel om die suurstofverbruik in so 'n reaktor te bepaal nie. Dit staan in die weg van 'n sinvolle korrelasie tussen die suurstofverbruik en die produkvorming tydens wasoksidasie.

Die rol wat sekere fisiese faktore in die oksidasieproses speel is nog grootliks onbekend. Hierdie faktore sluit dié in wat verband hou met die wyse waarop die suurstof en die was kontak maak. Dit is veral die viskositeit van die was en die lugverspreiding deur die was in die reaktor wat hieronder ressorteer.

Alhoewel volledige reaksieskemas reeds vir koolwaterstof- en wasoksidasië voorgestel is, is daar nog steeds onsekerheid oor sekere meganistiese besonderhede, byvoorbeeld die moontlike outokatalise vir peroksiedontbinding deur sure, die invloed van katalisatore spesifiek op die oksidasie van Fischer-Tropsch-wasse, die vraag oor hoe peroksiedontbinding verband hou met die produksie van sure, esters, alkohole en karboniele en die vraag of die paraffiene met verskillende kettinglengtes binne die was tydens oksidasie 'n invloed op mekaar uitoefen.

1.4 BYDRAE VAN DIE HUIDIGE ONDERSOEK

Die huidige ondersoek is in die breë daarop gerig om 'n algemene basis vir kinetiese ondersoeke van Fischer-Tropsch-wasse daar te stel en om die ontbrekende gegewens vir die optimale aanwending van die wasoksidasiëproses te bekom. SASOL produseer 'n verskeidenheid wasse en die prosesverloop en -meganisme is in baie gevalle ingewikkeld. Dit is dus sinvol om met 'n minder ingewikkelde, mediumharde wastipe te begin en 'n omvattende ondersoek daarop uit te voer, wat as vertrekpunt vir verdere soortgelyke maar moontlik ingewikkelder ondersoeke kan dien.

Die realisering van die breë doelstelling hierbo vereis die bereiking van 'n aantal spesifieke doelwitte:

- 'n Metode moet ontwikkel word om suurstofverbruik

te monitor in 'n reaktoropstelling waarin die lug kontinuu deur die was vloei.

- Die kinetiese prosesparameters moet verkry word vir die verbruik van die uitgangstowwe (suurstof, paraffiene) en die vorming van die reaksieprodukte (sure, esters, peroksiede, alkohole, karbonie=le) aan die hand waarvan die makroskopiese prosesstadia onderskei en 'n meganitiese beskrywing van die oksidasieproses gegee kan word. Die be=doeling is om met die beskikbare gegewens te poog om beter te begryp wat die aard van die induksie=periode is.
- Daar moet soveel as moontlik bykomstige, nie-kine=tiese eksperimentele gegewens ingewin word om die interpretasie van die kinetiese gegewens te verge=maklik en om minstens op sommige van die talle vrae rakende die fyner besonderhede van die meganisme antwoorde te vind. Die probleem of outo=katalise tydens peroksiedontbinding plaasvind en die onsekerheid oor die uitwerking van 'n aantal katalisatore is maar enkele voorbeelde van aspek=te wat die aandag verdien.

Dit blyk uit bogenoemde dat die ondersoek 'n sterk nywer=heidsgerigte karakter dra, maar ook in formeel akademiese sin 'n bydrae behoort te lewer. Daar word gepoog om die bruikbaarheid van die reaksiekinetiese metode vir die be=skrywing van die wasoksidasiemeganisme te illustreer. Die noodsaaklikheid van bykomende, nie noodwendig kinetiese gegewens wat die interpretasie van die kinetiese resultate vergemaklik, sal eweneens sterk beklemtoon word. Daar word ten slotte gehoop om 'n bydrae te lewer tot die be=perkte literatuurgegewens wat tans oor die oksidasie van paraffienwasse beskikbaar is.

HOOFSTUK 2

TEGNIËSE ASPEKTE VAN DIE WASOKSIDASIEPROSES EN VAN KINE= TIESE PROSESONTLEDING

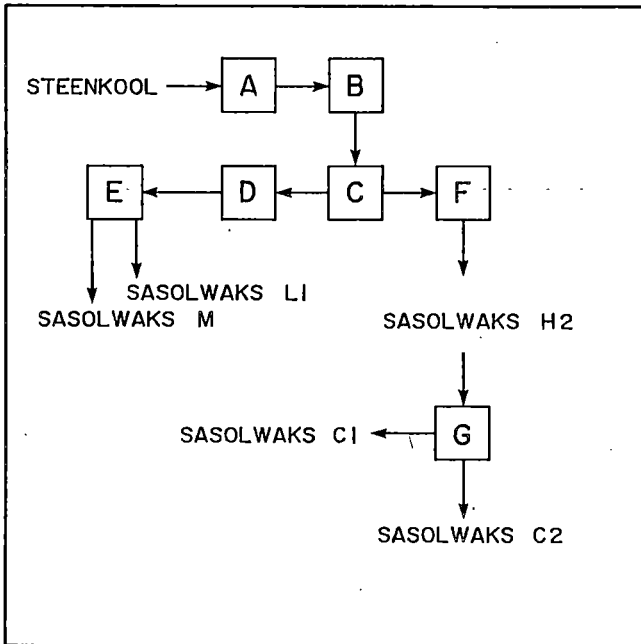
Die wetenskaplike metode wat vir die ontleding van 'n chemiese proses aangewend word, word bepaal deur faktore soos die fisiese en die chemiese prosesveranderlikes wat 'n rol speel en die aard en omvang van die veranderinge wat tydens die prosesverloop intree. Die tegniese besonderhede van die oksidasieproses van 'n gegewe Fischer-Tropsch-was word in die lig hiervan volledig hieronder beskryf ten einde die keuse van die reaksiekinetiese *analismetode* vir die huidige ondersoek te regverdig. Die bruikbare wetenskaplike tegniek hang weer af van faktore soos die geskikte reaktortipe en die beskikbare metingsfasiliteite. Dit word eweneens volledig ten opsigte van wasoksidasië omskryf ten einde die aangewende reaksiekinetiese *analisetegnieke* vir die huidige ondersoek in die lig daarvan te verantwoord.

2.1 GEKOSE WASTIPE

Die wastipe waarvoor die oksidasie in hierdie ondersoek kineties nagegaan word, is 'n belangrike neweproduk van die wêreldbekende Fischer-Tropsch-proses⁵⁶ wat deur SASOL verfyn is en op groot skaal in Suid-Afrika aangewend word. Hierdie tipe was bestaan hoofsaaklik uit reguitketting=paraffiene met 'n redelike breë koolstofgetalverspreiding en word verwerk (2.1.1) tot 'n reeks wasse met uiteenlopende fisiese eienskappe (2.1.2) waaruit 'n geskikte een vir hierdie ondersoek gekies is.

2.1.1 Sintese van Fischer-Tropsch-Wasse

Fischer-Tropsch-wasse word gesintetiseer deur middel van die Arge-sintese ⁵⁶. Die proses word in Figuur 2.1 skematies voorgestel.



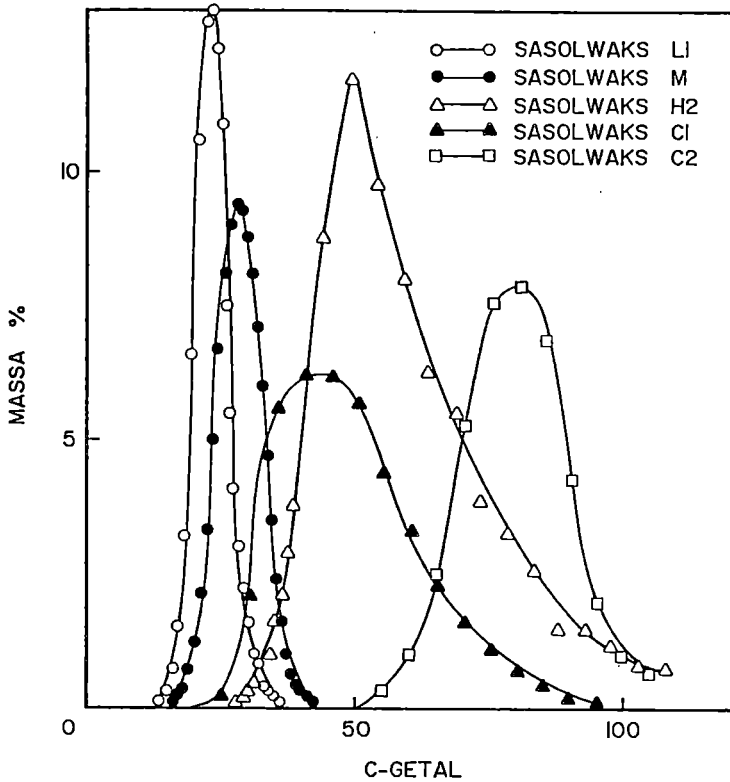
FIGUUR 2.1 SINTESE VAN FISCHER - TROPSCH - WASSE.

Die gasmengsel wat deur steenkoolvergassing in aanleg A ontstaan en hoofsaaklik uit koolstofmonoksied, waterstof en metaan bestaan, word gesuiwer en na aanleg B gelei waar die Arge-sintese plaasvind. Gedurende die sintese word reaktorwas en warm en koue kondensaat gevorm. Die warm

en koue kondensaat word in 'n verhouding van ongeveer 1:2,5 gemeng en onder atmosferiese druk gedistilleer. Die bodemproduk, wat wasse en ligter materiale bevat, word met die reaktorwas gemeng en na die vakuumdistingillasië-aanleg C gelei. Hier word diesël en petrolfraksies (< 593 K), Waksol A (593-643 K), ru-Sasolwaks M (643 - 773 K) en ru-Sasolwaks H (> 773 K) geskei. Die ru-Sasolwaks M gaan via 'n hidrogenasië-aanleg D na die olieverwyderingsaanleg E waar Sasolwaks M deur die verwydering van die oortollige olie verkry word. Die residu wat deur hierdie proses ontstaan, staan as Sasolwaks L1 bekend. Die ru-Sasolwaks H word na 'n hidrogenasië-aanleg F gevoer waar Sasolwaks H2 gevorm word. 'n Gedeelte hiervan gaan na die kristallisasië-aanleg G waar dit uit 'n oplosmiddel deur temperatuurverlaging as Sasolwaks C2 gekristalliseer word. Die oplosmiddel word van die kristalle geskei en Sasolwaks C1 daaruit herwin.

2.1.2 Eienskappe van Fischer-Tropsch-Wasse en Keuse van Uitgangstof

SASOL produseer verskeie paraffienwasse soos aangetoon in Figuur 2.1, maar slegs een word tans vir oksidasiedoeleinde gebruik. Dit is Sasolwaks H2, wat 'n hoë smeltpunt en molmassa asook 'n breë koolstofgetalverspreiding het. Die ander wasse in die reeks is Sasolwaks L1, 'n sagte was met 'n hoë olie-inhoud, Sasolwaks M, 'n mediumharde was en Sasolwaks C1 en C2, twee superharde wasse. Die koolstofgetalverspreiding van die wasse word in Figuur 2.2 getoon.



FIGUUR 2.2 KOOLSTOFGETALVERSPREIDING VAN VYF VERSKILLENDSE WASSE.

Die fisiese eienskappe van al die wasse in die reeks word in Tabel 2.1 saamgevat. Sasolwaks L1 en Sasolwaks M is albei relatief sag met 'n smal koolstofgetalverspreiding. Sasolwaks L1 is vanweë sy hoë olie-inhoud as 'n moontlike uitgangstof vir hierdie ondersoek uitgeskakel. Alhoewel Sasolwaks H2 vir nywerheidsdoeleindes geoksideer word, veroorsaak die breë koolstofgetalverspreiding dat dit 'n

ingewikkelde stelsel is om te ondersoek. Die eienskappe van Sasolwaks C1 en Sasolwaks C2 maak van hulle aanvaarbare uitgangstowwe vir die oksidasieproses, maar hulle produksie het onlangs eers 'n aanvang geneem en hulle was dus nog nie beskikbaar toe met die ondersoek begin is nie.

TABEL 2.1 FISIESE EIENSKAPPE VAN VYF VERSKILLENDE FISCHER-TROPSCH-WASSE

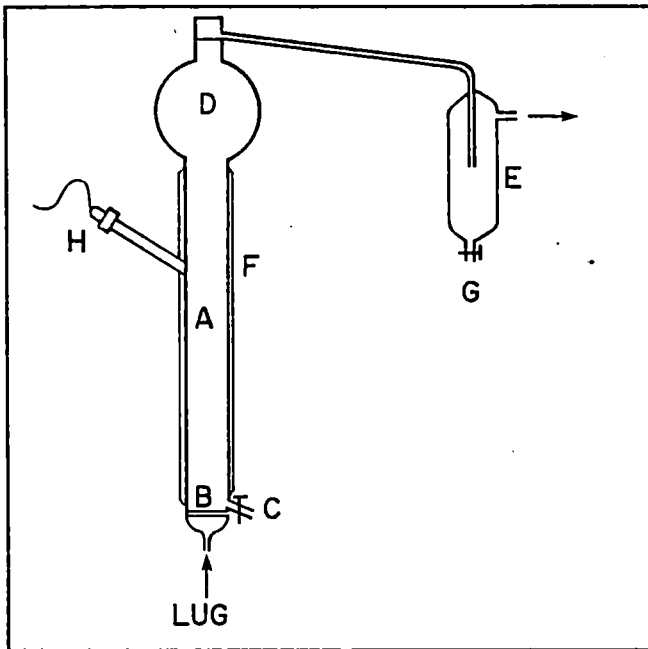
Eienskappe	Sasol= waks L1	Sasol= waks M	Sasol= waks H2	Sasol= waks C1	Sasol= waks C2
Kleur	Wit	Wit	Wit	Wit	Wit
<u>Stolpunt</u> K	309-315	330-333	368-369	359-363	377-383
<u>Olie-inhoud</u> massa % (maks.)	17,0	1,5	1,5	1,5	1,0
<u>Digtheid (373 K)</u> kg dm ⁻³	0,748	0,755	0,779	0,771	0,789
<u>Viskositeit (373 K)</u> 10 ⁻³ kg m ⁻¹ s ⁻¹	3,6	3,5	-	45,0	-
<u>Molmassa</u> 10 ⁻³ kg mol ⁻¹	325	420	780	830	1 280
<u>Hardheid</u> mm (maks. penetrasie)	-	-	2,0	3,0	1,0

Sasolwaks M is volgens bogenoemde die logiese keuse vir 'n ondersoek van die oksidasieproses van 'n tipiese Fischer-Tropsch-was. Dit het 'n smal koolstofgetalverspreiding

sodat dit die eenvoudigste beskikbare stelsel vir 'n oksidasieprosesontleding is. Dit is maklik hanteerbaar omdat dit 'n lae stolpunt het en geredelik tydens hantering in die gesmelte toestand bly. Dit stem ten opsigte van die samestelling en fisiese eienskappe baie ooreen met die was wat Perchenko en medewerkers⁶¹⁻⁶³ vir hulle studie gebruik het.

2.2 REAKTORBESKRYWING

Die reaktor wat vir hierdie projek gebruik is, kan as 'n tipe borrelkolomreaktor⁶⁸ beskou word omdat 'n sekere hoeveelheid was in vloeibare vorm daarin aanwesig is en die lug kontinu daardeur gelei word. Die redes waarom juis hierdie tipe reaktor gebruik word, is: (i) die groot hoeveelheid was wat tydens 'n oksidasieproses hanteer kan word; (ii) die gemak waarmee die reaktor in bedryf gestel en na afloop van die oksidasieproses weer ontlaaie kan word en (iii) die verbetering van die oksidasieproses deur geredelik beskikbare hoeveelhede lug in baie klein borreltjies deur die reaktor te lei in plaas van dit slegs deur te borrel.



FIGUUR 2.3 SKEMATIESE VOORSTELLING VAN OKSIDASIEREAKTOR

Die reaktor word in Figuur 2.3 geïllustreer. Dit bestaan uit 'n glasbuis A, 60 mm in deursnee en 500 mm lank. Die konstruksiemateriaal is Pyrex-glas sodat wysigings maklik aangebring kan word. Onder in die glasbuis is 'n frit B met poriegrootte 400 - 900 nm ingebou. Dit kan vervang word met fritte met poriegroottes wat wissel tussen 50 - 150 nm en 1 500 - 2 500 nm. Onderkant die frit is 'n inlaat waaraan die lugpyp verbind word. Die voordeel hiervan is dat die was deur lugdruk bo die frit gehou word en dat die lug in baie klein borreltjies deur die was beweeg om sodoende oksidasie te bevorder. Net bokant die frit

is 'n kraan C waardeur monsters vir analisedoeleindes geneem en die was afgetap kan word. Bo-aan die glasbuis is 'n 1 000 cm³ glasbol D. Die doel van hierdie glasbol is om wasverlies uit die reaktor te voorkom wanneer die was hoog skuim in gevorderde stadia van oksidasie. 'n Praktiese hoeveelheid was wat aanvanklik 'n volume van ongeveer 0,7 dm³ beslaan, kan in volume tot 2 dm³ toeneem soos die oksidasie vorder. Die glasbol is aan 'n houër E verbind waarin die vlugtige oksidasieprodukte versamel word. Die houër het 'n uitlaat, wat verseker dat die stelsel oop is en geen druk in die reaktor opbou nie. Onderaan die houër is 'n kraan G waardeur monsters van die vlugtige oksidasieprodukte vir analisedoeleindes onttrek kan word. Die reaktor word elektries verhit deur 'n 2-3 A elektriese stroom en die elektriese weerstandsdraad om die reaktor word geïsoleer deur gebruik te maak van asbesband F. Die temperatuur binne die reaktor word beheer deur 'n kontaktermometer H. Die lug wat deur die reaktor vloei, word uit die aanleg verkry en het 'n suurstofinhoud van gemiddeld 21,2%.

2.3 PROSESVERANDERLIKES

Die wasoksidasieproses kan, soos te verwagte is, deur verskeie prosesveranderlikes beïnvloed word. In die bespreking hieronder word na die verskillende moontlikhede verwys. Die rol van elk word later (3.2) aan die orde gestel. Die verskillende prosesveranderlikes dui op die plooibaarheid van die oksidasieproses en vergemaklik die keuse van 'n geskikte wetenskaplike metode (2.4) waarmee die prosesverloop nagegaan kan word.

2.3.1 Lugvloei

Wasoksidasie is uitvoerbaar met gewone lug wat ongeveer

21% suurstof bevat. Dit is tegnies moontlik om die lug met suurstof te verryk, maar op 'n industriële skaal word dit onekonomies. Die lugvloeiempo, wat uitgedruk word in $\text{dm}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$, dit wil sê in terme van washoeveelheid, is varieerbaar tussen nagenoeg 10^{-2} en $10^{-1} \text{dm}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dit is met die bestaande reaktor nie moontlik om lugvloeiempo's hoër as die maksimumwaarde hierbo te gebruik nie. Die rede hiervoor is dat wasverlies by hoër lugvloeiempo's voorkom en dat 'n druk binne die reaktor opbou wat die opstelling onveilig maak.

'n Verandering in washoeveelheid het dieselfde effek as 'n verandering in lugvloeiempo. Die washoeveelheid is dus op 500 g konstant gehou omdat (i) 'n kleiner washoeveelheid 'n te klein gedeelte van die reaktor vul sodat probleme met die elektriese verhitting ontstaan en (ii) 'n groter washoeveelheid veroorsaak dat die was te hoog skuim en wasverlies plaasvind.

'n Verandering in die suurstofinhoud van die lug het eweneens dieselfde effek as 'n verandering in lugvloeiempo. Om hierdie rede bestaan daar vir elke temperatuur onder beskouing 'n minimumwaarde vir die lugvloeiempo waaronder onvoldoende suurstof beskikbaar is om die suurstofverbruikstempo korrek te kan bepaal. Hierdie waarde sal dus vir elkeen van die temperature vooraf bepaal moet word.

2.3.2 Temperatuur

Die temperatuurgebied waarbinne wasoksidasië prakties uitvoerbaar is, is nagenoeg $400 < T < 500 \text{ K}$. Temperature laer as ongeveer 400 K is onprakties aangesien die oksidasieproses dan baie stadig is en baie lang induksieperiodes ($> 25\,000 \text{ s}$) waargeneem word. Temperature hoër as ongeveer 500 K word moeilik vir 'n onbepaalde tyd konstant

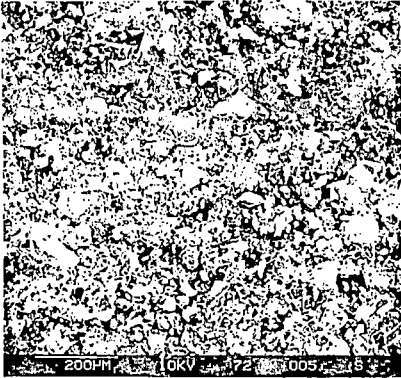
gehou. Die genoemde temperatuurgebied is egter groot en bied die moontlikheid om die reaksieverloop by 'n hele paar genoegsaam verskillende temperature na te gaan ten einde die temperatuurafhanklikheid van die oksidasieproses te bepaal.

Die temperatuur waarby die kontaktermometer die was binne die reaktor moet handhaaf, word noukeurig ingestel deur die wastemperatuur periodiek met behulp van 'n gewone termometer te meet. Dit word op die bepaalde waarde konstant gehou binne 'n noukeurigheid van $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Die temperatuur het volgens alle aanduidinge 'n belangrike invloed op die oksidasieproses. Die verkorting of selfs die uitskakeling van die induksieperiode deur die temperatuur te verhoog, is reeds genoem (1.2.2). Dit het verder 'n belangrike invloed op die produkopbrengs en -verspreiding. 'n Grondige studie van die temperatuurafhanklikheid van die oksidasieproses kan lig werp op die energievereistes van die verskillende prosesstappe.

2.3.3 Fritporiegrootte

Daar is fritte met verskillende poriegroottes (2.2) beskikbaar. Die fritte, wat op die oog af baie eenders lyk, word in Figuur 2.4 aan die hand van skandeerelektronmikroskoopfoto's met dieselfde vergrotingsfaktor (100 x) onderling vergelyk. Dit blyk dat die fritporiegrootte nie op die deursnee van perfek ronde porieë of openinge dui nie, maar eerder op die deeltjiegrootte van die materiaal waaruit die frit vervaardig is en waardeur die grootte van die openings bepaal word. Die invloed van die verskillende fritte kan vanweë die relatief klein verskille in poriegrootte gering wees, maar die belangrikste is die moontlike verskil in lugverspreiding wat dit meebring. Ervaaring het geleer dat vir wasoksidatie sonder 'n frit die



50 - 150 nm



400 - 900 nm



1 500 - 2 500 nm

FIGUUR 2.4 SKANDEERELEKTRONMIKROSKOOPFOTO'S (100x VERGROOT)
VAN DRIE FRITTE MET VERSKILLENDE PORIEGROOTTES

lugverspreiding baie swakker is as met 'n frit en dat die oksidasietempo dienooreenkomstig stadiger is.

Die lugverspreiding kan, indien dit vir die drie fritte verskil, 'n invloed op die oksidasietempo hê. Dit het volgens Asinger ⁴ by hoër temperature geen invloed nie. Aangesien die lugverspreiding met die wisselwerking tussen die lug en die was verband hou, behoort die viskositeit van die was ook 'n rol te speel. Viskositeit is egter ingevolge die keuse van die wastipe (2.1) vas. Enkele vergelykbare eksperimente is wel op ander Fischer-Tropsch-wastipes uitgevoer om die rol van viskositeit aan die lig te bring.

2.3.4 Katalisatore

Die gebruik van katalisatore kan die oksidasieproses merkbaar beïnvloed. Die rol van die katalisator as 'n belangrike prosesveranderlike en die verskillende tipes katalisatore wat die oksidasieproses kan begunstig, vorm 'n breë studieterrein op sigself. Die bedoeling is nie om dit in diepte te ondersoek nie, maar dit is belangrik dat wel na aspekte daarvan gekyk word.

Wanneer die geoksideerde was uit die reaktor getap word, bly daar gewoonlik 'n geringe hoeveelheid agter. Die invloed daarvan op 'n volgende oksidasielopie kan eksperimenteel nagegaan word deur die oksidasietempo te vergelyk met dié waarby geen vooraf geoksideerde was teenwoordig is nie. Indien die sure in die geoksideerde was die proses sou versnel, sou dit sinvol wees om die invloed van steariensuur op die oksidasieproses na te gaan. Daar is ook belangstelling vir mangaannaftenaat as katalisator omdat dié verbinding bekend is ²² vir sy merkbare invloed op die oksidasieproses. Die bestraling van die was met uv- en γ -stralings

le tydens oksidasie is as moontlikhede oorweeg, maar dit is vanweë sowel die reaktorontwerp as die nie-beskikbaarheid van die nodige fasiliteite gelaat.

