

174.

Archief

STOFOVERDRACHTSMETINGEN BIJ DE GRENSVLAK-  
CONDENSATIE VAN FENOL EN BENZOYLCHLORIDE.

Laboratorium voor Fysische Technologie.

OCTOBER 1964

D.F.H.de Quartel,  
Botaniestraat 8,  
DELFT

STOFOVERDRACHTSMETINGEN BIJ DE GRENSVLAK-  
CONDENSATIE VAN FENOL EN BENZOYLCHLORIDE.

Laboratorium voor Fysische Technologie.

OCTOBER 1964

D.F.H.de Quartel,  
Botaniestraat 8,  
DELFT

Inhoud.

I.	Samenvatting	2
II.	Inleiding	
	A. Grensvlakpolycondensatie in het algemeen	3
	B. Oplosbare systemen	5
	C. Doel van het onderzoek	6
III.	Reaktorkeuze	
	A. Inleiding	9
	B. Reaktortype	9
IV.	Analysemethoden	
	A. Oorspronkelijke systeem	12
	B. Definitieve systeem	13
V.	Beschrijving der proeven	
	A. Proefjes met een eenvoudige filmreaktor	14
	B. Conversieproeven met het systeem iso- en tereftaloylchloride plus fenol (in emulsie)	14
	C. Proeven met isoftaloylchloride en fenol in een bekerglas	18
	D. Reaktorontwerp	20
	E. Systeem bisfenol - isoftaloylchloride en fenol - isoftaloylchloride	22
	F. Systeem fenol - benzoylchloride	24
VI.	Resultaten	27
VII.	Conclusies	
	A. Invloed van de benzoylchloride concentratie op de omzettingssnelheid	33
	B. Invloed van de fenolconcentratie op de omzettingssnelheid	34
	C. Verband tussen k en n	34
	D. Invloed van de pH.	35
	Bijlage: waarnemingstabellen, ijkgrafieken, spectra	39
VIII	Litteratuur	44.
IX.	Symbolen	45

I. Samenvatting.

De oorspronkelijke opzet, nl. het meten van de vormingssnelheid van een polymeer in een "oplosbaar systeem" bij een grensvlak-polycondensatie, was niet mogelijk door vliesvorming in het grensvlak.

Bij de grensvlak-condensatie-reaktie tussen fenol en 0,1 N natronloog en benzoylchloride in dichloormethaan in dezelfde reaktor bleek de stofoverdracht van fenol snelheidsbepalend te zijn. De invloed van het toerental op de stofoverdracht werd nagegaan.

## II. Inleiding.

### A. Grensvlak-polycondensatie in het algemeen.

De grensvlak-polycondensatie is een onomkeerbaare polycondensatie, die optreedt aan het grensvlak van twee niet mengbare vloeistoffen, waarvan de ene het monomeer A en de andere het monomeer B bevat.

De snelle reactie tussen A (meestal opgelost in water) en B (opgelost in een organische vloeistof) heeft plaats op het grensvlak of in de organische fase dicht bij het grensvlak.

De methode van polycondensatie aan het fasegrensvlak is gebaseerd op de snelle Schotten-Baumann reactie; de reactie tussen een zuurchloride groep en een actief H-atoom, zoals aanwezig in de groepen  $-NH_2$ ,  $-OH$  en  $-SH$ . Met name de reactie tussen verbindingen met een actief H-atoom en benzoylchloride staat als Schotten-Baumann reactie bekend. (1)

Deze wijze van polymerisatie is interessant, omdat het op deze manier mogelijk is vele soorten hoog moleculaire polymeren te maken onder uiterst eenvoudige omstandigheden. (atmosferische druk en kamertemperatuur) Polymeren, die door instabiliteit van één der monomeren of van het polymeer zelf niet d.m.v. smelt- of oplosmiddel -polycondensatie gemaakt kunnen worden, zijn nu wél te bereiden.

Vele grensvlak-polycondensaties zijn op laboratorium schaal uitgevoerd. Een klassiek voorbeeld is de reactie tussen een diamine of glycol en een di-zuurchloride, waarbij resp. polyamiden en polyesters ontstaan. Vaak vormt zich aan het grensvlak een polymeerfilm, die voldoende sterk kan zijn, om als film of holle draad continu uit het grensvlak getrokken te worden. (2)

Andere soorten polymeren volgens deze polymerisatiemethode bereid, zijn: polyurethanen, polyureums, polythiolesters, polysulfonamiden en polycarbonaten. (3)

Over technische toepassingen van de grensvlak-polycondensatie wordt veel gedacht en er worden ook octrooien aangevraagd, maar één van de bezwaren is de (nog) hoge prijs van de zuurchloriden, welke vaak moeilijk te zuiveren zijn.

Een uitvoerig literatuuroverzicht van de grensvlakpolycondensatie is verschenen in 1961. (4)

B. Oplosbare systemen.

Niet in alle gevallen zal het ontstane polymeer -boven een zekere polymerisatiegraad - onoplosbaar zijn in de organische fase.

In de litteratuur worden o.a. de volgende oplosbare systemen genoemd:

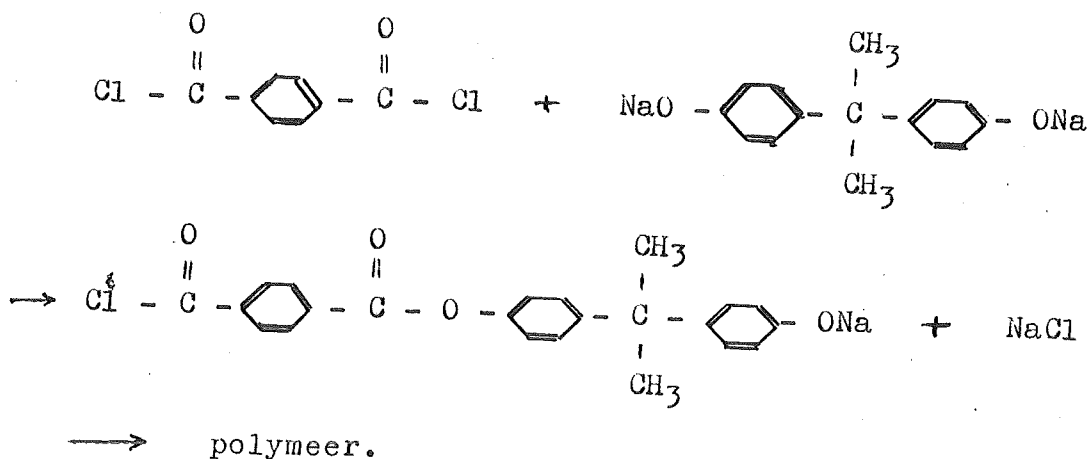
- a    secundaire diaminen, piperazine, 2-methyl piperazine en 2.5 dimethyl piperazine, geven met ftaalzuurchloride hoogmoleculaire polyftaalamiden oplosbaar in chloroform, chloroform-methanol (88/12), N.N dimethylformamide en azijnzuur bij kamertemperatuur. Ook co-polymeren ( 1 piperazine, 2 ftaalzuurchloriden) zijn oplosbaar in chloroform-methanol (88/12). (5)
- b    polytereftaalamiden van secundaire diaminen (N.N' dialkylethyleendiaminen tot N.N' dialkylhexamethyleendiaminen) zijn zeer goed oplosbaar; laag moleculaire polymeren soms zelfs in water. (6)
- c    polysulfonamiden zijn normaal tot 20 á 30 % oplosbaar in "electron-donor" oplosmiddelen, zoals dimethylformamide en pyridine vanwege het zure karakter van de sulfonamidegroep. (7)
- d    polyfenylesters van bijv. 2.2 bis (4 hydroxyfenyl) propaan met isoftaloyl- en tereftaloyl-chloriden zijn eveneens oplosbaar. (8)

C. Doel van het onderzoek.

De oorspronkelijke opzet van het onderzoek was de bestudering van de snelheid van polymeervorming in een oplosbaar grensvlakpolycondensatie-systeem. Hierbij spelen dus zowel stofoverdracht en chemische reactie een rol. Als reactiesysteem werd gekozen:

iso- en tereftaloylchloride (50/50) in dichloormethaan  
2,2 difenylolpropan ("bisfenol") in verdunde natronloog

De reactie van bisfenol met dizuurchloride is traag bij kamertemperatuur, tenzij het fenol in de vorm van het fenoxide ion aanwezig is. (9)



Men gelooft, dat deze reactie verloopt via een nucleofiele aanval van het fenoxide ion op het zuurchloride. ( $S_N2$  - mechanisme) Afgezien hiervan lost het bisfenol alleen redelijk in water op in de vorm van zijn natriumzout.

Het ging er in eerste instantie om analysemethoden te vinden om deze reactie te volgen. Nadat een speciale reactor



was geconstrueerd bleek genoemd systeem echter aan het fasegrensvlak een vlies te vormen, waarmee de stofoverdracht en daarmee de polymerisatie spoedig sterk vertraagd werd.

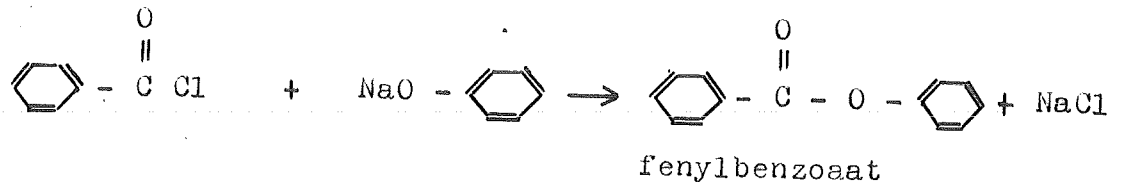
Men mag de reactie tussen bis-fenolaat en benzoylchloride beschouwen als de reactie tussen de functionele groepen  $-ONa$  en  $-COCl$ . (10)

De mobiliteit van de functionele eindgroepen van de oligomeren is veel groter dan die van de keten zelf. De snelheidsconstanten voor condensatiereacties in een homologe reeks bereiken vrij snel asymptotische waarden, onafhankelijk van de ketenlengte. Het verdunningseffect van een grote keten moet uiteraard in rekening worden gebracht; alleen de concentratie aan reaktieve eindgroepen is bepalend. Voor sterk verdunde oplossingen is deze correctie niet voldoende.

Bovendien zullen de snelheidsconstanten voor mono- en bifunctionele reagentia identiek zijn voor voldoende lange ketens, die de reaktieve groepen van de bifunctionele verbinding scheiden. Voor isoftaloylchloride en benzoylchloride zullen de snelheidsconstanten dus niet gelijk zijn.

Ter vermindering van vliesvorming in de reaktor werden de bifunctionele verbindingen vervangen door twee monofunctionele, nl. fenol en benzoylchloride.

De reactie is er weer één tussen het fenoxyste ion en de zuurchloridegroep:



In dit geval ontstaat dus geen polymeer maar het laagmoleculaire fenylbenzooat. Bij dit systeem vormt zich geen vlies in het grensvlak. Soms treedt er wel een neerslag in fijne vorm op; dit blijft bij meer verdunde oplossingen achterwege.

Het oorspronkelijke en definitieve reactie systeem hebben dus de reagerende functionele groepen gemeen. Hiermee is wellicht een mogelijkheid geschapen om via een omweg toch iets over het reactiemechanisme bij het oorspronkelijke systeem te weten te komen. Mocht namelijk blijken dat beide systemen in een geroerde tank onder identieke condities dezelfde omzetting vertonen, dan mag rederlijkerwijs worden aangenomen, dat ook het mechanisme in beide gevallen gelijk is.

### III. Reaktorkeuze.

#### A. Inleiding

De grensvlakpolycondensatie kan men op twee manieren uitvoeren:

a niet-geroerd : hieronder valt de "nylon rope trick" van Morgan ; een polyamide film wordt uit het grensvlak getrokken. (2) De opbrengst aan polymeer is vrij laag (25-50 %) omdat door de polymeer film oplosmiddel plus reaktant wordt meegesleurd.

b geroerd ; hierbij wordt het polymeer verkregen in de vorm van een poeder. Bij oplosbare systemen wordt het polymeer gewonnen door afdestillieren van het organisch oplosmiddel of door neerslaan van het polymeer.

Bij de bestudering van een grensvlakpolycondensatie heeft het niet geroerde systeem als voordeel dat het grensvlak nauwkeurig bekend is.

Bij het bepalen van de soort reaktor is vooropgesteld, dat het grensvlak tussen beide fasen constant en bekend van grootte moet zijn. als tweede eis is gesteld, dat de polymeer vorming op de één of andere wijze gemeten moet kunnen worden.

#### B. Reaktortype

Als contactmogelijkheden tussen tweefasensystemen met bekend contactoppervlak kan men onderscheiden:

- a een straal van de ene fase bewegend door de andere.
- b druppels van de ene fase bewegend door de andere.
- c een film van de ene fase in contact met de andere, stromend langs een hellend vlak of verticale wand.
- d stilstaand grensvlak, waarbij voorzichtig geroerd wordt in beide fasen.

ad. a

Een straal vertoont bij geringe snelheden een insnoering tengevolge waarvan versnelling<sup>en</sup> in de straal optreden en de grootte van het grensvlak onbekend wordt. Bij snelheden van ongeveer 3 m/sec. is het mogelijk gebleken straaltjes van constante diameter in een gas te maken; tengevolge van het geringe dichtheidsverschil tussen twee vloeistoffen vervalt deze mogelijkheid.

ad. b

Een druppelsysteem volgens de ideeën van Terjesen (11) lijkt wel mogelijk. Essentieel is hierbij de druppelvorming in een aparte kolom, waar nog geen stofoverdracht optreedt; vervolgens komt de gevormde druppel in de extractie- en reactiekolom.

Uit conversieproefjes uit hoofdstuk V zal echter blijken, dat de benodigde contacttijd groter is dan in een eenvoudige extractiekolom mogelijk is.

ad. c

Een hellende goot als modelreaktor is verworpen, vanwege de moeilijkheden om de fasen goed te scheiden. Een

vertikale filmreaktor heeft boven de druppelreaktor het voordeel, dat het contact oppervlak beter bekend is. Deze beide reaktoren vervallen echter eveneens, vanwege de vrij lange benodigde contacttijd.

ad. d

Deze mogelijkheid is gebaseerd op de ideeën van Lewis (12) Een cilindrisch reaktortje bevat de twee fasen, die elk afzonderlijk geroerd worden. Hij bestudeerde de stofoverdracht door het grensvlak, bij hoge roersnelheden en leidde een empirische correlatie af tussen de  $Re.$ -getallen en de beide partiële stofoverdrachtscoëfficiënten. Hij concludeerde, dat er voornamelijk sprake moest zijn van turbulent transport. Lewis roerde maximaal zó hard, dat het grensvlak tussen beide fasen net niet brak. Ook Kishinevskii en Kornienko onderzochten een dergelijk systeem. (13)

Het is echter ook mogelijk minder hard te roeren, zó dat het grensvlak vrij wel geheel stil staat en in beide fasen een redelijke menging optreedt. De grootte van de contacttijd vormt hierbij geen probleem, vandaar dat uiteindelijk een dergelijk reaktortype is gekozen.

Een nadeel van de Lewis-cel is echter, dat de hydrodynamische omstandigheden aan het grensvlak niet zo goed bekend zijn als bij een straal of film.

(voor de beschrijving van de modelreaktor, zie hoofdstuk V D)

IV. Analysemethoden.

A. Oorspronkelijk systeem

bisfenol- isoftaloylchloride. Tereftaloylchloride werd ter vereenvoudiging van het systeem weggelaten.

Mogelijke methoden om de omzetting te volgen zijn;

- a bepaling van de afname van de bisfenolconcentratie.
- b bepaling van de hoeveelheid gevormd chloride.
- c bepaling van de afname van de zuurchlorideconcentratie.
- d bepaling van de hoeveelheid gevormd polymeer.

ad. a

Aanvankelijk werd de bromatometrische bepaling van fenolen op bisfenol toegepast. Hierbij werden echter te hoge waarden gevonden, vermoedelijk door bromering van de zijketen. Het is mogelijk gebleken bisfenol spectrofotometrisch bij  $\lambda = 294 \text{ m}\mu$  te meten. (bisfenolaatpiek)

ad. b

Bepaling van  $\text{Cl}'$  in de waterfase met  $\text{AgNO}_3$  naast bisfenol levert problemen op, omdat bisfenol bij aanzuren neerslaat.

Meting van de geleidbaarheid van de waterfase heeft geen zin door de aanwezige grote ionenconcentraties (0,6- 0,1 N natronloog). Bovendien bevindt zich een kleine hoeveelheid  $\text{Cl}'$  in de organische fase.

ad. c

Spectrofotometrische bepaling van isoftaloylchloride

bij  $\lambda = 302 \text{ m}\mu$  is mogelijk, in elk geval ter bepaling van de beginconcentratie. Bepaling naast ontstaan polymeer kan problemen geven.

ad. d

De meest eenvoudige methode zal de gravimetrische bepaling van de hoeveelheid polymeer zijn; hiertoe moet het polymeer worden neergeslagen of het oplosmiddel worden verdamppt. Bij neerslaan van het gevormde polymeer bestaat het gevaar, dat een laag-moleculair product in oplossing blijft.

B. Definitief systeem.

fenol- benzoylchloride. Ook hier zijn diverse analyses mogelijk. Aanvankelijk is de afname van de fenolaat concentratie gemeten, (spectrofotometrisch bij  $\lambda = 294 \text{ m}\mu$ ) grafiek X in bijlage, en de afname van de benzoylchloride concentratie (ook spectrofotometrisch bij  $\lambda = 282 \text{ m}\mu$ ) grafiek XI in bijlage. Later is met de fenolaat bepaling volstaan, plus de bepaling van de beginconcentratie van benzoylchloride. Door complicaties w.o. de vorming van fijne emulsies in de organische fase bij hogere zuurchloride concentraties en lange contact tijden, zijn verdere metingen in de organische fase zinloos. Van zeer kleine hoeveelheden hydrolyse producten in de waterfase is bij de fenolaat meting geen hinder ondervonden. (zie grafiek X)

V. Beschrijving van de proeven.

A. Proefjes met een eenvoudige filmreaktor.

Gepoogd werd om een dichloormethaan film over de buitenwand van een verticaal roestvrijstalen pijpje te laten stromen, in contact met verdunde natronloog, zódanig dat in het fasegrensvlak geen schuifspanningen optreden.

Deze proefjes hebben voornamelijk duidelijk gemaakt, dat slechts weinig constructie materialen geschikt zijn voor contact met dichloormethaan; roestvrij staal en vele andere metalen, glas, teflon en nylon; p.v.c. en polyetheen en vrijwel geen enkele rubbersoort zijn chemisch resistent.

De filmreaktor is zoals gezegd, vervallen, omdat een contacttijd in de orde van een uur nodig zal blijken.

(zie onder C)

B. Conversieproeven met het systeem iso- en tereftaloylchloride plus fenol. (in emulsie)

Met dit systeem werden enige proeven gedaan om een idee te krijgen van de omzettingssnelheid, zonder de complicatie van polymeervorming.

In een driehalskolf van één liter, waarin zich de organische fase bevindt (200 ml dichloormethaan - 0,075 gmol. zuurchloriden 50/50 ) werd onder mechanisch roeren de waterfase (250 ml water - 0,0765 gmol. NaOH - 0,075 gmol. fenol) in 5 à 10 minuten toegevoegd.



Bij een eerste proef werd nog 45 min. doorgeroerd, waarna de emulsie met 10 ml 4 N  $\text{HNO}_3$  werd aangezuurd. Uit een  $\text{Cl}^-$  bepaling in de waterfase viel af te leiden, dat de reactie geheel of vrijwel geheel was verlopen. Na aanzuren bleek er op het grensvlak aan de waterkant een wit neerslag aanwezig te zijn. Na omkristalliseren in 96 % alcohol bleek het smelttraject  $194-193^\circ$  C. te zijn. Nu vermeldt Schreder (14) in 1874 als smeltpunten voor de isoftaalzure en tereftaalzure difenylester resp.  $120$  en  $191^\circ$  C. Een Duits patent van 1961 noemt als smeltpunten resp.  $132-133^\circ$  C. en  $197,5-198,5^\circ$  C. (15). Voorts is de iso-ester zeer goed, de tere-ester met moeite oplosbaar in alcohol. Aangezien het verloop van de reactie vervolgd werd aan de hand van de  $\text{Cl}^-$  ionen concentratie is dit neerslag niet storend bij de bepaling.

Vervolgens werd bij  $21^\circ$  C. een serie proeven met dit systeem in de driehalskolf gedaan bij constante roersnelheid en min of meer constante toevoersnelheid van de waterfase (nl. in 6 - 10 min.). De reactie werd daarna op verschillende tijden (variërend van 0 - 15 min.) gestopt door toevoeging van zuur. De conversie berekend uit  $\text{Cl}^-$  bepalingen in de waterfase varieerde van 50-95 %.

In een volgende serie proeven werd uitsluitend met isoftaloylchloride gewerkt naast fenol om het systeem te vereenvoudigen. Het combineren van iso- en tereftaloylchloride is alleen van betekenis voor bepaalde gewenste

polymeereigenschappen. Bij de proeven werd de temperatuur gevarieerd van 10 - 35° C. Aangezien dichloormethaan bij 40° C. kookt, was dit de grootst mogelijke temperatuurspreiding, die op een eenvoudige wijze kon worden verkregen.

Direkt na volledige toevoeging van de waterfase werd de reactie gestopt. De resultaten van deze proeven staan in tabel I.

Tabel I.

Omzetting van het systeem fenol-isoftaloylchloride in emulsievorm bij verschillende temperatuur en 100 ml. dichloormethaan / 125 ml. water + ca 0,076 gmol. NaOH.

proef no	Temp °C.	toe-voeg. tijd min.	c fenol [kmol/m <sup>3</sup> ]	c isoft. [kmol/m <sup>3</sup> ]	mg ion Cl'	con-versie %	mg ion fenol	con-versie %
1	35,6	9	0,075	0,075	55,48	74,0	--	--
2	31,0	9	0,075	0,075	55,13	73,4	--	--
3	25,0	6½	0,075	0,037 <sup>5</sup>	45,48	60,8	30,7	94,5
4	15,0	4	0,075	0,037 <sup>5</sup>	30,21	40,3	46,6	92,0
5	11,4	5¾	0,075	0,037 <sup>5</sup>	20,44	27,2	156,7	72,0
6	21,0	½	0,075	0,075	9,12	12,2	--	--

Opmerkingen n.a.v. tabel I:

- a de fenolbepalingen werden bromatometrisch uitgevoerd (nauwkeurigheid bij vlotte titratie gem. 2 %).
- b bij de proeven 1,2 en 6 werd evenals bij de voorgaande proeven fenol-zuurchloride in de mol verhouding 1 : 1 i.p.v. 2 : 1 genomen.
- c over de verschillen in "conversie" berekend uit de Cl'

en fenolbepaling in de waterfase na aanzuren kan het volgende gezegd worden: de nauwkeurigheid van de Cl' bepaling is groter dan die van fenol. Door het aanzuren wordt niet alleen de reactie gestopt, maar worden de verdelings evenwichten van Cl' en fenol verschoven; zo zal meer fenol naar de organische fase gaan. Dit verklaart de schijnbaar hogere conversiepercentages. Een afdoend antwoord kan alleen gegeven worden als de verdelingscoëfficiënten bekend zijn afhankelijk van de pH.

In de volgende serie proeven komt nog eens duidelijk de verschuiving van het fenolverdelingsevenwicht door aanzuren tot uiting. Bij bepaalde conversiepercentages werd de samenstelling van het reaktiemengsel berekend. De beide fasen werden vervolgens berijed (zonder toevoeging iso-ester) en in aanwezigheid van voldoende zuur bijeengevoegd. De resultaten zijn gegeven in tabel II. Vrij Cl' werd toegevoegd als NaCl.

Tabel II.

Verdeling van Cl' en fenol over beide fasen in zuur milieu; 50 ml dichloormethaan / 50 ml loog.

proef no	con- ver- sie %	c fenol (globaal) [kmol/m <sup>3</sup> ]	c isofl. (globaal) [kmol/m <sup>3</sup> ]	<u>gevonden</u>		<u>afgewogen</u>	
				mg ion Cl'	g fenol	mg ion Cl'	g fenol.
1	50	0,0187	0,0094	17,64	--	18,74	--
2	75	0,0094	0,0047	25,53	--	28,05	--
3	20	0,0300	0,0150	7,222	0,389	7,373	2,809
4	40	0,0225	0,0112 <sup>5</sup>	14,93	0,320	15,32	2,109
5	60	0,0150	0,0075	21,80	0,238	22,40	1,404

Uit deze tabel blijkt, dat de verdelingscoëfficiënt voor fenol in zuur milieu (pH niet precies bekend)  $\frac{c_{H_2O}}{c_{org}} \approx \frac{1}{5} \approx \frac{1}{6}$ . Voorts blijken enkele % Cl' in de organische fase te zitten.

De verdelingscoëfficiënt van NaCl over water en dichloormethaan is bij drie zoutconcentraties bepaald:

Tabel III.

Verdeling van NaCl over 50 ml water en 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Na Cl afgewogen (mg).	Na Cl gevonden in waterfase. (mg)	$m = \frac{c_{H_2O}}{c_{org}}$
434,4	429,0	82
898,7	883,9	59
1348,3	1326,0	59

C. Proeven met isoftaloylchloride en fenol in een beker-  
glas.

Als volgende fase werden enkele proeven gedaan in een bekersglas van 800 ml. waarbij in de waterfase keerschotten waren geplaatst en voorzichtig geroerd werd. Voorzichtig roeren diende om het grensvlak zo min mogelijk te verstoren bij een zo homogeen mogelijke waterfase.

De resultaten van deze proefjes zijn in tabel IV samengevat.

Tabel IV.

Omzetting van het systeem fenol-isoftaloylchloride in een bekersglas. 0,0765 gmol. NaOH / 200ml. H<sub>2</sub>O (0,0375 gmol. isoftaloylchloride / 200 ml en 0,075 gmol fenol / 200 ml.)

Tabel IV.

proef no	ml org. fase	ml water. fase	kata. lysator	tijd (min)	conversie berekend uit Cl'	conversie berekend uit fenol.
1	100	200	--	30	4,9	10,6
2	200	200	--	30	6,1	12,1
3	300	200	--	28	4,0	9,05
4	200	200	2 ml	30	23,3	31,0
5	200	200	3 ml	30	17,8	21,3

Als katalysator is gebruikt tri-ethylamine in vrij grote hoeveelheden. Als we afgaan op de conversies berekend uit de Cl' bepalingen, dan zien we, dat er zonder katalysator in een  $\frac{1}{2}$  uur ca. 5 % omzetting optreedt. Dit betekent, dat de orde van grootte van de benodigde contacttijd 1 uur wordt, althans zonder toepassing van katalysoren voor de stofoverdracht. Dit heeft tot gevolg dat alleen een modelreaktor van het Lewis type mogelijk is.

Opm.

Tijdens deze serie proeven werden de pH en de geleidbaarheid gemeten. Beide verminderden door de relatief hoge loogconcentratie te weinig om hiermee het reactie verloop te kunnen meten.



#### D. Reaktorontwerp.

Als logische volgende fase van het onderzoek kwam het ontwerp van de modelreaktor, waarin de definitieve metingen aan het polymeersysteem bisfenol in natronloog / isoftaloylchloride in dichloormetnaan zouden plaats hebben. Daarom volgen hier in het kort de overwegingen, die tot het uiteindelijk ontwerp hebben geleid.

Uitgangspunt was de reeds eerder vermelde stofoverdrachtcel van Lewis, waarin echter veel minder hard geroerd wordt. Besloten werd om de grootte van de reaktor ongeveer gelijk te kiezen, totaal volume ca. 540 ml. ( $V_1 = 271 \pm 2$  ml ;  $V_2 = 275 \pm 3$  ml ) De binnendiameter van het vaatje bedroeg 71,3 mm.