Die uitskakeling van die induksieperiode met behulp van 'n katalisator sou die kinetiese ondersoek van die wasoksidasieproses vereenvoudig, maar 'n katalisator is nie gebruik nie omdat (i) die prosesmeganisme daardeur verander kan word en (ii) die induksieperiode na sy ontstaan en aard ondersoek moet word. Die induksieperiode word derhalwe by die verkryging en die verwerking van kinetiese resultate in ag geneem.

2.4 GEKOSE PROSESONTLEDINGSMETODE EN -TEGNIEKE

Die vraag is met behulp van watter wetenskaplike ondersoeksmetode die invloed van die verskillende prosesveranderlikes in 2.3 op die prosesverloop nagegaan kan word en met watter eksperimentele meettegnieke dit kan geskied. Die aanwending van 'n reaksiekinetiese metode en die benutting van die daarvoor geskikte monsteronttrekkings en "in-lyn"-tegnieke vir hierdie ondersoek moet daarom verantwoord word.

2.4.1 Voordeligheid van die Reaksiekinetiese Metode

Die molekulêre veranderinge wat chemiese prosesse kenmerk, word uit 'n *termodinamiese* of 'n *reaksiekinetiese* oogpunt benader ⁷.

Die termodinamiese metode help om met behulp van die energieverhouing tussendeur die uitgangstowwe en die produkte die prosesmeganisme in samehang met struktuuroorweginge te voorspel. Die uitskakeling van die prosesverloop self maak egter die ontleding van die prosesmeganisme in sommige gevalle twyfelagtig.

Die reaksiekinetiese beskouing laat die klem op die prosesverloop val, waarby nie slegs die begin- en die eindstruktuur nie, maar ook die reaksiepad as bepalend vir die prosesmeganisme beskou word. Die prosesverloop kan nie slegs uit die begin- en die eindtoestand afgelei word nie.

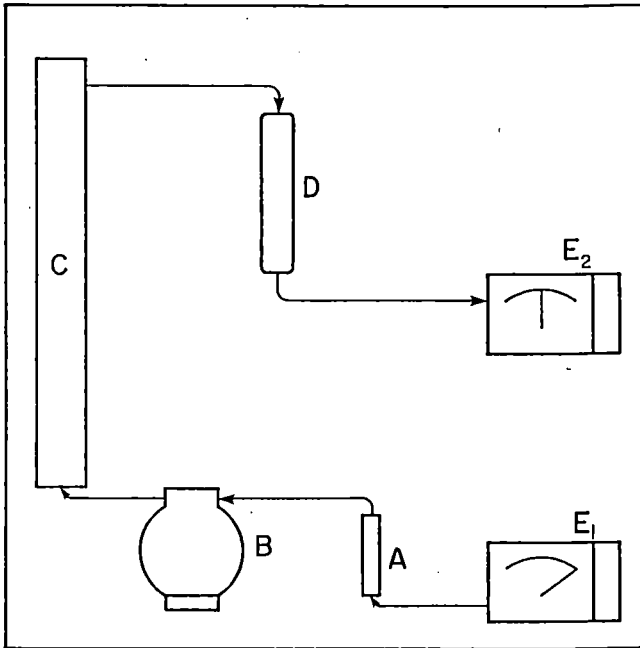
Die termodinamiese metode is dus primêr op die energiever-skil tussen die begin- en die eindstruktuur gerig, terwyl die reaksiekinetiese metode die klem op die chemiese proses laat val. Die twee standpunte skakel mekaar nie uit nie, maar die reaksiekinetiese blyk die aangewese wetenskaplike metode vir die ontleding van chemiese prosesse te wees. Dit word om dié rede vir die huidige ondersoek aangewend.

2.4.2 Ontwikkeling van 'n Nuwe Meettegniek en Benutbaarheid van Bestaande Tegnieke

Die wasoksidasieproses kan reaksiekineties in terme van die verbruikstempo van suurstof, die vormingstempo van die onderskeie primêre en sekondêre oksidasieprodukte (peroksiede, sure, esters, alkohole, karboniele) en die verbruikstempo van die paraffiene bestudeer word. Die prosesanalise in terme van suurstofverbruik geskied met behulp van 'n "in-lyn"-meettegniek wat spesifiek vir die ondersoek ontwerp is, terwyl die prosesanalise in terme van produkvorming en van paraffienverbruik albei op monsteronttrekkingstegnieke gebaseer is. Die meettegnieke in al drie die gevalle voldoen aan die voorwaarde dat die bepaling van molekulêre konsentrasieverandering as kwantitatiewe maatstaf van proses tempo verkieslik kontinu moet geskied. Die verskillende meettegnieke word in die hieropvolgende paragrawe nader omskryf.

2.4.2.1 Meting van Suurstofverbruikstempo

h Meettegniek gebaseer op h kombinasie van vloe- en suurstofdeteksiemeters is vir die ondersoek ontwikkel en suksesvol geïmplementeer. In Figuur 2.5 word h skematiese voorstelling van die eksperimentele opstelling gegee.



FIGUUR 2.5 SKEMATIESE VOORSTELLING VAN EKSPERIMENTELE OPSTELLING VIR METING VAN SUURSTOFVERBRUIK

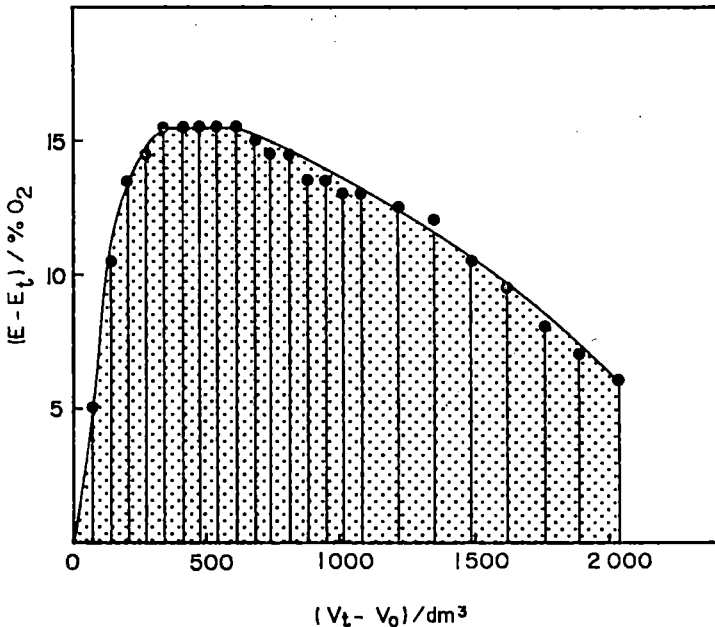
Die rotameter A word gebruik om die lugvloei tempo te beheer. Die vloeimeter B dui die totale volume lug aan wat in h bepaalde tydsinterval deur die was in die reaktor vloei. C is die reaktoropstelling wat in 2.1 beskryf is.

Die buis D is met watte en silikagel gevul om die lug genoegsaam te suiwer dat die suurstofdeteksiemeter nie beskadig word nie. Die suurstofdeteksiemeter E_1 meet die persentasie suurstof van die inkomende lug en E_2 dié van die uitgaande lug. Die instrumente word gekalibreer deur hulle op 20,9% in atmosferiese lug in te stel.

Die suurstofverbruik gedurende 'n oksidasielopie word soos volg bepaal:

- i. Die gesmelte was word in die reaktor C geplaas terwyl stikstof deur die stelsel vloei. Die verhittingselément word aangeskakel en sodra die was in die reaktor die vereiste temperatuur bereik, word op tydstip t_0 na lug oorgeskakel. Die ooreenstemmende lesing V_0 (dm^3) op die vloeimeter B word genoteer.
- ii. Op verskillende tydstippe t ná die reaksie-aanvang word lesings V_t (dm^3) op die vloeimeter B en lesings E_t en E (eenheid in albei gevalle % O_2 , waarde van E konstant) op die suurstofdeteksiemeters geneem. Die verskille $E - E_t$ tussen die suurstoflesings is die persentasie suurstof wat op die verskillende tydstippe t uit die lug geneem is en die verskille $V_t - V_0$ is die hoeveelheid lug wat tot op hierdie tydstippe deur die reaktor gevloei het.
- iii. Die verskille $E - E_t$ word as funksie van die verskille $V_t - V_0$ gestip. 'n Voorbeeld van so 'n kromme word in Figuur 2.6 gegee. Deur tot op elke tydstip t die oppervlakte onder die kromme vanaf tydstip t_0 te bereken, dit wil sê grafies te integreer, word die hoeveelheid suurstof (dm^3)

wat tot op daardie tydstip verbruik is, bepaal. Die waardes wat uit Figuur 2.6 bereken is, word in Tabel 2.2 ter illustrasie saamgevat. Die omrekening van die hoeveelheid verbruikte suurstof in dm^3 na mol dm^{-3} geskied deur die was as die "oplosmiddel" te beskou en die waardes met die faktor $(273)(2)(\rho)/(T)(22,4)$ te vermenigvuldig, met 273 (K) die standaardtemperatuur, 2 die faktor waarmee die 500 g was ($2.3.1$) na 1 kg omgeskakel word, ρ die digtheid (kg dm^{-3}) van die was by die oksidasietemperatuur, T die oksidasietemperatuur (K) en $22,4$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$) die molêre volume.



FIGUUR 2.6 BEREKENING VAN HOEVEELHEID SUURSTOF VERBRUIK.
 $T = 443 \text{ K}$ $\beta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

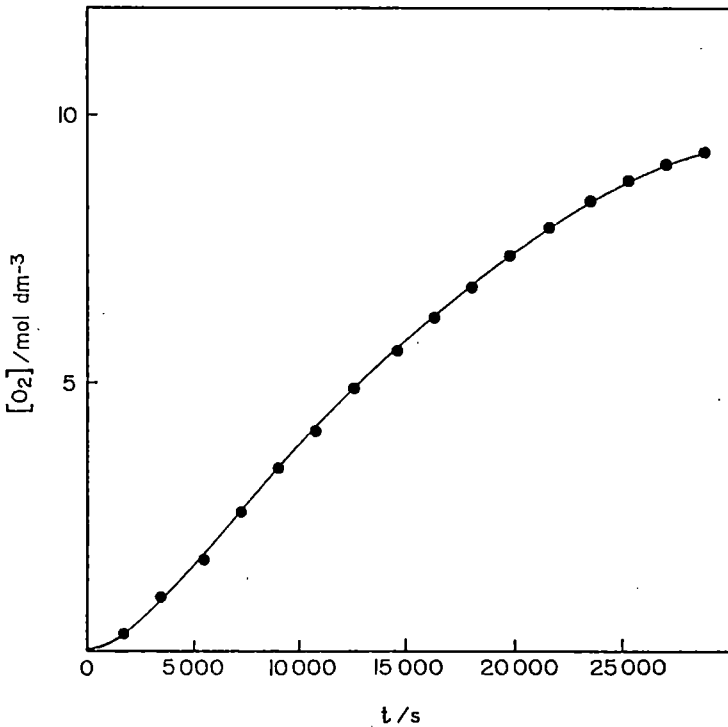
TABEL 2.2 BEREKENING VAN SUURSTOFVERBRUIK GEDURENDE OKSIDASIE BY 443 K.

$$\phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad V_O = 27 \text{ 385 dm}^3.$$

$$E = 21,1\% \text{ O}_2.$$

t/s	v_t/dm^3	$(v_t - v_O)/\text{dm}^3$	$E_t/\% \text{ O}_2$	$(E - E_t)/\% \text{ O}_2$	$[\text{O}_2]/\text{mol dm}^{-3}$
900	27 453	68	16,1	5,0	0,07
1 800	27 520	135	10,6	10,5	0,27
2 700	27 588	203	7,7	13,4	0,58
3 600	26 655	270	6,5	14,6	0,95
4 500	27 723	338	5,8	15,3	1,34
5 400	27 790	405	5,8	15,3	1,74
6 300	27 858	473	5,8	15,3	2,15
7 200	27 925	540	5,8	15,3	2,55
8 100	27 993	608	5,8	15,3	2,95
9 000	28 060	675	6,2	14,9	3,35
9 900	28 128	743	6,4	14,7	3,74
10 800	28 195	810	6,8	14,3	4,12
11 700	28 263	878	7,4	13,7	4,49
12 600	28 330	945	7,8	13,3	4,85
13 500	28 398	1 013	7,9	13,2	5,20
14 400	28 465	1 080	8,2	12,9	5,55
16 200	28 600	1 215	8,6	12,5	6,21
18 000	28 735	1 350	9,1	12,0	6,83
19 800	28 870	1 485	10,4	10,7	7,41
21 600	29 005	1 620	11,6	9,5	7,94
23 400	29 140	1 755	12,9	8,2	8,41
25 200	29 275	1 890	14,3	6,8	8,81
27 000	29 410	2 025	15,3	5,8	9,14

- iv. 'n Tipiese konsentrasie-tyd-kromme vir suurstofverbruik sien soos in Figuur 2.7 daaruit. Hierdie kromme kan aangewend word om met behulp van die differensiaal- of integraalmetode soos in 2.5.1 omskryf, die ooreenstemmende snelheidskonstante te bepaal.

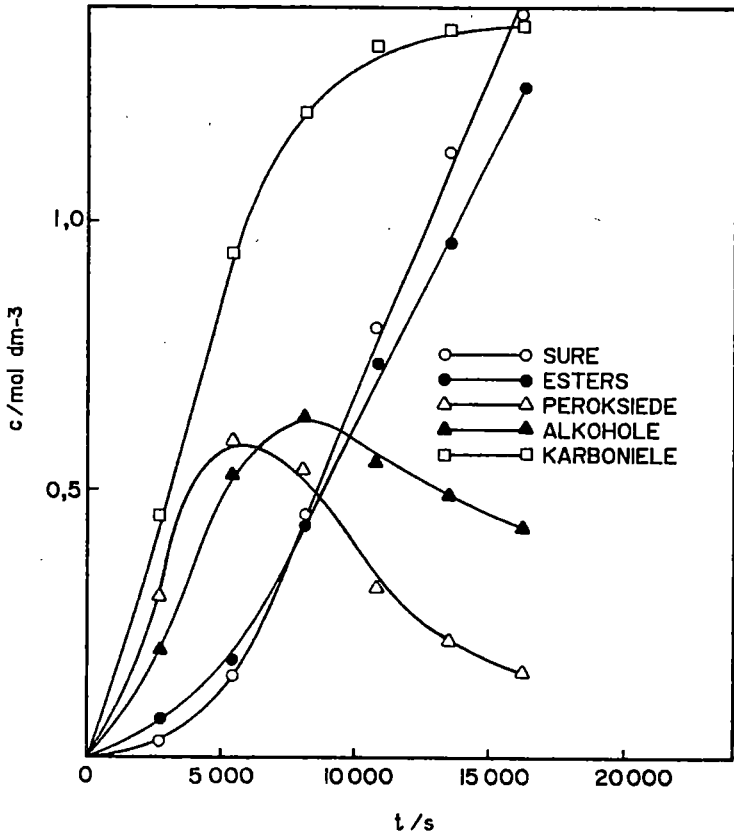


FIGUUR 2.7 KONSENTRASIE-TYD-KROMME VIR SUURSTOF-
VERBRUIK.
 $T = 443 \text{ K}$ $\delta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2.4.2.2 Meting van Produktvormingstempo

Die gevormde produkte is gedurende die vroeë stadia van die oksidasie slegs in gedeelte A van die reaktor (Figuur 2.2) in die was teenwoordig, maar in die latere stadia van die oksidasie is 'n deel daarvan ook as distillaat in glashouer E aanwesig. Die rede hiervoor is dat van die produkte redelik vlugtig is. Die produkanalises word dus op monsters van sowel die was as die distillaat uitgevoer.

Op vaste tydstippe t vanaf die aanvang van die oksidasie is monsters uit sowel die reaktor A as die glashouer E onttrek en titrimetries vir elke produkte geanaliseer. Die ontbinding van die gevormde peroksiede is gemonitor deur (i) te oksideer totdat 'n bepaalde peroksiedkonsentrasie verkry is; (ii) die suurstoftoevoer af te sny en met stikstof te vervang sodat geen verdere oksidasie plaasvind nie en (iii) periodiek monsters te onttrek en vir peroksiede te analiseer. 'n Voorbeeld van die konsentrasie-tydkromme vir elk van die oksidasieprodukte onder identiese kondisies kan in Figuur 2.8 gesien word.

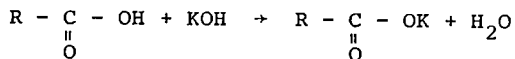


FIGUUR 2.8 KONSENTRASIE-TYD-KROMMES VIR INDIVIDUELE PRODUKVORMING.

$$T = 433 \text{ K} \quad \beta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

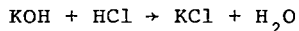
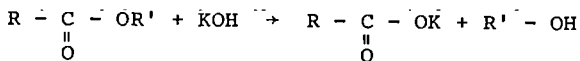
Die titrimetriese bepalings ^{11,19} vir die verskillende produkte word in al die gevalle met behulp van 'n 1 g monster uitgevoer.

i. Sure:



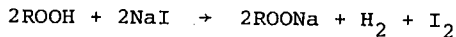
Die monster word in 50 cm³ xileen opgelos en 25 cm³ etanol word bygevoeg. Dit word met 0,1 mol dm⁻³ alkoholiese KOH-oplossing getitreer en die suurwaarde uit die titrasiesyfer bereken.

ii. Esters:



By die monster word 30 cm³ alkoholiese KOH gevoeg, waarna dit vir 45 minute onder terugvloei gekook word. Nadat 20 cm³ xileen deur die terugvloei-koeler bygevoeg is, word die oplossing met 0,3 mol dm⁻³ waterige soutsuur getitreer. 'n Blankobepaling word op soortgelyke wyse uitgevoer. Die waarde wat hieruit bereken word, is die sogenaamde seepwaarde. Die esterwaarde is die verskil tussen hierdie waarde en die suurwaarde.

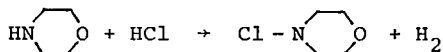
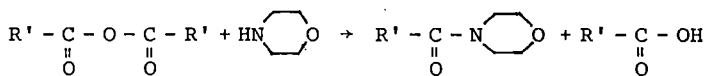
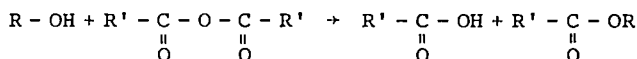
iii. Peroksiede:



Die monster word in 25 cm³ tolueen opgelos en twee

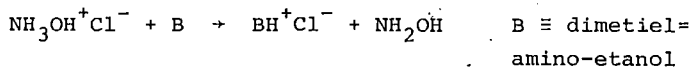
verdere oplossings, naamlik 10 cm³ NaI en 25 cm³ asynsuur, albei opgelos in isopropanol, word bygevoeg. Dit word vir 20 minute onder terugvloei gekook en met 'n 0,01 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃·5H₂O-oplossing getitreer. 'n Blankobepaling word op soortgelyke wyse uitgevoer.

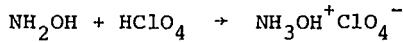
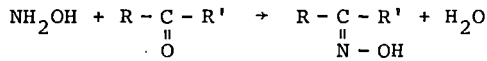
iv. Alkohole:



By die monster word 1 g steariensuuranhidried en 5 cm³ droë xileen gevoeg. Dit word vir 60 minute onder terugvloei gekook, afgekoel en, nadat 25 cm³ morfolien opgelos in toluen en 10 cm³ toluen deur die terugvloeiakoeler bygevoeg is, vir 'n verdere 15 minute onder terugvloei gekook. Na die byvoeging van nog 20 cm³ toluen deur die terugvloeiakoeler word die oplossing met 0,2 mol dm⁻³ alkoholiese soutsuur getitreer. 'n Blankobepaling word op soortgelyke wyse uitgevoer.

v. Karboniele:



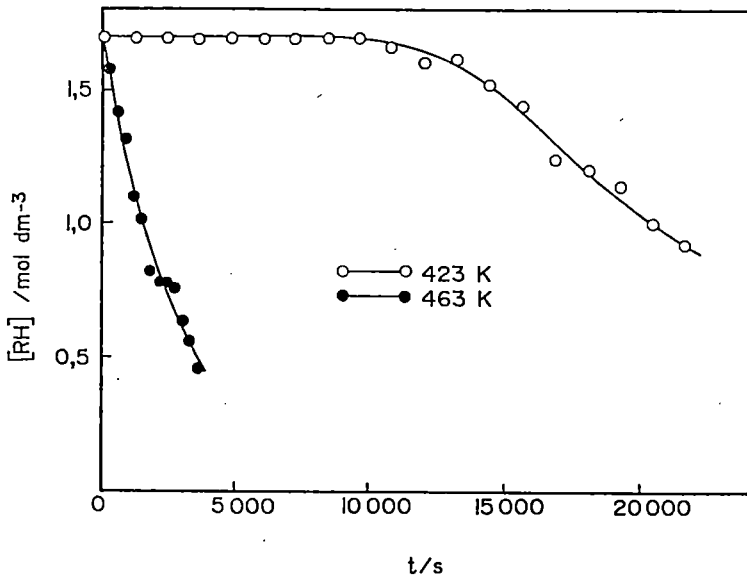


Die monster word opgelos in 25 cm³ toluen en twee verdere oplossings, naamlik 20 cm³ dimetielamino- etanol en 25 cm³ hidroksielamienwaterstofchloried, albei opgelos in isopropanol, word bygevoeg. Hierdie oplossing word vir 30 minute in 'n warm waterbad gehou, waarna dit met 0,2 mol dm⁻³ perchloorsuuroplossing getitreer word. 'n Blankobepaling word op soortgelyke wyse uitgevoer.

Die konsentrasie van die gevormde produk word in al dié bo genoemde gevalle bereken deur die verskil in die titrasiesyfer vir die monster en die blanko met die faktor $c\rho$ te vermenigvuldig, waar c die konsentrasie titreermiddel en ρ die digtheid van die was by die oksidasietemperatuur is.

2.4.2.3 Meting van Paraffienverbruikstempo

Die verbruikstempo van die paraffiene is gemeet deur periodiek monsters uit die reaktor te onttrek en vir die oorblywende ongeoksideerde paraffiene met behulp van die IATRO-SCAN⁴³ -apparaat te analiseer. Die analise berus op die beginsel dat polêre verbindings (geoksideerde produkte) en nie-polêre verbindings (paraffiene) deur middel van dunlaagchromatografie geskei en die onderskeie konsentrasies met behulp van 'n vlamionisasiedetektor gemeet word. Die konsentrasie-tyd-krommes vir die verbruik van paraffiene in Figuur 2.9 is onderskeidelik by 'n lae en 'n hoë temperatuur verkry en is 'n treffende illustrasie van die besliste invloed van temperatuur op die waargenome induksieperiode.



FIGUUR 2.9 KONSENTRASIE-TYD-KROMMES VIR UITGANG=STOFVERBRUIK.
 $\bar{v} = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2.5 VERWERKING VAN MEETRESULTATE

Die induksieperiode is 'n vername kenmerk van die oksidasieproses wat veral by relatief lae temperature (1.2.1, 2.3.2 en 2.4.2.3) en in die afwesigheid van 'n geskikte katalisator (2.3.4) waarneembaar is. Die verklaring daarvoor word bemoelik deur die feit dat dit verskil afhange van die oksidasieproses in terme van suurstofverbruik, produk vorming of paraffienverbruik (2.4) gevolg word. Die enigste definisie wat vir die induksieperiode in die literatuur opgespoor kon word, beskryf dit in terme van peroksiedvorming (1.2.1). Dit bied 'n vergelykingsbasis vir die

beskrywing van die induksieperiode waartoe die resultate van die huidige ondersoek lei (3.3). Die nadele verbonde aan die uitskakeling van die induksieperiode met behulp van katalisatore is reeds genoem (2.3.4) en vereis dat vir die verwerking van die meetresultate duidelik tussen die induksieperiode en die na-induktiewe oksidasieperiode onderskei word soos later (3.2.4) in meer besonderhede toegelig word. Die invloed van die verskillende tempoveranderlikes (2.3) op die induksieperiode kan nagegaan word deur die induksie-tyd (1.2.1) as veranderlike te neem. Vir die reaksieverloop ná die induksieperiode word die snelheidskonstantes en die aktiveringsparameters vir elk van die tempoveranderlikes volgens standaardmetodes bepaal soos hieronder (2.5.1 en 2.5.2) uiteengesit.