Constructief is het eenvoudiger om in plaats van twee coaxiale roerders plus een stilstaand schijfje - ter stabilisatie van het grensvlak - de ene roerderas van boven en de ander van onder in de reaktor te laten komen. Een schets van de doorsnee van de reaktor staat in fig 1.

De reaktor bestaat uit een cilindervormige opstaande wand van glas en een roestvrijstalen bodem en deksel (RVS 13 / 3). In bodem en deksel zijn openingen voor twee identieke turbineroerdertjes met zes schoepjes, die zich op halve hoogte van de onderste resp. bovenste celhelpt bevinden. De bodem heeft een teflon-buna afdichting om de as, plus enkele wikkelingen getefloneerd asbestkoord.

In de deksel is een opening, waar het bovenste roerdertje plus het stilstaande schijfje in zijn geheel door

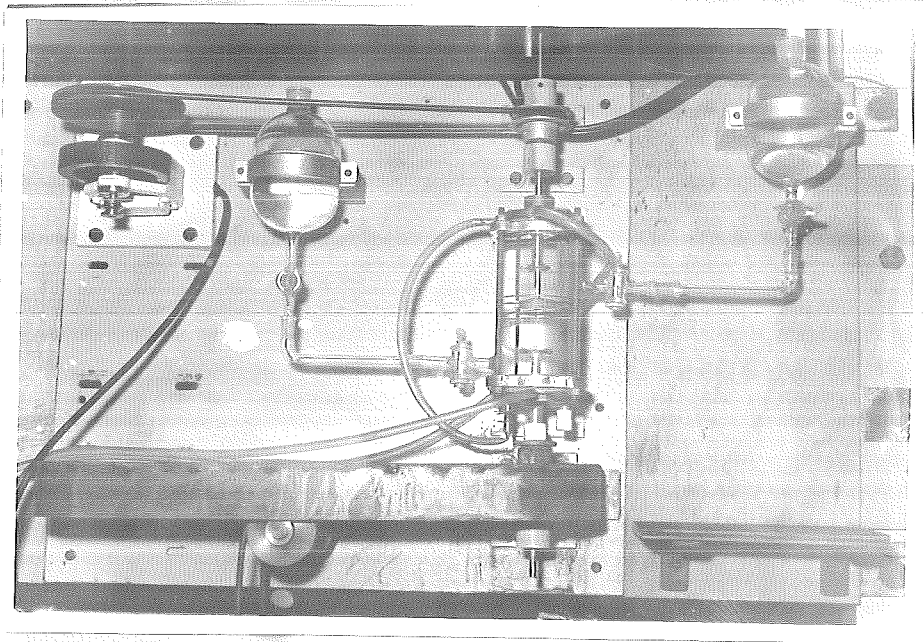


foto I.

Overzicht proefopstelling: reaktor met beide voorraadjes en aandrijving bovenste roerder.

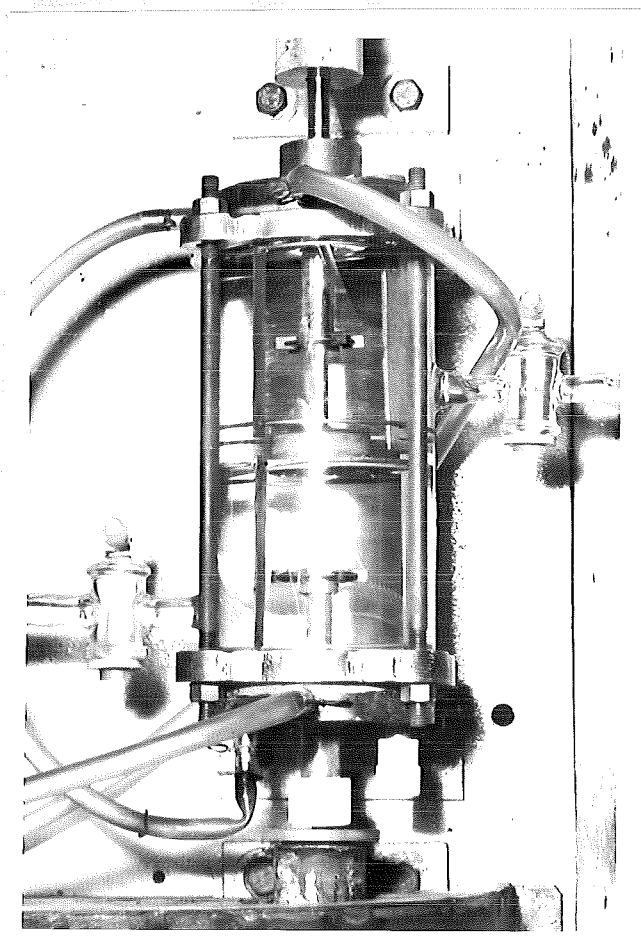


foto II.

Detailopname van de reaktor.



kan. Van de bovenste roerder is de as hol; er loopt een RVS buisje door met aan het eind een nylon schijfje, dat zich in het midden van het grensvlak bevindt. In het nylon schijfje is nog een thermokoppel gemonteerd om de temperatuur nabij de reactie zone te kunnen controleren.

In het reaktortje zijn verder roestvrijstaalen keerschotjes aangebracht, met een onderbreking aan het grensvlak. De toerentallen van de beide roerdertjes zijn instelbaar, aan de bovenkant door verandering van de diameter van de aandrijfpoelie (uitgaand toerental motor 100 omw./min. ); onder door continue variatie m.b.v. een Flender variator. Tijdens de proeven werden beide roerders steeds tegen elkaar ingedraaid met gelijk toerental. Er zijn p.v.c. drijfriemen gebruikt.

Voor het vullen van de reaktor wordt gebruik gemaakt van twee glazen voorraadvastjes - voor elke fase één - welke verbonden zijn met zijdelingse invoeren in de glazen reaktorwand. (zie foto I)

Bodem en deksel van het vaatje zijn dubbelwandig om d.m.v. circulerend koelwater isotherm ( $25^{\circ}$  C.) te kunnen werken. Voor het nemen van monsters tijdens een proef zijn twee openingen in de deksel aanwezig, afgesloten door nylon stoppen. Met behulp van een injectienaald ( $\frac{1}{2}$  ml. in 100 sd.) kunnen via één der stoppen kleine monsters (0,1 - 0,3 cc) genomen worden.

E. Systeem bisfenol - isoftaloylchloride en fenol- isoftaloylchloride.

Het oorspronkelijke recept voor de polymeerbereiding luidt als volgt:

Organische fase: 200 ml dichloormethaan  
15,222 g isoftaloylchloride (0,075 g/mol) .  
Water fase : 250 ml water  
6,312 g NaOH (0,153 g/mol )  
17,099 g bisfenol (0,075 g/mol).

Breng de organische fase over in een driehalskolf van 1 liter, voorzien van een mechanische roerder. Spoel vlak vóór het toedruppelen van de waterfase via een scheitrechter met capillaire uitloop 0,5132 g katalysator (benzyltri-ethylammoniumchloride) met 10 ml. water in de kolf. Tijdens de toevoeging van de loogoplossing wordt hard geroerd (ca. 1600 omw / min ). Dan nog 45 min. doorroeren. Reactie stoppen met 20 ml. 4 N HCl, waardoor de emulsie breekt. Waterlaag afschenken. Dan Cl<sup>-</sup> uitwassen met water (controleren op Cl<sup>-</sup>). Na laatste keer, polyster neerslaan met methanol en ethylacetat (of aceton ) afiltreren en drogen.

Opm. Vaak wordt een fraktie van het bisfenol vervangen door fenol als ketenstopper.

Met het systeem bisfenol- isoftaloylchloride ontstond in de reaktor een dik wit vlies, waardoor de reactie weldra vrijwel volledig tot stilstand kwam. Uit een infrarood analyse bleek het neerslag een polyester te zijn, met wat vrije hydroxylgroepen en mogelijk met een enkele zuurchloride groep.

Bij het systeem fenol - isoftaloylchloride ontstond ook een neerslag in het grensvlak, hetgeen echter te weinig was om af te scheiden.

Spectrofotometrisch is aangetoond, dat bij het systeem fenol in loog / dichloormethaan het fenol vrijwel alleen als fenol ( niet als fenolaat ) naar de organische fase overgaat.

Feneinde van het neerslag in het systeem fenol - isoftaloylchloride af te komen werden de volgende proefjes gEDAAN :

- a. verschillende organische oplosmiddelen, nl. dichloorethaan, dichloormethaan en tetra, waarin opgelost isoftaloylchloride, gaven in contact met 0,1 N natronloog in de reaktor na enige minuten een fijn wit neerslag in de grenslaag. Bij chloroform trad emulsievorming in de organische fase op, waardoor een eventueel aanwezig neerslag onzichtbaar was.
- b. de isoftaalzure difenylester (smpt.  $136,8 - 137,8^{\circ} \text{C.}$  ) opgelost in dichloorethaan, dichloormethaan of tetra, gaf na enige tijd steen in contact met 0,1 N natronloog een wit-  
tig vliesje in de grenslaag.

Naar aanleiding van het voorafgaande werd besloten om

isofthaloylchloride te vervangen door benzoylchloride. Het bleek met het systeem fenol - benzoylchloride wél mogelijk proeven te verrichten zonder of met slechts geringe hoeveelheid neerslag of vervuiling in het grensvlak.

#### F. Systeem fenol - benzoylchloride.

Ter bepaling van de fenolaat- en benzoylchloride concentraties werden ijkgrafiken van de extinctie in de spectrofotometer als functie van de concentraties bij resp  $\lambda = 294$  en  $282 \text{ m}\mu$  gemaakt; deze zijn in de bijlage opgenomen. Daar bevindt zich ook de ijkcurve van het thermokoppel.

De concentratie metingen werden verricht op een Beckman D U kwarts spectrofotometer. met een schrijvende Beckman D K 2 werden diverse U/V/ spectra opgenomen.

Enkele hiervan bevinden zich in de bijlage :

1. de spectra van de waterfase (fenolaat) voor en na reactie met benzoylchloride (grafiek X)
2. de spectra van benzoylchloride en dichloormethaan, voor en na reactie met fenol en bisfenol.  
het spectrum van de hydrolyseproducten van benzoylchloride in de waterfase. (grafiek XI)

Een storend effect bij het systeem fenol-benzoylchloride is het vooral bij hogere zuurchloride concentraties en langere contacttijden troebel worden van de organische fase. (ook bij isofthaloylchloride,) Dit wordt toegeschreven aan emulsie vorming : het door hydrolyse ontstane zuur werkt als

emulgator. Zo ontstaat een water in olie - emulsie bij schudden van benzoëzuur in dichloormethaan met water. De vrijwel onzichtbare emulsies hebben waarschijnlijk wel enige invloed op het reactiemechanisme. Om deze reden werden de latere proeven bij niet te hoge zuurchloride concentraties uitgevoerd.

Een volgend punt dat de aandacht verdient is de pH. Bij gebruik van 0,6 N natronloog is de conversie uiterst gering. De uiteindelijke proeven zijn uitgevoerd met 0,1 N natronloog, waarbij binnen redelijke tijd wél voldoende omzetting verkregen wordt. Zie hiervoor verder hoofdstuk VII.

De hydrolyse van benzoylchloride in contact met 0,1 N loog werd nagegaan door monstername in de waterfase. Monsters van 2 ml werden tot 25 ml verdund en bij 269  $m\mu$  (zie spectra) doorgemeten. Bij deze geringe verdunning (12,5 x tegen globaal 1000 x bij een normale fenolaatmeting) werd na drie kwartier een extinctie gevonden die lager was dan bij de normale verdunning voor fenolaat. Uit deze kwalitatieve meting bleek, dat de hydrolyse zeer gering was. Hodnett en Holmer (16) vinden, dat de hydrolyse van benzoylchloride in tetra in contact met water in emulsievorm verwaarloosbaar is in vergelijking met de reaktiesnelheid met een amine.

Bij 25° C. en 0,1 N natronloog zijn met het systeem fenol - benzoylchloride een kleine 40 proeven verricht.

het aantal monsters, dat per proef uit de waterfase werd genomen bedroeg eerst 4 (proef 1 t/m 9) toen 5 (proef 10 en 11) vervolgens 6 (proef 12 t/m 14) en tenslotte 8 à 10.

Bij meer monsters is het mogelijk nauwkeuriger de partiële stofoverdrachtscoëfficiënt voor het fenol te bepalen, zoals in het volgende hoofdstuk nader wordt besproken.

De eerste 10 proeven zijn het minst nauwkeurig en worden alleen in tabelvorm in de bijlage opgenomen. (tabel V) De rest van de metingen is tevens bij de berekening van de gemiddelde stofoverdrachtscoëfficiënten bij de verschillende gebruikte toerentallen betrokken en grafisch weergegeven in de grafieken I t/m III (zie hoofdstuk VI) In de tabellen VI, VII en VIII zijn de overige waarnemingen ondergebracht, resp. bij de toerentallen 292, 226 en 149 omw/min. (zie bijlage)

Onder de "vultijd" werd verstaan de tijd, die nodig was om de waterfase in de reaktor te laten stromen. Direkt daarna werden beide roeders gestart.

Tijdens een proef liep i.h.a. de temperatuur nog iets op (de beide fasen werden voor de proef ca. 3 kwartier in de thermostaatbak voorgewarmd); de twee uiterste temperaturen zijn opgegeven onder "temperatuurverloop".

## VI. Resultaten.

Alleen aan het systeem fenol - benzoylchloride zijn kwantitatieve metingen verricht. Om deze metingen te beoordelen werd voor iedere proef een grafiek gemaakt, waarbij  $\log C_0/C$  (fenol) tegen de tijd werd uitgezet.

Indien de fenolstofoverdracht de snelheidsbepalende stap is, moet een rechte ontstaan in deze grafiek, want:

$$-V \frac{dc}{dt} = kAc \quad \text{randvoorwaarde: } t = 0 \text{ en } C = C_0$$

$$\frac{dc}{c} = - \frac{A}{V} k dt$$
$$\ln \frac{c}{C_0} = - \frac{A}{V} kt \quad \text{of: } \log \frac{C_0}{C} = \frac{A}{2,303 V} kt$$

$$A = \text{oppervlakte grensvlak} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$V = \text{volume waterfase} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Het is inderdaad meestal mogelijk een rechte te trekken. Dit is voor een groot aantal proeven weergegeven in de grafieken I, t/m III. Lezen we de helling uit een dergelijke grafiek met  $t$  uitgedrukt in minuten af, dan geldt :

$$\frac{\Delta \log C_0/c}{\Delta t} = \frac{60 A}{2,303 V} k$$

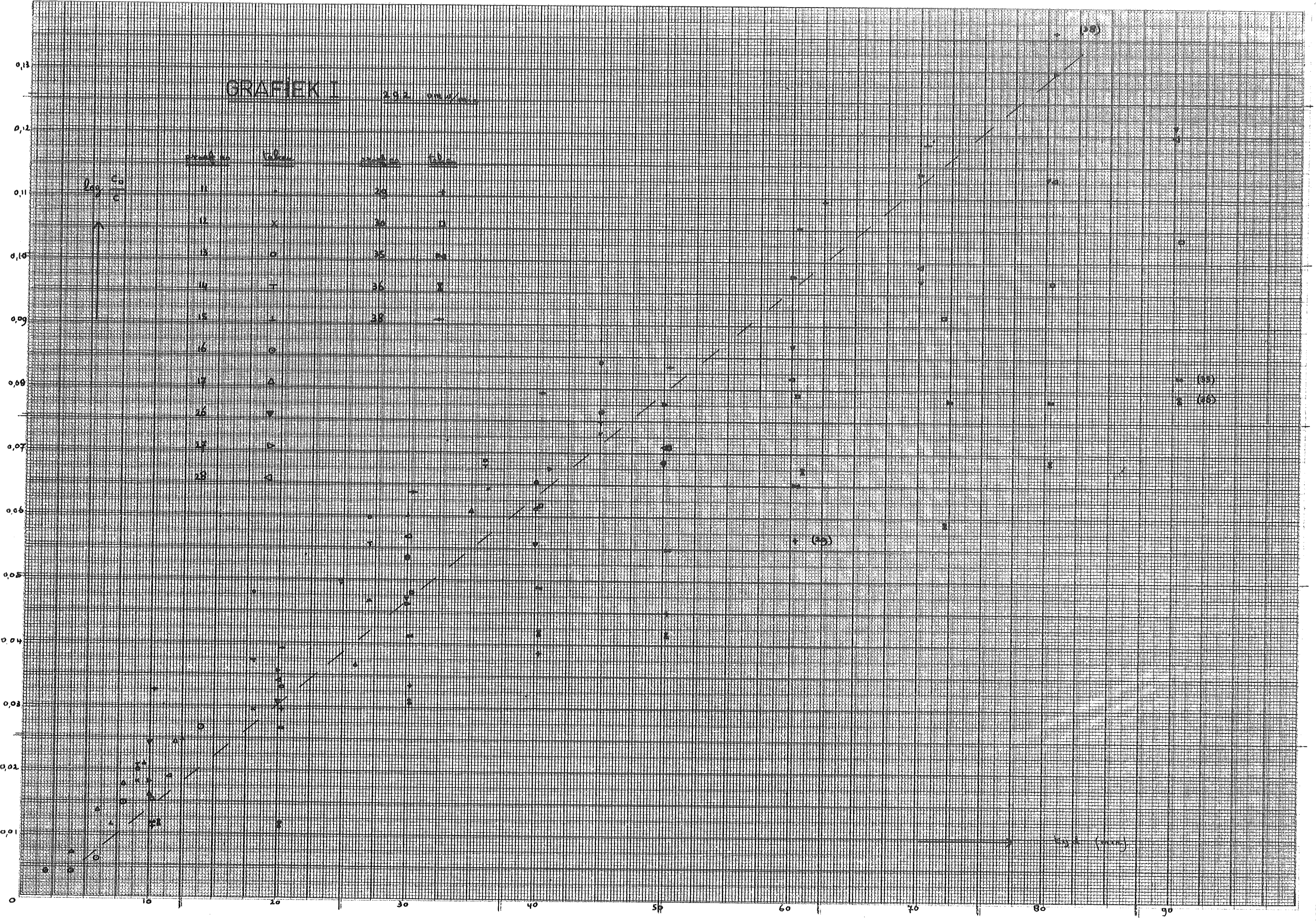
$$\text{of } k \text{ [m/sec]} = \text{helling} \times 3,016 \times 10^{-3}.$$

Op deze wijze is de, in de nu volgende resultaten-  
tabellen weergegeven partiële stofoverdrachtscoëfficiënt  $k$   
uit de helling van  $\log C_0/C$  als  $f(t)$  berekend.



# GRAFIK I

292 000/100





Tabel IX.

Systeem fenol - benzoylchloride; n = 292 omw / min.

25° C. - grafiek I

proef no	c fenol [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	c bevr. [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	conversie in % van c fenol				k · 10 <sup>6</sup> [ $\frac{\text{m}}{\text{sec}}$ ]
			45 min	60 min	90 min	120 min	
11	0,680	±0,220	18,2				5,37
12	0,353	0,053	15,5				5,70
13	0,344	0,160	17,6				5,40
14	0,339	0,467	15,8				5,55
15	0,330	0,350		22 $\frac{1}{4}$ (62 $\frac{1}{2}$ )			6,21
16	0,341	0,165	16,1				5,01
17	0,338	0,120	14,0 (40)				4,77
26	0,338	0,106		18,1	24,3		4,01
27	0,336	0,154		20,1	26,4		4,74
28	0,337	0,194		17,1	24,1		3,98
29	0,170	0,083		12,3	--		(2,80)
30	0,179	0,288		16,7	21,3		4,34
35	0,181	0,098		14,0	17,3		4,52
36	0,178	0,180		14,4	16,7		--
38	0,336	0,059		21,5	30,4	35,1	4,55

Bij tabel IX en grafiek I ( 292 omw/min.)

Allereerst vallen in de grafiek op de proeven 29, 35 en 36 ; proef 29 geeft een veel lagere waarde voor k, terwijl de grafiek zeer onregelmatig is: proeven 35 en 36 vertonen een duidelijke knik in de grafiek, waarvoor geen di-

rekte oorzaak is aan te wijzen, behalve een mogelijke grensvlakverstand door vervuiling en/of vliesvorming. Proef 30 vertoont een duidelijke afbuiging, heeft ook een knik in de grafiek. In de organische fase ontstond een duidelijke emulsie. Alleen de eerste waarnemingen zijn gebruikt ter bepaling van  $k$ . Bij proef 12 is het zuurchloride gehalte vrijwel nul, terwijl geen duidelijke tendens tot afbuiging in de grafiek is waar te nemen. Voor proef 38 geldt dit wel zeer sterk; hoewel na één uur alle benzoylchloride gereageerd heeft, is er gedurende een proef van 2 uur geén afbuiging.

Bij tabel X en grafiek 11 (233 omw/min)

Sterk afwijkend is proef 21, wellicht door grensvlakvervuiling, maar dit is niet zeker. De andere proeven liggen redelijk dicht bij elkaar. Proef 23 buigt wat af, bij proef 24 werd na 80 en 90 minuten dezelfde fenolconcentratie gevonden.

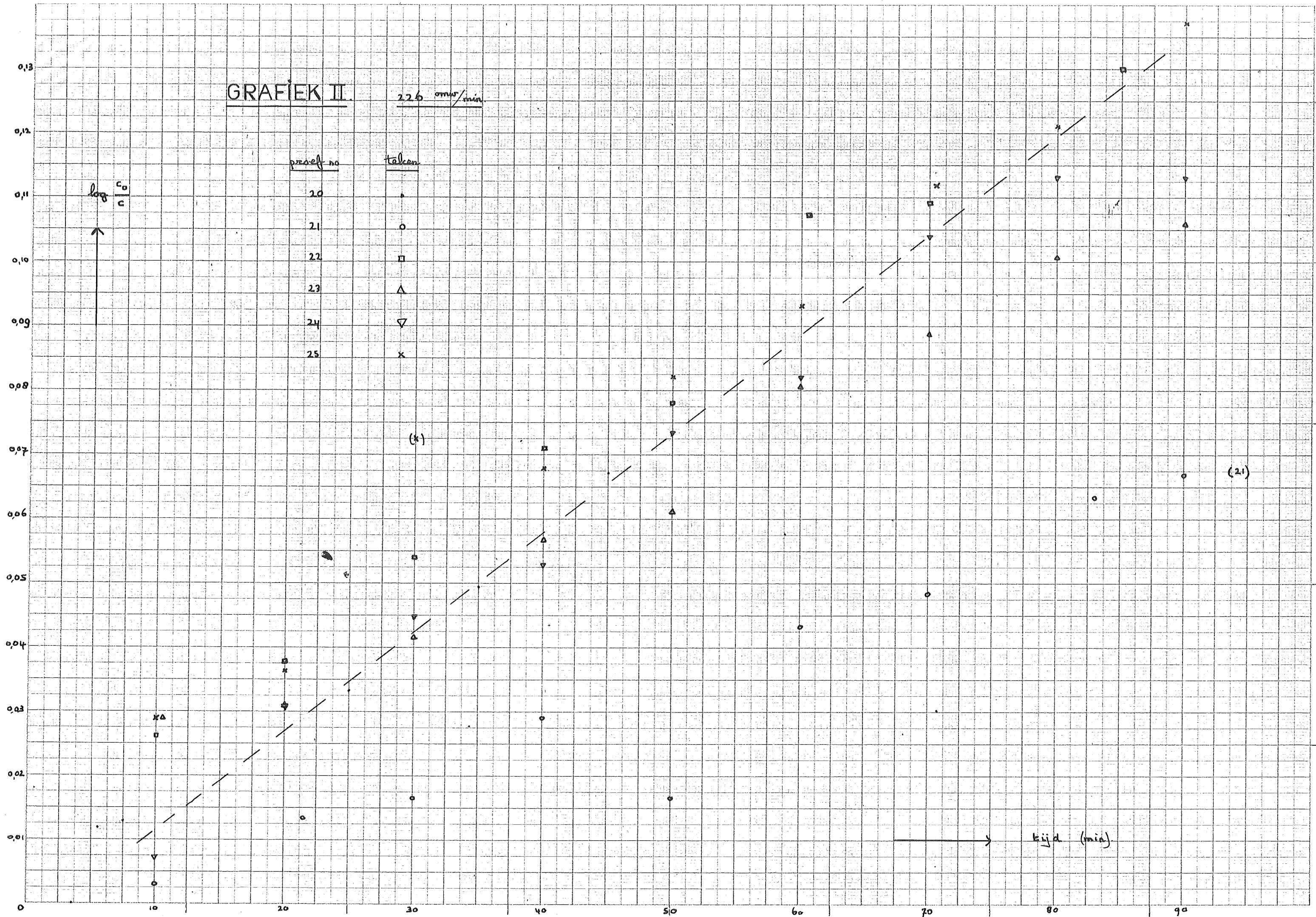
Proeven 18 en 19 zijn weggelaten in de grafiek, omdat het nemen van een groot aantal monsters aan het begin van de proef een verward beeld geeft.  $\log C_0/C$  ontstaat dáár nl. door het van elkaar aftrekken van twee vrijwel even grote getallen, met dus een grote procentuele fout.

# GRAFIEK II.

226 omw/min

proef no	teken
20	.
21	o
22	□
23	△
24	▽
25	x

$\log \frac{c_0}{c}$



(\*)

(21)

tijd (min)

Tabel X.

Systeem fenol - benzoylchloride n = 233 omw/min

25° C. + grafiek II.

proef no	c <sub>fenol</sub> [kmol/m <sup>3</sup> ]	c <sub>benz.</sub> [kmol/m <sup>3</sup> ]	Conversie in % van c <sub>0</sub> fenol				k · 10 <sup>6</sup> [m/sec]
			30 min	45 min	60 min	90 min	
(18)	0,429	0,133	±10,3	--			---
(19)	0,334	0,105	±8,4				---
20	0,348	0,275		14,3			5,19
(21)	0,172	0,169			9,5	14,2	(2,16)
22	0,346	0,183			21,3(60,5)	28,5(90,5)	4,95
23	0,349	0,382			16,9	21,6	3,71
24	0,337	0,110			17,2	22,9	4,95
25	0,339	0,230			19,3	27,1	4,40

Bij tabel XI en grafiek III. (149 omw/min)

Proef 31 vertoont de neiging af te buigen. Bij proef 33 vinden we bij 80 en 90 min gelijke waarden, daarom werd deze proef opnieuw gedaan: proef 37. Bij proef 34 trad volledige omzetting van benzoylchloride op; er is slechts één monster na 90 min genomen, zodat een eventueel recht-door lopen ná 1½ uur, zoals bij proef 38 (292 omw/min) niet kan worden aangetoond.