Die meetresultate is met behulp van 'n Hewlett-Packard HP 41C elektroniese sakrekenaar en 'n Apple IIC mikrorekenaar verwerk deur van lineêre en polinomiale regressieprogramme gebaseer op die metode van die kleinste kwadrate⁴⁷ gebruik te maak. Die wiskundige verbande tussen die kinetiese groothede van die tempoveranderlikes (3.2) kon daardeur noukeurig vasgestel word.

2.5.1 Bepaling van Waargenome Snelheidskonstantes

Daar is twee metodes waarvolgens uit konsentrasie-tyd-verwantskappe die waargenome snelheidskonstantes bepaal kan word.

Die metode van aanvangsreaksiesnelhede behels die meting van die aanvanklike hellings⁵ van die konsentrasie-tydkrommes (Figure 2.7, 2.8 en 2.9) en is bruikbaar wanneer die rol van 'n enkele tempoveranderlike op die oksidasieproses nagegaan word. Die rede hiervoor is dat die veelvoudige sekondêre reaksiestappe wat later in die proses

intree (1.2.1) en die aanvanklike reaksieorde mag verander, uitgeskakel word. Die prosesontleding is gebaseer op monovariansie, ingevolge waarvan 'n enkele tempoveranderlike gevarieer word terwyl die ander tempoveranderlikes op 'n vaste waarde gehou word. Die aanvanklike helling is, wiskundig gesproke, 'n differensiaal en die bepaling van die reaksieorde en die waargenome snelheidskonstante uit die verband daarvan met die gegewe tempoveranderlike word die *differensiaalmetode* genoem. Dié metode vereis dat die konsentrasieveranderlike ten opsigte waarvan die reaksieorde bepaal word nie in oormaat aanwesig sal wees nie, aangesien 'n verandering in die konsentrasie dan geen uitwerking op die gemete reaksiesnelheid sal hê nie. Daar word later (3.2) geïllustreer hoe die suurstofafhanklikheid van die wasoksidasietyempo bepaal word by sodanige lugvloeytempo's dat die suurstof nie in oormaat aanwesig is nie.

Die *integraalmetode*⁵ bied die moontlikheid om, in teenstelling met die differensiaalmetode vir die bepaling van die reaksieorde met betrekking tot 'n individuele tempoveranderlike, die algehele reaksieorde onder gegewe eksperimentele kondisies vas te stel. Dit is bruikbaar vir ingewikkelde reaksies waarin die produkte in die tussenstappe betrokke mag wees omdat deur die wiskundige integrasie van die differensiale die prosesgeheel in ag geneem word. Die geïntegreerde kinetiese vergelykings word relatief ingewikkeld namate die reaksieorde toeneem, maar 'n vereenvoudiging is meestal ingevolge die isolasiemetode⁵ moontlik. Dit berus daarop dat, met 'n konsentrasieveranderlike in oormaat aanwesig, die konsentrasie daarvan by benadering konstant bly gedurende die prosesverloop en die bydrae daarvan sodoende "geïsoleer" word. Daar word later (3.1 en 3.2) geïllustreer hoe die wasoksidasietyempo in 'n pseudo-eersteordeproses omskep word deur eksperimenteel te verseker dat die suurstof in oormaat aanwesig is deur dit bokant

h bepaalde waarde te handhaaf. Die prosesontleding is in dié geval gebaseer op die verandering van $\ln(c_\infty - c_t)$ met tyd, waar c_t die gemete konsentrasie op tydstip t is, en die neerlê van h lineariteitsvereiste van minstens een halfleeftyd ingevolge die afwykinge wat vanweë sekondêre reaksiestappe mag intree. Die oneindigheidskonsentrasie c_∞ is onder sekere kondisies eksperimenteel meetbaar, maar in die geval van baie lang oksidasietye word dit deur grafiese ekstrapolasie bepaal of teoreties met behulp van h tweedeorde polinomiale regressie bereken. Laasgenoemde metode berus daarop dat die regressiekoëffisiënte a en b en die ordinaatafsnit c in die vergelyking $y = ax^2 + bx + c$ vervang word ná vasstelling van x deur gelykstelling van die afgeleide dy/dx aan nul. Die Guggenheim⁴⁶ - en Swinbourne⁷¹ -metodes bied alternatiewe berekeningswyses vir die oneindigheidskonsentrasie en die waargenome pseudo-eersteordesnelheidskonstante.

2.5.2 Berekening van Aktiveringsparameters

Die aktiveringsentalpie ΔH^\ddagger en die aktiveringsentropie ΔS^\ddagger is vir suurstofverbruik, produkvorming en paraffienverbruik uit die temperatuurafhanklikheid van die ooreenstemmende waargenome snelheidskonstante bepaalbaar. Die Eyring-vergelyking¹²

$$k_{wg} = kT/h(\exp) -\Delta H^\ddagger/RT(\exp) \Delta S^\ddagger/R$$

waarin k en h die Boltzmann- en Planck-konstantes onderskeidelik voorstel, bied in die logaritmiese vorm

$$\ln(k_{wg}h/kT) = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$$

h grafiese bepalingwyse vir die aktiveringsparameters ΔH^\ddagger

en ΔS^\ddagger . Die aktiveringsentalpie hou op grond van termodinamiese oorweginge verband met die aktiveringsenergie volgens

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

vir reaksies, soos die onderhawige wasoksidasiereaksies, in die vloeistoffase.

HOOFSTUK 3

KINETIESE ONTLEDING VAN DIE WASOKSIDASIEPROSES

Die kinetiese ontleding word in terme van suurstofverbruik, produkvorming en paraffienverbruik uitgevoer. Die eksperimentele uitvoerbaarheid daarvan word in 3.1 geïllustreer. Die invloed van vier temperatuurveranderlikes op die oksidasieproses word nagegaan en waar moontlik word snelheidskonstantes en aktiveringsparameters bepaal. Hierdie kinetiese resultate word in 3.2 weergegee en sover as moontlik geïnterpreteer in 'n poging om in 3.3 die chronologiese makroskopiese stadia van die oksidasieproses te identifiseer en die aard daarvan te omskryf. Die induksieperiode wat waarskynlik een van die makroskopiese stadia is, is 'n belangrike proseskomponent waarvoor relatief min bekend is (2.5). Die moontlike verklarings daarvoor en 'n enigszins nadere omskrywing daarvan word ook in 3.3 aan die orde gestel.

3.1 UITVOERBAARHEID VAN DIE KINETIESE ONTLEDING

Die juistheid van die resultate verkry met behulp van die nuut ontwikkelde tegniek (2.4.2.1) vir die meting van suurstofverbruik is nagegaan deur die totale konsentrasie suurstofverbruik onder verskillende eksperimentele kondisies tydens wasoksidatie met die totale konsentrasie suurstof teenwoordig in die ooreenstemmende gevormde produkte te korreleer. Die suurstof in die produkte is deur 'n totale produkanalise volgens standaardmetodes (2.4.2.2) bepaal. Die metodes word reeds jare lank deur SASOL gebruik en die produkanalise wat daardeur verkry word, kan as 'n betroubare maatstaf vir die evaluering van die suurstofverbruiksmetinge beskou word. Die uitstekende onderlinge ooreen-

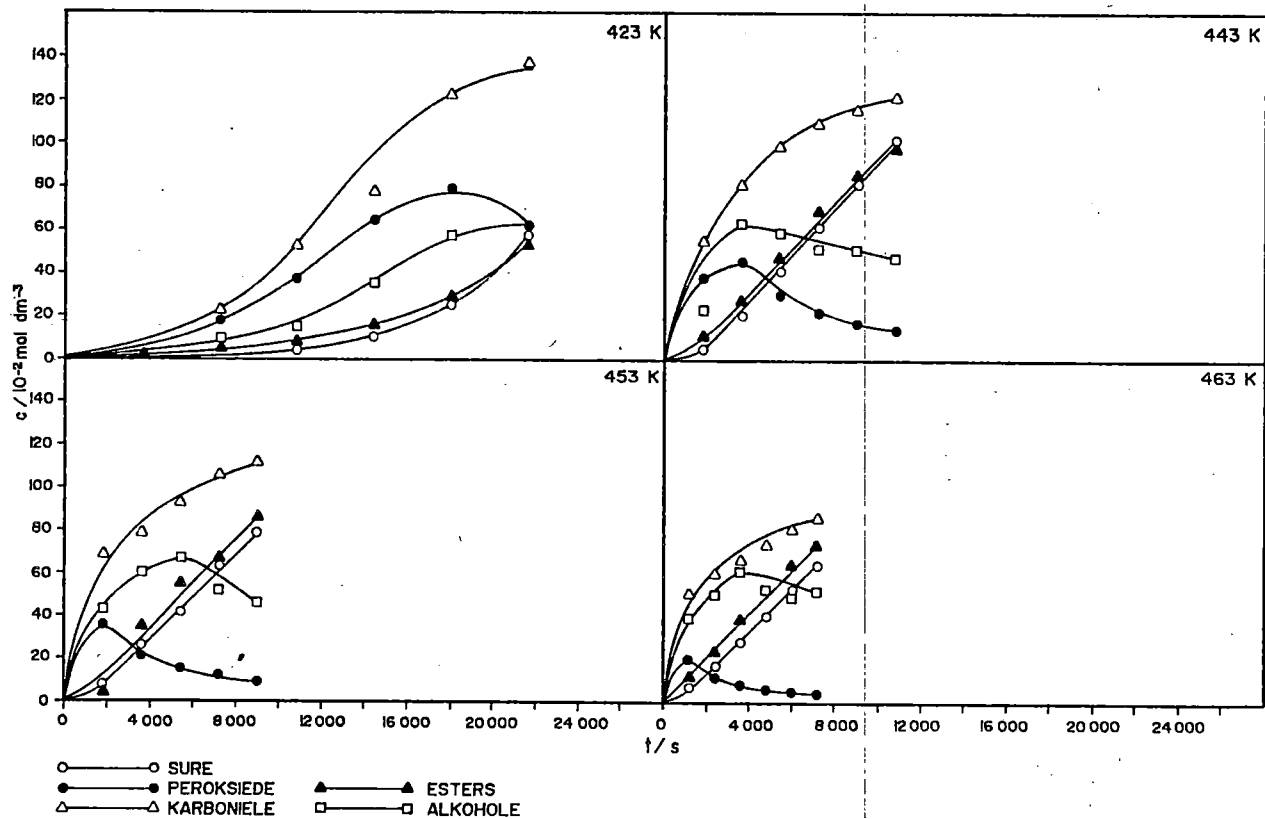
stemming tussen die konsentrasie suurstof verbruik en die konsentrasie suurstof in die produkte in Tabel 3.1 lewer afdoende getuienis dat die nuwe metingstegniek geskik is vir die verkryging van resultate wat 'n kinetiese proses=ontleding in terme van *suurstofverbruik* moontlik maak. Die vertrekpunt daarvoor is 'n konsentrasie-tyd-kromme soos dié in Figuur 2.7, wat die bepaling van die ooreenstemmen=de waargenome snelheidskonstante (2.5.1) moontlik maak.

TABEL 3.1 VERGELYKING VAN DIE KONSENTRASIE SUURSTOF VERBRUIK MET DIE KONSENTRASIE SUURSTOF IN PRODUKTE

T/K	$\phi/10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	t/s	$\frac{\text{O}_2 \text{ verbruik}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\text{O}_2 \text{ in produkte}}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\text{O}_2 \text{ in produkte}}{\text{O}_2 \text{ verbruik}}$
423	1,33	21 600	2,96	2,78	0,94
	0,27	25 200	2,17	2,10	0,97
433	1,33	10 800	3,17	2,95	0,93
	0,53	10 800	1,93	1,86	0,96
443	1,33	7 200	3,23	2,91	0,90
	0,80	5 400	1,67	1,80	1,08
453	1,33	3 600	1,81	1,87	1,03
	1,07	3 600	1,58	1,59	1,01
463	1,33	3 600	1,97	1,82	0,92
	1,33	5 400	2,69	2,45	0,91

gem: $0,97 \pm 0,06$

Die uitvoerbaarheid van die kinetiese prosesontleding in terme van *produkvorming* is duidelik uit die konsentrasie-tyd-krommes in Figuur 3.1. Die krommes is dieselfde as dié in Figuur 2.8, maar hulle word hier as funksie van temperatuur gegee ten einde die merkbare invloed daarvan op die prosesverloop te illustreer. Die kompleksiteit van



FIGUR 3.1 KONSENTRASIE-TYD-KROMMES VIR PRODUKFORMING.

die wasoksidasiëproses is opvallend. Daar word vyf verskillende produktipes (peroksiede, alkohole, karboniele, sure en esters) gevorm en die vormingspatroon is onderling baie verskillend. Die verloop is oorwegend logaritmies vir karboniele, parabolies vir peroksiede en alkohole en lineêr vir sure en esters. Dit is opmerklik dat die lineêre vorming van die sure en die esters 'n aanvang neem wanneer die peroksiede 'n maksimumkonsentrasie bereik en die ontbinding daarvan begin oorheers. Die peroksiedontbinding word aansienlik deur 'n temperatuurtoename versnel. Dit vestig in samehang met die verkorting van die induksieperiode by hoër temperature die aandag op temperatuur as 'n belangrike prosesveranderlike.

Die kinetiese prosesontleding in terme van *paraffienverbruik* is eweneens op konsentrasie-tyd-krommes soos dié in Figuur 2.9 gebaseer. Die invloed van temperatuur, veral ten opsigte van die induksieperiode, is daarin net so opvallend.

Die gegewens in Tabel 3.2 toon met 'n enkele oogopslag water tempo-veranderlikes in terme van watter meettegnieke kineties ondersoek is.

TABEL 3.2 SKEMA VIR DIE KINETIESE ANALISE VAN TEMPOVER-
ANDERLIKES

Tempoveranderlike	Suurstofverbruik (2.4.2.1)	Produkvorming (2.4.2.2)	Paraffienverbruik (2.4.2.3)
Lugvloei tempo (3.2.1)	●		
Fritporiegrootte (3.2.2)	●		
Katalisator (3.2.3)	●	●	
Temperatuur (3.2.4)	●	●	●

3.2 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTES EN AKTIVERINGSPARA- METERS VIR VERSKILLENDE TEMPOVERANDERLIKES

Die kinetiese resultate wat volgens Tabel 3.2 ten opsigte van elk van die vier tempoveranderlikes met behulp van die verskillende meettegnieke ingewin is, word in die hieropvolgende paragrawe weergegee en geïnterpreteer.

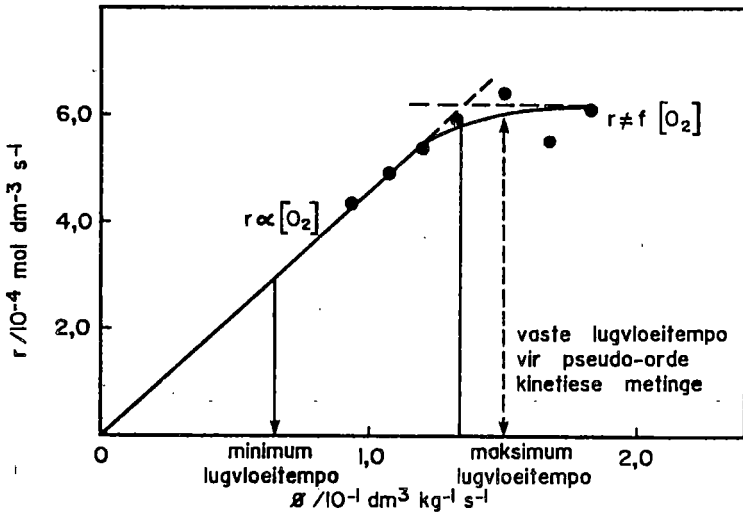
3.2.1 Lugvloei tempo

Die Eksperimentele vereiste vir die juiste bepaling van die suurstofverbruikstempo is dat die lugvloei tempo sodanig moet wees dat daar te alle tye voldoende suurstof by gegee reaksiekondisies beskikbaar is. Die minimumlugvloei tempo waarmee hieraan voldoen word, is vooraf by elke oksidasietemperatuur bepaal en word in Tabel 3.3 gegee. Hierdie waardes is verkry deur die lugvloei tempo s6 in te stel dat, wanneer die maksimum hoeveelheid suurstof uit

die lug gebruik word, daar steeds suurstof teenwoordig is in die lug wat die reaktor verlaat soos afgelei uit 'n nienullesing op die suurstofdeteksiemeter (2.4.2.1).

TABEL 3.3 MINIMUMLUGVLOEITEMPO'S VIR MAKSIMALE WASOKSIDASIEVERLOOP

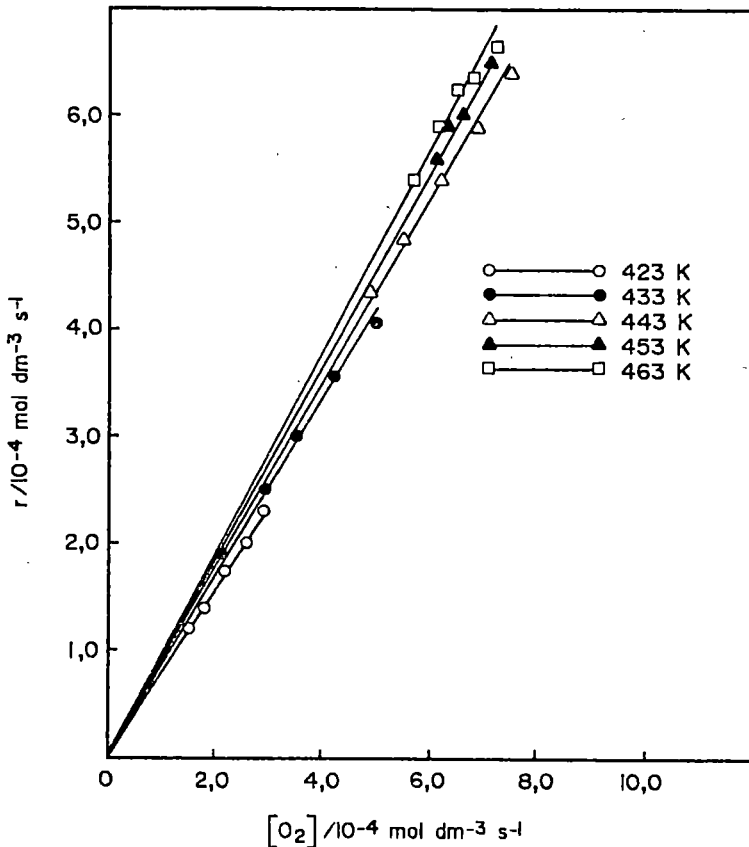
T/K	Minimum $\phi/\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
423	$8,33 \times 10^{-3}$
433	$3,67 \times 10^{-2}$
443	$6,50 \times 10^{-2}$
453	$9,33 \times 10^{-2}$
463	$1,22 \times 10^{-1}$
473	$1,50 \times 10^{-1}$



FIGUUR 3.2 AANVANGSOKSIDASIESNELHEID AS FUNKSIE VAN LUGVLOEIEMPO BY GEGEWEN TEMPERATUUR.

Die aanvangsoksidasiesnelhede in terme van suurstofverbruik, wat uit die aanvanklike hellings (2.5.1) van die konsentrasie-tyd-krommes ná die induksieperiode vir verskillende lugvloeiempo's by elk van 'n aantal verskillende oksidasie-temperature bereken is, word in Figuur 3.2 as 'n funksie van lugvloeiempo by 'n gegewe temperatuur (443 K) gegee. Die verskillende lugvloeiempo's is volgens die vereiste ten opsigte van voldoende suurstof hoër as die *minimum*lugvloeiempo vir die betrokke temperatuur ($6,50 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) volgens Tabel 3.3. Die oksidasiesnelheid neem lineêr toe met lugvloeiempo tot by 'n *maksimum*lugvloeiempo ($1,30 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$), waarby dit na 'n konstante waarde afplat. Die lugvloeiempo's hoër as die *maksimum*lugvloeiempo verteenwoordig dié waarby suurstof in oormaat teenwoordig

en/of die washoeveelheid met suurstof versadig is, sodat die oksidasieproses onder *pseudo*-orde kondisies kineties gevolg kan word (2.5.1). Die geskikte lugvloei tempo waarby dít by al die oksidasietemperature onder beskouing moontlik is, is as $1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vasgestel. Die waarde stem volgens Tabel 3.3 met die minimumlugvloei tempo by die hoogste oksidasietemperatuur (473 K) ooreen.



FIGUUR 3.3 AANVANGSOXIDASIESNELHEID AS FUNKSIE VAN LUGVLOEITEMPO BY VERSKILLENDE TEMPERATURE.

Die platogebied in Figuur 3.2, wat reaksiekondisies verteenwoordig waarby die oksidasieproses *nuldeorde* met betrekking tot konsentrasie beskikbare suurstof is, kan uitgeskakel word deur die lugvloeiempo te beperk tot waardes tussen die minimum- en die maksimumlugvloeiempo. Die lineêre verband tussen die aanvangsoksidasiesnelheid en die lugvloeiempo wat dan bestaan, word bevestig vir die verskillende oksidasietemperature in Figuur 3.3. Dit dui daarop dat die wasoksidasieproses vir die betrokke reaksiekondisies *eersteorde* is met betrekking tot die konsentrasie beskikbare suurstof. Die eersteordesnelheidskonstantes k_{wg} in die geldende vergelyking

$$r = k_{wg} [O_2]$$

kan egter nie op die gewone manier uit die hellings van die verskillende reguit lyne bereken word nie vanweë die onvermoë om by die omrekening van lugvloeiempo ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$) na konsentrasie beskikbare suurstof (mol dm^{-3}) die tydafhanklikheid, soos dit in Figuur 3.3 op die absis-as voorkom, uit te skakel. Die dimensielose hellings van die lyne kan egter as 'n maatstaf van die ooreenstemmende snelheidskonstantes by die verskillende temperature gebruik word om die aktiveringsparameters vir suurstofverbruik te bereken. Die verkreë waardes en die interpretasie daarvan word later (3.2.4) aan die orde gestel. Dit is voldoende om hier die gevolgtrekking te maak dat vir suurstofverbruik 'n geringe energievereiste bestaan.

In 2.3.1 is gemeld dat suurstofverryking van die lug dieselfde effek op die oksidasiesnelheid het as 'n verhoging in lugvloeiempo. Dit word in Tabel 3.4, waar aanvangsoksidasiesnelhede *met* en *sonder* suurstofverryking met mekaar vergelyk word, bevestig. Die oksidasielopies is vir

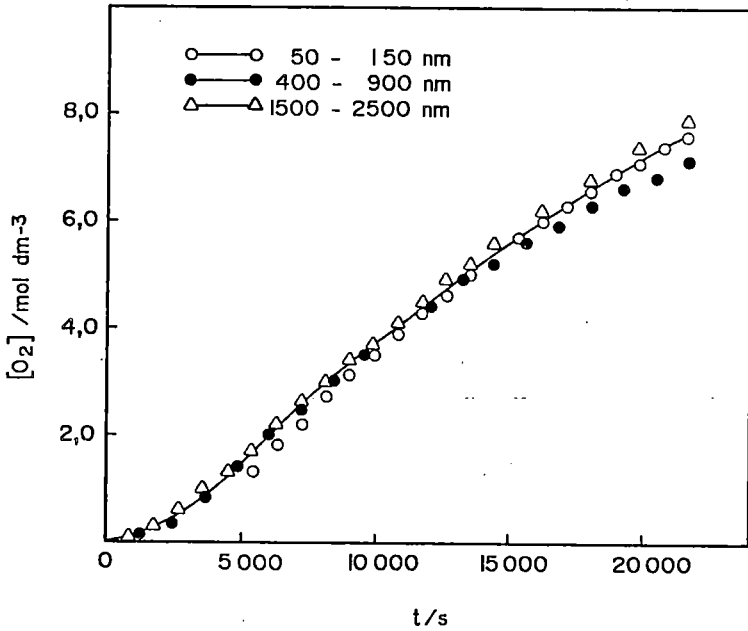
dié twee gevalle by verskillende lugvloei tempo's uitgevoer maar sodanig dat in beide gevalle dieselfde hoeveelheid suurstof per tydseenheid die reaktor binnedring.