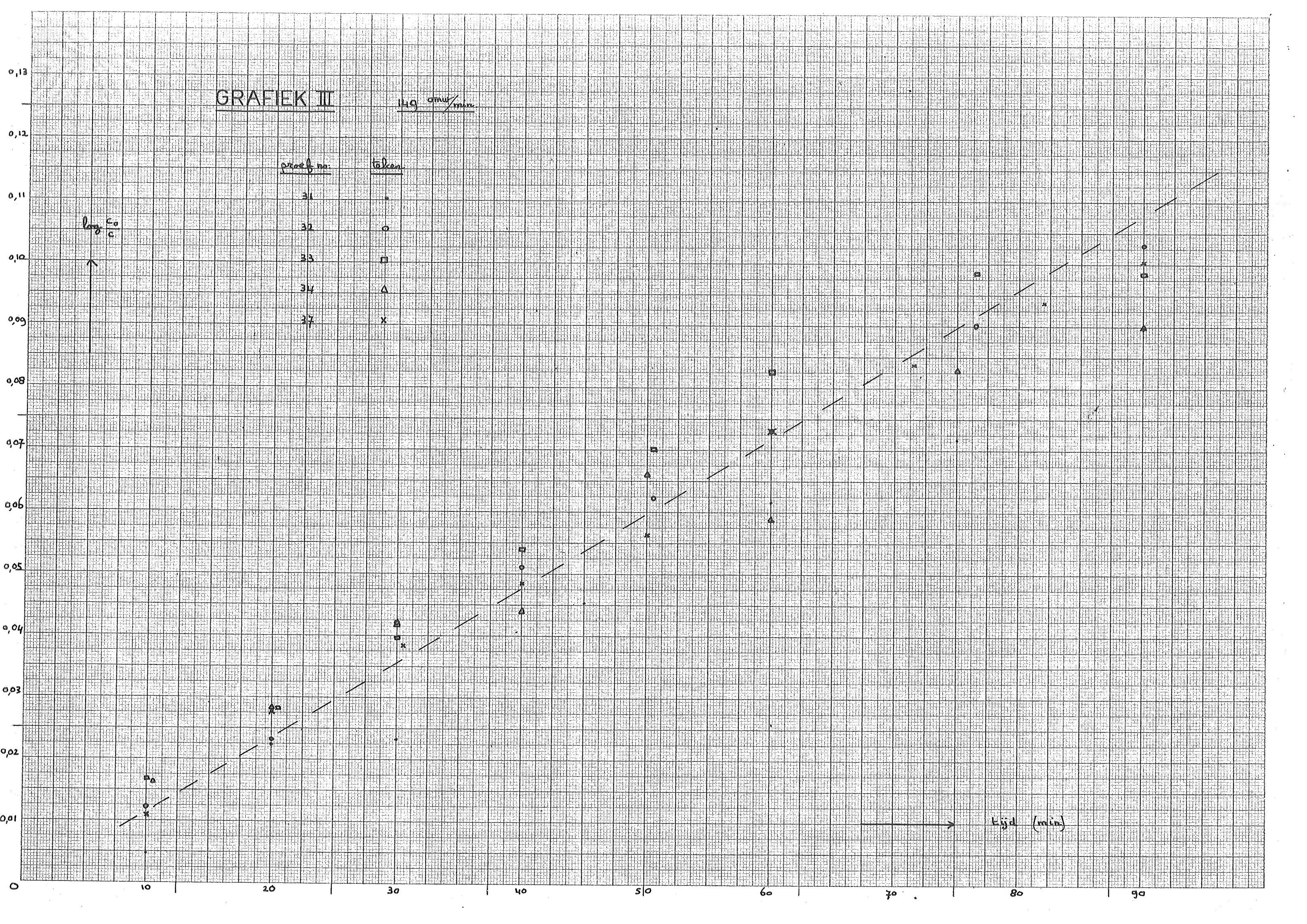


# GRAFIEK II

149 omu/min

proef no.	teken
31	•
32	o
33	□
34	△
37	x

$\log \frac{C_0}{C}$



Tabel XI.

Systeem fenol - benzoylchloride. 149 omw/min 25° C.

+ grafiek III.

proef no	$c_{\text{fenol}}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$c_{\text{benz.}}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	Conversie in % van $c_0$ fenol				$k \cdot 10^6$ [m/sec]
			60 min	90 min	120 min	183 min	
31	0,335	0,174	13,2	18,6	21,0	32,2	3,35
32	0,349	0,242	15,5	21,1			3,35
(33)	0,348	0,126	17,3	20,3(765)			3,77
34	0,342	0,067	12,7	18,7		32,2	3,80
37	0,339	0,139	15,5	20,6			3,32

Bezien we nogmaals de drie grafieken dan geeft de gestreepte rechte de berekende gemiddelde helling aan, de duidelijk afwijkende proeven zijn niet meegerekend. Zo vinden we dan uit de tabellen IX - XI voor de gemiddelde waarden van  $k$  resp.  $4,97 \times 10^{-6}$  m/sec,  $4,64 \times 10^{-6}$  m/sec en  $3,45^b \times 10^{-6}$  m/sec.

Om een indruk te krijgen van de spreiding der gevonden waarden bij drie toerentallen, zijn ze in een  $\log k - \log n$  grafiek uitgezet. (grafiek VII(-))

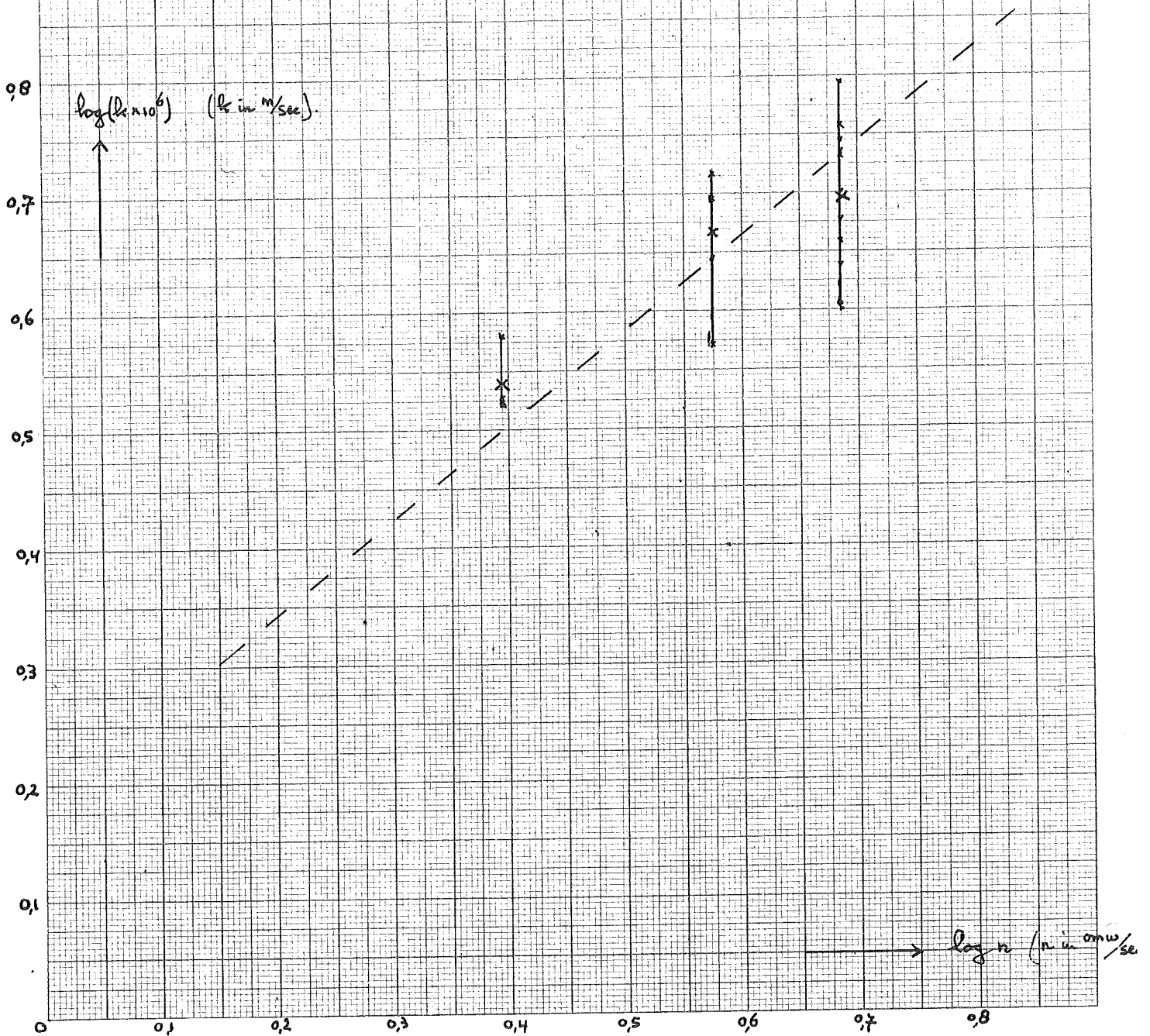
Gaan we namelijk uit van de relatie  $Sh = c \cdot Re^m \cdot Sc^n$ , dan gaat deze betrekking over in  $k = c' \cdot n^m$  aannemende dat alleen het toerental varieert. (Dichtheid, diffusiecoëfficiënt en viscositeit constant)



Grafiek VII

Verband tussen  $h$  en  $n$

X = gemiddelde  $h$ -waarden



Bij een onderzoek naar de snelheid van CO<sub>2</sub> absorptie uit een zuivere CO<sub>2</sub> atmosfeer door het oppervlak van water in een geroerde tank door van Veen op dit laboratorium (17) werd een afhankelijkheid van de stofoverdrachtscoëfficiënt van de dimensieloze roersnelheid  $\frac{nd^2}{\nu}$  gevonden:  $\langle k \rangle \sim \left( \frac{nd^2}{\nu} \right)^{0,8}$

Uiteraard zijn gegevens bij drie toerentallen te weinig om een correlatie te kunnen opstellen. Ter oriëntatie is toch een rechte met helling 0,8 in de grafiek getekend, hoewel de macht van n in dit geval niet precies 0,8 behoeft te zijn.



# GRAFIEK VIII

Invloed benzoylchloride concentratie op de omzettingssnelheid

C-ffactor ongeveer constant

$n = 2,92$  omw/min

reactietijd: 45 min

afname reactant  
m %



15,8 % gem.

VII. Conclusie.

A. Invloed van de benzoylchlorideconcentratie op de omzettingssnelheid.

In tabel XII is deze invloed weergegeven bij 292 omw/min waarbij de zuurchlorideconcentratie ongeveer ~~een~~ een faktor 10 varieerde: de fenolconcentratie is vrijwel constant. Dat geen duidelijke invloed aanwezig is, moge blijken uit grafiek VIII, waarin de procentuele daling van de fenolconcentratie in 45 min is uitgezet tegen de zuurchloride concentratie. (waarden uit tabel XII)

Hieruit mogen we concluderen, dat bij niet al te lage zuurchloride concentratie de fenoloverdracht bepalend is. Immers de effraktiesnelheid is veel sneller dan de aanvoer van fenol. (snelle Schotten-Baumann reactie)

Tabel XII.

Invloed benzoylchloride concentratie. 292 omw/min,

proef no	$c_{\text{fenol}}$ [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	$c_{\text{Benz.}}$ [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	temperatuur- verloop $^{\circ}\text{C}$ .	conversie in 45 min. %
12	0,353	0,053	24,1 - 24,7	15,5
26	0,338	0,106	25,1 - 25,2	13,9
27	0,336	0,154	25,0 - 25,1	15,5
13	0,344	0,160	23,7 - 24,7	17,6
16	0,341	0,165	25,2 - 25,4	16,1
28	0,337	0,149	21,2 - 22,2	14,3
2	0,309	0,340	23,6 - 24,7	15,3

B. Invloed van de fenolconcentratie op de omzettingssnelheid.

De fenoloverdracht zal dus (volgt uit A.) evenredig zijn met de fenolconcentratie, zodat we in de  $\log c_0/c$  - tijd grafiek een rechte krijgen.

In tabel XIII zijn enige uiteenlopende waarden van fenolconcentraties genomen met willekeurige zuurchlorideconcentraties. Inderdaad zien we, dat de procentuele afname in drie kwartier bij een variatie in fenolconcentratie met een factor 2, redelijk constant is. (bij de proeven 29, 30, 35 en 36 vinden we wat lagere waarden - ca 10 % -; hier zien we echter onregelmatigheden in de grafiek).

Tabel XIII.

Invloed fenolconcentratie. 292 omw/min.

proef no	c fenol [land/m <sup>3</sup> ]	temperatuur - verloop °C.	conversie in 45 min %
11	0,680	23,0 - 24,2	18,2
12	0,353	24,1 - 24,7	15,5
13	0,344	23,7 - 24,7	17,6
14	0,339	24,1 - 24,9	15,8
16	0,341	25,2 - 25,4	16,1

C. Verband tussen k en n.

Aangezien de fenoloverdracht bepalend is, zullen we bij elk toerental in feite de partiële stofoverdrachtscoëfficiënt bepalen.

### Grafiek IX

proef 38 292 omw/min.

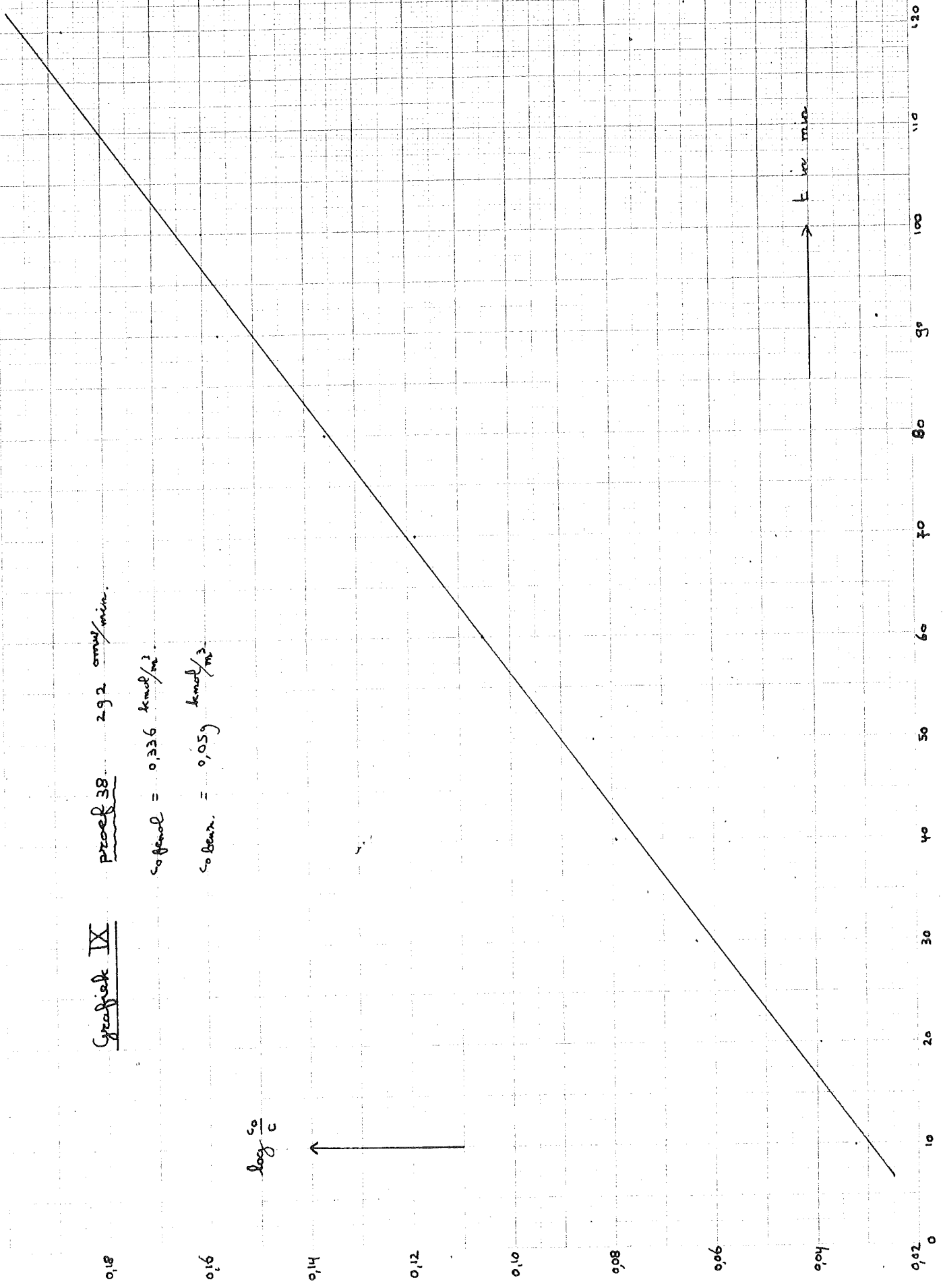
$$s_{0\text{Benzol}} = 0,336 \text{ kmol/m}^3$$

$$s_{0\text{Benz.}} = 0,059 \text{ kmol/m}^3$$

$\log \frac{s_0}{c}$



t in min.

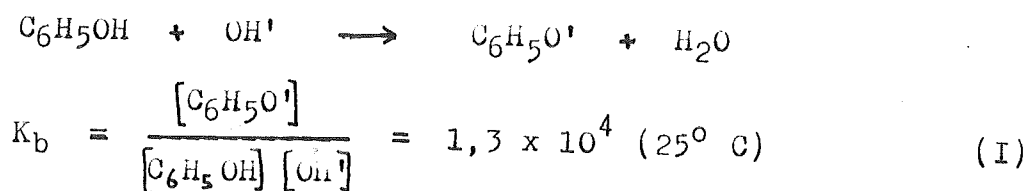


De spreiding in de gevonden  $k$  - waarden kan worden verklaard uit de nauwkeurigheid van monstername plus verdunning (ca 1 %) en analyse (1%), voorts door fluctuaties in temperatuur en het eventueel optreden van grensvlakvervuiling.

Bij het begin der proeven is de relatieve fout in de metingen het grootst, hetgeen ook duidelijk in de grafieken I - III tot uiting komt. Bij latere tijdstippen vinden we een spreiding in de meetpunten van 20 - 25 %.

#### D. Invloed van de pH.

Op proef 38 (zie grafiek IX) is in het vorige hoofdstuk al gewezen. Uit het recht blijven van het verband  $\log c_0/c-t$  na afloop van de reactie mogen we concluderen, dat ook dan de fenolstofoverdracht aan de watezijde de eerste tijd bepalend is. Dit is in feite ook niet zo vreemd als we denken aan het volgende evenwicht:



De proeven zijn uitgevoerd met 0,1 N loog. De gemiddelde conversie gebaseerd op fenol is 20%. Bij een fenolconcentratie van 0,350 molair kunnen we nu de pH en de verhouding fenolaat/fenol in loog uitrekenen:

$$[\text{OH}'] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}'] = 0,1 \quad (\text{II})$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}'] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,35 \quad (\text{III})$$

Substitutie levert: 
$$\frac{0,1 - [\text{OH}']}{0,25 [\text{OH}'] - [\text{OH}']^2} = 1,3 \times 10^4$$

Aangezien er een ondermaat loog t.o.v. fenol aanwezig is, werkt het systeem fenolaat/fenol als buffer.  $[\text{OH}']$  is t.o.v.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}']$  te verwaarlozen.

Dus:  $[\text{OH}'] = 3,1 \times 10^{-5}$ ; (pH = 9,49); 
$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}']}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = 0,4$$

Bij 20 % conversie :

$$[\text{OH}'] = 4,3 \times 10^{-5} \text{ (pH = 8,63)}; \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}']}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{0,1}{0,18} = 0,56$$

De verdelingscoëfficiënt voor fenol is nog eens nauwkeurig bepaald en weergegeven in tabel XIV:

Tabel XIV.

$c_{\text{fenol}}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	$c_{\text{NaOH}}$ [kmol/m <sup>3</sup> ]	overzall verd. coëff. $\frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$	$m_{\text{fenol}}$ $= \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$
0,3602	0,1195	1,09	3,55
0,3593	0,1826	0,637	3,80
0,1771	0,1195	0,357	4,24

Opm: de verdelingscoëfficiënt voor fenol is berekend onder aanname, dat in de organische fase uitsluitend fenol aanwezig is.

Voor de zuivere stofoverdracht van fenol en fenolaat mogen we opschrijven (zolang de fenolconcentratie in de organische fase verwaarloosbaar is t.o.v.  $c + c'$ ):

$$k_1 (c_0' - c') + k_1 (c_0 - c) = k_2 mc + k_2 m'c'$$

waarin:  $c_0'$  = bulkconcentratie fenolaat in loog

$c_0$  = bulkconcentratie fenol in loog

$c'$  = fenolaatconcentratie aan grensvlak in evenwicht met  $m'c'$  in de organische fase

$c$  = fenolconcentratie aan grensvlak in evenwicht met  $mc$  in de organische fase

$m, m'$  = verdelingscoëfficiënten van fenol en fenolaat

$k_1, k_2$  = partiële stofoverdrachtscoëfficiënten in resp. water- en organische fase.

Stel  $\frac{c'}{c} = \frac{c_0'}{c_0} = M = k_b [OH^-]$ .

$$k_1 (c_0' - Mc) + k_1 (c_0 - c) = k_2 mc + k_2 m' Mc$$

$$k_1 (c_0' + c_0) = (k_1 M + k_1 + k_2 m + k_2 m' M) c$$

$$k_1 c_0 (M + 1) = \left\{ k_1 (M + 1) + k_2 m + k_2 m' M \right\} c \quad m' \ll 1$$

of: 
$$c_0 = \left\{ 1 + \frac{k_2 m}{k_1 (M + 1)} \right\} c. \quad (IV).$$

Nu blijkt  $m \cong 4$  te zijn (zie tabel) en  $M$  varieert van 0,4 tot 0,56;  $k_2$  zal wat groter zijn dan  $k_1$ , omdat dichloormethaan veel minder visceus is. Uit formule (IV) blijkt, dat de weerstand voor het grootste deel in de waterfase ligt bij zuivere stofoverdracht, dus ook bij proef 38 na afloop van de chemische reactie.

Bij een overmaat loog zal de verhouding fenolaat/fenol in de waterfase veel groter zijn:  $M = 1300$  bij  $pH = 13$ . Dan is dus  $c_0 \cong c$ , zodat vrijwel alle weerstand in de organische fase zal liggen.

Bij stofoverdracht gecombineerd met chemische reactie zal de verhouding  $c_0/c$  uit formule (IV) groter worden, waardoor een groter deel van de weerstand in de waterfase komt te liggen.

\* Bij overmaat loog is de fenolconcentratie  $c_0$  uiterst laag en zal een deel van de weerstand weer in de waterfase liggen. Bij een enkele proef, uitgevoerd met 0,6 N natronloog, is inderdaad in 45 min. maar een geringe omzetting gemeten (5 - 6%).



Bijlage: waarnemingstabellen, ijkgrafieken.

Tabel V. Meetresultaten systeem fenol-benzoylchloride

n = 292 omw/min.; 25°C.

		$c_{\text{fenol}} \text{ (kmol/m}^3\text{)}$				
proef no:		1	2	3	4	5
tijd in min.	0	0,596	0,3086	0,4434	(0,2136)	0,1396
	17	0,554	0,2934	0,4130	0,1540 (15)	0,1337 (15)
	32	0,535	0,2719	0,3934	0,1487 (30)	0,1291 (30)
	47	0,490	0,2614	0,3626	0,1419 (45)	0,1275 (45)
$c_0 \text{ benz. } \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right]$		0,588	0,340	0,437	0,161	0,680
temp. verloop (°C)	23,5-24,4	23,6-24,7	24,3-24,4	--		23,5-24,8
vertijd (min.)		2½	2¾	2¼	2¼	2 5/8
opmerkingen		A.P. troebel	A.P. helder		1 <sup>a</sup> punt onbetrouwbaar	

Opm: A.P. - waterfase. O.P. - organische fase.

		$c_{\text{fenol}} \text{ (kmol/m}^3\text{)}$				
proef no:		6	7	8	9	10
tijd in min.	0	0,3580	0,6609	0,6826	0,3384	0,6955
	15	0,3402	0,6033	0,6274	0,3132	0,6313 (11)
	30	0,3183	0,5637	0,5854	0,2962	0,6197 (22)
	45	0,2973	0,5279	0,5349	0,2796	0,5695 (33)
						0,5403 (45)
$c_0 \text{ benz. } \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right]$		0,679	0,126	0,338	0,686	- 0,480
temp. verloop °C		24,6-24,9	24,4-25,2	24,3-24,7	24,4-24,9	23,0-24,2
vertijd (min.)		2¼	2,0	2½	1¾	2,0
opmerkingen			vrijwel helder grens vlak		A.P. troebel	A.P. troebel 2 <sup>e</sup> punt onbetrouwbaar

Tabel VI. Meetresultaten systeem fenol-benzoylchloride. (292 omw/min)

proef no:	11	12	13	14
$c_0$ benz. [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	$\pm 0,220$	0,053	0,160	0,467
temp. verloop $^{\circ}\text{C}$	23,0 - 24,2	24,1 - 24,7	23,7 - 24,7	24,1 - 24,9
ruil tijd (min)	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{4}$	2,0	$2\frac{1}{2}$
opmerkingen		benzoylchloride vrijwel op.	O.P. beetje troebel	O.P. troebel
	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$
	0 0,6804	0 0,3528	0 0,3442	0 0,3390
	11 0,6347	9 0,3384	9 0,3288	9 0,3232
	22 0,6011	18 0,3295	18 0,3083	18 0,3110
	33 0,5768	27 0,3169	27 0,2999	27 0,2981
	45 0,5563	36 $\frac{1}{4}$ 0,3043	36 0,2938	36 0,2891
		45 0,2982	45 0,2836	45 0,2853

proef no:	15	16	17
$c_0$ benz. [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	0,350	0,165	0,120
temp. verloop $^{\circ}\text{C}$	24,9 - 25,3	25,2 - 25,4	25,2 - 25,3
ruil tijd (min)	$2\frac{3}{8}$	$2\frac{3}{8}$	$2\frac{3}{8}$
opmerkingen	O.P. troebel		
	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$
	0 0,3295	0 0,3412	0 0,3378
	5 0,3295	4 0,3379	4 0,3322
	$6\frac{1}{2}$ 0,3211	6 0,3370	6 0,3272
	$9\frac{1}{2}$ 0,3141	8 0,3295	8 0,3241
	$12\frac{1}{2}$ 0,3113	14 0,3206	10 0,3253
	30 0,2870	30 0,3015	12 0,3191
	$62\frac{1}{2}$ 0,2562	45 0,2861	26 0,3104
			30 0,2986
			35 0,2955
			40 0,2905

Tabel VI (vervolg).

proef no:	26	27	28	29
$c_0$ benz. [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	0,106	0,154	0,194	0,083
temperatuurverloop $^{\circ}\text{C}$	25,1 - 25,2	25,0 - 25,1	21,2 - 22,2	24,4 - 24,8
ruiltijd (min)	2 $\frac{1}{2}$	2,0	2,0	2 $\frac{3}{8}$
opmerkingen				na 1 uur proef afgebroken
tijd (min)		$c_{\text{fenol}}$ ( $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ )		
0	0,3384	0,3365	0,3366	0,1703
10	0,3197	0,3225	0,3220 (11 $\frac{1}{2}$ )	0,1661
20	0,3150	0,3099	0,3110	0,1591
30	0,3034	0,3024	0,2952	0,1577
40	0,2975	0,2880 (41)	0,2923	0,1558
50	0,2888	0,2814	0,2859	0,1535
60	0,2771	0,2688	0,2789	0,1494
70	0,2707	0,2590	0,2678	
80	0,2608	0,2497 (80 $\frac{1}{2}$ )	0,2596 (80 $\frac{1}{2}$ )	
90	0,2561	0,2478	0,2555	

proef no:	30	35	36	38
$c_0$ benz. [ $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ ]	0,288	0,098	0,180	0,059
temperatuurverloop $^{\circ}\text{C}$	24,6 - 24,8	24,5 - 24,8	24,5 - 24,9	24,6 - 25,1
ruiltijd (min)	1 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{1}{4}$	2 $\frac{3}{8}$	2 $\frac{3}{8}$
opmerkingen	O.P. emulsie	O.P. lichte emulsie	redelijke schoon beweeglijke grensvlak.	proef 2 uur voortgezet.
tijd (min)		$c_{\text{fenol}}$ ( $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ )		
0	0,1792	0,1806	0,1779	0,3360
10	0,1731	0,1759	0,1733 (10 $\frac{1}{2}$ )	0,3118
20	0,1661	0,1699	0,1727	0,3071
30	0,1605	0,1643	0,1657	0,2902
40	0,1554	0,1614	0,1616	0,2800
50	0,1522	0,1591	0,1610	0,2772
60	0,1493	0,1554	0,1523 (60 $\frac{1}{2}$ )	0,2637
70	0,1451 (71 $\frac{1}{2}$ )	0,1507 (72)	0,1552 (71 $\frac{1}{2}$ )	0,2557
80	0,1433	0,1507	0,1517	0,2455
90	0,1410	0,1493	0,1482	0,2338
100				0,2322
110				0,2217
120				0,2182