TABEL 3.4 OKSIDASIESNELHEID MET EN SONDER SUURSTOFVERRYKING

T/K	$r/10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	
	Met suurstofverryking	Sonder suurstofverryking
423	2,9	3,1
443	3,3	3,5
463	3,5	3,8
$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	4,1	4,5

3.2.2 Fritporiegrootte

Die fritporiegrootte hou as tempoveranderlike verband met die wisselwerking tussen die lug en die was in die oksidasie reaktor. Die konsentrasie-tyd-krommes in Figuur 3.4 toon die suurstofverbruik gedurende drie identiese oksidasie loopies wat met die drie fritte van verskillende poriegrootte (2.3.3) uitgevoer is. Die ooreenstemmende induksietye en die waargenome eersteordesnelheidskonstantes wat vir die na-induktiewe periode volgens die integraal metode (2.5.1) daaruit bepaal is, word in Tabel 3.5 gegee. Die grafies voorgestelde sowel as die getabuleerde resultate dui binne perke van eksperimentele afwyking aan dat fritporiegrootte as tempoveranderlike nie 'n merkbare invloed by die reaksiekondisies onder beskouing het nie. Die frit met poriegrootte 400 - 900 nm is in die lig hiervan deurgaans vir die verdere metinge gebruik.



FIGUUR 3.4 SUURSTOFVERBRUIK DEUR GEBRUIKMAKING VAN DRIE VERSKILLENDE FRITPORIEGROTTES.
 $T = 443 \text{ K}$ $\phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

TABEL 3.5 INVLOED VAN FRITPORIEGROOITE OP INDUKSIETYE EN WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTES VIR SUURSTOFVERBRUIK

$T = 443 \text{ K}$ $\phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Poriegrooite/nm	t_I/s	$k_{wg}/10^{-5} \text{ s}^{-1}$
50 - 150	2 000	8,0
400 - 900	3 000	8,1
1 500 - 2 500	2 200	7,3
Gemiddeld	$2\,400 \pm 529$	$7,8 \pm 0,4$

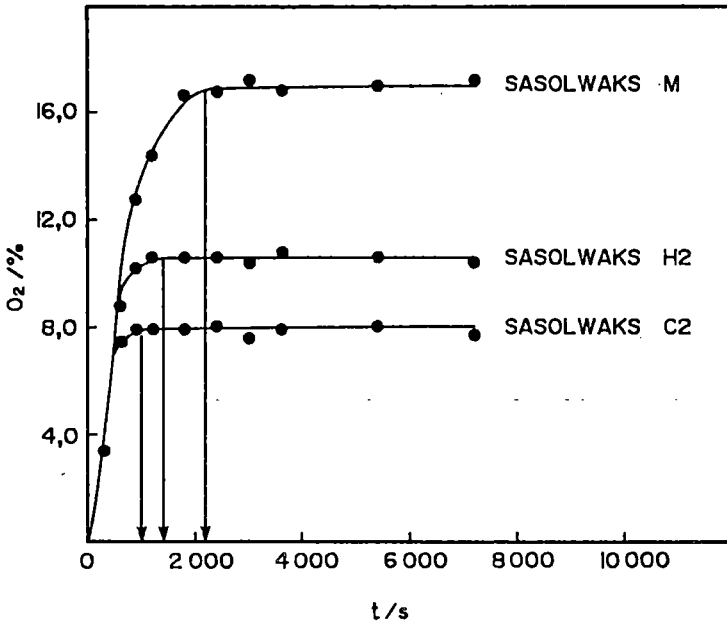
Die viskositeit van die was, wat verband hou met die gemiddelde kettinglengte, word nie as 'n temperoveranderlike beskou nie (2.3.3), maar aangesien dit ook met die wisselwerking tussen die lug en die was verband hou, is 'n aantal identiese oksidasieelopies met twee ander Fischer-Tropsch-wastipes herhaal ten einde die invloed van viskositeit op die wasoksidasieproses na te gaan. Die induksietyd vir suurstofverbruik neem volgens Tabel 3.6 af met 'n toename in viskositeit.

TABEL 3.6 INVLOED VAN VISKOSITEIT OP INDUKSIEPERIODE VIR SUURSTOFVERBRUIK

$$T = 443 \text{ K} \quad \phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Was	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	t_I/s	Maksimum % van beskikbare O_2 verbruik
Sasolwaks M	1,7	2 200	80,2
Sasolwaks H2	5,0	1 400	50,0
Sasolwaks C2	9,0	1 000	37,3

'n Moontlike verklaring daarvoor is dat die maksimum suurstofverbruikspeil van die hoë-viskositeitwasse laer is en dus gouer bereik word om, soos in Figuur 3.5 geïllustreer, tot 'n korter induksieperiode aanleiding te gee. Die feit dat hoë-viskositeitwasse minder suurstof gebruik, dui daarop dat hulle noodwendig stadiger geoksideer word.



FIGUUR 3.5 BEPALING VAN INDUKSIEPERIODE VIR VERSKILLENDE WASVISKOSITEITE.

3.2.3 Katalisatore

Die studie van die rol van katalisatore val in twee dele uiteen. Eerstens is die invloed van drie moontlike katalisatore ten opsigte van suurstofverbruik en suur-, ester- en peroksiedvorming by twee verskillende temperature en 'n konstante lugvloei tempo nagegaan. Die resultate word in Tabel 3.7 gegee. Tweedens is vir die mees effektiewe katalisator die waargenome snelheidskonstantes en die aktiveringsparameters ten opsigte van suurstofverbruik bepaal en met dié in die afwesigheid van 'n katalisator vergelyk. Die resultate word in Tabel 3.8 saamgevat.

Die drie verbindings waarvan die katalitiese vermoë ondersoek is, sluit ox-Sasolwaks M, steariensuur en mangaannaftenaat in. Eersgenoemde verbinding is Sasolwaks M wat geoksideer is totdat 'n suurkonsentrasie van $3,7 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ bereik is. Steariensuur is 'n verbinding wat volgens 2.3.4 'n katalitiese effek mag toon. Mangaannaftenaat is 'n verbinding waarna dikwels in die literatuur²² as 'n effektiewe katalisator verwys word.

TABEL 3.7 INVLOED VAN KATALISATORE OP SUURSTOFVERBRUIK EN SUUR-, ESTER- EN PEROKSIEDVORMING

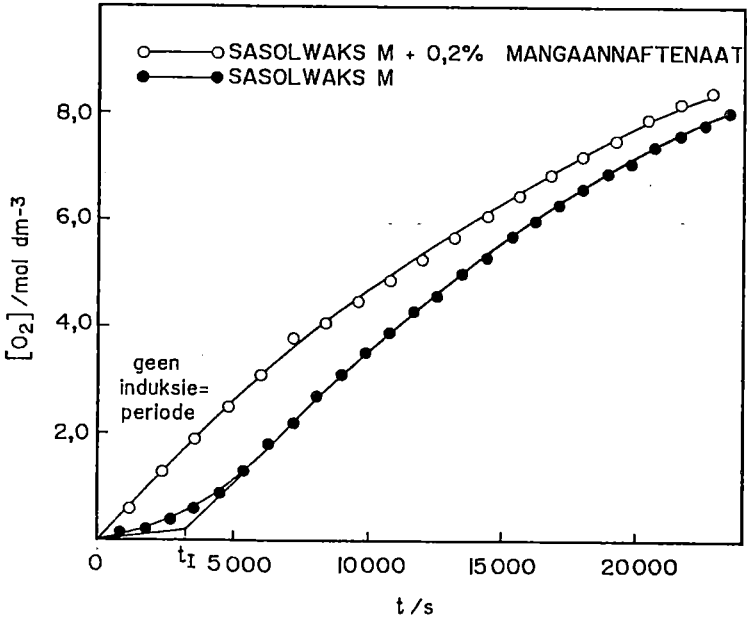
$$\phi = 3,80 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{oksidasietyd} = 21\,600 \text{ s}$$

T = 408 K					
Katalisator	$\frac{[\text{O}_2]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{ROOH}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{RCOOH}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{RCOOR}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	t_I/s
Geen	0,00	0,00	0,00	0,00	> 21 600
5% Ox-Sasolwaks M	0,60	0,39	0,08	0,13	> 21 600
0,2% Steariensuur	0,00	0,00	0,00	0,00	> 21 600
0,2% Mangaannaftenaat	2,78	0,40	0,37	0,29	5 300
T = 418 K					
Geen	0,10	0,03	0,01	0,02	> 21 600
5% Ox-Sasolwaks M	3,47	0,55	0,48	0,37	11 500
10% Ox-Sasolwaks M	4,76	-	-	-	6 900
0,2% Steariensuur	0,52	0,49	0,09	0,12	> 21 600
0,2% Mangaannaftenaat	6,45	0,17	0,73	0,68	600

Dit blyk uit Tabel 3.7 dat steariensuur feitlik geen katalitiese effek vertoon vir die konsentrasie waarin dit aangewend is nie. Ofskoon hoër konsentrasie ox-Sasolwaks M

'n groter katalitiese effek teweegbring, is dit te gering om byvoorbeeld die induksieperiode merkbaar te verkort. Mangaannaftenaat toon 'n veel groter effek as die geringe konsentrasie daarvan in ag geneem word.



FIGUUR 3.6 UITSKAKELING VAN INDUKSIEPERIODE DEUR MIDDEL VAN KATALISATOR.

$$T = 443 \text{ K} \quad \theta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die grootste voordeel van mangaannaftenaat as katalisator is blykens Figuur 3.6 en Tabel 3.8 die uitskakeling van die induksieperiode. Dit wysig egter klaarblyklik die reaksiepad na een met 'n ietwat hoër energievereiste soos blyk uit die getabuleerde waargenome snelheidskonstantes wat volgens die integraalmetode (2.5.1) uit die ooreenstemmende konsentrasie-tyd-krommes bepaal is.

TABEL 3.8 INDUKSIETYE EN WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTES VIR SUURSTOFVERBRUIK GEDURENDE OKSIDASIE VAN SASOLWAKS M MET EN SONDER 0,2% MANGAANAFTE=NAAT

$$\phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

T/K	Geen katalisator		0,2% Mangaannaftenaat	
	t_I/s	$k_{wg}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	t_I/s	$k_{wg}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
443	3 000	0,81	0	0,67
453	1 200	0,84	0	0,85
463	800	0,86	0	1,09

Die gebruik van mangaannaftenaat as katalisator maak dit moontlik om die proses sonder inagneming van die induksieperiode te bestudeer. Die wasoksidasie is egter vir die doel van die huidige ondersoek, enersyds vanweë die klaarblyklike meganismewysiging deur die katalisator en andersyds vanweë die soeke na 'n opklaring van die aard van die induksieperiode wat katalities uitgeskakel word, sonder 'n katalisator deurgevoer.

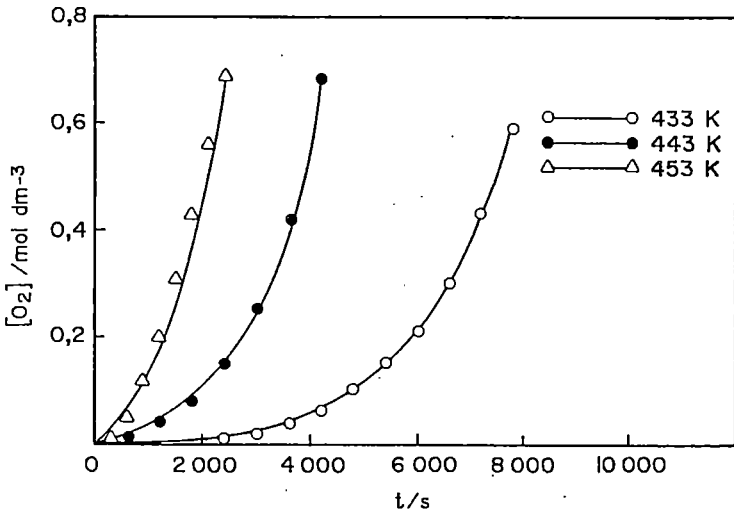
Die werking van die katalisator kan op twee moontlike maniere verklaar word, naamlik dat dit (i) die ontbinding van die peroksiede versnel of (ii) die onmiddellike daarstelling van vryradikale tot gevolg het. Die primêre funksie van katalisatore blyk uit 1.2.4 die ontbinding van peroksiede na peroksiradikale te wees.

3.2.4 Temperatuur

Die temperatuur is as tempoveranderlike in die gebied $400 < T < 500 \text{ K}$ gevarieer. Die verskillende temperatuur=

afhanklikhede is deur metings by meestal vyf verskillende temperature bepaal. Die lugvloei tempo en fritporiegrootte is deurgaans op onderskeidelik $1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en 400 - 900 nm konstant gehou.

Die suurstofverbruik tydens die induksieperiode toon volgens Figuur 3.7 'n duidelike eksponensiële verloop wat dit vir gewone kinetiese analise ongunstig maak. Die waargenome snelheidskonstantes vir suurstofverbruik, produkvoorming en paraffienverbruik kon om dié rede nie vir die induksieperiode bepaal word nie, terwyl die ooreenstemmende aktiveringsparameters met behulp van die induksietyd t_I as die kinetiese grootheid bereken moes word.



FIGUUR 3.7 EKSPONENSIËLE VERLOOP VAN SUURSTOF-VERBRUIK TYDENS INDUKSIEPERIODE.
 $\vartheta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

TABEL 3.9 INDUKSIETYE EN WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTES VIR NA-INDUKTIEWE OKSIDASIE

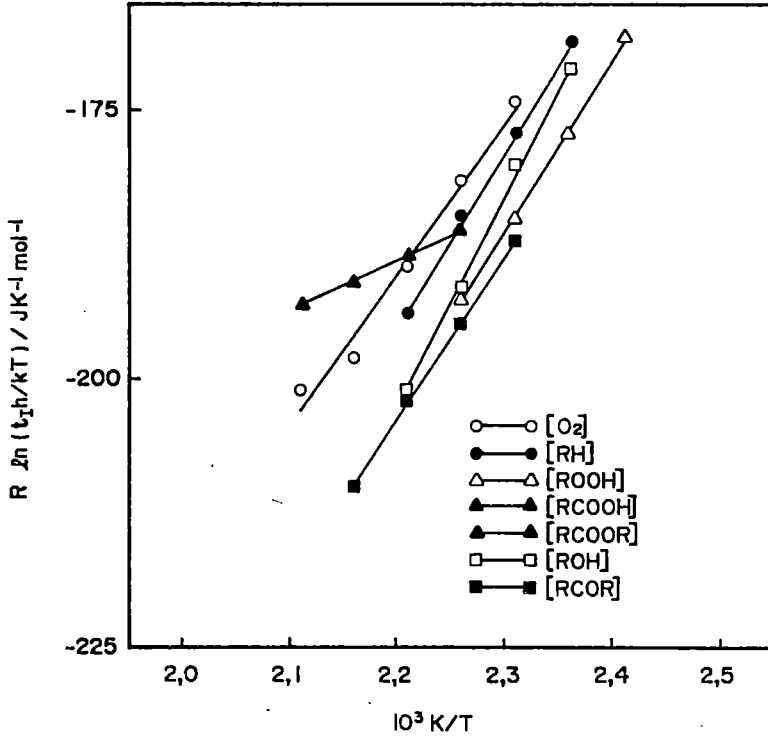
$$\phi = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

T/K	[O ₂]		[RH]		[ROOH] _v		[ROOH] _o		[RCOOH]		[RCOOR]		[ROH]		[RCOR]	
	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s	$\frac{10^4 k_{wg}}{s^{-1}}$	t _I /s
413	-	-	-	-	14 100	0,24	2,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
423	-	-	12 800	2,53	5 000	0,88	7,45	-	-	-	-	10 000	0,87	10 300	2,41	
433	7 200	0,77	5 000	2,58	1 900	2,67	9,06	6 700	0,73	5 800	0,70	3 200	2,00	1 500	2,51	
443	3 000	0,81	2 000	3,04	800	8,33	24,70	1 700	0,86	1 800	0,89	900	5,49	630	2,62	
453	1 200	0,84	700	3,48	-	-	-	1 300	0,91	1 300	1,01	300	7,70	260	2,57	
463	800	0,86	-	3,50	-	-	-	1 000	1,11	1 000	1,06	-	-	100	2,60	
473	300	0,93	-	-	-	-	-	800	1,33	900	1,41	-	-	-	-	

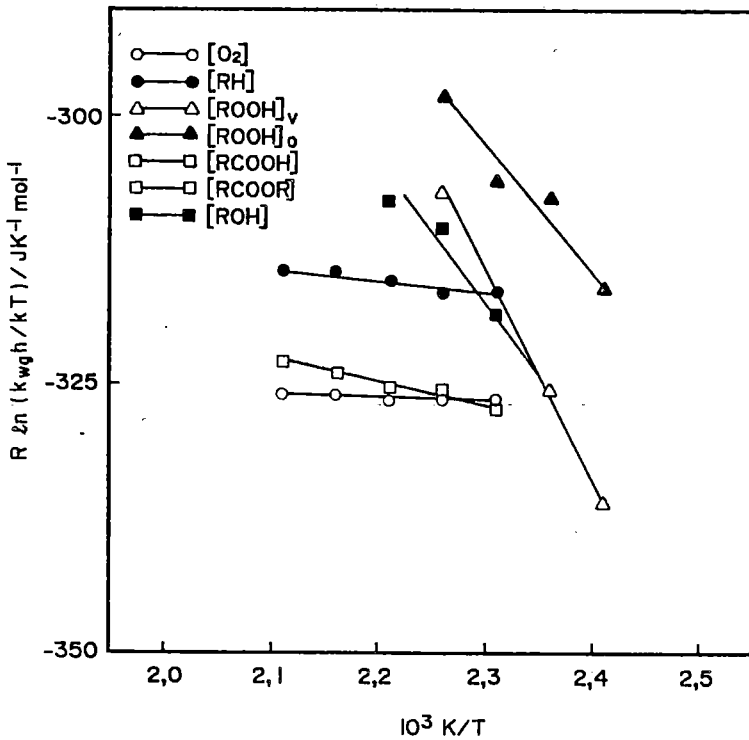
Die induksietye en die waargenome snelheidskonstantes vir die na-induktiewe oksidasie word in Tabel 3.9 as 'n funksie van die oksidasietemperatuur vir suurstofverbruik, produk= vorming en paraffienverbruik saamgevat. Die aktiverings= parameters wat met behulp van dié gegewens bereken is, word in Tabel 3.10 weergegee. In die subparagrafe hier= onder word by wyse van geskikte grafiese voorstellinge ge= illustreer hoe die waargenome snelheidskonstantes in Tabel 3.9 verkry is. Figure 3.8 en 3.9 toon die Eyring-grafie= ke (2.5.2) waaruit die aktiveringsparameters in Tabel 3.10 bepaal is.

TABEL 3.10 AKTIVERINGSPARAMETERS VIR DIE OKSIDASIEPROSES

	Gedurende induksieperiode		Na induksieperiode	
	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
[O ₂]:				
Differen=	-	-	4,5 ± 1,7	-304 ± 3
siaal				
Integraal	131 ± 16	-478 ± 36	3,6 ± 1,5	-318 ± 3
[RH]	164 ± 7	-556 ± 15	12 ± 5	-288 ± 12
[ROOH] _v	163 ± 9	-561 ± 21	192 ± 10	126 ± 23
[ROOH] _o	-	-	112 ± 39	- 45 ± 91
[RCOOH]	46 ± 3	-298 ± 5	21 ± 4	-280 ± 10
[RCOOR]	43 ± 12	-283 ± 25	23 ± 7	-275 ± 15
[ROH]	200 ± 7	-643 ± 16	122 ± 32	- 38 ± 73
[RCOR]	153 ± 5	-541 ± 10	-	-



FIGUUR. 3.8 EYRING-GRAFIEKE VIR OKSIDASIE GEDURENDE INDUKSIEPERIODE.

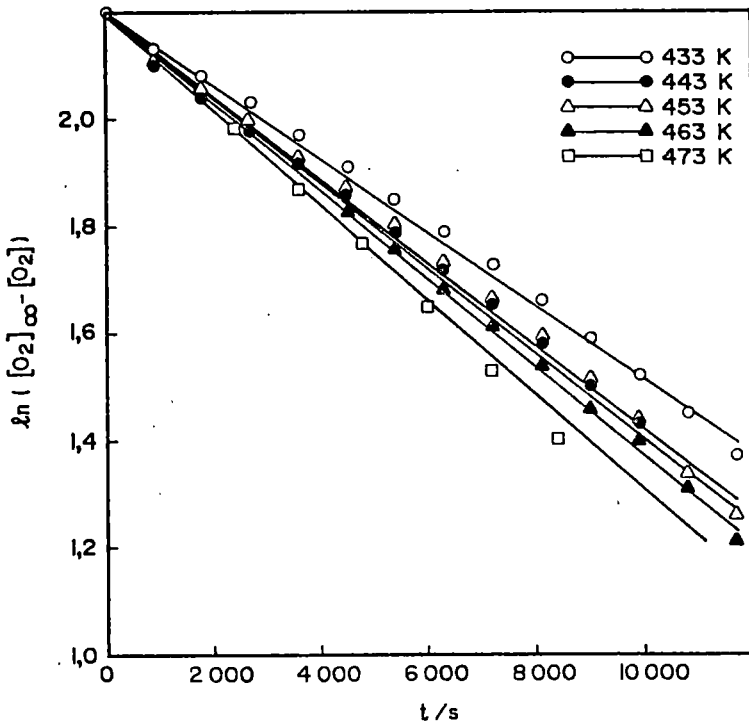


FIGUUR 3.9 EYRING-GRAFIEKE VIR NA-INDUKTIEWE OKSIDASIEPERIODE.

3.2.4.1 Suurstofverbruik

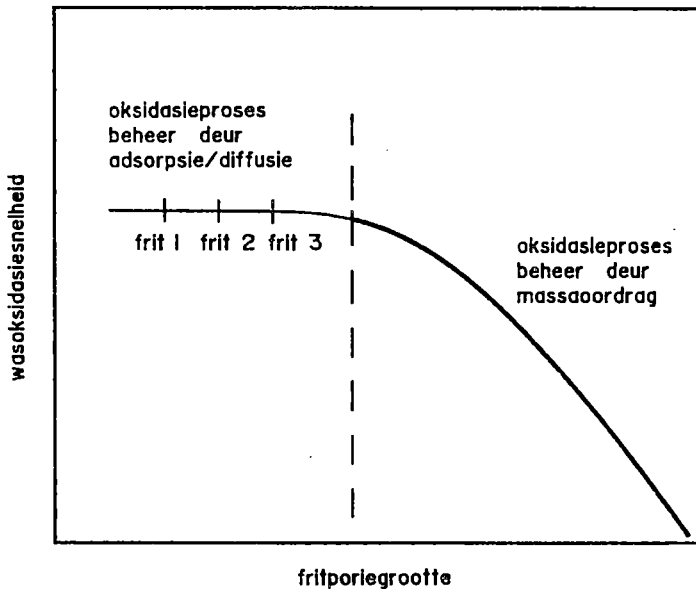
Figuur 3.10 toon die grafieke vir die bepaling van die waargenome snelheidskonstantes vir die na-induktiewe oksidasie in terme van suurstofverbruik by verskillende temperature. Die verkryging van reguit lyne binne perke van eksperimentele afwyking en onderhewig aan die neergelegde lineariteitsvereiste (2.5.1) bevestig dat die hele proses soos gemonitor in terme van suurstofverbruik van die *eer-*

steorde is. Die ooreenstemmende pseudo-eersteordesnelheidskonstante k_{wg} is 'n saamgestelde snelheidskonstante waarvoor 'n wiskundige uitdrukking nog gevind moet word (4.2). Die numeriese waarde daarvan (Tabel 3.9) is, soos reeds vroeër (3.2.1) verduidelik, nie met behulp van die differensiaalmetode bepaalbaar nie. Die aktiveringsentalpie ΔH^\ddagger kon egter met behulp van beide die differensiaal- en integraalmetodes bereken word en die waardes vergelyk baie goed met mekaar (Tabel 3.10).



FIGUUR 3.10 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR SUURSTOFVERBRUIK NA INDUKSIEPERIODE. $\bar{v} = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die gemiddelde waarde vir die aktiveringsentalpie ($4,1 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) is s6 laag dat dit nie met 'n *chemiese* proses te rym is nie maar eerder op 'n *fisiiese* proses dui waaronder die inkom van die lug deur die porieë van die frit en die wisselwerking tussen die lug en die was ressorteer. Die wisselwerkingsmoontlikhede kan onder andere die adsorpsie van die lug op die was, die diffusie van die lug deur die was en die oplos van die lug in die was insluit. Die bevinding dat die fritporiegrootte, wat met die fisiiese proses verband hou, geen beduidende invloed op die prosesverloop het nie, kan aan die hand van 'n hipotetiese voorstelling van die wasoksidatiesnelheid as funksie van die fritporiegrootte in Figuur 3.11 verduidelik word.

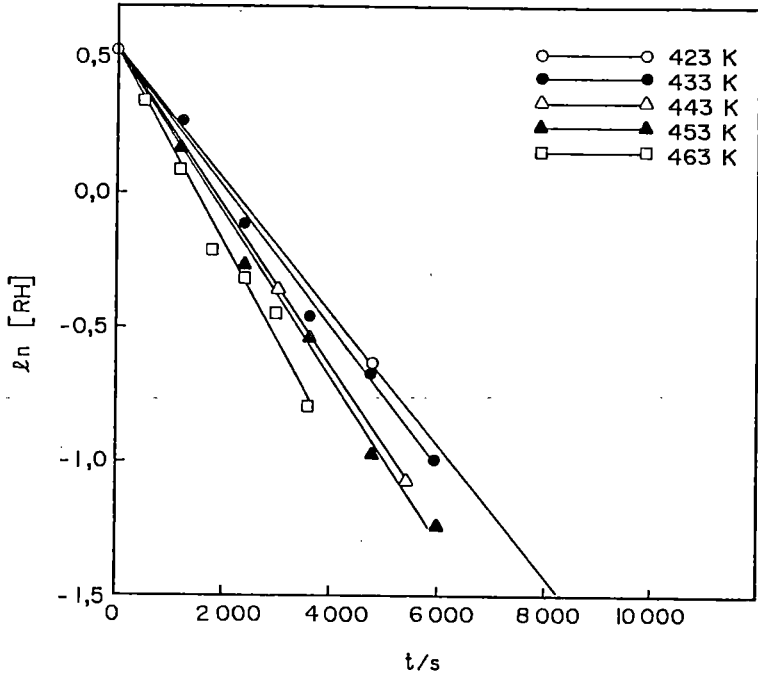


FIGUUR 3.11 HIPOTETIESE VOORSTELLING VAN WASOKSIDATIESNELHEID AS FUNKSIE VAN FRITPORIEGROOTTE.

Die verskillende fritporiegroottes (50 - 150, 400 - 900 en 1 500 - 2 500 nm) wat in die ondersoek aangewend is (2.3.3), verseker te alle tye dat die lug in baie klein borreltjies beskikbaar is en dat die oksidasieproses sodoende optimaal verloop. Dit stem ooreen met die platogebied waar die oksidasieproses uitsluitlik adsorpsie-/diffusiebeheerd is. Die ingrypende toename in fritporiegrootte wat byvoorbeeld deur die weglating van die frit teweeggebring word, laat die oksidasiesnelheid drasties afneem aangesien die oksidasieproses dan uitsluitlik massa-oordragbeheerd is.

3.2.4.2 Paraffienverbruik

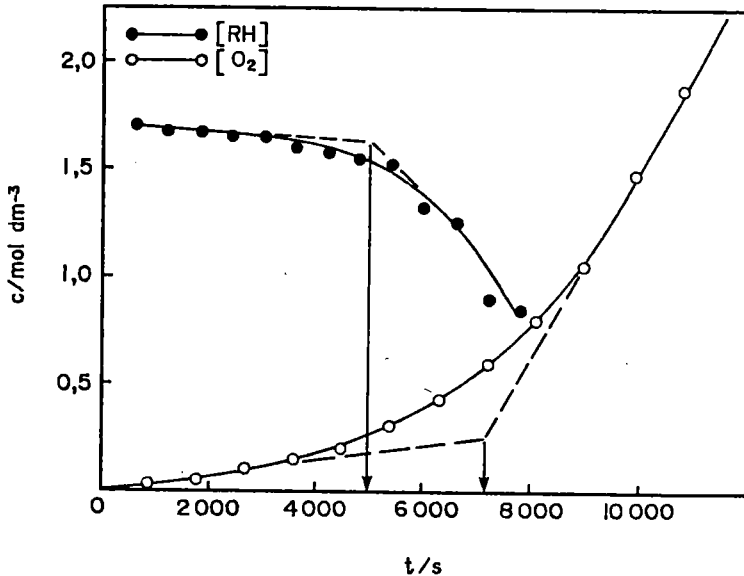
Figuur 3.12 toon die grafieke vir die bepaling van die waargenome snelheidskonstantes vir paraffienverbruik by verskillende temperature. Die lyne voldoen aan die lineariteitsvereiste wat vroeër (2.5.1) neergelê is en bevestig dat die wasoksidasiereproses soos gemonitor in terme van paraffienverbruik van die *eersteorde* is. Die ooreenstemmende pseudo-eersteordesnelheidskonstante k_{wg} , waarvan die numeriese waarde by verskillende oksidasie-temperature getabuleer (Tabel 3.9) is, is 'n saamgestelde snelheidskonstante waarvoor 'n uitdrukking later (4.2) bepaal word.



FIGUUR 3.12 SNELHEIDSKONSTANTE VIR PARAFFIENVERBRUIK NA INDUKSIEPERIODE.
 $\varnothing = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Dit blyk uit die hellings van die konsentrasie-tyd-krommes in Figuur 3.13 dat die resulterende suurstof- en paraffienverbruik tydens die induksieperiode naastebly ooreenstem. Die paraffienverbruikstempo is vir die na-induktiewe oksidasie egter hoër as die suurstofverbruikstempo soos die waargenome snelheidskonstantes in Tabel 3.9 aantoon. Die ooreenstemmende aktiveringsentalpieë in Tabel 3.10 is in albei gevalle laag, sodat die suurstof- en paraffienverbruik nie ten opsigte van hul energievereistes onderling vergelyk kan word nie. Die aktiveringsentropie het in

albei gevalle 'n groot negatiewe waarde, in ooreenstemming met wat verwag word vir 'n proses waarin bestendige produkte gevorm word.

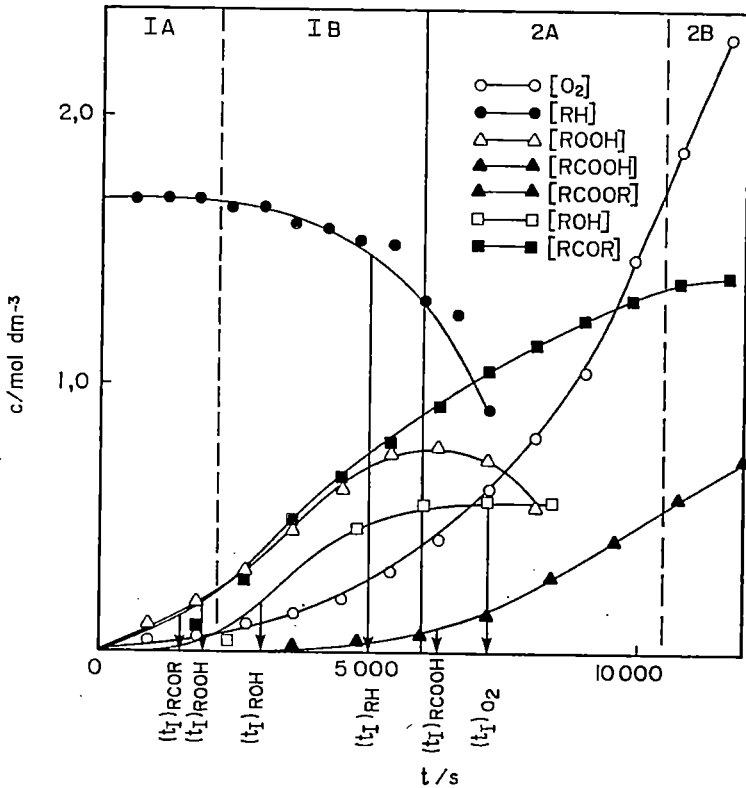


FIGUUR 3.13 VERGELYKING VAN INDUKSIEPERIODES VIR SUURSTOF- EN PARAFFIENVERBRUIK.
 $T = 433 \text{ K}$ $\varnothing = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3.2.4.3 Produktvorming

Die getabuleerde induksietye (Tabel 3.9) vir die vorming van die verskillende produkte word vir 'n gegewe temperatuur (433 K) in Figuur 3.14 grafies vergelyk. Die peroksiede en karboniele begin ongeveer gelyktydig maksimaal vorm, terwyl die maksimale vorming van die alkohole kort daarna 'n aanvang neem. Die volgorde waarin die maksimale

vorming van dié drie produkte volgens Figuur 3.14 n aanvang neem, word deur die ooreenstemmende aktiveringsentalpieë in die tweede kolom van Tabel 3.10 gerugsteun.

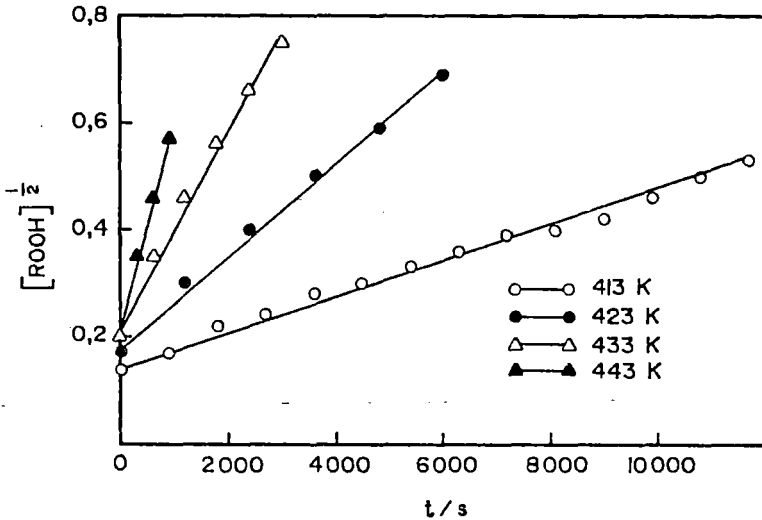


FIGUUR 3.14 VERGELYKING VAN INDUKSIEPERIODES VIR UITGANGSTOFVERBRUIK EN PRODUKFORMING.
 $T = 433 \text{ K}$ $\vartheta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die sure en esters het vergelykbare induksietye, maar dit verskil heelwat van dié van die ander produkte. Dit dui daarop dat die peroksiede, alkohole en karboniese die *pri-*

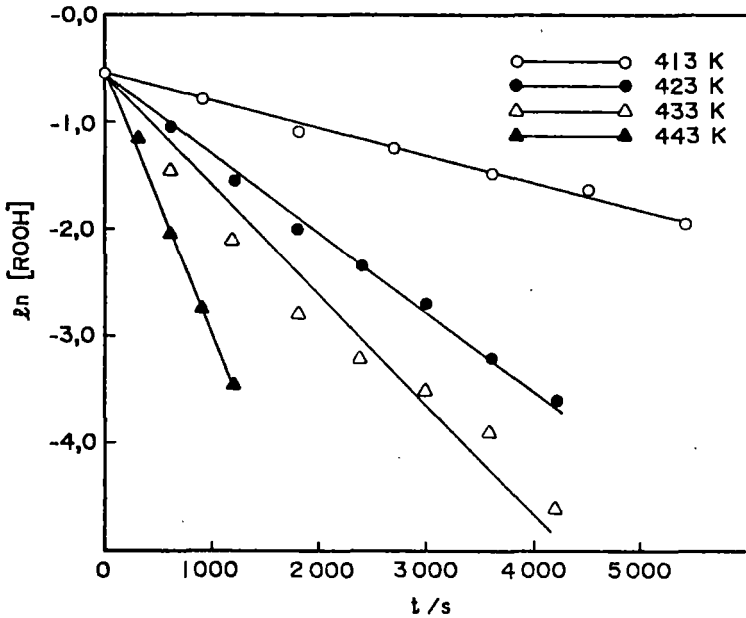
mêre produkte en die sure en esters die *sekondêre* produkte van die oksidasieproses is. Die gevolgtrekking word gesteun deur die feit dat die induksieperiode vir die vorming van die sure en esters nagenoeg ooreenstem met dié vir suurstofverbruik soos uit Figuur 3.14 blyk. Dit beteken dat die sure en esters eers maksimaal gevorm word wanneer die oksidasieproses as sodanig optimaal verloop. Die verskil tussen die aktiveringsentalpieë vir die sure en esters (nagenoeg 46 en 43 kJ mol⁻¹ onderskeidelik) en dié vir die karboniele, peroksiede en alkohole (153, 163 en 200 kJ mol⁻¹ onderskeidelik) bevestig verder dat eersgenoemde produkte *sekondêre* produkte is waarvan die induksietye streng gesproke nie van dieselfde beginpunt as vir die *primêre* produkte gemeet kan word nie.

Die Figure 3.15 - 3.20 toon die grafieke vir die bepaling van die waargenome snelheidskonstantes vir die individuele produk vorming tydens die na-induktiewe oksidasie. Die grafieke voldoen, waar van toepassing, aan die lineari-teitsvereiste wat vroeër (2.5.1) neergelê is.



FIGUUR 3.15 VORMING VAN PEROKSIEDE NA INDUKSIEPERIODE.
 $\theta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

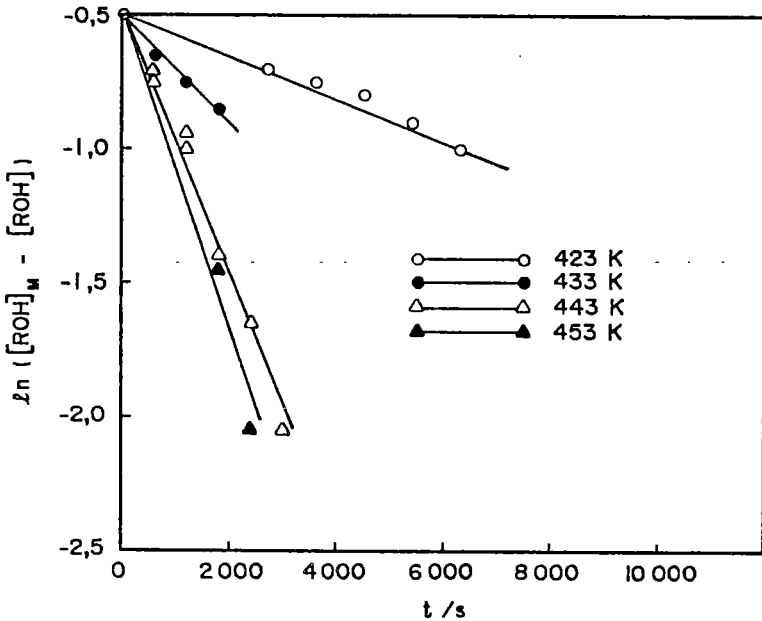
Die vorming van die peroksiede is ingevolge die relatief hoë aktiveringsentalpie vir beide die induksieperiode en die na-induktiewe oksidasie (Tabel 3.10), sterk temperatuurafhanklik. Dit is reeds in Figuur 3.1 geïllustreer deur die merkbare afname in die induksietyd vir die vorming van die peroksiede en in die afname van die maksimumkonsentrasie van die gevormde peroksiede met 'n toename in temperatuur. Die konsentrasie-tyd-kromme vir die vorming van die peroksiede verloop parabolies soos in Figuur 3.14 aangetoon. Dit word toegeskryf aan die gelyktydige vorming en ontbinding van die peroksiede waardeur, soos vroeër (1.2.1) verduidelik, 'n maksimumkonsentrasie ontstaan. Die paraboliese verband word bevestig deur die verkryging van reguit lyne wanneer, soos aangetoon in Figuur 3.15, $[\text{ROOH}]^{1/2}$ teen t gestip word (4.1.2).



FIGUUR 3.16 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR ONTBINDING VAN PEROKSIEDE.
 $\beta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die peroksiede is die *enigste* produktype wat tydens die proses merkbaar ontbind. Die ontbinding word deur die laer aktiveringsentalpie (Tabel 3.10) begunstig en, omdat dit in die afwesigheid van suurstof geskied, kan aanvaar word dat dit van die begin af plaasvind. Die waar-
 genome peroksiedvorming word om dié rede as die verskil tussen die werklike peroksiedvorming en die werklike peroksiedontbinding (2.4.2.2) beskou. Dit is, soos in Figuur 3.14 getoon, opvallend dat die sure en esters reglynig begin vorm op nagenoeg dieselfde tydstip as wat die peroksiedkonsentrasie 'n maksimumwaarde bereik en die ont-

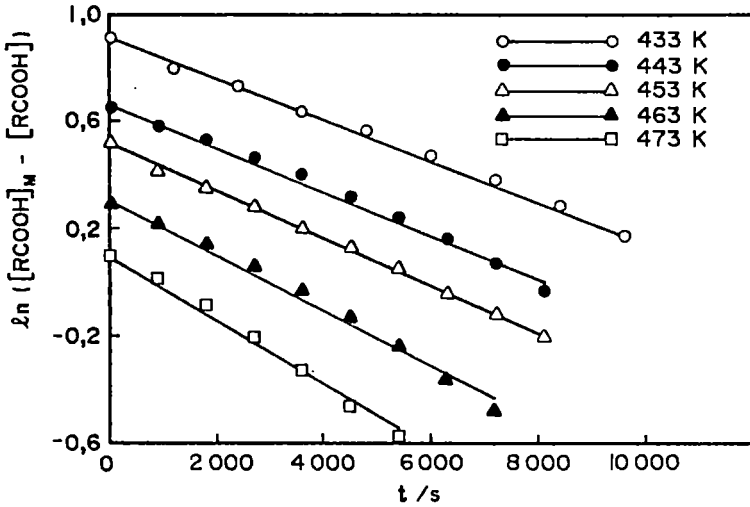
binding van die peroksiede oorwegend word. Dit is ook nagenoeg die tydstip waarop die suurstofverbruik die maksimumtempo bereik.



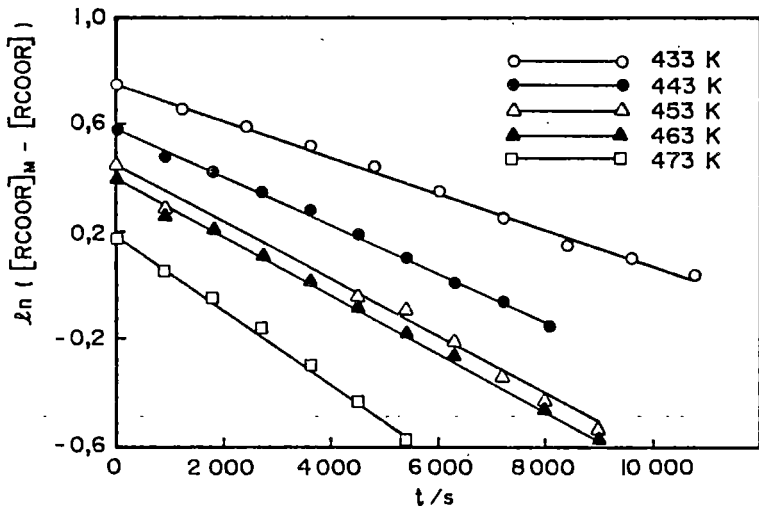
FIGUUR 3.17 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR VORMING VAN ALKOHOLE NA INDUKSIEPERIODE. $\vartheta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die vorming van die alkohole geskied ongeveer teen dieselfde tempo as dié vir die peroksiede (Tabel 3.9) en daar bestaan 'n redelike parallel tussen die aktiveringsentalpieë vir dié twee produkte gedurende en ná die induksieperiode (Tabel 3.10). Die aktiveringsentropie vir die na-induktiewe vorming van die peroksiede is egter in teenstelling daarmee totaal verskillend van al die ander aktiverings-

entropieë. Die rede daarvoor is dat die peroksiede die enigste oksidasieproduk is wat in die afwesigheid van suurstof merkbaar na ander oksidasieprodukte ontbind.

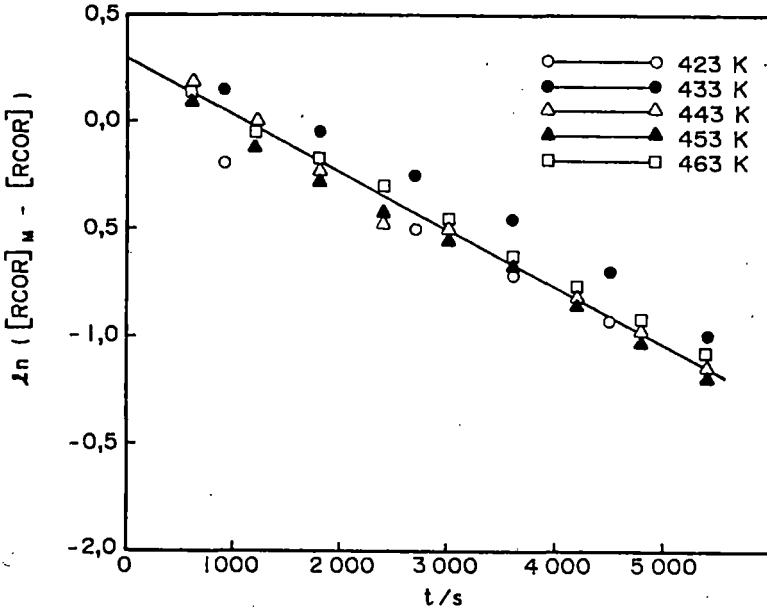


FIGUUR 3.18 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR VORMING VAN SURE NA INDUKSIEPERIODE.
 $\beta = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$



FIGUUR 3.19 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR VORMING VAN ESTERS NA INDUKSIEPERIODE.
 $\varrho = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die waargenome snelheidskonstantes vir die vorming van die sure en die esters stem onderling baie goed ooreen (Tabel 3.9). Dit verklaar waarom dié twee oksidasieprodukte in 'n 1:1-verhouding gevorm word. Die waargenome snelheidskonstantes is verder van dieselfde orde as dié vir die verbruik van suurstof, maar die ooreenstemmende aktive-ringsentalpieë (Tabel 3.10) verskil heelwat. 'n Moontlike verklaring daarvoor is dat die suurstofverbruik vanuit die gas na die vloeistoffase plaasvind, terwyl die suur- en estervorming beperk is tot die vloeistoffase wat 'n veel groter energieversperring uitmaak.



FIGUUR 3.20 WAARGENOME SNELHEIDSKONSTANTE VIR VORMING VAN KARBONIELE NA INDUKSIEPERIODE.
 $\bar{v} = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die temperatuur het slegs tydens die induksieperiode 'n invloed op die vormingsnelheid van die karbonieele. Die betrokke induksieperiode is van dieselfde orde as dié vir die alkohole (Tabel 3.9), terwyl die snelheidskonstantes vir die vorming van die karbonieele met dié van die verbruik van die paraffiene ooreenstem (Tabel 3.10).

3.3 IDENTIFIKASIE VAN DIE MAKROSKOPIESE STADIA EN OMSKRYWING VAN DIE INDUKSIEPERIODE

Die konsentrasie-tyd-krommes vir suurstofverbruik, produk-vorming en paraffienverbruik by gegewe reaksiekondisies in Figuur 3.14 dui op twee opeenvolgende makroskopiese stadia in die wasoksidasieproses wat tot dusver as die *induksie*-periode en die *na-induktiewe* periode onderskei is. Die kinetiese gegewens vir dié twee stadia is in 3.2 weergegee, bespreek en geïnterpreteer en open perspektiewe om later (4.1) 'n meganistiese skema vir die wasoksidasieproses voor te stel.

3.3.1 Induksieperiode

Die induksieperiode van die wasoksidasieproses moet in die lig van die feit dat die verbruik van die uitgangstowwe en die vorming van die produkte onderling verskillende induksieperiodes vertoon, beskou word as die induksieperiode van dié uitgangstof met die *langste* induksieperiode. Dié afspraak word gemaak na analogie van die snelheid van 'n reaksie wat bepaal word deur sy *stadigste* stap of die sterkte van 'n ketting wat bepaal word deur sy *swakste* skakel. Die induksieperiode van die wasoksidasieproses word in die lig hiervan beskou as die induksieperiode vir suurstofverbruik, wat beteken dat dit die makroskopiese stadium is waarin die *primêre* oksidasieprodukte, naamlik die peroksiede, alkohole en karboniele, maksimaal gevorm word terwyl die *sekondêre* oksidasieprodukte, naamlik die sure en esters, hul induksieperiode deurloop. Hierdie afbakening is in ooreenstemming met die aangehaalde definisie (1.2.1) van Sadana⁶⁶ aangesien die bereiking van die maksimumkonsentrasie peroksiede met die aanvang van maksimale suurstofverbruik saamval (Figuur 3.14).