Tabel VII. metingen systeem fenol-benzoylchloride. (226 omw/min)  
25°C.

proef no:	18	19	20
$c_0$ benz. ( $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ )	0,133	0,105	0,275
temp. verloop °C	25,2 - 25,4	25,6 - 25,7	25,1 - 25,2
vultijd (min)	2,0	2 $\frac{1}{4}$	2 $\frac{1}{2}$
opmerkingen	wijd verspreide punten	wijd verspreide punten	O.P. beetje trosbel.
	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$	tijd $c_{\text{fenol}}$
	0 0,4287	0 0,3345	0 0,3478
	3 $\frac{1}{2}$ 0,4232	4 0,3384	3 $\frac{1}{2}$ 0,3478
	6 0,4038	6 0,3407	5 $\frac{1}{2}$ 0,3384
	8 0,4131	8 0,3252	7 $\frac{1}{2}$ 0,3377
	10 0,4186	10 0,3283	9 $\frac{1}{2}$ 0,3377
	12 0,4077	12 0,3345	11 $\frac{1}{2}$ 0,3370
	14 0,4139	14 0,3190	13 $\frac{1}{2}$ 0,3377
	21 0,4108	20 0,3244	25 0,3221
	30 0,3874	25 0,3190	35 0,3104
	25 0,3820	30 0,3120	45 0,2980

proef:	21	22	23	24	25
$c_0$ benz. ( $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ )	0,169	0,183	0,382	0,110	0,230
temp. verloop	24,2 - 24,6	24,1 - 24,8	24,4 - 24,5	24,6 - 24,8	24,8 - 24,9
vultijd (min)	2 $\frac{1}{2}$	2,0	2,0	2 $\frac{1}{4}$	2,0
opm.	O.P. lichte emulsie	O.P. lichte emulsie	O.P. emulsie		
tijd (min)	$c_{\text{fenol}}$ ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )				
0	0,1721	0,3462	0,3493	0,3366	0,3392
10	0,1709	0,3260	0,3268(10 $\frac{1}{2}$ )	0,3310	0,3174
20	0,1669(21 $\frac{1}{2}$ )	0,3174	0,3252	0,3135	0,3120
30	0,1663	0,3058	0,3174	0,3036	0,2870
40	0,1610	0,2941	0,3065	0,2980	0,2902
50	0,1663	0,2894	0,3034	0,2843	0,2808
60	0,1558	0,2723(60 $\frac{1}{2}$ )	0,2902	0,2787	0,2738
70	0,1540	0,2692	0,2847	0,2650	0,2622(70 $\frac{1}{2}$ )
80	0,1488(83)	0,2567(85)	0,2770	0,2594	0,2567
90	0,1476	0,2474(90 $\frac{1}{2}$ )	0,2738	0,2594	0,2474

Tabel VIII. Metingen systeem fenol-benzoylchloride. (149 omw/min)  
25°C.

proef:	31	32	33	34	37
$c_0$ benz. [kmol/m <sup>3</sup> ]	0,174	0,242	0,126	0,067	0,139
temp. verloop °C	24,4 - 24,6	24,3 - 24,8	24,8 - 24,9	24,9 - 25,2	24,7 - 25,0
ruiltijd (min)	2 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	2 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	2,0
opm <sup>er</sup> :		O.P. beetje troebel	geen emulsie	geen emulsie	geens vlakke drof (lelie's druppels)
tijd (min)	$c_{\text{fenol}}$ (kmol/m <sup>3</sup> )				
0	0,3351	0,3491	0,3477	0,3423	0,3388
10	0,3314	0,3393	0,3346	0,3297 (10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,3304
20	0,3183	0,3309	0,3258 (20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,3206	0,3178
30	0,3136	0,3168	0,3174	0,3108	0,3101 (30 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )
40	0,3020 (45)	0,3103	0,3071	0,3094	0,3031
50	--	0,3024 (50 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,2959 (50 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,2940	0,2975
60	0,2908	0,2950	0,2875	(0,2989)	0,2863
75	0,2842	0,2837 (76 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,2772 (76 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0,2829	0,2794 (71 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )
90	0,2726	0,2753	0,2772	0,2783	0,2730 (82)
	0,2684 (105)	0 --		0,2322	0,2689 (90)
	0,2646 (120)			(183 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	

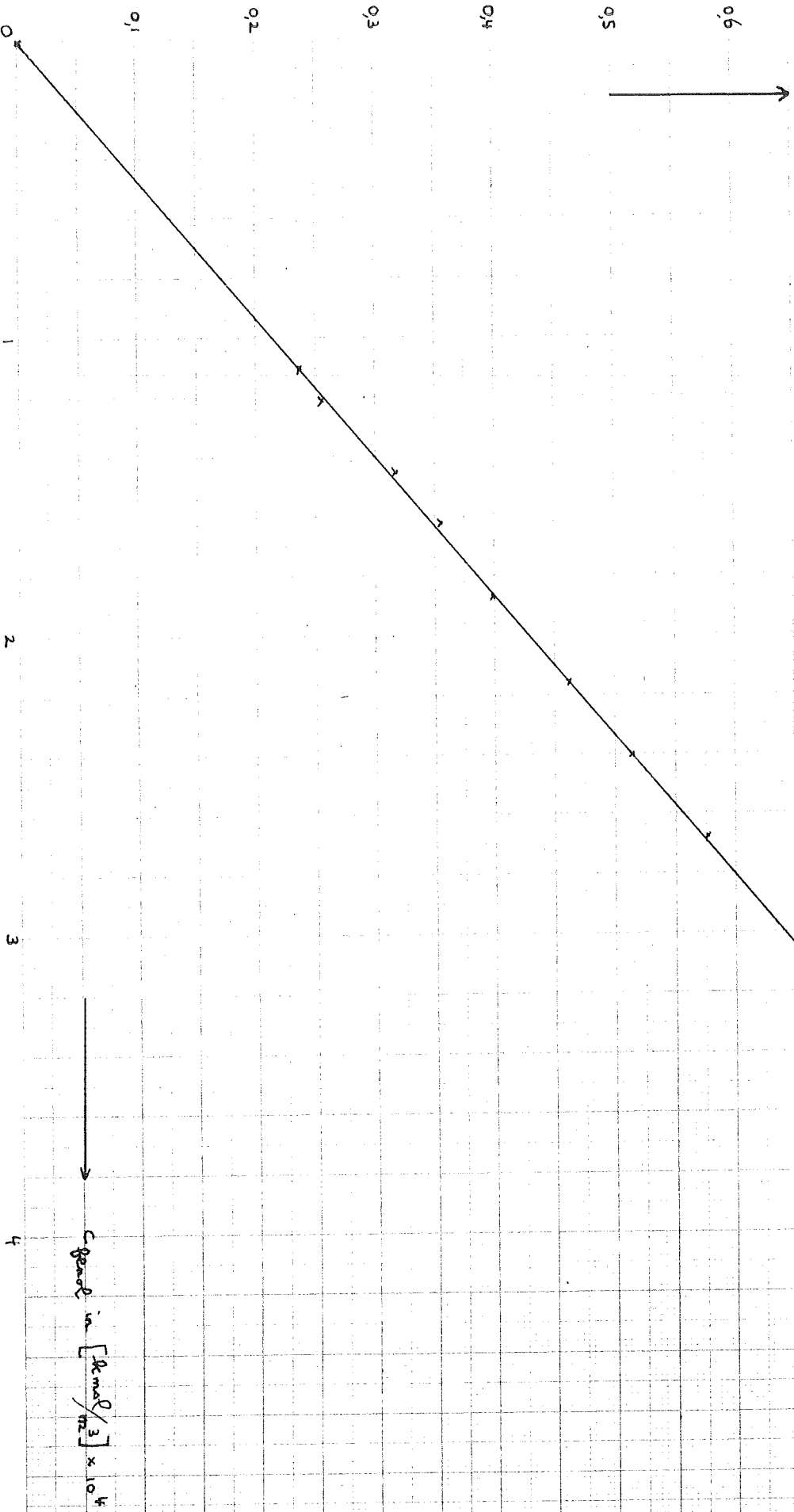
Spezial IV :

Extinction von Benzol in 0,1N NaOH bei 25°C.

cuvelles: jeweils, 1cm.  $\lambda = 294 \text{ nm}$

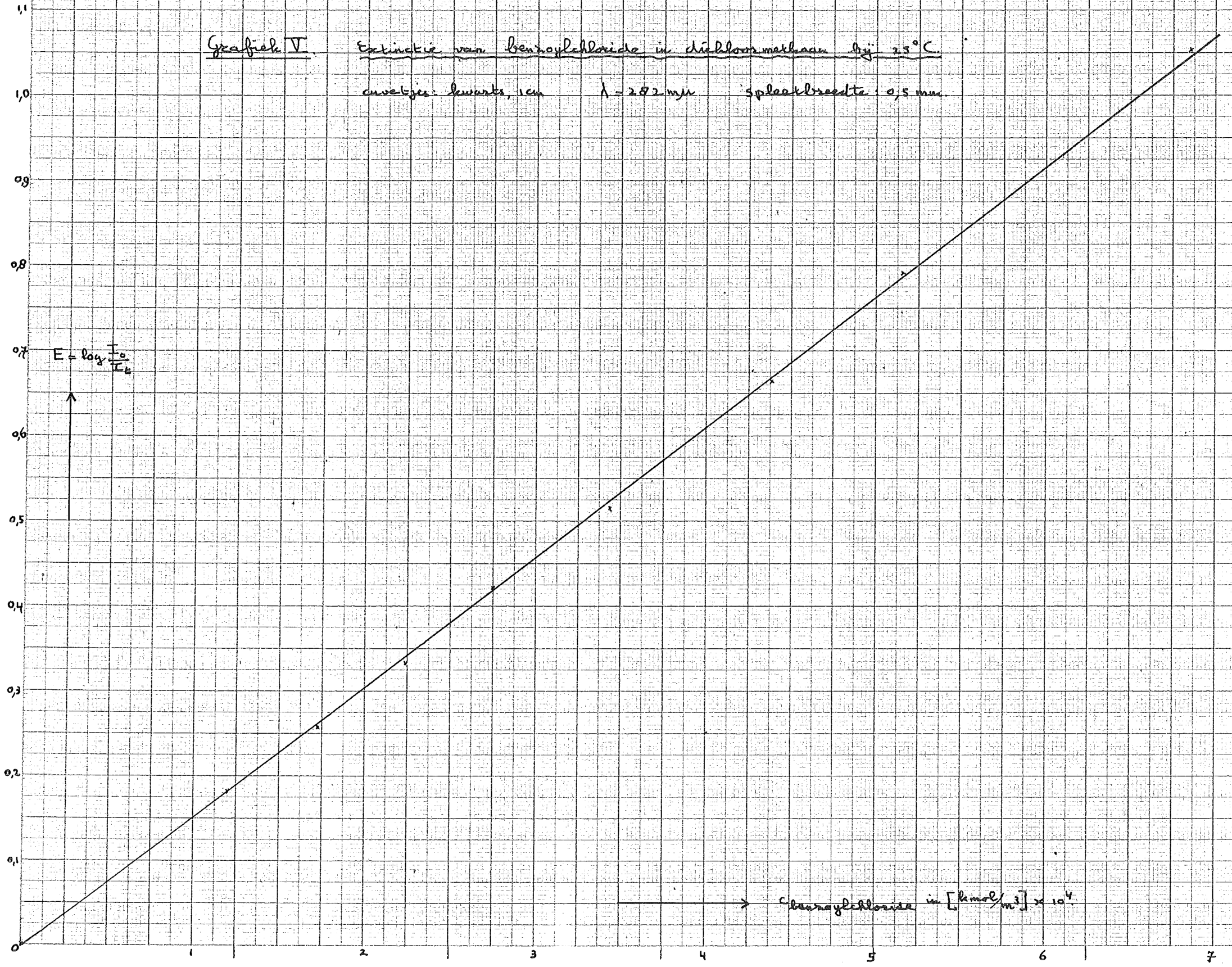
Spaltbreite: 0,5 mm.

$$E = \log \frac{I_0}{I_E}$$



Grafiek V Extinctie van benoylchloride in dichloormethaan bij 25°C.