Die samehang tussen die induksieperiode en die maksimum-konsentrasie peroksiede is eksperimenteel bevestig deur na te gaan of die teenwoordigheid van sure, wat volgens Ladygin⁵⁰ die ontbinding van peroksiede versnel, tot 'n verkorting van die induksieperiode lei. Twee oksidasie-lopies is met onderskeidelik 5% ox-Sasolwaks M en 5% oktanoësuur ('n paraffiniese suur) uitgevoer. Die invloed van dié twee inisieerders op die waargenome snelheidskonstantes vir die peroksiedvorming en -ontbinding kan in Tabel 3.11 gesien word. Die maksimumperoksiedkonsentrasie sowel as die peroksiedontbindingstempo bly binne perke van eksperimentele afwyking konstant, maar die peroksiedvormingstempo neem eweredig met die suurkonsentrasie toe. Dit dui daarop dat die maksimumperoksiedkonsentrasie gouer bereik en die induksieperiode dus verkort word.

TABEL 3.11 INVLOED VAN SURE OP DIE VORMINGS- EN ONTBINDINGSTEMPO VAN PEROKSIEDE

	$[\text{ROOH}]_M / \text{mol dm}^{-3}$	$k_{wg} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	
		Vorming	Ontbinding
Sasolwaks M	0,56	2,7	14,9
Sasolwaks M + 5% ox-Sasolwaks M	0,61	4,1	12,8
Sasolwaks M + 5% oktanoësuur	0,50	5,8	14,3

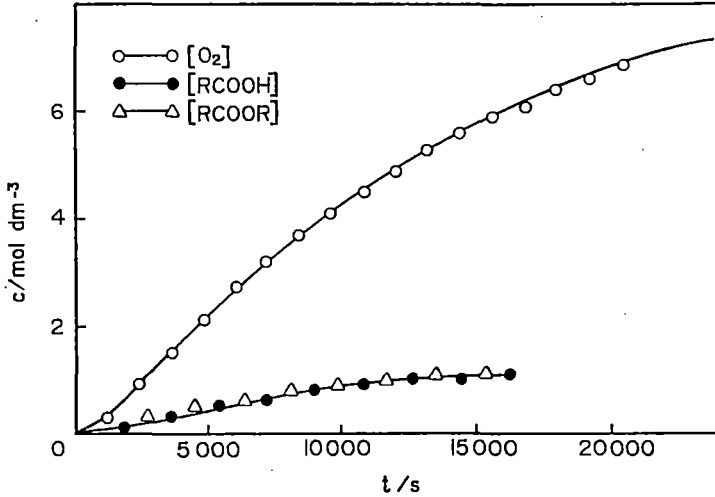
Tydens die induksieperiode word substadia I A en B volgens Figuur 3.14 onderskei. Die eerste stadium sluit die nage-noeg vergelykbare induksieperiodes vir die paraffienverbruik en die peroksied-, alkohol- en karbonielvorming in waartydens 'n minimum paraffiene en suurstof verbruik en

geen produkte gevorm word nie. Dit is 'n periode wat, op grond van wat normaalweg as 'n induksieperiode beskou word, maklik met die induksieperiode van die wasoksidasieproses verwar kan word. Dit blyk nou die induksieperiode van die eerste makroskopiese stadium te wees. Die tweede stadium word gekenmerk deur die maksimale vorming van die peroksiede, alkohole en karboniele totdat 'n maksimumperoksiedkonsentrasie bereik word.

3.3.2 Na-induktiewe Periode

Die na-induktiewe periode is die makroskopiese stadium waarin die *sekondêre* oksidasieprodukte, naamlik die sure en esters, maksimaal gevorm word terwyl die *primêre* oksidasieprodukte, naamlik die peroksiede, alkohole en karboniele gestabiliseerde konsentrasies bereik. Dit neem 'n aanvang wanneer die suurstofverbruik en die peroksiedontbinding maksimaal word. Hier word weer eens twee substansies II A en B volgens Figuur 3.14 onderskei. Die eerste stadium word gekenmerk deur die bereiking van 'n stabiele konsentrasie alkohole en die aanvang van die lineêre vorming van die sure en esters. Die ontbinding van die peroksiede tot 'n lae stabiele konsentrasie is 'n verdere kenmerk van hierdie substadium. Die tweede stadium word gekenmerk deur die bereiking van stabiele konsentrasies peroksiede en karboniele terwyl die sure en esters steeds gevorm word.

Die oksidasieproses is voltooi wanneer die suurstofverbruik 'n stabiele maksimumkonsentrasie bereik. Die konsentrasies van die sure en esters het volgens Figuur 3.21 op hierdie stadium reeds gestabiliseer.



FIGUUR 3.21 VERGELYKING VAN NA-INDUKTIEWE SUURSTOF-
 VERBRUIK EN SUUR- EN ESTERVORMING.
 $T = 473 \text{ K}$ $\mathcal{R} = 1,50 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

HOOFSTUK 4

PROSESBEKRYWING DEUR MEGANISMEVOORSTELLING EN DEUR REKENAARMODELLERING

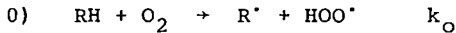
Die wasoksidasiëproses is kineties ontleed en die chronologiese makroskopiese stadia is geïdentifiseer. Die volgende stap is om met die beskikbare resultate 'n teoretiese prosesbeskrywing te probeer gee. Die twee prosesbeskrywingsmoontlikhede, *meganismevoorstelling* en *rekenaarmodellering*, word in die hieropvolgende paragrawe toegeëlig. Die eerste behels die postulering van die vernaamste stappe in die oksidasiemeganisme (4.1.1) sodanig dat die teoretiese verbande wat daarvoor wiskundig herleibaar is, bevredigend met die eksperimentele verbande gekorreleer kan word (4.1.2), terwyl die tweede op 'n rekenaar-simulering van die prosesverloop gebaseer op materiaalbalans (4.2) neerkom. Die geslaagdheid van die prosesbeskrywings word aansluitend hierby beoordeel omdat dit vir die latere projekevaluering (Hoofstuk 5) van belang is.

4.1 MEGANISMEVOORSTELLING

Die voorgestelde oksidasiemeganisme is gebaseer op die ontstaan van 'n maksimumkonsentrasie peroksied $[ROOH]_M$, waarmee 'n optimale verbruik van die uitgangstowwe en 'n optimale vorming van die produkte nagenoeg saamval as die sleutelgebeurtenis in die prosesverloop. Die besondere plek wat peroksiede in 'n studie van die kinetika en meganisme van die oksidasie van koolwaterstowwe in die vloeistoffase inneem, word in die literatuur^{9,22} onderskryf. Dit bied die perspektief om die oksidasiemeganisme as 'n vryradikaalmeganisme bestaande uit 'n aantal kettingreaksies weer te gee.

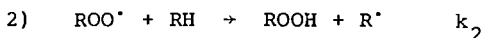
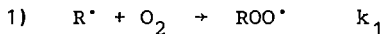
4.1.1 Vernaamste Stappe in die Oksidasiemeganisme

Die wisselwerking tussen die uitgangstowwe is die logiese eerste stap en dit word in ooreenstemming met sommige bestaande reaksieskemas ten opsigte van koolwaterstofoksidasie ^{17,26,28} deur die reaksiestap



voorgestel. Dit is 'n kettinginisiëringsreaksie met R^\cdot die basiese radikaal vir die oksidasieketting ²². Die hoë endotermiese energievereiste van $125 - 230 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²⁸ verklaar waarom relatief hoë temperature ($400 < T < 500 \text{ K}$) vir die primêre inisiëring nodig is. Die vryradikaal HOO^\cdot is massaspektrometrie ⁸¹ aangetoon, maar alhoewel die H-O_2 -bindingsenergie 200 kJ mol^{-1} ⁸² is, bestaan dit onder die reaksietoestande wat die inisiëringsreaksie begunstig, eerder as O_2 en H^\cdot ²². Die inisiëringsnelheid $r_0 = k_0 [\text{RH}] [\text{O}_2]$ word vir kinetiese studies meestal konstant gehou deur die termiese of die fotochemiese ontbinding van organiese peroksied - of asooverbindings vir vryradikaalverskaffing aan te wend. In die onderhawige kinetiese studie is eksterne inisiëring egter uitgeskakel (3.2.3) en inisiëring tot inisiëring as gevolg van peroksiedvorming in die stelsel beperk ten einde die outokatalitiese verloop van die wasoksidasiëproses na te gaan.

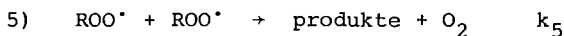
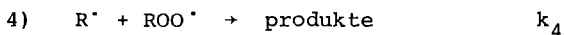
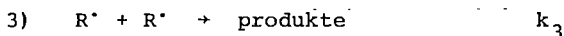
Die alternerend opeenvolgende reaksiestappe



vorm gesamentlik die kettingvoortsettingsreaksie wat her=

haalde kere tydens 'n enkele inisiëring voorkom. Die eerste stap het 'n aktiveringsenergie van $0 - 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ en die vorming van die vryradikaal ROO^{\cdot} gaan met 'n eksotermiese energieverandering van 105 kJ mol^{-1} gepaard ¹⁷. Die optrede van dié vryradikaal in koolwaterstofoksidasie in die vloeistoffase is met behulp van die esr-metode ²² aange- toon. Die tweede stap is die snelheidsbepalende stap van die peroksiedvorming en het 'n aktiveringsenergie van $20 - 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^{17,22,50}.

Die reaksiestappe



verteenwoordig elk 'n kettingtermineringsreaksie deur die rekombinasie van vryradikale. Die leeftyd van die alkiel- vryradikale R^{\cdot} is by lae suurstofkonsentrasies toereikend om aan die rekombinasiestappe (3) en (4) deel te neem, maar by hoë suurstofdrukke vind die kettingterminering hoofsaak- lik deur die rekombinasie van die peroksivryradikale ROO^{\cdot} volgens reaksiestap (5) plaas ^{9,22}. Die bestaan van re- aksiestappe (4) en (5) is vir koolwaterstofoksidasie deur die isolasie van dialkielperoksiede ROOR aangetoon. Die aktiveringsenergie vir reaksiestap (5) beloop $20 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ en die gevormde produkte is hoofsaaklik ketone en al- kohole ¹⁷, in ooreenstemming met die verkryging van hier- die produktipes benewens die peroksiede as die primêre was- oksidasieprodukte (3.2.4.3).

Die wasoksidasiëproses word vir die mees algemene bedryfs-

toestande deur die reaksiestappe (0), (1), (2) en (5) in werking gestel. Hierdie reaksiestappe, waarin die vry= radikale R[•] en ROO[•] as die tussengangers optree en van fundamentele belang vir die oksidasieketting is, oorheers dus tydens die eerste makroskopiese prosesstadium wat eksperimenteel as 'n induksieperiode waargeneem word. Die aktiveringsentalpieë is vir die suurstofverbruik, die paraffienverbruik, die peroksiedvorming en die alkohol- en karbonielvorming met behulp van die middelwaardes van die aangehaalde reaksie-entalpieë en aktiveringsenergieë vir die reaksiestappe en deur die toepassing van die POLANYI-formule⁸⁴ berekenbaar. Dié aktiveringsentalpieë korreleer bevredigend met die ooreenstemmende aktiveringsentalpieë wat eksperimenteel vir die induksieperiode bepaal is soos aangetoon in Tabel 4.1.

TABEL 4.1 EKSPERIMENTELE^a EN BEREKENDE^b AKTIVERINGSENTALPIEË VIR DIE INDUKSIEPERIODE

Proseskomponent	$\Delta H_{\text{eksp}}^{\ddagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{teor}}^{\ddagger} / \text{kJ mol}^{-1}$
Suurstofverbruik (stappe 0 en 1)	131 ± 16	134
Paraffienverbruik (stappe 0 en 2)	164 ± 7	183
Peroksiedvorming (stappe 0, 1 en 2)	163 ± 9	176
Alkoholvorming	153 ± 5	164
Karbonielvorming	200 ± 7	

a. Tabel 3.10

b.

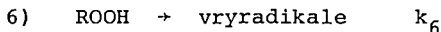
$$\begin{aligned}\Delta H_{O_2}^\ddagger &= \{[11,5 + 0,75(178)] + 8 + [11,5 - 0,25(105)]\} - (8,31 \times 10^{-3}) \quad (443) \\ &= 134 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{RH}^\ddagger &= \{[11,5 + 0,75(178)] + 43\} - (8,31 \times 10^{-3}) \quad (443) \\ &= 183 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

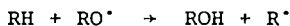
$$\begin{aligned}\Delta H_{ROOH}^\ddagger &= \{[11,5 + 0,75(178)] + 8 + [11,5 - 0,25(105)] + 43\} - (8,31 \times 10^{-3}) \quad (443) \\ &= 176 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{ROOR}^\ddagger &= \{[11,5 + 0,75(178)] + 8 + [11,5 - 0,25(105)] + 30\} - (8,31 \times 10^{-3}) \quad (443) \\ &= 164 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

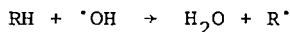
Die monomolekulêre ontbinding van peroksiede in vryradikale volgens reaksiestap



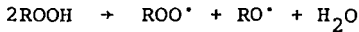
is 'n kettingvertakkingsreaksie wat by die peroksiedvorming ingereken word omrede dit 'n bron van inisiëring is. Die peroksiede is trouens baie meer effektief vir die vorming van vryradikale as die paraffiene²². Dit verklaar die aanvanklike outokatalitiese verloop van die wasoksidasiëproses (Figuur 3.7). Die vryradikale RO' en 'OH waarin die peroksiede ROOH ontbind, inisieer die oksidasieproses deur die vorming van die vryradikaal R' volgens



of

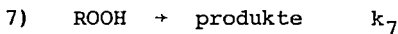


Die ontbinding van die peroksiede in vryradikale word vanweë die hoë dissosiasie-energie van $125 - 167 \text{ kJ mol}^{-1}$ vir die O-O-binding deur sommige outeurs^{22,28} met die bimolekulêre reaksiestap



gerym omrede die eksotermiese energieverandering van 15 kJ mol^{-1} vir die reaksiestap dit energeties gunstiger maak as die voorgestelde monomolekulêre stap. Dit word egter later (4.1.2) aangetoon dat vir die onderhawige wasoksidasiëproses die relevante kinetiese data (Figuur 3.15) op 'n monomolekulêre peroksiedontbinding dui. Die hoë temperatuur waarby die oksidasieproses uitgevoer is, maak die monomolekulêre ontbinding energeties moontlik.

Die eksperimenteel waargenome pseudo-eersteorde-ontbinding van die peroksiede (Figuur 3.16) word deur die reaksiestap



voorgestel. Dit integreer die monomolekulêre ($\text{ROOH} \rightarrow \text{R}_1\text{COR}_2 + \text{H}_2\text{O}$) en die bimolekulêre ($\text{ROOH} + \text{RH} \rightarrow 2\text{ROH}$, $\text{ROOH} + \text{R}_1\text{COR}_2 \rightarrow \text{R}'\text{COOH} + \text{R}''\text{CHO}$) ontbinding van die peroksiede en die daaropvolgende wisselwerkings van die gevormde oksidasieprodukte ($\text{ROH} \rightarrow \text{R}_1\text{COR}_2$, $2\text{R}_1\text{COR}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{R}_1\text{COOR}_2$) om met die pseudo-eersteorde vorming van die verskillende oksidasieprodukte (Figuur 3.17 - 3.20) in ooreenstemming te wees. Die vorming van aldehyede uit ketone verklaar waarom die karbonielkonsentrasie nie soos die peroksiedkonsentrasie spontaan afneem nie, maar die maksimumwaarde handhaaf (3.2.4.3). Die suurstofverbruik tydens die omsetting van karboniele na esters (Baeyer-Villiger-reaksie) verklaar waarom die suurstofkonsentrasie steeds afneem nadat die uitgangstof reeds verbruik is, soos eksperimenteel waargeneem.

4.1.2 Afleiding van Teoretiese Verbande en Korrelasie met Eksperimentele Gegewens

Die voorgestelde reaksiestappe (0) - (7) beskryf die wasoksidasieproses in terme van die *vorming* en die *ontbinding* van die peroksiede om met die ontstaan van 'n maksimumkonsentrasie (Figuur 3.1, 3.14) in ooreenstemming te wees. Die peroksiedvorming oorheers totdat die maksimumkonsentrasie bereik word (1.2.1), sodat dit sinvol is om eers 'n teoretiese uitdrukking vir die wasoksidasiesnelheid soos bepaal deur die peroksiedvormingsnelheid te herlei deur reaksiestappe (0) - (6) in aanmerking te neem. Die verkreë uitdrukking kan dan vir die bereiking van die maksimumkonsentrasie wanneer die peroksiedontbinding begin oorheers (1.2.1), uitgebrei word deur inagneming van reaksiestap (7).

Die vloeie-ewewigbenadering ⁵ toegepas op die vryradikale R[•] en ROO[•] lewer die uitdrukkinge

$$d[R^{\bullet}]/dt = 0 = k_0[RH][O_2] - k_1[R^{\bullet}][O_2] + k_2[ROO^{\bullet}][RH] - 2k_3[R^{\bullet}]^2 - k_4[R^{\bullet}][ROO^{\bullet}]$$

en

$$d[ROO^{\bullet}]/dt = 0 = k_1[R^{\bullet}][O_2] - k_2[ROO^{\bullet}][RH] - k_4[R^{\bullet}][ROO^{\bullet}] - 2k_5[ROO^{\bullet}]^2$$

wat deur optelling en met $k_0[RH][O_2] = r_0$ die inisiëring=snelheid volgens reaksiestap (0) verenig tot

$$r_0 = 2(k_3[R^{\bullet}]^2 + k_4[R^{\bullet}][ROO^{\bullet}] + k_5[ROO^{\bullet}]^2)$$

Deling met $[ROO^{\bullet}]^2$ lei ná herrangskikking tot die uitdrukking

$$[ROO^{\bullet}] = r_0^{\frac{1}{2}} / \{2(k_3[R^{\bullet}]^2/[ROO^{\bullet}]^2 + k_4[R^{\bullet}]/[ROO^{\bullet}] + k_5)\}^{\frac{1}{2}}$$

Vervanging in $r = k_2[\text{ROO}^*][\text{RH}]$ volgens reaksiestap (2) lewer vir die wasoksidasiesnelheid soos bepaal deur die peroksiedvormingsnelheid

$$r = k_2[\text{RH}]r_o^{\frac{1}{2}} / \{2(k_3[\text{R}^*]^2 / [\text{ROO}^*]^2 + k_4[\text{R}^*] / [\text{ROO}^*] + k_5)\}^{\frac{1}{2}}$$

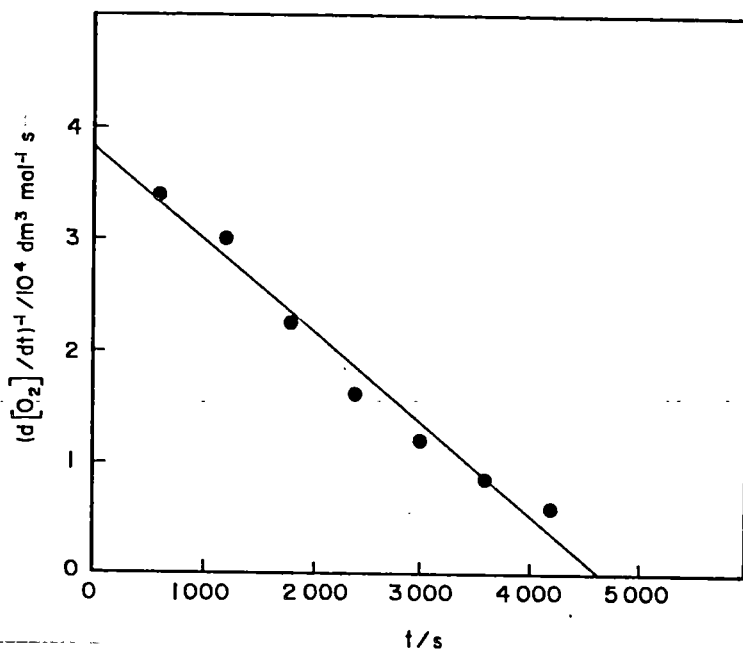
met $[\text{R}^*] / [\text{ROO}^*] = k_2[\text{RH}] / k_1[\text{O}_2]$ as aanvaar word dat vanweë die kettinglengte die inisiëring- en die termineringsnelheid verwaarloosbaar is ten opsigte van die voortsettingsnelheid. Dus is

$$r = k_2[\text{RH}]r_o^{\frac{1}{2}} / \{2(k_3k_2^2[\text{RH}]^2 / k_1^2[\text{O}_2]^2 + k_4k_2[\text{RH}] / k_1[\text{O}_2] + k_5)\}^{\frac{1}{2}}$$

Die inisiëringsnelheid r_o word *aanvanklik*, wanneer uitsluitlik die uitgangstof RH vir die inisiëring verantwoordelik is, deur

$$r_o^{\frac{1}{2}} = k_o^{\frac{1}{2}}[\text{RH}]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}$$

volgens reaksiestap (0) gegee. Dit kan, deur die uitgangstof RH vanweë die outokatalitiese verloop van die wasoksidasieproses in die afwesigheid van 'n eksterne inisieerder as 'n "antioksidant" te beskou, op twee maniere bepaal word. Die eerste is deur $(d[\text{O}_2]/dt)^{-1}$ vir die induksieperiode (Figuur 3.7) teen t te stip en die afsnit $2[\text{RH}]_o / r_o$ op die tydas te bepaal⁷⁹ soos vir die middelwaardetemperaatuur (443 K) in Figuur 4.1 geïllustreer word. Die tweede is deur gelykstelling van $2[\text{RH}]_o / r_o$ aan die eksperimenteel gemete induksietyd⁷⁸, soos in Tabel 4.2 met behulp van die getabuleerde t_I (Tabel 3.9) vir die middelwaardetemperaatuur (443 K) bereken is.



FIGUUR 4.1 BEPALING VAN INISIËRINGSNELHEID r_0
 $[RH]_0 = 1,70 \text{ mol dm}^{-3}$
 $T = 443 \text{ K}$

TABEL 4.2 INISIËRINGSNELHEDE r_0 VOLGENS VERSKILLENDE METODES

Grafies bepaal uit $(d[O_2]/dt)^{-1}$ teen t ⁷⁹		Teoreties bereken uit gemete t_I ⁷⁸	
t/s	$r_0/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	t_I/s	$r_0/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
4 300	$7,4 \times 10^{-4}$	3 000	$1,1 \times 10^{-3}$

Die twee r_0 -waardes stem redelik ooreen, maar omdat die inisiëring deur die gevormde peroksied intree lank voordat die "antioksidant" verdwyn het, neem die $(d[O_2]/dt)^{-1}$ -term stadiger af as wat volgens die relevante kinetiese vergelyking verwag word. Dit lewer sodoende 'n te lae waarde vir die inisiëringsnelheid⁹. Die helling van die reguit lyn in Figuur 4.1 gee by wyse van 'n verhouding die weerstand wat die uitgangstof in die afwesigheid van 'n eksterne inisiëerder teen oksidasie bied. Die numeriese waarde van nagenoeg 10 vir dié verhouding rugsteun die benadering om die uitgangstof in die aanvangstadium as 'n "antioksidant" te beskou.

Die inisiëringsnelheid r_0 word *uiteindelik*, wanneer die gevormde peroksied ROOH die inisiëring oorneem, deur $r_0^{\frac{1}{2}} = k_6^{\frac{1}{2}}[ROOH]^{\frac{1}{2}}$ volgens reaksiestap (6) gegee. Die uitdrukking vir die wasoksidasiesnelheid in terme van die peroksiedvormingsnelheid vereenvoudig dan vir die na-induktiewe oksidasie deur die volgende twee gevalle te onderskei:

● *Lae lugvloei tempo's*

Die lugvloei tempo's val tussen die minimum- en die maksimumlugvloei tempo (Figuur 3.2). In hierdie geval is die rekombinasie van die vryradikale R^{\cdot} volgens reaksiestap (3) die vernaamste termineringstrap, sodat

$$k_3 [R^{\cdot}]^2 / [ROO^{\cdot}]^2 \gg k_4 [R^{\cdot}] / [ROO^{\cdot}] \text{ en } k_5.$$

Die uitdrukking vir die peroksiedvormingsnelheid/wasoksidasiesnelheid vereenvoudig dan tot

$$r = k_1 [O_2] r_0^{\frac{1}{2}} / (2k_3)^{\frac{1}{2}}.$$

Dit is in ooreenstemming met die verband $r \propto [O_2]$ vir die helling in Figuur 3.2 en met die verband $r = k_{wg} [O_2]$ wat eksperimenteel met behulp van die differensiaalmetode verkry is toe by suurstofkonsentrasies geoksideer is wat laag genoeg was om die aanvangsoksidasiestempo as funksie van die suurstofkonsentrasie na te gaan (Figuur 3.3). Die uitdrukking vir die saamgestelde snelheidskonstante (3.2.4.1) is

$$k_{wg} = k_1 r_o^{\frac{1}{2}} / (2k_3)^{\frac{1}{2}}$$

● *Hoë lugvloei tempo's*

Die lugvloei tempo's val bo die maksimumlugvloei tempo (Figuur 3.2). In hierdie geval is die re-kombinasie van die vryradikale ROO^{\bullet} volgens reaksiestap (5) die vernaamste termineringstap, sodat

$$k_5 \gg k_3 [R^{\bullet}]^2 / [ROO^{\bullet}]^2 \text{ en } k_4 [R^{\bullet}] / [ROO^{\bullet}]$$

Die uitdrukking vir die peroksiedvormingsnelheid/wasoksidasiestempo vereenvoudig tot

$$r = k_2 [RH] r_o^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}$$

Dit is in ooreenstemming met die verband $r \neq f [O_2]$ vir die plato in Figuur 3.2 en met die verband $r = k_{wg} [RH]$ wat eksperimenteel met behulp van die integraalmetode verkry is toe by suurstofkonsentrasies geoksideer is wat hoog genoeg is om die oksidasiestempo in terme van paraffienverbruik onder pseudo-eersteordekondisies te monitor (Figuur 3.12). Die uitdrukking vir die saamgestelde

snelheidskonstante (3.2.4.2) is

$$k_{wg} = k_2 r_o^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}$$

Die snelheidsvergelykings

$$r = k_1 [O_2] k_6^{\frac{1}{2}} [ROOH]^{\frac{1}{2}} / (2k_3)^{\frac{1}{2}}$$

en

$$r = k_2 [RH] k_6^{\frac{1}{2}} [ROOH]^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}$$

wat vir die na-induktiewe oksidasie by lae en hoë lugvloei-tempo's herlei is, is albei van die vorm $r \propto [ROOH]^{\frac{1}{2}}$. Dit is in ooreenstemming met die reglynige verband tussen $[ROOH]^{\frac{1}{2}}$ en t (Figuur 3.15) soos volg uit $d[ROOH]^{\frac{1}{2}}/dt = k$ of $d[ROOH]/dt = 2k[ROOH]^{\frac{1}{2}}$. Die verhoudinge $k_1/(2k_3)^{\frac{1}{2}}$ en $k_2/(2k_5)^{\frac{1}{2}}$ bepaal die oksideerbaarheid van die was, maar selfs wanneer die peroksied-inisiëringsnelheid

$$r_o^{\frac{1}{2}} = k_6^{\frac{1}{2}} [ROOH]^{\frac{1}{2}}$$

bekend is, kan die snelheidskonstantes vir die betrokke voortsettings- en termineringstappe nie afsonderlik daaruit bereken word nie. Die absolute waardes is slegs met behulp van nie-stasionêre metinge gebaseer op die roteer-skyfegniek of op fotochemiese voor- en na-effekte bepaalbaar ^{22, 83}.

Die peroksiedvormingsnelheid

$$d[ROOH]/dt = k_2 [RH] k_6^{\frac{1}{2}} [ROOH]^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}$$

onder die mees algemene bedryfstoeustande (hoë lugvloei-tempo's) kan geskryf word as

$$[\text{ROOH}]^{-\frac{1}{2}} d[\text{ROOH}] = \{k_2[\text{RH}]k_6^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}\} dt$$

of deur integrasie ($\int x^{-\frac{1}{2}} dx = 2x^{\frac{1}{2}} + \text{konstante}$) met $[\text{ROOH}] = 0$ by $t = 0$ as die onderste grens

$$2[\text{ROOH}]^{\frac{1}{2}} = \{k_2[\text{RH}]k_6^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}}\} t$$

of

$$[\text{ROOH}] = \{k_2^2[\text{RH}]^2k_6/8k_5\} t^2$$

of

$$[\text{ROOH}] = kt^2$$

met $k = k_2^2[\text{RH}]^2k_6/8k_5$ 'n konstante omdat $[\text{RH}]$ konstant is (Figure 3.13, 3.14) vir die tydsinterval waarvoor die lineêre verband tussen $[\text{ROOH}]^{\frac{1}{2}}$ en t (Figuur 3.15) geld. Dit is die vergelyking ($y = mx^2$) vir 'n parabool, in ooreenstemming met die paraboliese verloop van die peroksiedvorming wat deur die konsentrasie-tyd-krommes (Figure 2,8, 3.1 en 3.14) aangetoon en in die literatuur²² gerapporteer word. Die voorstelling van reaksiestap (6) as 'n bimolekulêre in plaas van 'n monomolekulêre reaksiestap (4.1.1) sou meebring dat, strydig met die eksperimentele resultaat in Figuur 3.15, die snelheidsvergeliking van die vorm $r \propto [\text{ROOH}]$ sou wees, en die wiskundige integrasie hierbo nie tot die vergelyking van 'n parabool sou lei nie.

Wanneer die maksimumkonsentrasie $[\text{ROOH}]_M$ bereik word, verloop die vorming en die ontbinding van die peroksiede met vergelykbare snelhede en is 'n vollediger uitdrukking vir die wasoksidasiesnelheid

$$r = k_2[\text{RH}]k_6^{\frac{1}{2}}[\text{ROOH}]^{\frac{1}{2}} / (2k_5)^{\frac{1}{2}} - k_7[\text{ROOH}].$$

Die bykomende term is vir die waargenome pseudo-eersteorde-ontbinding van die peroksiede na produkte (Figuur 3.16) volgens reaksiestap (7). Die peroksiedkonsentrasie in die *infleksiepunt* van die paraboliese verloop volg uit

of $dr/dt = 0 = d\{k_2[RH]k_6^{\frac{1}{2}}[ROOH]^{\frac{1}{2}}/(2k_5)^{\frac{1}{2}}\}/dt - k_7d[ROOH]/dt$

as $\{ \frac{1}{2}k_2[RH]k_6^{\frac{1}{2}}[ROOH]^{-\frac{1}{2}}d[ROOH]/(2k_5)^{\frac{1}{2}} \}/dt = k_7d[ROOH]/dt$

of $[ROOH]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}k_2[RH]k_6^{\frac{1}{2}}/(2k_5)^{\frac{1}{2}}k_7$

$$[ROOH] = k_2^2[RH]^2k_6^2/8k_5k_7^2$$

Dit is 'n eenmalige (d.i. tydonafhanklike) maksimumkonsentrasie waarvan die waarde berekenbaar is indien die verskillende snelheidskonstantes bekend is.

Die uitdrukking wat vir die verskillende saamgestelde snelheidskonstantes wiskundig herlei is, maak dit moontlik om met behulp van gepubliseerde aktiveringsenergieë verwagte aktiveringsentalpieë te bereken wat dan met die eksperimentele aktiveringsentalpieë (Tabel 3.10) vergelyk kan word soos deur enkele voorbeelde geïllustreer word.

Die aktiveringsenergie vir *suurstofverbruik* word volgens die uitdrukking

$$k_{wg} = k_1r_o^{\frac{1}{2}}/(2k_3)^{\frac{1}{2}}$$

bereken as $E_a = E_1 - \frac{1}{2}E_3 = 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ met $E_1 = 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ingevolge die gerapporteerde $0 - 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ vir reaksiestap (1) en $E_3 \approx 0$ vir die rekombinasie van die vryradikale R^\cdot volgens reaksiestap (3). Dit lewer 'n aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = 7,5 - (8,31 \times 10^{-3})(443) = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2.5.2), in goeie ooreenstemming met die getabuleerde gemiddelde aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = (4,1 \pm 0,5) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die uitdrukking

$$k_{wg} = k_2r_o^{\frac{1}{2}}/(2k_5)^{\frac{1}{2}}$$

laat die aktiveringsenergie vir *paraffienverbruik* bereken as $E_a = E_2 - \frac{1}{2}E_5 = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ met $E_2 = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ volgens die reeds genoemde $20 - 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ vir reaksiestap (2) en $E_5 = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ vir die rekombinasie van die vryradikale ROO^\cdot volgens reaksiestap (5). Dit lewer 'n aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = 20 - (8,31 \times 10^{-3})(443) = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2.5.2), in goeie ooreenstemming met die getabuleerde aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = (12 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Volgens die uitdrukking

$$k = k_2^2 [\text{RH}]^2 k_6 / 8k_5$$

word die aktiveringsenergie vir *peroksiedvorming* bereken as $E_a = 2E_2 + E_6 - E_5 = 185 \text{ kJ mol}^{-1}$ ingevolge die disosiasie-energie $125 - 167 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1.2.1) vir die O-O-binding in peroksiede. Dit lewer 'n aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = 185 - (8,31 \times 10^{-3})(443) = 181 \text{ kJ mol}^{-1}$, wat goed met die getabuleerde aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = (192 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ ooreenstem.

Die uitdrukking

$$k = k_2^2 [\text{RH}]^2 k_6 / 2k_5 k_7^2$$

vir die maksimumkonsentrasie peroksied $[\text{ROOH}]_M$ laat met die gemiddelde $E_M = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ vir 'n vyftal verskillende koolwaterstowwe ³⁵⁻⁴¹ die aktiveringsenergie vir *peroksiedontbinding* bereken as $E_7 = \frac{1}{2}(2E_2 + E_6 - E_5 - E_M) = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dit lewer 'n aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = 85 - (8,31 \times 10^{-3})(443) = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ wat, met inagneming van die relatiewe groot foutgrens van die getabuleerde aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger = (112 \pm 39) \text{ kJ mol}^{-1}$, bevredigend ooreenstem.

Die voorgestelde oksidasiemeganisme gee op so 'n wyse van die vernaamste proseskenmerke rekenskap dat die verbande wat wiskundig daaruit afgelei is, bevredigend met die eksperimentele resultate korreleer. Die tempokorrelasies is oorwegend kwalitatief omdat waargenome snelheidskonstantes vanweë die eksponensiële prosesverloop tydens die induksieperiode slegs vir die na-induktiewe oksidasie bepaal kon word, inisiëringsnelhede vanweë die doelbewuste weglating van eksterne inisieerders nie gemeet kon word nie en absolute snelheidskonstantes vanweë die spesiale metodes wat daarvoor vereis word, buite die aard en die omvang van die huidige ondersoek nie bepaal kon word nie. Die kwantitatiewe energie-ooreenkomste rugsteun verder die voorgestelde meganisme as 'n bevredigende beskrywingswyse vir die wasoksidasiëproses, waardeur die kinetiese prosesontleding as geslaagd gekwalifiseer word.

4.2 REKENAARMODELLERING

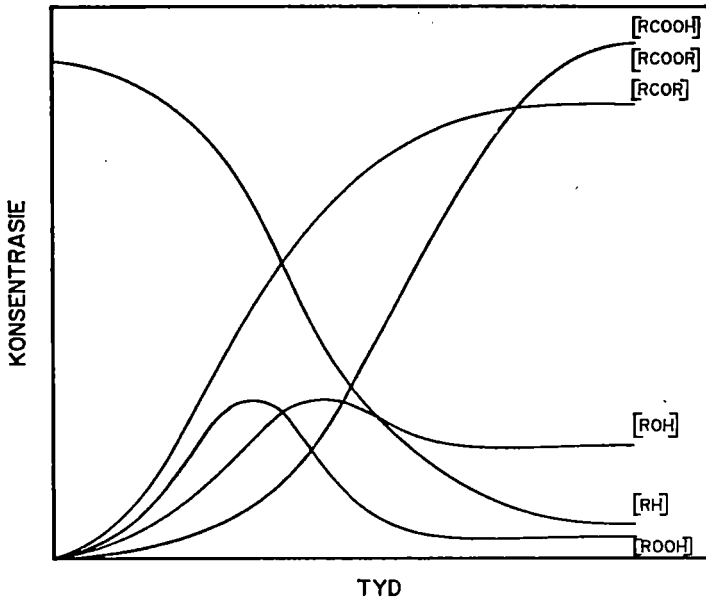
Die konsentrasie-tyd-krommes vir die verskillende produktipes (Figuur 3.14) kan deur ekstrapolasie na stabiele- of ewewigskonsentrasies (2.5.1) benut word om 'n materiaalbalans op te stel waarmee, deur passing met behulp van standaardrekenaarprogramme, 'n empiriese model vir die wasoksidasiëproses ontwikkel kan word. Die analise van komplekse chemiese reaksies aan die hand van materiaalbalansgrafieke word in standaardhandboeke ⁷² beskryf. Die bruikbaarheid van die rekenaarmodel as prosesbeskrywingswyse is daarin geleë dat vir gegewe reaksiekondisies die produkverspreiding en -opbrengs voorspel of vir spesifieke proses- of produkprofiel die reaksiekondisies wat daarvoor vereis word, afgelei kan word.

Die metode wat gevolg is om 'n empiriese model in terme van elk van die produktipes p (peroksiede, alkohole, karboniele,

sure, esters) op te stel, het neergekom op

- i. 'n voorlopige skatting van die funksionele verband $c_p = f(t)$ tussen konsentrasie ($c/\text{mol dm}^{-3}$) en tyd (t/s)⁸⁰.
- ii. 'n transformasie van die funksionele verband in 'n lineêre vorm $f_p(t) = f'_p(t)$,
- iii. die bepaling van konstantes (a) by elke temperatuur (T/K) $c_{p,T} = f'_p(t, a_T)$,
- iv. die bepaling van die funksionele verband $c_p = f_p(T, t)$ tussen die konstantes en die temperatuur,
- v. 'n verfyning van die modelparameters met behulp van nie-lineêre regressie.

Die betroubaarheid van die empiriese model kon verhoog word indien die eksperimentele gegewens sodanig ingesamel is dat die konsentrasie-tyd-krommes soos in Figuur 4.2 daar sou uitsien, dit wil sê indien vir al die oksidasieprodukte on-der al die reaksiekondisies tot stabiele eindkonsentrasies geoksideer is sodat onsekere ekstrapolasies uitgeskakel kon word. Dit blyk egter, deur Figure 3.14 en 4.2 te vergelyk, slegs vir die karboniele, die sure en die esters die geval te wees omdat hulle stabiele eindkonsentrasies ook hulle maksimumkonsentrasies is. In die geval van die peroksiede, byvoorbeeld, is die oksidasie gestaak net ná die maksimum-konsentrasie bereik is ten einde die peroksiedontbinding te kon monitor (2.4.2.2). In die lig hiervan is gepoog om eers vir die sure en die esters as die mees ideale geval 'n model te ontwikkel. Die voorgestelde verbande en die geskatte beginwaardes vir dié model word in Tabel 4.3 saam-gevat.



FIGUUR 4.2 HIPOTETIESE MATERIAALBALANSGRAFIEKE VIR WASOKSIDASIEPROSES BY GEWEWE REAKSIEKONDISIES

TABEL 4.3 BENADERDE EMPIRIESE MODEL VIR SURE EN ESTERS

Voorgestelde Funksionele Verbande

$$C_T = a_T e^{b_T t}$$

$$\implies \ln C_T = \ln a_T + b_T t$$

$$\ln a_T = K_1 + K_2 (|T - K_3|) + K_4 (|T - K_3|)^P$$

$$b_t = K'_1 + K'_2 (|T - K'_3|) + (|T - K'_3|)^{P'}$$

met K , K' , P en P' konstantes

Geskatte Beginwaardes

Konstante	Sure	Esters	Konstante	Sure	Esters
K_1	-4,31	-3,38	K'_1	$4,5 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$
K_2	0,183	0,075	K'_2	$7,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$
K_3	433	433	K'_3	433	433
K_4	$-2,4 \times 10^{-2}$	$-2,0 \times 10^{-5}$	K'_4	$-1,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-4}$
P	1,50	3,04	P'	0,932	-0,952

Die getabuleerde resultate is slegs van waarde oor die gebied waarvoor eksperimentele datapunte verkry is. Die aantal datapunte is egter ontoereikend vir betroubare statistiese afleidinge en die voorsiene eksperimentele fout van 10% lei tot onaanvaarbare betroubaarheid. Die onvermoë om met die beskikbare data 'n betekenisvolle empiriese model vir sure en esters op te stel, het soortgelyke modelbou pogings vir die ander oksidasieprodukte ontmoedig omdat die experi=

mente daarvoor nie tot by stabiele toestande deurgevoer is nie en ekstrapolasie as 'n verdere onsekerheidsfaktor 'n rol speel.

Die rekenaarsimulering van die prosesverloop kon nie met die beskikbare data suksesvol deurgevoer word nie omdat die data nie oorspronklik ingesamel is met die doel om 'n empiriese model te ontwikkel nie. Die minimum aantal datapunte, die statistiese toelaatbare foutgrense en die vereiste stabiele eindtoestande vir betroubare prosesmodellering het gevolglik nie voorrang geniet in die strategie vir die bereiking van die projekdoelwitte nie. Die negatiewe eindresultaat diskwalifiseer egter nie rekenaarmodellering as 'n prosesbeskrywingsmoontlikheid vir die wasoksidasieproses nie. Dit dui eerder op die kriteria waaraan die eksperimentele data moet voldoen ten einde dié prosesbeskrywingswyse suksesvol aan te wend en bied sodoende 'n goeie vertrekpunt vir toekomstige ondersoeke.

HOOFSTUK 5

KRITIESE PROJEKEVALUERING

Die projekevaluering geskied aan die hand van die breë doelstelling om deur 'n kritiese ontleding van die oksidasieproses van 'n gegewe paraffienwas 'n bydrae van nywerheids- en akademiese belang te lewer op 'n navorsings-terrein waaroor daar min gepubliseer is en 'n basis of vertrekpunt vir voortgesette navorsing op dié gebied te skep (1.4). Die kinetiese prosesontleding word in 5.1 geëvalueer, terwyl die wetenskaplike belangrikheid van die ondersoek in 5.2 krities bespreek word. Die aspekte wat nie deur die ondersoek gedek is nie maar vir moontlike verdere ondersoek oorweeg kon word, word in 'n toekomspektief in 5.3 saamgevat.

5.1 GESLAAGDHEID VAN DIE KINETIESE PROSESONTLEDING

Die konsentrasie-tyd-krommes (Figuur 3.14) wat vir die uitgangstofverbruik en die produkvorming met behulp van verskeie eksperimentele tegnieke (2.4) verkry is, het sowel die onderskeid tussen die induksieperiode en die na-induktiewe periode as die omskrywing van die aard van die induksieperiode moontlik gemaak (3.3). Die verkryging van kinetiese prosesparameters (3.2), eweneens met behulp van die bogenoemde tegnieke, het tot 'n geslaagde beskrywing van die twee makroskopiese prosesstadia gelei soos blyk uit die feit dat enersyds die aktiveringsentalpieë vir die induksieperiode die voorgestelde reaksiestappe vir die inwerkingstelling van die wasoksidasieproses gerugsteun het (4.1.1), en andersyds die snelheidsvergelings en aktiveringsentalpieë vir die na-induktiewe oksidasie bevredigend met dié afgelei uit die voorgestelde reaksieskema vir 'n

optimale prosesverloop gekorreleer kon word (4.1.2). Dit was egter nie moontlik om 'n omvattende kinetiese vergelyking vir die kwantitatiewe beskrywing van die prosesgeheel daar te stel nie aangesien die aanvanklike outokatalise die induksieperiode vir kinetiese analise ongunstig maak en die vryradikaalvormingsnelheid nie meetbaar is as gevolg van die vryradikaalgenerering deur die gevormde peroksiede nie. Die opstel van 'n empiriese rekenaarmodel kon eweneens nie aan die hand van die beskikbare data realiseer nie, maar waardevolle dataverkrygingskriteria vir prosesmodellering het uit die negatiewe eindresultaat voortgevloei (4.2).

Die geslaagdheid van die prosesontleding blyk verder uit die waardevolle inligting wat oor talle prosesverwante aspekte met behulp van semi-kinetiese gegewens ingewin kon word.

Enkele voorbeelde van die prosesverwante aspekte is

- i. die bepaling van die lugvloei-bereik vir voldoende beskikbare suurstof onder die gegewe reaksiekondisies (3.2.1);
- ii. die vasstelling van die uitwerking van toegevoegde geoksideerde was op die induksieperiode (3.3.1);
- iii. die beskrywing van die katalitiese effek van die peroksiedontbinding met behulp van 'n kettingver-takkingsreaksiestap in die voorgestelde oksidasie-meganisme (4.4.1);
- iv. die onderskeiding tussen die diffusie- en massa-oordragbeheer van die oksidasieproses op grond van die geringe invloed wat die fritporiegrootte op die prosesverloop het (3.2.4.1);

- v. die bevinding dat die wasviskositeit die oksidasie-
meganisme verander en daarom die studie van ander
wastipes wenslik maak (3.2.2);
- vi. die waarneming van 'n noemenswaardige invloed van
sure op die oksidasieproses (3.3.1), waarvoor nog
'n teoretiese verklaring gevind moet word;
- vii. die verkryging van gunstige prosesversnelling met
behulp van suurstofverryking (3.2.1) wat in verde-
re ondersoeke na oksidasie met 100% suurstof uit-
gebrei kan word en
- viii. die bevindings dat sekere katalisatore, ofskoon
die induksieperiode uitgeskakel en die oksidasie-
meganisme moontlik gewysig word, as geskikte pro-
sesversnellers aangewend kan word (3.2.3).

Die gevolgtrekking uit die voorafgaande is dat die kinetiese prosesontleding geslaagd is en dat daarmee 'n belangrike doelwit ter realisering van die breëre doelstelling bereik is.

5.2 WETENSKAPLIKE BELANGRIKHEID VAN DIE BYDRAE

Die geslaagdheid van die prosesontleding hang saam met die benaderingswyse om die kinetika van die wasoksidasieproses in terme van die totale suurstofverbruik na te gaan. Die kinetiese parameters soos reaksiesnelhede, snelheidskonstantes en aktiveringsentalpieë word daarvolgens op 'n eenvoudiger manier bekom as om die totale produkopbrengs deur veelvuldige titrimetriese analises van verskeie oksidasieprodukte te monitor. Die metingstegniek wat nuut ontwikkel is daarvoor is op 'n relatief eenvoudige opstelling gebaseer waarin 'n rotameter, 'n integrerende vloeimeter en twee suurstofdeteksiemeters gekombineer word (2.4.2). Dit

is volgens die beskikbare literatuur die enigste van sy soort aangesien outeurs tot dusver wasoksidatie selde in terme van suurstofverbruik kineties gevolg het en verteenwoordig as sodanig 'n oorspronklike bydrae op die betrokke navorsingsgebied.

Die eenduidige afbakening van die induksieperiode as die makroskopiese prosesstadium wat met die aanvang van maksimale suurstofverbruik ten einde loop en waartydens die primêre oksidasieprodukte maksimaal gevorm word en die sekondêre oksidasieprodukte hul induksieperiode deurloop, is 'n belangrike bydrae naas die enkele, eenvoudiger definisie wat vir die induksieperiode in die literatuur aangegee word (3.3.1). In al die beskikbare publikasies wat oor wasoksidatie handel, is die induksieperiode met behulp van katalisatore uitgeskakel. Die prosesontleding is daardeur weliswaar vereenvoudig, maar geen beskrywing van die induksieperiode kon daaruit voortvloei nie.

Die voorgestelde oksidasiemeganisme en die kinetiese vergelykings wat daaruit afgelei is (4.1), is in dié sin uniek dat nie een van die beskikbare publikasies wat spesifiek oor wasoksidatie handel, 'n soortgelyke prosesbeskrywing bied nie. Die korrelasie tussen die eksperimentele en die teoretiese snelheidsvergelykings en die ooreenstemming tussen die gemete aktiveringsentalpieë en dié bereken met behulp van die gepubliseerde aktiveringsenergieë vir koolwaterstofoksidatie, dui daarop dat wasoksidatie en koolwaterstofoksidatie in beginsel volgens dieselfde reaksiemeganisme verloop.