cuvelijes: kwarts, 1cm  $\lambda = 282 \text{ nm}$  plaatbreedte: 0,5 mm



30

Graphik VI

U-curve Aluminiumkoppel (Alumel/Alumel)

konstante Basis: 0°C

T °C



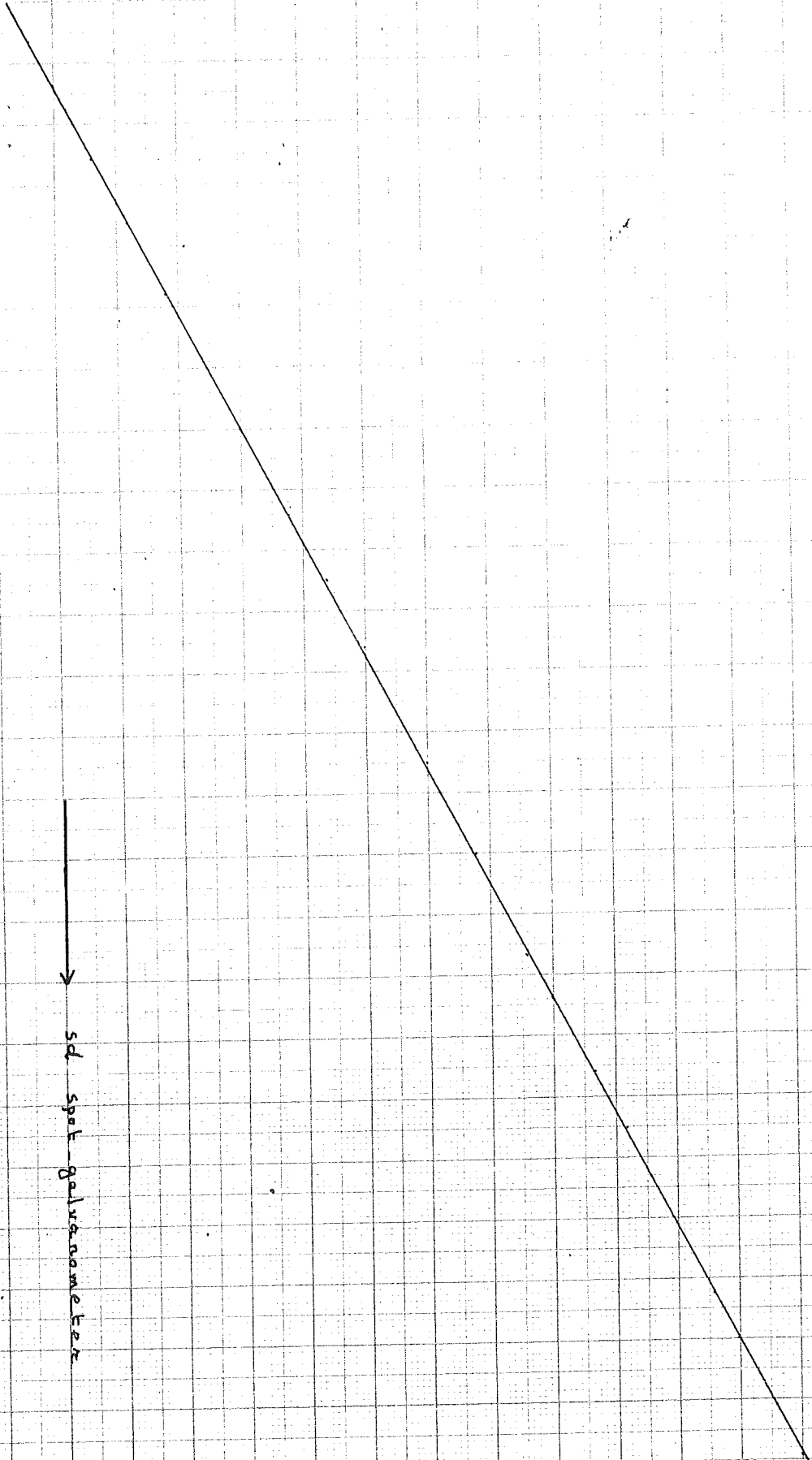
25

20

15

50 60 70 80 90 100

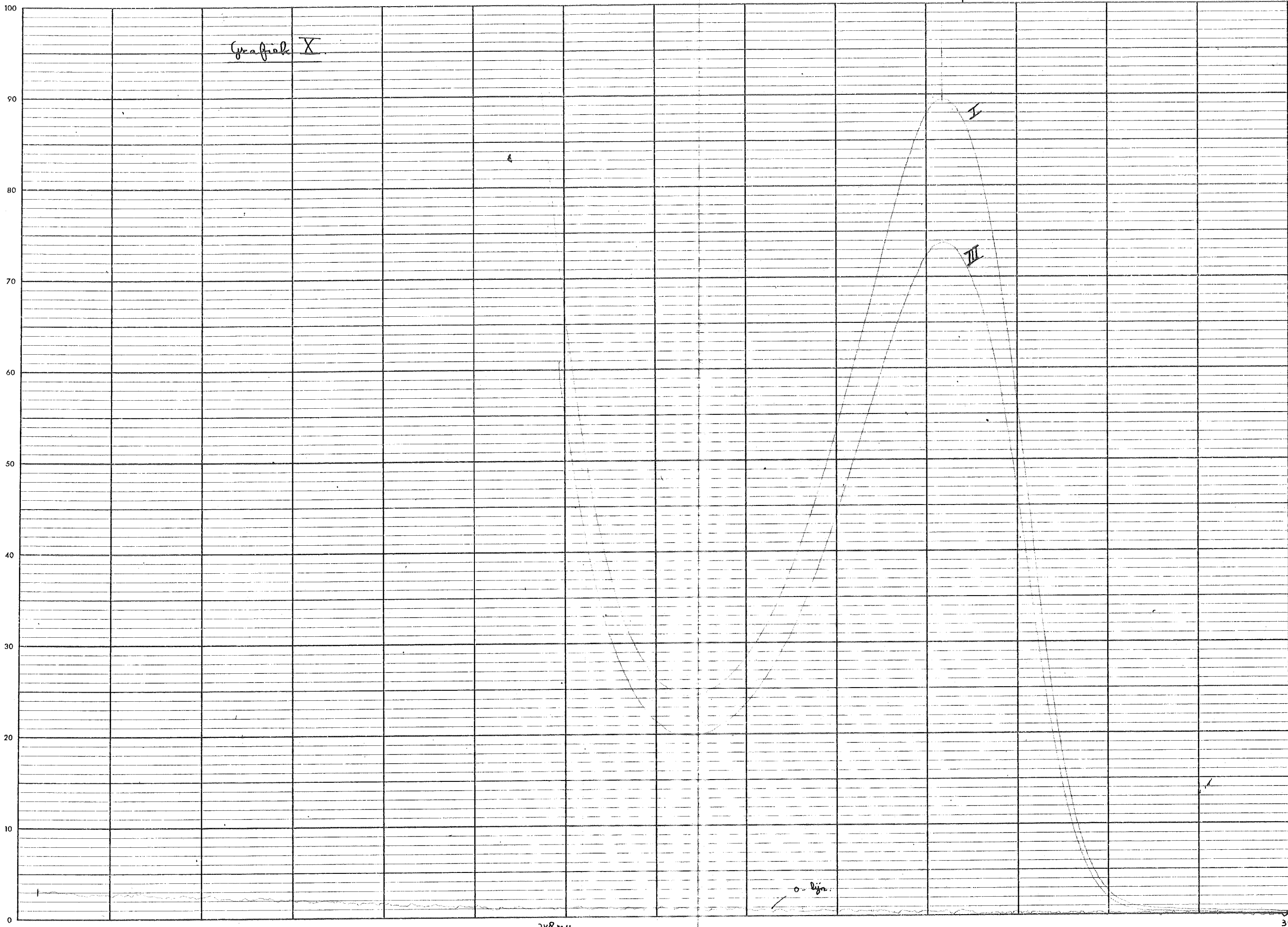
sd spot galvanometer





# Beckman<sup>®</sup> DK-2 CHART

287



SAMPLE \_\_\_\_\_

I foundat in  
0,1 N laag

III idem na 45  
min reactie  
met  
Benzoylchloride

CONC. \_\_\_\_\_ cm  
ORIGIN \_\_\_\_\_

SOLVENT \_\_\_\_\_

SOLVENT   
REF. \_\_\_\_\_

λ SPEED \_\_\_\_\_ MIN. \_\_\_\_\_

SCALE \_\_\_\_\_

SENS. \_\_\_\_\_

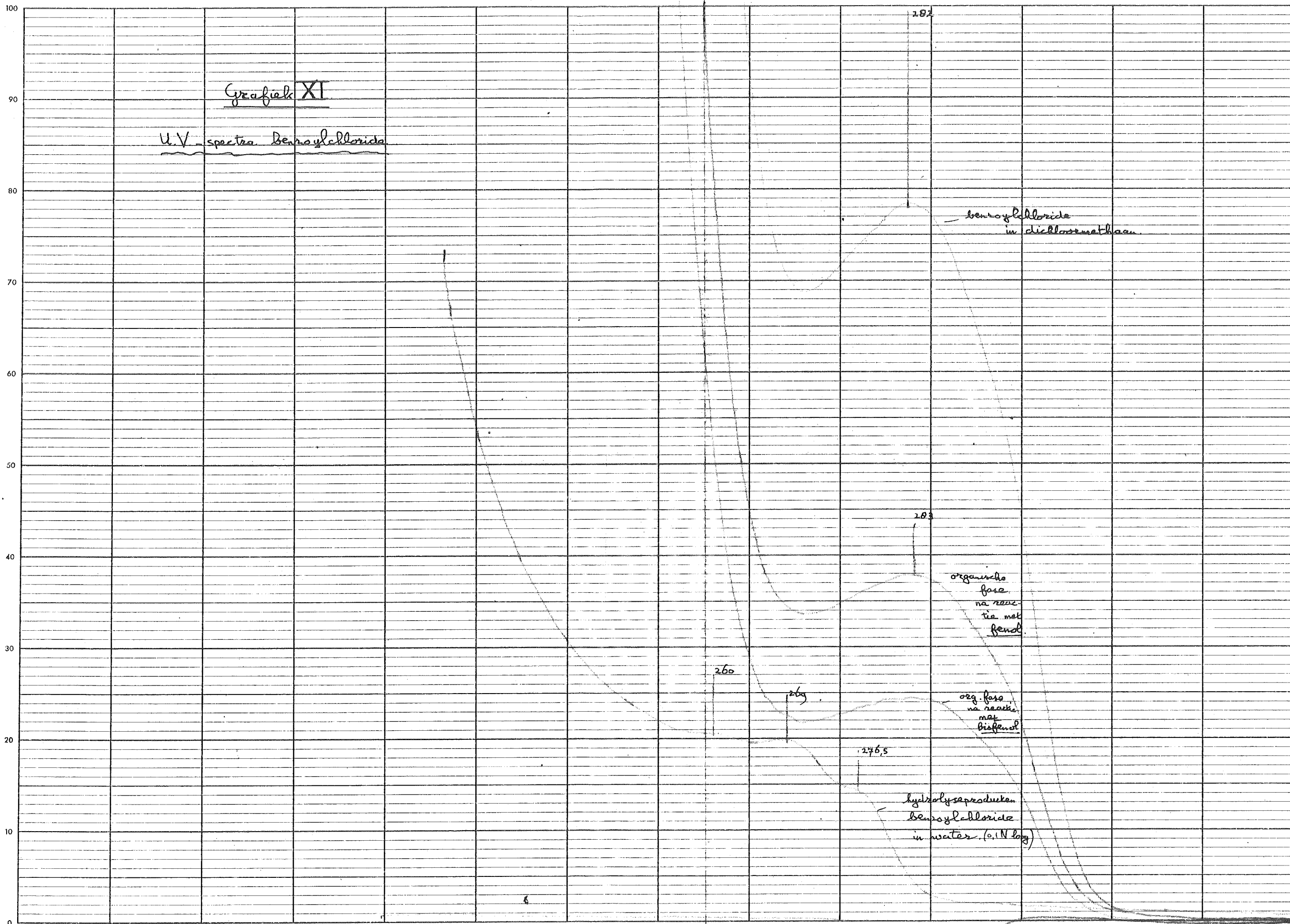
PERIOD \_\_\_\_\_

T \_\_\_\_\_ H \_\_\_\_\_ PM \_\_\_\_\_ PBS \_\_\_\_\_

ANALYST \_\_\_\_\_

DATE 15/7/64

V



SAMPLE \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

CONC. PATH cm

ORIGIN \_\_\_\_\_

SOLVENT \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

SOLVENT

REF. \_\_\_\_\_

λ SPEED MIN. \_\_\_\_\_

SCALE \_\_\_\_\_

SENS. \_\_\_\_\_

PERIOD \_\_\_\_\_

T \_\_\_\_\_ H \_\_\_\_\_ PM \_\_\_\_\_ PBS \_\_\_\_\_

ANALYST \_\_\_\_\_

DATE \_\_\_\_\_

350 mμ

VIII Litteratuur.

1. G. Schotten, Ber. 43, 3703 (1910)
2. P.W. Morgan, S.L. Kwolek, J. of Chem. Ed. 36, 182 (1959).
3. P.W. Morgan et al. "Interfacial Polycondensation" I-XI  
J. Polymer Sci. 40, 289-418 (1959)  
Interfacial Polycondensation XII  
J. Polymer Sci. 62, 33-58 (1962).
4. T.M. Frunze et al. "Advances in Interfacial Polycondensation", Russian Chem.Revs 30, 252 (1961)
5. M. Katz, J. Polymer Sci. 40, 338 (1959).
6. V.E. Shashoua, W.M. Eareckson, J. Polymer Sci. 40, 347 (1959).
7. S.A. Sundet et al. J. Polymer Sci. 40, 389 (1959).
8. W.M. Eareckson, J. Polymer Sci. 40, 399 (1959).
9. P.W. Morgan, S.L. Kwolek, J. Polymer Sci. 40, 314 (1959)
10. F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 245 (1962).
11. K.P. Lindland, S.G. Terjesen, Chem. Eng. Sci. 5, 1 (1956).
12. J.B. Lewis, Chem. Eng. Sci. 3, 248, 260 (1954)
13. M.Kh. Kishinevskii, T.S. Kornienko,  
J. Applied Chem. (U.S.S.R.), 36, 962 (1963).
14. J. Schreder, Ber. 7, 707-8 (1874).
15. Farbenfabriken Bayer A.G., DRP 1.115.252 (Oct. 1961).
16. E.M. Hodnett, D.A. Holmer, J. Polymer Sci. 58, 1416 (1962).
17. H. Kramers, W. J. Beek  
"Theories and models for mass transfer by forced convection", V<sup>o</sup> Corso Estivo di Chimica, Varese (1960).

IX. Symbolen.

<u>Symbool</u>	<u>betekenis</u>	<u>eenheid</u>
A	oppervlakte grensvlak	m <sup>2</sup>
D	binnendiameter reaktor	m
D	diffusiecoëfficiënt	m <sup>2</sup> /sec
I <sub>0</sub>	intensiteit opvallend licht	Nm /sec <sup>2</sup>
I <sub>t</sub>	intensiteit doorgelaten licht	Nm/sec <sup>2</sup>
K <sub>b</sub>	evenwichtsconstante	afh. reaktie verg.
M	concentratie verhouding	dimensieloos
T	temperatuur	°C.
V	volume reaktorhelft	m <sup>3</sup>
c, c'	concentraties	kmol/m <sup>3</sup>
c <sub>0</sub> , c <sub>0</sub> '	beginconcentraties	kmol/m <sup>3</sup>
d	diameter roerder	m
k, k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>	partiële stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
m, m'	verdelingscoëfficiënten	--
m, n	constanten	--
n	toerental	1/sec (1/min)
t	tijd	s (min)
v	snelheid	m/s
ν	kin. viscositeit	m <sup>2</sup> /s
Re	kengetal van Reynolds	$\frac{nd^2}{\nu}$
Sc	kengetal van Schmidt	$\frac{v}{D}$
Sh	kengetal van Sherwood	kD/D