Die geslaagde prosesontleding illustreer ten slotte die bruikbaarheid van die reaksiekinetiese metode om 'n relatief komplekse reaksiemeganisme bloot te lê. Die reaksiemeganisme is egter steeds 'n vereenvoudigde, nie-absolute voor-

stelling van die werklike prosesverloop waarvan die geldigheid slegs berus op die bevredigende verklaring wat dit vir al die waargenome proseskenmerke bied.

Die voorafgaande beklemtoon die wetenskaplike belangrikheid en die industriële benutbaarheid van die resultate van die ondersoek, waardeur 'n besliste bydrae op 'n navorsingsgebied met beperkte literatuurgegewens gelewer word. Die bydrae kan vergroot word deur met die huidige ondersoek as 'n vertrekpunt vir verdere kinetiese studies van Fischer-Tropsch-wasse dié aspekte te ondersoek wat nog vir 'n vollediger geheelbeeld ontbreek.

5.3 TOEKOMSPERSPEKTIEF

Daar bestaan, met die basis wat vir toekomstige ondersoeke gelê is, ruimte vir verdere wasoksidasieprojekte met sowel *dieselfde was* as wat tans gebruik is as vir *ander wastipes*.

Die moontlikhede in die eerste geval hou veral verband met prosesversnelling deur bymiddels (geoksideerde was, oppervlakaktiewe stowwe, sure), verhoogde suurstofhoeveelheid (hoër lugvloeiempo's, suurstofverryking) en katalisatore (kleurlose verbindings, metale met porieuse oppervlak) soos reeds kortliks aangedui is (5.1), die meting van vryradi-kaalvormingsnelhede om 'n kwantitatief kinetiese prosesbeskrywing te realiseer en die verkryging van geskikte kinetiese gegewens vir die daarstelling van 'n empiriese rekenaarmodel.

Die tweede geval bied die geleentheid om deur volledige kinetiese ondersoeke van die oksidasie van harder wastipes met of sonder katalisatore die invloed van viskositeit en kettinglengte op die wasoksidasieproses vas te stel. Die

reaksiemeganisme en die rol van verskillende katalisatore is maar enkele aspekte ten opsigte van die oksidasie van harde wasse waarop toekomstige ondersoeke gerig kan word.

OPSOMMING

Die oksidasie van *koolwaterstowwe* in die vloeistoffase vervul 'n belangrike rol in die vervaardiging van 'n verskeidenheid produkte en is om dié rede reeds intensief nagevors. Die klem het veral op die blootlegging van die prosesmeganisme geval en, alhoewel vanweë die ingewikkeldheid van die proses nog meganistiese onsekerhede bestaan, is verskeie reaksieskemas met onderlinge ooreenkomste reeds voorgestel. Die aantal ondersoekte wat daarenteen op die oksidasie van *wasse* uitgevoer is, is baie beperk. Die rede daarvoor is dat wasse uit 'n hele reeks langkettingparaffiene bestaan wat 'n nog ingewikkelder stelsel daarstel.

Die huidige ondersoek was daarop gerig om die oksidasieprosesse van 'n geskikte was in industriële en wetenskaplike belang reaksiekineties te ontleed en daardeur verdere navorsing op dié gebied te stimuleer. Dit is op Sasolwaks M, 'n mediumharde Fischer-Tropsch-was met 'n relatief klein koolstofgetalverspreiding, in die afwesigheid van inisiërs en katalisatore uitgevoer. Die *induksieperiode*, wat normaalweg deur dié bymiddels uitgeskakel word, kon sodoende as 'n makroskopiese prosesstadium onderskei en bestudeer word. In die beskikbare literatuur kon nêrens 'n omskrywing van die induksieperiode opgespoor word nie.

Die oksidasie van die was is in 'n spesiale borrelkolomreaktor met gewone en suurstofverrykte lug uitgevoer. Die reaksiekinetiese prosesanalise was op die *suurstofverbruik*, die *produkvorming* en die *paraffienverbruik* gebaseer. Die suurstofverbruik is gemeet met behulp van 'n *in-lyn-tegniek* wat spesifiek vir die ondersoek ontwerp is en wat op die

gekombineerde werking van 'n rotameter, 'n vloeimeter en suurstofdeteksiemeters berus. Die produkvorming en die paraffienverbruik is albei met behulp van *monsteronttrekkings-tegnieke* gemonitor. Die individuele produktipes is titrimetries geanaliseer, terwyl die ongeoksiede paraffiene met behulp van 'n pirolise-dunlaagchromatografietegniek bepaal is.

Die prosesparameters (induksietye, waargenome snelheidskonstantes, aktiveringsentalpieë en -entropieë) vir die verbruik van die uitgangstowwe (suurstof, paraffiene) en die vorming van die produkte (peroksiede, alkohole, karboniele, sure, esters) kon deur verwerking van die meetresultate (lineêre- en polinomiale regressie, grafiese ekstrapolasie) volgens die metode van aanvangsreaksiesnelhede (*differensiaalmetode*) of die *integraalmetode* bepaal word. Die lineariteitsvereiste vir die pseudo-eersteorde semi-logaritmegrafieke is ingevolge die afwykinge wat vanweë sekondêre reaksiestappe kon intree, op 'n minimum van een halfleeftyd vasgestel.

Die onderskeid tussen die makroskopiese prosesstadia is deur die onderlinge superponering van die konsentrasie-tyd-krommes vir die verskillende uitgangstowwe en produktipes by die verskillende reaksietemperature moontlik gemaak, en deur inagneming van die verkreë prosesparameters kon 'n kwalitatiewe beskrywing vir elk gegee word. Die *induksielperiode* is die stadium voordat die suurstofverbruik 'n maksimumtempo bereik en waartydens die primêre oksidasieprodukte (peroksiede, alkohole, karboniele) maksimaal gevorm word. Die *na-induktiewe periode*, wat met die bereiking van die maksimumtempo van die suurstofverbruik 'n aanvang neem, word deur die maksimale vorming van die sekondêre oksidasieprodukte (sure, esters) as gevolg van die ontbinding van die gevormde peroksiede gekenmerk.

Die beskikbare kinetiese data is gebruik om by wyse van 'n *meganismevoorstelling* en deur *rekenaarmodellering* 'n teoretiese beskrywing van die wasoksidasieproses te gee. Die proses verloop volgens die voorgestelde reaksieskema volgens 'n vryradikaalmeganisme wat uit 'n aantal kettingreaksies (inisiëring, voortsetting, terminering, vertakking) bestaan en waarin die ontstaan van 'n maksimumkonsentrasie peroksied vanweë gelyktydige vorming en ontbinding 'n sleutelrol vervul. Die vanuit die voorgestelde reaksieskema afgeleide snelheidsvergelykings en berekende aktiveringsparameters kon bevredigend met die eksperimentele resultate gekorreleer en daardeur aangetoon word dat die oksidasiemeganisme vir wasse nie wesentlik van dié vir koolwaterstowwe verskil nie. Die opstel van 'n empiriese rekenaarmodel was minder geslaagd, maar 'n aantal belangrike maatstawwe vir dataverkryging in toekomstige ondersoeke van dié aard het uit die modelboupoging voortgespruit.

Die prosesanalise is deur die inwin van bykomende, *semi-kinetiese* gegewens vergemaklik. Die geringe invloed van die fritporiegrootte op die oksidasiesnelheid bevestig in samehang met die lae energievereiste vir die suurstofverbruik en die stadiger oksidasie van wasse met 'n hoër viskositeit dat die opname van die lug deur die was diffusie-beheerd plaasvind. Die resultate met enkele prosesversnellers (inisiëerders, katalisatore, geoksideerde was, sure) toon aan dat nie alleen die induksieperiode verkort of uitgeskakel word nie, maar dat die oksidasiemeganisme ook kan verander. Die noodsaaklikheid om in toekomstige ondersoeke die rol van prosesversnellers vollediger te bestudeer, word daardeur beklemtoon. Dit is een van die talle aspekte wat vir 'n geheelbeeld van die wasoksidasieproses nog ontbreek maar waarvoor die huidige ondersoek reeds perspektiewe geopen het.

SYNOPSIS

The oxidation of *hydrocarbons* in the liquid phase plays an important part in the manufacturing of several products and it was therefore investigated intensively. The emphasis was on the mechanism of the process and, although mechanistic uncertainties still exist, several reaction schemes with mutual similarities were suggested. A limited amount of investigations were however carried out on the oxidation of *waxes*. The reason for this is that waxes consist of a series of longchain paraffins which is a much more complicated system.

The present investigation was aimed at the kinetic analysis of a suitable wax in the interest of industry as well as science. It was carried out on Sasolwaks M, a medium-hard Fischer-Tropsch-wax with a relatively small carbon number distribution, in the absence of initiators and catalysts. The *induction period*, which is normally eliminated by these substances, could therefore be distinguished as a macroscopic stage and be studied as such. No description of the induction period could be found in the available literature.

The oxidation of the wax was carried out in a special bubble column reactor using normal as well as oxygen enriched air. The kinetic analysis was based on *oxygen consumption*, *product formation* and *paraffin consumption*. The oxygen consumption was measured using an *in-line-technique* which was developed specifically for this investigation and which is based on the combined working of a rotameter, a flow meter and an oxygen detection meter. The product formation and paraffin consumption were both monitored using *sample withdrawal techniques*. The individual product types were

analysed titrimetrically, while the unoxidised paraffins were determined by a pyrolysis-thinlayer chromatography technique.

The process parameters (induction times, observed rate constants, activation enthalpies and entropies) for the consumption of oxygen and paraffins as well as the formation of products (peroxides, alcohols, carbonyls, acids, esters) could be obtained by the processing of the measured results (linear and polynomial regression, graphic extrapolation) according to the method of initial rates (*differential method*) or the *integral method*. The linearity requirement for the pseudo-first order graphs was fixed on a minimum of one half-life in accordance with the deviations which may be seen as a result of secondary reaction steps.

The distinction between the macroscopic stages was made possible by the superposition of the concentration-time curves for the different starting materials and product types at the different reaction temperatures, and with due allowance for the obtained process parameters a qualitative description could be given for each. The *induction period* is the stage before the oxygen consumption reaches a maximum rate and during which the primary oxidation products (peroxides, alcohols, carbonyls) are formed at the maximum rate. The *after-induction period*, which starts when the oxygen consumption reaches its maximum rate, is characterized by the formation of secondary oxidation products (acids, esters) at the maximum rate as a result of the decomposition of the formed peroxides.

The available kinetic data were used to give a theoretical description of the wax oxidation process by means of *mechanism proposal* and *computer modellation*. The course of the process is according to the proposed reaction scheme a free radical mechanism which consists of a number of chain

reaction steps (initiation, propagation, termination, branching). The establishment of a maximum concentration peroxide as a result of simultaneous formation and decomposition plays an important role in the scheme. The deduced rate equations and the calculated activation parameters could be correlated satisfactorily with the experimental results and it was shown thereby that the oxidation mechanism for waxes does not differ essentially from the one for hydrocarbons. The set up of an empirical computer model was less successful, but a number of important criteria for future investigations of this kind were obtained.

The process analysis was facilitated by obtaining additional, *semi-kinetic* information. The small influence of the frit pore size on the oxidation rate, together with the low energy requirement for oxygen consumption and the slower oxidation of waxes with a higher viscosity, confirms that the taking up of air by the wax is diffusion controlled. The results with a few process accelerators (initiators, catalysts, oxidised wax, acids) show that not only is the induction period shortened or eliminated, the oxidation mechanism can also be changed. The necessity of investigating the role of process accelerators in the future is thereby emphasized. This is one of a number of aspects which are missing for a total image of the wax oxidation process, but for which perspectives were opened in the present investigation.

BIBLIOGRAFIE

1. K. ADAMIC, J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47(20), 3803.
2. I. AL'VAKHAIB, B. SAID & A. RASHID, *Khimicheskaya Promyshlennost*, 1982, 10, 588.
3. A.G. ANSHITS, V.D. SOKOLOVSKII & G.K. BORESKOV, *Kinetika i Kataliz*, 1978, 19(2), 372.
4. F. ASINGER, 'Paraffins - Chemistry and Techonology', Pergamon Press, Oxford, 1968.
5. P.W. ATKINS, 'Physical Chemistry', Oxford University Press, London, 1982.
6. R.R. BAKER, R.R. BALDWIN & R.W. WALKER, *Proceedings of the 13th International Symposium on Combustion*, 1971, 291.
7. A.K. BARNARD & A.L. MANSELL, 'Fundamentals of Physical Chemistry', McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., New York, 1966.
8. J.S. BELLIN & C.A. YANKUS, *Analytica Chimica Acta*, 1967, 39, 203.
9. J. BETTS, *Quarterly Reviews of the Chemical Society*, 1971, 25(2), 265.
10. E.F. BRIN, N.S. IVANOVA & O.N. KARPUKHIN, *Kinetika i Kataliz*, 1974, 15(1), 215.
11. A. BRINK & P.P. HAASBROEK, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 1971, 73, 608.

12. G.W. CASTELLAN, 'Physical Chemistry', Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts, 1971.
13. D.B. DADYBURJOR, S.S. JEWUR & E. RUCKENSTEIN, *Catalytic Reviews - Science and Engineering*, 1979, 19(2), 293.
14. E. DANOCZY & D. GAL, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1979, 75(1), 236.
15. E. DANOCZY, I. NEMES & D. GAL, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1977, 73(1), 135.
16. E. DANOCZY, I. NEMES, T. VIDOCZY & D. GAL, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 1975, 71, 841.
17. A.W. DAWKINS, *European Chemical News Normal Paraffins Supplement*, 1966, 49.
18. E.T. DENISOV, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1975, 49(10), 53.
19. F. DRESSLER & E.D. UHDE, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 1976, 78, 235.
20. T.I. DROZDOVA, L.V. PETROV & V.M. SOLYANIKOV, *Petroleum Chemistry of the U.S.S.R.*, 1981, 21(2), 89.
21. I.L. EDILASHVILI, *Petroleum Chemistry of the U.S.S.R.*, 1980, 20(4), 212.
22. N.M. EMANUEL, 'The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase' (1st ed.), Pergamon Press, Oxford, 1965.

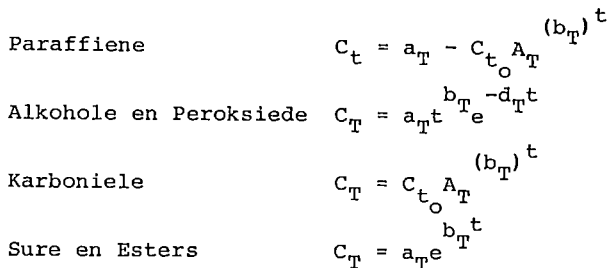
23. N.M. EMANUEL, *7th World Petroleum Congress Proceedings*, 1968, 5, 3.
24. N.M. EMANUEL, *Neftekhimiya*, 1967, 7, 827.
25. N.M. EMANUEL, *8th World Petroleum Congress Proceedings*, 1971, 4, 407.
26. N.M. EMANUEL, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1974, 5, 1056.
27. N.M. EMANUEL, *Oxidation Communications*, 1980, 1(2), 125.
28. N.M. EMANUEL, *Oxidation Communications*, 1982, 2(3-4), 221.
29. R.A. GEISBRECHT & T.E. DAUBERT, *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development*, 1976, 15(2), 115.
30. J.E. GERMAIN, *Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation*, 1980, 209.
31. G.I. GOLODETS, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1981, 17(1-2), 97.
32. J. HABER, *Kinetika i Kataliz*, 1980, 21(1), 123.
33. J. HANOTIER, *1st Metal Complex Catalysis Proceedings International Summer School*, 1980, 119.
34. R. HIGGINS & P. HAYDEN, *Catalysis (London)*, 1977, 1, 168.

35. J.A. HOWARD, J.E. BENNETT & G. BRUNTON, *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, 59(15), 2253.
36. J.A. HOWARD & J.H.B. CHENIER, *Canadian Journal of Chemistry*, 1980, 58(24), 2808.
37. J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1967, 45(8), 785.
38. J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, 46(16), 2661.
39. J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47(20), 3797.
40. J.A. HOWARD, W.J. SCHWALM & K.U. INGOLD, *Advances in Chemistry Series (American Chemical Society)*, 1968, 75, 6.
41. J.A. HOWARD & T. YAMADA, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103, 7102.
42. M. HRONEC, *Collection of Czechoslovakian Chemical Communications*, 1980, 45, 1555.
43. IATROSCAN: Apparaat wat gebruik maak van 'n pirolise-dunlaagchromatografietegniek.
44. K.U. INGOLD, *7th World Petroleum Congress Proceedings*, 1968, 5, 15.
45. M. IWAMOTO & J.H. LUNSFORD, *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(23), 3079.
46. A.M. JAMES & F.E. PRICHARD, 'Practical Physical Chemistry', Longman, London, 1974.

47. E.D. KAUFMAN, 'Advanced Concepts in Physical Chemistry', McGraw-Hill Book Co., London, 1966.
48. G.P. KHIRNOVA, M.G. BULYGIN & E.A. BLYUMBERG, *Petroleum Chemistry of the U.S.S.R.*, 1981, 21(1), 49.
49. S. KORCEK, J.H.B. CHENIER, J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1972, 50(14), 2285.
50. B. LADYGIN, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1981, 257(6), 1401.
51. D.G. LEE & K.C. BROWN, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104, 5076.
52. N.L. LOPAYEVA, G.G. BOROVKOVA, Ye. B. PERELMAN & G.D. KHARLAMPOVICH, *Petroleum Chemistry of the U.S.S.R.*, 1981, 21(1), 28.
53. L. Ya. MARGOLIS, *Catalysis Reviews*, 1973, 8(2), 241.
54. I. NEMES, E. DANOCZY, T. VIDOCZY & D. GAL, *Combustion and Flame*, 1976, 27, 285.
55. I. NEMES, E. DANOCZY, T. VIDOCZY, G. VASVARI & D. GAL, *Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*, 1973, 52.
56. P. NOWACKI, 'Coal Liquifaction Processes', Noyes Data Corporation, New Jersey, 1979.
57. Y. OHKATSU & T. TSURUTA, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1978, 51(1), 188.

58. T. ONO, Y. NAKAGAWA & Y. KUBOKAWA, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1981, 54, 343.
59. I.A. OPEIDA & N.M. ZALEVSKAYA, *Kinetika i Kataliz*, 1981, 22(1), 127.
60. W.R. PATTERSON & R. PEARCE, 'Catalytic Chemical Processes', Wiley, New York, 1981.
61. A.A. PERCHENKO, V.V. SEROV & G.G. USHKALOVA, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 1980, 4, 13.
62. A.A. PERCHENKO, V.V. SEROV & G.G. USHKALOVA, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 1980, 1, 14.
63. A.A. PERCHENKO & G.A. GORYACHEVA, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 1974, 7, 26.
64. R.H. PERRY & C.H. CHILTON, 'Chemical Engineers Handbook' (5th ed.), McGraw-Hill, New York.
65. V.A. POLUEKTOV, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1981, 55(8), 1232.
66. A. SADANA, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1981, 20, 397.
67. I.W. SCHULTZ & J. SCHEVE, *Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*, 1973, 26.
68. H. SCOTT FOGLER, 'Chemical Reactors' (1st ed.), ACS Symposium Series, Washington DC, 1981.
69. M.V. SUDNIK & M.F. ROMANTSEV, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 1974, 29(5), 1031.
70. Suid-Afrikaanse Retrospektiewe Inligtingstelsel.

71. E.S. SWINBOURNE, *Journal of the Chemical Society*, 1960, 2371.
72. E.S. SWINBOURNE, 'Analysis of Kinetic Data', Nelson, London, 1971.
73. M.S. THOMPSON & J.J. MEYER, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104, 5070.
74. T. VIDOCZY, E. DANOCZY & D. GAL, *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(8), 828.
75. C. WALLING, *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91(27), 7590.
76. G.E. ZAIKOV, J.A. HOWARD & K.U. INGOLD, *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47(16), 3017.
77. W. ZENKER, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 1975, 77, 221.
78. C.H. BAMFORD, W.G. BARB, A.D. JENKINS & P.F. ONYON, 'The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms', London, 1958.
79. D.S. DAVIES, H.L. GOLDSMITH, A.K. GUPTA & G.R. LESTER, *Journal of the Chemical Society*, 1956, 4926.
80. Die volgende funksionele verband is voorgestel:



81. S.N. FONER & R.L. HUDSON, *Journal of Chemical Physics*, 1962, 37, 2681.
82. S.N. FONER & R.L. HUDSON, *Journal of Chemical Physics*, 1955, 23, 1364.
83. J.A. HOWARD & J.C. ROBB, *Transactions of the Faraday Society*, 1963, 59B, 1590.
84. N.N. SEMENOV (in M. BOUDART, 'Kinetics of Chemical Processes', Prentice-Hall, New Jersey, 1968).
Die aktiveringsenergie is $E = 11,5 + 0,75|q|$ vir 'n endotermiese reaksie en $E = 11,5 - 0,25|q|$ vir 'n eksotermiese reaksie indien q die entalpieverandering vir die reaksie is.

SIMBOLE

c	konsentrasie (mol dm^{-3})
E_a	aktiveringsenergie (kJ mol^{-1})
E	suurstoflesing (%)
f	funksie
ΔH^\ddagger	aktiveringsentalpie (kJ mol^{-1})
h	Planck-konstante ($0,66262 \times 10^{-33} \text{ J s}^{-1}$)
k_{wg}	waargenome snelheidskonstante (s^{-1})
k	Boltzmann-konstante ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
η	viskositeit ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
ϕ	lugvloeiempo ($\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
ρ	digtheid (kg dm^{-3})
r	oksidasiesnelheid ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
ΔS^\ddagger	aktiveringsentropie ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	temperatuur (K)
t	tyd (s)
t_I	induksietyd (s)
V	volume (dm^3)
[R \cdot]	alkielvryradikaalkonsentrasie
[RCOOH]	suurkonsentrasie
[RCOOH] _M	maksimumsuurkonsentrasie
[RCOOR]	esterkonsentrasie
[RCOOR] _M	maksimumesterkonsentrasie
[RCOR]	karbonielkonsentrasie
[RCOR] _M	maksimumkarbonielkonsentrasie
[RH]	paraffienkonsentrasie
[ROH]	alkoholkonsentrasie
[ROH] _M	maksimumalkoholkonsentrasie
[ROO \cdot]	peroksivryradikaalkonsentrasie
[ROOH]	peroksiëdkonsentrasie
[ROOH] _M	maksimumperoksiëdkonsentrasie
[ROOH] _V	konsentrasie peroksiëde gevorm
[ROOH] _O	konsentrasie peroksiëde ontbind

BEDANKINGS

Dit is vir die outeur 'n besondere voorreg om die volgende persone en instansies te bedank vir die bydrae wat hulle gelewer het om te help met die suksesvolle afhandeling van hierdie proefskrif:

Prof. ELJ Breet, die promotor, vir sy intense belangstelling, onvermoeide leiding en ure wat hy gespandeer het in die na-gaan van die geskrewe manuskrip. Dit was werklik 'n voorreg om met hom saam te werk.

Dr. JH Le Roux, die hulppromotor, vir sy belangstelling en die tyd wat hy gespandeer het in die proeflees van die geskrewe manuskrip.

Dr. A Brink, hoofbestuurder van Sasol Tegnologie Beperk, vir sy toestemming tot die uitvoering van hierdie ondersoek, sowel as vir sy belangstelling en konstruktiewe raad.

Mnr. S Oranje, in wie se laboratorium die ondersoek uitgevoer is, vir die tyd wat hy beskikbaar gestel het vir die ondersoek, sowel as vir sy hulp en belangstelling.

Die Bestuur van Sasol Tegnologie Beperk, vir die vergunning om die resultate van die ondersoek in hierdie proefskrif te gebruik.

Dr. VL Hamilton-Attwell, vir die werk wat hy op die skandeer-elektronmikroskoop gedoen het.

Dr. I Laubscher, vir die werk wat hy op die IATROSCAN-apparaat gedoen het.

Mev. M Nelson, vir die taalversorging van die manuskrip.

Mev. MJP Fourie, vir die tik van die manuskrip.

Mev. I de Beer, vir besondere moeite wat sy gedoen het met die natrek van die sketse.

Mnr. C Uys en mej. A Scott, vir werk op die rekenaar gedoen.

Sy eggenote, vir haar opoffering en konstante aanmoediging tydens die duur van die ondersoek.

Sy ouers en skoonouers vir finansiële bystand.

Bo alles, sy lof en dank aan dié Almagtige God en Hemelse Vader, vir gesondheid en verstandelike vermoëns aan hom gegee sodat hy die ondersoek tot Sy Eer kon deurvoer.